



Spectroscopies par génération des fréquences somme et différence non conventionnelles: théories, expériences et applications

Bertrand Busson

► To cite this version:

Bertrand Busson. Spectroscopies par génération des fréquences somme et différence non conventionnelles: théories, expériences et applications. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. <tel-00911652>

HAL Id: tel-00911652

<https://theses.hal.science/tel-00911652v1>

Submitted on 29 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Université Paris-Sud
UFR des Sciences (Orsay)

Manuscrit d'Habilitation à Diriger les Recherches

Spectroscopies par génération des fréquences
somme et différence non conventionnelles:
Théories, expériences et applications

Bertrand Busson

Habilitation soutenue le 5 avril 2012

Jury: Bernard Bourguignon, Université Paris-Sud (rapporteur)

Paul Dumas, Synchrotron SOLEIL (rapporteur)

Pierre-François Brevet, Université Claude Bernard (Lyon)

Yves Caudano, Université de Namur (Belgique)

François Hache, École Polytechnique

Bernard Humbert, Université de Nantes

Remerciements

Il est toujours difficile de faire semblant de ne pas classer par ordre d'importance les personnes que l'on souhaite remercier en exergue d'un manuscrit résumant un travail de longue haleine, afin que chacune ait l'impression que sa participation est reconnue à sa juste valeur. L'autre performance dans le cas d'une HDR consiste à réussir à lister l'ensemble des personnes ayant contribué de près ou de loin à son contenu, ce qui est strictement impossible sans un seul oubli.

Afin de contourner ces deux écueils, je me contenterai donc de mettre en avant les deux personnes qui m'ont orienté vers la place qui est la mienne à partir du moment où j'ai décidé de faire une thèse. Ce qui ne m'exonère pas de penser fortement à ceux qui y ont contribué à leur niveau auparavant, du collègue au DEA, par une phrase marquante, une rencontre déterminante, un intérêt éveillé, un conseil des plus judicieux, un encouragement bienvenu ou une discussion éclairante.

Ce mémoire est donc dédié à Jean Doucet, mon directeur de thèse. Pour avoir eu l'envie farfelue de s'attaquer à un problème vieux d'un siècle, aussi vieux que la découverte des rayons X; pour avoir réussi à me convaincre que c'était un sujet de thèse en or; pour avoir pu croire qu'en sortant d'un DEA de physique théorique, nucléaire et des particules je pourrais m'intéresser à des échantillons biologiques; pour m'avoir dénié sur de nombreux aspects de la recherche; pour m'avoir supporté pendant presque quatre ans tout en me permettant de mener ma thèse dans la direction que je voulais, m'éloignant chaque jour imperceptiblement du chemin scientifique qu'il aurait voulu me voir suivre; pour avoir supporté stoïquement mes heures passées à travailler pour une association de doctorants et pas sur mon sujet de recherche; pour m'avoir aidé dans la recherche toujours hasardeuse d'une suite après la thèse.

Ce mémoire est donc dédié à Abderrahmane Tadjeddine, directeur de l'équipe dans laquelle le CNRS m'a recruté il y a douze ans. Pour avoir eu l'envie farfelue de me proposer un changement total d'orientation scientifique; pour avoir réussi à me convaincre que c'était un domaine de recherche en or; pour avoir pu croire qu'en sortant de quatre ans de rayons X on pouvait s'intéresser à l'optique non linéaire et à l'infrarouge; pour m'avoir dénié sur la gestion d'un laboratoire et ses implications politiques; pour m'avoir supporté à l'occasion d'un nombre incalculable de coups de mou, généralement dus à un énième problème inattendu sur ce montage expérimental exaspérant; pour m'avoir offert ma première expérience d'encadrement doctoral lors de la thèse de Franck Vidal.

Évidemment, ce travail n'existerait pas sans les innombrables collègues (dont je n'essaierai même pas d'établir la liste) qui y ont contribué de près ou de loin dans toutes sortes de domaines.

Pour finir, une pensée à ma famille, celle qui m'a vu naître et celle que j'ai construite.

Table des matières

Remerciements.....	3
Introduction.....	9
Chapitre I. La SFG/DFG conventionnelle.....	11
I.1 Bases des spectroscopies SFG/DFG visible-infrarouge.....	11
I.1.1 Concepts généraux.....	11
I.1.2 SFG/DFG conventionnelles.....	14
I.1.3 Hyperpolarisabilité moléculaire (spectroscopie vibrationnelle).....	14
I.1.4 Intensité SFG/DFG.....	16
I.1.4.1 Expression des champs électriques.....	16
I.1.4.2 Expression de l'intensité.....	20
I.1.4.3 Application au cas conventionnel.....	20
I.1.5 Survol des aspects expérimentaux.....	21
I.1.6 Spectroscopie vibrationnelle et analyse des données.....	24
I.2 SFG/DFG conventionnelle: électrochimie.....	27
I.2.1 Spécificités de la SFG et DFG en milieu électrochimique.....	28
I.2.2 Adsorption du CO sur Pt(110).....	29
I.2.3 Électro-oxydation du méthanol sur monocristaux de platine.....	32
I.2.3.1 Interface méthanol/Pt(110) ordonné.....	32
I.2.3.2 Interface méthanol/Pt(110) désordonné.....	34
I.2.3.3 Interface méthanol/Pt(100) : potentiels avant oxydation.....	36
I.2.3.4 Interface méthanol/Pt(100) : potentiels d'oxydation.....	38
I.2.4 Électro-oxydation de l'éthanol sur monocristal de platine.....	38
I.3 Références du Chapitre I.....	42
Chapitre II. SFG/DFG non conventionnelle : chiralité et anisotropie.....	45
II.1 Aspects théoriques.....	45
II.1.1 Prise en compte de l'anisotropie.....	45
II.1.2 Cas particulier d'une interface de symétrie C ₂	47
II.2 Films chiraux anisotropes d'hélicène bisquinone.....	47
II.2.1 Structure moléculaire et supramoléculaire.....	47
II.2.2 Propriétés optiques.....	48
II.2.2.1 Gamme infrarouge.....	48
II.2.2.2 Anisotropie dans la gamme infrarouge.....	50
II.2.2.3 Anisotropie dans la gamme visible.....	53
II.2.2.4 Conclusion sur l'anisotropie.....	55

II.2.3 Analyse par SFG et DFG.....	56
II.3 Références du Chapitre II.....	59
Chapitre III. SFG/DFG non conventionnelle : domaines spectraux.....	61
III.1 Extension à l'infrarouge lointain : interface Pt-CO.....	61
III.2 Extension à deux couleurs accordables.....	64
III.3 Extension à la SFG moléculaire doublement résonante.....	68
III.3.1 Cadre théorique et couplage électron-vibration linéaire.....	68
III.3.2 Rappel des résultats en couplage électron-vibration linéaire.....	71
III.3.3 Extension au cas des modes distordus.....	72
III.3.4 Extension au mélange de modes (rotation de Duschinsky).....	73
III.3.5 Quelques exemples.....	74
III.3.5.1 Calcul de $\Phi_{LC}(\omega)$	74
III.3.5.2 Modèle à 1 mode (effet des distorsions).....	75
III.3.5.3 Modèle à deux modes (effet du mélange).....	77
III.3.6 Conclusions sur la SFG doublement résonante.....	80
III.4 Références du Chapitre III.....	81
Chapitre IV. SFG/DFG non conventionnelle : méthodes amplifiées.....	83
IV.1 Quelques exemples d'amplification par couplage optique.....	83
IV.2 Couplage au plasmon localisé de nanoparticules d'or.....	85
IV.2.1 Contexte.....	85
IV.2.2 Résultats préliminaires.....	86
IV.2.3 Nanoparticules d'or greffées sur silicium.....	87
IV.2.3.1 Effet de la densité surfacique.....	87
IV.2.3.2 Effet du choix du silane de greffage.....	90
IV.2.3.3 Vers une mesure de l'amplification.....	94
IV.2.3.4 Conclusion.....	95
IV.3 Références du Chapitre IV.....	95
Chapitre V. Perspectives.....	97
V.1 Surface des nanoparticules d'or.....	97
V.1.1 Couplage entre SFG/DFG et plasmon de surface.....	97
V.1.2 Vers les (bio)capteurs.....	99
V.2 DR-SFG et structures vibroniques réalistes.....	100
V.2.1 Structure vibronique modèle de la rhodamine 6G.....	100
V.2.2 Structure vibronique réaliste de la rhodamine 6G.....	103
V.3 Amplitudes et origine de la réponse SFG et DFG chirale.....	104

V.3.1 Chiralité, anisotropie, double résonance.....	104
V.3.2 Modélisation et origine de la réponse chirale.....	105
V.4 Application de l'extension des domaines spectraux.....	106
V.4.1 SFG/DFG en infrarouge lointain.....	106
V.4.1.1 La liaison métal-carbone.....	106
V.4.1.2 La liaison métal-soufre.....	108
V.4.2 SFG/DFG avec visible continu accordable.....	108
V.5 Références du Chapitre V.....	109
Conclusion.....	111
Annexes.....	113
Annexe 1 Facteurs de Fresnel.....	113
Annexe 1.1 Facteurs de Fresnel d'optique linéaire.....	113
Annexe 1.2 Facteurs de Fresnel en SFG/DFG.....	113
Annexe 2 Dégénérescence des paramètres d'ajustement des spectres SFG/DFG.....	114
Annexe 3 Susceptibilité effective pour un film de symétrie C2.....	114
Annexe 4 Réflectivité d'un système anisotrope à trois couches.....	116
Annexe 5 Calcul de la section efficace Raman de la vibration Pt-C.....	117
Annexe 6 Calcul de l'hyperpolarisabilité SFG doublement résonante.....	120
Annexe 6.1 Cas des modes distordus.....	120
Annexe 6.2 Lexique de conversion.....	124
Annexe 6.3 Cas du mélange de modes.....	126
Références des annexes.....	130
Curriculum vitae.....	131
Liste des publications.....	135
Articles de référence pour le présent mémoire.....	135
Articles antérieurs.....	137

Introduction

A lire le titre de ce manuscrit, on peut légitimement se demander ce que l'optique non linéaire peut bien avoir à faire dans un laboratoire de chimie physique. A première vue, il ne saute pas aux yeux en effet que des processus optiques complexes initiés par des lasers puissants à impulsions ultracourtes puissent avoir des répercussions sur la connaissance de processus fondamentaux de chimie. Ce serait oublier les liens étroits tissés par les spectroscopies entre la chimie et l'optique au cours de l'histoire. Si l'on considère la spectroscopie optique comme la mesure d'une propriété lumineuse en fonction de la couleur de la lumière utilisée, comment imaginer que cette discipline puisse avoir un intérêt si la lumière n'a pas interagi avec la matière ? A l'échelle humaine, la spectroscopie optique est fondamentalement une science de la matière, que celle-ci soit la source de la lumière ou un événement sur son trajet. C'est ce chemin lumineux qu'ont suivi des générations de chimistes pour arracher à la matière ses secrets les plus intimes, jusqu'à l'atome. Les spectroscopies optiques sont donc naturellement universellement présentes dans les laboratoires de chimie comme outils de caractérisation, en particulier dans l'infrarouge, domaine qui extrait l'information chimique via les vibrations des molécules.

Cependant, il ne s'agit ici que de l'optique linéaire, celle qui régit la réflexion sur un miroir et la traversée d'une vitre par les rayons du soleil. Nous verrons qu'il peut s'avérer utile de franchir quelques étapes vers une plus grande complexité expérimentale afin de gagner en sensibilité et en spécificité aux interfaces. Les problèmes aux interfaces constituent le socle de plusieurs branches de la chimie qui s'intéressent aux interactions, réactions ou échanges aux frontières entre milieux. Cette complexité est donc liée au passage dans le monde de l'optique non linéaire, aux règles ardues et aux protocoles délicats, mais aux résultats si enthousiasmants. Parmi les outils qui peuplent cet univers, il en est un qui permet de développer une spectroscopie vibrationnelle tout en restant accessible expérimentalement et relativement simple : la génération de la fréquence somme (SFG). C'est donc sur cet outil que j'ai basé mon travail de recherche depuis mon recrutement au CNRS.

Dans ce manuscrit, je présenterai un panorama des réalisations de l'équipe SFG du LURE, devenue par la suite Physico-Chimie des Interfaces au sein du groupe TEMiC du LCP. J'ai choisi de centrer mon propos sur les développements originaux effectués dans l'équipe, regroupés sous l'appellation SFG non conventionnelle. En guise de mise en bouche, j'introduirai néanmoins les principes de la SFG conventionnelle et les résultats marquants issus des deux dernières thèses de l'équipe, que j'ai eu le plaisir de co-encadrer. Je m'attacherai ensuite à décliner le concept de SFG non conventionnelle selon trois axes : application à des matériaux chiraux et anisotropes ; extension du domaine spectral dans l'infrarouge et le visible ; développement de méthodes exaltées. Enfin, les perspectives d'évolution ouvertes par l'expérience accumulée dans l'équipe, renforcée par l'obtention

de l'habilitation à diriger des recherches, seront évoquées.

J'ai fait le choix de rédiger un manuscrit auto-consistant (dans la mesure du possible), c'est-à-dire qui dépend aussi peu que possible (principalement pour la partie théorique) de références externes, ce qui permet au lecteur de s'y plonger sans avoir à chercher en permanence les informations pertinentes à diverses sources extérieures, ou de sauter les parties qu'il maîtrise déjà. Cela rend le manuscrit plus épais, mais, je l'espère, plus agréable à lire.

Les calculs présentés dans ce manuscrit sont effectués en unités CGS et non pas SI. Ceci est dû à un manque délibéré de volonté (et de temps) d'effectuer les conversions nécessaires entre la littérature (ce qui inclut mes propres publications) et le système international. Les puristes m'en excuseront.

Chapitre I. La SFG/DFG conventionnelle

I.1 Bases des spectroscopies SFG/DFG visible-infrarouge

I.1.1 Concepts généraux

Cette partie, que l'on retrouve invariablement dans la plupart des manuscrits, résume donc les bases théoriques dont nous aurons besoin par la suite, et que l'on peut retrouver dans plusieurs publications [1]. Les lecteurs déjà au fait de ces notions peuvent donc se passer d'une lecture attentive de cette partie. Cependant, je propose ici un formalisme macroscopique qui a l'avantage d'introduire explicitement et de façon naturelle à cette échelle l'anisotropie, la chiralité et les facteurs de Fresnel, que je définirai plus loin.

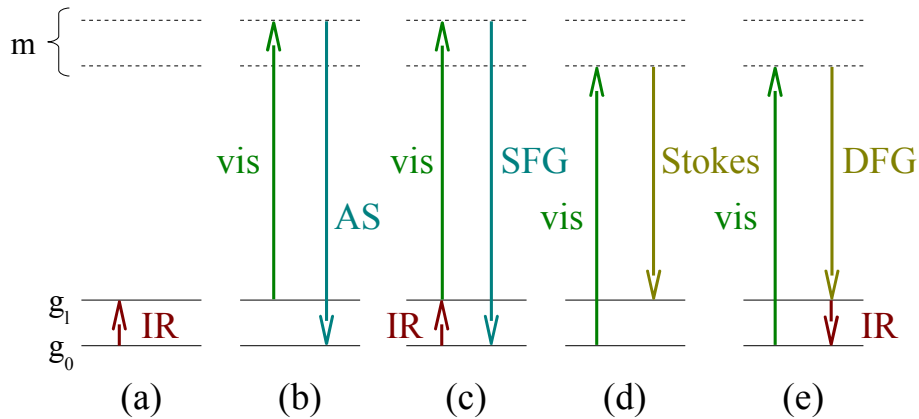


Figure I.1 : Illustration des processus a) d'absorption infrarouge, b) Raman anti-Stokes (AS), c) SFG, d) Raman Stokes et e) DFG résonants vibrationnels.

Apparues peu après l'invention du laser et de l'optique non linéaire, la somme (SFG) et différence de fréquence (DFG) permettent de généraliser la génération de seconde harmonique en créant des faisceaux lumineux aux fréquences somme et différence de deux faisceaux incidents. L'idée sous-jacente à la SFG/DFG visible-infrarouge (dénommée par la suite simplement SFG/DFG) a trouvé une première réalisation expérimentale en 1987 [2]. Il s'agissait d'exploiter les avantages de l'optique non linéaire du second ordre afin d'améliorer la sensibilité des spectroscopies vibrationnelles traditionnelles que sont l'absorption infrarouge et la diffusion Raman. La Figure I.1 illustre schématiquement ces deux processus sur un niveau de la structure vibrationnelle d'une molécule.

Les spectroscopies SFG et DFG couplent ces deux processus de façon cohérente, plus précisément absorption IR et Raman anti-Stokes d'une part, émission stimulée IR et Raman Stokes d'autre part. A ce stade, cette vision reste schématique mais nous verrons plus loin que la mécanique quantique, sous réserve de quelques approximations peu contraignantes, la formalise et la valide.

Pour générer le processus SFG par exemple, il faut donc absorber un photon IR et générer un photon Raman anti-Stokes. Il y a donc besoin de deux sources laser, une visible et l'autre infrarouge. En ajoutant les contraintes de seuil de puissance crête, rendu nécessaire par la

génération d'effets non linéaires, et d'accordabilité en longueur d'onde infrarouge nécessaire à la spectroscopie, il apparaît rapidement que les contraintes expérimentales (en particulier la disponibilité d'un laser à impulsions courtes accordable dans l'infrarouge) constituent un frein au développement de ces techniques. Je présenterai succinctement en fin de chapitre les montages expérimentaux typiques utilisés pour ce travail.

Si l'on passe outre les difficultés expérimentales, la génération d'un photon SFG/DFG est un processus à trois photons, qui relève donc de l'optique non linéaire d'ordre 2. Dans l'approximation dipolaire électrique, en considérant la réponse d'une molécule, par exemple, à l'excitation par deux ondes lumineuses représentées par leur champ électrique, cela se modélise par l'apparition d'un moment dipolaire dont l'amplitude n'est plus proportionnelle aux champs électriques incidents (dont la pulsation sera notée ω). En se limitant à l'ordre 2, on introduit de cette façon simultanément les processus SHG, rectification optique, SFG et DFG par $p_I^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \beta_{IJK} E_J^{loc}(\omega_1) E_K^{loc}(\omega_2)$, où ω_1 et ω_2 peuvent être positifs ou négatifs, égaux ou différents. Pour la SFG visible-infrarouge, $\omega_1 = \omega_{\text{visible}}$ et $\omega_2 = \omega_{\text{IR}}$. Dans cette équation, les champs incidents, ressentis localement par la molécule, sont supposés monochromatiques et une transformation de Fourier permet de travailler dans l'espace des fréquences. p est le moment dipolaire induit, (I,J,K) des composantes cartésiennes dans un référentiel moléculaire, et le coefficient de proportionnalité β est appelé hyperpolarisabilité, par généralisation de la notion de polarisabilité. Il contient toute l'information sur la réponse moléculaire à l'excitation lumineuse et, comme le montre la présence de ses trois indices, c'est un tenseur de rang 3, à 27 composantes.

Les moments dipolaires induits par un ensemble de molécules créent une polarisation du second ordre macroscopique, qui s'écrit de façon analogue $P_i^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2)$. Cette fois-ci, les coordonnées (i,j,k) se rapportent à un référentiel macroscopique, les champs électriques correspondent aux ondes lumineuses incidentes et le tenseur de proportionnalité $\chi^{(2)}$, qui contient également toute l'information sur la réponse macroscopique du matériau, se nomme susceptibilité non linéaire du second ordre. Il existe toute une littérature sur l'évaluation des champs locaux à partir des champs macroscopiques, ainsi que sur le passage de l'hyperpolarisabilité à la susceptibilité du second ordre. Schématiquement, la seconde est une moyenne volumique de la première, évaluée en sommant toutes les orientations possibles de la molécule et du référentiel associé dans le référentiel fixe macroscopique. Je ne développerai pas ici ces calculs, mais ils permettent, pour des molécules présentant une distribution d'orientation à un seul paramètre (par exemple le ou les angles d'inclinaison dans une monocouche moléculaire isotrope) de remonter à la valeur moyenne et l'écart-type de la distribution angulaire, éléments d'information clé de l'analyse conformationnelle dans des couches, par exemple auto-assemblées (pour un cas simple, voir [3] ; pour une analyse plus poussée, voir Chen [4][5]). Pour une interface, par exemple dans le cadre du

modèle à trois couches développé plus bas, le facteur de proportionnalité entre hyperpolarisabilité moléculaire (après moyenne sur les orientations) et susceptibilité non linéaire se réduit à la densité surfacique de molécules (N_s).

Les quelques notions précédentes permettent de comprendre la propriété phare de l'optique non linéaire d'ordre 2, qui justifie quasiment à elle seule son intérêt scientifique. Si l'on considère une molécule possédant une symétrie miroir, par exemple le plan (YZ), alors les composantes X des vecteurs dans l'équation $p_I^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \beta_{IJK} E_J^{loc}(\omega_1) E_K^{loc}(\omega_2)$ changent de signe par application de la symétrie tandis que β reste inchangé. Il en résulte que les composantes de β possédant un nombre impair de coordonnées X sont nulles. Par extension, une molécule possédant une symétrie d'inversion (c'est-à-dire une symétrie miroir selon chaque axe de son référentiel) aura une hyperpolarisabilité uniformément nulle. De la même façon, ces règles se transposent à la susceptibilité du second ordre d'un matériau à l'échelle macroscopique. Pour un ensemble de molécules, même d'hyperpolarisabilité non nulle, si l'assemblage possède des propriétés de symétrie miroir, alors les composantes correspondantes de la susceptibilité s'annulent, jusqu'à annulation complète pour une distribution isotrope à trois dimensions. En conséquence, un volume à centre d'inversion (gaz, liquides, solides isotropes achiraux, cristaux centrosymétriques) ne peut être le cadre de processus SFG/DFG, dont l'origine sera donc à chercher là où la symétrie est brisée, généralement à l'interface entre deux milieux. Souvent présentée comme une spectroscopie spécifique des interfaces, la SFG/DFG est en fait une technique très sensible aux symétries, et par conséquent parfaitement adaptée à l'étude des surfaces et interfaces entre milieux centrosymétriques. Revers de la médaille, sa sensibilité au désordre empêche souvent de l'utiliser à des interfaces trop désordonnées.

Nous avons vu jusqu'ici les notions générales des processus SFG/DFG. Pour construire une image complète du processus SFG/DFG à une interface, il est nécessaire d'assembler les éléments suivants : 1) passage des caractéristiques macroscopiques des sources laser incidentes aux champs électriques locaux ; 2) calcul des composantes de l'hyperpolarisabilité moléculaire ; 3) calcul de la réponse temporelle et fréquentielle au niveau moléculaire ; 4) passage de la réponse moléculaire à la réponse macroscopique ; 5) calcul de l'intensité SFG mesurée en champ lointain. Dans la suite du manuscrit, nous allons considérer des faisceaux monochromatiques et négliger la dimension temporelle de la réponse (voir [6] pour les possibilités offertes par l'aspect temporel en montage femtoseconde). De plus, dans la majorité des cas, une transposition simple des considérations microscopiques vers le macroscopique sera postulée, ce qui revient à considérer une assemblée de molécules distribuées de façon univoque (isotrope ou anisotrope) sur une surface. Enfin, les effets de champs locaux seront négligés. Ces deux derniers points seront reconsidérés brièvement lors de l'étude de molécules décorant des nanoparticules d'or (IV.1) et pour le couplage dipôle-dipôle dans

une couche de CO sur platine (I.2.2). En conséquence, je m'attacherai ci-dessous aux points 2 (I.1.3) et 5 (I.1.4).

I.1.2 SFG/DFG conventionnelles

Le chapitre I portant sur cette notion, il est important de la définir de façon claire. J'appellerai ici SFG conventionnelle la spectroscopie SFG visible-infrarouge telle qu'elle se pratique de façon routinière dans les laboratoires équipés de montages appropriés.

Il est à noter dès à présent que la spectroscopie DFG ne rentre pas dans le cadre conventionnel tel qu'il est défini ci-dessus. En effet, il apparaît de façon surprenante que le LCP est en première approximation le seul laboratoire où la DFG est mesurée et utilisée comme technique d'analyse à part entière. Je soulignerai plus loin l'intérêt que peut présenter la DFG lorsqu'on travaille sur une surface d'or ou pour discriminer entre les différents jeux de paramètres extraits des spectres SFG (voir parties I.1.6 et IV.2.3.2).

La SFG conventionnelle possède les propriétés suivantes : longueur d'onde visible fixe ; échantillon sous forme de couche mince (généralement monocouche) isotrope et achirale ; spectroscopie vibrationnelle sur la gamme spectrale infrarouge $\{2500-4000\text{cm}^{-1}\}$, plus rarement $\{1000-4000\text{cm}^{-1}\}$; pas d'amplification du signal par effet résonant non vibrationnel ou électromagnétique ; SFG mesurée en réflexion ; faisceaux incidents coplanaires, copropagatifs et polarisés linéairement s ou p (voir Figure I.2) ; angles d'incidence fixes ; approximation dipolaire électrique pour le cadre théorique.

I.1.3 Hyperpolarisabilité moléculaire (spectroscopie vibrationnelle)

Le calcul de l'hyperpolarisabilité est effectué en détails de façon didactique dans [1] et le cas spécifique de la SFG/DFG visible infrarouge résonante vibrationnellement dans [7]. Il apparaît intéressant de le reprendre rapidement ici, afin de faciliter l'introduction des développements théoriques présentés dans la partie III.3. Le résultat général s'exprime sous la forme d'une somme de huit termes de forme lorentzienne complexe. On se limitera ici aux termes résonants avec le faisceau infrarouge pour une composante $\beta_{ijk}(\omega_{FG}; \omega_{vis}, \omega_{IR})$, où i, j, k se rapportent respectivement aux faisceaux SFG/DFG (on emploiera le terme générique FG par la suite), visible et IR. On suppose que toutes les molécules sont initialement dans l'état fondamental $\{g, v=0\}$, où g est le niveau électronique fondamental et v le niveau vibrationnel. Cette hypothèse revient à négliger le peuplement thermique et permet de supprimer la sommation sur g , donc de diminuer le nombre total de termes par réorganisation des indices [8]. On obtient :

$$\beta_{ijk}^{SFG} = 1/\hbar^2 \sum_{m, \{v\}} \frac{\mu_{gv \leftarrow g0}^k}{\omega_{IR} - \omega_{gv0} + i\Gamma_{gv0}} \left(\frac{\mu_{g0 \leftarrow m}^i \mu_{m \leftarrow gv}^j}{\omega_{SFG} - \omega_{mg0} + i\Gamma_{mg0}} - \frac{\mu_{m \leftarrow gv}^i \mu_{g0 \leftarrow m}^j}{\omega_{SFG} + \omega_{mgv} + i\Gamma_{mgv}} \right) \quad (\text{Eq. I.1})$$

$$\beta_{ijk}^{DFG} = 1/\hbar^2 \sum_{m, \{v\}} \frac{\mu_{g0 \leftarrow gv}^k}{\omega_{IR} - \omega_{gv g0} - i \Gamma_{gv g0}} \left(\frac{\mu_{m \leftarrow g0}^j \mu_{gv \leftarrow m}^i}{\omega_{DFG} - \omega_{mgv} + i \Gamma_{mgv}} - \frac{\mu_{gv \leftarrow m}^j \mu_{m \leftarrow g0}^i}{\omega_{DFG} + \omega_{mg0} + i \Gamma_{mg0}} \right) \quad (\text{Eq. I.2})$$

où $\omega_{ab} = (E_a - E_b)/\hbar$ est la différence d'énergie entre les états a et b (exprimée par la suite en nombre d'onde); $\Gamma_{ab} \geq 0$ la largeur de la transition $a \leftarrow b$ dans la même unité; $\mu_{a \leftarrow b}^{i/j/k} = \langle a | \mu^{i/j/k} | b \rangle$ le moment de transition dipolaire entre les états a et b projeté selon la coordonnée i, j ou k ; m un état intermédiaire ; $\{v\}$ décrit toute la structure vibrationnelle du niveau électronique g.

En SFG conventionnelle, les hyperpolarisabilités ci-dessus se réduisent à [7]

$$\beta_{ijk}^{SFG} = 1/\hbar^2 \sum_{\{v\}} \frac{\alpha_{g0 \leftarrow gv}^{ij} \mu_{gv \leftarrow g0}^k}{\omega_{IR} - \omega_{gv g0} + i \Gamma_{gv g0}}$$

où α est la polarisabilité moléculaire. Pour de petites amplitudes de vibration d'un mode donné l , un développement limité des opérateurs α^{ij} et μ^k en fonction de la coordonnée normale de vibration Q_l se justifie. Le moment de transition dipolaire devient :

$$\mu_{gv \leftarrow g0}^k = \langle gv | \mu^k | g0 \rangle \quad \text{où} \quad \mu^k = \mu_0^k + \sum_{l=1}^N \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} Q_l + \dots$$

avec N le nombre de modes de vibration (en général $3N_{at}-6$ pour une molécule à N_{at} atomes, $3N_{at}-5$ si elle est linéaire). Le premier terme s'annule en raison de l'orthogonalité des fonctions d'onde vibrationnelles, ce qui implique

$$\mu_{gv \leftarrow g0}^k = \sum_{l=1}^N \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} \langle gv | Q_l | g0 \rangle.$$

Le moment de transition dipolaire est donc proportionnel à l'activité infrarouge du mode l .

De la même manière,

$$\alpha_{g0 \leftarrow gv}^{ij} = \sum_{l=1}^N \left(\frac{\partial \alpha_{AS}^{ij}}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} \langle g0 | Q_l | gv \rangle, \text{ proportionnelle à l'activité Raman anti-Stokes du mode } l.$$

$$\text{En résumé, } \beta_{ijk}^{SFG} = 1/\hbar^2 \sum_v \sum_{l=1}^N \frac{\left(\frac{\partial \alpha_{AS}^{ij}}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} |\langle gv | Q_l | g0 \rangle|^2}{\omega_{IR} - \omega_{gv g0} + i \Gamma_{gv g0}^s}$$

Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique pour les vibrations, $|\langle gv | Q_l | g0 \rangle|^2$ s'annule sauf dans le cas de la création d'un quantum de vibration pour le mode l , ce qui réduit la somme sur $\{v\}$ à un seul terme. Finalement,

$$\beta_{ijk}^{SFG} = 1/\hbar^2 \sum_{l=1}^N \frac{\left(\frac{\partial \alpha_{AS}^{ij}}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} \left(\frac{\hbar}{2\omega_l^s} \right)}{\omega_{IR} - \omega_l^s + i \Gamma_l^s} \quad (\text{Eq. I.3})$$

Cette formule justifie l'affirmation usuelle selon laquelle un mode doit être actif en Raman et en infrarouge pour être actif en SFG, même si, expérimentalement, les règles de sélection de la SFG

apparaissent moins strictes. Pour des molécules adsorbées à une interface, il n'est pas rare d'observer des modes théoriquement inactifs en Raman, rendus actifs par transfert de charge ou brisure de symétrie consécutifs à l'interaction avec le substrat.

De la même façon, la réponse DFG s'écrit

$$\beta_{ijk}^{DFG} = 1/\hbar^2 \sum_{l=1}^N \frac{\left(\frac{\partial \alpha_s^{ij}}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} \left(\frac{\hbar}{2 \omega_l^g} \right)}{\omega_{IR} - \omega_l^g - i \Gamma_l^g} \quad (\text{Eq. I.4})$$

L'activité DFG d'un mode de vibration est donc proportionnelle au produit des activités infrarouge et Raman Stokes.

Ces deux équations suffisent à l'analyse de la réponse moléculaire en SFG conventionnelle. Nous verrons dans la partie III.3 que le cas doublement résonant nécessite des développements théoriques supplémentaires. Les activités infrarouge et Raman peuvent s'obtenir par des mesures expérimentales, effectuées en routine en volume. Cependant, elles peuvent rendre compte de l'activité d'un mode mais rarement complètement de la totalité des décompositions vectorielle (IR) ou tensorielle (Raman) de ces activités. Les calculs de chimie quantique (majoritairement par la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT) sont de plus en plus utilisés pour affiner l'analyse des données SFG, puisqu'ils donnent accès, dans les approximations qui leur sont propres, aux moments de transition infrarouge et Raman décomposés dans le référentiel de la molécule. Cependant, de telles données (expériences ou calculs) ne peuvent pas rendre compte des modifications parfois importantes induites sur les propriétés vibrationnelles par l'adsorption à une surface. Il existe néanmoins des expériences d'absorption infrarouge et diffusion Raman de molécules adsorbées, et la DFT est devenue un outil puissant qui permet de prendre en compte le substrat dans les modélisations. Nous reparlerons de ces questions dans la partie IV.2.3.2.

I.1.4 Intensité SFG/DFG

I.1.4.1 Expression des champs électriques

La Figure I.2 illustre la géométrie expérimentale d'une expérience de SFG/DFG conventionnelle. Dans cette partie, nous calculons l'intensité SFG mesurée en champ lointain en fonction des angles d'incidence, des indices optiques des différents matériaux et des coefficients du tenseur $\chi^{(2)}$. Le calcul se déroule dans le cadre du modèle à trois couches, dans lequel les deux couches externes (indices 1 et 2) sont macroscopiques. La couche intermédiaire (3) présente une activité non linéaire du second ordre (elle seule contient les sources de polarisation du second ordre) et est supposée suffisamment fine pour négliger son épaisseur devant les longueurs d'onde des différents faisceaux. Cependant, elle possède un indice de réfraction propre et est le siège d'un effet Fabry-Pérot pour les champs incidents et générés. Ces différentes propriétés combinées peuvent

paraître paradoxales (quel est l'indice de réfraction d'une monocouche moléculaire ?), ce qui conduit certains auteurs à privilégier un modèle à deux couches [9]. Cependant, le modèle à trois couches est largement répandu parmi les utilisateurs de SFG. Les indices de réfraction n et les angles d'incidence θ sont doublement indicés : la fréquence en indice, le milieu en exposant.

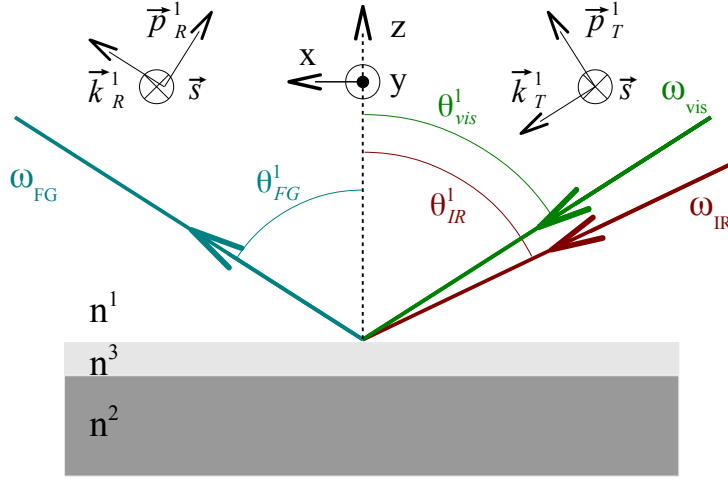


Figure I.2: Schéma du modèle à trois couches. La couche 3 contient la source de SFG.

L'interaction entre les champs incidents se propageant dans la couche 3 et le milieu non linéaire crée une polarisation du second ordre, qui émet à son tour un champ électromagnétique à la fréquence FG, en réflexion et en transmission. La continuité des composantes parallèles des champs électromagnétiques en tout point d'une interface entre deux milieux impose celle des vecteurs d'onde parallèle aux interfaces [10]. Par conséquent, la SFG est émise dans le plan d'incidence (en supposant les faisceaux incidents coplanaires), et il existe une relation simple donnant l'angle d'émission de la SFG et de la DFG, valable dans chaque couche $i=1,2,3$:

$n_{FG}^i \omega_{FG} \sin(\theta_{FG}^i) = n_{vis}^i \omega_{vis} \sin(\theta_{vis}^i) \pm n_{IR}^i \omega_{IR} \sin(\theta_{IR}^i)$, avec + pour SFG et – pour DFG. Il est à noter qu'il n'y a pas de conservation de la composante perpendiculaire des vecteurs d'onde. En conséquence, pour un film plus épais, la polarisation du second ordre et les champs excitateurs se déphasent progressivement lors de la propagation (désaccord de phase), entraînant une perte d'efficacité des processus de génération de fréquence avec la profondeur de pénétration.

Le développement qui suit s'appuie sur les notations et la méthodologie de l'article de [11], qui prend le temps d'explicitier pour le lecteur les différents éléments de ses calculs, utilise directement une base (s,p) pour les champs électriques, et introduit également les coefficients d'origine magnétiques (c'est-à-dire, au même titre que les coefficients quadrupolaires, un ordre d'approximation supérieur au simple dipolaire électrique, qui ne sera pas traité ici). Cependant, il traite du cas de la SHG et il est nécessaire de l'adapter à notre problématique. Les principales différences sont : la distinction entre les deux faisceaux incidents (angles d'incidence, indices de

réfraction), l'énergie et l'angle du faisceau généré, la nécessaire distinction entre les indices j et k d'un coefficient $\chi_{ijk}^{(2)}$. La dérivation des formules qui suivent se retrouve dans la littérature. Cependant, le détail des calculs dans le cas de la SFG est rarement donné de façon aisément compréhensible, ce qui amène parfois à utiliser des formules toutes faites de façon mécanique. Il m'a semblé opportun de reprendre ces résultats ici en choisissant un formalisme qui permette de comprendre leur origine et de l'adapter de façon aisée à des cas non conventionnels, par exemple un échantillon chiral et anisotrope (partie II.1) ou au-delà de l'approximation dipolaire électrique.

La polarisation des faisceaux incidents et réfléchis, supposés se propager dans le plan (x,z) , se décompose suivant une base (s,p) . La Figure I.2 détaille les définitions des différents vecteurs utilisés. La première étape consiste à résoudre les équations de Maxwell dans le milieu non linéaire, afin de calculer le champ électrique de l'onde FG émise par la polarisation non linéaire. Dans l'approximation dipolaire, pour une polarisation non linéaire située en $z=0$, on obtient pour l'onde se propageant dans la direction de réflexion [11] :

$$\vec{E}_R^3(\vec{r}, \omega_{FG}) = \frac{2i\pi\omega_{FG}}{cn_{FG}^3 \cos\theta_{FG}^3} \Theta(z) e^{\frac{in_{FG}^3\omega_{FG}(z\cos\theta_{FG}^3 + x\sin\theta_{FG}^3)}{c}} \left[\left(\vec{s} \cdot \vec{P}^{(2)}(\omega_{FG}) \right) \vec{s} + \left(\vec{p}_{R,FG}^3 \cdot \vec{P}^{(2)}(\omega_{FG}) \right) \vec{p}_{R,FG}^3 \right] \quad (\text{Eq. I.5})$$

On se limite au cas où les indices optiques sont réels, mais les notations se généralisent au cas de milieux absorbants en utilisant des indices et des angles complexes. Les vecteurs $\vec{s} = -\vec{y}$ et $\vec{p}_{R,FG}^i = -\cos\theta_{FG}^i \vec{x} + \sin\theta_{FG}^i \vec{z}$ sont définis sur la Figure I.2 et $\Theta(z)$ est la fonction de Heaviside (marche d'escalier). Une onde de champ électrique analogue se propage également dans la direction de transmission, pour laquelle les termes en z changent de signe, avec comme direction de polarisation dans le plan de propagation $\vec{p}_{T,FG}^i = \cos\theta_{FG}^i \vec{x} + \sin\theta_{FG}^i \vec{z}$. Ces deux ondes subissent des réflexions et transmissions multiples aux deux interfaces, dont les amplitudes se calculent comme dans un étalon Fabry-Pérot. Le résultat est simplifié par l'hypothèse d'épaisseur négligeable de la couche non linéaire, ce qui élimine les effets de déphasage. On a donc, pour le champ électrique de l'onde FG rayonnée en réflexion dans le milieu 1 :

$$\begin{aligned} \vec{E}_R^1(\vec{r}, \omega_{FG}) &= \left[E_{s,R}^1(\omega_{FG}) \vec{s} + E_{p,R}^1(\omega_{FG}) \vec{p}_{R,FG}^1 \right] e^{i\vec{k}_{FG,R}^1 \cdot \vec{r}} \text{ avec} \\ E_{s,R}^1(\omega_{FG}) &= \frac{2i\pi\omega_{FG}}{cn_{FG}^3 \cos\theta_{FG}^3} \frac{t_s^{31}(\omega_{FG})[1 + r_s^{32}(\omega_{FG})]}{1 - r_s^{31}(\omega_{FG})r_s^{32}(\omega_{FG})} \vec{s} \cdot \vec{P}^{(2)}(\omega_{FG}) \\ E_{p,R}^1(\omega_{FG}) &= \frac{2i\pi\omega_{FG}}{cn_{FG}^3 \cos\theta_{FG}^3} \frac{t_p^{31}(\omega_{FG})[\vec{p}_{R,FG}^3 + r_p^{32}(\omega_{FG})\vec{p}_{T,FG}^3] \cdot \vec{P}^{(2)}(\omega_{FG})}{1 - r_p^{31}(\omega_{FG})r_p^{32}(\omega_{FG})} \end{aligned}$$

Les coefficients de transmission $t_{s/p}^{ij}$ et de réflexion $r_{s/p}^{ij}$ à l'interface entre les milieux i et j pour des champs électriques polarisés selon s et p sont donnés par les formules usuelles de Fresnel [12]. Elles sont rappelées en Annexe 1.1. Finalement, en décomposant la polarisation non linéaire

en composantes cartésiennes, on obtient :

$$E_{s,R}^1(\omega_{FG}) = -\frac{2i\pi\omega_{FG}}{cn_{FG}^3 \cos\theta_{FG}^3} \frac{t_s^{31}(\omega_{FG})[1+r_s^{32}(\omega_{FG})]}{1-r_s^{31}(\omega_{FG})r_s^{32}(\omega_{FG})} P_y^{(2)}(\omega_{FG}) = -\frac{2i\pi\omega_{FG}}{cn_{FG}^1 \cos\theta_{FG}^1} F_y^{\omega_{FG}} P_y^{(2)}(\omega_{FG}) \quad (\text{Eq. I.6})$$

$$E_{p,R}^1(\omega_{FG}) = \frac{2i\pi\omega_{FG}}{cn_{FG}^3 \cos\theta_{FG}^3} \frac{t_p^{31}(\omega_{FG})}{1-r_p^{31}(\omega_{FG})r_p^{32}(\omega_{FG})} \left(-P_x^{(2)}(\omega_{FG}) \cos\theta_{FG}^3 [1-r_p^{32}(\omega_{FG})] \right. \\ \left. + P_z^{(2)}(\omega_{FG}) \sin\theta_{FG}^3 [1+r_p^{32}(\omega_{FG})] \right)$$

$$E_{p,R}^1(\omega_{FG}) = \frac{2i\pi\omega_{FG}}{cn_{FG}^1 \cos\theta_{FG}^1} \left(-F_x^{\omega_{FG}} P_x^{(2)}(\omega_{FG}) \cos\theta_{FG}^1 + F_z^{\omega_{FG}} P_z^{(2)}(\omega_{FG}) \sin\theta_{FG}^1 \right) \quad (\text{Eq. I.7})$$

Il reste à calculer les champs électriques des ondes incidentes se propageant dans le milieu 3. Ils subissent une transmission du milieu 1 vers 3 puis, de la même façon que pour le champ FG, un ensemble de réflexions et transmissions multiples dans la couche 3. On a donc, toujours par effet Fabry-Pérot, des formules analogues aux précédentes. On décompose cette fois-ci les amplitudes des champs incidents en coordonnées cartésiennes dans le milieu 3, en fonction de leurs composantes (s,p) dans le milieu 1 :

$$E_x^3(\omega_{vis/IR}) = E_p^1(\omega_{vis/IR}) \frac{t_p^{13}(\omega_{vis/IR})[1-r_p^{32}(\omega_{vis/IR})]}{1-r_p^{31}(\omega_{vis/IR})r_p^{32}(\omega_{vis/IR})} \cos\theta_{vis/IR}^3 = F_x^{\omega_{vis/IR}} E_p^1(\omega_{vis/IR}) \cos\theta_{vis/IR}^1 \quad (\text{Eq. I.8})$$

$$E_y^3(\omega_{vis/IR}) = -E_s^1(\omega_{vis/IR}) \frac{t_s^{13}(\omega_{vis/IR})[1+r_s^{32}(\omega_{vis/IR})]}{1-r_s^{31}(\omega_{vis/IR})r_s^{32}(\omega_{vis/IR})} = -F_y^{\omega_{vis/IR}} E_s^1(\omega_{vis/IR}) \quad (\text{Eq. I.9})$$

$$E_z^3(\omega_{vis/IR}) = E_p^1(\omega_{vis/IR}) \frac{t_p^{13}(\omega_{vis/IR})[1+r_p^{32}(\omega_{vis/IR})]}{1-r_p^{31}(\omega_{vis/IR})r_p^{32}(\omega_{vis/IR})} \sin\theta_{vis/IR}^3 = F_z^{\omega_{vis/IR}} E_p^1(\omega_{vis/IR}) \sin\theta_{vis/IR}^1 \quad (\text{Eq. I.10})$$

Les coefficients $F_{x/y/z}^{\omega}$ sont calculés en Annexe 1.2. On remarque que, malgré les différences formelles de calcul entre le faisceau FG et les faisceaux incidents, les expressions finales de ces coefficients sont les mêmes pour les trois faisceaux. On retrouve par ce formalisme les facteurs de Fresnel des spectroscopies SFG/DFG tels qu'utilisés universellement [3]. On peut remarquer que ces facteurs dans le plan de la surface ne dépendent pas de l'indice optique de la couche non linéaire, contrairement à la composante perpendiculaire qui en dépend au carré. Nous verrons dans la partie II.1 que la notation $F_{x/y/z}^{\omega}$ n'est pas adaptée à un échantillon anisotrope.

En introduisant

$$P_i^{(2)}(\omega_{FG}) = \chi_{ijk}^{(2)} E_j^3(\omega_{vis}) E_k^3(\omega_{IR}) \quad (\text{Eq. I.11})$$

on peut donc calculer les amplitudes des champs FG rayonnés en fonction des composantes de $\chi^{(2)}$ et des amplitudes incidentes. Pour faciliter le traitement du cas anisotrope ou chiral, on décomposera le résultat selon :

$$E_{s/p,R}^1(\omega_{FG}) = \frac{2i\pi\omega_{FG}}{cn_{FG}^1 \cos\theta_{FG}^1} \left[f_{s/p} E_p^1(\omega_{vis}) E_p^1(\omega_{IR}) + g_{s/p} E_s^1(\omega_{vis}) E_s^1(\omega_{IR}) \right. \\ \left. + h_{s/p} E_p^1(\omega_{vis}) E_s^1(\omega_{IR}) + m_{s/p} E_s^1(\omega_{vis}) E_p^1(\omega_{IR}) \right] \quad (\text{Eq. I.12})$$

où les coefficients $f_{s/p}$, $g_{s/p}$, $h_{s/p}$, $m_{s/p}$ sont des combinaisons linéaires de coefficients de $\chi^{(2)}$ pondérés par le produit de trois coefficients $F_{x/y/z}^\omega$ et projetés sur les axes du référentiel du laboratoire dans le milieu 1. On peut les identifier avec les composantes de la susceptibilité non linéaire effective $\chi_{eff}^{(2)}$, telle qu'elle apparaît par exemple dans [3]. A titre d'illustration, le coefficient f_s est égal à $\chi_{eff,spp}^{(2)}$, où l'ordre des indices est par convention FG, vis, IR.

1.1.4.2 Expression de l'intensité

L'intensité lumineuse dans un milieu i est définie par $I^i(\omega) = \frac{n_{\omega}^i c}{2\pi} \|\vec{E}(\omega)\|^2$. En pratique, une expérience SFG s'effectue pour une combinaison donnée de composantes s et p pour les trois champs électriques, ce qui revient à dire qu'on ne mesure qu'un seul des huit coefficients $f_{s/p}$, $g_{s/p}$, $h_{s/p}$, $m_{s/p}$ à la fois. On a :

$$I^1(\omega_{FG}) = \frac{n_{FG}^1 c}{2\pi} \frac{4\pi^2 \omega_{FG}^2}{c^2 (n_{FG}^1)^2 \cos^2 \theta_{FG}^1} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I^1(\omega_{vis}) I^1(\omega_{IR}) \frac{4\pi^2}{c^2 n_{vis}^1 n_{IR}^1} \\ I^1(\omega_{FG}) = \frac{8\pi^3 \omega_{FG}^2}{c^3 n_{FG}^1 n_{vis}^1 n_{IR}^1 \cos^2 \theta_{FG}^1} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I^1(\omega_{vis}) I^1(\omega_{IR}) \quad (\text{Eq. I.13})$$

Cette expression de l'intensité FG émise en champ lointain [13], couplée à la définition de $\chi_{eff}^{(2)}$, contient toutes les informations nécessaires à l'analyse macroscopique des données expérimentales.

1.1.4.3 Application au cas conventionnel

Jusqu'à présent, aucune hypothèse n'a été faite sur la source de polarisation non linéaire du second ordre. En SFG conventionnelle (couche mince isotrope et achirale), les coefficients non nuls de la susceptibilité sont zzz ; $xxz=yyz$; $xzx=zyz$; $zxx=zyy$. A titre d'application des formules précédentes, on peut exprimer les intensités SFG mesurables. On a, d'après l'Eq. I.11 :

$$P_x^{(2)}(\omega_{FG}) = \chi_{xxz}^{(2)} E_x^3(\omega_{vis}) E_z^3(\omega_{IR}) + \chi_{xzx}^{(2)} E_z^3(\omega_{vis}) E_x^3(\omega_{IR}) \\ P_y^{(2)}(\omega_{FG}) = \chi_{xxz}^{(2)} E_y^3(\omega_{vis}) E_z^3(\omega_{IR}) + \chi_{xzx}^{(2)} E_z^3(\omega_{vis}) E_y^3(\omega_{IR}) \\ P_z^{(2)}(\omega_{FG}) = \chi_{zzz}^{(2)} E_z^3(\omega_{vis}) E_z^3(\omega_{IR}) + \chi_{zxx}^{(2)} E_x^3(\omega_{vis}) E_x^3(\omega_{IR}) + \chi_{zxx}^{(2)} E_y^3(\omega_{vis}) E_y^3(\omega_{IR})$$

Les seules combinaisons de polarisations donnant naissance à un signal mesurable sont donc ppp (f_p), ssp (m_s), sps (h_s) et pss (g_p). Soit pour les coefficients de la susceptibilité effective définis à l'Eq. I.12, en utilisant les Eq. I.6 à Eq. I.10:

$$\begin{aligned}
f_p &= -F_x^{\omega_{FG}} F_x^{\omega_{vis}} F_z^{\omega_{IR}} \chi_{xxz}^{(2)} \cos \theta_{FG}^1 \cos \theta_{vis}^1 \sin \theta_{IR}^1 - F_x^{\omega_{FG}} F_z^{\omega_{vis}} F_x^{\omega_{IR}} \chi_{xzx}^{(2)} \cos \theta_{FG}^1 \sin \theta_{vis}^1 \cos \theta_{IR}^1 \\
&\quad + F_z^{\omega_{FG}} F_x^{\omega_{vis}} F_x^{\omega_{IR}} \chi_{zxx}^{(2)} \sin \theta_{FG}^1 \cos \theta_{vis}^1 \cos \theta_{IR}^1 + F_z^{\omega_{FG}} F_z^{\omega_{vis}} F_z^{\omega_{IR}} \chi_{zzz}^{(2)} \sin \theta_{FG}^1 \sin \theta_{vis}^1 \sin \theta_{IR}^1 \\
g_p &= F_z^{\omega_{FG}} F_y^{\omega_{vis}} F_y^{\omega_{IR}} \chi_{zxx}^{(2)} \sin \theta_{FG}^1 \\
h_s &= F_y^{\omega_{FG}} F_z^{\omega_{vis}} F_y^{\omega_{IR}} \chi_{xzx}^{(2)} \sin \theta_{vis}^1 \\
m_s &= F_y^{\omega_{FG}} F_y^{\omega_{vis}} F_z^{\omega_{IR}} \chi_{xxz}^{(2)} \sin \theta_{IR}^1
\end{aligned}$$

I.1.5 Survol des aspects expérimentaux

La mise en pratique des principes ci-dessus nécessite un équipement expérimental lourd. Atteindre le seuil des effets non linéaires impose une intensité des champs électriques incidents telle que le nuage électronique se déforme au-delà de la simple proportionnalité à l'excitation. Pour parvenir à de tels champs, il est nécessaire de concentrer temporellement et spatialement la puissance lumineuse. En effet, pour une puissance lumineuse P donnée d'une impulsion laser, l'intensité lumineuse concentrée sur l'impulsion sera égale à P/S , où S est la surface du faisceau incident sur l'interface, à un facteur numérique près dépendant de son profil spatial. Si on suppose un profil temporel de largeur σ pour l'impulsion, l'intensité instantanée varie comme $P/\sigma S$. Pour une puissance lumineuse donnée, on augmente donc la réponse non linéaire en focalisant les faisceaux et en réduisant la durée des impulsions. Même si quelques exemples existent de SFG en régime nanoseconde [14], cette spectroscopie s'est d'abord épanouie grâce aux laser picoseconde, puis, plus récemment, se développe fortement dans le domaine femtoseconde.

Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus sur plus de dix ans en utilisant deux montages de spectroscopie SFG différents. Les principes en sont les mêmes, j'exposerai donc très brièvement les caractéristiques du montage le plus récent, basé sur un laser Nd:YVO₄ (appelé vanadate par la suite). On peut trouver les caractéristiques principales du montage dans cet article [15], même si certains changements ont eu lieu depuis, notamment la nature de la source laser. Contrairement à l'aspect théorique, qu'il semblait important de rappeler de façon détaillée dans le but de faciliter la lecture des chapitres suivants, il ne semble pas opportun de m'étendre ici sur les aspects expérimentaux basiques. Je me contenterai donc de lister les éléments nécessaires à la bonne compréhension des résultats. La Figure I.3 présente le schéma du montage complet.

Lasers and 2C-SFG setup in the CLIO FEL European Facility

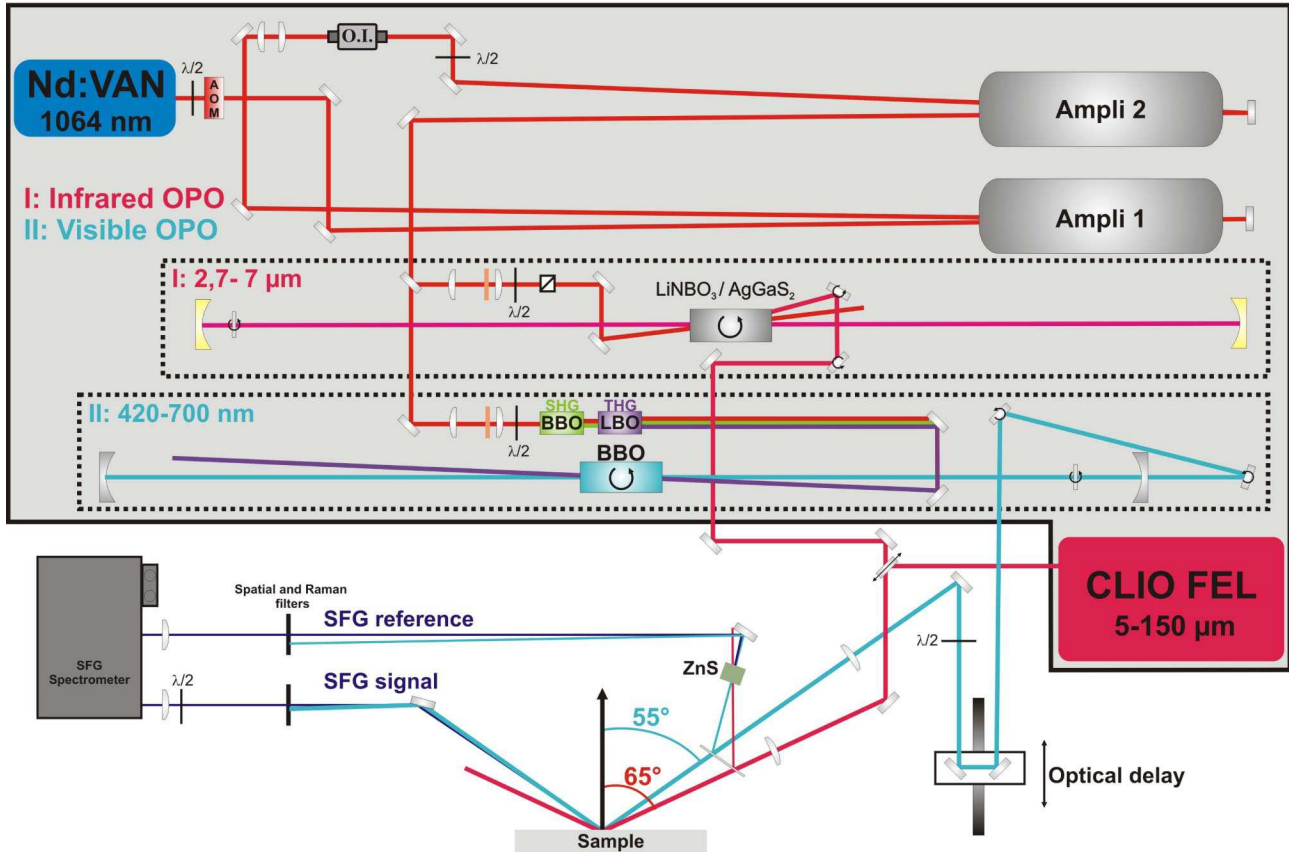


Figure I.3: Schéma du montage expérimental SFG du LCP. La partie supérieure comprend les sources laser accordables OPO, la partie inférieure présente la production et la détection de la FG.

Le laser vanadate (HiQ lasers) sert de source à l'ensemble du montage. Il produit des impulsions de longueur d'onde 1064nm, d'environ 7ps de durée, à une fréquence de répétition de 62,5MHz. Un modulateur acousto-optique permet de sélectionner un train d'impulsions, de longueur ajustable (entre 1 et 10μs, la plage d'utilisation optimale se situant autour de 2μs), à une fréquence de répétition de 25Hz, qui sera celle de l'acquisition des données. Après amplification par des barreaux YAG (ce qui allonge légèrement l'impulsion), ce faisceau est séparé en deux voies afin de générer les deux couleurs nécessaires à la SFG/DFG.

La première voie pompe un oscillateur paramétrique optique (OPO) infrarouge de façon synchrone, dans lequel un photon de pompe est annihilé au profit de deux photons d'énergie plus faible dans un cristal non linéaire. Les longueurs d'onde de ces photons sont sélectionnées par les conditions d'accord de phase dans le cristal. Le photon dit signal oscille dans une cavité optique de façon à parcourir exactement un aller-retour dans la cavité entre deux impulsions pompe. L'effet cumulatif et stimulé entraîne un gain important et un fort dépeuplement de la pompe au bout de quelques centaines de nanosecondes, donc majoritairement en fin de train d'impulsions. Le second photon, dit idler, est extrait et sert de source infrarouge pour la spectroscopie. Sa longueur d'onde est choisie en variant l'accord de phase dans le cristal, qui est à cet effet monté sur une platine de rotation pilotée. La direction d'émission de l'idler variant avec la longueur d'onde, un rattrapage par

deux miroirs sur platines de rotation est nécessaire. Enfin, un étalon Fabry-Pérot installé dans la cavité OPO permet d'affiner spectralement le signal (et donc l'idler). On utilise deux cristaux non linéaires interchangeables : un cristal de LiNbO_3 permet de couvrir une gamme de 2,5 à 4 microns ; un cristal d' AgGaS_2 , plus fragile, celle de 2,5 à 9 microns. En pratique le cristal d' AgGaS_2 est utilisable entre 2,5 et 6,5 microns, les puissances extraites au-delà restant faibles, pour des puissances de pompe qui risquent d'endommager le cristal.

La seconde voie pompe un OPO dans le visible. Le principe est le même que pour l'infrarouge, avec quelques modifications. L'énergie d'un photon de pompe devant être supérieure à celle du signal et de l'idler, la pompe subit un triplage de fréquence pour atteindre 355nm. Dans l'OPO visible, c'est le signal qui est extrait de la cavité par un miroir partiellement réfléchissant, l'idler n'est pas utilisé. Avec un cristal de BBO, l'OPO fonctionne en théorie de 400 à 700nm (en pratique de 420 à 680nm).

Une des originalités du montage réside dans la possibilité de remplacer la source OPO infrarouge par le laser à électrons libres CLIO. CLIO étend la gamme spectrale accessible vers les grandes longueurs d'onde (jusqu'à 150 microns en mode prototype, 40 à 50 microns utilisables en salle SFG) et fournit une puissance moyenne considérablement plus grande, pour une impulsion plus courte (de l'ordre de la picoseconde). La structure temporelle de la pompe vanadate a été choisie pour reproduire celle du laser à électrons libres. Un dispositif assure, en principe du moins, la synchronisation du vanadate sur l'horloge de CLIO afin de maintenir la stabilité de la coïncidence temporelle entre l'impulsion visible et l'impulsion CLIO. Des améliorations successives du montage permettent à présent de travailler en alternance avec l'OPO infrarouge ou CLIO, avec un temps inférieur à la minute pour passer de l'un à l'autre. Cela permet par exemple de trouver les conditions expérimentales adéquates à courte longueur d'onde avant de basculer aux grandes longueurs d'onde avec CLIO, comme illustré dans la partie III.1.

Les deux faisceaux sont transportés jusqu'au point échantillon où ils sont superposés pour générer la SFG/DFG. Un retard variable permet de compenser les différences de marche et d'assurer la synchronisation temporelle des deux impulsions. Deux lentilles permettent de régler la focalisation au point échantillon afin d'assurer le meilleur compromis entre intensité locale des champs électriques et absence de dommage causé aux échantillons. Une partie des deux faisceaux est extraite pour générer de la SFG/DFG en volume dans un cristal de ZnS , ce signal servant de référence afin de normaliser le cas échéant celui de l'échantillon et de s'abstraire des fluctuations du laser ou des absorption atmosphériques. Les deux signaux sont mesurés en parallèle en sortie d'un monochromateur, dont le rôle est de supprimer la diffusion du faisceau visible, déjà atténuée par un filtrage de type Notch.

Comme je l'ai indiqué en début de partie, ce sont des montages très lourds à maintenir en

état et développer. De plus, la contrainte d'accueil des utilisateurs impose de limiter au minimum les périodes d'inactivité ou de maintenance lourde de l'installation. Je rends donc ici hommage au travail mené depuis plusieurs années par Catherine Six (IR) et Audrey Gayral (AI) qui prennent en charge au quotidien la majeure partie de ce fardeau avec beaucoup d'abnégation et de savoir-faire.

I.1.6 Spectroscopie vibrationnelle et analyse des données

Le calcul de la susceptibilité non linéaire SFG/DFG dans le cas résonant avec une transition vibrationnelle (Eq. I.3 et Eq. I.4), couplé à sa sélectivité aux interfaces, justifie l'utilisation de cet outil comme spectroscopie vibrationnelle. En pratique, on enregistre l'intensité SFG mesurée en champ lointain en fonction du nombre d'onde du faisceau infrarouge, que l'on fait varier dans la gamme où se trouvent les modes de vibration à étudier (spectre SFG). Cependant, les contributions résonantes vibrationnelles ne sont pas les seules à générer le signal mesuré. On observe fréquemment un bruit de fond additionnel, qui en général ne varie pas sur un spectre. Pour cette raison, on l'appelle par abus de langage fond non résonant (NR). Il se trouve que ce fond ne peut pas en général être non résonant, puisqu'il ne serait a priori pas mesurable. Le fond NR est plutôt produit par la résonance du faisceau SFG avec des transitions situées dans le domaine visible, liées pour les métaux à des transitions électroniques interbandes ou intrabandes [16], ce qui explique qu'il ne varie pas lorsqu'on balaie l'infrarouge sur une petite zone.

Le fond NR provient d'une source de polarisation du second ordre située à la même interface que le signal moléculaire, il y a donc cohérence entre les deux signaux, qui se somment alors en amplitude et pas en intensité. La modélisation d'un spectre complet nécessite donc l'ajustement (je m'efforcerai d'utiliser ce mot dans le manuscrit à la place de fit) des données par une fonction $\chi^{(2)}$ du type :

$$\chi^{(2)}(\omega_{IR}) = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} = \chi_0 e^{i\Phi} + \sum_{i=1}^N \frac{A_i}{\omega_{IR} - \Omega_i \pm i\Gamma_i} \quad \text{avec} \quad I(\omega_{FG}) \propto |\chi^{(2)}|^2 I(\omega_{vis}) I(\omega_{IR}) \quad (\text{Eq. I.14})$$

où A_i , Ω_i et Γ_i sont l'amplitude, la fréquence de résonance et la largeur à mi-hauteur des N transitions vibrationnelles sondées ; le fond NR est une constante complexe et les signes +/- s'appliquent en SFG et en DFG, respectivement.

La conséquence est une interférence entre la contribution NR et les modes de vibrations, ainsi qu'entre les modes eux-mêmes. Pour un mode de vibration unique, suivant les valeurs de la phase Φ et de l'amplitude relative $A/\chi_0\Gamma$, le profil de la résonance se présentera sous la forme d'un creux, un pic ou un profil de Fano [17] dans le NR. Cette situation complique l'analyse des données, mais au premier abord un ajustement du spectre avec l'Eq. I.14 permet d'extraire les paramètres pertinents. Cependant, A. Le Rille a montré pendant sa thèse [16] qu'il existe déjà à ce stade deux écueils. Premièrement, si l'on considère une seule résonance interférant avec un fond NR déphasé de 90° (270° en DFG) et d'amplitude $2\Gamma\chi_0$, le spectre SFG/DFG est tout simplement plat. Cela se

produit sur notre montage dans le cas de molécules déposées par exemple sur l'or, pour lequel le NR est majoritairement dû aux transitions interbandes dans le vert et le bleu. Deuxièmement, A. Le Rille a montré qu'il existait, pour une résonance interférant avec un fond NR, deux jeux différents de paramètres d'ajustement qui produisent exactement le même spectre, et ne sont donc pas différenciables expérimentalement.

La question que l'on peut donc se poser est la suivante : que se passe-t-il dans le cas d'un nombre quelconque de résonances N , supérieur à 1 ? Y a-t-il toujours deux solutions au problème de l'ajustement ? Une seule ? Ou plus ? Pour répondre à cette question, il est nécessaire d'analyser mathématiquement le problème. On considère donc la fonction d'ajustement

$$\chi^{(2)}(\omega) = \chi_0 + \sum_{i=1}^N \frac{A_i}{\omega - \omega_i} \text{ donnant naissance au spectre SFG } I(\omega) \propto |\chi^{(2)}|^2$$

où la phase du NR a été transférée aux résonances (χ_0 est un réel positif), $\omega_i = \Omega_i \pm i\Gamma_i$ et les amplitudes A_i sont supposées complexes, de phases a priori distinctes. La question se résume donc à trouver combien de jeux de paramètres (χ_0 , ω_i , A_i) construisent exactement le même spectre. La dérivation du résultat est résumée en Annexe 2 et consultable *in extenso* ici [18]. Les principales conclusions sont :

- tous les jeux de paramètres ont les mêmes valeurs de χ_0 et ω_i , ils ne diffèrent que par les A_i en amplitude et en phase;
- dans le cas général (toutes les phases des A_i sont différentes), il y a 2^N jeux de paramètres donnant naissance au même spectre SFG pour χ_0 non nul, et 2^{N-1} pour χ_0 nul;
- les différents jeux de paramètres se trouvent en résolvant un polynôme de degré N (χ_0 non nul) ou $N-1$ (χ_0 nul) à coefficients complexes;
- si on impose que tous les A_i soient en phase, la solution est unique, sauf improbable coïncidence numérique (deux jeux distincts qui auraient néanmoins les mêmes paramètres);
- il existe pour tout N des résonances fantôme, c'est-à-dire des résonances dont l'amplitude n'est pas nulle mais qui n'apparaissent rigoureusement pas dans le spectre du fait d'une interférence particulière avec le NR et les autres résonances;
- les jeux de paramètres équivalents sont différents en SFG et en DFG.

Ces conclusions amènent un certain nombre de commentaires. Tout d'abord, l'ajustement des spectres expérimentaux doit être fait avec prudence pour éviter de choisir un mauvais jeu de paramètres (sans compter les jeux de paramètres non équivalents, produisant des ajustements distincts mais très proches). Dans le cas idéal, il est rationnel de vérifier que les paramètres sont corrects en les analysant à la lumière de la littérature (les phases des différents types de substrats sont en général connues), en s'aidant de données expérimentales connexes (IR, Raman, HREELS) ou de calculs (DFT, post-HF) ou encore en enregistrant plusieurs spectres du même échantillon dans

des conditions légèrement différentes. Il est possible par exemple de varier un paramètre extérieur (température, pression d'un gaz en catalyse, potentiel électrochimique, polarisation des faisceaux), d'enregistrer successivement la SFG et la DFG (qui n'ont en principe qu'un seul jeu de paramètres compatibles entre elles [16]), d'utiliser des méthodes sensibles à la phase [19], ou de choisir d'analyser les données par la méthode du maximum d'entropie [20,21] même si, dans ce cas également, il reste une phase indéterminée, ce qui peut fausser les interprétations [22].

Je choisis de m'attarder un peu sur la complémentarité entre SFG et DFG, qui constitue une des spécialités de l'équipe. Comme illustré ci-dessus, et évident en regardant les dénominateurs de Eq. I.3 et Eq. I.4, la forme de la résonance lorentzienne diffère radicalement entre les deux spectroscopies, entraînant des comportements d'interférence très différents, ce qui rend ces deux spectroscopies vraiment complémentaires pour l'analyse des données (nous retrouverons ce point dans la partie IV.1). A ce stade, la Figure I.4 [23] illustre cette complémentarité sur le cas (peu courant) de l'orientation (210) d'un monocristal d'or en présence d'une solution d'ions CN^- sous contrôle de potentiel électrochimique. Les structures sont dues à l'interférence entre la résonance du mode d'élongation CN avec le fort signal non résonant de l'or. Ces données illustrent la grande richesse de la collaboration décennale entre notre équipe et celle de Benedetto Bozzini, de l'Université de Lecce.

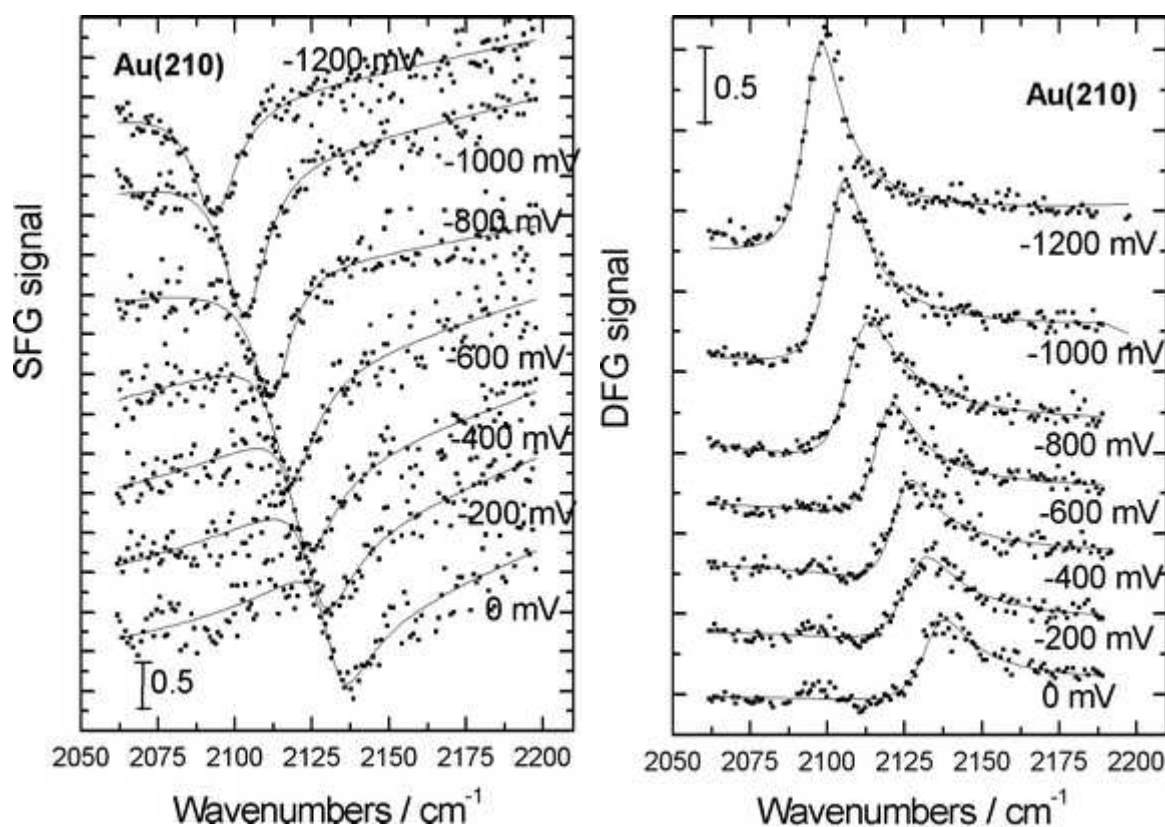


Figure I.4: Spectres SFG et DFG enregistrés successivement in situ sur une interface Au(210)/KCN 25mM/NaClO₄ 0,1M sous contrôle électrochimique. Potentiel exprimé par rapport à Ag/AgCl.

En ce qui concerne l'hypothèse d'amplitudes A_i de phases différentes, il est possible d'argumenter que, dans le cas de l'oscillateur harmonique pour les vibrations, toutes les amplitudes

sont en phase, ce qui implique une solution unique. Cette remarque est pertinente, cependant il existe un certain nombre de cas où elle n'est plus valable. On peut lister toutes les expériences non conventionnelles où interviennent des facteurs d'amplification résonants, qui peuvent différer d'une résonance à l'autre : double résonance (voir III.3), couplage à un plasmon de surface localisé ou délocalisé (IV.1 et IV.2), géométrie de réflexion totale (ATR), fort transfert de charge d'un substrat vers un adsorbat. De façon plus simple, si l'on considère une molécule adsorbée sur un métal possédant deux modes de vibration de symétries et d'orientations différentes, chaque mode peut correspondre à deux composantes différentes de la susceptibilité non linéaire. Dans ce cas, chaque mode est pondéré par des facteurs de Fresnel différents, chaque facteur faisant intervenir la constante diélectrique du métal, possédant une grande partie imaginaire. Les facteurs de Fresnel ont donc des phases différentes, par conséquent il en est de même pour les amplitudes des deux modes. Enfin, la littérature n'est pas avare d'exemples où il n'est tout simplement pas possible de réaliser un ajustement correct des données sans imposer des phases différentes aux résonances [24], parfois même discrètement ou sans le mentionner, sans qu'une raison théorique soit avancée pour l'expliquer. De plus, même dans l'hypothèse où toutes les résonances sont en phase, il peut être intéressant de commencer par ajuster les courbes avec des phases différentes, puis de sélectionner certains jeux de paramètres parmi les 2^N comme points de départ de différents ajustements avec phases égales. Cela permet d'explorer une grande partie de l'espace des phases, et de trouver plusieurs jeux de paramètres non équivalents mais générant des spectres proches, à charge pour l'expérimentateur de sélectionner le bon par la suite.

Enfin, l'existence de résonances fantômes pose question. Cette notion généralise l'exemple à une résonance décrit page 22 (spectre plat). Cela signifie que, pour un spectre expérimental présentant à l'œil N résonances, il est possible de trouver des ajustements en ajoutant autant de résonances que l'on veut, d'amplitudes non nulles, mais invisibles sur le spectre. Inversement, il est possible de ne pas prendre en compte une résonance bien présente parce qu'elle n'apparaît pas sur le spectre.

1.2 SFG/DFG conventionnelle: électrochimie

Après avoir fait le tour des principales propriétés des spectroscopies SFG/DFG, depuis le cadre théorique jusqu'à l'analyse des données en passant par les montages expérimentaux, il est temps de présenter les résultats marquants obtenus par SFG conventionnelle. Il est à noter que ce type de SFG/DFG était le seul réalisé au laboratoire à mon arrivée (et qu'il représente encore la quasi-totalité des demandes d'utilisateurs extérieurs), alors que le travail de l'équipe se tourne maintenant de plus en plus vers des expériences de SFG/DFG non conventionnelle, présentées dans les chapitres suivants. En ce qui concerne les autres laboratoires travaillant autour des mêmes outils, il est à noter que la SFG/DFG conventionnelle, en particulier sur source femtoseconde, tend à

devenir un outil d'analyse de laboratoire assez courant, au même titre que les spectroscopies linéaires, par exemple.

Historiquement, la SFG/DFG a décollé au laboratoire LURE lorsqu'elle est devenue, sous l'impulsion d'A. Tadjeddine, un outil de choix dans l'analyse in situ des processus fondamentaux de l'électrochimie interfaciale. Les principaux résultats présentés ici sont issus du travail remarquable de deux doctorants : Franck Vidal (soutenance en 2003) et Janaina Fernandes Gomes (soutenance en 2007, en cotutelle avec l'Université de São Paulo, Brésil), que j'ai eu l'honneur de participer à encadrer durant leur thèse. Les deux thèses ont porté sur les processus fondamentaux à l'interface entre platine monocristallin et solution aqueuse lors de l'électro-oxydation d'alcools, plus précisément méthanol et éthanol.

I.2.1 Spécificités de la SFG et DFG en milieu électrochimique

Étudier l'interface électrochimique en SFG/DFG pose un certain nombre de problèmes expérimentaux, puisqu'il s'agit de coupler deux techniques aux exigences assez différentes. Le montage électrochimique classique à trois électrode (travail, référence, contre-électrode) impose que l'électrode de travail (dans notre cas un disque de platine monocristallin) soit sous contrôle de potentiel, baignant dans la solution d'électrolyte (où bulle de l'argon ou de l'azote pour éliminer l'oxygène dissous) dans laquelle est immergée la contre-électrode, de grande surface pour assurer la circulation des électrons. L'ensemble doit être en contact de potentiel avec l'électrode de référence, tout en minimisant au maximum le transfert de courant. L'équipe utilise pour cela un pont salin et un robinet triple, même si des utilisateurs du montage ont conçu des cellules électrochimiques plus avancées pour lesquelles l'électrode de référence baigne directement dans la solution. Un potentiostat fixe à volonté le potentiel entre électrodes de travail et de référence, tout en fournissant (et mesurant) le courant nécessaire à sa stabilité. De son côté, la SFG/DFG nécessite une surface de travail verticale, et les trois faisceaux lumineux doivent pouvoir entrer et sortir de la cellule. Celle-ci doit être mobile et orientable pour superposer les faisceaux incidents et assurer une détection optimale en réflexion. Pour répondre à tous ces problèmes, plusieurs générations de cellules spectro-électrochimiques ont vu le jour. Un exemple, conçu et réalisé par O. Pluchery pendant sa thèse, est présenté sur la Figure I.5. On résout les difficultés précédentes d'une part en fermant la cellule par un prisme (en CaF_2 ou plus rarement en BaF_2) sur lequel l'électrode vient plaquer, ce qui permet de réduire à quelques microns l'épaisseur d'électrolyte traversée par la lumière et minimiser l'absorption, de l'infrarouge principalement. D'autre part, l'électrode de travail est maintenue verticale par aspiration à l'arrière, par où s'effectue également le contact électrique. Enfin, l'ensemble est monté sur platines de translations et support optique orientable.

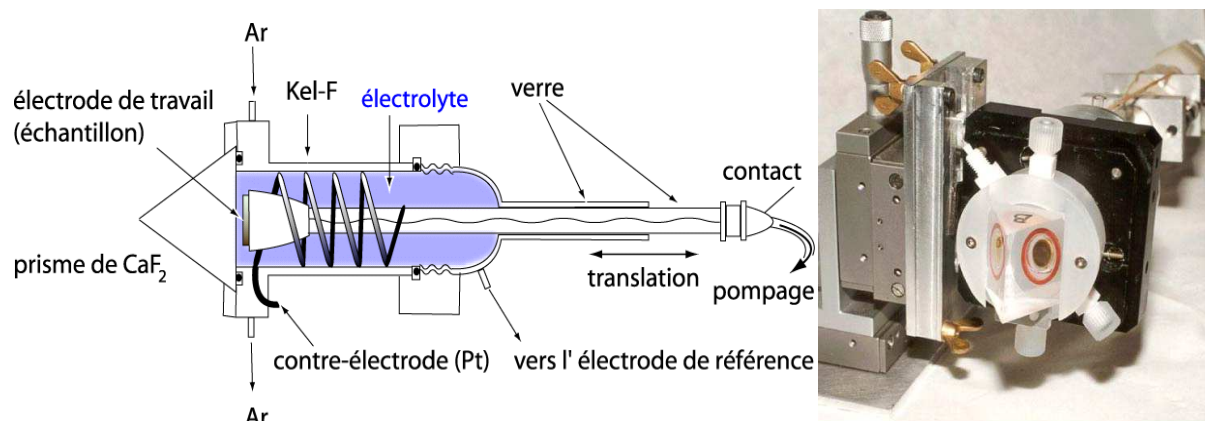


Figure 1.5: Schéma et photographie d'une cellule spectro-électrochimique. Le prisme doit être transparent à tous les faisceaux utilisés en SFG et DFG.

Le potentiel électrochimique constitue le paramètre que l'on fait varier tout en enregistrant la réponse vibrationnelle de l'interface, afin de déterminer quelles sont les espèces adsorbées en surface, leurs sites et géométries d'adsorption, et leurs éventuelles réactions chimiques.

I.2.2 Adsorption du CO sur Pt(110)

L'électro-oxydation des alcools (sujet porteur d'applications aux piles à combustible) catalysée par le platine conduit après réaction complète au dégagement de CO_2 . Cependant, la filière majoritaire, du moins pour le méthanol, comprend comme intermédiaire réactionnel le monoxyde de carbone, qui a la particularité d'empoisonner la surface du catalyseur et de bloquer ainsi la réaction. L'adsorption du CO à la surface du platine en fonction du potentiel (plus précisément les conditions, sites et géométries d'absorption, la compétition avec d'autres intermédiaires réactionnels, le rôle de l'eau et des espèces oxydantes) est donc un élément clé de la compréhension des mécanismes chimiques de cette réaction catalysée. C'est l'angle d'attaque choisi dans l'équipe. Il est à noter que d'autres équipes ont réussi à étudier d'autres intermédiaires de réaction, ce qui est plus difficile en raison de leur plus faible stabilité en surface [25]. Je me contenterai de présenter ici les principaux résultats obtenus dans leurs grandes lignes, le lecteur est invité à se reporter aux thèses mentionnée et aux publications de l'équipe sur le sujet.

Avant de s'attaquer à l'électro-oxydation elle-même, il est intéressant d'étudier les propriétés d'une monocouche quasi-saturée de CO adsorbée sur le platine (via une solution saturée en CO dissous). Le choix s'est porté sur le Pt(110), qui a l'avantage de présenter un site d'adsorption apical ultra-majoritaire, contrairement aux orientations (100) et surtout (111), pour lesquelles il cohabite avec des sites pontés et triplement coordonnés. En revanche, la surface Pt(110) peut se trouver sous une forme reconstruite (1x2), thermodynamiquement plus stable, ou non reconstruite (1x1) suivant la méthode de préparation. On pourra se reporter à la thèse de Franck Vidal [26] ou aux parties I.2.3 et I.2.4 pour plus de détails.

Si l'on veut accéder aux propriétés de la couche de CO en fonction du potentiel, il est intéressant de pouvoir faire varier celui-ci sur une large gamme. La solution aqueuse n'est pas

satisfaisante puisqu'elle ne permet qu'une fenêtre inférieure à 1V entre le dégagement d'hydrogène en réduction et l'oxydation du CO. On lui préfère donc une solution non aqueuse de perchlorate de tétrabutyl ammonium dans l'acétonitrile. Dans ces conditions, la fenêtre est de 2,7V.

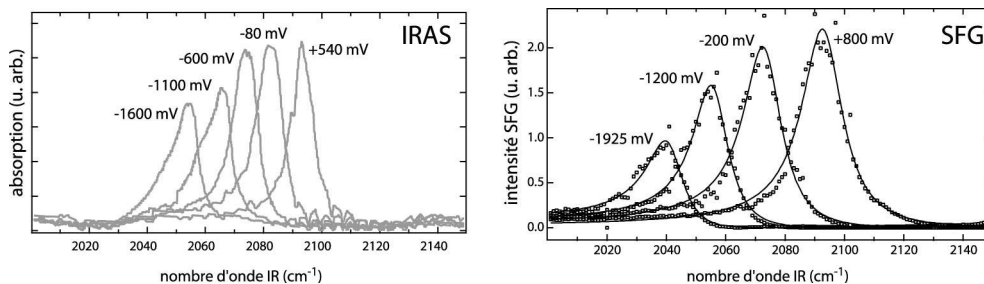


Figure I.6: Spectres d'absorption IR et SFG de l'interface Pt(110)-CO saturée, en fonction du potentiel de l'électrode exprimé par rapport à Ag/AgCl.

La Figure I.6 montre différents spectres infrarouge et SFG en fonction du potentiel, qui présentent une vibration unique du CO en site apical. La variation de la fréquence de vibration en fonction du potentiel est tout d'abord due à l'effet du champ statique (effet Stark). Celui-ci est moins fort que dans l'eau, principalement en raison de la grande taille du cation tétrabutyl ammonium qui augmente l'épaisseur de la couche moléculaire supportant le gradient de potentiel au sein de la solution. Le gradient étant plus faible, l'effet Stark est moins prononcé (Figure I.7). L'autre quantité qui renseigne sur la structure de la monocouche est l'intégrale du pic, proportionnelle au carré de la densité surfacique d'adsorbats. On observe sur la Figure I.7 un comportement linéaire pour un potentiel inférieur au début de l'oxydation du CO. Il est intéressant de comparer ces données à celles issues de la spectroscopie infrarouge (Figure I.6 et Figure I.7). On peut constater que, si l'effet Stark est identique, la variation de l'aire intégrée y diffère de façon marquée dans le régime linéaire. Il est donc nécessaire d'expliquer cet effet.

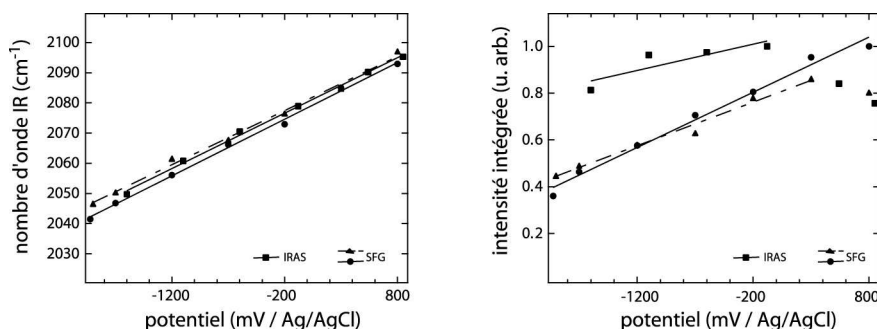


Figure I.7: Évolution comparée des paramètres de la résonance de CO sur Pt(110) en fonction du potentiel, obtenus en absorption infrarouge et en SFG, comme illustré sur la Figure I.6.

La raison en est que le couplage dipôle-dipôle a été négligé jusqu'ici. Ce couplage prend en compte le champ local ressenti par une molécule de CO, qui est influencé par la présence de toutes les autres molécules autour d'elles. La molécule de CO étant très polarisable, sous l'effet des champs électriques externes (liés aux ondes lumineuses), elle se polarise, créant une assemblée de dipôles qui génèrent chacun à leur tour un champ local. La somme de tous ces champs locaux et des champs excitateurs en un point constitue le champ effectif que ressent la molécule. Pour une couche

compacte, cet effet doit être pris en compte, d'autant qu'il varie avec le potentiel.

Le modèle simple de calcul du couplage dipôle-dipôle a été introduit par Persson et Ryberg [27]. L'extension à la SFG provient de [28]. Brièvement, le dipôle induit par l'interaction entre une molécule donnée et la lumière est proportionnel au champ électrique local, lui-même composé du champ extérieur et du dipôle induit. Soit, pour la molécule i :

$p_i = \alpha \left(E - \sum_{j \neq i} U_{ij} p_j \right)$ où U_{ij} est le facteur standard exprimant l'amplitude du champ électrique au point $\vec{r}_i$ créé par le dipôle au point $\vec{r}_j$. U_{ij} comprend également des dipôles image, créés dans le métal sous l'effet miroir des dipôles extérieurs. Les dipôles étant tout identiques, on a finalement, en

$$\text{notant } \tilde{U} = \sum_{i \neq j} U_{ij} : p = \frac{\alpha}{1 + \alpha \tilde{U}} E .$$

Le facteur $\tilde{U}$ dépend de l'inclinaison des molécules (angle θ) et se calcule explicitement si l'on connaît la distribution des sites moléculaires sur la surface, les distances intermoléculaires et la distance du plan des dipôles images [29]. On a alors, pour l'aire intégrée des pics en absorption infrarouge et en SFG :

$$A_{IR} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2 f(\theta) \text{ et } A_{SFG} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 f(\theta)^3, \text{ avec } f(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{[1 + \alpha_e \tilde{U}(\theta)]^2}$$

et pour le décalage expérimental en fréquence par rapport à une molécule unique :

$$\omega_{\text{exp}} = \omega_{CO} \sqrt{1 + \frac{\alpha_v \tilde{U}}{1 + \alpha_e \tilde{U}}} .$$

Dans ces expressions, on a séparé la polarisabilité du nuage électronique (α_e) de la polarisabilité

vibrationnelle $\alpha_v = \frac{1}{\omega_{CO}^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2$, qui donne naissance aux pics des spectres.

Les comportements des aires intégrées et de la variation de la fréquence de résonance en fonction du potentiel peuvent donc s'expliquer par une dépendance en potentiel de différents facteurs : l'angle des molécules θ , les polarisabilités électroniques et vibrationnelles, la position du plan des dipôles images, l'activité Raman. Le calcul de la variation de $f(\theta)$, qui varie peu pour des angles faibles, montre que ce paramètre ne peut expliquer les effets observés. En revanche, une modification combinée des deux polarisabilités, α_e dépendant de la densité d'états au niveau de Fermi, tout comme α_v par couplage électron-phonon [30], permet d'expliquer l'ensemble des phénomènes observés (avec $\tilde{U}$ constant). Cependant, cela impose de faire l'hypothèse d'une variation forte de la polarisabilité électronique avec le potentiel (de plus de 20% sur la gamme de potentiel sondée). Il n'est donc pas à exclure que ces effets se combinent avec une modification de la distribution spatiale des dipôles image (un tel effet a été mis en évidence à l'interface Pt/CN [31]) et de l'activité Raman (par résonance avec un état de surface du platine [32]) en fonction du

potentiel.

I.2.3 Électro-oxydation du méthanol sur monocristaux de platine

I.2.3.1 Interface méthanol/Pt(110) ordonné

D'une manière générale dans toute la fin de ce chapitre, les monocristaux ont été préparés par flammage à haute température, ce qui induit une reconstruction de la surface vers la structure de moindre énergie : pour le Pt(110), c'est la surface (1x2). La reconstruction peut rester stable ou être levée par contact avec l'oxygène (par exemple si on refroidit l'électrode à l'air) ou par interaction ultérieure avec des espèces adsorbées oxydantes. Après refroidissement, l'électrode est protégée de l'air par une goutte d'eau de haute pureté (résistivité 18MΩ.cm) et désaérée puis introduite dans la cellule à potentiel cathodique. La surface est alors couverte d'hydrogène adsorbé et, suivant la concentration en alcool, de CO, les deux molécules étant en compétition pour les sites d'adsorption. Le potentiel est maintenu inférieur à celui de la désorption d'hydrogène, puis augmenté progressivement ce qui induit successivement l'adsorption du CO, son oxydation puis l'oxydation directe du méthanol en solution. Deux méthodes sont alors possibles : effectuer un ou plusieurs cycles de potentiel (adsorption puis oxydation du CO), ce qui élimine toute présence d'hydrogène en surface avant d'analyser le système par SFG, ou étudier directement le premier cycle d'oxydation (et donc observer la désorption de l'hydrogène). Il est à noter que la section efficace SFG de la liaison Pt-H est faible et située dans la même zone spectrale que le CO en site apical, ce qui explique qu'elle ne soit pas observée dans les spectres en milieu méthanol. Dans tous les cas, les spectres sont enregistrés à potentiel croissant. Les expériences sur le Pt(110) ont été menées après cyclage de potentiel.

Dans la continuité de l'étude précédente, l'électro-oxydation du méthanol sur Pt(110) illustre la grande complexité des surfaces en milieu électrochimique. Nous avons mis en évidence deux types de comportements suivant la préparation de l'électrode. Après le flammage, l'électrode peut être refroidie à l'air (donc en présence d'oxygène) ou sous flux d'argon. La littérature montre que le refroidissement sous argon produit une surface très ordonnée, reconstruite (1x2) et stable en milieu acide [33]. Le refroidissement à l'air produit une surface désordonnée (présence de défauts), les domaines restant ordonnés étant sans doute non reconstruits.

Pour la surface ordonnée, en présence d'une solution 0,1M de méthanol et 0,1M d'acide sulfurique, les spectres SFG (Figure I.8) montrent sans ambiguïté l'absence de défauts et de CO adsorbé en site ponté (fréquence de vibration vers 1800cm⁻¹). En effet, seul le pic du CO apical apparaît à tous les potentiels.

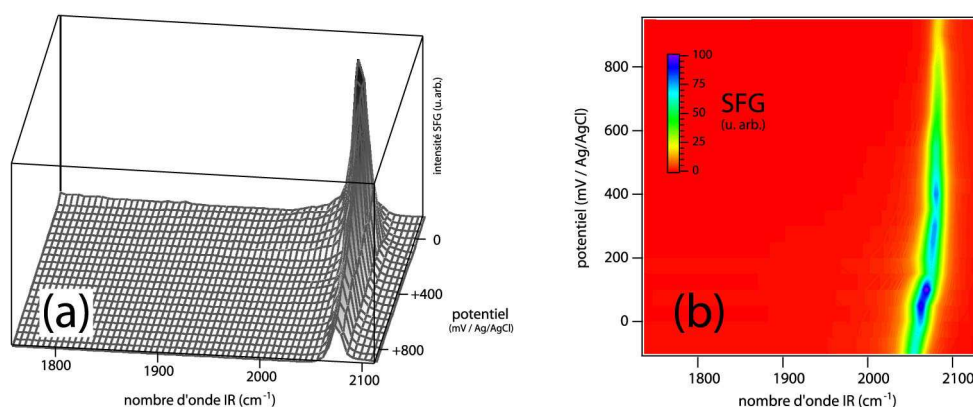


Figure I.8: Évolution des spectres SFG de l'interface Pt(110)/méthanol 0,1M/H₂SO₄ 0,1M en fonction du potentiel exprimé par rapport à Ag/AgCl.

L'analyse des variations des paramètres des spectres (Figure I.9) ω_{CO} , Γ_{CO} , χ_0 (noté ici χ_{elec}) et ϕ (noté ici ξ), obtenus par ajustement selon l'Eq. I.14, en fonction du potentiel, permet de déterminer un scénario pour le processus d'oxydation du CO.

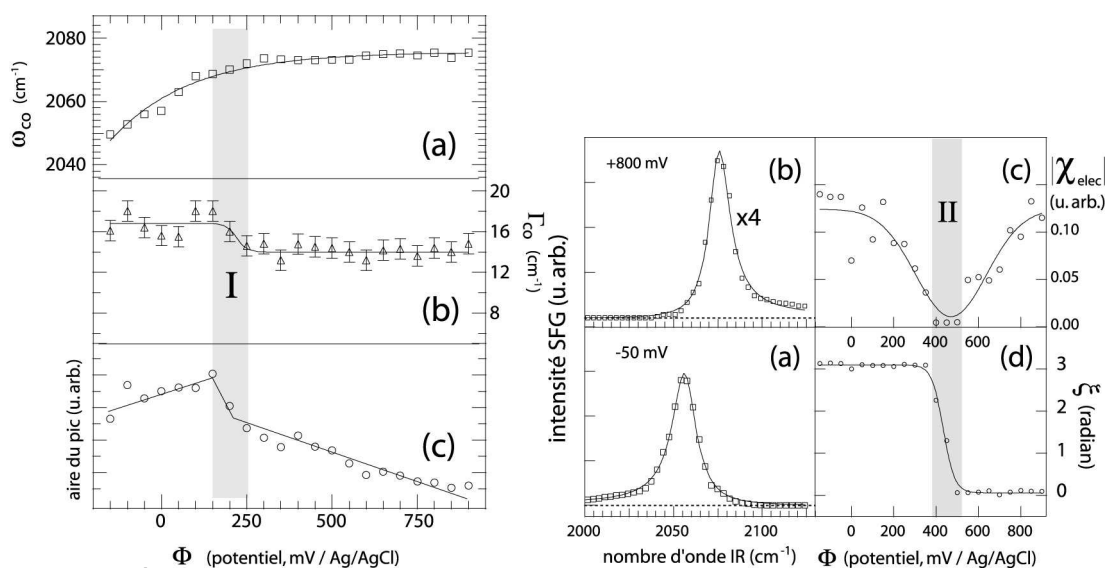


Figure I.9: Évolution des paramètres d'ajustement de la vibration CO (à gauche) et du fond NR (à droite) des spectres de la Figure I.8 en fonction du potentiel

La variation du fond non résonant, même s'il reste faible sur les spectres, révèle le changement de signe de la charge de surface. En effet, on constate que le terme NR est réel négatif à bas potentiel, s'annule vers 450mV (zone II) et devient réel positif à haut potentiel. La réponse non résonante est dans cette configuration directement liée à l'adsorption du CO en surface du platine. Comme nous sommes loin des transitions interbandes du platine, il est normal que cette réponse soit réelle. Il a été montré que la réponse dans ce cas dépend linéairement du champ statique interfacial, et donc de la densité surfacique de charge [26]. La zone II correspond au passage d'une surface chargée négativement à une surface chargée positivement. Le voltamogramme (courbe d'intensité de courant interfacial en fonction du potentiel appliqué) associé montre que cela correspond au

début de la vague d'oxydation du méthanol de la solution. D'autre part, il existe une autre zone de potentiel où l'on observe une transition (notée I), cette fois sur les paramètres vibrationnels. Dans cette zone, située vers 200mV, l'aire du pic subit un brusque changement de régime et la largeur de la résonance diminue. Il se produit donc un changement structural de la couche de CO en surface. Ce changement est corrélé à un très léger courant d'oxydation dans le voltamogramme, peu avant le courant d'oxydation du méthanol. La corrélation des deux effets précédents montre qu'il y a une oxydation partielle de la couche de CO adsorbé, qui se traduit par une diminution du nombre de molécules adsorbées mais une augmentation de l'ordre dans la couche de CO. La variation de la fréquence de résonance est complexe car elle dépend à la fois du potentiel et du taux de recouvrement θ . Cependant, la forte montée à faible potentiel ne peut être expliquée par l'effet Stark seul mais également par une augmentation de θ .

Le scénario proposé est donc le suivant : à faible potentiel, il se forme des îlots de CO de plus en plus denses lorsque le potentiel augmente. La zone I, qui correspondrait à l'oxydation de la couche de CO si la surface de Pt(110) était désordonnée (voir ci-dessous), voit effectivement l'oxydation du CO adsorbé sur les défauts de la surface. Cependant, la majorité des molécules de CO se trouvent alors dans des îlots denses et ordonnés, elles restent à ce stade imperméables à l'oxydation (ce qui explique la diminution globale de Γ dans cette zone de potentiel). L'oxydation repose sur la possibilité d'adsorber au voisinage de la molécule de CO un intermédiaire donneur d'oxygène (par exemple OH), elle n'est donc pas facilitée dans une couche dense et se produit uniquement en périphérie, où elle entre de surcroît en compétition avec l'adsorption d'autres espèces en solution. Cela explique la stabilité de la couche de CO au-delà de la zone I. Lorsque le potentiel augmente jusqu'à la zone II, la charge de surface change de signe. Cela favorise alors l'adsorption des espèces oxydantes et conduit à l'oxydation effective des zones denses, de la périphérie vers le centre.

1.2.3.2 Interface méthanol/Pt(110) désordonné

Après un refroidissement à l'air, on observe des comportements différents de ce qui précède. Les spectres SFG (Figure I.10) se caractérisent par la coexistence de deux bandes de vibration distinctes A et B, dont l'amplitude relative dépend de la concentration. A faible concentration en méthanol (0,01M), les deux pics sont visibles sur les spectres. A plus forte concentration (0,1M), la bande A est presque invisible. Cette dernière est associée à l'adsorption de CO sur les défauts de la surface, alors que la bande B est attribuée au CO adsorbé sur les terrasses ordonnées de la surface. En effet, le recouvrement de l'orbitale antiliante $2\pi^*$ du CO avec les orbitales d du platine, responsable de la rétrodonation électronique du métal vers la molécule et donc de l'affaiblissement de la liaison CO, est plus efficace pour une molécule adsorbée en configuration inclinée, sur une marche par exemple. Cela explique que la fréquence de vibration du CO adsorbé sur les défauts soit

inférieure à celle du CO adsorbé en site strictement apical. De plus, la contribution A est plus large que B, et de profil plus gaussien que lorentzien. Cela traduit l'existence d'une multitude de sites de coordination et de géométries légèrement différentes, qui contribuent à cet élargissement inhomogène.

On peut déjà déduire des mesures à faible concentration que l'adsorption du CO commence par les sites de défauts avant de générer des zones plus denses. Cependant, la fréquence de vibration des zones denses est plus faible que dans le cas ordonné (l'effet est plus évident à faible concentration), ce qui montre que le taux de recouvrement y est moins grand. L'oxydation du CO adsorbé sur les défauts commence dans la même zone de potentiel que pour une surface ordonnée, mais cette fois-ci, elle s'accompagne rapidement de l'oxydation totale. En effet, le signal de la bande B disparaît à potentiel assez faible par rapport à la Figure I.8, et correspond au début du pic d'oxydation sur le voltamogramme. Contrairement au cas précédent, les zones ne sont pas assez denses pour empêcher l'adsorption d'espèces oxydantes en leur sein, elles ne restent donc pas stables au-delà de 300mV.

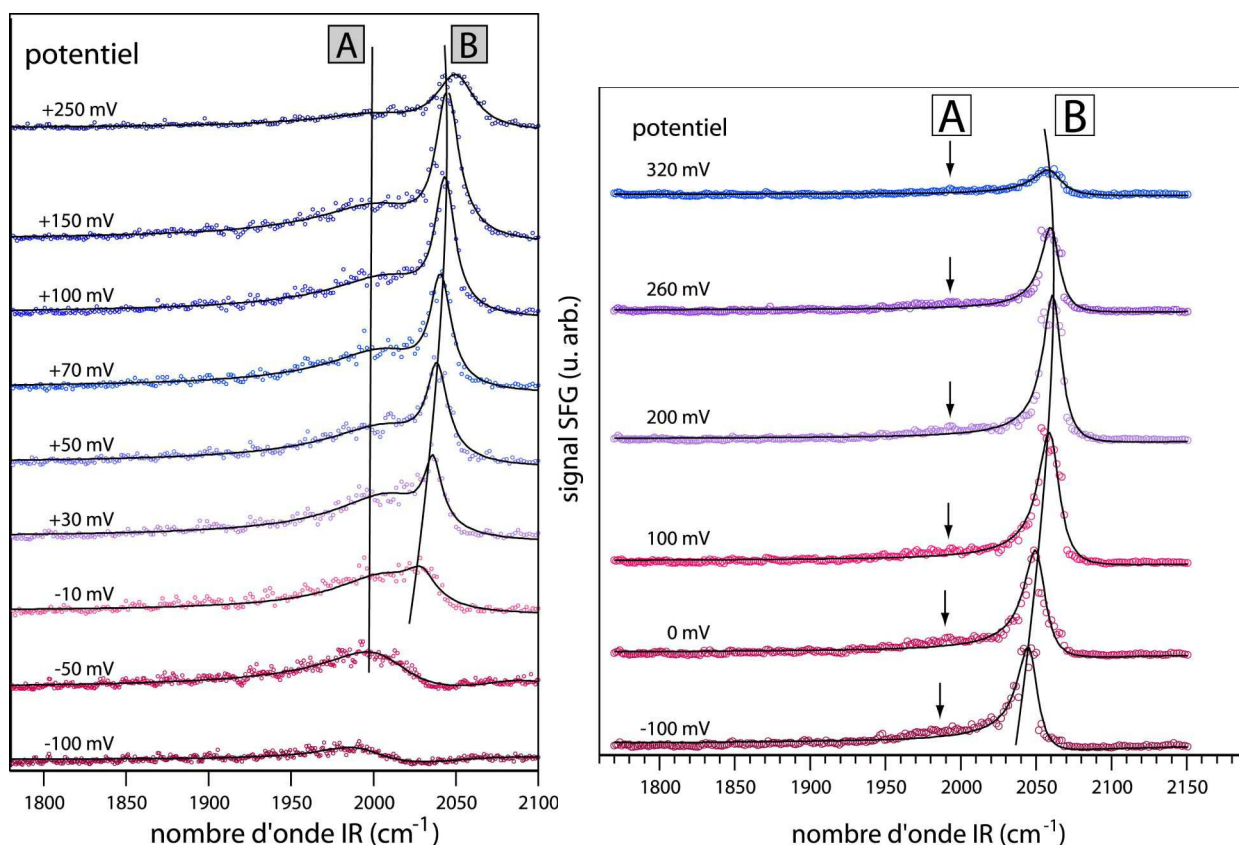


Figure I.10: Spectres SFG de l'interface Pt(110)/méthanol/H₂SO₄ 0,1M. Concentration en méthanol : 0,01M (gauche) et 0,1M (droite). Potentiels exprimés par rapport à Ag/AgCl.

Le scénario en fonction du potentiel est donc cohérent pour cette orientation du platine : adsorption dissociative de CO, tout d'abord sur les défauts, puis en îlots ordonnés (de plus en plus denses à mesure que la concentration croît et que la surface est ordonnée). Puis l'oxydation du CO commence, tout d'abord sur les défauts puis dans les zones ordonnées. L'oxydation des ces zones est

possible à potentiel assez bas lorsque celles-ci sont peu denses (cas de la surface désordonnée) car cela permet la coadsorption d'espèces oxydantes. En revanche, si la surface est très ordonnée et donc les zones très denses, l'accessibilité des oxydants locaux est limitée à la périphérie des îlots, qui restent stables. L'oxydation ne peut alors se produire que lorsque la charge surfacique change de signe, ce qui rend favorable l'adsorption des molécules oxydantes et entraîne la disparition progressive des îlots denses. L'empoisonnement par le CO est alors levé et le méthanol oxydé directement depuis la solution.

1.2.3.3 Interface méthanol/Pt(100) : potentiels avant oxydation

On considère ici l'interface lors du premier cycle de potentiel, c'est-à-dire initialement en présence d'hydrogène adsorbé. Le cas du Pt(100) est compliqué par le fait qu'on ne peut plus négliger la contribution du CO adsorbé en site ponté. On peut donc s'attendre à observer potentiellement trois fréquences de résonance différentes pour le CO adsorbé, correspondant aux trois types de sites d'adsorption (apical, apical sur défaut et ponté). En fait, la situation est bien plus complexe pour deux raisons. Tout d'abord, il a été montré que l'adsorption de CO sur Pt(100) peut induire une restructuration à l'échelle nanométrique de la surface, caractérisée par la formation de mesas de l'ordre de 2 à 5 nm de diamètre [34]. De plus, il apparaît que l'hydrogène adsorbé joue un rôle bien plus important que dans le cas du Pt(110).

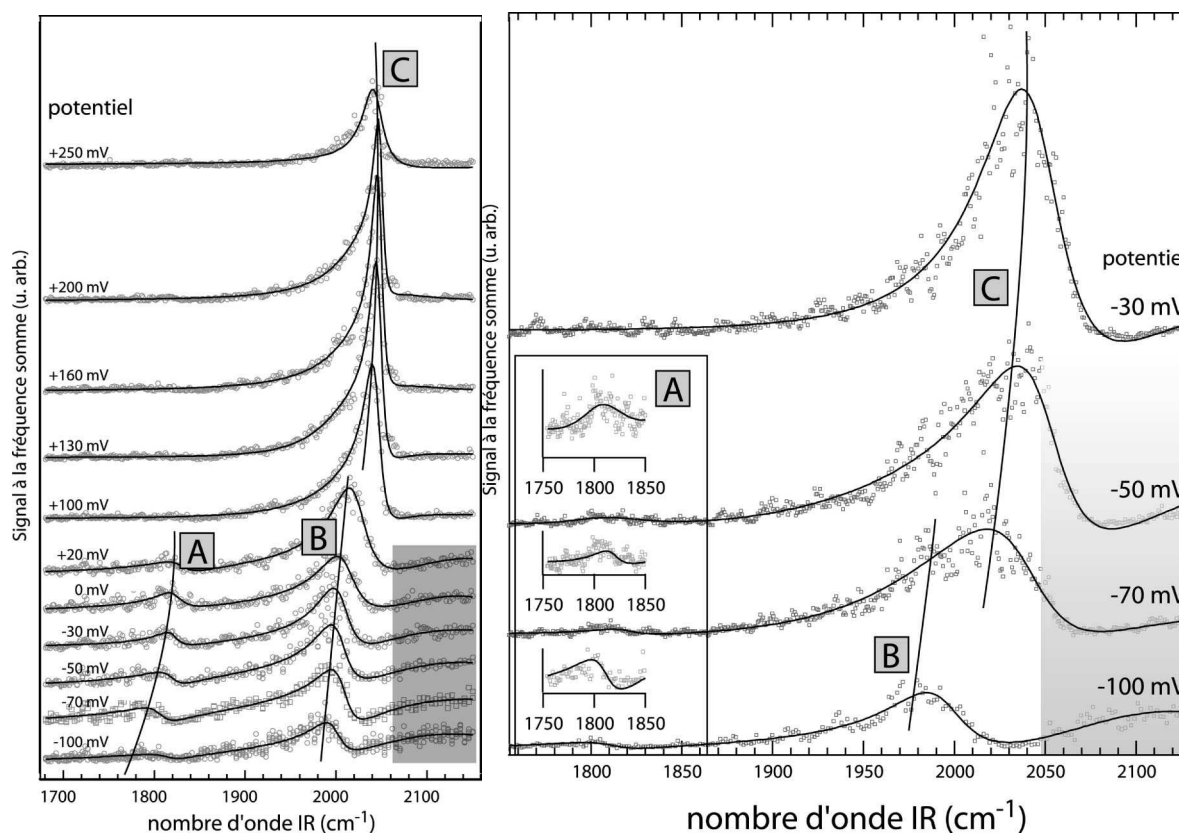


Figure I.11: Spectres SFG de l'interface Pt(100) refroidie à l'air en milieu H_2SO_4 0,1M et méthanol, de concentration 0,01M (gauche) et 0,1M (droite) en fonction du potentiel exprimé par rapport à Ag/AgCl.

La Figure I.11 illustre la complexité de cette interface. Les données présentées ici sont

obtenues pour une électrode refroidie à l'air. Le potentiel est maintenu dans la gamme précédant l'oxydation du CO adsorbé (qui se produit à partir de 300mV). La transition observée entre deux régimes, vers 50mV à faible concentration et -50mV à plus forte concentration, se traduit par un net pic d'oxydation sur le voltamogramme de cette interface, attribué à la désorption de l'hydrogène [35]. La différence entre les potentiels aux deux concentrations n'est due qu'à des effets cinétiques. Les pics A, B et C sont attribués au CO adsorbé respectivement en site ponté, en site apical peu dense (molécules isolées) et en site apical sur terrasse. La transition se traduit donc par une disparition du CO adsorbé sur sites ponté et apical, remplacé par des sites de terrasses. De plus, le signal à haute fréquence (zone grisée) disparaît également. Son origine est sujette à caution, mais il semble lié à un état de surface du platine en présence d'hydrogène.

La transition de phase est donc liée à la désorption de l'hydrogène. Au-dessous de 50mV, l'hydrogène bloque, ou du moins ralentit fortement, l'adsorption du CO. Celle-ci se produit de façon lente, en particulier pour les sites apicaux dont la fréquence indique des molécules quasiment isolées. Pour une concentration plus forte, l'adsorption apicale est plus rapide et les sites pontés quasiment absents. Après la transition, on retrouve une adsorption en terrasse, même si la forte asymétrie du pic correspondant traduit une influence de la structuration à l'échelle nanométrique telle qu'elle ne peut s'expliquer uniquement par un élargissement inhomogène.

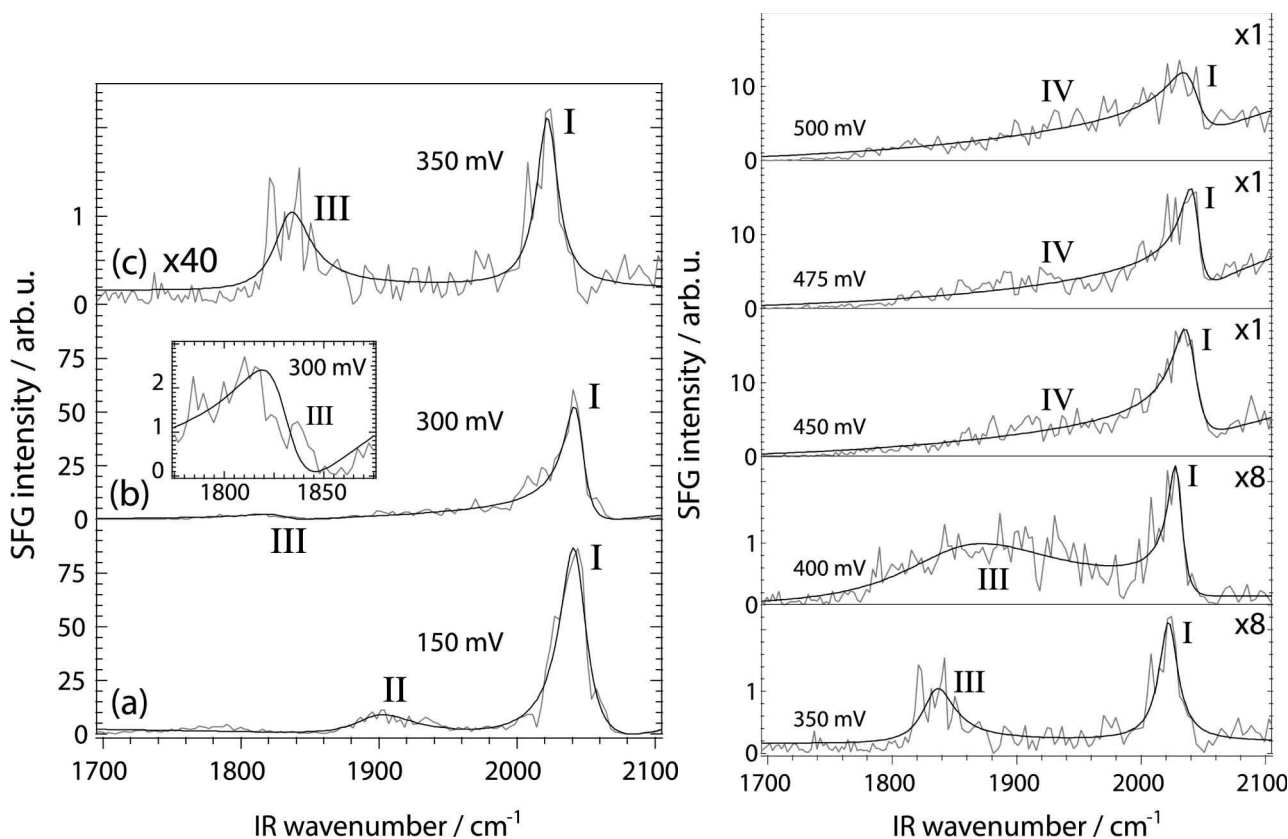


Figure I.12: Spectres SFG de l'interface Pt(100) refroidie à l'air en milieu H_2SO_4 0,1M et méthanol 0,1M. Figure I.13: Idem Figure I.12. Les spectres à 350mV et 400mV sont agrandis huit fois.

Pour une surface ordonnée (Figure I.12(a)), le comportement suivant la désorption de l'hydrogène est différent. La structuration de surface privilégie l'adsorption en site ponté

asymétrique (pic II) par rapport au site symétrique (pic III). En revanche, on retrouve un unique site apical sur terrasse dense (pic I). Contrairement au cas désordonné, on observe donc une persistance des sites pontés même en l'absence d'hydrogène.

1.2.3.4 Interface méthanol/Pt(100) : potentiels d'oxydation

Pour étudier la zone de l'oxydation du CO (à partir de 300mV), il n'est pas nécessaire de se limiter au premier cycle de potentiel. On s'intéresse à la surface refroidie sous argon. Les Figure I.12(b), (c) et I.13 illustrent le comportement de la surface du platine dans cette zone de potentiel. A 300mV, l'intensité des pics commence à chuter, traduisant le début de l'oxydation du CO adsorbé. Entre 300 et 400mV, les intensités tombent presque à zéro alors que les pics s'élargissent considérablement. L'oxydation provoque la libération d'un grand nombre de sites d'adsorption, entraînant une forte mobilité des molécules restant en surface et une multiplication des sites d'adsorption non équivalents, intermédiaires entre pontés et apicaux. A partir de 450mV, les sites pontés disparaissent alors que l'intensité des sites apicaux augmente de façon surprenante, accompagnée d'un décalage vers le bleu, ce qui traduit une densification des molécules adsorbées par couplage dipôle-dipôle. On peut donc postuler une étape transitoire de conversion des sites pontés vers les sites apicaux. L'origine de la pente apparaissant à 450mV n'est pas certaine, mais des calculs théoriques ont prédit l'existence d'un état électronique inoccupé dans l'interface Pt-OH, situé entre 2,5 et 3eV au-dessus du niveau de Fermi. Il est possible que ce niveau soit à l'origine du signal ci-dessus, qui traduirait alors l'adsorption d'OH en surface, nécessaire au processus d'oxydation. Son apparition concomitante de la conversion des sites, ainsi que sa persistance au-delà de 500mV et de la disparition des signaux du CO en surface (oxydation directe du méthanol) soutiennent cette explication.

1.2.4 Électro-oxydation de l'éthanol sur monocristal de platine

Pour une application dans une pile à combustible (par exemple), il est clair que l'éthanol présente des avantages par rapport au méthanol, notamment en termes de toxicité et de production de masse. Cependant, la chimie d'oxydation de l'éthanol est bien plus complexe que celle du méthanol (les intermédiaires réactionnels possibles sont illustrés sur la Figure I.14, de même que les trois produits finaux), ce qui explique que les études fondamentales se soient d'abord focalisées sur ce dernier.

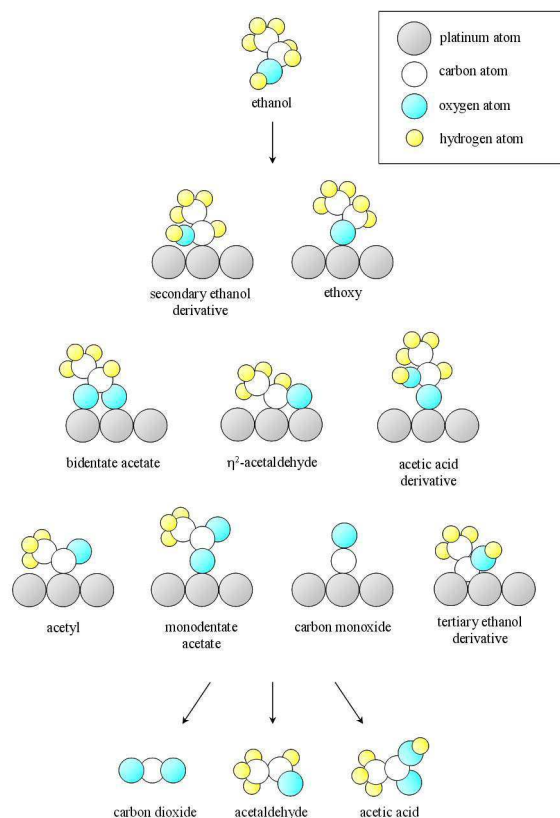


Figure I.14: Intermédiaires potentiels de l'oxydation de l'éthanol sur électrode de platine en milieu acide.

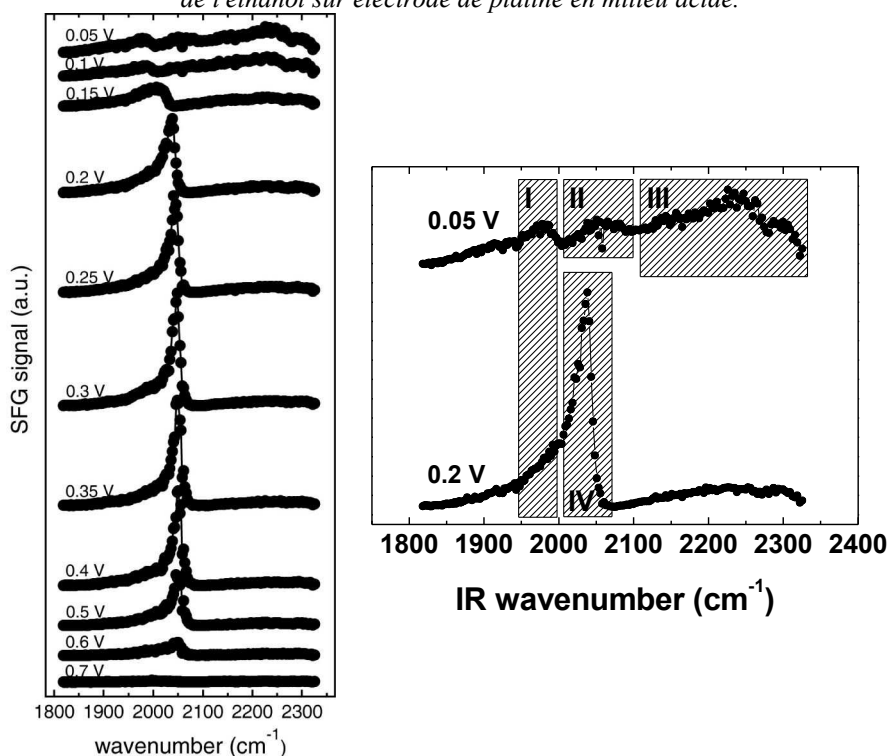


Figure I.15: Évolution des spectres SFG de l'interface Pt(110) HClO_4 (0,1M)/éthanol (0,1M). Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode de référence à hydrogène.

Nous avons choisi de nous concentrer sur la surface de Pt(110) refroidie sous argon, dont les études avec le méthanol ont montré qu'elle était aisée à préparer et bien caractériser en milieu alcool/acide. Les principaux résultats sont illustrés sur la Figure I.15, où les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode de référence à hydrogène, et doivent donc être diminués de

240mV pour comparaison avec ceux de la Figure I.8. Dans cette étude, on s'est attaché à étudier le premier cycle de potentiel d'une interface Pt(110)/HClO₄ 0,1M + éthanol à diverses concentrations.

On remarque que la plage de potentiel indiquant la présence de CO adsorbé est plus étroite qu'avec le méthanol. Cela permet de visualiser la présence de l'hydrogène adsorbé (pic II, vibration Pt-H) dans les premiers stades de l'électro-oxydation et de corrélérer sa désorption à l'apparition de CO en site apical (pic IV) comme illustré par les voltamogrammes de la Figure I.16. Le pic III est attribué au même phénomène que sur la Figure I.11.

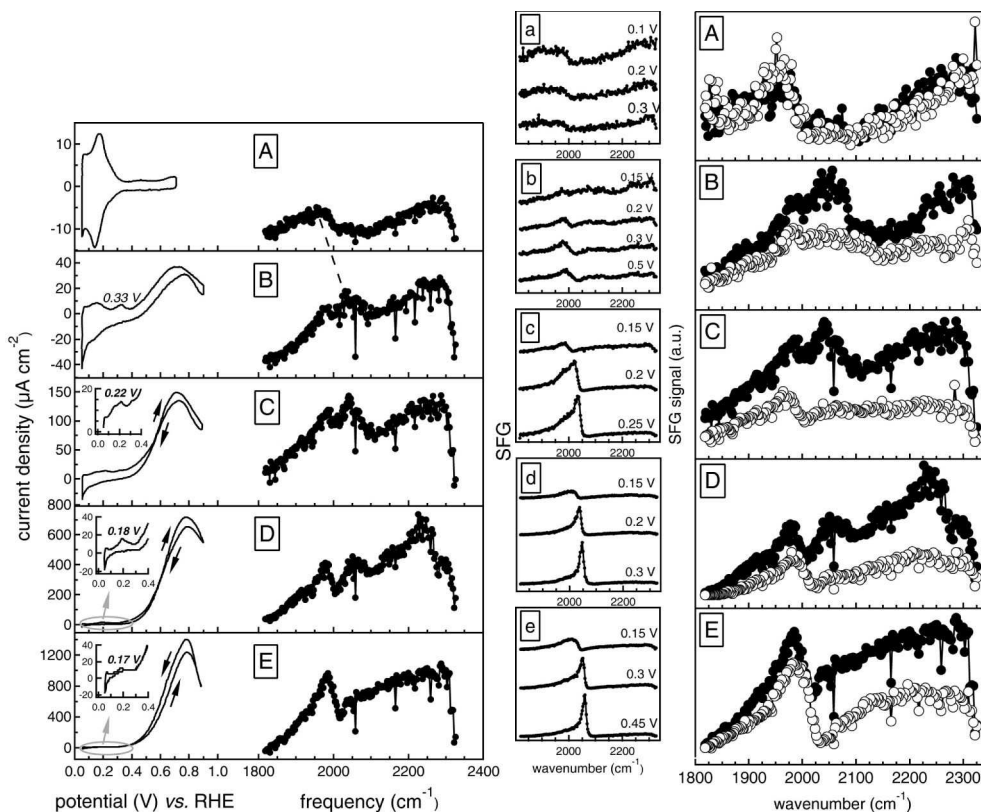


Figure I.16: Gauche: voltamogrammes et spectres SFG (à 0,05V/RHE) de l'interface Pt(110) HClO₄ (0,1M)/éthanol de concentration 0; 0,001; 0,01; 0,1 et 1M (de A à E) lors du premier cycle. Droite : comparaison entre le premier cycle (●) et le second (○) aux mêmes concentrations et potentiel (de A à E).

L'interprétation de l'évolution de la surface en fonction du potentiel dans la zone de désorption de l'hydrogène n'est pas aisée et nécessite d'examiner le second cycle de potentiel à différentes concentrations (Figure I.16, de 0 à 1M en éthanol). En l'absence d'éthanol, les spectres de l'hydrogène sont identiques pour les deux cycles, la surface n'a donc pas bougé. En revanche, les spectres diffèrent fortement en présence d'éthanol. La comparaison permet d'attribuer l'hydrogène au pic II (et non pas I), qui disparaît entre les deux cycles. Il y a donc un décalage (environ 80cm⁻¹, ligne pointillée) vers le bleu de la fréquence de vibration du Pt-H en présence d'éthanol, conséquence de l'affaiblissement des liaisons hydrogène qu'il forme avec l'eau lors de l'ajout de l'alcool [36]. Le pic I est donc bien attribué au CO adsorbé sur des défauts ou en site apical très peu dense, et la transition entre 100 et 200mV correspond à un comportement déjà observé dans la partie I.2.3.2 sur une surface non reconstruite. La cause de la non réadsorption de l'hydrogène au début du second cycle reste toujours à trouver, elle prouve que la surface a été grandement

modifiée. En effet, le scénario devient cohérent si l'on suppose que l'électrode, reconstruite (1x2) au début du premier cycle, perd sa reconstruction lorsque l'hydrogène se désorbe, alors que le CO commence à former des îlots denses en sites apicaux. Il faut noter que la reconstruction persiste en l'absence d'éthanol, elle est donc provoquée par l'électro-oxydation de ce dernier.

Ce comportement est fondamentalement différent de celui observé en présence de méthanol dans la partie I.2.3.1 (où la reconstruction demeure stable) et cela mérite une explication. On observe en fait ici trois différences fondamentales avec le méthanol : la présence d'hydrogène à bas potentiels (ou du moins, pour le second cycle et les concentrations élevées, l'absence de couche dense de CO à ces potentiels), la désorption du CO à potentiel moins élevé et la levée de la reconstruction. On peut exclure des causes possibles les effets des excursions en potentiel puisque les bornes explorées sont les mêmes dans les deux cas. Le fait de travailler en milieu sulfurique avec le méthanol et perchlorique avec l'éthanol pourrait expliquer ces phénomènes. Cependant, on attendrait de cette différence un effet inverse : le perchlorate s'adsorbe en effet moins en surface du platine que le sulfate, il est donc moins en compétition avec l'eau qui stabilise les hydrogènes adsorbés et la reconstruction, il doit donc stabiliser la face reconstruite. Ce n'est donc pas la cause du comportement observé. Si l'on revient aux origines du phénomène de reconstruction, la structure reconstruite (1x2) induite par le chauffage à haute température est la plus basse en énergie, mais elle est détruite par l'oxydation de surface. Cela explique qu'elle soit stable en solution acide (stabilisée par l'hydrogène de surface), en phase gazeuse sous flux d'argon ou d'azote et pour une surface en présence de CO en milieu électrochimique (cas du méthanol) [33]. En revanche, le refroidissement à l'air après chauffage ou la présence d'espèces oxydantes en solution la détruit, de façon irréversible par électrochimie. La différence entre méthanol et éthanol provient donc du fait que le CO n'est plus le seul intermédiaire réactionnel dans le second cas, en particulier pour des concentrations de 0,1M et plus, les autres intermédiaires ayant un caractère oxydant. Il y a donc compétition entre le CO et les autres espèces intermédiaires adsorbées (leur signature vibrationnelle n'est pas située dans la même gamme spectrale mais a été observée par absorption infrarouge [25]), ce qui explique à la fois le comportement du CO adsorbé et la levée de la reconstruction, qui ne se produit que lorsque l'hydrogène se désorbe, libérant l'accès à la surface pour les espèces oxydantes.

En conclusion, l'étude par SFG de l'adsorption du CO issu de l'électro-oxydation du méthanol et de l'éthanol sur deux orientations cristallines du platine et utilisant deux méthodes de préparation permet de voir directement à l'œuvre les processus fondamentaux de la chimie en jeu : compétition entre espèces adsorbées (hydrogène, CO, autres intermédiaires de réaction) ; évolution des gammes de stabilité de l'hydrogène et du CO adsorbés en fonction de l'arrangement des atomes de platine; reconstruction provoquée électrochimiquement ; rôle stabilisant des îlots denses de CO,

de l'hydrogène, de l'eau, des anions, et déstabilisant des défauts de surface; séquence et causalité des différentes étapes de l'oxydation (désorption de l'hydrogène, changement des sites et de la densité en CO adsorbé, changement du signe de la charge de surface). De telles informations permettent en aval de choisir et modifier les conditions expérimentales de l'oxydation afin d'en optimiser le rendement.

Les exemples ci-dessus illustrent la puissance de la spectroscopie SFG conventionnelle, ainsi que les difficultés inhérentes à l'interprétation des phénomènes se produisant à une surface aussi complexe que l'interface électrochimique. Elles montrent qu'il suffit de peu de données pour mettre en évidence des phénomènes fondamentaux, mais que le travail préparatoire (sur les lasers, les cellules ou les protocoles d'électrochimie), le choix adéquat des spectres à acquérir et les expériences complémentaires (issues de la littérature ou du laboratoire) sont nécessaires à leur mise en évidence et leur interprétation. La SFG devient vraiment efficace lorsqu'elle s'appuie sur un corpus de données et de concepts élaboré en amont, ou a minima en parallèle.

Le fait de se limiter à l'étude de la liaison CO dans l'étude du système Pt-CO reste cependant frustrant. Même si cette liaison est très informative sur les processus moléculaires en jeu, en raison de sa grande sensibilité à l'environnement et à la nature de la surface, il n'en reste pas moins que les informations extraites sur le platine et son interaction avec les molécules avoisinantes seraient bien moins indirectes si elles découlaient d'une étude spectroscopique de la liaison Pt-C. Cela relève du domaine de la SFG non conventionnelle et sera présenté dans la partie III.1.

1.3 Références du Chapitre I

- 1) Boyd, R.W. *Nonlinear optics*; Academic Press: San Diego, **2003**.
- 2) Hunt, J.; Guyot-Sionnest, P.; Shen, Y. *Chemical Physics Letters* **1987**, *133*, 189–192.
- 3) Zhuang, X.; Miranda, P.; Kim, D.; Shen, Y. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12632–12640.
- 4) Chen, X.; Wang, J.; Boughton, A.P. et coll. *J. Am. Chem. Soc* **2007**, *129*, 1420–1427.
- 5) Hirose, C.; Akamatsu, N.; Domen, K. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 997. Hirose, C.; Akamatsu, N.; Domen, K. *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 1051–1072.
- 6) Arnolds, H.; Bonn, M. *Surface Science Reports* **2010**, *65*, 45–66.
- 7) Lin, S.; Villaeys, A. *Phys. Rev. A* **1994**, *50*, 5134–5144.
- 8) Lin, S.; Hayashi, M.; Islampour, R. et coll. *Physica B* **1996**, *222*, 191–208.
- 9) Zheng, D.-S.; Wang, Y.; Liu, A.-A.; Wang, H.-F. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *27*, 629–664.
- 10) Bloembergen, N.; Pershan, P. *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 606–622.
- 11) Maki, J.; Kauranen, M.; Persoons, A. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 1425–1434.
- 12) Born, M. ; Wolf, E. *Principles of Optics*; Cambridge University Press, **1999**.
- 13) Heinz, T. F. In *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*; Ponath, H.-E., Stegeman, G. I., Eds.; North-Holland: New York, **1991**, *29*, 353–416.

- 14) Gautam, K.; Schwab, A.; Dhinojwala, A. et coll. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 3854–3857.
- 15) Humbert, C.; Busson, B.; Six, C.; Gayral, A. et coll. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *621*, 314–321.
- 16) Le Rille, A.; Tadjeddine, A. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 238–248.
- 17) Fano, U. *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 1866–1878.
- 18) Busson, B.; Tadjeddine, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21895–21902.
- 19) Ostroverkhov, V.; Waychunas, G.; Shen, Y. *Phys. Rev. Lett* **2005**, *94*, 46102.
- 20) Yang, P.-K.; Huang, J.Y. *J. Opt. Soc. Am. B* **1997**, *14*, 2443.
- 21) Sovago, M.; Vartiainen, E.; Bonn, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6100–6106.
- 22) Beer, A.G.F. de; Samson, J.-S.; Hua, W. et coll. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 224701. Voir aussi Sovago, M.; Vartiainen, E.; Bonn, M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 229901.
- 23) Bozzini, B.; Busson, B.; Gaudenzi, G.P. et coll. *J Solid State Electrochem* **2008**, *12*, 303–313.
- 24) Bratlie, K.M.; Montano, M.O.; Flores, L.D. et coll. *J. Am. Chem. Soc* **2006**, *128*, 12810–12816.
- 25) Iwasita, T.; Pastor, E. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 531–537.
- 26) Vidal F. *Thèse de Doctorat*, Université Paris-Sud, **2003**.
- 27) Persson, B.; Ryberg, R. *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 6954–6970.
- 28) Cho, M.; Hess, C.; Bonn, M. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 205423.
- 29) Vidal, F.; Busson, B.; Tadjeddine, A.; Peremans, A. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12492.
- 30) Persson, B.N.J. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *139*, 457–462.
- 31) Matranga, C.; Guyot-Sionnest, P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7615.
- 32) Chou, K.; Westerberg, S.; Shen, Y.; Ross, P.; Somorjai, G. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 153413.
- 33) Marković, N.; Grgur, B.; Lucas, C.; Ross, P. *Surface Science* **1997**, *384*, L805-L814.
- 34) Zou, S.; Villegas, I.; Stuhlmann, C.; Weaver, M.J. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 2811–2824.
- 35) Peremans, A.; Tadjeddine, A. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 3010–3013.
- 36) Peremans, A.; Tadjeddine, A. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7197.

Chapitre II. SFG/DFG non conventionnelle : chiralité et anisotropie

Dans le chapitre précédent, nous avons vu comment la SFG conventionnelle permet de pousser assez loin l'analyse des phénomènes chimiques élémentaires à des interfaces complexes. Je vais présenter à présent trois formes de SFG non conventionnelle, qui ouvrent chacune la voie à des perspectives scientifiques riches. Dans un premier temps, je m'attacherai à étendre la modélisation de la partie I.1.4 aux cas non standard pour lesquels le nombre et la géométrie des coefficients de la susceptibilité non linéaire se complexifie. Le cas de films anisotropes de molécules chirales illustrera cette partie, pour lesquels nous verrons que l'interprétation des résultats de SFG s'appuie sur ceux de l'optique linéaire. En particulier, l'analyse de l'anisotropie reste possible avec toutes les méthodes, mais la prise en compte de la chiralité demeure incomplète.

II.1 Aspects théoriques

Il y a plusieurs voies conduisant à une extension des calculs du chapitre précédent par une augmentation du nombre de coefficients non nuls de la susceptibilité de l'interface, que l'on peut regrouper en une diminution de la symétrie d'une part, et une extension au-delà du modèle dipolaire électrique d'autre part. La seconde voie ne sera pas suivie ici, mais elle s'inclut naturellement dans le développement précédent en suivant le canevas de [1] pour les coefficients magnétiques et par exemple [2] pour les coefficients quadrupolaires. Je me concentrerai donc sur un affaiblissement des contraintes de symétrie, que l'on peut introduire selon deux voies : une symétrie de rotation dans le plan différente de C_∞ , et l'hypothèse d'une couche chirale. Je ferai comme précédemment l'hypothèse d'une équivalence orientationnelle entre le niveau moléculaire (hyperpolarisabilité) et macroscopique (susceptibilité d'ordre 2). Nous avons vu dans la partie I.1.1 qu'une symétrie miroir perpendiculaire à une direction donnée implique que la coordonnée correspondante doit intervenir un nombre pair de fois dans un coefficient de l'hyperpolarisabilité. Cela signifie que les coefficients xyz (et permutations associées) sont nuls dès lors qu'il existe un plan de symétrie moléculaire quelconque. Inversement, pour une molécule chirale (c'est-à-dire ne possédant pas un tel plan), ces coefficients doivent être pris en compte. Ils sont même spécifiques de la chiralité, à condition d'orienter le repère $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ selon les axes optiques de la molécule. En ce qui concerne la rotation dans le plan, une symétrie C_1, C_2, C_3, C_4 ou C_6 modifie le nombre de coefficients non nuls [3] (on peut vérifier que C_4 ou C_6 sont équivalents à C_∞). Je m'attacherai ci-dessous au cas particulier d'une interface de symétrie C_2 afin de l'appliquer ensuite à l'étude de films chiraux anisotropes.

II.1.1 Prise en compte de l'anisotropie

Une anisotropie dans le plan ne conduit pas seulement à une augmentation des coefficients non linéaires non nuls, elle implique aussi que la SFG/DFG produite dépend de l'orientation du film

par rapport au plan d'incidence des faisceaux. Il est donc nécessaire de prendre en compte un angle de rotation azimutale (φ) du film dans la description précédente. On introduit donc deux référentiels : $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ est fixe par rapport au film, alors que $(\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}')$ reste fixe par rapport au laboratoire et aux faisceaux lumineux.

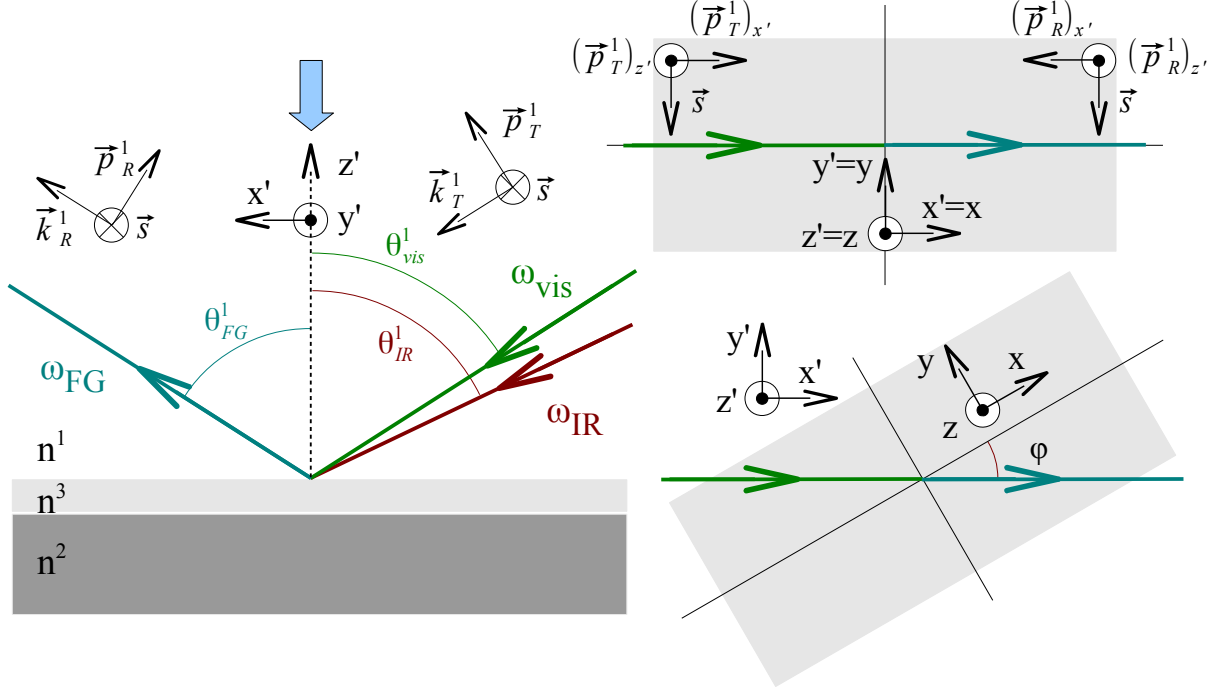


Figure II.1: Schéma du modèle à trois couches. A droite, le même système vu dans la direction de la flèche bleue, dans la configuration de la Figure I.2 (en haut) ; après rotation azimutale d'un angle φ (en bas).

Il faut modifier les équations de la partie I.1.4 en conséquence pour calculer les nouvelles valeurs des coefficients effectifs $f_{s/p}, g_{s/p}, h_{s/p}, m_{s/p}$ en fonction de φ et des composantes non nuls de la susceptibilité. En effet, la susceptibilité est toujours liée au référentiel tournant, contrairement aux champs incidents et émis. Les champs électromagnétiques et polarisations non linéaires sont exprimés dans le référentiel primé. Ces quantités n'interviennent pas dans les expressions finales, contrairement aux facteurs de Fresnel. Pour ceux-ci, il n'est donc plus possible de conserver les notations précédentes, et nous adopterons une notation plus compacte: $F_{p\parallel}^\omega \equiv F_x^\omega \cos \theta_\omega^1$, $F_s^\omega \equiv F_y^\omega$ et $F_{p\perp}^\omega \equiv F_z^\omega \sin \theta_\omega^1$, les indices $\parallel$ et $\perp$ se rapportant au plan de l'interface [4]. Les vecteurs $\vec{s}$, $\vec{p}_R^i$ et $\vec{p}_T^i$ sont maintenant définis par:

$$\vec{s} = -\sin \varphi \vec{x} - \cos \varphi \vec{y}, \quad \vec{p}_{R,FG}^i = \cos \theta_{FG}^i (-\cos \varphi \vec{x} + \sin \varphi \vec{y}) + \sin \theta_{FG}^i \vec{z} \quad \text{et}$$

$$\vec{p}_{T,FG}^i = \cos \theta_{FG}^i (\cos \varphi \vec{x} - \sin \varphi \vec{y}) + \sin \theta_{FG}^i \vec{z}.$$

On a, pour les champs émis :

$$E_{s,R}^1(\omega_{FG}) = -\frac{2i\pi\omega_{FG}}{cn_{FG}^1 \cos \theta_{FG}^1} F_s^{\omega_{FG}} (P_x^{(2)}(\omega_{FG}) \sin \varphi + P_y^{(2)}(\omega_{FG}) \cos \varphi)$$

$$E_{p,R}^1(\omega_{FG}) = \frac{2i\pi\omega_{FG}}{c n_{FG}^1 \cos\theta_{FG}^1} \left(-F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} P_x^{(2)}(\omega_{FG}) \cos\varphi + F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} P_y^{(2)}(\omega_{FG}) \sin\varphi + F_{p\perp}^{\omega_{FG}} P_z^{(2)}(\omega_{FG}) \right)$$

De la même façon, pour les champs incidents,

$$E_y^3(\omega_{vis/IR}) = -F_s^{\omega_{vis/IR}} E_s^1(\omega_{vis/IR}) \cos\varphi - F_{p\parallel}^{\omega_{vis/IR}} E_p^1(\omega_{vis/IR}) \sin\varphi$$

$$E_z^3(\omega_{vis/IR}) = F_{p\perp}^{\omega_{vis/IR}} E_p^1(\omega_{vis/IR})$$

$$E_x^3(\omega_{vis/IR}) = F_{p\parallel}^{\omega_{vis/IR}} E_p^1(\omega_{vis/IR}) \cos\varphi - F_s^{\omega_{vis/IR}} E_s^1(\omega_{vis/IR}) \sin\varphi$$

II.1.2 Cas particulier d'une interface de symétrie C_2

Il est facile de vérifier que les coefficients non nuls dans le cas d'une interface de symétrie C_2 sont ceux qui comptent un nombre pair de coordonnées parallèles au plan (x ou y). En supposant que les axes x et y sont orientés selon les axes optiques de la surface, on a donc les coefficients achiraux $xxz, yyz, xzx, yzy, zxx, zyy$ et zzz , et les coefficients chiraux $xyz, yxz, xzy, yzx, zxy, zyx$, soit 13 coefficients en tout. En reportant les composantes de la polarisation du second ordre, on obtient des expressions beaucoup plus lourdes pour les coefficients $f_{s/p}, g_{s/p}, h_{s/p}, m_{s/p}$. Elles sont données en Annexe 3, ainsi que leurs valeurs pour les cas particulier $\varphi=0$ (film horizontal) et $\varphi=\pi/2$ (film vertical).

II.2 Films chiraux anisotropes d'hélicène bisquinone

II.2.1 Structure moléculaire et supramoléculaire

Les molécules d'hélicène bisquinone (HBQ, Figure II.2) possèdent des propriétés remarquables. Elles sont chirales, la différenciation entre énantiomères se faisant suivant le sens de rotation de leur hélice. Ces molécules et certains de leurs dérivés ont été synthétisés par l'équipe de Tom Katz et de Colin Nuckolls à l'Université de Columbia [5]. L'équipe d'André Persoons et Martti Kauranen, à l'Université Catholique de Louvain, a étudié leurs propriétés optiques non linéaires, en particulier l'influence des coefficients chiraux sur la réponse de génération de seconde harmonique [6], et j'ai participé à ce projet lors de mon séjour post-doctoral. Le formalisme utilisé alors, que j'ai adapté dans la partie I.1.4 au cas de la SFG, permet de séparer les contributions de la chiralité et de l'anisotropie. Je propose de montrer qu'il est possible d'effectuer la même analyse en SFG, afin d'étudier spécifiquement les coefficients chiraux. Cependant, nous verrons par la suite que cette analyse est grandement compliquée par des effets de résonances avec les énergies des lasers dans le visible et l'infrarouge.

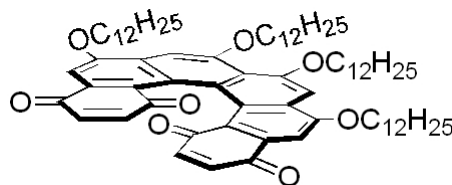


Figure II.2: Molécule d'hélicène bisquinone.

Lorsqu'on les dépose en couche de Langmuir à la surface de l'eau, les molécules s'assemblent sous l'effet de la pression imposée à la couche pour former des édifices supramoléculaires chiraux en forme de fibres. Enfin, ces fibres sont transférables sur un substrat hydrophobe (par exemple du verre silanisé) par technique de Langmuir-Blodgett (LB). Il est possible de réaliser des multicouches ordonnées par cette technique, jusqu'à plusieurs centaines de couches [7]. La structure des molécules dans les fibres est sujet de débat [8]. En revanche, il est probable que les fibres s'organisent en monocouche de Langmuir parallèlement aux barrières de pression. Lors du transfert sur une lame rectangulaire de microscope, elles possèdent une orientation préférentielle parallèle au petit côté du substrat (Figure II.3).

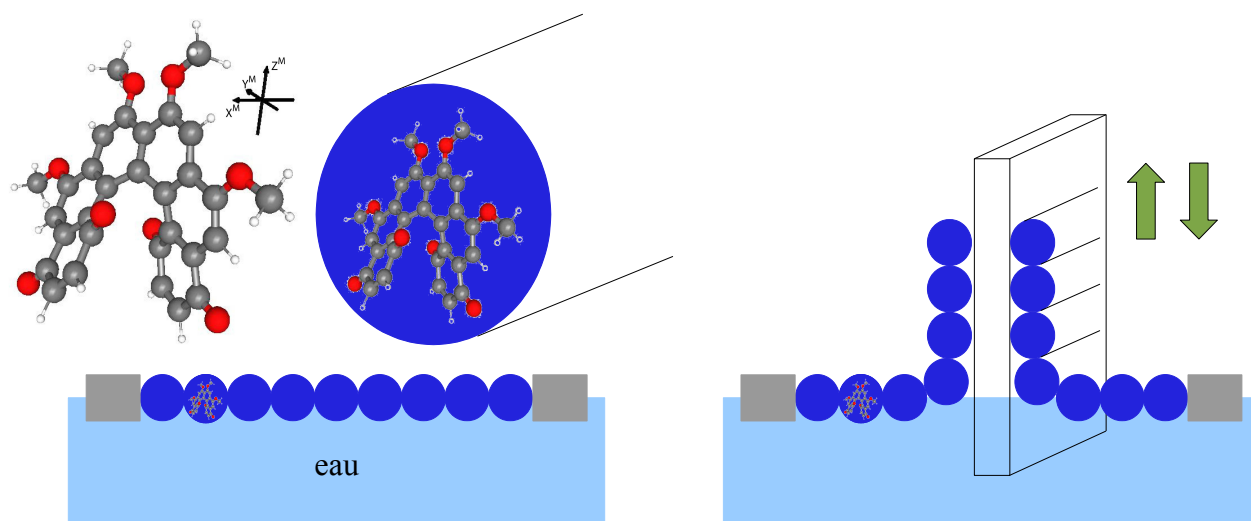


Figure II.3: Schéma de la structure des films de HBQ. A gauche, les molécules s'assemblent en couche de Langmuir pour former des fibres. A droite, le film dense de fibres est transféré sur substrat de verre par technique Langmuir-Blodgett. La molécule est représentée sans les chaînes alcanes $C_{12}H_{25}$ latérales.

La nature de l'empilement des fibres implique une symétrie d'ordre 2 dans le plan, sans symétrie miroir. Au minimum, le système possède donc une symétrie C_2 , mais une symétrie D_2 n'est pas à exclure si l'empilement vertical des couches lors du trempage vertical alternatif produit une alternance de fibres de symétrie opposée dans l'épaisseur du film. Nous verrons plus bas qu'il n'en est rien.

II.2.2 Propriétés optiques

L'assemblage supramoléculaire modifiant fortement la structure et les interactions entre molécules, il est nécessaire d'étudier directement les propriétés optiques dans les films de Langmuir-Blodgett. Je me focaliserai sur les points principaux que sont les gammes infrarouge et le visible, et deux films énantiomériquement purs (P) de 12 et 54 couches, déposés sur une lame de verre rendu hydrophobe par de l'octadécyltrichlorosilane.

II.2.2.1 Gamme infrarouge

Pour étudier les propriétés vibrationnelles dans l'infrarouge sur des films minces, diverses techniques d'analyse sont envisageables. Le Raman vibrationnel, testé pour différentes longueurs

d'onde d'excitation (514, 785 et 1064nm) n'a donné aucun signal mesurable, principalement du fait de l'intense réponse Raman du verre. Ces expériences ont été menées grâce à Françoise Villain de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire et Cécile Roselli du LCP. En revanche, il est possible de travailler en absorption infrarouge, soit en réflexion spéculaire (spectromètre mis à disposition par Paul Dumas, synchrotron SOLEIL), soit en géométrie de réflexion totale atténuée sur prisme en diamant (spectromètre mis à disposition par Henri Perez, CEA Saclay). Nous verrons plus loin que les données pertinentes se situent dans la gamme des 1600cm^{-1} . Dans ce cas, le gros problème réside dans les bandes d'absorption de l'eau atmosphérique, qu'il est nécessaire d'éliminer soit en jouant sur les conditions de purge dans le compartiment échantillon, soit en enregistrant un spectre d'absorption atmosphérique que l'on soustrait ensuite aux données expérimentales. On peut cependant voir un avantage à la présence des bandes de l'eau, qui permet de comparer finement et recalibrer en longueur d'onde des données enregistrées sur des appareils différents et légèrement décalibrés (dans notre cas les deux spectromètres infrarouge et l'OPO de l'expérience SFG, décalé de $+1,5\text{cm}^{-1}$ par rapport aux deux autres).

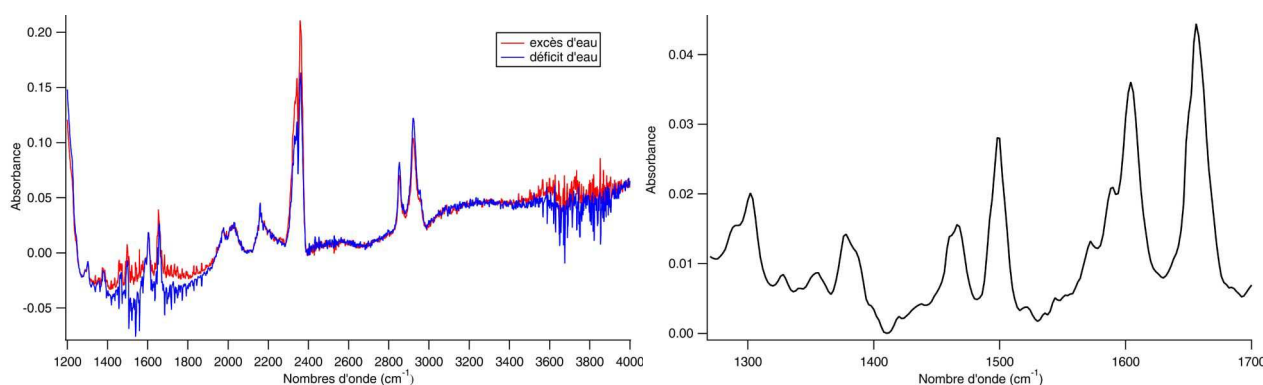


Figure II.4: Gauche : spectre d'absorption infrarouge en configuration ATR d'un film de 54 couches de molécules HBQ sur du verre (résolution 2cm^{-1}). En rouge, avec un excès d'eau atmosphérique, en bleu un déficit. Droite : zoom sur la zone caractéristique des molécules HBQ (résolution 4cm^{-1}).

Un spectre ATR typique du film de 54 couches est présenté sur la Figure II.4. L'absorbance est calculée par rapport à une lame de verre de référence. La purge dynamique à l'azote du compartiment expérimental entraîne une quantité variable d'eau atmosphérique entre le spectre de référence et celui de l'échantillon. Suivant qu'on travaille en excès ou en déficit d'eau d'un spectre à l'autre, les structures associées apparaissent en positif ou en négatif. Les données finales ont été enregistrées pour une balance exacte en eau. On peut, en s'aidant de la littérature, assigner les structures suivantes : eau atmosphérique ($1300\text{-}1900\text{cm}^{-1}$ et $3500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$), CO_2 atmosphérique (2350cm^{-1}), zone des CH_2 et CH_3 (silanes et HBQ, $2850\text{-}3000\text{cm}^{-1}$). Les structures à 1980 , 2030 et 2160cm^{-1} n'ont pas été identifiées. Les seuls signaux distinctement assignables aux molécules HBQ, illustrés sur la Figure II.4 pour un spectre sans eau, sont ceux situés entre 1700 et 1270cm^{-1} (en deçà se situe la coupure due au verre). Nous verrons plus loin que, à l'exception de quelques données utilisant CLIO, la seule gamme accessible en routine par la SFG se limite à 1500cm^{-1} . Nous

nous concentrerons donc sur les quatre résonances illustrées sur la Figure II.5. Ces modes correspondent à des vibrations C-C des cycles benzéniques (modes 1 à 3) alors que le mode 4 traduit une élongation des CO des quinones terminales. Un ajustement par quatre lorentziennes et une ligne de base affine permet de remonter aux paramètres des modes de résonance (Tableau II.1): fréquence et amplitude normalisée A_i/Γ_i (notations de l'Eq. I.14).

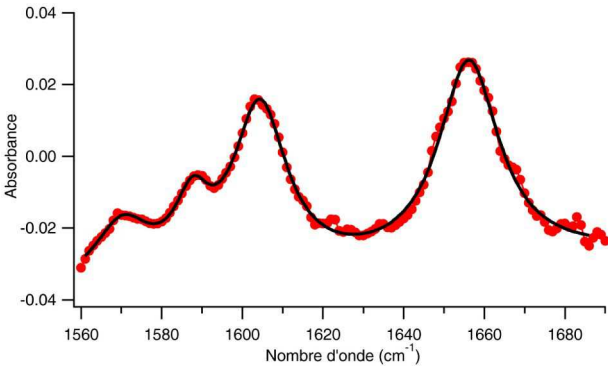


Figure II.5: Zoom de la Figure II.4 sur la zone d'intérêt des molécules de HBQ.

Mode	Fréquence (cm ⁻¹)	Amplitude relative
1	1570	0,6
2	1588	0,6
3	1604	1,0
4	1656	1,1

Tableau II.1: Fréquences et amplitudes (relatives au mode 3) des modes de vibration du film HBQ de 54 couches, mesurées en absorption infrarouge (ATR).

II.2.2.2 Anisotropie dans la gamme infrarouge

Les expériences précédentes ont permis de restreindre le champ d'investigation pertinent et d'extraire les paramètres essentiels des modes de vibration étudiés. Cependant, il est nécessaire de comprendre comment les vibrations précédentes sont orientées dans la couche et si elles participent à l'anisotropie du matériau. Pour cela, j'ai réalisé des expériences de spectroscopie d'absorption infrarouge polarisé en réflexion (angle d'incidence 80°). Cette géométrie n'endommage pas les échantillons et permet, en incluant un polariseur infrarouge, de séparer les effets de polarisation et d'anisotropie.

Dans cette géométrie, la purge en eau est essentielle puisque le chemin optique parcouru par les faisceaux dans l'air est grand. Les bandes d'absorption de l'eau masquent en effet les signaux, qui sont plus faibles qu'en ATR, il faut donc les soustraire avec soin, ce qui impose de disposer d'un spectre résolu de l'eau atmosphérique. Il existe deux méthodes pour cela, la plus efficace consiste à le mesurer expérimentalement sur le même spectromètre, typiquement en divisant deux spectres bruts à deux concentrations différentes en eau. Il est aussi possible d'utiliser les données de la littérature pour simuler un spectre de l'eau avec une bonne résolution. La Figure II.6 montre que les deux méthodes sont équivalentes, en comparant théorie et expérience sur la gamme du mode de pliage de la molécule d'eau.

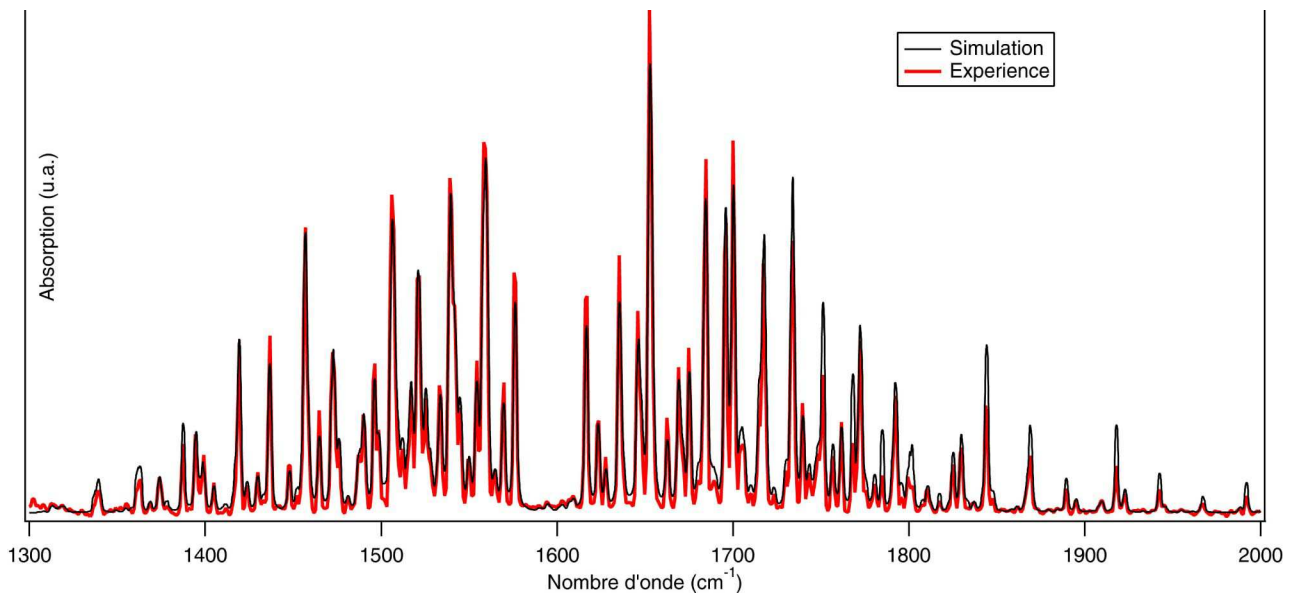


Figure II.6: Spectre expérimental et simulé (Hitran) des bandes d'absorption de l'eau à une résolution de 2cm^{-1} .

Le spectre expérimental provient d'un spectromètre Nicolet Magma 560, anciennement au LURE et actuellement à SOLEIL (merci à Paul Dumas pour l'aide apportée sur cet appareil). Le spectre théorique a été obtenu à partir des données rovibrationnelles de la base de données Hitran [9], qui liste les énergies, amplitudes, largeurs intrinsèques et largeurs dépendant de la pression de toutes les transitions rotationnelles et vibroniques (à 296K et 1atm). Il est possible de sélectionner toutes les transitions correspondant au mode ν_2 de pliage. On assigne à chaque raie une lorentzienne de largeur égale à la somme des deux largeurs fournies. Pour comparer le spectre simulé à une courbe expérimentale (l'accord entre les deux n'est pas bon à ce stade), il faut encore convoluer le spectre théorique avec une fonction d'appareil de même résolution que celle utilisée pour le spectre expérimental (typiquement 2 ou 4cm^{-1} en FTIR). J'ai choisi une fonction créneau, mais une fonction de Hamming donne un résultat similaire. On observe un parfait accord sur la position (qui illustre la qualité de la calibration du spectromètre) ainsi que sur les intensités à basse énergie. La simulation surestime légèrement les intensités à haute énergie.

Dans ces conditions, il est possible d'extraire des signaux mesurables en réflexion rasante sur les films de HBQ en jouant avec l'orientation du film et les polarisations incidentes. On distinguera deux orientations spécifiques des films, pour lesquelles le plan d'incidence du faisceau est parallèle (géométrie appelée par la suite verticale) à l'axe des fibres schématisé sur la Figure II.3 (respectivement perpendiculaire, appelé horizontal et correspondant à $\varphi=0$ sur la Figure II.1). Un polariseur en KRS-5 (Specac) permet également de sélectionner la polarisation du faisceau entrant parallèle (notée p) au plan d'incidence (respectivement perpendiculaire, notée s), avec une transmission acceptable et une bonne sélectivité. Les résultats sont présentés sur la Figure II.7 pour les deux films de 12 et 54 couches, les deux polarisations et les deux orientations. On notera que les spectres sur le film de 12 couches sont à la limite de détection par rapport au bruit. Une ligne de

base affine, provenant de la queue de l'absorption par la lame de verre, est soustraite de chaque spectre. Les échelles permettent de comparer directement les spectres à 12 et 54 couches (facteur 4,5).

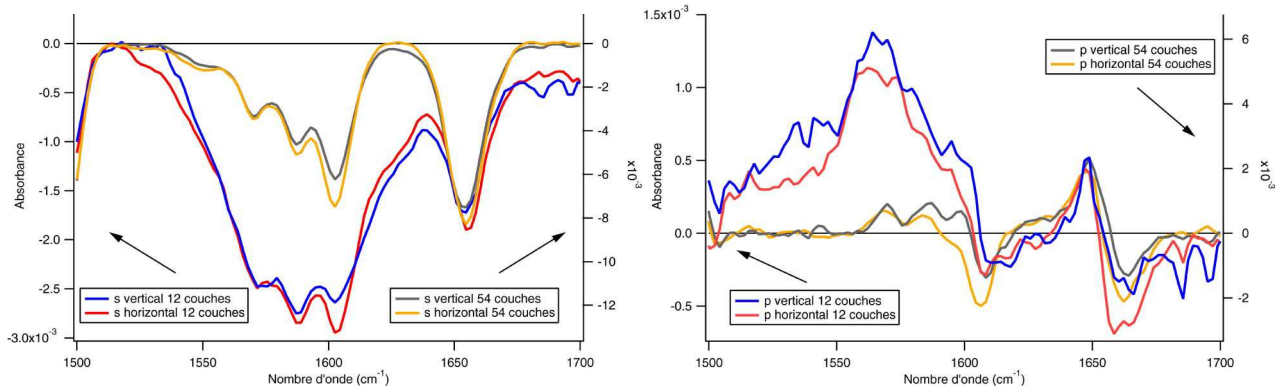


Figure II.7: Spectres d'absorption infrarouge polarisée de films de 12 et 54 couches de HBQ sur une lame de verre, mesurés en réflexion. Gauche, polarisation s (parallèle au film) ; droite, polarisation p (parallèle au plan d'incidence). Le film est horizontal ($\varphi=0^\circ$) ou vertical ($\varphi=90^\circ$), φ est défini dans la Figure II.1.

On observe plusieurs comportements intéressants sur ces courbes. D'abord, l'existence d'absorbance négative en polarisation s , et de profils de Fano en polarisation p peut surprendre. Pour comprendre ces phénomènes, il faut se plonger dans la théorie de la réflectivité par une couche mince, analysée de façon exhaustive par Yves Chabal [10]. Les principales relations utiles sont données en Annexe 4. Il faut noter qu'il introduit de façon élégante (mais assez subreptice) le couplage dipôle-dipôle dans la théorie, et montre qu'il n'intervient que pour les processus perpendiculaires à la surface. La réflectance négative est due à l'indice de réfraction du substrat, supérieur à celui de l'air (polarisation s), ainsi qu'à l'angle d'incidence élevé (polarisation $p_\perp$). Le profil de Fano provient d'une réflectance positive selon $p_\parallel$ couplée à un décalage en fréquence dû au couplage dipôle-dipôle sur la composante négative $p_\perp$. Il est en théorie possible d'ajuster ces spectres suivant les équations appropriées, mais le faible rapport signal sur bruit et le nombre important d'inconnues rend le résultat aléatoire.

Les quatre modes de vibration du Tableau II.1 présentent une absorption mesurable dans les trois directions de l'espace. L'anisotropie observée dans le plan est globalement faible entre 1500 et 1700cm^{-1} , les courbes en orientation verticale et horizontale se superposent dans la limite d'une dizaine de pourcent. Les modes à 1604 cm^{-1} et, dans une moindre mesure, 1656 cm^{-1} et 1588 cm^{-1} présentent cependant une petite anisotropie favorable à l'absorption selon l'axe y . Le profil tourmenté en polarisation p (dû au rapport signal sur bruit et à la soustraction imparfaite de la ligne de base) n'autorise pas à tirer de conclusions tranchées sur ce sujet. Cependant, pour les trois modes précédents, si l'on considère que l'absorption selon z doit être conservée par rotation du film, le changement de profil provient d'une anisotropie dans le plan, là encore favorable selon y . On observe un comportement fondamentalement différent selon l'épaisseur du film entre les trois

modes du cycle et le mode des CO à 1656cm^{-1} , le seul dont l'intensité reste proportionnelle au nombre de couches. Cela montre que la structure supramoléculaire dépend à la fois de l'échantillon considéré et du point de la surface de l'échantillon où s'effectue la mesure.

II.2.2.3 Anisotropie dans la gamme visible

Analyser l'anisotropie dans le domaine visible est facilité par la transparence du substrat de verre dans cette gamme, il est donc possible de travailler en transmission et en incidence normale. Cependant, si l'on veut accéder à l'information selon la normale, il est nécessaire d'incliner fortement l'échantillon afin de permettre l'absorption selon une composante z du champ électrique. Les deux géométries (incidences 0° et 84°) ont été utilisées sur le film de 12 couches (Figure II.8). On retrouve les absorptions caractéristiques des films, de nature moléculaire au-dessous de 400nm et supramoléculaire autour de 500nm , cette résonance ayant été attribuée à un exciton dû à l'interaction entre molécules lors de l'empilement [4].

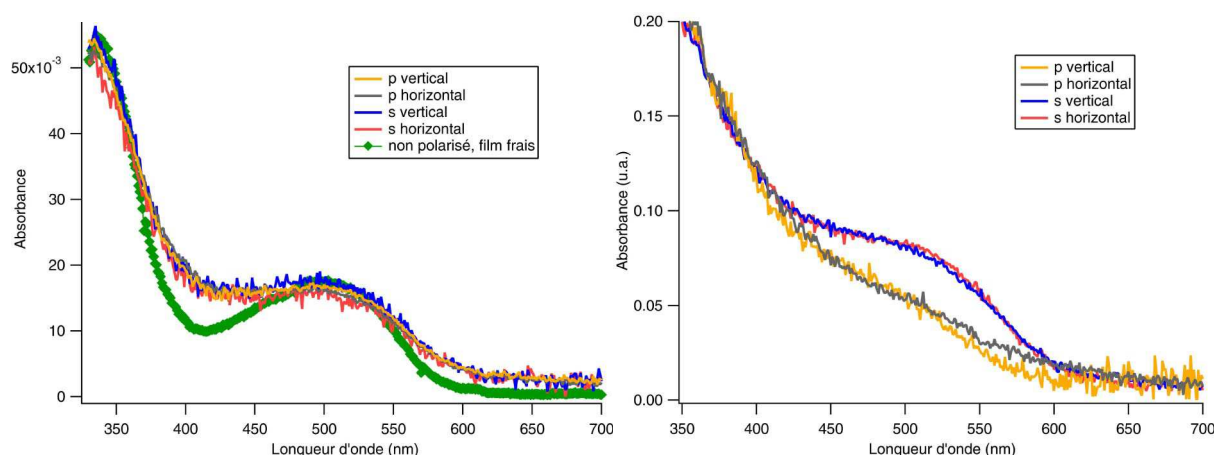


Figure II.8: Spectres d'absorption UV-visible polarisée du film de 12 couches de HBQ. Gauche: incidence 0° (en vert le film frais) ; droite, incidence 84° . Voir Figure II.7 pour les définitions des termes.

Les courbes montrent immédiatement que l'anisotropie dans le plan est là encore faible, mais qu'il existe une véritable différence entre l'absorption dans le plan et hors plan. En polarisation p pour une incidence élevée de 84° , l'angle de propagation dans le verre et le film est de l'ordre de 40° , il y a donc une grande contribution à l'absorption selon la normale au film (même si nous avons vu dans la partie précédente que les intensités relatives entre $p_{||}$ et $p_{\perp}$ ne sont pas directement proportionnelles). On constate donc que cette contribution selon la normale est très faible. En conséquence, l'absorption dans le visible est majoritairement située dans le plan du film.

Pour étudier plus finement les effets d'anisotropie dans le plan du film, j'ai également utilisé la réflectivité anisotrope (RAS, en collaboration avec Nadine Witkowski de l'INSP). Brièvement, cette méthode permet de mesurer directement la quantité $\Delta r/r$, où $\Delta r = r_{\alpha} - r_{\beta}$, $r = \frac{1}{2}(r_{\alpha} + r_{\beta})$ et $r_{\alpha/\beta}$ représente la réflectivité complexe (en amplitude de champ électrique) selon l'axe α/β , où α et β sont fixes pour une expérience donnée et se répartissent à 45° de chaque côté de la polarisation (linéaire)

du faisceau incident. Plus précisément, on mesure $RA(\omega) = 2J_2(\delta) \operatorname{Re}\left(\frac{\Delta r}{r}\right)$, où J_2 est la fonction de Bessel d'ordre 2, δ est le premier zéro de la fonction de Bessel d'ordre 0 (donc $2J_2(\delta) = 0,864$). Dans le cadre du modèle à trois couches, pour deux couches externes diélectriques et non absorbantes, on a [11] :

$$\operatorname{Re}\left(\frac{\Delta r}{r}\right) = \frac{4\pi d}{\lambda[(n_\omega^2)^2 - 1]} \operatorname{Im}(\epsilon_{\omega,\alpha}^3 - \epsilon_{\omega,\beta}^3) \quad \text{où } \epsilon_{\omega,\alpha}^3 - \epsilon_{\omega,\beta}^3 \text{ est l'anisotropie de la fonction diélectrique}$$

du film et d son épaisseur. En utilisant $\operatorname{Im}(\epsilon_\omega^3) = 2\nu_\omega^3 \kappa_\omega^3$, le signal de réflectivité anisotrope devient une mesure directe de l'anisotropie du coefficient d'extinction du film d'hélicènes :

$$RA(\omega) = \frac{16\pi d \nu_\omega^3 J_2(\delta)}{\lambda[(n_\omega^2)^2 - 1]} (\kappa_{\omega,\alpha}^3 - \kappa_{\omega,\beta}^3) \quad (\text{Eq. II.1})$$

Sachant que le coefficient d'absorption α^3 vaut $\alpha_\omega^3 = \frac{4\pi \nu_\omega^3 \kappa_\omega^3}{\lambda}$, l'Eq. II.1 devient

$$RA(\omega) = \frac{4d\alpha_\omega^3 J_2(\delta)}{\kappa_\omega^3[(n_\omega^2)^2 - 1]} (\kappa_{\omega,\alpha}^3 - \kappa_{\omega,\beta}^3) = \frac{4d\alpha_\omega^3 J_2(\delta)}{[(n_\omega^2)^2 - 1]} \frac{\Delta \kappa_\omega^3}{\kappa_\omega^3} \quad (\text{Eq. II.2})$$

où κ_ω^3 est le coefficient d'extinction isotrope. Ces calculs ne prennent pas en compte les effets de dichroïsme circulaire, liés à la chiralité.

Enfin, si l'on effectue une rotation de l'échantillon autour de sa normale d'un angle φ (RAS azimuth-dépendante, ADRAS), la dépendance en angle s'écrit [12] :

$RA(\varphi, \omega) = RA(\omega) \cos(2\varphi + 2\theta_0)$ où θ_0 est l'angle entre les axes optiques du film et les directions d'analyse de l'anisotropie dans la position de départ.

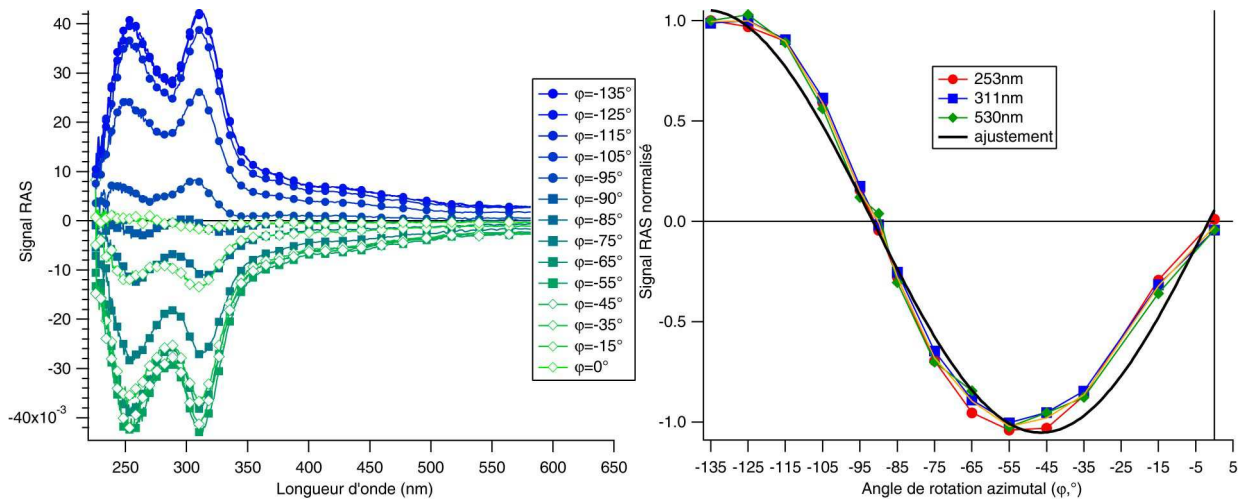


Figure II.9: Gauche: spectres RAS pour divers angles de rotation azimutale en fonction de l'énergie. Droite, intensité RAS normalisée à 1 en fonction de l'angle, l'ajustement est réalisé par un $\cos(2\varphi + 2\theta_0)$.

La Figure II.9 présente les résultats en fonction de l'énergie et de l'angle azimutal pour le film de 12 couches. L'angle φ est défini sur la Figure II.1, les angles $\varphi = -45^\circ$ et $\varphi = -135^\circ$ correspondant à l'alignement de l'axe α avec l'axe x et l'axe y du film, respectivement. L'ajustement

des courbes en fonction de l'angle (normalisées à 1) est effectué avec la fonction ci-dessus pour trois longueurs d'onde correspondant aux deux maxima du signal RAS et à l'énergie du visible dans les expériences de SFG. Malgré une légère déformation par rapport au cosinus de l'angle double théorique, on trouve une valeur moyenne de θ_0 de $-43,5^\circ$, proche des $\pm 45^\circ$ attendus. Cela montre que les axes optiques sont confondus avec x et y à $1,5^\circ$ près. Le signe de l'anisotropie aux deux extrema montre que l'absorption a lieu préférentiellement selon l'axe y du film, c'est-à-dire selon la direction théorique d'alignement de l'axe des fibres. Cela signifie que le moment dipolaire de transition est majoritairement orienté selon cet axe. Il reste à estimer l'amplitude de l'anisotropie constatée.

En se basant sur l'Eq. II.2, on a pour une longueur d'onde de 532nm, sachant que $n^2(532\text{nm})=1,52$ [4] et que $\alpha^3(532\text{nm})=1,21 \cdot 10^{-3}$ par monocouche [7], on en déduit l'anisotropie relative du coefficient d'extinction :

$$\frac{\Delta \kappa_{\omega}^3}{\kappa_{\omega}^3} = 16 \%$$

Ce calcul confirme que l'anisotropie dans le visible, estimée faible par les mesures classiques d'absorption, est effectivement inférieure à ce que l'on est en droit d'attendre d'un film ordonné.

II.2.2.4 Conclusion sur l'anisotropie

En se basant sur les données de RAS, l'image de la structure moléculaire des films présentée dans la partie II.2.1 semble pour le moins caricaturale. Toutes les mesures ci-dessus montrent que les films sont majoritairement isotropes dans le plan pour ce qui relève de la transition électronique dans le vert et des transitions vibrationnelles considérées. L'anisotropie dans le plan n'apparaît que marginalement dans l'activité optique.

Cela mérite un commentaire au regard des résultats d'optique non linéaire de la littérature [6], qui anticipent ceux de SFG présentés ci-dessous. Il est tout à fait possible que les films aient toujours présenté cette faible anisotropie structurale, mais dans l'interprétation future, il faudra considérer l'hypothèse que la structure des films se soit détériorée au cours du temps. Ils sont en effet âgés de plusieurs années et on peut remarquer que les courbes d'absorption dans la région des 500nm sont moins nettes que celles de la littérature (et que j'ai personnellement mesurées sur ces mêmes films frais à l'époque, comme illustré sur la Figure II.8), même si les amplitudes absolues sont comparables. De plus, le film de 12 couches a subi de longues heures de bombardement laser au cours des expériences de SFG présentées dans la partie suivante, ce qui peut avoir provoqué une isotropisation de sa structure (on observe en effet que les signaux SFG décroissent sur une période de plusieurs heures, ce qui oblige à changer régulièrement de point sondé), sachant que toutes les expériences d'optique linéaire ont été réalisées après cette session de SFG. A titre d'illustration, on

remarquera que la structure de résonance excitonique vers 500nm n'apparaît pas en tant que telle dans les spectres RAS. Au contraire, cette structure est bien présente pour un film de 48 couches (Figure II.10) pour lequel la valeur d'anisotropie est compatible (21%), mais qui n'a pas subi le chauffage par laser sur l'expérience SFG. Cependant, des mesures complémentaires sur ce film ont montré que l'allure des spectres RAS (ainsi que la valeur absolue d'anisotropie) diffère fortement selon le point analysé sur le film, avec une anisotropie à 532nm variant de 19% à 34%. De plus, la structure résonante sur le spectre est centrée vers 480nm, au lieu de 510nm pour les spectres d'absorption (Figure II.10). Même s'il est hasardeux de tirer des conclusions à ce niveau de détail, il est possible que la structure vibronique de cette transition électronique soit plus anisotrope que le fondamental.

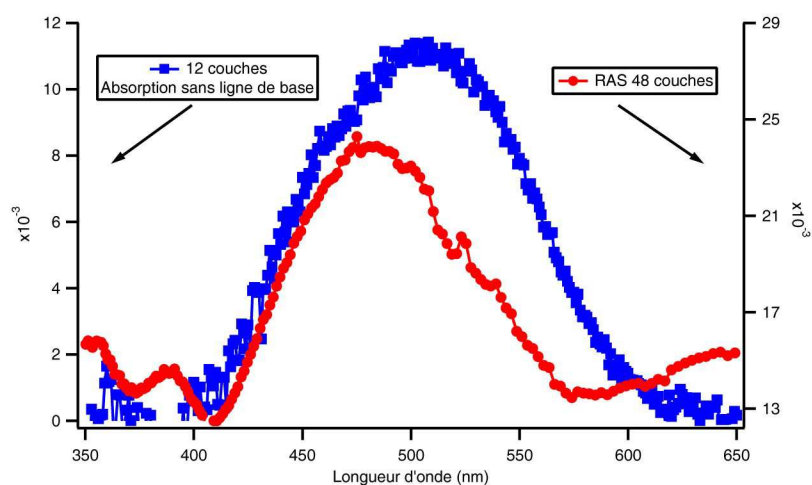


Figure II.10: Comparaison entre le spectre d'absorption UV-visible du film de 12 couches, après suppression du fond exponentiel, et le spectre RAS d'un film de 48 couches.

En ce qui concerne les propriétés comparées selon la normale et dans le plan, il apparaît clairement que la transition excitonique se produit dans le plan du film majoritairement. En revanche, il n'a pas été possible de discriminer plus précisément la géométrie des transitions vibrationnelles, dont les contributions selon les trois directions de l'espace sont mesurables.

II.2.3 Analyse par SFG et DFG

Nous avons déjà décrit la gamme infrarouge utile dans la Partie II.2.2.1. Il est possible de faire un premier balayage rapide sur l'ensemble de cette zone en utilisant le laser à électrons libres CLIO. Le résultat pour le film de 54 couches (Figure II.11) est la juxtaposition de plusieurs spectres enregistrés en différents points de l'échantillon, en raison des dommages induits par la forte puissance de CLIO et qui entraînent une diminution du signal au bout de quelques minutes. Sur le même graphique, on a reporté un spectre d'absorption infrarouge réalisé postérieurement en ATR sur le même film. Certains modes sont directement comparables alors que d'autres sont difficilement discernables. Les activités relatives diffèrent fortement, modulées entre les deux courbes par les activités Raman, entre autres. Nous allons par la suite nous focaliser sur la seule gamme utile

accessible avec les lasers OPO de table, entre 1700 et 1550cm^{-1} , pour le film de 12 couches. On peut constater sur la Figure II.11 que la normalisation par le signal de la référence permet de s'abstraire d'une partie des effets de l'absorption par l'eau atmosphérique.

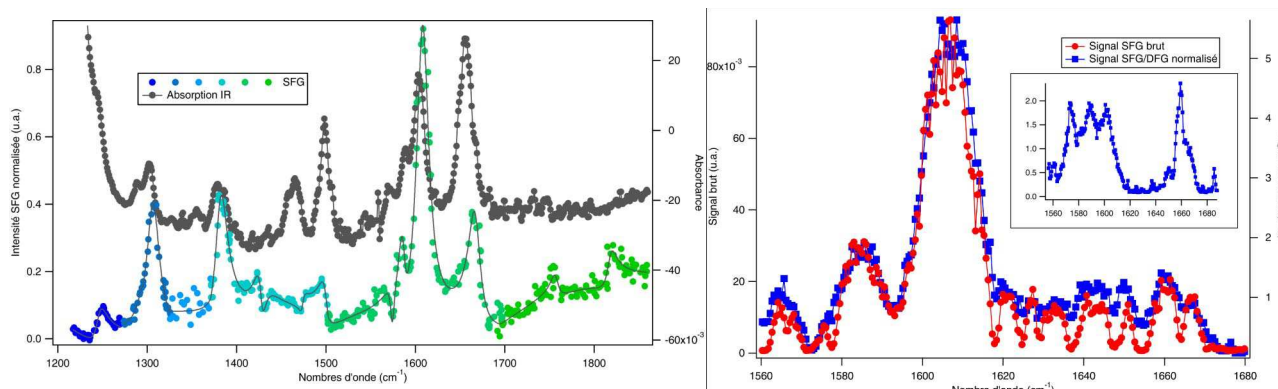


Figure II.11: Gauche : comparaison entre le spectre SFG du film de 54 couches horizontal (polarisations ppp, réalisé par morceaux en fonction des couleurs, la ligne est un guide pour l'œil) et le spectre d'absorption IR en ATR (en gris). Droite : film de 12 couches horizontal, effet de la normalisation sur l'absorption par l'eau sur le spectre SFG (polarisations spp). En insert, le même spectre en DFG.

En comparant les trois spectres dans la même zone, on voit immédiatement que les activités des différents modes varient fortement, y compris en SFG entre 12 et 54 couches. En particulier, l'absence du mode à 1656cm^{-1} pour le film de 12 couches pose question. On peut voir en comparant à la DFG que son absence est bien une propriété intrinsèque du spectre SFG, et n'est pas due à un dommage causé par l'accumulation des mesures sur l'échantillon. La question des activités SFG/DFG des modes de vibration procède donc d'une problématique complexe qui ne dépend pas uniquement des paramètres prévus par la théorie, mais aussi du film choisi, de son âge, probablement du point de la surface considéré et, de façon plus surprenante, de la technique d'investigation SFG ou DFG. Pour ce dernier paramètre, et considérant les résultats de la partie II.2.2.3, il devient naturel d'envisager une explication par des effets doublement résonants moléculaires, sur lesquels je reviendrai dans la partie III.3.

Outre la réponse moléculaire, laissée de côté pour l'instant, il est possible de comparer les intensités mesurées selon les différentes polarisations et d'accéder aux coefficients chiraux. Les huit combinaisons de polarisations ont été mesurées, sur un échantillon horizontal et vertical. Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, on constate que les combinaisons impliquant une polarisation de l'infrarouge parallèle à la surface (s) sont inférieures au minimum d'un ordre de grandeur par rapport à la plus faible des combinaisons impliquant une polarisation p. Ce n'est pas un effet de réflectivité puisque les coefficients de Fresnel sur ces échantillons ont des valeurs proches les uns des autres, et sont même maximaux pour une polarisation s. Nous avons également vu dans les parties précédentes que les modes de vibration considérés possédaient une composante parallèle au plan. Cet effet s'explique par la double résonance (DR) donnant naissance à la SFG, qui exalte le signal lorsqu'elle est présente. En effet, la seule anisotropie vraiment forte existant dans les films

concerne l'orientation du dipôle de transition électronique, essentiellement parallèle au plan. Autrement dit, seules les composantes x et y des champs électriques du domaine visible sont susceptibles de se coupler à cette transition. Les coefficients DR $\chi_{ijk}^{(2)}$ (dont le calcul sera précisément exposé au III.3) sont donc exaltés lorsque les i et j sont dans le plan. Pour respecter les règles de symétrie (voir I.1.4.3 et II.1.2), ces coefficients doivent obligatoirement suivre la règle $k=z$. Il n'est donc pas possible de sonder dans ce cas les composantes des transitions vibrationnelles parallèles au film.

Pour les quatre combinaisons restantes, les spectres SFG sont représentés (en échelle logarithmique) sur la Figure II.12. On s'est limité à la zone centrale des spectres, où les résonances sont clairement identifiables.

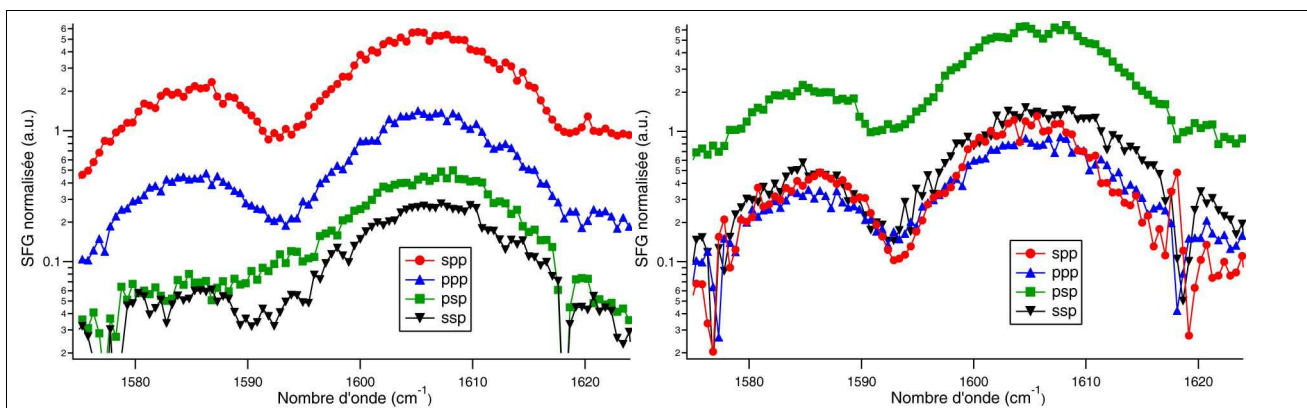


Figure II.12: Spectres SFG du film 12 couches (échelle logarithmique). Gauche : film horizontal ; droite : film vertical.

On remarque qu'il existe presque un ordre de grandeur d'écart entre le spectre le plus intense et son dauphin. La comparaison entre horizontal et vertical permet d'isoler sans ambiguïté la contribution majoritaire, qui est due au coefficient γ_{xz} . C'est donc un coefficient chiral qui domine dans la réponse macroscopique. On constate de plus que les écarts entre les différentes réponses vont bien au-delà des valeurs de l'anisotropie macroscopique mesurée précédemment (voir par exemple le facteur 40 entre ssp et spp sur le film horizontal). Enfin, il n'y a pas de hiérarchie claire entre contributions chirales (spp et ppp) et achirales (ssp et psp).

Il y a donc à ce stade une incompatibilité entre la réponse linéaire, faiblement anisotrope, et la réponse non linéaire, qui l'est fortement. Si l'anisotropie était principalement à l'origine du signal SFG, on s'attendrait, suite aux résultats de la partie II.2.2.3, à une contribution majoritaire en γ_{yz} , soit ssp (film horizontal) ou ppp (film vertical), alors qu'elles sont au contraire les plus faibles. Nous verrons que le même raisonnement s'applique pour la réponse moléculaire (partie III.3), ce qui conduit à une incompatibilité du modèle utilisé jusqu'ici avec les résultats expérimentaux.

En conclusion, cette étude a montré qu'il est possible d'étudier finement les réponses linéaires et non linéaires de films chiraux anisotropes dans les domaines visible et infrarouge. Si l'anisotropie se modélise de façon relativement directe, les modèles que j'ai utilisés ne prennent en

compte le caractère chiral des échantillons qu'à travers l'ajout de coefficients chiraux dans la susceptibilité du second ordre dans l'approximation dipolaire électrique. Il apparaît à ce stade que cela n'est pas suffisant pour rendre compte des résultats expérimentaux de l'optique non linéaire, qui apparaît donc comme particulièrement sensible à la chiralité du milieu. Nous verrons dans la partie V.3 quelles pistes on peut envisager pour construire un modèle microscopique et macroscopique satisfaisant de la réponse chirale non linéaire, ainsi que les expériences permettant de tester ces modèles.

II.3 Références du Chapitre II

- 1) Maki, J.; Kauranen, M.; Persoons, A. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 1425–1434.
- 2) Neipert, C.; Space, B.; Roney, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8749–8756.
- 3) Giordmaine, J. *Phys. Rev.* **1965**, *138*, A1599.
- 4) Busson, B.; Tadjeddine, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11813–11821.
- 5) Lovinger, A.J.; Nuckolls, C.; Katz, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 264–268. Nuckolls, C.; Katz, T.J.; Katz, G.; Collings, P.J.; Castellanos, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 79–88.
- 6) Kauranen, M.; van Elshocht, S.; Verbiest, T.; Persoons, A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1497. Schanne-Klein, M.C.; Hache, F. et coll. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9436 utilise le même formalisme.
- 7) Busson, B.; Kauranen, M.; Nuckolls, C. et coll. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 79–82.
- 8) Choi, H.S.; Kim, K.S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11006–11009.
- 9) Rothman, L.; Gordon, I.; Barbe, A. et coll. *J. Quant. Spec. Rad. Transfer* **2009**, *110*, 533–572.
- 10) Chabal, Y. *Surf. Sci. Rep.* **1988**, *8*, 211–357.
- 11) Weightman, P.; Martin, D.S.; Cole, R.J.; Farrell, T. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1251–1341.
- 12) Macdonald, B.F.; Law, J.S.; Cole, R.J. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3320.

Chapitre III. SFG/DFG non conventionnelle : domaines spectraux

Une deuxième voie d'écart à l'expérimentation conventionnelle consiste à privilégier les domaines spectraux les plus élargis possibles. L'équipe sort déjà de l'ordinaire en utilisant en routine la DFG comme technique totalement complémentaire à la SFG. Nous verrons dans ce chapitre que sonder des domaines de l'infrarouge et du visible toujours plus étendus permet d'accéder à des informations nouvelles et de générer des processus originaux, comme la double résonance moléculaire.

III.1 Extension à l'infrarouge lointain : interface Pt-CO

Comme cela a été mentionné dans la Partie I.1.5, le LCP possède une source laser additionnelle couplée au montage SFG, qui permet d'atteindre des longueurs d'onde inaccessibles avec les lasers de table tout en conservant de fortes puissances crêtes : le laser à électrons libres CLIO. Le laser peut atteindre désormais des longueurs d'onde supérieures à 100 microns mais, pour des raisons pratiques (principalement de flux résiduel en salle expérimentale, mais aussi de choix des matériaux pour les optiques de focalisation), la SFG peut difficilement envisager de dépasser la barrière des 40 microns. De plus, deux grands problèmes se posent au-delà de 21 microns : l'absorption par l'eau atmosphérique et la détection des photons SFG. Si le premier problème peut sembler surmontable, même si en pratique on ne descendra pas en-dessous d'environ 10% d'humidité sous le capotage laser, le second est plus délicat. En effet, plus la longueur d'onde infrarouge augmente, plus celle de la SFG se rapproche de la porteuse visible, de même que son angle d'émission. A partir de 20 microns, les critères usuels de séparation entre la diffusion Rayleigh et la SFG (filtres Notch, spectromètre, séparation angulaire) atteignent leurs limites. La solution envisagée dans le futur pour résoudre le problème repose sur une configuration contre-propagative (voir V.4.2), ce qui soulève de nouvelles difficultés. Il n'en reste pas moins que CLIO demeure un outil de choix, utilisable en routine dans la gamme de 6 microns à 20 microns, qui est celle généralement choisie par les utilisateurs.

Dans cette gamme de longueurs d'onde, on trouve les modes de vibration de l'empreinte digitale (fingerprint) des molécules, c'est-à-dire celles qui se révèlent discriminantes. En ce sens, CLIO permet de faire des expériences de SFG conventionnelle dans une gamme infrarouge non conventionnelle. Cependant, les grandes longueurs d'onde permettent d'avoir accès aux modes de faible énergie, en particulier ceux qui impliquent des atomes lourds. Dans ce cadre, en relation avec la spécificité de surface de la technique, il apparaît possible d'étudier les liaisons chimiques entre adsorbats et substrat, en particulier métalliques, caractéristiques de l'adsorption moléculaire. Extraire cette information in situ, en milieu catalytique ou électrochimique, en fonction des paramètres pertinents (température, pression, potentiel...), permet de visualiser directement

l'adsorption moléculaire, son mécanisme, sa force, ses sites, et potentiellement sa dynamique.

Il a fallu plusieurs années pour mettre en pratique cette idée. Des modifications importantes ont été apportées au montage SFG, y compris le changement de la source laser, ainsi qu'à CLIO, en particulier dans la chaîne de synchronisation avec le vanadate, pour parvenir à la première visualisation d'un spectre SFG de la liaison adsorbat substrat. J'en profite pour remercier toutes les personnes qui ont contribué à ces évolutions : Catherine Six, Audrey Gayral, Jean-Michel Ortéga, Jean-Paul Berthet et les différents opérateurs qui se sont succédé autour de la machine CLIO au fil des années.

Le système choisi pour ce travail, formé d'une monocouche de monoxyde de carbone adsorbée en surface du platine, est l'archétype de la science des surfaces. Étudié sous toutes ses coutures, il recèle encore des surprises, devenant de fait le candidat idéal pour une démonstration de principe. Il présente toutes sortes d'avantage pour cette étude : formation simple d'une monocouche, stabilité de la couche formée, gamme de longueur d'onde accessible de la vibration Pt-C (voir ci-dessous), bonne connaissance du système dans l'équipe (Abderrahmane Tadjeddine), applications à des problématiques concrètes (dépollution, piles à combustible). Comme la catalyse hétérogène n'est pas, loin s'en faut, la spécialité de l'équipe, les expériences ont été réalisées dans une petite cellule de catalyse (Figure III.1) prêtée par le Laboratoire de Réactivité des Surfaces (conception Olivier Pluchery (INSP), Laurent Delannoy et Jean-Marc Krafft). Il est clair que des résultats plus propres devront dans le futur s'appuyer sur des collaborations avec des équipes fournissant des moyens lourds autour d'une chambre UHV. Cependant, notre travail montre que la SFG permet également de travailler dans des conditions dégradées et d'extraire malgré tout l'information souhaitée.

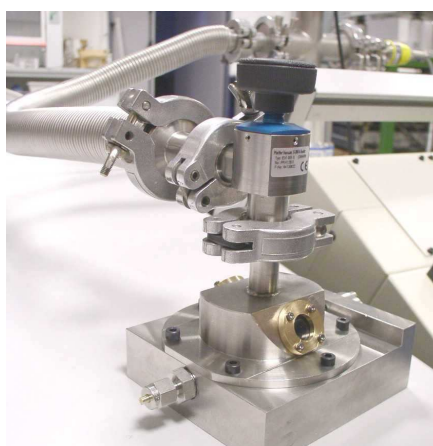


Figure III.1: La cellule de catalyse utilisée pour ce projet

L'échantillon est la surface d'un disque monocristallin de platine (110), orientation choisie parce qu'elle se pollue moins que le (111) et a un comportement plus stable que le (100). La surface est préparée par flammage à haute température, similaire aux traitements utilisés dans la Partie I.2. Le refroidissement se fait à l'air, entraînant une perte de la reconstruction et une probable oxydation

en surface du platine. Une fois le cristal installé dans la cellule, un vide secondaire assure la stabilité de la surface, avant l'introduction du mélange gazeux de CO à 1% dans l'azote (préféré au CO pur pour des raisons de sécurité). L'adsorption se produit en quelques minutes. La configuration actuelle du montage SFG permet la réussite de l'expérience là où, probablement, les tentatives précédentes avaient échoué [1]. En effet, il est possible d'utiliser l'OPO infrarouge pour vérifier par SFG la présence du CO en surface sur un spectre aux alentours de 2000cm^{-1} (vibration de la liaison CO) et d'optimiser les réglages sur ce signal. Une fois cette étape réalisée, l'OPO est remplacé par CLIO pour chercher la signature de la liaison de faible énergie. Par le passé, y compris sur notre montage, les configurations OPO et CLIO étaient incompatibles, il n'était donc pas possible de réaliser cette étape intermédiaire cruciale et de contrôler à volonté la présence du CO.

La littérature montre que la liaison Pt-C du couple Pt-CO a déjà été observée par le passé en utilisant d'autres techniques spectroscopiques vibrationnelles. Toutes ont leurs défauts et leurs qualités, et la SFG ne fait pas exception. La spectroscopie par perte d'énergie d'électrons à haute résolution (HREELS) a montré cette liaison [2]. Elle possède l'avantage d'offrir la meilleure sensibilité aux basses énergies, en raison d'un facteur $(E_{\text{vib}})^{-3}$ qui défavorise les vibrations les plus énergétiques [3]. Cependant, la faible pénétration des électrons impose un travail sous UHV, et la résolution reste limitée. On peut tirer de ces données la gamme spectrale de la liaison cherchée, entre 450 et 500cm^{-1} selon les orientations cristallines. Cela reste dans la gamme accessible avec CLIO, contrairement aux liaisons de type Au-C, plus proches de 370cm^{-1} ou métal-soufre, d'énergie encore plus faible. Les outils à base d'infrarouge permettent également de visualiser cette liaison Pt-C, et les expériences réalisées montrent que son activité infrarouge est extrêmement faible, ce qui requiert soit une source synchrotron [4], soit des techniques alternatives à l'absorption : émission infrarouge [5] ou émission thermique [6]. Enfin, le Raman exalté par effet SERS (il n'est pas envisageable d'utiliser ici le Raman non exalté) reste l'outil privilégié d'accès à cette vibration, mais il nécessite d'introduire une rugosité de surface afin d'exalter les champs électromagnétiques locaux et de travailler en milieu électrochimique sur une surface d'or recouverte de platine : les monocristaux sont donc hors d'atteinte (hormis via des stratagèmes originaux mais délicats à mettre en œuvre [7]).

La Figure III.2 présente deux spectres de vibration Pt-C enregistrés avec deux longueurs d'onde visible différentes (532nm et $523,5\text{nm}$). Il a été montré par le passé un effet d'exaltation du signal SFG par double résonance sur l'interface Pt(111)-CO [8] et le but initial était d'en tirer parti pour exalter également celui du Pt-C. Des mesures ultérieures sur la vibration CO, dans les mêmes conditions et sur toute la gamme visible, ont montré que notre méthode de préparation n'était pas assez propre pour créer l'état de surface nécessaire à cette exaltation. Cette piste reste cependant prometteuse pour de futures expériences sous ultravide.

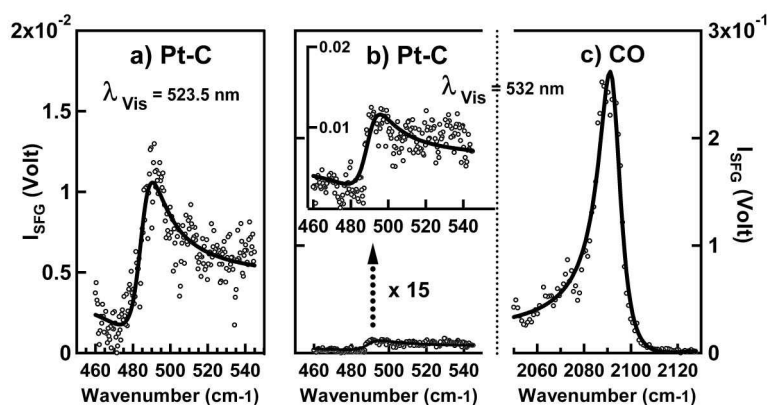


Figure III.2: Spectres SFG de l'interface Pt(110)-C : a) vibration Pt-C, visible à 523,5nm ; b) vibration Pt-C, visible à 532nm ; c) vibration CO, visible à 532nm.

Comme attendu, la vibration Pt-C est très faible, contrairement au fort signal de la vibration CO. Un ajustement selon le modèle classique (Eq. I.14) permet d'extraire la position et la largeur de la résonance. La valeur moyenne obtenue sur plusieurs spectres successifs donne $487 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ et $2093 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, respectivement, ce qui conforte l'hypothèse d'une reconstruction (1x1) de la surface. On remarque que la résonance peine à sortir du faible signal non résonant du platine, au contraire de celle à haute énergie. Cependant, même cette dernière est affectée par l'interférence entre les signaux résonants et NR. Ce phénomène, intrinsèque à la SFG et parfois handicapant, permet ici de montrer que les amplitudes SFG des deux modes (produits des activités infrarouge et Raman) possèdent des signes opposés, à l'origine du changement de sens de la dissymétrie des pics. Cette information, difficilement accessible par une technique alternative, confirme les calculs DFT [9] prédisant un signe opposé pour les activités IR et identique pour le Raman.

Ces données ne constituent pas seulement une preuve de faisabilité, elles permettent également d'accéder, outre les signes opposés des amplitudes SFG, à une estimation de la section efficace Raman de la vibration Pt-C. Cela suppose de comparer les données SFG entre les deux domaines spectraux et donc les deux sources laser, et d'extraire de la littérature une valeur de la section efficace IR. La dérivation de cette quantité comparée à celle du CO adsorbé est exposée en Annexe 5. Il apparaît que la polarisabilité Raman de Pt-C est simplement 1,49 fois plus faible que celle du CO, ce qui est compatible avec les données de SERS extraites de la littérature (entre 0,70 et 1,52), même si la comparaison doit être effectuée avec prudence vu les différences entre les systèmes.

Les possibilités offertes dans le futur suite à cette première expérience seront détaillées dans la partie V.4.1.

III.2 Extension à deux couleurs accordables

Symétriquement à la partie précédente, il est possible d'étendre le domaine spectral sondé par le faisceau visible (et donc le faisceau SFG). Cela peut se faire par l'ajout d'un bras visible accordable puisqu'un système conventionnel travaille à fréquence visible fixe. Si le principe et la

réalisation d'un OPO visible ne posent pas plus de problème que dans l'infrarouge (voire moins en raison de la robustesse des cristaux utilisés), son utilisation requiert quelques précautions. Si l'on suppose que l'expérimentateur veut réaliser des expériences de SFG avec une couleur visible arbitraire, il n'est plus possible d'utiliser des filtres Notch pour chaque longueur d'onde (notons tout de même que l'équipe s'est dotée d'un jeu de filtres pour un certain nombre de longueurs d'ondes dans le visible). Dans l'état actuel du système de détection, la solution consiste à travailler en géométrie contre-propagative. Dans ce cas, la condition d'accord de phase (voir partie I.1.4.1) montre que l'angle d'émission de la SFG est significativement éloigné de celui du visible réfléchi. Il est donc possible de filtrer le visible géométriquement sans utiliser de filtre. Cependant, cela n'est pas aussi simple que cela, puisque, lors d'un balayage de l'infrarouge (et bien plus lors d'un balayage du visible), la variation de la direction d'émission de la SFG ne permet pas l'alignement dans la voie de détection sur toute la gamme sondée. Il est donc nécessaire de rattraper la direction d'émission pour chaque couple de longueurs d'ondes (visible, infrarouge). Trois solutions sont envisageables : un angle d'incidence variable pour le visible, un échantillon monté sur platine de rotation ou un système de miroirs de détection tournants pour la SFG. Les deux dernières solutions ont été testées sur notre montage, avec des résultats satisfaisants. Cependant, une étude complète du problème, incluant la DFG et les effets de réflectivité Fresnel sur du silicium, menée par Laetitia Dalstein lors de son stage de Master 2, a montré que la solution de l'échantillon tournant était la plus efficace. Elle a également proposé une solution originale pour mettre ce concept en pratique. Il est à noter qu'il n'est pas possible de disposer aisément d'une voie de référence en géométrie contre-propagative. De toutes façons, contrairement au cas visible fixe, il est difficile de trouver une référence dont la réponse est plate dans tout le domaine visible. Lorsque la couleur du visible change, il est donc nécessaire de traiter les données brutes, et non corrigées par la référence. Cela impose principalement de mesurer les puissances incidentes sur l'échantillon (en supposant que les tailles des spots laser ne changent pas avec la longueur d'onde), de prendre en compte le facteur ω_{SFG}^2 , la réponse des réseaux du monochromateur et celle des photomultiplicateurs, sans oublier la variation éventuelle des facteurs de Fresnel.

A titre d'exemple, je présente ici la première série de spectres SFG réalisée en couplant l'OPO visible et le laser à électrons libres CLIO, obtenus sur une monocouche auto-assemblée de thiols (thiophénol) sur un monocristal d'argent. Cette série n'est pas d'un intérêt scientifique primordial, en revanche elle a permis à l'équipe de se confronter directement aux problèmes expérimentaux sous-jacents à ce type de données et au délicat problème de leur analyse lorsque la fréquence visible varie.

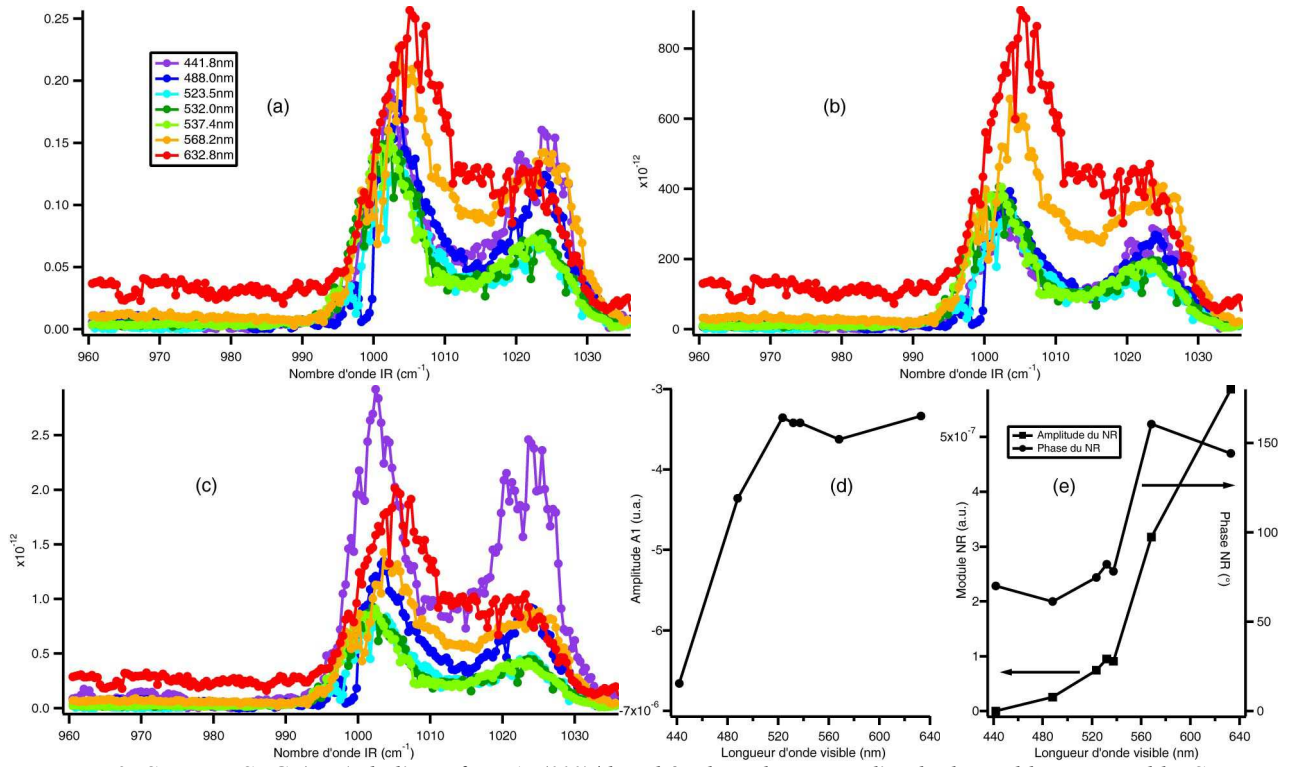


Figure III.3: Spectres SFG (ppp) de l'interface Ag(111)/thiophénol. La longueur d'onde du visible est variable. Spectres (a): données brutes et code couleur; (b): après division par ω_{SFG}^2 ; (c): $|\chi_{zzz}^{(2)}|^2$ après correction; (d): évolution de l'amplitude du premier pic et (e) du non résonant en fonction de la longueur d'onde visible.

La Figure III.3 présente les différentes étapes de l'analyse. Les données brutes (a) (polarisations ppp, après soustraction du bruit de fond expérimental) montrent une prédominance du signal dans le jaune/rouge et dans une moindre mesure, le bleu/violet. En vertu de l'Eq. I.13, une correction par ω_{SFG}^2 (b) renforce la prédominance du jaune/rouge, mais redonne au bleu/violet une amplitude proche du centre du domaine visible. Cependant, ceci n'est qu'un trompe-l'œil puisque d'autres facteurs ne sont pas pris en compte : les intensités incidentes visible et infrarouge ; les facteurs de Fresnel ; les réponses des réseaux du monochromateur et des photomultiplicateurs de détection. Le premier facteur est mesuré durant l'acquisition des spectres, les deux derniers tabulés selon les courbes fournies par les constructeurs. Pour les facteurs de Fresnel, les composantes parallèles de l'infrarouge sont négligeables, et on privilégiera la réponse zzz, majoritaire. On calculera donc dans ce cas le facteur zzz (ou plutôt $p_{\perp}p_{\perp}p_{\perp}$), en utilisant pour les indices de réfraction 1 pour l'air, 1.2 pour la couche de thiols [10] et l'indice complexe de réfraction de l'argent [11]. La Figure III.3(c) montre finalement les courbes traitées, qui serviront de base aux ajustements (d) et (e).

Il faut noter que cette approche, déjà très chronophage, néglige un certain nombre de paramètres additionnels : la contribution xxz, qui est négligeable dans le bleu mais pas dans le rouge ; la variation de phase des facteurs de Fresnel qui se répercute sur le $\chi_{eff}^{(2)}$ (dans cet exemple, cette variation sur l'ensemble du visible ne dépasse pas 25°) ; le fait que les facteurs de Fresnel

différent pour la couche de thiols (signal résonant, infrarouge selon z) et le non résonant de l'argent (infrarouge selon x [12]). Ce petit exercice illustre combien il est complexe d'analyser des données lorsque la longueur d'onde visible varie du violet au rouge.

Cependant, même dans ce cadre restreint, le travail n'est pas terminé. En effet, il reste à réaliser des ajustements des courbes selon l'Eq. I.14 afin d'extraire les paramètres pertinents. Il existe des dizaines de façons d'ajuster les courbes, mais il est très difficile d'obtenir des ajustements cohérents sur toute la gamme visible. Il est nécessaire pour cela d'imposer des contraintes sur les paramètres. Le choix s'est porté sur l'ensemble de contraintes suivantes : signes constants pour les amplitudes des deux pics A_1 et A_2 ; largeurs des résonances communes à tous les spectres (mais $\Gamma_1 \neq \Gamma_2$) ; rapport A_1/A_2 constant. Ces deux derniers critères en particulier permettent d'obtenir une convergence des paramètres d'ajustement. Ils sont justifiés par le fait que la largeur de la transition vibrationnelle est invariante en fonction de la longueur d'onde visible, de même que le rapport des sections efficaces infrarouge et Raman des deux pics (même si ce point peut se discuter, en particulier si les deux modes de vibration n'ont pas les mêmes symétries ou règles de sélection, ce qui n'est pas le cas ici). Dans ce cadre, les paramètres d'ajustement sont reportés sur la Figure III.3, pour un rapport $A_1/A_2 = -1,1$, avec A_1 négatif ; $\Gamma_1 = 4 \text{ cm}^{-1}$; $\Gamma_2 = 4,2 \text{ cm}^{-1}$. Leur comportement montre l'existence de trois zones distinctes pour lesquels les paramètres diffèrent qualitativement. A haute énergie, le NR (e) est très faible et le résonant (d) fort ; dans la zone intermédiaire, le NR augmente et le résonant diminue ; enfin, à basse énergie, le NR subit une forte augmentation et un changement de phase, alors que le résonant reste constant. Cela s'explique par différents phénomènes, liés à la structure électronique de l'argent et la réponse Raman des molécules. A énergie intermédiaire, la densité d'états libres de l'argent est assez faible, ce qui se retrouve sur le NR, avec une phase correspondant à ce que l'on observe dans la littérature [13]. En se dirigeant vers les basses énergies, on se déplace vers une zone de plus forte densité d'états libres [11], ce qui se corrèle avec l'apparition d'un NR en compétition plus marquée avec le résonant, conjointement avec un changement rapide de sa phase (proche de 180°), qui montre que cette réponse n'est pas résonante (majoritairement des états libres). Au contraire, à haute énergie, la densité d'états chute alors que l'on se trouve encore sous le seuil des transitions interbandes, d'où le NR tendant vers zéro. En revanche, dans cette zone, le Raman devient pré-résonant en raison d'une énergie SFG qui se rapproche de celle des transitions électroniques du thiophénol, ce qui se traduit par une augmentation des amplitudes vibrationnelles via leur contribution Raman.

Cette présentation succincte du thiophénol et de la méthodologie utilisée pour analyser les données SFG à longueur d'onde visible variable de cette molécule se retrouvera dans la partie IV.2, où la molécule de thiophénol servira de sonde à la surface de nanoparticules d'or.

III.3 Extension à la SFG moléculaire doublement résonante

La mise à disposition d'un bras visible accordable conduit naturellement à envisager les phénomènes de SFG doublement résonante, c'est-à-dire pour lesquels l'infrarouge excite une transition vibrationnelle et les faisceaux dans le domaine visible se couplent à une transition généralement de nature électronique. Ce genre d'effet a mis longtemps à se voir démontré expérimentalement et bien peu d'articles en fournissent une illustration expérimentale. Le phénomène de double résonance a été évoqué dans la partie II.2.3 et des mesures avec un faisceau visible accordable sont envisagées pour la suite de ce projet. Cependant, la question restée en suspens concerne la modélisation de l'hyperpolarisabilité SFG et DFG en présence de double résonance, afin de savoir si elle peut rendre compte des résultats de la partie II.2.3. Dans ce paragraphe, je m'attacherai à détailler ici ce modèle et ses implications.

III.3.1 Cadre théorique et couplage électron-vibration linéaire

On suppose donc qu'il existe une transition électronique excitable dans les énergies couvertes par le faisceau visible, SFG ou DFG. Contrairement à l'Eq. I.3 (respectivement Eq. I.4 pour la DFG), on ne conserve de l'Eq. I.1 (resp. Eq. I.2) que le premier terme, résonant dans le domaine visible. Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, on a donc :

$$\beta_{ijk}^{SFG} = 1/\hbar^2 \sum_l^{IR-active} \frac{\left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_l^g}}}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i\Gamma_l^g} \sum_u \frac{\mu_{g0 \leftarrow eu}^i \mu_{eu \leftarrow gl}^j}{\omega_{SFG} - \omega_{eug0} + i\Gamma_{eg}} \quad (\text{Eq. III.1})$$

où la sommation sur la structure vibrationnelle se réduit à l'échange d'un quantum de vibration, et la somme sur les états virtuels $\{m\}$ à une somme sur la structure vibronique $\{u\}$ de l'état électronique excité (e) (la structure vibronique est définie ici comme la structure vibrationnelle de l'état électronique e, elle participe dans son ensemble à créer le vivier d'états réels accessibles lors de la partie électronique du processus). De cette seconde sommation provient la difficulté du calcul explicite de l'hyperpolarisabilité. En effet, ce qui était auparavant caché dans la polarisabilité Raman sort au grand jour et implique de réaliser une véritable somme sur les états (SOS, sum over states). La structure vibronique est évidemment moins bien connue pour une molécule donnée que la structure vibrationnelle, et il faut de toutes façons procéder par approximations. Le calcul de la somme sur les états est analogue à ce qui se retrouve dans l'abondante littérature sur le Raman résonant. Il existe deux façons de procéder à ce stade : soit en calculant effectivement les différents termes de la somme sur $\{u\}$, soit, de façon analogue au cas simplement résonant, en incluant cette somme dans une quantité globale que l'on mesurera par ailleurs. C'est l'esprit de la technique de transformation (transform technique, TT), qui a retenu l'essentiel de l'attention pour le Raman résonant. L'astuce repose dans ce cas sur le fait que la quantité globale mentionnée ci-dessus (égale à la fonction $\Phi(\omega)$ utilisée ci-après) se déduit du spectre d'absorption UV-visible, qui contient

effectivement la SOS. Celle-ci est donc court-circuitée par l'injection du spectre d'absorption dans la section efficace Raman. La TT repose sur des approximations classiques en physique moléculaire : approximation dipolaire électrique ; oscillateur harmonique pour les vibrations ; Born-Oppenheimer, qui suppose de pouvoir séparer les parties électronique et vibrationnelle des fonctions d'onde ; Condon, qui suppose que la transition électronique est tellement rapide qu'elle se produit sans changement des coordonnées nucléaires, même en cas de molécule en vibration ; on postule enfin, même si ce n'est pas une condition incontournable, que les largeurs des différents niveaux de la structure vibronique sont toutes égales. Il est à noter que la TT a été raffinée pour inclure des brisures de ces hypothèses : termes non-Condon [14], potentiel anharmonique (Morse) pour les vibrations [15], inclusion d'un élargissement inhomogène [16]. En outre, il existe pour le cas de la SFG des calculs au-delà des approximations dipolaire électrique et Born-Oppenheimer [17], utilisées pour analyser la réponse non linéaire de liquides chiraux.

Il existe deux différences fondamentales entre le Raman résonant et la SFG pour l'application telle quelle de la TT. Premièrement, la technique de transformation suppose d'enregistrer un spectre d'absorption du système étudié pour l'injecter dans le modèle. Cependant, le spectre d'absorption d'une monocouche en surface est différent de celui de la molécule isolée du fait du processus d'adsorption et des échanges électroniques (transferts de charge) qu'il induit. Nous avons vu comme il est difficile d'obtenir un spectre correct dans le cas d'un film mince, c'est encore plus vrai pour une monocouche moléculaire. Deuxièmement, alors que la polarisabilité Raman résonante ne peut pas se calculer exactement, il n'en est pas de même pour l'hyperpolarisabilité SFG [18]. Historiquement, les deux approches ont été développées dans deux publications : transform technique [19] et sum over states [20].

Il existe une autre approximation utilisée dans les calculs sur la structure vibronique, qui concerne la forme du couplage électron-vibration (nécessaire à l'excitation d'un état vibronique). Le couplage le plus simple est linéaire, il conduit à une structure vibronique identique à la structure vibrationnelle du fondamental pour la nature des niveaux et leurs énergies. Si l'on décompose la surface d'énergie potentielle du niveau électronique e dans la base des modes normaux vibrationnels (j), il ne peut y avoir qu'un simple déplacement relatif, quantifié par Δ_j , des potentiels harmoniques le long de la coordonnée de vibration considérée (Figure III.4). On verra dans ce cas simple que ce déplacement quantifie directement l'activité vibronique du mode j .

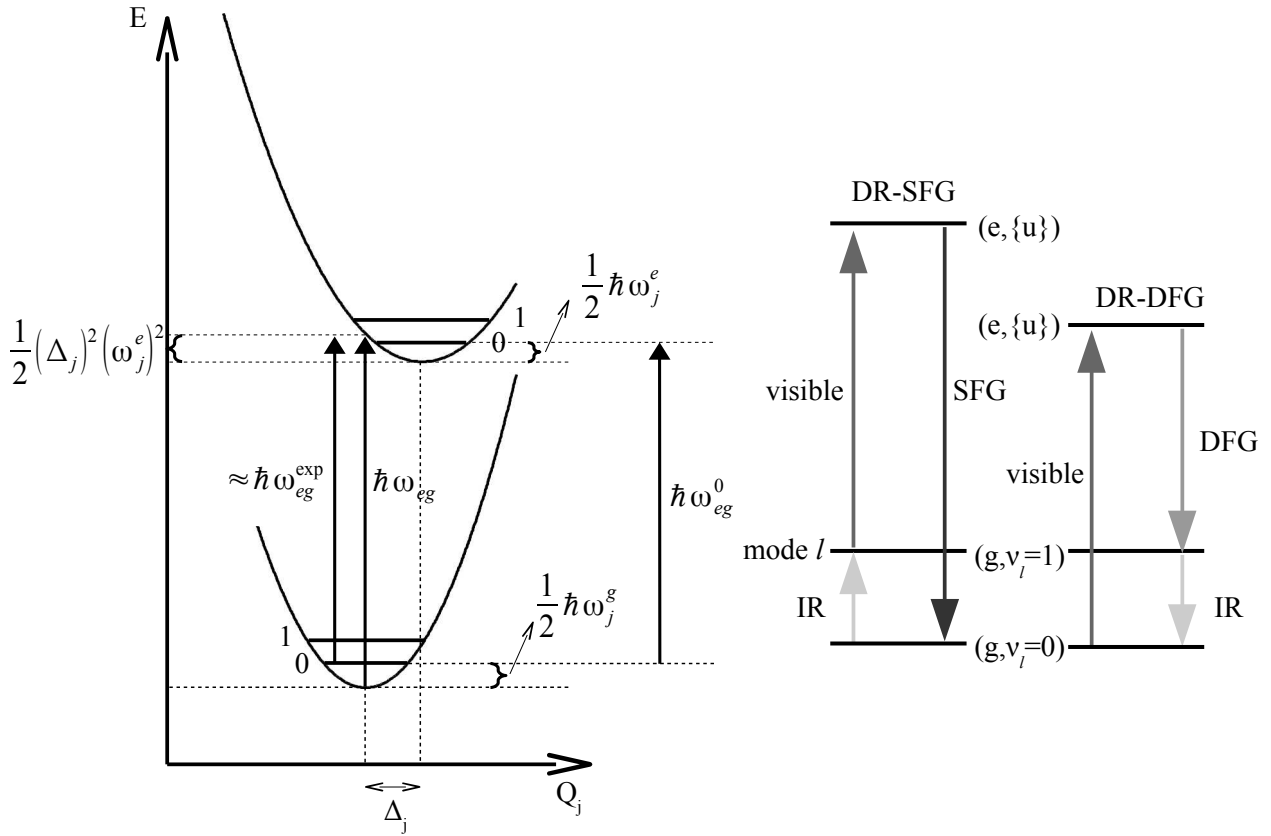


Figure III.4: Gauche: schéma de la structure vibronique d'un niveau vibrationnel j et définition des paramètres critiques. Droite: schéma des processus SFG et DFG doublement résonants

Cette description reste cependant fragmentaire, et une théorie plus complète demande une extension au cas du couplage électron-vibration quadratique. Dans ce cadre, la structure vibronique n'est pas simplement déplacée, elle est également distordue (les énergies de vibration changent) et les modes de vibrations se mélangent (rotation de Duschinsky) [21]. Il est toujours possible de calculer dans ce cadre la réponse Raman résonante [22] et SFG [18] par des méthodes TT. Cependant, en ce qui concerne la SFG, le formalisme, certes exhaustif, est lourd à manipuler et peu exploitable en pratique (à tout le moins, personne ne s'y est aventuré jusqu'à présent). Dans un souci de rationalisation des formalismes, je propose donc de faire le lien entre les différents éléments épars de modélisation de la structure vibronique dans un processus SFG et DFG : technique de la transformation [19] vs somme sur les états [20] ; couplage électron-vibration linéaire [20] vs quadratique [18].

Avant de regarder la réponse SFG, il est nécessaire de préciser quelques quantités indispensables. On se placera dans ce travail à température nulle, le niveau de départ est donc l'état fondamental sans vibrations. Les vibrations sont exprimés en coordonnées réduites [23] (Q_j, Δ_j) ; la structure vibronique est décomposée en un mode l , celui excité par le photon infrarouge, les autres étant indicés j ; on distinguera les fréquences de vibration par leur valeur dans l'état fondamental ou excité (ω_j^g, ω_j^e). La Figure III.4 illustre également la multitude des possibilités de définir l'énergie de la transition électronique : dans l'approximation de Condon, la quantité expérimentalement

mesurée par absorption est assimilable à l'énergie nécessaire au saut vertical depuis le niveau fondamental jusqu'au point correspondant de la parabole dans l'état excité. Cependant, les quantités utilisées ci-dessous sont différentes : on distingue l'énergie de transition en l'absence de structure vibrationnelle ω_{eg} qui quantifie l'amplitude du saut vertical de parabole à parabole, et l'énergie de la transition 0-0 notée ω_{eg}^0 . On a la relation suivante entre ces deux quantités :

$$\omega_{eg}^0 = \omega_{eg} - \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} (\omega_j^g - \omega_j^e) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{(\omega_j^e \Delta_j)^2}{\hbar}$$

III.3.2 Rappel des résultats en couplage électron-vibration linéaire

Le cas du couplage linéaire à T=0K est développé dans [20], et la méthode de calcul en est décrite ci-dessous dans le cas généralisé des modes vibroniques distordus. Le résultats principal, partant de l'Eq. III.1, voit la transformation de l'hyperpolarisabilité en

$$\beta_{ijk}^{SFG} = 1/\hbar^2 \sum_l^{IR-active} \frac{A_l^{ijk} D_l^{LC}(\omega_{SFG})}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i\Gamma_l^g} \quad (\text{Eq. III.2})$$

où LC marque les termes relatifs au couplage linéaire, $A_l^{ijk} = \mu_{g \leftarrow e}^{0,i} \mu_{e \leftarrow g}^{0,j} \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0}$ regroupe les amplitudes de transition électronique et vibrationnelle, et la fonction $D_l^{LC}(\omega)$, appelée spectre d'excitation, les dénominateurs résonants. Celle-ci s'écrit :

$$D_l^{LC}(\omega) = \frac{1}{i} \int_0^\infty dt e^{it(\omega - \omega_{eg}^0 + i\Gamma_{eg})} \tilde{g}_l^{LC}(t) \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N g_j^{LC}(t) \quad (\text{Eq. III.3})$$

où N désigne le nombre de modes de vibration et les fonctions g_j prennent la forme

$$g_j^{LC}(t) = e^{2S_j h_j^{LC}(t)} \quad \text{et} \quad \tilde{g}_l^{LC}(t) = \Delta_l h_l^{LC}(t) g_l^{LC}(t), \quad \text{avec} \quad h_j^{LC}(t) = -\frac{1}{2} (1 - e^{-i\omega_j^e t}). \quad \text{La quantité}$$

$$S_j = \frac{\omega_j^g (\Delta_j)^2}{2\hbar} \quad \text{s'appelle le facteur de Huang-Rhys. Nous verrons (Eq. III.5) que le facteur de Huang-}$$

Rhys quantifie l'intensité du couplage de la transition avec les ordres successifs d'un niveau m.

L'Eq. III.3 se situe à la croisée des deux mondes. Elle se relie aisément à la fonction Φ , et donc à l'absorption, par la technique de transformation via les relations :

$$\Phi^{LC}(\omega) = i \int_0^\infty dt e^{it(\omega - \omega_{eg}^0 + i\Gamma_{eg})} \prod_{j=1}^N g_j^{LC}(t) \quad \text{et} \quad D_l^{LC}(\omega) = \frac{\Delta_l}{2} [\Phi^{LC}(\omega) - \Phi^{LC}(\omega - \omega_l^e)]. \quad (\text{Eq. III.4})$$

La fonction $\Phi(\omega)$ donne donc l'amplitude normalisée (complexe) de l'ensemble des excitations se produisant dans la structure vibronique lors d'une interaction avec un photon de fréquence ω , et D_l est la quantification de l'amplitude du processus Raman anti-Stokes résonant pour le mode l , de force $\Delta_l/2$ et comprenant deux transitions dont l'énergie diffère de $\hbar \omega_l^e = \hbar \omega_l^g$. D_l est composé de

deux termes qui traduisent les deux possibilités pour échanger le quantum de vibration excité par l'infrarouge à un ordre donné de couplage vibronique (Huang-Rhys), soit dans la transition montante impulsée par la photon visible, soit dans la désexcitation SFG.

D'un autre côté, l'Eq. III.3 mène à une expression exacte de la somme sur les états en développant les exponentielles en série et en intégrant les différents termes :

$$D_l^{LC}(\omega) = -\frac{\Delta_l}{2} e^{-S} \sum_{\substack{k_1=0 \\ \dots \\ k_N=0}}^{\infty} \left(\prod_{m=1}^N \frac{(S_m)^{k_m}}{k_m!} \right) \left[\frac{1}{\omega - \omega_{eg}^0 - \sum_{m=1}^N k_m \omega_m^e + i \Gamma_{eg}} - \frac{1}{\omega - \omega_{eg}^0 - \omega_l^e - \sum_{m=1}^N k_m \omega_m^e + i \Gamma_{eg}} \right] \quad (\text{Eq. III.5})$$

avec $e^{-S} = e^{-\sum_{j=1}^N S_j}$. De la même façon, on a pour la DFG :

$$\beta_{ijk}^{DFG} = 1/\hbar^2 \sum_l^{IR-active} \frac{A_l^{ijk} D_l^{LC}(\omega_{DFG} + \omega_l^g)}{\omega_{IR} - \omega_l^g - i \Gamma_l^g}$$

Un commentaire s'impose sur ces formules. Lorsqu'on considère le spectre d'excitation du mode l , il est clair qu'on ne peut pas se contenter de développer la structure vibronique sur ce seul mode l , mais il faut au contraire prendre explicitement en compte la totalité des N modes de vibration (on pourra se contenter des modes totalement symétriques, qui sont en théorie les seuls pour lesquels Δ_l n'est pas nul [24]). En effet, il n'y a pas de règle de sélection liée à une transition de type Franck-Condon autre que l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibroniques, que quantifie la fonction D_l . Une analyse comme celle présentée dans [25], par exemple, est donc simplifiée à outrance.

III.3.3 Extension au cas des modes distordus

On se place maintenant dans le cas d'un couplage électron-vibration quadratique. On suppose pour l'instant qu'il se traduit par une distorsion seule des modes, sans mélange (étiquette DIS). Les coordonnées réduites de vibration pour les niveaux fondamental et excité sont reliées par $Q_l^e = Q_l^g + \Delta_l$, le paramètre $\lambda_j = \omega_j^e / \omega_j^g$ quantifiant la déformation. Le calcul direct de la somme sur les états, détaillé dans l'Annexe 6.1, montre que les Eq. III.2 et III.3 tiennent toujours, à condition de modifier le spectre d'excitation D_l en utilisant les nouvelles fonctions :

$$g_j^{DIS}(t) = \frac{2\sqrt{\lambda_j}}{\sqrt{(1+\lambda_j)^2 - w_j^2(1-\lambda_j)^2}} e^{2S_j h_j^{DIS}(t)} \quad \text{et} \quad \tilde{g}_l^{DIS}(t) = \Delta_l h_l^{DIS}(t) g_l^{DIS}(t),$$

$$\text{avec } h_j^{DIS}(t) = -1 + \frac{1 + w_j}{1 + w_j + \lambda_j(1 - w_j)} \quad \text{et} \quad w_j = e^{-i\omega_j^e t}.$$

Dans sa forme ci-dessus, la fonction d'excitation $D_l^{DIS}(\omega)$ n'est plus intégrable en série de dénominateurs résonants, son utilisation reste donc malaisée. On se placera par la suite dans le cas d'un couplage faible, ce qui se traduira par des paramètres λ_j proche de 1. En se limitant à un développement linéaire à l'ordre 1, les différentes fonctions impliquées deviennent

$$h_j^{DIS}(t) \sim -\frac{1}{2}(1-w_j) + \frac{1}{4}(1-\lambda_j)(1-w_j^2)$$

$$\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N g_j(t) \sim \left(\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N g_j^{LC}(t) \right) \left[1 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N S_j(1-\lambda_j)(1-e^{-2i\omega_j^e t}) \right]$$

$$\tilde{g}_l(t) \sim \tilde{g}_l^{LC}(t) \left[1 - \frac{1}{2}(1-\lambda_l)(1+e^{-i\omega_l^e t}) + \frac{1}{2} S_l(1-\lambda_l)(1-e^{-2i\omega_l^e t}) \right]$$

et la fonction d'excitation s'exprime comme une correction au cas linéaire (on utilisera la notation compacte via la fonction Φ^{LC}) :

$$D_l^{DIS}(\omega) = \frac{\Delta_l}{4} \left\{ (1+\lambda_l)\Phi^{LC}(\omega) - 2\Phi^{LC}(\omega-\omega_l^e) + (1-\lambda_l)\Phi^{LC}(\omega-2\omega_l^e) \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^N S_j(1-\lambda_j) [\Phi^{LC}(\omega) - \Phi^{LC}(\omega-\omega_l^e) - \Phi^{LC}(\omega-2\omega_l^e) + \Phi^{LC}(\omega-\omega_l^e-2\omega_j^e)] \right\}$$

La distorsion permet donc, par rapport au cas linéaire, un accès direct (c'est-à-dire à un ordre inférieur d'une unité en puissance de S) à l'harmonique 2 des modes l et j , et entraîne une modification de l'amplitude de la réponse du mode l . Ces nouveaux termes se comprennent par l'apparition d'une inadéquation entre la différence d'énergie du processus Raman anti-Stokes $\hbar\omega_l^g$ et l'énergie d'excitation du mode l $\hbar\omega_l^e$ par rapport à l'Eq. III.4, ce mode n'étant donc plus l'unique voie de transition compatible avec le processus Raman à l'ordre le plus bas. Dans les applications concrètes, les paramètres λ_j sont souvent inférieurs à 1 [26], ce qui signifie qu'à faibles déplacements ($S_j \rightarrow 0$), il y a principalement un transfert de l'harmonique 0 vers l'harmonique 2 du mode l , l'harmonique 1 restant inchangée.

III.3.4 Extension au mélange de modes (rotation de Duschinsky)

Si l'on considère la possibilité d'un mélange de modes dans la structure vibronique, cela se traduit par une nouvelle relation entre les coordonnées des modes normaux : $\mathbf{Q}_e = \mathbf{R}\mathbf{Q}_g + \Delta$ où les coordonnées normales (Q_j, Δ_j) sont regroupées en vecteurs de dimension N, et $\mathbf{R}$ est la matrice de mélange (rotation de Duschinsky). Même si un calcul direct semble possible [27], il est plus rationnel de s'inspirer des résultats de [18]. On pourra pour cela utiliser l'Annexe 6.2 comme lexique pour passer plus aisément des notations du présent manuscrit, fortement inspirées par celles de [20], à celles de [18]. Le calcul de l'hyperpolarisabilité (étiquette MIX), restreint au cas où deux modes seulement, numérotés 1 et 2, sont impliqués dans une rotation de faible amplitude (angle θ), et généralisable au cas où la totalité des modes sont liés deux à deux par une telle rotation, est présenté en Annexe 6.3. De plus, afin d'éviter une complexification à outrance des résultats, on supposera la distorsion négligeable. Il faut noter dans ce cas que même le choix des paramètres pertinents pour décrire la structure vibronique n'est pas immédiat. Il apparaît que les quantités Δ_j sont les plus

rationnelles, contrairement aux ξ_j choisis par [18].

Dans ce cadre, on montre dans l'annexe que l'hyperpolarisabilité devient

$$\beta_{ijk}^{SFG} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\sum_l^{IR-active} \frac{A_l^{ijk} D_l^{MIX}(\omega_{SFG})}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i \Gamma_l^g} + \frac{A_1^{ijk} D_1^{CT}(\omega_{SFG})}{\omega_{IR} - \omega_1^g + i \Gamma_1^g} + \frac{A_2^{ijk} D_2^{CT}(\omega_{SFG})}{\omega_{IR} - \omega_2^g + i \Gamma_2^g} \right)$$

où le nouveau spectre d'excitation D^{MIX} et les termes correctifs spécifiques aux modes 1 et 2 (D^{CT}) sont donnés dans l'Annexe 6.3 en fonction de Φ^{LC} . D^{MIX} en particulier s'exprime comme une correction dépendante de θ (D^θ) ajoutée au terme D^{LC} . On peut voir que, pour un mode l différent de 1 et 2, la réponse n'est pas modifiée à l'ordre 0 en S_l (puisque D^θ est pondéré à un ordre supérieur), il y a donc peu de changement pour ces modes. En revanche, nous verrons plus bas que le comportement des modes 1 et 2 peut varier de façon spectaculaire en fonction de la longueur d'onde.

III.3.5 Quelques exemples

III.3.5.1 Calcul de $\Phi^{LC}(\omega)$

Les applications des formules précédentes peuvent se faire en deux temps. Une fois la structure vibronique supposée connue, on peut commencer par calculer la fonction $\Phi^{LC}(\omega)$, qui constitue le point de passage obligé. Une fois cette fonction (complexe) tabulée, il est possible de simuler à volonté et très rapidement des fonctions de réponse et des spectres SFG, voire de déterminer certains paramètres par ajustement de données expérimentales. Le calcul de Φ constitue donc la clef de voûte et il n'est pas inutile de l'optimiser. Il faut se garder par exemple de tronquer les N sommes sur k_m à un ordre R fixé à l'avance, sous peine d'évaluer un nombre colossal $(R+1)^N$ de termes dont beaucoup sont totalement négligeables. De façon alternative, je propose de considérer un ordre total $R = \sum_{m=1}^N k_m$ pour stopper le calcul. En réécrivant la fonction Φ^{LC} sous la forme

$$\Phi_l^{LC}(\omega) = e^{-S} \sum_{R=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{k_m\} \\ \sum_{m=1}^N k_m = R}} \left(\prod_{m=1}^N \frac{(S_m)^{k_m}}{k_m!} \right) \left[\frac{(-1)}{\omega - \omega_{eg}^0 - \sum_{m=1}^N k_m \omega_m^e + i \Gamma_{eg}} \right]$$

il est possible de choisir l'ordre de troncature du calcul en fonction d'un critère numérique. Le nombre de termes pour un ordre R donné est égal au coefficient binomial C_{N+R-1}^R , le nombre total de termes à sommer pour les ordres allant de 1 à R inclus vaut C_{N+R}^R . Si l'on considère que le poids maximal d'un dénominateur est constant et vaut $1/\Gamma_{eg}$, le critère d'arrêt de la sommation sur R peut se reporter uniquement sur les numérateurs. Le poids d'un ordre R étant

$$p(R) = \sum_{\substack{\{k_m\} \text{ } 1 \leq m \leq N \\ \sum_{m=1}^N k_m = R}} \left(\prod_{m=1}^N \frac{(S_m)^{k_m}}{k_m!} \right) = \frac{\left[\sum_{m=1}^N S_m \right]^R}{R!},$$

on peut définir le critère d'arrêt de la sommation comme un pourcentage T_p , par exemple 1%, du poids de l'ordre 1. Il se calcule alors immédiatement par

$$\frac{p(R)}{p(1)} = \frac{\left[\sum_{m=1}^N S_m \right]^{R-1}}{R!} < T_p.$$

Pour de faibles valeurs des coefficients S_m , le seuil est atteint très vite et le temps de sommation s'en trouve considérablement raccourci.

III.3.5.2 Modèle à 1 mode (effet des distorsions)

Les effets de la distorsion s'apprécient bien sur une molécule fictive à un mode de vibration. On prendra l'exemple d'une vibration à 1652cm^{-1} , librement inspirée de la rhodamine 6G, dont la structure vibronique est analysée par [28]. Les paramètres électroniques sont $\omega_{eg}^0 = 18800\text{ cm}^{-1}$; $\Gamma_{eg} = 400\text{cm}^{-1}$ et les amplitudes égales à l'unité. Les effets du déplacement et de la distorsion sont étudiés en parallèle sur le spectre d'excitation D_I (Figure III.5) en faisant varier le facteur de Huang-Rhys S (entre 0 et 1) et le paramètre de déformation λ (entre 0,7 et 1,2, pour rester dans le domaine de validité des approximations). On retrouve les résultats de [20] pour $\lambda=1$. Le pic principal correspond à une excitation électronique sans vibrations, son intensité est nulle à déplacement nul et devient maximale pour S voisin de 0,5, ce qui correspond au maximum de la fonction $\sqrt{S} e^{-S}$ dans l'Eq. III.5. Les pics à plus haute énergie montrent le peuplement des états vibroniques successifs, qui augmente avec S . Seul le premier pic vibronique fait exception : son excitation est soumise à deux effets antagonistes où l'échange du quantum de vibration acquis au niveau fondamental se produit soit lors de l'émission SFG soit lors de l'absorption du visible. Pour $S=1$ et $\lambda=1$, les deux effets se compensent exactement. Il en serait de même pour les ordres supérieurs avec de grandes valeurs de S . Les effets de la distorsion sont moins spectaculaires, principalement un accroissement de l'écartement des pics vibroniques et une augmentation de leur activité lorsque λ augmente. Cependant, l'activité SFG du mode peut changer dramatiquement pour une fréquence d'excitation donnée lorsque λ varie, suivant que cela correspondra à un maximum ou un minimum du spectre d'excitation. La Figure A6.1 en Annexe 6.1 présente des coupes réalisées dans les spectres de la Figure III.5. Afin de visualiser ces effets, la Figure III.6 présente des coupes réalisées en normalisant la fonction D_I à 1 (ce qui revient à supprimer l'effet du facteur $\Delta_I/4$).

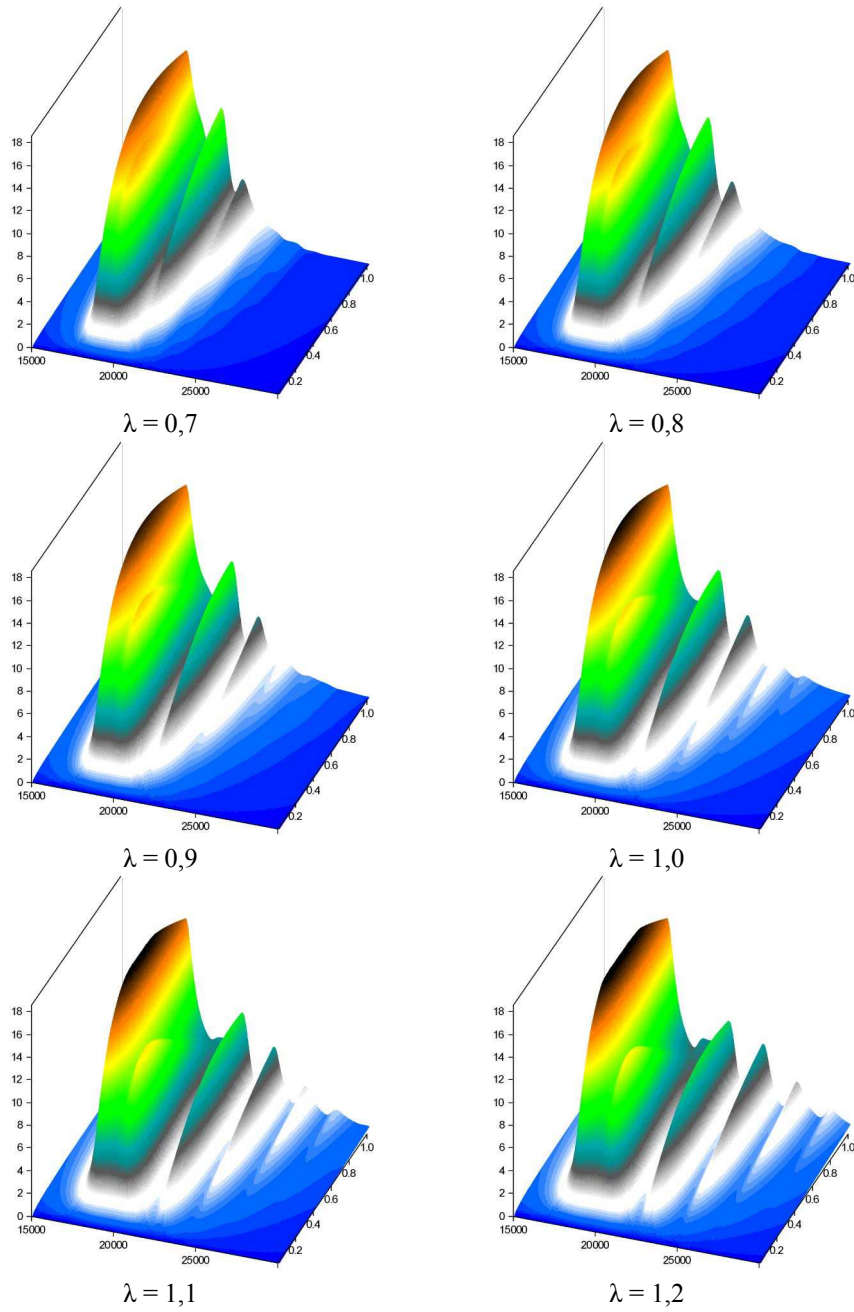


Figure III.5: Module de D_l à une résonance en fonction du paramètre de déformation λ (échelles identiques, λ variant de 0,7 à 1,2). Abscisses: nombre d'onde ω (cm^{-1}) et facteur de Huang-Rhys (S , entre 0 et 1).

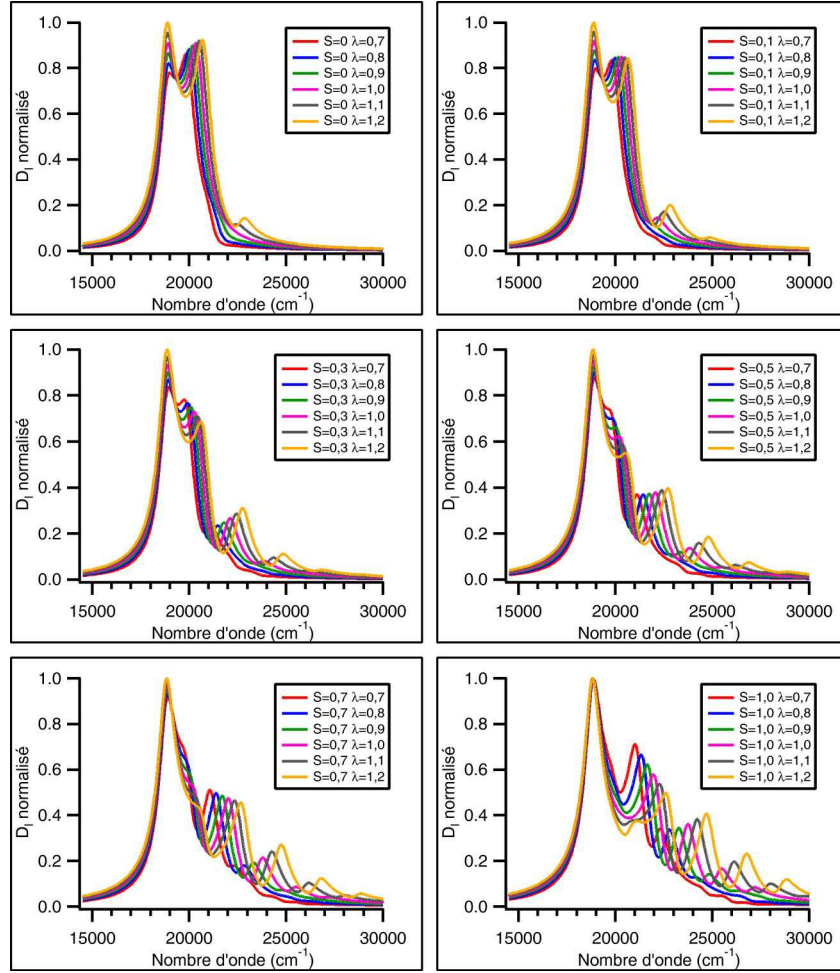


Figure III.6: Module de D_1 à une résonance, normalisé à 1, en fonction de λ (entre 0,7 et 1,2) et S (entre 0 et 1).

III.3.5.3 Modèle à deux modes (effet du mélange)

Pour les applications impliquant le mélange de modes, il est nécessaire de prendre au moins deux vibrations. Je baserai les calculs sur les valeurs numériques de [18], même si certaines hypothèses peuvent paraître discutables. On choisit donc de fixer $\omega_{eg} = 20000 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_1^g = 500 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_2^g = 800 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_1^e = 520 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_2^e = 790 \text{ cm}^{-1}$; $\Gamma_{eg} = 90 \text{ cm}^{-1}$; $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 20 \text{ cm}^{-1}$ et les déplacements $\Delta_{1,2}/\sqrt{\hbar}$ égaux à $0,02 \text{ (cm}^{-1})^{-1/2}$. Les développements de la partie III.3.4 permettent non seulement de calculer la fonction d'excitation et les spectres SFG en fonction de l'angle de mélange, mais aussi de séparer les effets des différentes contributions à la fonction d'excitation, soit $D^{\text{MIX}} = D^{\text{LC}} + D^\theta$, et D^{CT} . Je ne développerai pas excessivement cette décomposition ici, mais on peut en observer que D^θ est très inférieure à la partie constante D^{LC} , et que D^{CT} est proportionnel à θ , c'est donc lui qui induira principalement la dépendance en θ de la fonction totale. Le module du spectre d'excitation est représenté sur la Figure III.7 en fonction du nombre d'onde et de l'angle de mélange pour les deux résonances (pour lequel on prendra des bornes de -25° à $+25^\circ$ de façon légèrement abusive, puisque cela excède le domaine de validité des hypothèses sur θ , afin de rendre les graphes plus clairs). Les effets sont spectaculaires sur le pic principal, et présents sur les suivants, même si la valeur choisie pour $\Delta_{1,2}$ induit de faibles $S_{1,2}$ (0,1 et 0,16) et donc une structure vibronique peu

intense. On remarque cependant que le premier pic vibronique est, lui, quasiment indépendant de θ , ce qui semble contre-intuitif avec l'amplitude du module du terme correctif (Figure III.8). Cela est dû au fait que D^{MIX} et $(D^{\text{CT}} + D^0)$ sont en quadrature de phase sur ce pic, le module du premier surpassant fortement celui du second. Dans ce cas, la somme complexe résultante garde un module quasi constant en fonction de θ .

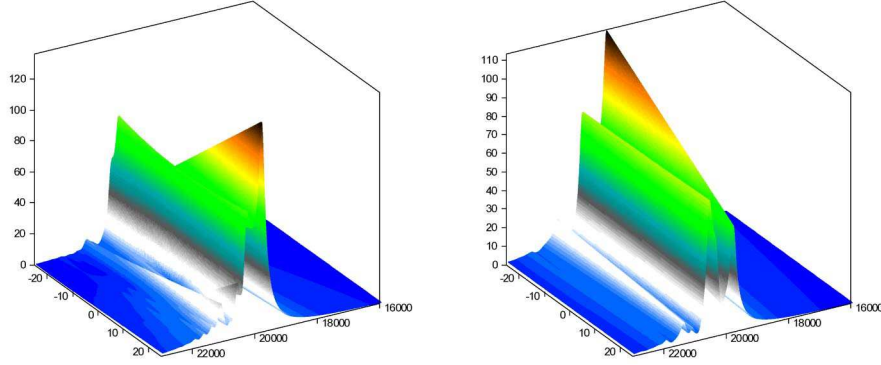


Figure III.7: Module de $D_{1,2}$ pour deux modes en couplage vibronique (à gauche, mode 1 à 500cm^{-1} ; à droite mode 2 à 800cm^{-1}). Abscisses : nombre d'onde (cm^{-1}) et angle de mélange (de -25° à $+25^\circ$).

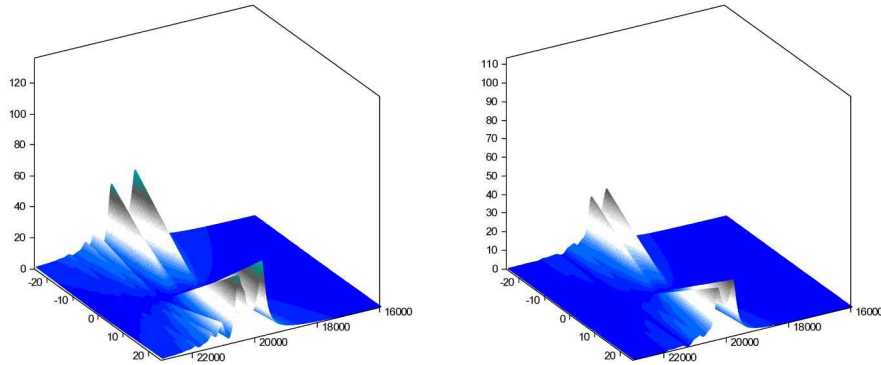


Figure III.8: Module de D^{CT} pour deux modes en couplage vibronique (à gauche, mode 1 à 500cm^{-1} ; à droite mode 2 à 800cm^{-1}). Abscisses et échelles identiques à la Figure III.7.

Avant d'analyser les implications du mélange de modes sur les spectres SFG, il est nécessaire de s'arrêter sur les différences entre les simulations effectuées ici et celles de l'article original [18]. En effet, celles-ci sont effectuées avec leur paramètre $\xi_{1,2}$ constant or ce dernier représente, à des facteurs numériques près, l'équivalent de Δ dans la base des états vibroniques, c'est-à-dire dépendant de la rotation. Cela a plusieurs conséquences: choisir $\xi_{1,2}$ constant et faire varier θ entraîne une variation de $\Delta_{1,2}$ et donc $S_{1,2}$ avec l'angle de mélange. De plus, comme le paramètre énergétique de la transition électronique est fixé dans leurs calculs par ω_{eg} constant, on a donc également une variation de ω_{eg}^0 avec θ . En conclusion, leur choix de paramétrage conduit à n'avoir aucun paramètre vibronique constant en fonction de θ . On trouvera en Annexe 6.3 les courbes analogues aux Figure III.7 et III.8 dans le cas $\xi_{1,2}=0,5$.

Il est possible ici de modéliser les spectres SFG en fonction des différents paramètres de la structure vibronique, en particulier θ , $\Delta_{1,2}$ et l'accord entre ω_{vis} et ω_{eg}^0 . En se basant tout d'abord sur les paramètres de [18], c'est-à-dire $\xi_{1,2}=0,5$, on voit (Figure III.9) qu'il est possible de retrouver leurs

résultats de façon très satisfaisante (Figures 3 et 4 de l'article original), malgré les approximations effectuées, mais à un coût en temps de calcul probablement très inférieur. On notera que les auteurs ont choisi de tracer le module de la réponse SFG, et non pas son carré, l'intensité. Par rapport aux simulations originales, la seule différence systématique provient d'une mauvaise balance entre les intensités des deux pics. Il semble que cela soit dû à la conversion entre les coordonnées Δ et ξ , qui se traduit par une différence d'un facteur $\sqrt{\omega_g^1}/\sqrt{\omega_g^2}$ sur les amplitudes relatives. Ce facteur correctif a été appliqué sur le pic 2 pour créer la Figure III.9.

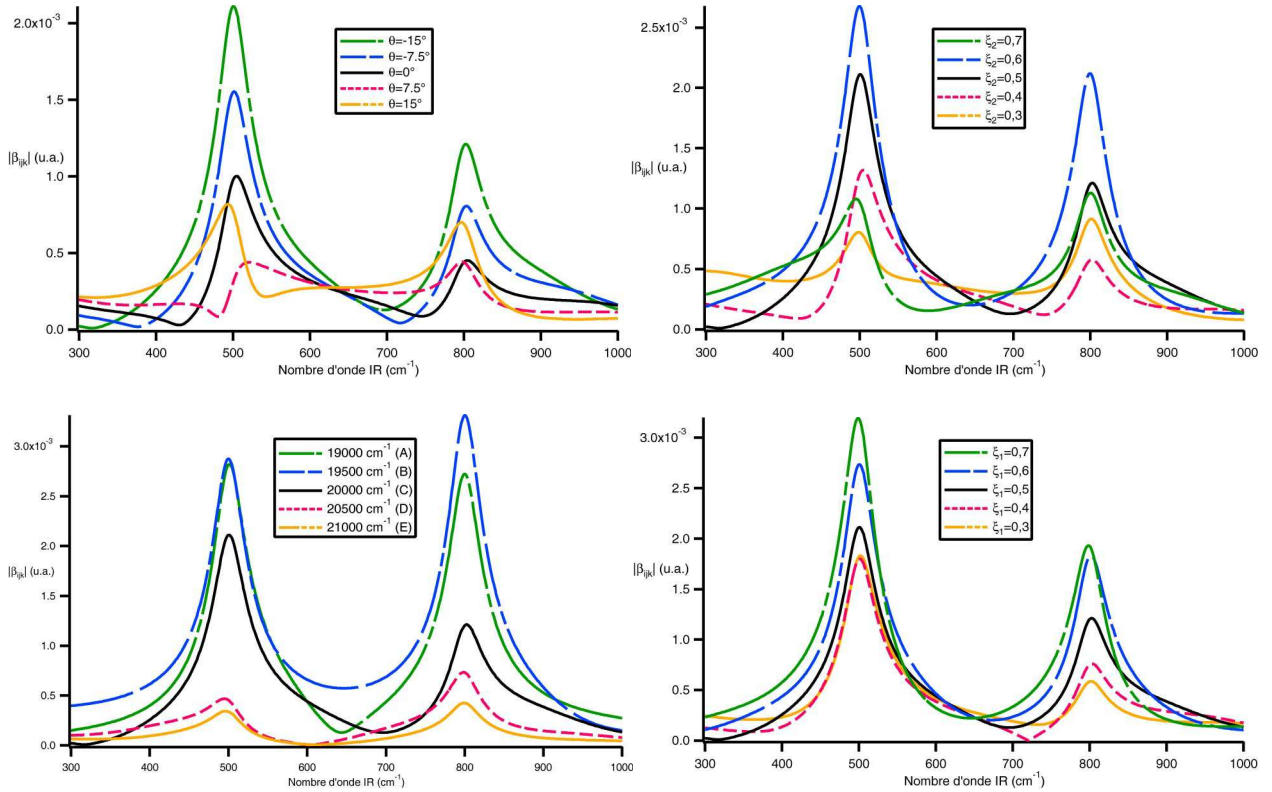


Figure III.9: Amplitude SFG calculée en utilisant les paramètres et reproduisant les résultats de [18]. Gauche: en fonction de l'angle de mélange (haut) et du nombre d'onde visible (bas). Droite : en fonction des déplacements ξ_1 et ξ_2 .

Pour comprendre vraiment l'effet du mélange de modes et les formes des spectres précédents, la Figure III.10 montre à gauche les spectres SFG obtenus en fonction de la fréquence du faisceau visible, pour les cinq valeurs de θ : -15° ; -7.5° ; 0° ; $+7.5^\circ$; $+15^\circ$ ($\xi_{1,2}=0,5$). Il apparaît que les formes étranges des spectres de la Figure III.9 proviennent de la découpe à fréquence visible constante de ces contours 3D. Le paramètre pertinent pour l'analyse en fréquence de la réponse doublement résonante n'est donc pas la fréquence visible mais la fréquence SFG. La Figure III.10 (à droite) illustre cette conclusion dans le cas où $\Delta_{1,2}/\sqrt{\hbar} = 0,02\text{cgs}$. On peut cette fois clairement analyser la balance d'un pic vers l'autre lorsque l'angle de mélange change de signe. Une autre manière de voir le phénomène consiste à tracer l'intensité SFG à la résonance ($\omega_{SFG}=\omega_{eg}^0$) en fonction de la fréquence IR et de θ , ce qui revient à faire une coupe à ω_{SFG} constante dans les Figure III.10. L'effet du mélange apparaît de nouveau clairement (Figure III.11) comme une bascule d'un

mode à l'autre, centré sur la valeur 0° , si l'on prend comme paramètre de déplacement une valeur de Δ constante (à droite). En revanche, l'interprétation n'est plus du tout aisée et l'effet de bascule de modes se trouve même inversé lorsque l'on choisit ξ constant (à gauche), la raison principale du phénomène étant que les variations de Δ_1 et Δ_2 avec θ (amplitude de chaque mode) surpassent dans ce cas en intensité, et dans la direction opposée, les effets du mélange de modes seul.

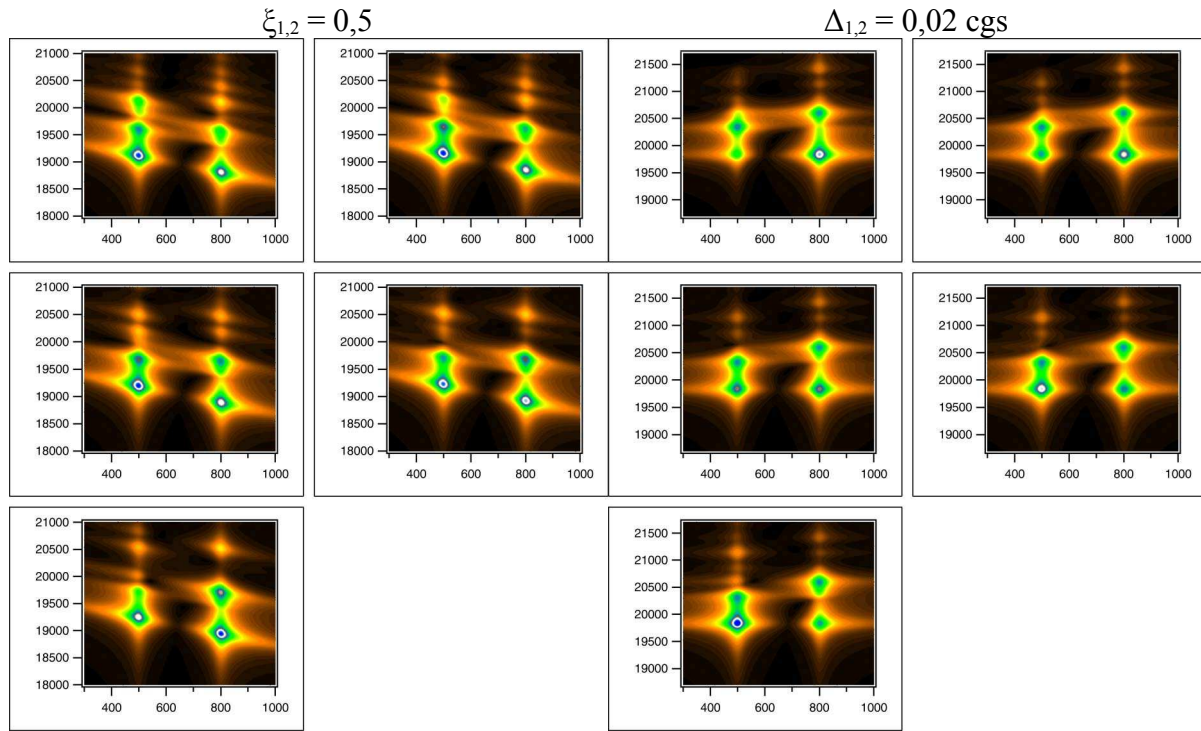


Figure III.10: Amplitude SFG pour deux modes en couplage vibronique, en fonction du nombre d'onde infrarouge (en cm^{-1}). De haut en bas, angle de mélange $\theta = -15^\circ; -7,5^\circ; 0^\circ; +7,5^\circ; +15^\circ$. À gauche, modèle de type [18] ($\xi = 0,5$), ordonnée en nombre d'onde visible. À droite, modèle à Δ constant, ordonnée en nombre d'onde SFG.

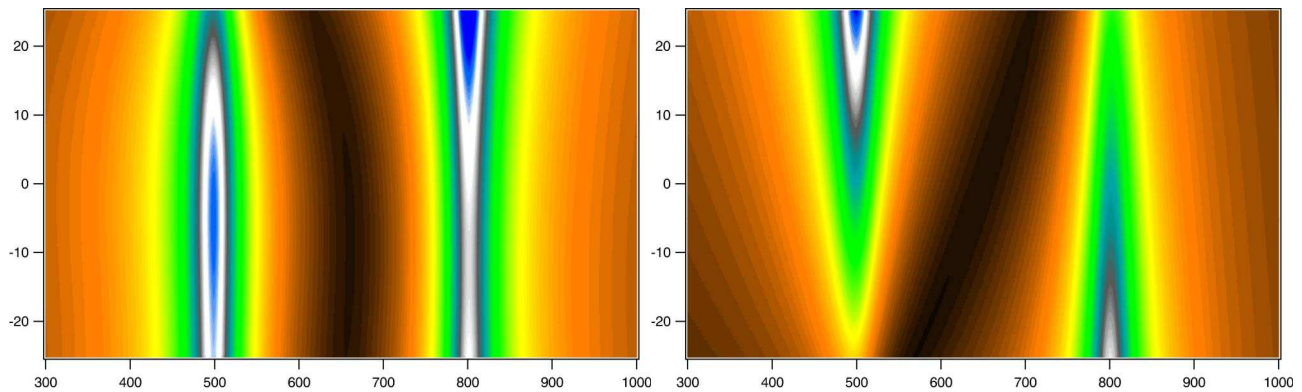


Figure III.11: Amplitude SFG pour deux modes en couplage vibronique, en fonction du nombre d'onde infrarouge (en cm^{-1}) et de l'angle de mélange (de -25° à $+25^\circ$). En chaque point, l'amplitude est calculée pour $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{eg}}^0$. À gauche, modèle à ξ constant, à droite à Δ constant.

III.3.6 Conclusions sur la SFG doublement résonante

Il peut sembler assez futile de calculer explicitement la réponse SFG et DFG doublement résonante en incluant un couplage électron-vibration quadratique puisque les paramètres de distorsion et de mélange de mode ne sont a priori pas connus. La réponse à cette remarque tient dans le développement rapide des méthodes de chimie numérique (DFT en particulier), dont les algorithmes se complexifient rapidement en incluant de nouvelles fonctions tout en réduisant les

temps de calcul. Ainsi, il est maintenant possible de calculer la structure vibronique d'une molécule, certes au prix de longues heures de CPU, y compris les coefficients de distorsion et la matrice de Duschinsky par l'intermédiaire des programmes comme Gaussian 09 [29]. Il n'est donc plus inconcevable de donner des valeurs numériques à tous les paramètres apparaissant dans les équations précédentes, et ainsi modéliser finement la réponse optique non linéaire. Je donnerai un aperçu de cette voie dans la partie V.2.

En se penchant de nouveau sur les points laissés en suspens dans la partie II.2.3, il apparaît que le calcul de l'hyperpolarisabilité moléculaire, en tenant compte d'une structure vibronique plus réaliste, ne permet pas de résoudre le problème soulevé. En effet, on constate que, quelle que soit la complexité du modèle de structure vibronique, les amplitudes des coefficients xyz et yxz de l'hyperpolarisabilité restent théoriquement rigoureusement identiques, du fait de la factorisation des moments de transitions électroniques selon x et y, indépendamment de l'excitation vibrationnelle. La forte anisotropie observée par SFG sur les films d'hélicène bisquinone dans la partie II.2.3 reste donc à expliquer. Je proposerai quelques pistes pour de futures analyses et des modèles théoriques alternatifs dans la partie V.3.

III.4 Références du Chapitre III

- 1) Williams, C.T.; Yang, Y.; Bain, C.D. *Catalysis Letters* **1999**, *61*, 7–13.
- 2) Baró, A.M.; Ibach, H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4812.
- 3) Hoge, D.; Tüshaus, M.; Schweizer, E.; Bradshaw, A. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *151*, 230–235.
- 4) Baily, C.J.; Surman, M.; Russell, A.E. *Surf. Sci.* **2003**, *523*, 111–117.
- 5) Tobin, R.; Richards, P. *Surf. Sci.* **1987**, *179*, 387–403.
- 6) Scholes, F.; Locatelli, A.; Kleine, H.; Ostanin, V.; King, D. *Surf. Sci.* **2002**, *502-503*, 249–253.
- 7) Li, J.F.; Huang, Y.F.; Ding, Y.; Yang, Z.L. et coll. *Nature* **2010**, *464*, 392–395.
- 8) Chou, K.; Westerberg, S.; Shen, Y.; Ross, P.; Somorjai, G. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 153413.
- 9) Park, S.; Wasileski, S.A.; Weaver, M.J. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3611–3620.
- 10) Zhuang, X.; Miranda, P.; Kim, D.; Shen, Y. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12632–12640.
- 11) Rakic, A.D.; Djurišić, A.B.; Elazar, J.M.; Majewski, M.L. *Appl. Opt* **1998**, *37*, 5271.
- 12) Hines, M.A.; Todd, J.A.; Guyot-Sionnest, P. *Langmuir* **1995**, *11*, 493–497.
- 13) Tadjeddine, A.; Le Rille, A.; Pluchery, O. et coll. *Phys. Stat. Sol. A* **1999**, *175*, 89–107.
- 14) Chan, C.K. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1614–1619. Stallard, B.R.; Callis, P.R.; Champion, P.M.; Albrecht, A.C. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 70–82.
- 15) Patapoff, T.W.; Turpin, P.Y.; Peticolas, W.L. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2347–2351.
- 16) Lee, S.A.; Chan, C.K.; Page, J.B.; Walker, C.T. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2497–2502.
- 17) Hayashi, M.; Lin, S.H.; Shen, Y.R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8058–8076.
- 18) Vallet, J.; Boeglin, A.; Lavoine, J.; Villaeys, A. *Phys. Rev. A* **1996**, *53*, 4508–4518.

- 19) Huang, J.; Shen, Y. *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 3973–3981.
- 20) Hayashi, M.; Lin, S.H.; Raschke, M.B.; Shen, Y.R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2271–2282.
- 21) Tang, J.; Lee, M.T.; Lin, S.H. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7188.
- 22) Tonks, D.L.; Page, J.B. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 738–760.
- 23) Wilson, E.B.; Decius, J.C.; Cross, P.C. *Molecular vibrations* ; Dover: New York, **1980**.
- 24) Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure vol. III*; Krieger: Malabar, **1991**.
- 25) Raschke, M.; Hayashi, M.; Lin, S.; Shen, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *359*, 367–372.
- 26) Small, G.J.; Kusserow, S. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1558–1563.
- 27) Chen, K.M.; Pei, C.C. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 523–527.
- 28) Guthmuller, J.; Champagne, B. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1667–1669.
- 29) <http://www.gaussian.com>

Chapitre IV. SFG/DFG non conventionnelle : méthodes amplifiées

Les deux chapitres précédents illustraient la possibilité de généraliser la SFG/DFG conventionnelle à des structures inhabituelles de monocouches et films minces et à des domaines spectraux étendus. Dans le présent chapitre, je propose de montrer qu'il est possible d'étendre la sensibilité de ces outils spectroscopiques par l'amplification de leur réponse moléculaire. La majeure partie de ce travail concerne la surface de nanoparticules d'or.

IV.1 Quelques exemples d'amplification par couplage optique

Nous avons déjà rencontré le cas de l'amplification du signal SFG/DFG par double résonance, versant théorique au III.3 et application aux films minces chiraux au II.2.3. L'amplification était dans ce cas liée directement au processus de génération, donc à l'hyperpolarisabilité. Dans la partie présente, je ferai un très bref survol de deux exemples démontrant la possibilité d'une amplification par exaltation des champs électromagnétiques. Dans ce cas, le processus SFG/DFG reste localement identique, mais ce sont les sources ou les champs générés que l'on exalte en les couplant à des processus optiques résonants. Générer une amplification du signal SFG, quelle que soit la méthode, présente de nombreux avantages. Étant donnée la faible intensité des signaux générés, cela permet une détection plus aisée, une diminution des intensités incidentes et donc des dommages engendrés sur les surfaces, un travail sur des échantillons fragiles (par exemple à finalité biologique), un accès possible à des vibrations de faibles réponses SFG (par exemple les liaisons adsorbat-substrat de la partie III.1), un travail sur de petites quantités de matière.

Dans le cas de l'interface électrochimique, Franck Vidal, au cours de sa thèse, a travaillé sur l'amplification du signal SFG de molécules adsorbées sur le métal par couplage au plasmon de surface délocalisé généré à l'interface. L'excitation du plasmon permet en effet une amplification locale du champ électromagnétique, et donc des processus qui y sont liés. La difficulté réside dans le processus d'excitation, qui dépend de conditions d'accord de phase entre l'onde excitatrice et le métal. En particulier, l'excitation requiert un phénomène de réflexion totale et n'est donc possible que par l'intermédiaire d'une interface d'un milieu d'indice de réfraction élevé vers un milieu d'indice plus faible. La configuration de Kretschmann, où un film d'or d'épaisseur très inférieure à la longueur d'onde est déposé sur la surface d'un prisme transparent pour les faisceaux laser impliqués (CaF_2 par exemple pour l'ensemble du processus SFG), permet de réaliser des expériences amplifiées par plasmon de surface excité par le visible ou la SFG (voir les précédents historiques, qui incluent d'autres méthodes de couplage, par exemple par un réseau [1][2]). Une solution alternative consiste à exciter le plasmon par l'infrarouge à des angles d'incidence adaptés afin de faire porter l'exaltation sur la réponse vibrationnelle. Ceci est particulièrement intéressant pour les

liaisons adsorbat-substrat, dont nous avons vu au III.1 que leur point faible est la très faible activité infrarouge. Une cellule dédiée a ainsi été réalisée par Franck Vidal au cours de sa thèse [3], basée sur un prisme en germanium transparent dans l'infrarouge lointain, ce qui impose une incidence du faisceau visible par l'extérieur du prisme. Les premiers résultats ont montré que le montage est opérationnel, à condition de réduire l'intensité du faisceau visible incident afin d'éviter les dommages sur le film d'or, qui absorbe la lumière dans le vert et le bleu. Cependant, le principal problème réside dans le fait que la condition d'accord de phase pour l'excitation du plasmon est très étroite en angle, ce qui impose de faire varier continûment l'angle d'incidence lors d'un balayage en fréquence de l'infrarouge afin de bénéficier en chaque point de l'amplification maximale. Un tel montage n'a pas encore pu être testé.

Il existe une autre configuration d'amplification plus exotique mise en évidence dans l'équipe, en collaboration avec le groupe de Vladimír Yakovlev et Elena Alieva (Institut de Spectroscopie de l'Académie des Sciences Russe) et celui de Giorgio Mattei (Institut des systèmes complexes, CNR, Rome). Il s'agit de confiner le champ électromagnétique à la fréquence SFG par effet Fabry-Pérot dans une structure dédiée. Le confinement exalte le champ électromagnétique et donc la génération de fréquence. Là encore, la réponse dépend fortement de l'angle choisi, l'effet Fabry-Pérot résonant dépendant de l'accord de phase. La structure étudiée est composée de silicium poreux de différentes porosités organisé en multicouches pour créer la cavité Fabry-Pérot résonante. La résonance correspond dans cette expérience à la fréquence SFG obtenue avec un visible à 532nm et l'infrarouge résonant avec les vibrations Si-H de surface dans les cavités du silicium. On peut voir sur la Figure IV.1 le spectre exalté (possédant deux pics attribués à Si-H et Si-H₂ [4]) et le même mesuré après désaccord provoqué par rotation d'un angle faible, la comparaison entre les deux correspondant à un facteur d'exaltation d'environ 20.

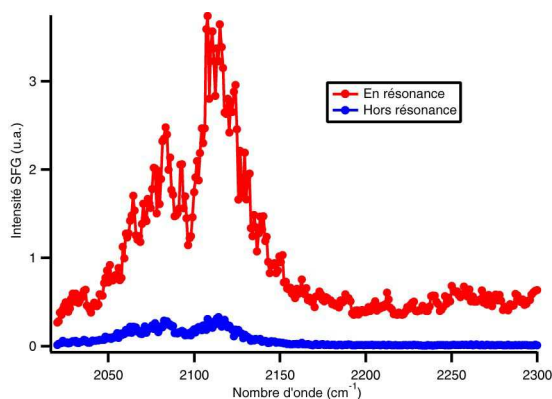


Figure IV.1: Spectre SFG (polarisation ppp) d'une microcavité résonante à base de Si poreux, hors et en résonance.

Il est possible de tirer un enseignement général des deux exemples ci-dessus. Les amplifications de processus SFG par couplage à des phénomènes d'exaltation locale du champ électromagnétique (plasmon délocalisé, cavité résonante) sont mises en évidence. Cependant, leur

principal défaut reste leur sensibilité à l'angle d'excitation du phénomène amplifiant, qui dépend de surcroît des longueurs d'ondes mises en jeu. De tels procédés sont donc malaisés à utiliser en routine pour des expériences de spectroscopie, puisqu'ils requièrent dans ce cas une variation continue et calibrée des angles d'incidence en fonction des longueurs d'onde.

IV.2 Couplage au plasmon localisé de nanoparticules d'or

IV.2.1 Contexte

Dans le cadre d'une technique de spectroscopie, il apparaît judicieux de chercher un procédé d'amplification dont l'efficacité ne dépende pas des angles. L'idée de s'appuyer sur la résonance plasmon localisée dans une nanoparticule métallique vient donc rapidement à l'esprit. Cette résonance, qui se traduit par une absorption et une diffusion importantes due à l'excitation collective des électrons du métal, ne dépend en effet que de la taille et de la forme de la particule, du milieu qui l'entoure, et bien sûr du métal choisi. L'or a le bon goût de posséder une résonance plasmon, pour des tailles de l'ordre de 15nm de diamètre, dans le vert (vers 520nm), soit à la fois au milieu du domaine visible, ce qui rend intéressante l'idée de pouvoir se placer sur le plasmon ou de chaque côté, et proche de l'excitation par le YAG doublé à 532nm. L'or n'est cependant pas la panacée puisque l'excitation du plasmon localisé doit faire face à la concurrence de celle des transitions interbandes, dont l'énergie est juste un peu plus haute que celle du plasmon. Le plasmon est donc amorti par ce phénomène, contrairement au cas de l'argent, qui possède un plasmon très fort, malheureusement autour de 400nm, ce qui le rend difficile d'accès par SFG. Un rappel didactique des propriétés essentielles du plasmon de surface localisé des nanoparticules d'or peut se trouver dans le manuscrit d'habilitation à diriger les recherches d'Olivier Pluchery (INSP, Paris), je ne le développerai donc pas ici.

Le principal problème qui vient à l'esprit lorsqu'on envisage la réponse non linéaire des nanoparticules sphériques concerne leur centrosymétrie. En effet, de taille bien inférieure à la longueur d'onde, elles sont globalement symétriques pour la lumière. Certes, au-delà d'un certain diamètre (estimé à environ 50nm par l'équipe de Pierre-François Brevet (LASIM, Lyon)), on ne peut plus négliger ce paramètre qui entraîne une réponse de type quadrupolaire, aux règles de symétrie différentes [5]. Mais la diffusion hyper-Rayleigh montre qu'elles ont une hyperpolarisabilité non nulle, même dans l'approximation dipolaire. Parmi les raisons possibles, la cause principale semble être la non-sphéricité des particules, qui rend possible l'apparition d'une polarisation non linéaire du second ordre à leur surface [6]. De plus, la localisation à l'interface entre deux milieux entraîne une brisure de symétrie supplémentaire des propriétés électroniques perpendiculaires à l'interface, qui exalte la réponse non linéaire [7]. Un bon point de départ pour appréhender la réponse non linéaire d'une nanoparticule se trouve dans le travail de Jerry Dadap [8], qui montre en effet que l'origine de la non linéarité d'une particule se trouve à sa surface, même si

certaines théories incluent des contributions de volume [9]. Des extensions à des formes arbitraires et à la SFG ont récemment été publiées [10]

IV.2.2 Résultats préliminaires

Le projet repose sur des nanostructures réalisées par voie chimique (synthèses de Turkevitch et Frens), dont la méthode souple de synthèse les rend plus susceptibles d'applications, par exemple aux capteurs, que d'autres voies de fabrication. Il y a donc une succession d'étapes à maîtriser pour parvenir à un échantillon contrôlé et reproductible : synthèse de la solution de particules, de diamètre entre 15 et 20nm ; préparation du substrat (verre ou silicium) ; fonctionnalisation du substrat par un silane qui permettra l'accrochage des particules ; dépôt de la couche de nanoparticules ; fonctionnalisation de leur surface par un thiol possédant des vibrations caractéristiques qui serviront de sonde par SFG.

C'est dans ce contexte que l'équipe a réussi à extraire un signal SFG d'un système de nanoparticules d'or déposées sur du verre et greffées par du dodécane-thiol [11]. A notre connaissance, c'était la seconde expérience de ce type à l'époque [12], même si plusieurs publications avaient déjà montré la possibilité d'étudier des processus catalytiques (principalement via l'adsorption du CO) in situ sur des nano-objets de palladium [13]. La préparation des échantillons (synthèse des particules, dépôt sur le verre) bénéficiait du savoir-faire de l'équipe d'Hubert Girault (EPFL, Lausanne), par l'intermédiaire de Jean-Pierre Abid, et ce sujet faisait l'objet du travail de post-doc de Christophe Humbert.

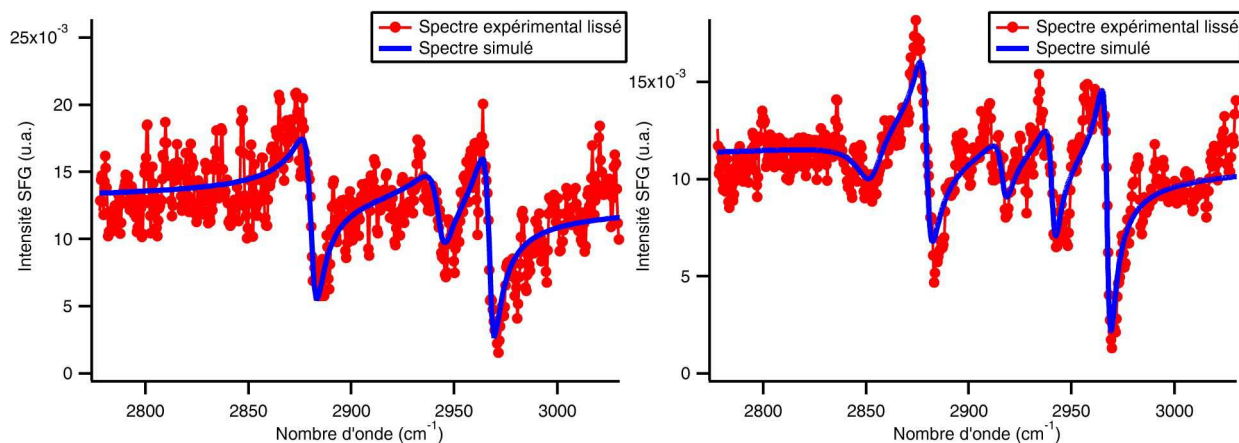


Figure IV.2: Spectres SFG (polarisations ppp) de dodécane-thiol greffé sur nanoparticules d'or déposées sur verre. A gauche, greffage par mercaptosilane et long temps de trempage; à droite, greffage par aminosilane et temps de trempage court. Les courbes expérimentales ont été lissées sur deux points.

La Figure IV.2 illustre une des principales difficultés de ce genre d'expériences, qui réside dans le fort fond non résonant dû à l'or, dans lequel viennent se découper les résonances du dodécane-thiol (CH_3 seul à gauche, CH_2 et CH_3 à droite, caractéristiques d'un désordre plus prononcé au sein de la couche moléculaire dans ce cas). Les différences entre les deux spectres concernent la nature de la couche de greffage des nanoparticules (mercaptosilane vs aminosilane) et le temps de trempage dans la solution de nanoparticules.

IV.2.3 Nanoparticules d'or greffées sur silicium

Après cette première réussite, un long travail d'optimisation, mené principalement par Olivier Pluchery et Christophe Humbert, a permis d'améliorer petit à petit les conditions de préparation des échantillons. Le choix s'est porté sur le silicium, dont l'ordre naturel en surface garantit une meilleure organisation de la couche de silanes. De plus, la réflectivité Fresnel du silicium dans le visible garantit une meilleure réponse SFG que sur du verre, essentiellement transparent. Cependant, cela pose un problème pour mesurer le plasmon sur la surface, puisque les expériences d'absorption dans le visible doivent se faire dans ce cas en réflexion. Le greffage se fait généralement par aminosilanes, et nous verrons que la nature de la molécule a des conséquences sur la densité surfacique de particules. Enfin, la molécule sonde choisie est le thiophénol, qui possède une vibration caractéristique CH vers 3057cm^{-1} , à l'écart de toute pollution par les modes CH_2 et CH_3 des chaînes alcanes utilisées pour le greffage.

Le but final de ce projet est de démontrer que la SFG se couple au plasmon des nanoparticules, de déterminer dans quelles conditions et de quantifier l'amplification du signal due à ce couplage.

IV.2.3.1 Effet de la densité surfacique

Pour mettre en évidence le couplage au plasmon, encore faut-il que celui-ci soit bien caractérisé. C'est pourquoi le temps de trempage des substrats fonctionnalisés de silicium dans la solution de nanoparticules est un paramètre crucial (en lien avec la concentration de la solution, bien entendu). En effet, si le dépôt de nanoparticules est trop important, il se produit une agrégation non contrôlée en surface. Il est connu que le plasmon de particules agrégées (c'est-à-dire dont la distance interparticules approche l'ordre de grandeur de leur diamètre) se décale vers le rouge [14] par couplage dipolaire, vers 650nm dans notre cas. L'intensité d'agrégation se mesure donc par le rapport entre l'intensité de deux résonances plasmon concurrentes, celle des particules isolées et celle des particules agrégées.

La Figure IV.3 illustre les effets de l'agrégation sur les spectres d'absorption UV-visible (le profil d'absorbance négative est dû aux mêmes raisons que dans la partie II.2.2.2, la position du zéro pouvant se décaler en raison d'un repositionnement trop peu reproductible entre l'échantillon et le substrat de silicium utilisé comme blanc). A faible densité, la trace des particules n'est pas mesurable. Lorsque la densité augmente, le plasmon des particules isolées se développe, rejoint ensuite par celui des particules agrégées, qui finit par le submerger. La densité est également contrôlée par des images de microscopie à force atomique (AFM, en collaboration avec Emmanuelle Lacaze, INSP), qui permettent de visualiser la position des nanoparticules isolées, mais pas d'en mesurer la taille latérale en raison de la convolution avec le diamètre de la pointe. En

revanche, une mesure de l'épaisseur d'une particule isolée permet de vérifier qu'elles font bien entre 15 et 20nm de diamètre. La microscopie à force atomique mesurée sur une large zone permet enfin de quantifier une densité de particules par unité de surface (Figure IV.3).

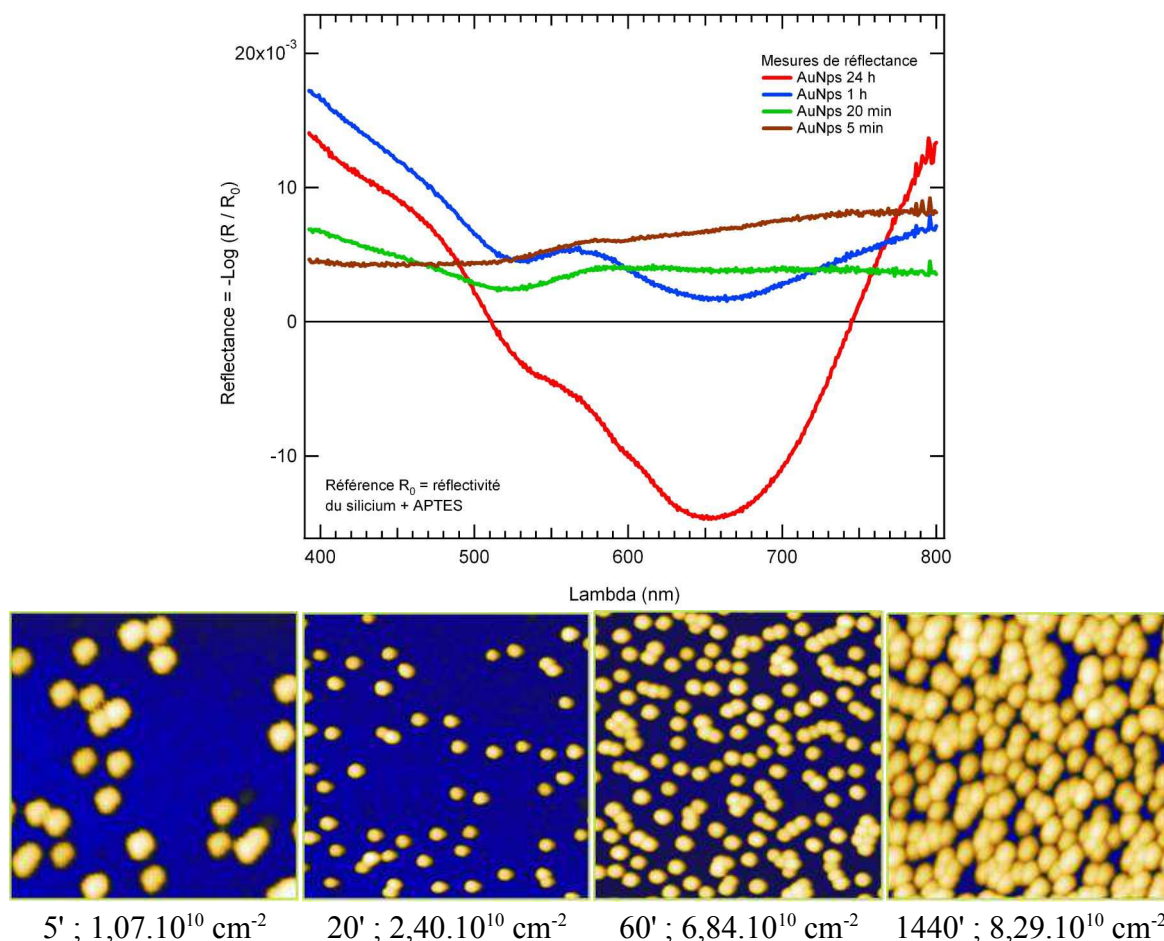


Figure IV.3: Spectres de réflectance (haut) et images AFM (bas) de quatre films de nanoparticules déposées sur silicium. Les quatre temps de trempage dans la solution de nanoparticules et les densités surfaciques sont indiqués.

La Figure IV.4 montre la réponse SFG et DFG de tels échantillons. On constate que l'amplitude des signaux semble corrélée à la densité de nanoparticules, même si les ajustements des courbes sont rendus difficiles en raison de la ligne de base du fond NR en SFG, qui n'est pas plate. De plus, pour le film trempé une heure, un signal parasite semble perturber les courbes SFG et DFG. Il se présente comme une résonance située en dehors du spectre, vers les basses énergies, produisant un large pic en SFG (creux en DFG) par interférence avec le NR. Il peut s'agir de signaux dus à l'eau interfaciale, absents des autres films, les fréquences correspondant en effet au pied du pic de l'eau liquide. Enfin, on peut s'étonner de l'absence de signal non résonant en DFG sur le film le plus dense.

Les ajustement sont été effectués en redressant les courbes SFG, dont la pente provient probablement d'un mauvais alignement de la détection. Une largeur commune de $7,5 \text{ cm}^{-1}$ a été choisie afin de comparer directement les amplitudes. Sur la Figure IV.4 sont représentés les ajustements sur les courbes expérimentales, les paramètres associés ainsi que leur variation corrélée

à celle de la densité surfacique. Les phases du NR sont toutes très proches de 90° en SFG et DFG [15], sauf pour l'échantillon trempé une heure, dont la phase en SFG est déformée par le signal parasite déjà mentionné (le fit DFG réussit à ne pas prendre en compte ce parasite, ce qui entraîne une phase correcte). Dans ce cas particulier, la dégénérescence étudiée au I.1.6 produit deux jeux de paramètres se différenciant presque uniquement par l'amplitude, on a donc le choix entre deux valeurs très différentes pour ce paramètre. On notera que l'ajustement de la courbe DFG pour le film trempé 24h suppose un NR de signe opposé aux trois autres temps de trempage. Il est clair qu'un phénomène particulier se produit pour ce film, que nous essaierons d'analyser ci-dessous.

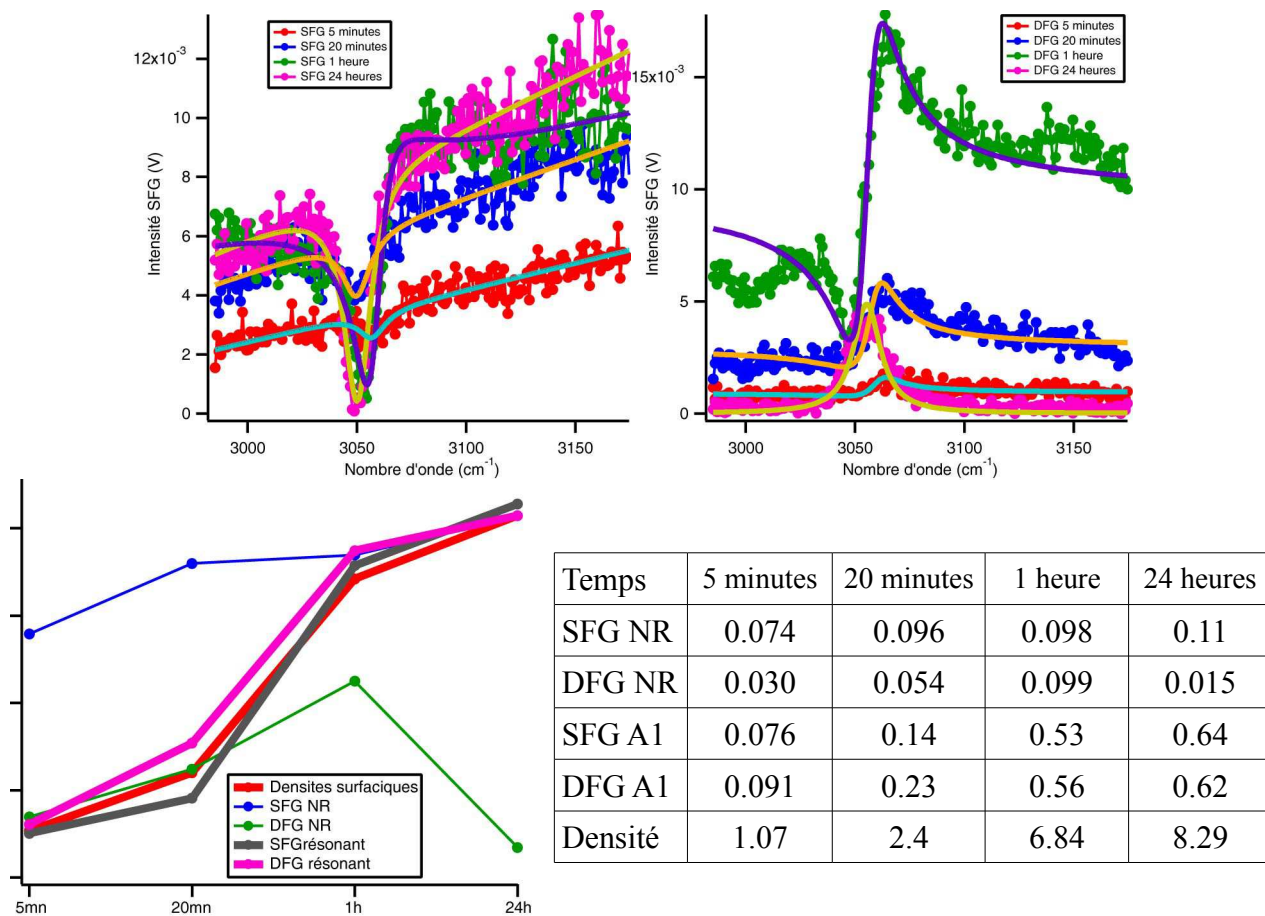


Figure IV.4: Spectres SFG (à gauche) et DFG (à droite) des quatre films de la Figure IV.3 (code couleur identique). Le graphique et le tableau donnent les amplitudes extraites des ajustements, les densités sont en unités 10^{10} particules. cm^{-2} . En bas à gauche, les échelles (différentes avec zéro commun) sont adaptées à chaque courbe.

On constate que les amplitudes des résonances varient très correctement comme la densité surfacique de particules, donc de molécules (voir partie I.1.1). Cela reste en accord avec la théorie, mais cela suppose aussi qu'il n'y a pas (ou peu) d'effet d'amplification du signal moléculaire dans ces expériences. Le rapport DFG/SFG, par exemple, devrait être un marqueur d'une telle amplification mais il reste trop constant par rapport aux erreurs systématiques pour devenir significatif, même après correction des effets de réflectivité Fresnel, dont nous verrons dans la partie IV.2.3.2 qu'ils dépendent légèrement de la densité surfacique de nanoparticules. Pourtant, on peut constater que le faisceau visible excite le plasmon des particules isolées, et la DFG peut résonner avec celui des particules agrégées (la SFG est légèrement hors du plasmon). En revanche,

les signaux NR ne sont pas à l'échelle de la densité surfacique, leur intensité augmente beaucoup moins vite qu'elle. Tout se passe donc comme si le signal NR était, lui, sensible à la structure plasmonique des échantillons. Deux explications viennent à l'esprit : i) une forte absorption du faisceau visible, qui entraînerait une diminution du rendement théorique du processus non résonant (mais dans ce cas, pourquoi le signal moléculaire n'est-il pas touché lui aussi?) ; ii) une résonance des champs générés avec les structures plasmoniques, entraînant une réabsorption ou un quench du phénomène non résonant. Le fait que le comportement devienne spectaculaire pour la DFG de l'échantillon le plus dense, c'est-à-dire celui où le signal généré résonne le plus fort avec une structure plasmonique, semble favoriser la seconde hypothèse. Il faut noter aussi, pour être complet, qu'il est possible d'ajuster le spectre DFG de 24h avec une amplitude résonante bien plus faible, ce qui signifierait que le signal résonant peut également être touché par ce quenching.

IV.2.3.2 Effet du choix du silane de greffage

Les effets de la densité de surface apparaissent donc complexes dans de tels matériaux. Outre le temps de trempage, le choix du silane utilisé pour le greffage est un autre élément de modulation de ce paramètre. Nous avons donc étudié l'effet de deux silanes à chaîne courte distincts, l'un à base de phényle (APHS, aminophenyl triethoxy silane), l'autre de propyle (APTES, aminopropyl triméthoxy silane, déjà utilisé pour les expériences du paragraphe précédent). Deux films distincts ont donc été préparés comme ci-dessus, avec un temps de trempage de 2h. Les images AFM (Figure IV.5) ont montré que leur surface n'est pas homogène mais contient des cratères en surface. Il semble qu'une des étapes de cette chimie ait donné des résultats inattendus. Ce phénomène a été observé accidentellement à de nombreuses autres reprises, et de patients efforts ont été entrepris pour en trouver la cause et l'éliminer, sans parvenir à un succès total jusqu'ici.

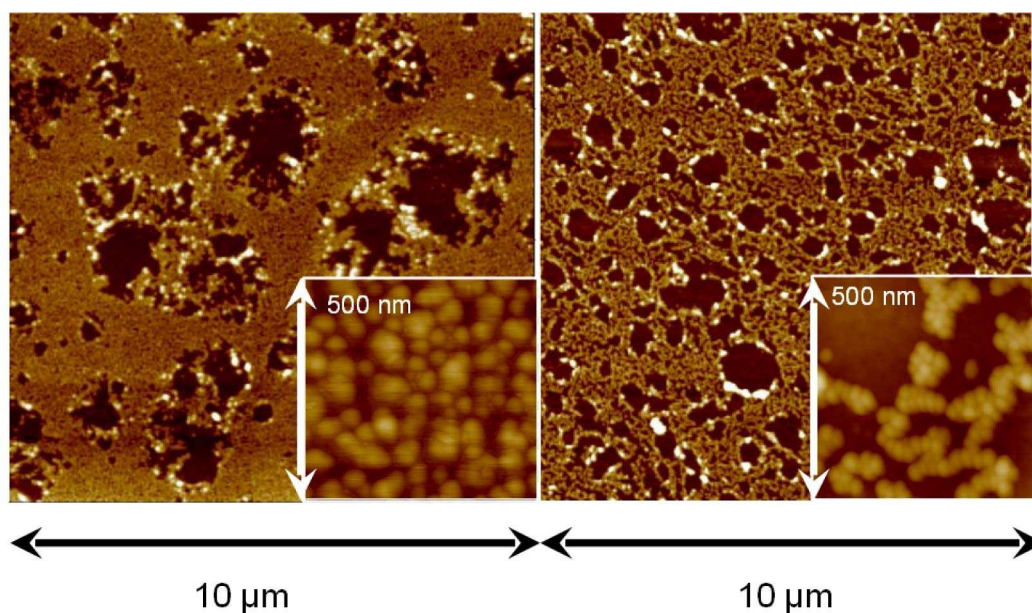


Figure IV.5: Images AFM (deux échelles différentes) des deux films de nanoparticules fonctionnalisées déposées sur silicium. À gauche, greffage à l'APHS; à droite, greffage à l'APTES.

Dans ces conditions, un couplage propre au plasmon de surface n'est pas envisageable. Cependant, il est possible de comparer les densités surfaciques moyennes (mesurées à l'aide d'images à plusieurs échelles, avec les valeurs $N_s(\text{APHS}) = 3,12 \cdot 10^{10}$ et $N_s(\text{APTES}) = 2,28 \cdot 10^{10}$ particules. cm^{-2}) et de les corrélérer aux signaux SFG et DFG. Ceux-ci ont été enregistrés dans la gamme des 1000cm^{-1} (Figure IV.6), qui présente trois modes de vibration caractéristiques du cycle benzénique, dont deux ont déjà été observés sur l'argent monocristallin (partie III.2).

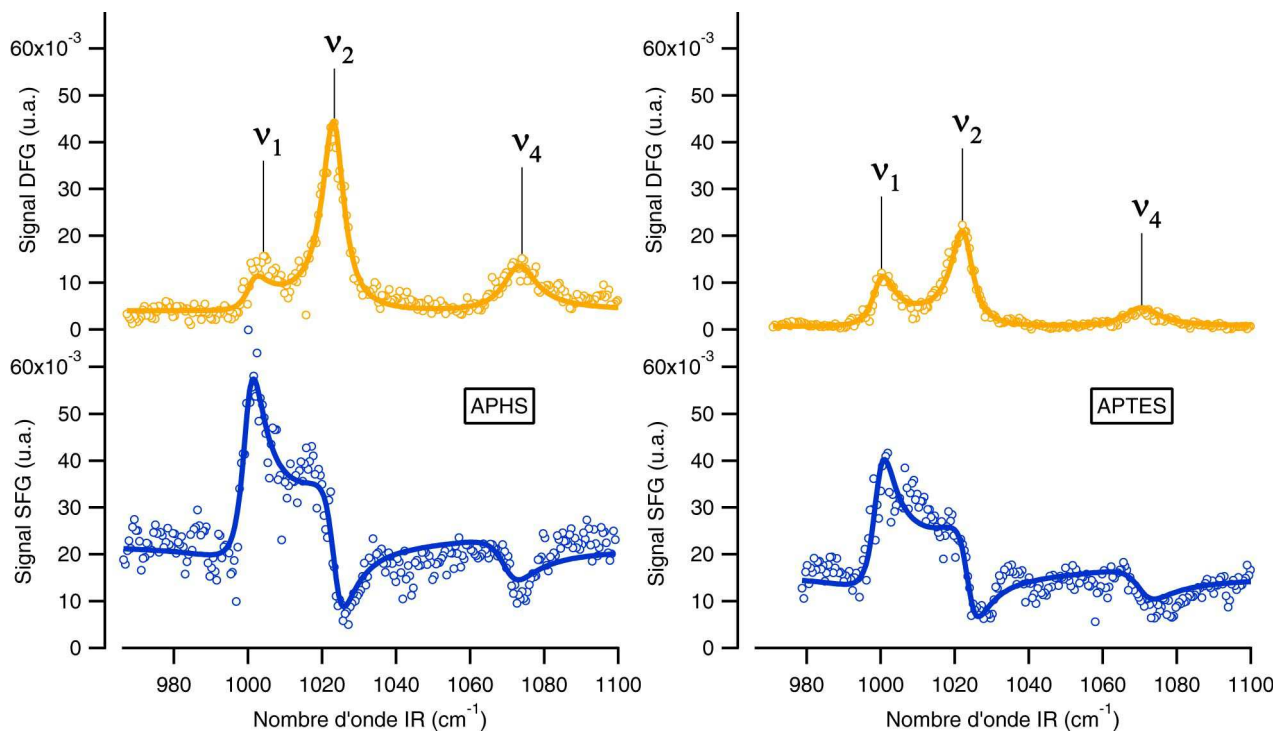


Figure IV.6: Spectres DFG (en haut) et SFG (en bas) du thiophénol (polarisations ppp) fonctionnalisant les deux films de la Figure IV.5. À gauche, greffage à l'APHS; à droite, greffage à l'APTES.

On constate, même si les exemples ci-dessus nous ont appris la méfiance, que le signal enregistré sur l'échantillon à base d'APTES semble plus faible que celui de l'APHS. Cependant, la figure d'interférence en SFG est plus marquée que sur l'argent en raison d'un NR plus fort et d'une phase proche de 90° . Un ajustement cohérent des quatre courbes est donc nécessaire pour extraire les paramètres pertinents. On s'inspire pour cela des résultats de la partie III.3.2 pour la démarche (largeurs constantes, rapports d'intensité constants entre SFG et DFG pour des processus non résonants dans le visible) et les signes respectifs et rapports d'intensité des deux premiers pics. On utilise de plus la cohérence des ajustements entre SFG et DFG, qui contraint fortement les paramètres et permet *in fine* de converger vers des jeux très consistants. On fixe pour toutes les courbes les largeurs des trois résonances (nommées 1, 2 et 4 en référence à la discussion sur leur origine moléculaire, ci-dessous) à 3,5; 3,5 et 5,5 cm^{-1} , respectivement. Les paramètres sont détaillés dans le Tableau IV.1.

	SFG / APHS	DFG / APHS	SFG / APTES	DFG / APTES
χ_0 (NR, u.a.)	0,147	0,0630	0,124	0,0261
Φ (NR, °)	137,57	77,73	143,34	81,16
ω_1 (cm ⁻¹)	1000,2	1001,3	999,5	999,9
A_1 (u.a.)	-0,339	-0,584	-0,289	-0,461
ω_2 (cm ⁻¹)	1023,6	1023,3	1023,8	1022,4
A_1/A_2	-1,1	-1,1	-1,1	-1,1
ω_4 (cm ⁻¹)	1070,4	1072,9	1070,8	1070,1
A_1/A_4	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0

Tableau IV.1: Paramètres des ajustements des courbes de la Figure IV.6.

On constate que les fréquences de résonance sont remarquablement constantes, ce qui dénote une grande homogénéité de structure entre les deux échantillons. Les valeurs des amplitudes et phases du NR sont cohérentes avec la littérature, même si la phase en DFG est un peu élevée. Si l'on veut comparer les valeurs absolues entre SFG et DFG, ou entre les deux silanes, il est nécessaire de prendre en compte les facteurs de Fresnel. Ici, l'échantillon se compose véritablement de couches distinctes : substrat, silanes, couche de nanoparticules fonctionnalisées et air. En raison de l'indice élevé de l'or et du silicium, on négligera les effets de la couche intermédiaire de silanes, dans laquelle aucune polarisation du second ordre n'est créée en résonance avec l'infrarouge, ainsi que des thiols décorant les nanoparticules. On se retrouve donc dans un modèle à trois couches : Si/AuNP/air. Si les indices du silicium (ajustement par double exponentielle des valeurs tabulées [16]) et de l'air (1) sont aisément modélisables, la couche de nanoparticules peut poser problème. Cependant, il est possible de la considérer comme un système hybride, composé majoritairement d'air ($\epsilon_h=1$) et, pour une faible fraction volumique, d'or (ϵ_{Au} , valeurs calculées suivant [16] et [17]). Dans ce cas, les modèles de milieux effectifs sont applicables, en première approximation. Nous avons choisi le modèle de Maxwell-Garnett, même si d'autres sont envisageables [18]. On calcule donc la fonction diélectrique effective de la couche intermédiaire par

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_h \frac{1 + 2r v_{Au}}{1 - r v_{Au}} \quad \text{avec} \quad r = \frac{\epsilon_{Au} - \epsilon_h}{\epsilon_{Au} + 2\epsilon_h} \quad \text{et } v_{Au} \text{ est la fraction volumique en or dans la couche. Cette}$$

dernière quantité est calculée en considérant des sphères de 17nm de diamètre, dont la densité surfacique a été mesurée plus haut par AFM. Elle varie donc suivant les échantillons, et vaut 4,72% et 3,45% pour les greffages APHS et APTES, respectivement.

Comme cela a déjà été observé sur les substrats à fort indice (voir III.2 et Annexe 5), seul le coefficient zzz de la susceptibilité est favorisé par les facteurs de Fresnel. Le passage de la susceptibilité effective à la susceptibilité intrinsèque permet de vérifier une nouvelle fois la proportionnalité de la réponse FG ($\chi_{zzz}^{(2)}$) à la densité de surface pour des structures analogues de la couche de nanoparticules. Dans le cas présent où celle-ci varie en fonction du silane utilisé pour le

greffage, on calcule le rapport de deux amplitudes identiques entre les échantillons, que l'on peut donc comparer directement au rapport des densités surfaciques (Tableau IV.2). Cette nouvelle preuve montre qu'il est possible, pour des structures bien contrôlées et, de préférence, en se basant sur un échantillon de référence connu, de réaliser par FG des mesures semi-quantitatives. En revanche, comme dans la partie précédente, la comparaison directe entre SFG et DFG, qui devrait permettre d'éclairer sur le rôle du plasmon dans la génération du signal, est ici floutée par la structure fortement inhomogène de la surface, ce qui entraîne des propriétés plasmoniques non exploitables.

	SFG (résonant)	SFG (NR)	DFG (résonant)	DFG (NR)
$ \chi_{eff}^{(2)} $	1,17	1,19	1,27	2,41
$ \chi_{zzz}^{(2)} $	1,34	1,32	1,48	2,82
N _s	1,37			

Tableau IV.2: Rapports (APHS/APTES) des quantités extraites des ajustements et des densités surfaciques.

Le passage au niveau moléculaire peut se faire par une étude de la réponse vibrationnelle des molécules de thiols. Le détail de ces calculs effectués par DFT se trouve dans [19] et ne sera pas rappelé *in extenso* ici. Les grandes lignes montrent que des calculs DFT simples ne suffisent pas à rendre compte correctement des propriétés élémentaires des modes de vibration du thiophénol dans la zone spectrale d'étude, y compris pour des données de base comme les énergies de vibration, alors que, dans le même temps, des controverses subsistent dans la littérature au sujet du mode étiqueté ici "4". Il est nécessaire de prendre en compte l'adsorption du thiol sur l'or ainsi que l'anharmonicité des vibrations pour que les simulations permettent de comprendre les points suivants : il y a quatre modes de vibration dans la fenêtre considérée ; les énergies de ces modes, calculées sans anharmonicité pour la molécule dans le vide, correspondent grossièrement aux modes 1, 2 et 3, ce dernier (antisymétrique) ayant une activité Raman faible ; l'ajout de l'anharmonicité permet de retrouver les fréquences de vibration de la littérature ; lors de l'adsorption sur l'or, le mode 4 subit un décalage vers le rouge d'environ 20cm⁻¹ alors que l'activité Raman du mode 3 tombe à zéro. Contrairement à ce que laisserait penser un calcul sommaire (mais habituel dans la bibliographie), le mode visible en FG vers 1075cm⁻¹ est donc bien le mode 4, et les trois modes actifs en SFG sont donc totalement symétriques.

En conclusion, l'étude à différentes échelles prouve la cohérence de la démarche et la puissance de l'outil FG. En revanche, le lien entre les niveaux moléculaire et nanoscopique ne peut être établi de façon complète, tout d'abord en raison d'une méconnaissance de l'arrangement moléculaire des thiols sur la surface des nanoparticules (distributions angulaires, densité locale), ensuite parce qu'il apparaît que la DFT ne permet pas de rendre compte de façon suffisamment satisfaisante des activités IR et Raman des différents modes de vibration, dans cette gamme

spectrale de faible énergie, pour espérer en tirer des informations quantitatives. Enfin, une forte agrégation des nanoparticules lors de leur dépôt conduit à une hyperactivité du plasmon d'agrégation et à l'apparition de points chauds locaux lorsque deux particules sont proches du contact, qui peuvent y exalter la réponse FG, ce qui ne permet pas dans cette étude une quantification de l'amplification due au plasmon des particules en comparant SFG et DFG. Une approche expérimentale de cette amplification est exposée dans le paragraphe suivant, ainsi qu'au Chapitre V

IV.2.3.3 Vers une mesure de l'amplification

Il est possible d'obtenir une estimation de l'amplification locale du signal SFG en comparant l'intensité FG générée localement par des molécules identiques adsorbées à la surface des nanoparticules d'or et sur un monocristal d'or (111). Les résultats d'une telle mesure sont présentés sur la Figure IV.7, conjointement à la DFG sur les nanoparticules.

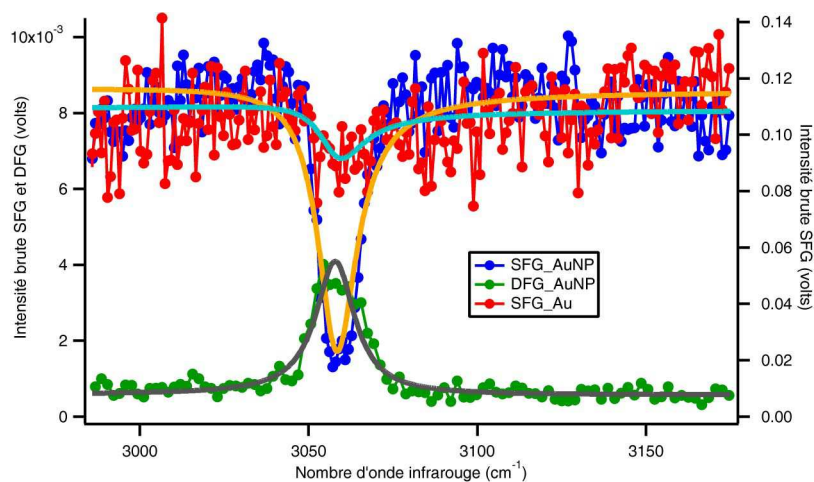


Figure IV.7: Spectres SFG et DFG (polarisations ppp) du thiophénol fonctionnalisant des nanoparticules d'or déposées sur silicium (● et ●, échelle à gauche) et de thiophénol greffé sur une surface d'or (●, à droite).

Un ajustement permet d'extraire les paramètres de la résonance dans les trois cas, la comparaison entre SFG et DFG permettant comme précédemment de valider les résultats de la SFG. Le calcul des facteurs de Fresnel montre qu'il n'y a pas de différence notable entre les trois contributions zzz [19], même si le signal sur Au(111) est légèrement défavorisé (d'environ 25% en SFG et de façon négligeable en DFG). Les données seront donc, en première approximation, utilisées telles quelles. Le spectre UV-visible et les images AFM (densité surfacique 5.10^{10} particules.cm⁻²) montrent que l'échantillon étudié (temps de trempage 2h) présente les mêmes caractéristiques de surface que le film trempé 24h dans la partie IV.2.3.1. Le paramètre à comparer entre les différentes expériences dans ce cas est le rendement SFG par unité de surface d'or. On considère qu'en moyenne une demi-sphère est couverte de molécules, avec une densité équivalente à celle de l'or massif. Le rapport des surfaces accessibles entre l'or massif et l'or sous forme de particules vaut donc 0,23. Il faut également prendre en considération un facteur d'orientation locale, qui tient compte du fait que des molécules situées symétriquement de chaque côté de la nanosphère

verront une partie de leur signaux s'annuler pour des raisons de symétrie, estimé à 0,5 par [20], alors que toutes les molécules sur l'or massif contribuent de façon équivalente. Enfin, le rapport des amplitudes SFG vaut 2,46 en faveur de l'échantillon de nanoparticules. L'ensemble des facteurs précédents conduit à estimer le facteur d'amplification du signal moléculaire des thiols en surface des nanoparticules à 21 par rapport au même signal sur l'or plan. A titre de comparaison, un tel facteur est compatible avec des calculs, dans l'approximation dipolaire, d'un champ électromagnétique exalté en surface d'une sphère d'or dans la région bleu-vert du spectre [21].

IV.2.3.4 Conclusion

Les résultats de cette partie concordent à montrer que les films de nanoparticules d'or déposées sur silicium sont compatibles avec une étude vibrationnelle des thiols à la surface des particules. Ces molécules sondent donc localement le champ électromagnétique entourant la particule. La maîtrise des échantillons, sujet sensible pour les préparation de chimie, avance dans le groupe grâce à l'investissement de Christophe Humbert et à la collaboration avec l'INSP, qui contribue également aux mesures de spectroscopie UV-visible et de microscopie à force atomique. Nous avons pu démontrer que le signal SFG, sous condition d'une grande rigueur dans le traitement des données et l'ajustement des courbes expérimentales, est robustement proportionnel à la densité de surface des particules. Les effets d'exaltation par couplage au plasmon de surface des particules individuelles sont en partie camouflés par l'agrégation des particules et l'existence de points chauds. Cependant, nous avons montré de façon indirecte qu'ils existent lorsqu'on compare leur réponse à celle de l'or massif et, dans ce cadre, ils ne semblent pas liés uniquement à une exaltation à la fréquence du seul faisceau visible.

La preuve définitive d'un couplage du processus SFG au plasmon de surface des nanoparticules viendra d'une expérience menée avec un faisceau visible accordable, sur un échantillon formé strictement de nanoparticules isolées, mais cependant suffisamment dense pour générer des processus d'optique non linéaires mesurables, ce qui permettra de sonder spectralement le plasmon avec le visible et la SFG pour mesurer quantitativement un facteur d'amplification. De premiers résultats sur cette voie seront présentés dans la partie V.1.

IV.3 Références du Chapitre IV

- 1) Chen, Z.; Zhang, Z. *J. Appl. Phys* **1991**, 69, 7406.
- 2) Alieva, E.; Kuzik, L.; Yakovlev, V. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 542–546.
- 3) Vidal F. *Thèse de Doctorat*, Université Paris-Sud, **2003**.
- 4) Ogata, Y.; Niki, H.; Sakka, T.; Iwasaki, M. *J. Electrochem. Soc* **1995**, 142, 195-201.
- 5) Nappa, J.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E. et coll. *J. Chem. Phys* **2006**, 125, 184712.
- 6) Nappa, J.; Revillod, G.; Russier-Antoine, I. et coll. *P. Phys. Rev. B* **2005**, 71, 165407.

- Bachelier, G.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E. et coll. *J. Opt. Soc. Am. B* **2008**, *25*, 955–960.
- 7) Galletto, P.; Girault, H.H.; Gomis-Bas, C. et coll. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 375108.
 - 8) Dadap, J.I.; Shan, J.; Eisenthal, K.B.; Heinz, T.F. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4045–4048.
Dadap, J.I.; Shan, J.; Heinz, T.F. *J. Opt. Soc. Am. B* **2004**, *21*, 1328–1347.
 - 9) Agarwal, G.; Jha, S. *Solid State Comm.* **1982**, *41*, 499–501.
 - 10) de Beer, A.G.F.; Roke, S.; Dadap, J.I. *J. Opt. Soc. Am. B* **2011**, *28*, 1374–1384.
 - 11) Humbert, C.; Busson, B.; Abid, J.P. et coll. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3101–3110.
 - 12) Kawai, T.; Neivandt, D.J.; Davies, P.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12031–12032.
 - 13) Dellwig, T.; Rupprechter, G.; Unterhalt, H.; Freund, H.-J. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 776–779.
 - 14) Nordlander, P.; Oubre, C.; Prodan, E.; Li, K.; Stockman, M.I. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 899–903.
 - 15) Le Rille, A.; Tadjeddine, A.; Zheng, W.; Peremans, A. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *271*, 95–100.
 - 16) Palik, E.D. in *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic: New York, **1985**.
 - 17) Etchegoin, P.G.; Le Ru, E.C.; Meyer, M. *J. Chem. Phys* **2006**, *125*, 164705.
 - 18) Aspnes, D.; Theeten, J.; Hottier, F. *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 3292–3302.
 - 19) Humbert, C.; Pluchery, O.; Lacaze, E. et coll. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2012**, *14*, 280–289.
 - 20) Bordenyuk, A.; Weeraman, C.; Yatawara, A. et coll. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8925–8933.
 - 21) Pluchery, O.; Humbert, C. et coll. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2009**, *11*, 7729–7737.

Chapitre V. Perspectives

Après le long panorama sur le bilan de l'activité dans l'équipe développé dans les chapitres précédents, il est temps de se projeter dans l'avenir à court et moyen terme. J'ai déjà évoqué dans les différents chapitres quelques pistes que j'aimerais pouvoir suivre, si les forces de l'équipe le permettent. Je présente succinctement la façon dont j'envisage de poursuivre le travail entamé, ainsi que quelques résultats préliminaires.

V.1 Surface des nanoparticules d'or

Ce sujet est sans conteste celui dont l'impulsion est la plus grande. Il bénéficie de l'engagement de Christophe Humbert et de celui de nos collaborateurs à l'INSP, et prochainement au Laboratoire de Réactivité des Surfaces (LRS, Paris).

V.1.1 Couplage entre SFG/DFG et plasmon de surface

La première étape à franchir consiste à mettre en évidence et quantifier le couplage entre l'excitation du plasmon de surface localisé de nanostructures et le processus FG résonant avec des transitions vibrationnelles de molécules à leur surface. Nous avons vu dans la partie IV.2.3 quelques preuves indirectes d'une influence du plasmon de surface sur les propriétés NR et résonantes de la susceptibilité non linéaire. Il reste à mettre en évidence une preuve directe et quantitative. La méthode est assez facile à imaginer sur la base des connaissances de l'équipe: réaliser un échantillon pour lequel l'agrégation est faible, qui présentera donc un plasmon unique caractéristique des particules isolées, mais de densité suffisante pour produire un signal mesurable ; mesurer un ensemble de spectres SFG/DFG avec une longueur d'onde visible variable, permettant de sonder les zones spectrales situées de chaque côté du plasmon; mesurer, après analyse propre des données pour en extraire une quantité moléculaire, une amplitude de signal possédant une exaltation corrélée avec le plasmon de surface.

Si la maîtrise de la synthèse et du dépôt de nanoparticules sur silicium a montré que le premier point est maintenant accessible, puisque l'analyse des données a prouvé sa robustesse au IV.2, il reste à améliorer le montage SFG utilisant un visible accordable en continu pour atteindre le fonctionnement en routine. Comme mentionné précédemment (partie III.2), nous avons déjà testé deux configurations permettant de travailler en contre-propagatif avec un visible accordable : avec un échantillon tournant (voir partie V.4.2) et avec une détection adaptative à base de miroirs tournants. Munis de ces outils, des tests de couplage entre plasmon de surface et SFG ont déjà pu être menés. Je présente ci-dessous des spectres SFG mesurés en couplant CLIO et l'OPO visible sur un des films décrits dans la partie IV.2.3.1, en l'occurrence celui trempé 24h. Le film était fixe, et la détection réalisée grâce à deux miroirs tournants sur platine de rotation pour suivre le débatement angulaire de la SFG émise. Les données montrent en premier lieu que la méthode permet de suivre

le signal aussi bien en infrarouge qu'en visible accordable, entre 480 et 620nm. De plus, il est possible, sur cet échantillon où le plasmon d'agrégation domine, de corréler les données d'optique linéaire à celles de l'optique non linéaire.

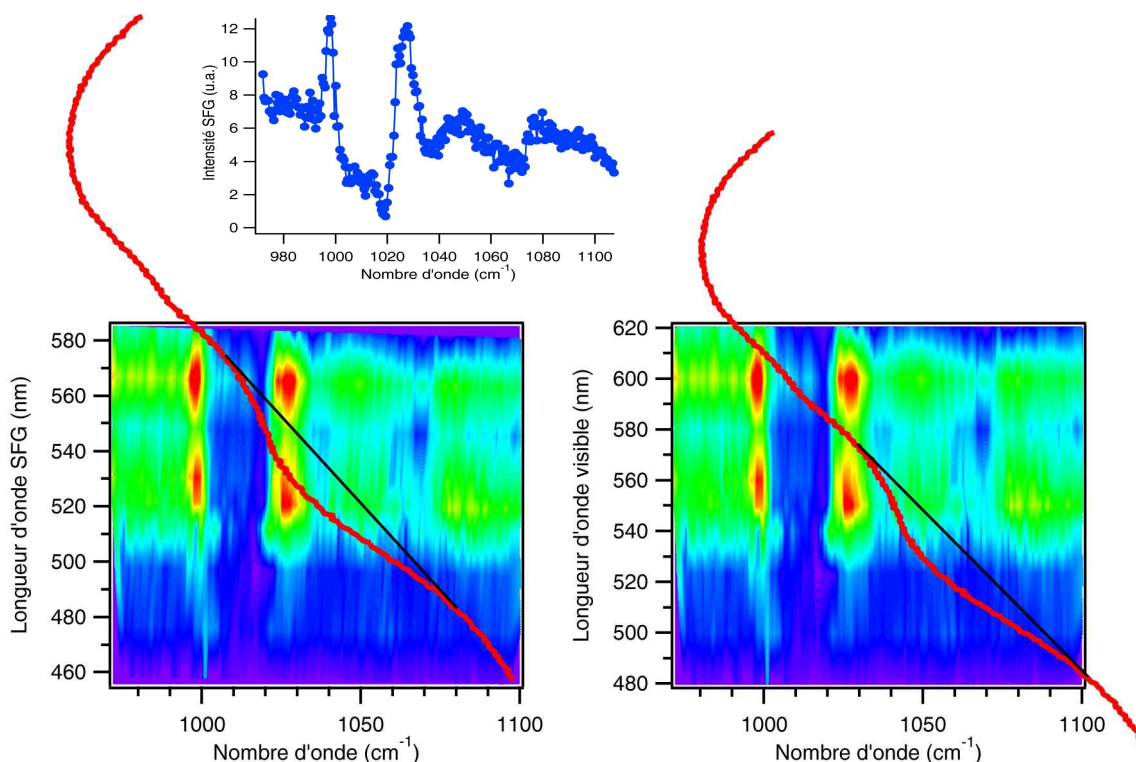


Figure V.1: Ensemble de spectres SFG (9 courbes) de l'échantillon de nanoparticules d'or sur silicium trempé 24h. En surimpression, le spectre d'absorption à la même échelle en longueur d'onde. Ordonnée en longueur d'onde SFG (gauche) et visible (droite). En insert, un exemple de spectre, longueur d'onde visible 600nm.

La Figure V.1 montre les spectres SFG en fonction du nombre d'onde infrarouge (en abscisse) et de la longueur d'onde visible (en ordonnée). Les données, dont le bruit de fond a été soustrait, ont été normalisées par les puissances incidentes et le facteur ω_{SFG}^2 . Sur le spectre donné en exemple ($\lambda_{vis} = 600\text{nm}$), on retrouve les trois modes de vibration du thiophénol vers 1000, 1023 et 1070cm^{-1} (voir IV.2.3.2), mais l'interférence avec le NR modifie profondément l'aspect des courbes, en particulier la figure d'interférences des pics 1 et 2. Lorsque la longueur d'onde du visible varie, on observe que les signaux sont très faibles dans le bleu et s'intensifient en allant vers le vert, ce qui semble correspondre à une résonance avec le plasmon de surface des particules isolées. Puis le signal décroît avant de croître de nouveau, en résonance semble-t-il avec le plasmon des particules agrégées. La seconde décroissance, dans le rouge, n'est pas expliquée, mais il est à noter que le dernier spectre (à 620nm) est sujet à caution, la puissance de l'OPO visible à cette longueur d'onde ayant notablement baissé pour cette acquisition. Il est donc possible que ce soit simplement un artefact de mesure. Cependant, au vu du comportement du spectre DFG de la Figure IV.4, il n'est pas à exclure que le NR soit quenché par le couplage au plasmon, contrairement au signal résonant. Un ajustement des spectres devrait permettre de quantifier ce phénomène. Enfin, on remarque, grâce au spectre d'absorption de la Figure IV.3 superposé aux courbes, que seul le faisceau à la

longueur d'onde SFG semble corrélé au plasmon de surface, ce qui demande évidemment des investigations complémentaires.

La première étape consiste donc à confirmer ces résultats de façon claire pour accéder à une véritable quantification du couplage. Par la suite, le projet se tournera vers une rationalisation des conditions de couplage entre le plasmon de surface et les spectroscopies SFG et DFG, dans le but de maximiser l'amplification. Il doit par exemple être possible de choisir a priori la longueur d'onde visible permettant une amplification maximale. De plus, un recours à d'autres natures de plasmon de surface localisés sera systématiquement recherché : nanoparticules d'argent, pour lesquelles le plasmon, situé dans le bleu, est plus intense que pour l'or ; nanoparticules hybrides or/argent (par exemple cœur-coquille), dont la composition permet de faire varier la position du plasmon ; nanoplots d'or sur silicium, pour lesquels la méthode de fabrication par voie physique autorise l'implantation d'un réseau régulier de particules aux propriétés plasmonique mieux contrôlées. Enfin, l'utilisation de l'exaltation supplémentaire à proximité de l'angle critique en configuration de réflexion totale sur un prisme [1] permet de gagner encore en sensibilité.

V.1.2 Vers les (bio)capteurs

Le développement des outils ci-dessus servira de base à l'étude par voie spectroscopique des processus de reconnaissance moléculaire dans des matériaux nanostructurés. En particulier, le domaine des (bio)capteurs, qui repose actuellement entre autres sur la modification du plasmon délocalisé d'un film d'or ou la fluorescence induits par la reconnaissance moléculaire, gagnerait à l'emploi de la spectroscopie vibrationnelle. Celle-ci apporte de façon complémentaire l'information de nature chimique qui manque aux techniques propres au domaine visible. On peut donc envisager soit des techniques sans marquage fluorescent, où les nanoparticules servent d'amplificateur local au signal vibrationnel via l'optique non linéaire, soit des procédés avec marqueurs, pour lesquelles un facteur d'amplification supplémentaire viendra de la double résonance. Dans ce cadre, il semble clair que la recherche fondamentale a beaucoup à y gagner. Quant à la recherche finalisée, voire la valorisation, son intérêt pour ce type d'investigation dépendra de la possibilité d'utiliser la SFG/DFG comme technique de transduction de routine du signal d'un biocapteur. Cela suppose non seulement que la sensibilité atteigne des seuils très bas, mais aussi que l'enjeu soit suffisamment attractif pour justifier l'utilisation de montages expérimentaux très coûteux et très délicats à maintenir, peu propices en fait à une utilisation hors du milieu académique. Dans l'état actuel, cela semble hors de portée, même si l'on peut rêver de montages SFG calibrés et robustes, par exemple dans le domaine nanoseconde, moins problématique et moins cher que la picoseconde ou la femtoseconde, utilisant deux longueurs d'onde fixes (donc sous forme de boîte noire, sans le coût et la calibration des sources accordables) pour analyser la reconnaissance moléculaire sur de très petites quantités de matière sur un mode binaire : (signal/pas de signal), c'est-à-dire

(reconnaissance/pas de reconnaissance). On pense évidemment à des modes très caractéristiques de l'ADN, par exemple, que l'hybridation d'un brin complémentaire permettrait de mesurer (signal d'une base) ou au contraire de faire disparaître par symétrie de la double hélice (signal du squelette).

C'est le sens, toutes proportions gardées, de la collaboration que nous entamons avec le Laboratoire de Réactivité des Surfaces (Souhir Boujday), dont la connaissance des biocapteurs, en particulier à base de nanoparticules d'or, n'est plus à montrer [2].

V.2 DR-SFG et structures vibroniques réalistes

Nous avons vu dans la partie III.3 la théorie et quelques simulations de SFG et DFG doublement résonante sur des exemples d'école. Cependant, il est possible d'aller plus loin vers des structures réelles, ou du moins réalistes.

V.2.1 Structure vibronique modèle de la rhodamine 6G

La rhodamine 6G, colorant et fluorophore universellement répandu et utilisé dans de nombreuses applications, constitue une bonne molécule test des propriétés vibroniques. Sa structure vibronique, son activité Raman résonante [3,4] et SFG [5] ont déjà été étudiées aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique. En particulier je me suis basé sur la structure vibronique (31 modes) calculée par [4] pour simuler les spectres SFG de cette molécule. Le but de cette étude, en cours, est de quantifier, en une extension des résultats de la partie III.3.5, les effets des distorsions et du mélange de modes dans la structure vibronique de la rhodamine 6G sur les spectres SFG et DFG. La fonction $\Phi^{LC}(\omega)$ est calculée à l'ordre 4, suffisant comme expliqué au III.3.5.1 en raison de la faible valeur des déplacements. Elle sert ensuite de base au calcul des fonctions $D_i(\omega)$, puis des spectres SFG et DFG.

On se concentre pour simplifier sur deux modes de vibrations (activités infrarouges supposées égales) dans la fenêtre sondée par [5], on considère donc les activités infrarouge des autres modes nulles. Les paramètres sont ceux de [4], y compris les valeurs des déplacements Δ_j (dans les notations de l'article, cette grandeur est sans dimension). On considère tout d'abord les modes à 1513cm^{-1} ($\Delta_1 = -0,17$) et 1602cm^{-1} ($\Delta_2 = 0,19$). La Figure V.3 illustre les allures de spectres SFG et DFG pour des valeurs de déformation vibronique (Annexe 6.1) $\lambda_1=\lambda_2=1$ et $\lambda_1=\lambda_2=0,8$, respectivement. De plus, les effets d'une interférence avec un signal non résonant faible mais mesurable, de phase nulle, sont également présentés. Outre de telles interférences, l'effet principal des déformations est de diminuer l'intensité du mode distordu. Les rapports d'intensités entre modes 1 et 2 changent lorsqu'un seul des deux paramètres varie, les intensités absolues changent conjointement lorsqu'ils varient de concert. Une variation d'amplitude, même faible, peut aussi avoir des conséquences sur la forme du spectre par interférence avec le NR, comme illustré sur la Figure V.2 pour deux modes à 1602cm^{-1} ($\Delta_1 = -0,05$) et 1652cm^{-1} ($\Delta_2 = 0,19$).

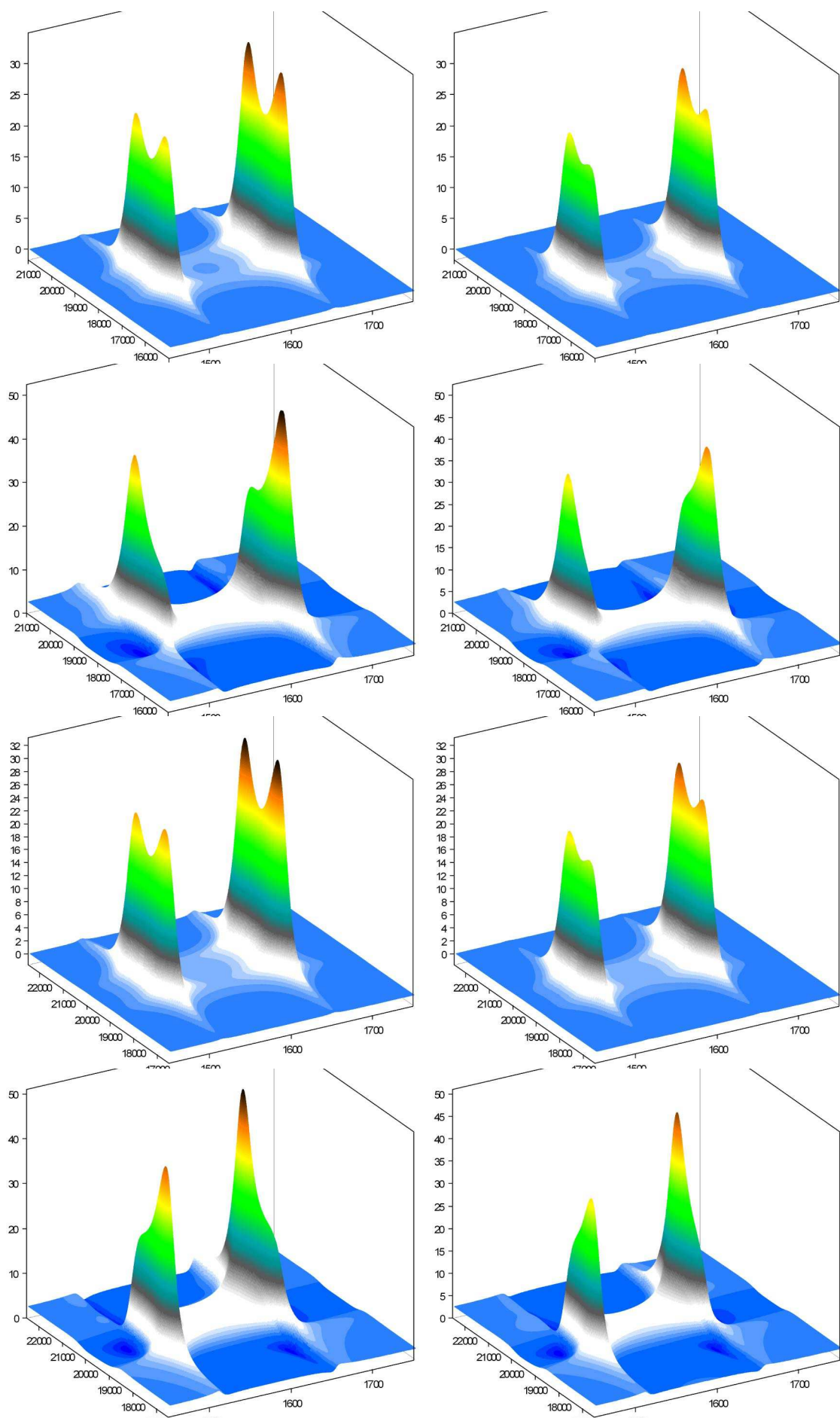


Figure V.3: Spectres SFG de deux modes de la rhodamine 6G en fonction des nombres d'onde IR (abscisse) et visible (ordonnée). A gauche sans déformation vibronique, à droite $\lambda_1=\lambda_2=0,8$. Dans l'ordre des lignes : SFG, SFG avec NR, DFG, DFG avec NR.

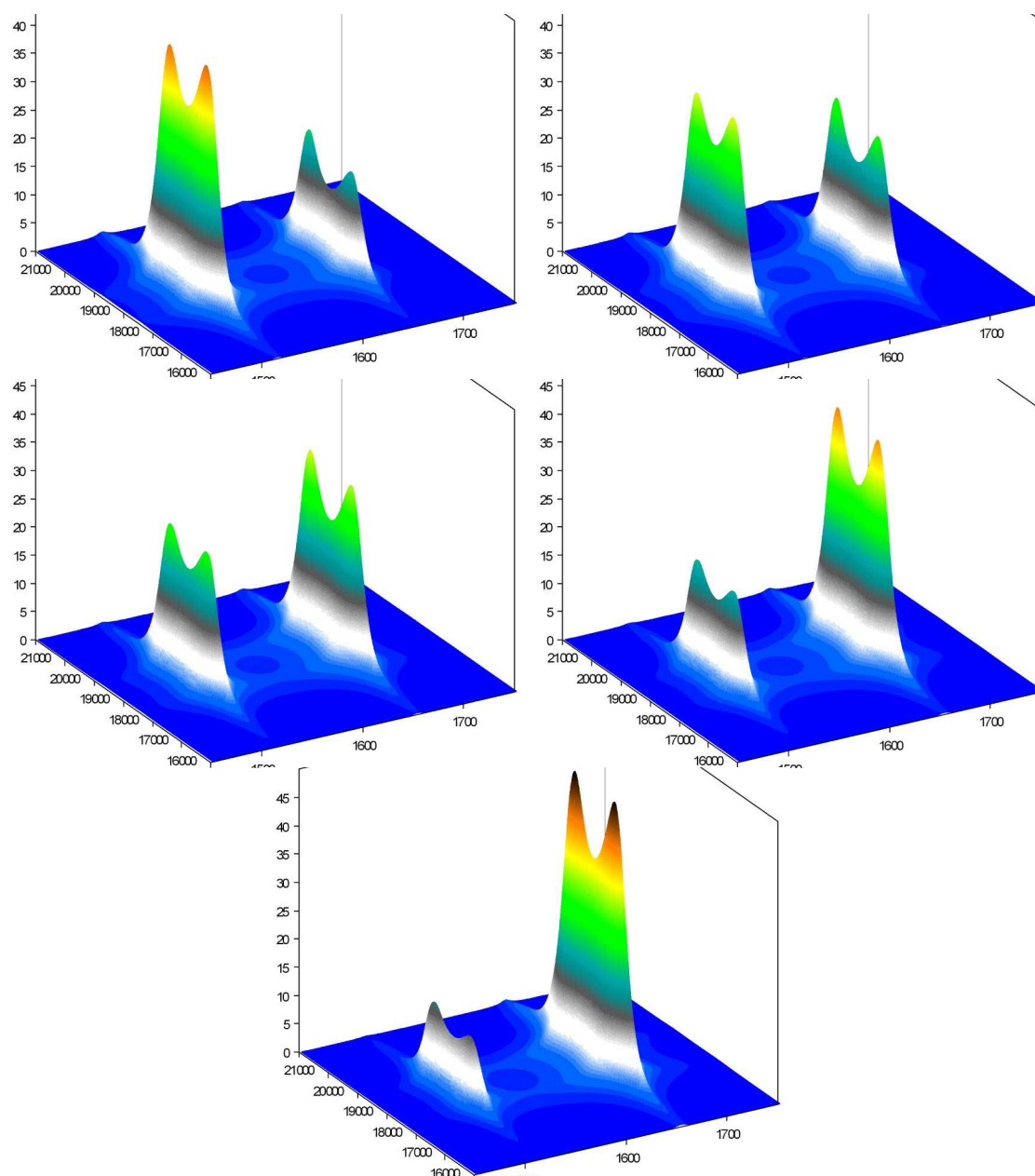


Figure V.4: Spectres SFG en fonction des nombres d'onde IR et visible. Angle de mélange entre modes : $\theta = -15^\circ; -7,5^\circ; 0^\circ; +7,5^\circ$ et $+15^\circ$ (de haut en bas). Le NR est nul. Echelle identique pour tous les spectres.

De la même façon, il est possible d'étudier les effets sur les spectres SFG et DFG de l'introduction d'un angle de mélange entre deux modes dans la modélisation. Le cas des deux modes à 1513cm^{-1} ($\Delta_1 = -0,17$) et 1602cm^{-1} ($\Delta_2 = 0,19$) est illustré sur la Figure V.4, qui présente les spectres SFG en fonction des nombres d'onde infrarouge et visible pour cinq angles de mélange. Le basculement d'intensité d'un mode à l'autre est évident, même pour un angle faible. La comparaison entre SFG et DFG prend tout son sens lorsqu'on ajoute le non résonant (Figure V.5), puisqu'on peut constater qu'au basculement précédent en fonction de l'angle s'ajoute la dissymétrie entre les deux pics principaux de la structure vibronique, qui s'inverse entre SFG et DFG. Ces quelques exemples illustrent la complexité des phénomènes doublement résonant en SFG et DFG, mais aussi que les outils développés ici s'approchent d'une modélisation réaliste de tels effets.

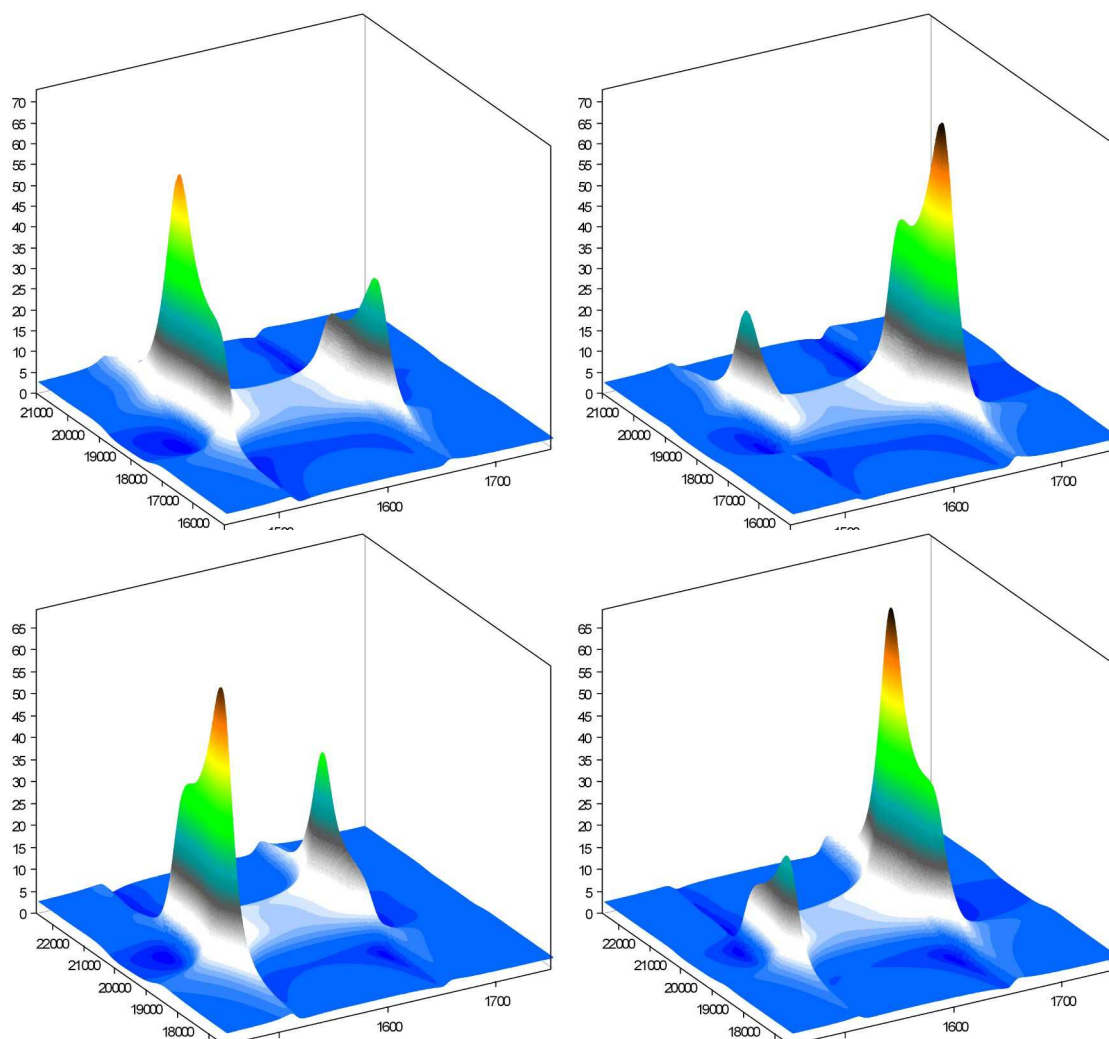


Figure V.5: Spectres SFG (haut) et DFG (bas) en fonction des nombres d'onde IR et visible, avec NR non nul. Angle de mélange entre modes : $\theta = -15^\circ$ (gauche) et $+15^\circ$ (bas).

V.2.2 Structure vibronique réaliste de la rhodamine 6G

La dernière étape consiste donc à modéliser une structure réelle de la rhodamine 6G. Dans ce cadre, j'ai calculé par DFT dépendante du temps (TD-DFT) la structure vibronique de cette molécule dans deux conformations de l'état excité, qui constituent deux structures stables de cet état. En pratique, il s'agit d'optimiser la structure géométrique dans l'état excité, puis d'en calculer la

structure vibrationnelle. Même si la valeur absolue des fréquences de vibration calculées reste modérément en accord avec les valeurs expérimentales, même après correction par un facteur constant (voir IV.2.3.2), la comparaison entre les fréquences des modes de vibration fournit les bonnes valeurs des paramètres de déformation λ . Le programme fournit également la matrice de Duschinsky et le vecteur des déplacements Δ_i . Même si un tel calcul reste exploratoire, notamment en raison des hypothèses utilisées, la validité de l'approximation de Franck-Condon restant par exemple à discuter, il fournit des paramètres réalistes à insérer dans le modèle.

La suite de ce travail prévoit de dépouiller les résultats des calculs, afin de choisir les modes de vibrations à analyser en fonction de leurs activité infrarouge et vibronique (paramètre Δ_i), de calculer les facteurs de déformation, de réaliser une approximation de la matrice de Duschinsky par blocs 2x2, et enfin de modéliser les spectres SFG. Il sera alors intéressant de comparer les résultats à la littérature [5], voire de les compléter par de nouvelles expériences, avant de se tourner vers d'autres systèmes moléculaires doublement résonants.

V.3 Amplitudes et origine de la réponse SFG et DFG chirale

J'ai choisi, pour mener à bien ce projet sur la chiralité, de m'appuyer sur des molécules d'hélicènes bisquinone, bien connues et au pouvoir rotatoire élevé. Nous avons vu dans la partie II.2 que cela posait des problèmes en raison de la forte anisotropie des films de Langmuir Blodgett. De plus, la double résonance, si elle permet de mesurer des signaux forts, déforme la réponse en fonction de paramètres inconnus liés à la structure électronique et vibronique des assemblages supramoléculaires, tout en accélérant la détérioration des films sous faisceau. Il apparaît donc sage d'envisager de poursuivre à moyen terme cette étude sur des systèmes plus simples mais plus robustes. Cependant, il reste encore des points à finaliser sur les films de HBQ, comme détaillé ci-dessous.

V.3.1 Chiralité, anisotropie, double résonance

Comme évoqué précédemment, la séparation entre anisotropie, double résonance et chiralité n'a pas encore été menée totalement à bien. Si un certain nombre d'informations résultent des travaux de la partie II.2 sur l'anisotropie et la chiralité, la double résonance, et ses effets sur les spectroscopies SFG et DFG, reste largement inexplorée.

Dans un premier temps, il apparaît nécessaire de rationaliser les études sur l'anisotropie afin d'extraire, pour un couple $(\lambda_{\text{vis}}, \lambda_{\text{IR}})$ donné, les coefficients de la susceptibilité non linéaire. Pour un tel couple, une étude complète en fonction de l'angle azimutal doit permettre, en lien avec les hypothèses sur la structure du film, d'accéder, au minimum, au module des différentes composantes de l'hyperpolarisabilité via les équations de l'Annexe 3. Cela doit donc mener à la séparation propre entre contributions chirales et achirales, à condition d'avoir déterminé les axes optiques de l'échantillon. Cette étape préliminaire peut se réaliser par analyse ADRAS (II.2.2.3) même s'il est

possible que les axes optiques diffèrent entre processus linéaires et non linéaires, et suivant les longueurs d'onde testées. Cependant, les écarts devraient dans ce cas rester minimes et donner une bonne approximation à utiliser lors de l'analyse azimutale complète par SFG. La détermination des coefficients chiraux et achiraux pourra également s'appuyer sur des mesures complémentaires (en polarisation circulaire par exemple), et de façon générique sur la méthodologie développée dans [6].

Dans un second temps, les signaux identifiés comme chiraux et achiraux seront soumis à l'analyse en fonction de la longueur d'onde infrarouge (afin de confirmer l'assignation des modes de vibration) et surtout visible, afin de modéliser l'influence de la double résonance, qui n'est pas apparue évidente jusqu'ici en comparant SFG et DFG. Bien entendu, le processus est rétroactif et les deux étapes peuvent interagir, par exemple afin de déterminer de façon optimale un couple ($\lambda_{\text{vis}}, \lambda_{\text{IR}}$) pertinent avant de mener l'étude en angle azimutal.

Une fois ce processus de désimbrication des trois effets (chiralité, anisotropie, double résonance) réalisé, l'étude de l'origine des coefficients chiraux pourra se poursuivre. Le principal écueil à résoudre concerne la prédominance de certains coefficients sur d'autres, en particulier χ_{yz} et χ_{xy} .

V.3.2 Modélisation et origine de la réponse chirale

Il existe des modèles théoriques de l'origine moléculaire de la réponse chirale du second ordre [7] en surface et en volume. Ils font intervenir par exemple des contributions magnétiques, qui ont jusqu'ici été négligées. Les effets chiraux doublement résonants étudiés par [8] semblent montrer que l'amplification DR est supérieure pour la réponse chirale, mais les résultats se basent sur le signal en volume d'un liquide chiral, ce qui requiert des termes au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer. Même si la SFG présente l'avantage de fournir une réponse chirale dans l'approximation dipolaire électrique, nous avons vu que celle-ci n'était pas suffisante pour expliquer les résultats expérimentaux (pour une revue de la chiralité analysée par optique non linéaire, voir [9]). Cependant, la plupart des articles s'intéressant à la réponse chirale mesurée par SFG s'appuient sur des expériences réalisées en volume (isotrope, par exemple sur la réponse des liquides chiraux [8,10]) et concernent une chiralité de type "dipôles non coplanaires", alors que la chiralité des hélicènes est de type hélicoïdale. Là encore, la modélisation (et le rôle des coefficients magnétiques) peut différer [11].

Il est trop tôt à ce stade pour savoir si les modèles de la littérature permettront de rendre compte de l'ensemble des données expérimentales sur les films d'hélicènes, et jusqu'à quel degré de sophistication il sera nécessaire de les pousser. Cependant, il semble clair que des expériences permettant de discriminer le sens de la chiralité, que ce soit en comparant les deux énantiomères ou les réponses en lumière polarisée circulairement droite et gauche, devront être réalisées. Cela pose problème pour les films d'hélicène, pour lesquels l'énantiomère M est difficile à purifier. Cependant,

il n'est pas exclu, en collaboration avec l'équipe du professeur Katz, de bénéficier de leurs avancées en termes de synthèse asymétrique, par exemple sur les composés de thio-hélicènes [12].

V.4 Application de l'extension des domaines spectraux

J'ai présenté au Chapitre III les premiers résultats en infrarouge lointain sur une liaison extramoléculaire (III.1), ainsi que le travail en fréquence visible accordable (III.2), porte ouverte sur la double résonance (III.3) et le couplage entre SFG et plasmon de surface localisé (V.1.1). Je livre ici quelques résultats récents et perspectives ouvertes par ces travaux, que ce soit dans l'infrarouge lointain ou le visible accordable. Il va de soi que l'équipe ne peut porter seule tous les sujets évoqués ici, qui devront se monter dans le cadre de collaborations.

V.4.1 SFG/DFG en infrarouge lointain

Après la première incursion dans le domaine de l'infrarouge lointain sur le système Pt-CO (partie III.1), il importe de poursuivre sur cette voie, qui justifie à elle seule l'investissement mis sur le couplage entre CLIO et la SFG. Même si les modes intermoléculaires de basse énergie (liaisons hydrogène dans l'eau par exemple) semblent hors de portée en raison des règles de symétrie, il existe de nombreux systèmes susceptibles d'investigations à basse énergie. Le caractère spécifique aux interfaces de la SFG me fait privilégier à ce stade du développement expérimental l'étude des liaisons entre adsorbat et substrat. Pour illustrer les intérêts mais aussi les difficultés techniques afférentes à ces systèmes, je me baserai sur deux exemples emblématiques.

V.4.1.1 La liaison métal-carbone

En ce qui concerne les liaisons métal-carbone, le principal problème réside dans la stabilité du système à étudier. Si l'adsorption de C₆₀ sur l'argent a par exemple fait l'objet de belles études par le passé en ultravide [13], de tels systèmes sont peu stables à l'air, et encore moins sous bombardement intenses de photons. Même pour le système Pt-CO évoqué plus haut, des tests ont montré qu'une monocouche de CO déposée sur platine, stable à l'air, s'évapore en quelques minutes pendant un spectre SFG. Plus précisément, le signal de la vibration interne du CO est visualisable puis disparaît rapidement, ce qui nous a obligés à travailler en atmosphère de CO pour le projet de la partie III.1. De la même façon, l'adsorption du cyanure sur un métal, spécialité commune entre notre groupe et celui de Benedetto Bozzini, de l'Université de Lecce, requiert l'application d'un potentiel électrochimique pour la provoquer [14]. Dans ce type de systèmes, il faut donc travailler sur l'environnement échantillon. Pour l'ultravide cela passe nécessairement par une collaboration, eu égard à la complexité de la technique et aux compétences associées, que notre laboratoire ne possède pas. Des contacts sont en cours et devraient aboutir d'ici une année. Il est donc prématuré de se projeter sur ce thème, cependant nous avons vu à quel point il peut être intéressant de chercher la double résonances avec des états de surface de l'interface métal-adsorbat [15] afin d'amplifier les

signaux très faibles des liaisons adsorbat-substrat.

L'environnement électrochimique, lui, pose un autre problème. Dans une cellule conventionnelle, le compartiment liquide où baignent les électrodes est fermé par un prisme (ou une lame) qui doit avoir simultanément les propriétés suivantes: transparence dans le visible; transparence dans l'infrarouge dans la gamme sondée; faible solubilité dans l'eau et dans une solution acide. Rares sont les matériaux parfaits possédant ces qualités: le CaF_2 jusqu'à 10 microns dans l'infrarouge, le BaF_2 (dans une moindre mesure pour la solubilité) sur une gamme légèrement plus étendue (12 microns). Au-delà, un tel matériau n'existe pas, les rares sels transparents dans le visible et l'infrarouge sont solubles dans l'eau (CsI , NaCl , KRS-5), et les cristaux transparents dans l'infrarouge lointain opaques dans le visible (germanium). Trois solutions sont néanmoins envisageables: travailler en découplant le trajet visible et infrarouge, comme mis en pratique dans la thèse de Franck Vidal [16], est une première possibilité. Dans cette configuration (différente de la géométrie en contre-propagatif), le faisceau visible traverse l'électrolyte jusqu'à rencontrer la surface du métal. Cette surface est un mince film déposé sur un prisme, lui-même transparent dans l'infrarouge lointain (un cristal de germanium assez mince pourra faire l'affaire jusqu'à des longueurs d'onde raisonnables), qu'on utilisera en réflexion totale. Conçue initialement pour exciter les plasmons de surface (partie IV.1), cette cellule peut permettre de travailler en milieu électrochimique dans l'infrarouge lointain (Figure V.6). Il reste cependant un certain nombre de problèmes à régler: détermination des caractéristiques optimales du visible pour éviter la destruction du film métallique (un film d'or excité par du YAG doublé a une durée de vie assez faible si le faisceau est trop focalisé); procédure d'alignement et de recouvrement des faisceaux, sachant qu'un des prismes est totalement opaque; chaîne de détection, les conditions d'accord de phase menant aux mêmes problèmes qu'en géométrie contre-propagative (voir III.2 et V.4.2). La perspective est cependant assez excitante pour mériter d'y consacrer le temps nécessaire.

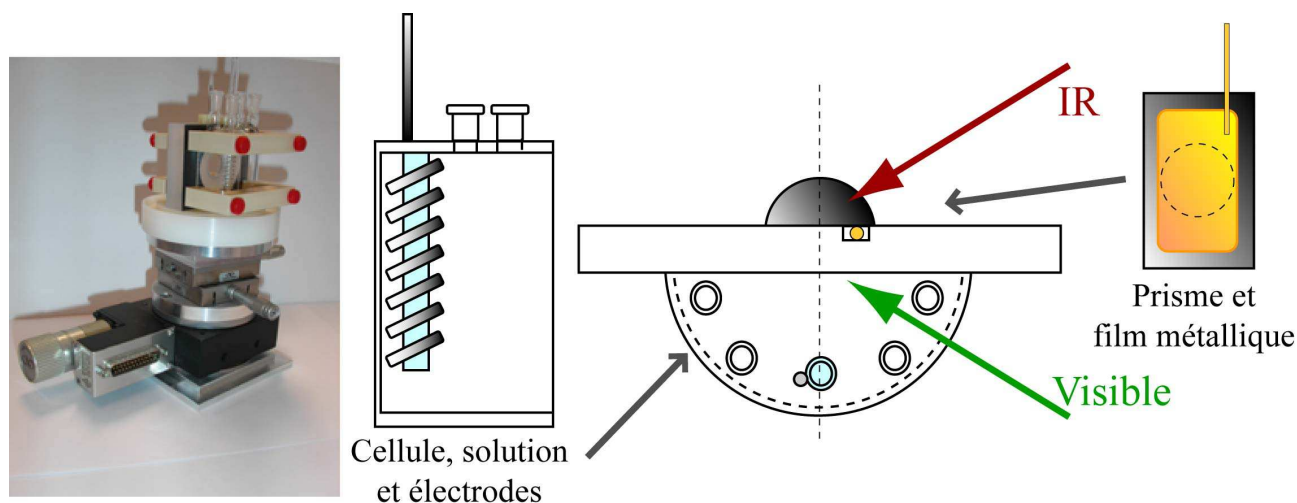


Figure V.6: Schéma et photographie de la cellule électrochimique pour spectroscopie SFG en infrarouge lointain. Le visible est séparé de l'infrarouge, auquel le prisme est transparent. Le contrôle électrochimique a été testé et reste stable avec le temps.

La seconde solution consiste à remplacer le prisme par une fenêtre plane et mince, dans la configuration conventionnelle ou celle exposée sur la Figure V.6. Dans ce cas, les pertes par réflexion en entrée de la fenêtre sont supérieures à celles du prisme, mais on peut alors choisir, comme matériau utilisé pour la fenêtre, soit du diamant, avec une plage de transparence inégale y compris dans le visible, soit un polymère de type polypropylène ou polyéthylène. Des matériaux comme le silicium ou le Teflon possèdent également des fenêtres de transparence raisonnable dans l'infrarouge lointain.

Enfin, une troisième solution, plus originale, consiste à utiliser une cellule électrochimique sans fenêtre du tout. Dans ce cas, il est nécessaire de choisir un électrolyte de forte viscosité, qui adhère à l'électrode pour une durée suffisamment longue. C'est le cas de certains liquides ioniques [17], et l'équipe de Benedetto Bozzini utilise déjà ce type de cellule [18].

V.4.1.2 La liaison métal-soufre

Pour éviter l'écueil de la stabilité de la liaison métal-adsorbat, il est intéressant de se tourner vers les films auto-assemblés de thiols. Leur stabilité à l'air n'est plus à vanter, même si leur élaboration requiert un certain savoir-faire si l'on veut créer un film homogène et ordonné. Les processus influant sur l'élaboration, la stabilité et la conformation de tels films [19] gagneraient à inclure des informations conformationnelles voire cinétiques issues de la spectroscopie de la liaison métal-soufre. L'utilisation de dithiols, pour greffer par exemple des nanoparticules d'or de manière covalente sur un métal, semble également prometteuse [20]. Si de tels systèmes ne souffrent pas de l'environnement échantillon, en revanche se pose le problème de la longueur d'onde infrarouge, qui les place dans le domaine IR lointain (au-delà de 25 microns). J'ai déjà signalé (partie III.1) les problèmes inhérents à la SFG dans cette gamme spectrale, et je reviendrai en particulier sur la détection contre-propagative dans la partie suivante. Des tests ont déjà été menés en géométrie co-propagative sur de tels systèmes, qui ont montré sans surprise que le signal n'était pas mesurable, noyé, s'il existe, dans la diffusion Rayleigh. Malgré ces inconvénients, de tels systèmes sont probablement les plus abordables dans un délai relativement court, à condition que le temps nécessaire à la résolution des problèmes expérimentaux puisse être pris en charge de façon suivie.

V.4.2 SFG/DFG avec visible continu accordable

J'ai soulevé à plusieurs reprises la nécessité de travailler en géométrie contre-propagative si l'on veut faire varier continuellement la longueur d'onde visible, ou travailler dans l'infrarouge lointain. Des progrès dans ce domaine ont été réalisés très récemment dans l'équipe, qui permettent d'envisager sereinement la possibilité de réaliser une véritable spectroscopie à deux dimensions accordables. Grâce au travail de Laetitia Dalstein durant son stage, la géométrie de travail en

contre-propagatif avec une longueur d'onde visible quelconque est opérationnelle. En pratique, elle repose sur une platine de rotation qui soutient l'échantillon, avec un porte-échantillon original (Figure V.7).

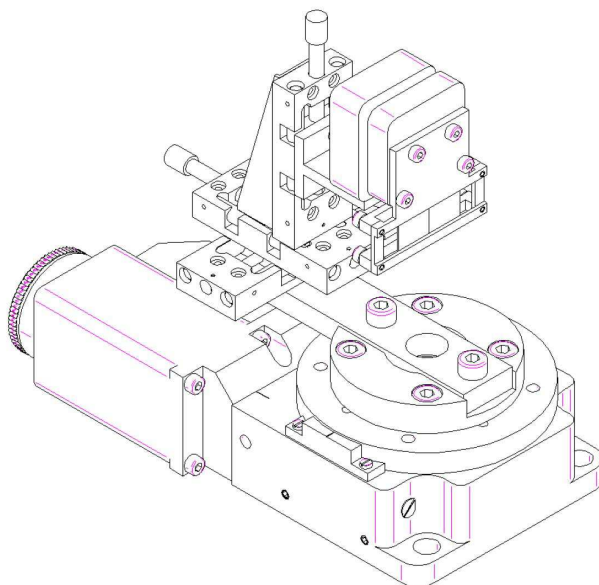


Figure V.7: Plan du porte-échantillon tournant pour géométrie contre-propagative

Le stage a permis de déterminer les équations théoriques de rotation de la platine permettant d'obtenir un angle d'émission fixe commun pour la SFG et la DFG en géométrie contre-propagative, quelles que soient les longueurs d'onde des deux faisceaux incidents. La dernière étape à réaliser consiste à motoriser le miroir de fond de cavité de l'OPO visible afin qu'il suive la longueur d'onde de sortie. En effet, il apparaît que les paramètres de ce miroir dépendent nettement de la longueur d'onde de lasage, ce qui impose de le reprendre lorsqu'elle change. Une motorisation en longueur de cavité et en inclinaison du miroir devrait permettre de s'abstraire de ce travail. Le financement de cette amélioration du montage expérimental a été obtenu grâce à C'Nano Ile de France. Ainsi, l'ensemble de l'expérience sera bientôt calibré pour une spectroscopie à deux dimensions automatique, sans intervention humaine.

Outre le projet sur les nanostructures qui a constitué le cœur de ce besoin expérimental, une telle spectroscopie ouvre la voie à des expériences riches d'enseignement sur des systèmes doublement résonants (partie III.3), en particulier les films chiraux anisotropes (partie II.2), mais aussi, à plus long terme, à l'exploitation de résonances avec des états de surface sur des métaux en ultravide pour extraire les faibles signaux des liaisons adsorbats-substrat, comme détaillé ci-dessus.

V.5 Références du Chapitre V

- 1) Tourillon, G.; Dreesen, L.; Volcke, C.; Sartenar, Y. et coll. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 415301.
- 2) Pradier, C.M.; Salmain, M.; Boujday S. In *Biointerface Characterization by Advanced IR Spectroscopy*; Pradier, C.M.; Chabal, Y. Eds.; Elsevier, **2011**, Chap. 7, 167-216.
- 3) Watanabe, H.; Hayazawa, N. et coll. *Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5012–5020; Jensen, L.; Schatz,

- G.C. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5973–5977; Guthmuller, J.; Champagne, B. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3215–3223; Shim, S.; Stuart, C.M.; Mathies, R.A. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 697–699.
- 4) Guthmuller, J.; Champagne, B. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1667–1669;
 - 5) Raschke, M.; Hayashi, M.; Lin, S.; Shen, Y. *Chemical Physics Letters* **2002**, *359*, 367–372.
 - 6) Siltanen, M.; Cattaneo, S.; Vuorimaa, E. et coll. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 1–4; Siltanen, M.; Kauranen, M. *Optics Comm.* **2006**, *261*, 359–367.
 - 7) Hayashi, M.; Lin, S.H.; Shen, Y.R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8058–8076.
 - 8) Belkin, M.; Shen, Y. *Phys. Rev. Lett* **2003**, *91*, 213907.
 - 9) Fischer, P.; Hache, F. *Chirality* **2005**, *17*, 421–437.
 - 10) Fischer, P.; Wiersma, D.; Righini, R. et coll. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4253–4256.
 - 11) Maki, J.J.; Persoons, A. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9340–9348.
 - 12) Sioncke, S.; van Elshocht, S.; Verbiest, T. et coll. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7578–7581.
 - 13) Peremans, A.; Caudano, Y.; Thiry, P.; Dumas, P. et coll. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 2999–3002.
 - 14) Bozzini, B.; Busson, B.; de Gaudenzi, G.P. et coll. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *602*, 61–69; Bozzini, B.; Busson, B.; de Gaudenzi, G.P. et coll. *J. Alloys Comp.* **2007**, *427*, 341–349.
 - 15) Chou, K.; Westerberg, S.; Shen, Y.; Ross, P.; Somorjai, G. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 153413; Bozzini, B.; D’Urzo, L.; Mele, C.; Busson, B. et coll. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11791–11795.
 - 16) Vidal F. *Thèse de Doctorat*, Université Paris-Sud, **2003**.
 - 17) Bozzini, B.; Bund, A.; Busson, B. et coll. *Electrochem. Comm.* **2010**, *12*, 56–60; Bozzini, B.; Busson, B.; Humbert, C. et coll. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *661*, 20–24.
 - 18) Bozzini, B.; Mele, C.; Gianoncelli, A. et coll. *Microelectronic Engin.* **2011**, *88*, 2456–2458.
 - 19) Bulard, E.; Guo, Z.; Zheng, W. et coll. *Langmuir* **2011**, *27*, 4928–4935.
 - 20) Hamoudi, H.; Guo, Z.; Prato, M. et coll. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6836–6841.

Conclusion

Analyser la matière aux interfaces à l'échelle d'une monocouche moléculaire, tel est l'objectif des spectroscopies SFG et DFG. Bien que relativement jeunes, ces outils se sont développés à grande vitesse, technologiquement et scientifiquement. Y ajouter une dimension non conventionnelle propre à notre équipe a demandé beaucoup de temps et d'effort, expérimentaux autant que théoriques. J'espère avoir montré dans ce manuscrit que ce travail a été mené à bien, ou pour certains aspects est encore en voie de finalisation. Même si l'équipe peut légitimement être fière du travail accompli, ainsi que de succès scientifiques récents, il apparaît clairement que la phase de développement de la spectroscopie SFG/DFG non conventionnelle est quasiment achevée. Il est temps maintenant de capitaliser sur ces acquis, ces connaissances, ces montages expérimentaux afin de dynamiser les avancées scientifiques de l'équipe. J'ai essayé de tracer quelques pistes sur les thèmes qui me sont chers et que j'estime commencer à maîtriser, mais la liste n'est pas exclusive. Je fonde beaucoup d'espairs sur notre capacité de production scientifique de qualité dans les années à venir, en préférant toujours la profondeur de l'analyse à l'immédiateté du résultat original mais sans suite. Cependant, il faut du temps pour aller au fond des choses, et s'attaquer à de nombreuses problématiques aussi diverses que celles présentées ci-dessus passe, en plus des collaborations en cours et à venir, par un renforcement urgent de nos capacités de travail, sous peine de ne pas cueillir tous les fruits de ces développements de longue haleine. C'est aussi le sens de ma démarche de demander l'habilitation à diriger les recherches, premier pas vers l'accueil de jeunes pousses dynamiques et talentueuses destinées à enrichir notre équipe de leurs connaissances, de leur soif d'apprendre et de leur originalité. Elles y seront toujours les bienvenues.

Annexes

Annexe 1 Facteurs de Fresnel

Les notations originales de [1] diffèrent formellement de celles rencontrées usuellement en SFG/DFG. Cependant, le lexique ci-dessous permet de montrer l'équivalence des deux familles de notations. Les formules suivantes sont valables pour un faisceau monochromatique de fréquence ω .

Annexe 1.1 Facteurs de Fresnel d'optique linéaire

Les facteurs de transmission (rapport de l'amplitude transmise sur l'amplitude incidente) et de réflexion (rapport de l'amplitude réfléchie sur l'amplitude incidente) d'une onde électromagnétique se propageant dans un milieu 1 et incidente avec un angle θ sur l'interface entre le milieu 1 et un milieu 2 s'écrivent, avec $n_\omega^1 \sin(\theta_\omega^1) = n_\omega^2 \sin(\theta_\omega^2)$, en fonction de la polarisation du faisceau incident :

$$t_s^{12}(\omega) = \frac{2n_\omega^1 \cos \theta_\omega^1}{n_\omega^1 \cos \theta_\omega^1 + n_\omega^2 \cos \theta_\omega^2} \quad \text{et} \quad t_p^{12}(\omega) = \frac{2n_\omega^1 \cos \theta_\omega^1}{n_\omega^1 \cos \theta_\omega^2 + n_\omega^2 \cos \theta_\omega^1}$$

$$r_s^{12}(\omega) = t_s^{12}(\omega) - 1 = \frac{n_\omega^1 \cos \theta_\omega^1 - n_\omega^2 \cos \theta_\omega^2}{n_\omega^1 \cos \theta_\omega^1 + n_\omega^2 \cos \theta_\omega^2} \quad \text{et} \quad r_p^{12}(\omega) = \frac{n_\omega^2}{n_\omega^1} t_p^{12}(\omega) - 1 = \frac{n_\omega^2 \cos \theta_\omega^1 - n_\omega^1 \cos \theta_\omega^2}{n_\omega^1 \cos \theta_\omega^2 + n_\omega^2 \cos \theta_\omega^1}$$

On a également les relations inverses, du milieu 2 vers le milieu 1 :

$$r_{s/p}^{21}(\omega) = -r_{s/p}^{12}(\omega) \quad \text{et} \quad t_{s/p}^{21}(\omega) = t_{s/p}^{12}(\omega) \frac{n_\omega^2 \cos \theta_\omega^2}{n_\omega^1 \cos \theta_\omega^1}$$

Annexe 1.2 Facteurs de Fresnel en SFG/DFG

Les formules utiles dans la partie I.1.4 pour passer des formulations de type [1] aux formulations usuelles de type [2] sont listées ci-dessous :

$$\frac{t_s^{31}(\omega)[1+r_s^{32}(\omega)]}{1-r_s^{31}(\omega)r_s^{32}(\omega)} = \frac{2n_\omega^3 \cos \theta_\omega^3}{n_\omega^1 \cos \theta_\omega^1 + n_\omega^2 \cos \theta_\omega^2} \quad \text{et} \quad \frac{t_s^{13}(\omega)[1+r_s^{32}(\omega)]}{1-r_s^{31}(\omega)r_s^{32}(\omega)} = \frac{2n_\omega^1 \cos \theta_\omega^1}{n_\omega^1 \cos \theta_\omega^1 + n_\omega^2 \cos \theta_\omega^2} = t_s^{12}(\omega)$$

$$\frac{t_p^{31}(\omega)[1-r_p^{32}(\omega)]}{1-r_p^{31}(\omega)r_p^{32}(\omega)} = \frac{2n_\omega^3 \cos \theta_\omega^2}{n_\omega^1 \cos \theta_\omega^2 + n_\omega^2 \cos \theta_\omega^1} \quad \text{et} \quad \frac{t_p^{13}(\omega)[1-r_p^{32}(\omega)]}{1-r_p^{31}(\omega)r_p^{32}(\omega)} = \frac{2n_\omega^1 \cos \theta_\omega^2}{n_\omega^1 \cos \theta_\omega^2 + n_\omega^2 \cos \theta_\omega^1} \frac{\cos \theta_\omega^1}{\cos \theta_\omega^3}$$

$$\frac{t_p^{31}(\omega)[1+r_p^{32}(\omega)]}{1-r_p^{31}(\omega)r_p^{32}(\omega)} = \frac{2n_\omega^2 \cos \theta_\omega^3}{n_\omega^1 \cos \theta_\omega^2 + n_\omega^2 \cos \theta_\omega^1} \quad \text{et} \quad \frac{t_p^{13}(\omega)[1+r_p^{32}(\omega)]}{1-r_p^{31}(\omega)r_p^{32}(\omega)} = \frac{2n_\omega^2 \cos \theta_\omega^1}{n_\omega^1 \cos \theta_\omega^2 + n_\omega^2 \cos \theta_\omega^1} \frac{n_\omega^1}{n_\omega^3}$$

Les facteurs $F_{x/y/z}^\omega$ sont donnés ci-dessous :

$$F_x^{\omega_{vis/IR}} = \frac{t_p^{13}(\omega_{vis/IR})[1-r_p^{32}(\omega_{vis/IR})]}{1-r_p^{31}(\omega_{vis/IR})r_p^{32}(\omega_{vis/IR})} \frac{\cos \theta_{vis/IR}^3}{\cos \theta_{vis/IR}^1} = \frac{2n_{vis/IR}^1 \cos \theta_{vis/IR}^2}{n_{vis/IR}^1 \cos \theta_{vis/IR}^2 + n_{vis/IR}^2 \cos \theta_{vis/IR}^1}$$

$$F_x^{\omega_{FG}} = \frac{t_p^{31}(\omega_{FG})[1-r_p^{32}(\omega_{FG})]}{1-r_p^{31}(\omega_{FG})r_p^{32}(\omega_{FG})} \frac{n_{FG}^1}{n_{FG}^3} = \frac{2n_{FG}^1 \cos \theta_{FG}^2}{n_{FG}^1 \cos \theta_{FG}^2 + n_{FG}^2 \cos \theta_{FG}^1}$$

$$F_y^{\omega_{vis/IR}} = \frac{t_s^{13}(\omega_{vis/IR})[1+r_s^{32}(\omega_{vis/IR})]}{1-r_s^{31}(\omega_{vis/IR})r_s^{32}(\omega_{vis/IR})} = \frac{2n_{vis/IR}^1 \cos \theta_{vis/IR}^1}{n_{vis/IR}^1 \cos \theta_{vis/IR}^1 + n_{vis/IR}^2 \cos \theta_{vis/IR}^2}$$

$$F_y^{\omega_{FG}} = \frac{t_s^{31}(\omega_{FG})[1+r_s^{32}(\omega_{FG})]}{1-r_s^{31}(\omega_{FG})r_s^{32}(\omega_{FG})} \frac{n_{FG}^1 \cos \theta_{FG}^1}{n_{FG}^3 \cos \theta_{FG}^3} = \frac{2 n_{FG}^1 \cos \theta_{FG}^1}{n_{FG}^1 \cos \theta_{FG}^1 + n_{FG}^2 \cos \theta_{FG}^2}$$

$$F_z^{\omega_{vis/IR}} = \frac{t_p^{13}(\omega_{vis/IR})[1+r_p^{32}(\omega_{vis/IR})]}{1-r_p^{31}(\omega_{vis/IR})r_p^{32}(\omega_{vis/IR})} \frac{\sin \theta_{vis/IR}^3}{\sin \theta_{vis/IR}^1} = \frac{2 n_{vis/IR}^2 \cos \theta_{vis/IR}^1}{n_{vis/IR}^1 \cos \theta_{vis/IR}^2 + n_{vis/IR}^2 \cos \theta_{vis/IR}^1} \left(\frac{n_{vis/IR}^1}{n_{vis/IR}^3} \right)^2$$

$$F_z^{\omega_{FG}} = \frac{t_p^{31}(\omega_{FG})[1+r_p^{32}(\omega_{FG})]}{1-r_p^{31}(\omega_{FG})r_p^{32}(\omega_{FG})} \frac{n_{FG}^1 \cos \theta_{FG}^1}{n_{FG}^3 \cos \theta_{FG}^3} \frac{\sin \theta_{FG}^3}{\sin \theta_{FG}^1} = \frac{2 n_{\omega}^2 \cos \theta_{\omega}^1}{n_{\omega}^1 \cos \theta_{\omega}^2 + n_{\omega}^2 \cos \theta_{\omega}^1} \left(\frac{n_{FG}^1}{n_{FG}^3} \right)^2$$

On constate que les facteurs $F_{x/y/z}^{\omega}$ ont la même forme pour les trois faisceaux.

Annexe 2 Dégénérescence des paramètres d'ajustement des spectres SFG/DFG

Soit la fonction génératrice $\chi^{(2)}(\omega) = J(\omega) = \chi_0 + \sum_{i=1}^N \frac{A_i}{\omega - \omega_i}$ du spectre SFG/DFG $I(\omega) = |J(\omega)|^2$.

On suppose connu un jeu de $2N+1$ paramètres d'ajustement (χ_0, ω_i, A_i) et on recherche d'éventuels autres jeux $(\chi'_0, \omega'_i, A'_i)$ qui génèrent le même spectre. La fonction génératrice sera différente avec ces autres jeux, on l'appelle de façon générique $K(\omega)$. En décomposant la fraction rationnelle $|K(\omega)|^2 = |J(\omega)|^2$ en éléments simples, on montre par unicité des pôles et du quotient l'unicité des paramètres χ_0 et ω_i .

Par réduction au même dénominateur de J et K , et division par χ_0 , on obtient, en ne gardant que les numérateurs, deux polynômes J_N et K_N d'ordre N (d'ordre $N-1$ si χ_0 est nul). On peut alors montrer que les racines des deux polynômes sont soit égales, soit conjuguées. En considérant le polynôme J_N , on construit donc les polynômes K_N en conjuguant successivement $1, 2, \dots, N$ racines. Il y a donc en tout 2^N façons de construire K_N (2^{N-1} si χ_0 est nul). Connaissant les racines de K_N , on peut reconstruire simplement la fonction génératrice K et déterminer ses nouveaux paramètres A'_i .

Les détails de la preuve mathématique, l'algorithme de résolution du problème ainsi que deux applications pratiques sont consultables dans la Ref [3]. L'implémentation se fait simplement dans un programme de calcul numérique capable de résoudre un polynôme à coefficients complexes (SciLab par exemple).

Annexe 3 Susceptibilité effective pour un film de symétrie C_2

On notera ici les coefficients de $\chi^{(2)}$ par leurs trois coordonnées cartésiennes. Le calcul explicite des coefficients $f_{s/p}, g_{s/p}, h_{s/p}, m_{s/p}$ pour une surface chirale et anisotrope de symétrie C_2 donne :

$$f_p = F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_{p\parallel}^{\omega_{vis}} F_{p\parallel}^{\omega_{IR}} \left[zyy \sin^2 \varphi + zxx \cos^2 \varphi - (zxy + zyx) \sin \varphi \cos \varphi \right] \\ + F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_{p\parallel}^{\omega_{IR}} \left[-zyy \sin^2 \varphi - zxx \cos^2 \varphi + (yzx + xzy) \sin \varphi \cos \varphi \right] \\ + F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} F_{p\parallel}^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} \left[-yyz \sin^2 \varphi - xxz \cos^2 \varphi + (yxz + xyz) \sin \varphi \cos \varphi \right] \\ + F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} zzz$$

$$f_s = F_s^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_{p\parallel}^{\omega_{IR}} \left[xzy \sin^2 \varphi - yzx \cos^2 \varphi + (yzy - xzx) \sin \varphi \cos \varphi \right] \\ + F_s^{\omega_{FG}} F_{p\parallel}^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} \left[xyz \sin^2 \varphi - yxz \cos^2 \varphi + (yyz - xxz) \sin \varphi \cos \varphi \right]$$

$$g_s = 0$$

$$g_p = F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_s^{\omega_{vis}} F_s^{\omega_{IR}} \left[zxx \sin^2 \varphi + zyy \cos^2 \varphi + (zxy + zyx) \sin \varphi \cos \varphi \right]$$

$$h_s = F_s^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_s^{\omega_{IR}} \left[xzx \sin^2 \varphi + yzy \cos^2 \varphi + (yzx + xzy) \sin \varphi \cos \varphi \right]$$

$$h_p = F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_s^{\omega_{IR}} \left[-yzx \sin^2 \varphi + xzy \cos^2 \varphi + (xxz - yzy) \sin \varphi \cos \varphi \right] \\ + F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_{p\parallel}^{\omega_{vis}} F_s^{\omega_{IR}} \left[zyx \sin^2 \varphi - zxy \cos^2 \varphi + (zyy - zxx) \sin \varphi \cos \varphi \right]$$

$$m_s = F_s^{\omega_{FG}} F_s^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} \left[xxz \sin^2 \varphi + yyz \cos^2 \varphi + (yxz + xyz) \sin \varphi \cos \varphi \right]$$

$$m_p = F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} F_s^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} \left[-yxz \sin^2 \varphi + xyz \cos^2 \varphi + (xxz - yyz) \sin \varphi \cos \varphi \right] \\ + F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_s^{\omega_{vis}} F_{p\parallel}^{\omega_{IR}} \left[zxy \sin^2 \varphi - zyx \cos^2 \varphi + (zyy - zxx) \sin \varphi \cos \varphi \right]$$

La symétrie d'ordre 2 est évidente puisque les expressions ci-dessus sont des combinaisons linéaires des $\sin 2\varphi$ et $\cos 2\varphi$.

Pour les cas particulier, $\varphi=0$:

$$f_p = F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_{p\parallel}^{\omega_{vis}} F_{p\parallel}^{\omega_{IR}} zxx - F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_{p\parallel}^{\omega_{IR}} xzx - F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} F_{p\parallel}^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} xxz + F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} zzz$$

$$f_s = -F_s^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_{p\parallel}^{\omega_{IR}} yzx - F_s^{\omega_{FG}} F_{p\parallel}^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} yxz$$

$$g_s = 0$$

$$g_p = F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_s^{\omega_{vis}} F_s^{\omega_{IR}} zyy$$

$$h_s = F_s^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_s^{\omega_{IR}} yzy$$

$$h_p = F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_s^{\omega_{IR}} xzy - F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_{p\parallel}^{\omega_{vis}} F_s^{\omega_{IR}} zxy$$

$$m_s = F_s^{\omega_{FG}} F_s^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} yyz$$

$$m_p = F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} F_s^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} xyz - F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_s^{\omega_{vis}} F_{p\parallel}^{\omega_{IR}} zyx$$

et $\varphi=\pi/2$:

$$f_p = F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_{p\parallel}^{\omega_{vis}} F_{p\parallel}^{\omega_{IR}} zyy - F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_{p\parallel}^{\omega_{IR}} yzy - F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} F_{p\parallel}^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} yyz + F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} zzz$$

$$f_s = F_s^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_{p\parallel}^{\omega_{IR}} xzy + F_s^{\omega_{FG}} F_{p\parallel}^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} xyz$$

$$g_s = 0$$

$$g_p = F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_s^{\omega_{vis}} F_s^{\omega_{IR}} zxx$$

$$h_s = F_s^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_s^{\omega_{IR}} xzx$$

$$h_p = -F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} F_{p\perp}^{\omega_{vis}} F_s^{\omega_{IR}} yzx + F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_{p\parallel}^{\omega_{vis}} F_s^{\omega_{IR}} zyx$$

$$m_s = F_s^{\omega_{FG}} F_s^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} xxz$$

$$m_p = -F_{p\parallel}^{\omega_{FG}} F_s^{\omega_{vis}} F_{p\perp}^{\omega_{IR}} yxz + F_{p\perp}^{\omega_{FG}} F_s^{\omega_{vis}} F_{p\parallel}^{\omega_{IR}} zxy$$

On remarque qu'on peut passer de $\varphi=0$ à $\varphi=\pi/2$ en échangeant x et y, à condition de modifier le signe des coefficients chiraux.

Annexe 4 Réflectivité d'un système anisotrope à trois couches

Les résultats ci-dessous sont adaptés de la référence [4]. Pour un système défini de façon analogue à la Figure I.2, on suppose les couches 1 et 2 isotropes, contrairement à la couche 3. Celle-ci est donc définie par un tenseur de fonction diélectrique complexe ϵ^3 pour lequel on utilisera la convention de signe $\epsilon_{\omega}^3 = \epsilon_{\omega}^{3'} + i \epsilon_{\omega}^{3''}$, ce qui suppose le choix de champs électromagnétiques se propageant sous la forme $e^{-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ et implique de définir $n_{\omega}^3 = v_{\omega}^3 + i \kappa_{\omega}^3$ où v et κ désignent respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. On postule l'identité entre les axes principaux du tenseur diélectrique et ceux de la couche 3, ce qui implique que le tenseur est diagonal de composantes $\epsilon_{\omega,x}^3$, $\epsilon_{\omega,y}^3$ et $\epsilon_{\omega,z}^3$. En négligeant les effets de champ local de type Clausius Mosotti, on généralise la relation entre constante diélectrique et polarisabilité par $\epsilon_{\omega,i}^3 = 1 + 4\pi N_i \alpha_i^3$ où $N_i = N_i^S / d_i$ avec N_i^S la densité surfacique et d_i la longueur effective d'interaction [5] pour $i=x,y,z$. Dans le cas où la longueur effective est liée à l'interaction dipôle-dipôle, on a la relation $d_i = 4\pi N_i^S / \tilde{U}$, où $\tilde{U}$ est défini dans la partie I.2.2.

La réflectance s'exprime alors, en fonction de la polarisation du faisceau incident (s/p), où s est selon y et p dans le plan (x,z) :

$$R_s = \frac{2\pi\omega}{n_{\omega}^1 \cos \theta_{\omega}^1} I_s \text{Im}(\epsilon_{\omega,y}^3 d_y) \text{ avec } I_s = \frac{4(n_{\omega}^1)^2 \cos^2 \theta_{\omega}^1}{(n_{\omega}^1)^2 - (n_{\omega}^2)^2}$$

$$R_p = \frac{2\pi\omega}{n_{\omega}^1 \cos \theta_{\omega}^1} \left[I_{p\parallel} \text{Im}(\epsilon_{\omega,x}^3 d_x) + I_{p\perp} \frac{(n_{\omega}^2)^4}{|\epsilon_{\omega,z}^3|^2} \text{Im}(\epsilon_{\omega,z}^3 d_z) \right] \text{ avec}$$

$$I_{p\parallel} = \frac{4(n_{\omega}^1)^2 \cos^2 \theta_{\omega}^1}{(n_{\omega}^1)^2 - (n_{\omega}^2)^2} \frac{(n_{\omega}^1)^2 \sin^2 \theta_{\omega}^1 - (n_{\omega}^2)^2}{((n_{\omega}^1)^2 + (n_{\omega}^2)^2) \sin^2 \theta_{\omega}^1 - (n_{\omega}^2)^2}, \quad I_{p\perp} = \frac{4(n_{\omega}^1)^2 \cos^2 \theta_{\omega}^1}{(n_{\omega}^1)^2 - (n_{\omega}^2)^2} \frac{(n_{\omega}^1)^2 \sin^2 \theta_{\omega}^1}{((n_{\omega}^1)^2 + (n_{\omega}^2)^2) \sin^2 \theta_{\omega}^1 - (n_{\omega}^2)^2}$$

où ω est exprimé en cm^{-1} .

On voit que l'absorption dans le plan du film (selon x/y) ne dépend que de $\text{Im}(\epsilon_{\omega,x/y}^3 d_{x/y})$, elle est donc proportionnelle à la polarisabilité et indépendante de $d_{x/y}$. En revanche, selon la normale au film, l'absorption est influencée par d_z . En introduisant les polarisabilités électronique et vibrationnelle, on retrouve pour ce terme les facteurs de décalage vers le bleu et d'écrantage de l'intensité du pic données dans la partie I.2.2. De plus, dans le cas que nous étudions où n^1 est inférieur à n^2 , on voit que la réflectance R_s est négative et que le signe de R_p dépend de la valeur de l'angle d'incidence. Plus précisément, $I_{p\parallel}$ et $I_{p\perp}$ changent de signe ensemble lorsque $\text{tg } \theta_{\omega}^1 = n_{\omega}^2 / n_{\omega}^1$, soit l'angle de Brewster. Pour une incidence élevée (80° dans notre cas), on a $I_{p\parallel}$ positif et $I_{p\perp}$ négatif. Du fait du décalage spectral induit sur $I_{p\perp}$ par couplage dipôle-dipôle, le spectre de réflectance présente bien le profil de Fano observé sur la Figure II.7.

Annexe 5 Calcul de la section efficace Raman de la vibration Pt-C

Cette annexe présente la méthode utilisée pour extraire des spectres SFG présentés dans la partie III.1 une valeur du rapport des activités Raman anti-Stokes des modes de vibrations Pt-C et CO de l'interface Pt-CO. Il faut pour cela relier les données expérimentales des spectroscopies SFG, d'absorption IR et de diffusion Raman à des grandeurs moléculaires communes. D'après l'Eq. I.13, on a :

$$I^1(\omega_{SFG}) = \frac{8\pi^3 \omega_{SFG}^2}{c^3 n_{FG}^1 n_{vis}^1 n_{IR}^1 \cos^2 \theta_{SFG}^1} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I^1(\omega_{vis}) I^1(\omega_{IR})$$

La quantité mesurée expérimentalement est l'intégrale de cette quantité sur une durée déterminée, transformée en intensité électrique par les photomultiplicateurs. En pratique le calcul peut se limiter à un train d'impulsions. Les impulsions CLIO et OPO n'ont ni la même durée, ni les mêmes longueurs de trains (10μs et 1,25μs respectivement). Il faut donc calculer le facteur de recouvrement entre CLIO et l'OPO visible, qui diminue l'efficacité du processus par rapport à la configuration OPO IR + OPO visible.

$$\text{On a } I_{SFG}^{train} \propto \frac{\omega_{SFG}^2}{n_{SFG}^1 n_{vis}^1 n_{IR}^1 \cos^2 \theta_{SFG}^1} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 N_{imp, ltrain}^{vis} \int_{imp.} I_{vis}(t) I_{IR}(t) dt$$

où $N_{imp, ltrain}^{vis}$ est le nombre d'impulsions visibles par train et les deux impulsions sont supposées parfaitement synchronisées. En considérant des impulsions de forme gaussienne, la distribution temporelle d'intensité lumineuse s'écrit $I(t) = I^0 G_\sigma(t)$, où $G_\sigma(t)$ est une gaussienne normalisée et I^0

$$\text{l'intensité intégrée de l'impulsion laser, égale à } I^0 = \frac{P_{moy}}{N_{imp, l s} S_{spot}}.$$

Pour la configuration OPO+OPO, on a $\sigma_{IR} = \sigma_{vis}$ et l'intensité mesurée vaut

$$I_{SFG}^{train} \propto \frac{\omega_{SFG}^2}{n_{SFG}^1 n_{vis}^1 n_{IR}^1 \cos^2 \theta_{SFG}^1} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 N_{imp, ltrain}^{vis} I_{vis}^0 I_{CO}^0 \frac{1}{2\sigma_{vis}\sqrt{\pi}}$$

Pour la configuration CLIO+OPO, on a

$$I_{SFG}^{train} \propto \frac{\omega_{SFG}^2}{n_{SFG}^1 n_{vis}^1 n_{IR}^1 \cos^2 \theta_{SFG}^1} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 N_{imp, ltrain}^{vis} I_{vis}^0 I_{Pt-C}^0 \frac{1}{\sqrt{\sigma_{vis}^2 + \sigma_{Pt-C}^2} \sqrt{2\pi}}$$

En effectuant le rapport des intensités SFG mesurées pour les deux spectres, on obtient

$$\frac{I_{SFG}^{mesuré}(Pt-C)}{I_{SFG}^{mesuré}(CO)} = \frac{(\omega_{SFG}^{Pt-C})^2}{(\omega_{SFG}^{CO})^2} \frac{|\chi_{eff}^{(2)}(Pt-C)|^2}{|\chi_{eff}^{(2)}(CO)|^2} \frac{I_{Pt-C}^0}{I_{CO}^0} \frac{\sqrt{2}\sigma_{vis}}{\sqrt{\sigma_{vis}^2 + \sigma_{Pt-C}^2}}$$

Pour appliquer cette formule, j'ai mesuré les quantités inconnues que sont les durées d'impulsions et les diamètres des faisceaux laser au point échantillon. La durée d'impulsion (largeur à mi-hauteur) OPO est mesurée par autocorrélation à 10,8ps, celle de l'impulsion CLIO est déduite, avec la collaboration de François Glotin, par transformée de Fourier de la distribution spectrale du

laser à électrons libres et vaut 2,7ps. Les tailles des spots laser au point échantillon ne peuvent pas être mesurées directement. Pour l'OPO, on peut calculer analytiquement son diamètre (à mi-hauteur) tout au long de son parcours dans l'approximation du faisceau gaussien. Pour CLIO, le profil n'est pas gaussien puisque la source du laser est un trou d'extraction dans la cavité optique. Il est donc nécessaire de calculer numériquement le profil du faisceau le long de sa trajectoire, en utilisant des routines mises au point par Rui Prazeres (propagation de l'onde électromagnétique calculée par convolution d'une fonction de Green issue d'une transformée de Fourier à deux dimensions [6]). On trouve au point échantillon des diamètres à mi-hauteur de 1,95 et 1,29mm pour les faisceaux infrarouge dans la gamme Pt-C et CO, respectivement.

Il reste à évaluer la susceptibilité effective, ce qui a été fait dans le Chapitre I Son expression en configuration ppp (coefficient f_p) est

$$f_p = -F_x^{\omega_{FG}} F_x^{\omega_{vis}} F_z^{\omega_{IR}} \chi_{xxz}^{(2)} \cos \theta_{FG}^1 \cos \theta_{vis}^1 \sin \theta_{IR}^1 - F_x^{\omega_{FG}} F_z^{\omega_{vis}} F_x^{\omega_{IR}} \chi_{xzx}^{(2)} \cos \theta_{FG}^1 \sin \theta_{vis}^1 \cos \theta_{IR}^1 \\ + F_z^{\omega_{FG}} F_x^{\omega_{vis}} F_x^{\omega_{IR}} \chi_{zzx}^{(2)} \sin \theta_{FG}^1 \cos \theta_{vis}^1 \cos \theta_{IR}^1 + F_z^{\omega_{FG}} F_z^{\omega_{vis}} F_z^{\omega_{IR}} \chi_{zzz}^{(2)} \sin \theta_{FG}^1 \sin \theta_{vis}^1 \sin \theta_{IR}^1$$

En raison de l'indice élevé du platine dans l'infrarouge, les contributions zxx et xzx sont négligeables. On peut estimer les facteurs de Fresnel restants en utilisant les indices de réfraction du platine [7] et une valeur de 1,2 pour la couche de CO [2]. Le calcul montre que la contribution zzz domine largement xxz , conformément à la littérature [8].

La susceptibilité est la moyenne volumique orientationnelle de l'hyperpolarisabilité SFG. En supposant une monocouche isotrope dans laquelle les molécules de CO font un angle θ_m avec la normale (en ultraviolette, sur une surface de platine (110) non reconstruite, cet angle vaut 22°), la susceptibilité s'écrit

$$\chi_{zzz}^{(2)} = N_s (\beta_{zzz} \cos^3 \theta_m + \beta_{xxz} \cos \theta_m \sin^2 \theta_m)$$

où N_s est la densité surfacique d'adsorbats et (X,Z) représentent respectivement les directions parallèle et perpendiculaire à la liaison CO. Considérant que l'angle est faible et que β_{xxz}/β_{zzz} est estimé dans la littérature à 0,1 pour CO, en attribuant un rapport du même ordre à la liaison Pt-C, il est possible de négliger le terme XXZ . Le facteur en θ_m se compense lors de la comparaison avec le Raman et l'absorption infrarouge. On aboutit donc à la relation

$$\frac{\chi_{eff}^{(2)}(Pt-C)}{\chi_{eff}^{(2)}(CO)} = \frac{N_s^{Pt-C}}{N_s^{CO}} \frac{\beta_{zzz}(Pt-C)}{\beta_{zzz}(CO)}$$

pour laquelle l'égalité des facteurs N_s est valable puisque les deux mesures ont été effectuées sur la même interface. Enfin, l'hyperpolarisabilité est donnée par l'Eq. I.3, que l'on écrira

$$\beta_{zzz}(l) = \frac{1}{2\hbar} \frac{\beta_l}{\omega_{IR} - \omega_l + i\Gamma_l}$$

En intégrant sur le nombre d'onde infrarouge, on obtient finalement

$$\frac{(I_{SFG}^{Pt-C})_{int.}}{(I_{SFG}^{CO})_{int.}} = \frac{(\omega_{SFG}^{Pt-C})^2}{(\omega_{SFG}^{CO})^2} \frac{(\beta_{Pt-C})^2}{(\beta_{CO})^2} \frac{\Gamma_{CO}}{\Gamma_{Pt-C}} \frac{I_{Pt-C}^0}{I_{CO}^0} \frac{\sqrt{2}\sigma_{vis}}{\sqrt{\sigma_{vis}^2 + \sigma_{Pt-C}^2}}$$

Pour l'absorption infrarouge, on utilise une formulation cohérente avec celle de la SFG, par exemple à partir de la susceptibilité linéaire [9] qui conduit au coefficient d'extinction E_Z selon Z :

$$(\text{Abs}_Z^{IR})_{\infty} E_Z = \frac{2\pi N}{c} \left(\frac{\partial \mu_Z}{\partial Q_l} \right)^2 \frac{\omega_{IR}}{\omega_l} \frac{\Gamma_l}{(\omega_{IR} - \omega_l)^2 + \Gamma_l^2} \quad \text{où } N \text{ est la densité volumique de molécules.}$$

En intégrant sur le nombre d'onde infrarouge, on obtient

$$(\text{Abs}_Z^{IR})_{int.} \frac{2\pi^2 N}{c} \left(\frac{\partial \mu_Z}{\partial Q_l} \right)^2$$

Dans la littérature, on rencontre le plus souvent le moment dipolaire de transition, défini par

$$(\mu_Z^l)^2 = \frac{\hbar}{2\omega_l} \left(\frac{\partial \mu_Z}{\partial Q_l} \right)^2$$

En ce qui concerne la diffusion Raman, on se base sur l'expression de la section efficace de diffusion Stokes par unité d'angle solide [10] mesurée par un dispositif de comptage de photons :

$$(I_{Stokes}^{Raman})_{int.} \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Stokes} = \frac{(2\pi)^4}{9c} (\omega_{Stokes}^l)^3 \left(\frac{\partial \alpha_{ZZ}}{\partial Q_l} \right)^2 \frac{\hbar}{2\omega_l}$$

où ω_{Stokes} représente la fréquence diffusée $\omega_{vis} - \omega_l$. Dans la littérature, on rencontre souvent la quantité

$$(\alpha_{ZZ}^l)^2 = \frac{\hbar}{2\omega_l} \left(\frac{\partial \alpha_{ZZ}}{\partial Q_l} \right)^2$$

On privilégie ici les quantités intégrées sur le nombre d'onde infrarouge puisqu'elles représentent des quantités physiques et que cela permet de s'abstraire de la dépendance en Γ_l , que l'on retrouve par exemple dans les mesures des valeurs maximales à la résonance. La largeur de la résonance mesurée convolue en effet une quantité intrinsèque liée au temps de déphasage de la transition vibrationnelle T_2 à la largeur liée à la résolution expérimentale de l'appareil de mesure, sans compter les effets d'élargissement inhomogène. Cependant, on peut remarquer que la réponse SFG intégrée dépend elle aussi de Γ_l , ce qui introduit un facteur d'incertitude supplémentaire sur les quantités calculées. Grossièrement, on peut l'interpréter comme l'influence de la durée de vie de l'état vibrationnel, qui va conditionner la possibilité pour la molécule d'enchaîner le processus Raman anti-Stokes après absorption du photon infrarouge, comme schématisé sur la Figure I.1 (c).

L'analyse des spectres est donc basée sur les trois équations suivantes :

$$\frac{(I_{SFG}^{Pt-C})_{int.}}{(I_{SFG}^{CO})_{int.}} = \frac{(\omega_{SFG}^{Pt-C})^2}{(\omega_{SFG}^{CO})^2} \frac{(\omega_{CO})^2}{(\omega_{Pt-C})^2} \frac{\Gamma_{CO}}{\Gamma_{Pt-C}} \frac{I_{Pt-C}^0}{I_{CO}^0} \frac{\sqrt{2}\sigma_{vis}}{\sqrt{\sigma_{vis}^2 + \sigma_{Pt-C}^2}} \frac{\left(\frac{\partial \mu_Z}{\partial Q} \right)_{Pt-C}^2 \left(\frac{\partial \alpha_{ZZ}}{\partial Q} \right)_{Pt-C}^2}{\left(\frac{\partial \mu_Z}{\partial Q} \right)_{CO}^2 \left(\frac{\partial \alpha_{ZZ}}{\partial Q} \right)_{CO}^2} \quad (\text{Eq. A.5.1})$$

$$\frac{\left(\frac{\partial \mu_z}{\partial Q}\right)_{Pt-C}^2}{\left(\frac{\partial \mu_z}{\partial Q}\right)_{CO}^2} = \frac{\left(\text{Abs}_Z^{IR}\right)_{int.}^{Pt-C}}{\left(\text{Abs}_Z^{IR}\right)_{int.}^{CO}} \quad (\text{Eq. A.5.2})$$

$$\frac{\left(\frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial Q}\right)_{Pt-C}^2}{\left(\frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial Q}\right)_{CO}^2} = \frac{\left(I_{Stokes}^{Raman}\right)_{int.}^{Pt-C} \left(\omega_{Stokes}^{CO}\right)^3}{\left(I_{Stokes}^{Raman}\right)_{int.}^{CO} \left(\omega_{Stokes}^{Pt-C}\right)^3} \frac{\omega_{Pt-C}}{\omega_{CO}} \quad (\text{Eq. A.5.3})$$

Connaissant les intensités SFG intégrées et en utilisant les absorbances intégrées issues de la littérature, il est possible de calculer les sections efficaces Raman et de les comparer à celles de la littérature. Pour les données bibliographiques, on se limitera aux expériences qui donnent accès dans les mêmes conditions aux deux modes de vibration CO et Pt-C. Les spectres de la Figure III.2 sont ajustés conformément à l'Eq. I.14 afin d'extraire les amplitudes SFG intégrées. Une phase nulle pour le NR, conformément à la littérature sur le platine [11], donne des résultats satisfaisants. On utilise la référence [12] pour l'absorbance infrarouge et [13] pour le Raman. Des calculs de DFT [14] donnent des résultats compatibles pour le Raman mais très éloignés pour l'infrarouge, probablement à cause d'un problème de définition des quantités calculées (expression des dérivées en fonction des coordonnées réduites de vibration comme ici ou des distances inter-atomiques).

Annexe 6 Calcul de l'hyperpolarisabilité SFG doublement résonante

Annexe 6.1 Cas des modes distordus

En partant de l'Eq. III.1, il s'agit d'évaluer la partie vibronique sommée sur les états $\{u\}$. En séparant les parties électronique et vibrationnelle des fonctions d'onde (Born-Oppenheimer), on note $|gl\rangle = |\psi_g^{elec} \cdot \psi_l^{vib,g}\rangle$ et $\mu_{eu \leftarrow gl}^j = \langle \psi_e^{elec} \cdot \psi_u^{vib,e} | \mu_{e \leftarrow g}^j | \psi_g^{elec} \cdot \psi_l^{vib,g} \rangle$. En approximation harmonique,

$$|\psi_l^{vib,g}\rangle = |\psi_{l,1}^{harm}(Q_l^g)\rangle \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N |\psi_{j,0}^{harm}(Q_j^g)\rangle \quad \text{et} \quad |\psi_u^{vib,e}\rangle = \sum_{u_j} \prod_{j=1}^N |\psi_{j,u_j}^{harm}(Q_j^e)\rangle$$

où j décrit les modes de vibration, u_j est le quantum de vibration de chaque mode et les fonctions d'onde vibrationnelles s'écrivent

$$\psi_{j,u_j}^{harm}(Q_j^{e,g}) = N_{u_j} H_{u_j} \left(\sqrt{\frac{\omega_j^{e,g}}{\hbar}} Q_j^{e,g} \right) e^{-\frac{\omega_j^{e,g}}{2\hbar} (Q_j^{e,g})^2}, \quad \text{où } H_{u_j} \text{ est le polynôme de Hermite d'ordre } u_j \text{ et } N_{u_j}$$

le facteur de normalisation égal à $\frac{1}{\sqrt{2^{u_j} u_j!}} \left(\frac{\omega_j^{e,g}}{\hbar \pi} \right)^{1/4}$.

En utilisant l'approximation de Condon, on a $\mu_{eu \leftarrow gl}^j = \mu_{e \leftarrow g}^{0,j} \langle \psi_u^{vib,e} | \psi_l^{vib,g} \rangle$ et la partie purement électronique des transitions se retrouve dans des moments de transition constants. On peut donc

reporter $\mu_{g0 \leftarrow eu}^i \mu_{eu \leftarrow gl}^j = \mu_{g \leftarrow e}^{0,i} \mu_{e \leftarrow g}^{0,j} \langle \psi_0^{vib,g} | \psi_u^{vib,e} \rangle \langle \psi_u^{vib,e} | \psi_l^{vib,g} \rangle$ dans l'Eq. III.1, ce qui donne

$$\beta_{ijk}^{SFG} = 1/\hbar^2 \sum_l^{IR-active} \frac{A_l^{ijk} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_l^g}}}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i\Gamma_l^g} \sum_u \frac{\langle \psi_0^{vib,g} | \psi_u^{vib,e} \rangle \langle \psi_u^{vib,e} | \psi_l^{vib,g} \rangle}{\omega_{SFG} - \omega_{eug0} + i\Gamma_{eg}}$$

avec $A_l^{ijk} = \mu_{g \leftarrow e}^{0,i} \mu_{e \leftarrow g}^{0,j} \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0}$ et, pour un ensemble donné de $\{u_j\}$

$$\begin{aligned} & \langle \psi_0^{vib,g} | \psi_u^{vib,e} \rangle \langle \psi_u^{vib,e} | \psi_l^{vib,g} \rangle \\ &= \langle \psi_{l,0}^{harm}(Q_l^g) | \psi_{l,u_l}^{harm}(Q_l^e) \rangle \langle \psi_{l,u_l}^{harm}(Q_l^e) | \psi_{l,1}^{harm}(Q_l^g) \rangle \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N \left| \langle \psi_{j,0}^{harm}(Q_j^g) | \psi_{j,u_j}^{harm}(Q_j^e) \rangle \right|^2 \end{aligned}$$

D'après les définitions de la fréquence ω_{eg}^0 , on a $\omega_{eug0} = \omega_{eg}^0 + \sum_{j,u_j} u_j \omega_j^e$. Pour effectuer la

sommation sur les états $\{u\}$, on utilise l'identité $\frac{1}{x} = \frac{1}{i} \int_0^\infty e^{itx} dt$, valable si x a une partie imaginaire positive [15].

En assumant l'unicité des constantes d'amortissement $\Gamma_{eug0} \equiv \Gamma_{eg}$ parmi les niveaux vibroniques, on obtient finalement

$$\beta_{ijk}^{SFG} = 1/i\hbar^2 \sum_l^{IR-active} \frac{A_l^{ijk} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_l^g}}}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i\Gamma_l^g} \int_0^\infty dt \sum_u \langle \psi_0^{vib,g} | \psi_u^{vib,e} \rangle \langle \psi_u^{vib,e} | \psi_l^{vib,g} \rangle e^{it(\omega_{SFG} - \omega_{eg}^0 - \sum_{j,u_j} u_j \omega_j^e + i\Gamma_{eg})}$$

soit

$$\beta_{ijk}^{SFG} = 1/\hbar^2 \sum_l^{IR-active} \frac{A_l^{ijk} D_l^{DIS}(\omega_{SFG})}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i\Gamma_l^g} \text{ où } D_l^{DIS}(\omega) = 1/i \int_0^\infty dt e^{it(\omega - \omega_{eg}^0 + i\Gamma_{eg})} \tilde{g}_l(t) \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N g_j(t),$$

$$\tilde{g}_l(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_l^g}} \sum_{u_l=0}^\infty \langle \psi_{l,0}^{harm}(Q_l^g) | \psi_{l,u_l}^{harm}(Q_l^e) \rangle \langle \psi_{l,u_l}^{harm}(Q_l^e) | \psi_{l,1}^{harm}(Q_l^g) \rangle e^{-it u_l \omega_l^e},$$

$$\text{et } g_j(t) = \sum_{u_j=0}^\infty \left| \langle \psi_{j,0}^{harm}(Q_j^g) | \psi_{j,u_j}^{harm}(Q_j^e) \rangle \right|^2 e^{-it u_j \omega_j^e}.$$

Pour évaluer ces quantités, il faut donc calculer les termes de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles (intégrales de Franck-Condon) [16], en utilisant $Q_j^e = Q_j^g + \Delta_j$:

$$\langle \psi_{j,0}^{harm}(Q_j^g) | \psi_{j,u_j}^{harm}(Q_j^e) \rangle = N_{u_j} N_{0_j} \int_{-\infty}^\infty H_{u_j} \left(\sqrt{\frac{\omega_j^e}{\hbar}} Q_j^e \right) e^{-\frac{\omega_j^e}{2\hbar} (Q_j^e)^2} e^{-\frac{\omega_j^g}{2\hbar} (Q_j^g)^2} dQ_j \text{ et}$$

$$\langle \psi_{l,u_l}^{harm}(Q_l^e) | \psi_{l,1}^{harm}(Q_l^g) \rangle = N_{u_l} N_{1_l} \int_{-\infty}^\infty H_{u_l} \left(\sqrt{\frac{\omega_l^e}{\hbar}} Q_l^e \right) H_1 \left(\sqrt{\frac{\omega_l^g}{\hbar}} Q_l^g \right) e^{-\frac{\omega_l^e}{2\hbar} (Q_l^e)^2} e^{-\frac{\omega_l^g}{2\hbar} (Q_l^g)^2} dQ_l$$

Soit pour la fonction g_j :

$$g_j(t) = \sqrt{\frac{\omega_j^g}{\hbar \pi}} \sqrt{\frac{\omega_j^e}{\hbar \pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{Q}_j dQ_j e^{-\frac{\omega_j^g}{2\hbar}[(\tilde{Q}_j^g)^2 + (Q_j^g)^2]} e^{-\frac{\omega_j^e}{2\hbar}[(\tilde{Q}_j^e)^2 + (Q_j^e)^2]} \sum_{u_j=0}^{\infty} \frac{e^{-it u_j \omega_j^e}}{2^{u_j} u_j!} H_{u_j} \left(\sqrt{\frac{\omega_j^e}{\hbar}} \tilde{Q}_j^e \right) H_{u_j} \left(\sqrt{\frac{\omega_j^e}{\hbar}} Q_j^e \right)$$

La somme sur u_j se transforme grâce à la formule de Mehler [17] pour les polynômes de Hermite :

$$\sum_{u_j=0}^{\infty} \frac{H_{u_j}(\alpha) H_{u_j}(\beta)}{u_j!} \left(\frac{w_j}{2} \right)^{u_j} = \frac{1}{\sqrt{1-w_j^2}} \exp \left(\frac{2\alpha\beta w_j - (\alpha^2 + \beta^2) w_j^2}{1-w_j^2} \right)$$

Avec $w_j = e^{-i\omega_j^e t}$; $\alpha_j = \sqrt{\frac{\omega_j^e}{\hbar}} Q_j^e$; $\beta_j = \sqrt{\frac{\omega_j^e}{\hbar}} \tilde{Q}_j^e$ on obtient

$$g_j(t) = \sqrt{\frac{\omega_j^g}{\hbar \pi}} \sqrt{\frac{\omega_j^e}{\hbar \pi}} \frac{1}{\sqrt{1-w_j^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{Q}_j dQ_j e^{-\frac{\omega_j^g}{2\hbar}[(\tilde{Q}_j^g)^2 + (Q_j^g)^2]} e^{-\frac{\omega_j^e}{2\hbar}[(\tilde{Q}_j^e)^2 + (Q_j^e)^2]} e^{\left[\frac{\omega_j^e}{\hbar} \frac{2w_j Q_j^e \tilde{Q}_j^e - w_j^2 ((Q_j^e)^2 + (\tilde{Q}_j^e)^2)}{1-w_j^2} \right]}$$

Les fonctions g_j deviennent alors intégrables par calcul d'intégrales gaussiennes. En séparant les variables selon $x_j = Q_j^e + \tilde{Q}_j^e = Q_j^g + \tilde{Q}_j^g + 2d_j$; $y_j = Q_j^e - \tilde{Q}_j^e = Q_j^g - \tilde{Q}_j^g$, avec un jacobien de 2, cela donne $dx_j dy_j = 2 dQ_j d\tilde{Q}_j$ et, en introduisant ici le paramètre de distorsion λ_j

$$g_j(t) = \frac{\omega_j^g \sqrt{\lambda_j}}{\hbar \pi} \frac{1}{2\sqrt{1-w_j^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\omega_j^g}{4\hbar} \left[y_j^2 + \lambda_j y_j^2 \frac{1+w_j}{1-w_j} \right]} dy_j \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\omega_j^g}{4\hbar} \left[(x_j - 2d_j)^2 + \lambda_j x_j^2 \frac{1-w_j}{1+w_j} \right]} dx_j$$

Enfin, l'égalité $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2 + \gamma x} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} e^{\frac{\gamma^2}{4\beta}}$ donne

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\omega_j^g}{4\hbar} \left[y_j^2 + \lambda_j y_j^2 \frac{1+w_j}{1-w_j} \right]} dy_j \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\omega_j^g}{4\hbar} \left[(x_j - 2d_j)^2 + \lambda_j x_j^2 \frac{1-w_j}{1+w_j} \right]} dx_j = \frac{4\hbar \pi \sqrt{1-w_j^2}}{\omega_j^g \sqrt{(1+\lambda_j)^2 - w_j^2} (1-\lambda_j)^2} e^{2S_j h_j(t)}, \text{ d'où il vient,}$$

en introduisant le facteur de Huang-Rhys S_j , $g_j(t) = \frac{2\sqrt{\lambda_j}}{\sqrt{(1+\lambda_j)^2 - w_j^2} (1-\lambda_j)^2} e^{2S_j h_j(t)}$, avec pour la

fonction h_j : $h_j(t) = -1 + \frac{1+w_j}{1+w_j + \lambda_j(1-w_j)}$.

Le calcul de $\tilde{g}_l(t)$ suit le même chemin, avec pour seule différence la présence d'un polynôme H_1 :

$$\tilde{g}_l(t) = \sqrt{\frac{\omega_l^g}{\hbar \pi}} \sqrt{\frac{\omega_l^e}{\hbar \pi}} \frac{1}{\sqrt{1-w_l^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{Q}_l^g e^{-\frac{\omega_l^g}{2\hbar}[(\tilde{Q}_l^g)^2 + (Q_l^g)^2]} e^{-\frac{\omega_l^e}{2\hbar}[(\tilde{Q}_l^e)^2 + (Q_l^e)^2]} e^{\left[\frac{\omega_l^e}{\hbar} \frac{2w_l Q_l^e \tilde{Q}_l^e - w_l^2 ((Q_l^e)^2 + (\tilde{Q}_l^e)^2)}{1-w_l^2} \right]} d\tilde{Q}_l dQ_l$$

En introduisant un changement de variable identique, et considérant $\tilde{Q}_l^g = \frac{x_l - y_l}{2} - d_l$, $\tilde{g}_l$ s'exprime comme la somme de deux termes :

$$\tilde{g}_l(t) = \sqrt{\frac{\omega_l^g}{\hbar \pi}} \sqrt{\frac{\omega_l^e}{\hbar \pi}} \frac{1}{2\sqrt{1-w_l^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{2} (x_l - 2d_l) - \frac{1}{2} y_l \right] e^{-\frac{\omega_l^g}{4\hbar} \left[y_l^2 + \lambda_l y_l^2 \frac{1+w_l}{1-w_l} \right]} e^{-\frac{\omega_l^g}{4\hbar} \left[(x_l - 2d_l)^2 + \lambda_l x_l^2 \frac{1-w_l}{1+w_l} \right]} dx_l dy_l$$

Pour le second terme en y_l , l'intégrale est impaire dans la variable d'intégration, donc elle s'annule.

Pour la première intégrale, on introduit la variable $(x_l - 2d_l)$, et on intègre suivant

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\beta x^2 + \gamma x} dx = \frac{\gamma \sqrt{\pi}}{2\beta \sqrt{\beta}} e^{\frac{\gamma^2}{4\beta}}, \text{ ce qui donne :}$$

$$\tilde{g}_l(t) = d_l h_l(t) \frac{2\sqrt{\lambda_l}}{\sqrt{(1+\lambda_l)^2 - w_l^2(1-\lambda_l)^2}} e^{2S_l h_l(t)} = d_l h_l(t) g_l(t)$$

Dans le cas de la DFG, le calcul se mène de la même façon :

$$\begin{aligned} \beta_{ijk}^{DFG} &= 1/\hbar^2 \sum_l^{IR-active} \frac{\left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_l^g}}}{\omega_{IR} - \omega_l^g - i\Gamma_l^g} \sum_{\{u\}} \frac{\mu_{gl \leftarrow eu}^i \mu_{eu \leftarrow g0}^j}{\omega_{DFG} - \omega_{eugl} + i\Gamma_{eg}} \text{ avec } \omega_{eugl} = \omega_{eg}^0 - \omega_l^g + \sum_{j, u_j} u_j \omega_j^e \\ \beta_{ijk}^{DFG} &= 1/i\hbar^2 \sum_l^{IR-active} \frac{A_l^{ijk} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_l^g}}}{\omega_{IR} - \omega_l^g - i\Gamma_l^g} \int_0^\infty dt \sum_{\{u\}} \langle \psi_l^{vib, g} | \psi_u^{vib, e} \rangle \langle \psi_u^{vib, e} | \psi_0^{vib, g} \rangle e^{it(\omega_{DFG} - \omega_{eg}^0 + \omega_l^g - \sum_{j, u_j} u_j \omega_j^e + i\Gamma_{eg})} \\ \beta_{ijk}^{DFG} &= 1/i\hbar^2 \sum_l^{IR-active} \frac{A_l^{ijk}}{\omega_{IR} - \omega_l^g - i\Gamma_l^g} \int_0^\infty dt e^{it(\omega_{DFG} - \omega_{eg}^0 + \omega_l^g + i\Gamma_{eg})} \tilde{g}_l(t) \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N g_j(t) \\ \beta_{ijk}^{DFG} &= 1/\hbar^2 \sum_l^{IR-active} \frac{A_l^{ijk} D_l^{DIS}(\omega_{DFG} + \omega_l^g)}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i\Gamma_l^g} \end{aligned}$$

La Figure A6.1 illustre les effets de la déformation sur le spectre d'excitation introduit dans la partie III.3.5.2, en fonction du facteur de Huang-Rhys pour différentes valeurs de la distorsion λ .

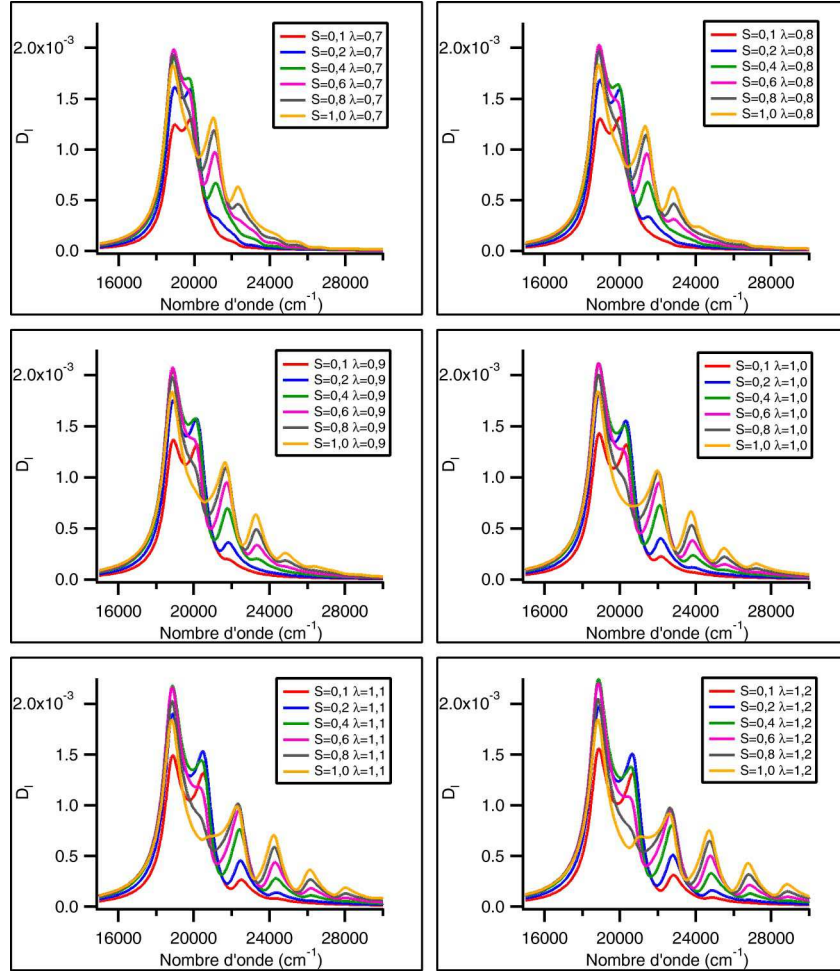


Figure A6.1: Module de D_l en fonction du nombre d'onde, identique à la Figure III.6, sans normalisation.

Annexe 6.2 Lexique de conversion

Afin de suivre l'utilisation des formules issues de l'article [18], il est utile de posséder un petit lexique permettant de les transformer en des notations utilisées dans ce manuscrit. La susceptibilité du second ordre s'exprime par :

$$\beta_{ijk} = -\frac{\mathcal{M}_{ge}^{ijk}}{\hbar^2} \int_0^\infty dt [\Psi_1(t) - \Psi_2(t)] \cdot \exp[i\Delta\omega t - \Gamma_{eg}t + F_d(t) + F_c(t)]$$

où $\Delta\omega = \omega_1 + \omega_2 - \omega_{eg}$ et les autres quantités sont définies dans l'article original. F_c contient exclusivement des termes de couplage quadratique alors que F_d mélange termes quadratiques et linéaires [19]. Ψ_1 et Ψ_2 incluent tous deux la somme de deux termes, le premier relatif à la SFG résonante infrarouge, le second à la DFG (pour laquelle $\omega_1 = -\omega_{IR}$), chacun pondéré par des facteurs de population thermique. Cela se visualise plus clairement à température nulle ($(kT)^{-1} = \beta \rightarrow +\infty$), auquel cas ne subsistent que le premier terme de Ψ_1 pour la SFG et le second de Ψ_2 pour la DFG.

Pour ne traiter ici que la distorsion, on prendra la matrice de Duschinsky égale à l'identité. Les produits de matrice se réduisent dans ce cas à des sommes sur le spectre vibrationnel, composé de N modes. Dans la suite, on notera ω_l^g et ω_l^e les quantités ω_{gl0} et ω_{el0} , respectivement et le crochet devient :

$$\Psi_1(t) - \Psi_2(t) = i\sqrt{2} \sum_{l=1}^N \frac{(\omega_l^g)^2}{\omega_l^e} m_l^k L_l'' f_{ll}^+(t) [1 - e^{-i\omega_l^e t}] \left\{ \frac{1}{\omega_2 - \omega_l^g + i\Gamma_l} - \frac{e^{i\omega_l^g t}}{\omega_2 + \omega_l^g + i\Gamma_l} \right\} \quad (\text{Eq. A6.1})$$

De plus, on a:

$$\omega_{ll}^\pm = \omega_l^g \pm \omega_l^e, \quad \frac{1}{f_{ll}^+(t)} = -\omega_l^g [1 + e^{-i\omega_l^e t}] - \omega_l^e [1 - e^{-i\omega_l^e t}],$$

$$\frac{1}{f_{ll}^-(t)} = \omega_l^g [1 - e^{-i\omega_l^e t}] + \omega_l^e [1 + e^{-i\omega_l^e t}] \text{ et } \Gamma^{-1}(t) = 0.$$

Les constantes de couplage électron-vibration sans dimension sont reliées aux quantités usuelles donnant les déplacements des minima d'énergie entre les niveaux excité et fondamental par:

$$L_l'' = \sqrt{\frac{\omega_l^g}{\hbar}} \left(\frac{\omega_l^e}{\omega_l^g} \right)^2 \Delta_l \text{ où } \Delta_l \equiv Q_l^e - Q_l^g, \quad Q_l^{g,e} \text{ étant comme précédemment la coordonnée normale de}$$

vibration du mode dans les états fondamental et excité. Les moments de transition $\mathcal{M}_{ge}^{ijk}$ et m_l^k se

définissent, dans l'approximation de Condon, par $\mathcal{M}_{ge}^{ijk} m_l^k = \mu_{g \leftarrow e}^{0,i} \mu_{e \leftarrow g}^{0,j} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_l^g}} \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0}$.

Par conséquent, pour la SFG:

$$\frac{M_{ge}^{ijk}}{\hbar^2} \Psi_1(t) = \frac{i}{\hbar^2} \mu_{g \leftarrow e}^{0,i} \mu_{e \leftarrow g}^{0,j} \sum_{l=1}^{IR-active} \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} d_l \omega_l^e f_{ll}^+(t) [1 - e^{-i\omega_l^e t}] \left\{ \frac{1}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i\Gamma_l} \right\}$$

La somme est réduite ici aux seuls modes actifs en IR, pour lesquels la quantité $\left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0}$ ne s'annule pas.

En définissant $h_l(t) \equiv \omega_l^e f_{ll}^+(t) [1 - e^{-i\omega_l^e t}]$, $\lambda_l = \frac{\omega_l^e}{\omega_l^g}$ et $w_j = e^{-i\omega_j^e t}$, on obtient

$$h_l(t) = -\frac{\lambda_l(1-w_l)}{1+\lambda_l+w_l(1-\lambda_l)} = -1 + \frac{1+w_j}{1+w_j+\lambda_j(1-w_j)}.$$

Donc

$$\frac{M_{ge}^{ijk}}{\hbar^2} \Psi_1(t) = \frac{i}{\hbar^2} \mu_{g \leftarrow e}^{0,i} \mu_{e \leftarrow g}^{0,j} \sum_{l=1}^{IR-active} h_l(t) d_l \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} \left\{ \frac{1}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i\Gamma_l} \right\}$$

En ce qui concerne les fonction F_d et F_c , on remarque que, toujours à $T=0K$ et sans rotation de Duschinsky,

$$F_c(t) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (\omega_j^g - \omega_j^e) i t + \ln 2^N + \ln \left(\prod_{j=1}^N \sqrt{\omega_j^g \omega_j^e} \right) - \ln \left[\prod_{j=1}^N \omega_j^g \sqrt{(1+\lambda_j)^2 - w_j^2 (1-\lambda_j)^2} \right]$$

$$\text{avec } g_j(t) = \frac{2\sqrt{\lambda_j}}{\sqrt{(1+\lambda_j)^2 - w_j^2 (1-\lambda_j)^2}} e^{2S_j h_j(t)}, \text{ soit}$$

$$e^{F_c(t)} = e^{\sum_{j=1}^N \frac{1}{2}(\omega_j^g - \omega_j^e)it} \prod_{j=1}^N \frac{2\sqrt{\lambda_j}}{\sqrt{(1+\lambda_j)^2 - w_j^2(1-\lambda_j)^2}}.$$

De la même façon, $F_d(t) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \frac{(\omega_j^e d_j)^2}{\hbar} it + \frac{\omega_j^g (d_j)^2}{\hbar} h_j(t)$ et $e^{F_d(t)} = \prod_{j=1}^N e^{2S_j h_j(t)} e^{\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{(\omega_j^e d_j)^2}{\hbar} it}$.

Finalement, en regroupant tous les termes, on obtient

$$\beta_{ijk}^{SFG} = \frac{-i}{\hbar^2} \sum_{l=1}^{IR-active} \frac{A_l^{ijk}}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i\Gamma_l} \cdot \int_0^\infty dt e^{i(\omega_{SFG} - \omega_{eg}^0)t - \Gamma_{eg}t} d_l h_l(t) \prod_{j=1}^N g_j(t)$$

avec $A_l^{ijk} = \mu_{g \leftarrow e}^{0,i} \mu_{e \leftarrow g}^{0,j} \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0}$, $g_j(t) = \frac{2\sqrt{\lambda_j}}{\sqrt{(1+\lambda_j)^2 - w_j^2(1-\lambda_j)^2}} e^{2S_j h_j(t)}$ et où l'on retrouve la

quantité $\omega_{eg}^0 = \omega_{eg} - \sum_{j=1}^N \frac{1}{2}(\omega_j^g - \omega_j^e) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{(\omega_j^e d_j)^2}{\hbar}$.

Pour la DFG, en reprenant l'Eq. A6.1 avec $\omega_1 = -\omega_{IR}$ et en ne gardant que le produit non nul dans Ψ_2 :

$$\beta_{ijk}^{DFG} = \frac{-i}{\hbar^2} \mu_{g \leftarrow e}^{0,i} \mu_{e \leftarrow g}^{0,j} \sum_{l=1}^{IR-active} \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial Q_l} \right)_{Q_l=0} \frac{1}{\omega_{IR} - \omega_l^g - i\Gamma_l} \cdot \int_0^\infty dt e^{i(\omega_{DFG} - \omega_{eg}^0)t - \Gamma_{eg}t} e^{i\omega_l^g t} d_l h_l(t) \prod_{j=1}^N g_j(t)$$

$$\beta_{ijk}^{DFG} = \frac{-i}{\hbar^2} \sum_{l=1}^{IR-active} \frac{A_l^{ijk}}{\omega_{IR} - \omega_l^g - i\Gamma_l} \cdot \int_0^\infty dt e^{i(\omega_{DFG} - \omega_{eg}^0 + \omega_l^g)t - \Gamma_{eg}t} d_l h_l(t) \prod_{j=1}^N g_j(t)$$

Annexe 6.3 Cas du mélange de modes

L'Annexe 6.2 permet d'aborder plus sereinement cette partie. On se place ici dans le cas où la matrice de Duschinsky n'est plus égale à l'identité. Le calcul explicite incluant donc à la fois les distorsions et le mélange de modes peut se conduire explicitement à T=0K sous quelques conditions :

- on suppose que deux modes seulement, que l'on numérottera 1 et 2, sont impliqués dans la rotation de Duschinsky d'un angle θ (une voie vers une généralisation à N modes est discutée en fin d'annexe);
- les calculs dans le cas général devenant rapidement difficilement gérables, on se placera dans le cas de petites amplitudes de rotation, soit un développement limité au premier ordre en θ .

On a dans ce cas, pour la matrice carrée (NxN) $\mathbf{R}(\theta)$ qui décrit la rotation:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0_{2,N-2} \\ \sin \theta & \cos \theta & 0_{N-2,2} \\ 0_{N-2,2} & Id_{N-2,N-2} \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} \mathbf{R}_\theta & 0_{2,N-2} \\ 0_{N-2,2} & Id_{N-2,N-2} \end{pmatrix}$$

où $\mathbf{R}_\theta = \begin{pmatrix} 1 & -\theta \\ \theta & 1 \end{pmatrix}$. Toutes les matrices $\mathbf{M}$ impliquées dans les calculs qui vont suivre ont la même forme que $\mathbf{R}$: une sous-matrice (2x2) $\mathbf{M}_\theta$ pour les modes 1 et 2, qui dépend de θ , et une sous-matrice diagonale (N-2)x(N-2) pour les modes 3 à N, indépendante de θ et pour laquelle les formules de l'Annexe 6.1 sont toujours valables.

Pour $\mathbf{T} = \mathbf{R} \omega_g \tilde{\mathbf{R}}$ cela donne $\mathbf{T}_\theta = \begin{pmatrix} \omega_1^g & (\omega_1^g - \omega_2^g)\theta \\ (\omega_1^g - \omega_2^g)\theta & \omega_2^g \end{pmatrix}$ et $T_{ll} = \omega_l^g$ pour $l \neq \{1, 2\}$.

Pour $\mathbf{V} = [\mathbf{f}^\pm(t)]^{-1}$ on obtient $\mathbf{V}_\theta = \begin{pmatrix} \omega_1^g[w_1 \pm 1] - \omega_1^e[w_1 \mp 1] & (\omega_1^g - \omega_2^g)\theta(w_1 \pm 1) \\ (\omega_1^g - \omega_2^g)\theta(w_2 \pm 1) & \omega_2^g[w_2 \pm 1] - \omega_2^e[w_2 \mp 1] \end{pmatrix}$ et $V_{ll} = (\omega_l^g[w_l \pm 1] - \omega_l^e[w_l \mp 1])$ pour $l \neq \{1, 2\}$.

Au vu des définitions des vecteurs $\mathbf{L}''$, $\mathbf{L}$ et Δ , la relation $L_l'' = \sqrt{\frac{\omega_l^g}{\hbar}} \left(\frac{\omega_l^e}{\omega_l^g} \right)^2 \Delta_l$ reste valable

ici pour tout $l = \{1, N\}$. En conséquence, on a, au premier ordre en θ , $F_c(\theta, t) = F_c(\theta=0, t)$. En revanche, F_d peut s'écrire sous la forme $F_d(\theta) = F_d(\theta=0) + F_d^{CT}(\theta)$ où le terme correctif s'écrit

$F_d^{CT}(\theta) = -\frac{2}{\hbar} \Delta_1 \Delta_2 \theta (\omega_1^g - \omega_2^g) [-h_1(t)] [-h_2(t)]$. Au premier ordre en θ , cela nous conduit à $e^{F_d(\theta)} \sim e^{F_d(\theta=0)} [1 + F_d^{CT}(\theta)]$. De façon analogue à l'Annexe 6.2, les contributions de $F_c(\theta=0)$ et $F_d(\theta=0)$ conduisent au produit des facteurs g_j et contribuent à transformer ω_{eg} en ω_{eg}^0 .

Finalement, on a, pour la partie SFG résonante avec l'infrarouge de Ψ_1 :

$$\frac{M_{ge}^{ijk}}{\hbar^2} \Psi_1(t) = \frac{i}{\hbar^2} \left\{ \sum_{l=1}^{IR-active} \frac{h_l(t) \Delta_l A_l^{ijk}}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i \Gamma_l} + \frac{TC_1(\theta)}{\omega_{IR} - \omega_1^g + i \Gamma_1} + \frac{TC_2(\theta)}{\omega_{IR} - \omega_2^g + i \Gamma_2} \right\}$$

où $TC_1(\theta) = h_2(t) \Delta_2 A_1^{ijk} \theta P_1$ avec $P_1 = \frac{\omega_2^g(1+w_1) + \omega_1^e(1-w_1)}{\omega_1^g(1+w_1) + \omega_1^e(1-w_1)} = \frac{\omega_2^g}{\omega_1^g} + h_1(t) \left[\frac{\omega_2^g}{\omega_1^g} - 1 \right]$

et $TC_2(\theta) = -h_1(t) \Delta_1 A_2^{ijk} \theta P_2$ avec $P_2 = \frac{\omega_1^g(1+w_2) + \omega_2^e(1-w_2)}{\omega_2^g(1+w_2) + \omega_2^e(1-w_2)} = \frac{\omega_1^g}{\omega_2^g} + h_2(t) \left[\frac{\omega_1^g}{\omega_2^g} - 1 \right]$

La dérivation de la partie résonante infrarouge de Ψ_2 pour la DFG suit de la même manière,

en utilisant toutefois la relation $e^{itT_\theta} = \begin{pmatrix} e^{i\omega_1^g t} & (e^{i\omega_1^g t} - e^{i\omega_2^g t})\theta \\ (e^{i\omega_1^g t} - e^{i\omega_2^g t})\theta & e^{i\omega_2^g t} \end{pmatrix}$, valide au premier ordre en

θ et qu'on peut démontrer par récurrence. Pour évaluer $\mathbf{U} = \tilde{\mathbf{R}} e^{itT} = \tilde{\mathbf{R}} e^{itR\omega_g\tilde{\mathbf{R}}}$, on utilise

$$\mathbf{U}_\theta = \begin{pmatrix} e^{i\omega_1^g t} & \theta e^{i\omega_1^g t} \\ -\theta e^{i\omega_2^g t} & e^{i\omega_2^g t} \end{pmatrix} \text{ et } U_{ll} = e^{i\omega_l^g t} \text{ pour } l \neq \{1, 2\}.$$

$$\text{Donc } -\frac{M_{ge}^{ijk}}{\hbar^2} \Psi_2(t) = \frac{i}{\hbar^2} \left\{ \sum_{l=1}^{IR-active} \frac{h_l(t) \Delta_l A_l^{ijk} e^{i\omega_l^g t}}{\omega_{IR} - \omega_l^g - i\Gamma_l} + \frac{TC_1(\theta) e^{i\omega_1^g t}}{\omega_{IR} - \omega_1^g - i\Gamma_1} + \frac{TC_2(\theta) e^{i\omega_2^g t}}{\omega_{IR} - \omega_2^g - i\Gamma_2} \right\}$$

En regroupant tous les termes, on a, pour la SFG

$$\beta_{ijk}^{SFG} = \frac{-i}{\hbar^2} \int_0^\infty dt e^{i(\omega_{SFG} - \omega_{eg}^0)t - \Gamma_{eg}t} \prod_{j=1}^N g_j(t) \left(\sum_{l=1}^{IR-active} \frac{A_l^{ijk} \Delta_l h_l(t)}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i\Gamma_l} \left[1 - \frac{2}{\hbar} \Delta_1 \Delta_2 \theta(\omega_1^g - \omega_2^g) h_1(t) h_2(t) \right] \right. \\ \left. + \frac{A_1^{ijk} \Delta_2 h_2(t) \theta P_1}{\omega_{IR} - \omega_1^g + i\Gamma_1} - \frac{A_2^{ijk} \Delta_1 h_1(t) \theta P_2}{\omega_{IR} - \omega_2^g + i\Gamma_2} \right)$$

Dans la limite de petites distorsions, après linéarisation de toutes les fonctions $h_j(t)$ en fonction des λ_j , il est de nouveau possible d'intégrer l'expression globale pour retrouver une forme habituelle avec des dénominateurs résonants en énergie. Pour pouvoir écrire explicitement une expression compacte de β^{SFG} , on se limitera ici à l'ordre 0 du développement de $h_j(t)$. Cependant, les petites distorsions sont toujours présentes dans les calculs, comme en témoigne l'utilisation des quantités distinctes ω_l^g et ω_l^e dans les expressions finales.

$$\text{Avec } h_{l,j}(t) = -\frac{1}{2} [1 - e^{-i\omega_{l,j}^e t}] = -\frac{1}{2} \sum_{p=0}^{p=1} (-1)^p e^{-ip\omega_{l,j}^e t}, \text{ on a}$$

$$h_1(t) h_2(t) = \frac{1}{4} [1 - e^{-i\omega_1^e t} - e^{-i\omega_2^e t} + e^{-i(\omega_1^e + \omega_2^e)t}]$$

$$P_1 h_2(t) = -\frac{1}{4\omega_1^g} \sum_{p=0}^{p=1} (-1)^p e^{-ip\omega_1^e t} [(\omega_1^g + \omega_2^g) - (\omega_1^g - \omega_2^g) e^{-i\omega_1^e t}]$$

$$P_2 h_1(t) = -\frac{1}{4\omega_2^g} \sum_{p=0}^{p=1} (-1)^p e^{-ip\omega_2^e t} [(\omega_1^g + \omega_2^g) - (\omega_2^g - \omega_1^g) e^{-i\omega_2^e t}]$$

ce qui conduit à

$$\beta_{ijk}^{SFG} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\sum_l^{IR-active} \frac{A_l^{ijk} D_l^{MIX}(\omega_{SFG})}{\omega_{IR} - \omega_l^g + i\Gamma_l^g} + \frac{A_1^{ijk} D_1^{CT}(\omega_{SFG})}{\omega_{IR} - \omega_1^g + i\Gamma_1^g} + \frac{A_2^{ijk} D_2^{CT}(\omega_{SFG})}{\omega_{IR} - \omega_2^g + i\Gamma_2^g} \right) \quad (\text{Eq. A6.2})$$

avec

$$D^{MIX}(\omega) = D_l^{LC}(\omega) + D_l^\theta(\omega) \\ = \frac{\Delta_l}{2} \left([\Phi^{LC}(\omega) - \Phi^{LC}(\omega - \omega_l^e)] - \frac{\Delta_1 \Delta_2 \theta(\omega_1^g - \omega_2^g)}{2\hbar} [\Phi^{LC}(\omega) - \Phi^{LC}(\omega - \omega_l^e) \right. \\ \left. - \Phi^{LC}(\omega - \omega_1^e) + \Phi^{LC}(\omega - \omega_l^e - \omega_1^e) - \Phi^{LC}(\omega - \omega_2^e) + \Phi^{LC}(\omega - \omega_l^e - \omega_2^e) \right. \\ \left. + \Phi^{LC}(\omega - \omega_1^e - \omega_2^e) - \Phi^{LC}(\omega - \omega_l^e - \omega_1^e - \omega_2^e)] \right) \\ D_1^{CT}(\omega) = + \frac{\Delta_2 \theta}{4\omega_1^g} \left((\omega_1^g + \omega_2^g) [\Phi^{LC}(\omega) - \Phi^{LC}(\omega - \omega_2^e)] - (\omega_1^g - \omega_2^g) [\Phi^{LC}(\omega - \omega_1^e) - \Phi^{LC}(\omega - \omega_1^e - \omega_2^e)] \right)$$

$$D_2^{CT}(\omega) = -\frac{\Delta_1 \theta}{4\omega_2^g} \left((\omega_1^g + \omega_2^g) [\Phi^{LC}(\omega) - \Phi^{LC}(\omega - \omega_1^e)] - (\omega_2^g - \omega_1^g) [\Phi^{LC}(\omega - \omega_2^e) - \Phi^{LC}(\omega - \omega_1^e - \omega_2^e)] \right)$$

De la même façon, pour la DFG:

$$\beta_{ijk}^{DFG} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\sum_l^{IR-active} \frac{A_l^{ijk} D_l^{MIX}(\omega_{DFG} + \omega_l^g)}{\omega_{IR} - \omega_l^g - i\Gamma_l^g} + \frac{A_1^{ijk} D_1^{CT}(\omega_{DFG} + \omega_1^g)}{\omega_{IR} - \omega_1^g - i\Gamma_1^g} + \frac{A_2^{ijk} D_2^{CT}(\omega_{DFG} + \omega_2^g)}{\omega_{IR} - \omega_2^g - i\Gamma_2^g} \right) \quad (\text{Eq. A6.3})$$

Bien qu'assez lourdes à manier, ces expressions sont aisément programmables et utilisables comme fonctions d'ajustement de spectres expérimentaux. Comme il est expliqué dans la partie III.3.5.1, excepté pour des cas extrêmes où les facteurs de Huang-Rhys S_j deviennent grands, le développement de la fonction Φ^{LC} peut être tronqué à un ordre faible en $\sum_m k_m$.

Enfin, il est assez direct de considérer l'extension du calcul ci-dessus au cas plus complexe, mais plus proche d'une situation réelle, où P modes de vibration de l'état excité sont impliqués deux à deux dans une rotation de Duschinsky, par exemple (1,2) ; (3,4) ; ... ; (P-1,P) avec $P \leq N$. Dans cette situation, toutes les matrices définies ci-dessus sont bloc-diagonales et peuvent se décomposer en $P/2$ blocs de taille (2x2) et une matrice diagonale. En répétant l'analyse précédente bloc par bloc grâce aux propriétés des matrices bloc-diagonales, on peut montrer, au premier ordre dans l'ensemble des angles de mélange, que les Eq. A6.2 et Eq. A6.3 se modifient simplement par addition de termes identiques à ceux calculés pour le couple (1,2) : un pour chaque paire pour corriger D^{LC} , et un total de P termes supplémentaires de la forme D^{CT} .

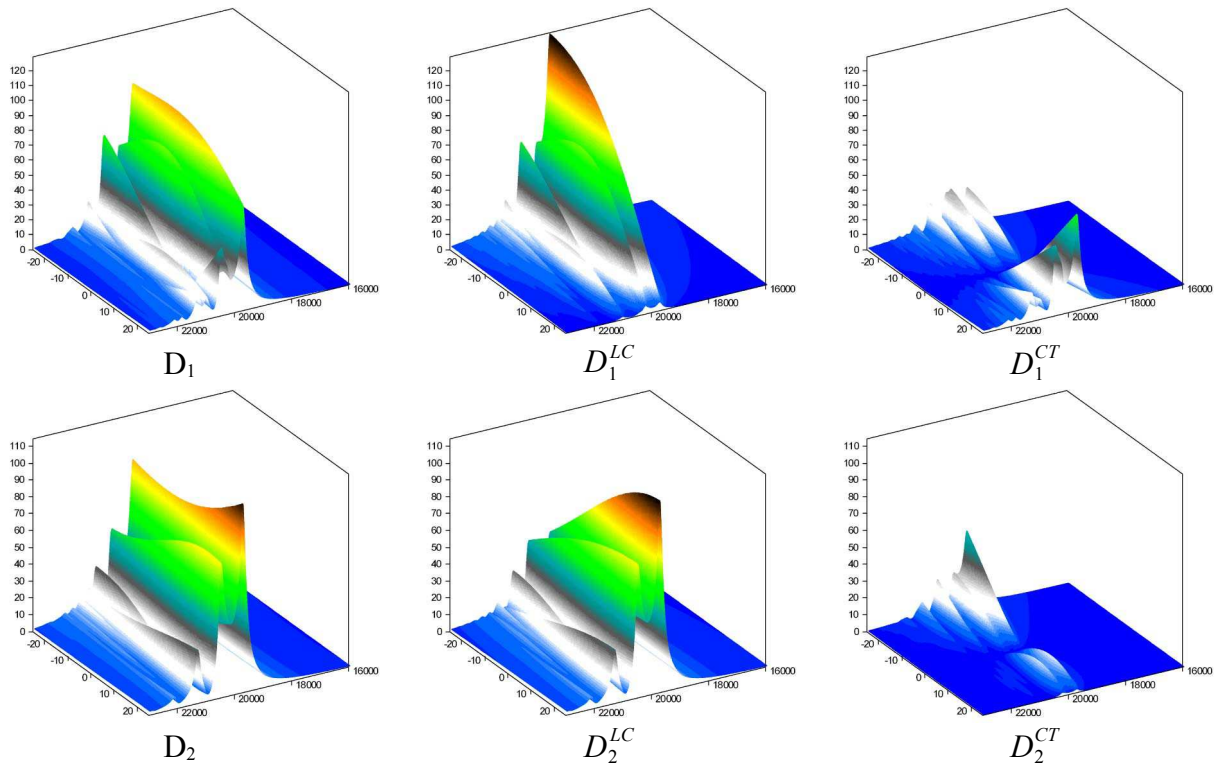


Figure A6.2: Module de $D_{1,2}$ (gauche); D^{LC} (centre) et D^{CT} (droite) en fonction du nombre d'onde et de l'angle de mélange. On se place dans le cas où $\xi_{1,2}=0,5$, ce qui explique que D^{LC} ne soit pas constante, contrairement au cas Δ constant. En haut, les courbes pour le mode 1, en bas pour le mode 2.

La Figure A6.2 illustre un exemple de calcul du spectre d'excitation et de ses principales composantes, pour des paramètres analogues à ceux de [18].

Références des annexes

- 1) Maki, J.; Kauranen, M.; Persoons, A. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 1425–1434.
- 2) Zhuang, X.; Miranda, P.; Kim, D.; Shen, Y. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12632–12640.
- 3) Busson, B.; Tadjeddine, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21895–21902.
- 4) Chabal, Y. *Surf. Sci. Rep.* **1988**, *8*, 211–357.
- 5) Dignam, M.J.; Moskovits, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1973**, *69*, 56–64.
- 6) Prazeres, R.; Billardon, M. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **1992**, *318*, 889–894.
- 7) Rakic, A.D.; Djurišić, A.B.; Elazar, J.M.; Majewski, M.L. *Appl. Opt* **1998**, *37*, 5271–5283.
- 8) Vidal, F.; Busson, B.; Tadjeddine, A.; Peremans, A. *J. Chem. Phys* **2003**, *119*, 12492–12498.
- 9) Boyd, R.W. *Nonlinear optics*; Academic Press: San Diego, **2003**.
- 10) Polavarapu, P.L. *J. Phys. Chem* **1990**, *94*, 8106–8112.
- 11) Le Rille, A.; Tadjeddine, A. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 238–248.
- 12) Malik, I.; Trenary, M. *Surf. Sci. Lett.* **1989**, *214*, L237.
- 13) Zou, S.; Weaver, M.J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4237–4242. Ren, B.; Tian, Z.-Q. *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 193–205. Cao, P.; Sun, Y.; Gu, R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4716–4722. Zhang, P.; Chen, Y.-X.; Cai, J. et coll. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17518–17526.
- 14) Park, S.; Wasileski, S.; Weaver, M.J. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3611–3620.
- 15) Neipert, C.; Space, B.; Roney, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8749–8756.
- 16) Sharp, T.E.; Rosenstock, H.M. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3453–3463.
- 17) Lin, S.H. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 3759–3767.
- 18) Vallet, J.; Boeglin, A.; Lavoine, J.; Villaeys, A. *Phys. Rev. A* **1996**, *53*, 4508–4518.
- 19) Tonks, D. *Phys. Rev. B* **1980**, *22*, 6420–6427.

Curriculum vitae

Etat Civil

Busson Bertrand

Né le 8 octobre 1970

Chargé de Recherches 1ère classe au CNRS

Affecté au Laboratoire de Chimie Physique (UMR8000 Université Paris-Sud / CNRS)

Courriel: bertrand.busson@u-psud.fr

Page web de l'équipe: http://www.lcp.u-psud.fr/rubrique.php3?id_rubrique=150

Adresse postale: Laboratoire de Chimie Physique / CLIO; Bâtiment 201 P2; Université Paris-Sud; 91405 ORSAY

Titres Universitaires

1998 Doctorat en biophysique (mention très honorable avec félicitations) au laboratoire LURE (Orsay), sous la direction de J. Doucet : Structure moléculaire et supramoléculaire des fibres de kératine - Analyse par diffraction des rayons X et modélisation

1994 Diplôme de DEA Champs, Particules, Matières (Orsay) option Matière, Ordre et Désordre

1993 Diplôme d'ingénieur de l'École Polytechnique (Palaiseau)

Parcours

2006-2012 Chargé de Recherches CNRS au Laboratoire de Chimie Physique (UMR8000, Orsay). Études spectroscopiques par génération des fréquences somme et différence (SFG/DFG) de molécules aux interfaces.

1999-2005 Chargé de Recherches CNRS au laboratoire LURE (UMR130, Orsay) sous la direction d'A. Tadjeddine. Études spectroscopiques de surface par génération de la fréquence somme (SFG) de molécules d'intérêt biologique.

1998-1999 Contrat de recherche post-doctorale au Laboratoire de Dynamique Chimique et Biologique (A. Persoons), Université de Louvain (Belgique). Étude en optique non-linéaire (SHG) de films minces de polymères chiraux. Application à la réalisation de doublement de fréquence par quasi-accord de phase.

Activités d'enseignements

1994-1996 Monitorat d'enseignement supérieur (contrat de 3 ans).

Cours de mise à niveau en mathématiques pour les étudiants du DEA Cristallographie et RMN biologiques (Université Paris-Sud / Université Grenoble I / Université Strasbourg I)

Travaux dirigés de physique en DEUG première année (mécanique du point) à l'Université Paris-Sud (Orsay)

Activités liées à la recherche

Prix reçus

Médaille de bronze du CNRS (2004)

Programmes d'échanges, collaborations, réseaux internationaux, projets nationaux et Européens,

Programme Hubert Curien Brancusi (Roumanie) 2009-2010 dans le cadre d'une collaboration avec

l'Institut des Nanosciences de Paris et le Laboratoire de Nanotechnologies de Bucarest.
Programme Hubert Curien Tournesol (Belgique) 2010-2011 dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Biophotonique de Liège.

Administration liée à la recherche (coordinateur de projet, chef d'équipe/labo, etc.)

Chef de l'équipe SFG au sein du LCP

Encadrement

1) Thèse de Franck Vidal (soutenance en 2003) : encadrement à 50% avec A. Tadjeddine. Etude de l'adsorption de CO et de l'électro-oxydation du méthanol sur monocristaux de platine par spectroscopie SFG.

Publications:

Vidal F., Busson B. et Tadjeddine A.; *Chem. Phys. Lett.* **403** (2005) 324-328. Probing electronic and vibrational properties at the electrochemical interface using SFG spectroscopy: methanol electro-oxidation on Pt(110).

Vidal F., Busson B., Six C., Tadjeddine A., Dreesen L., Humbert C., Peremans A. et Thiry P.; *J. Electroanal. Chem.* **563** (2004) 9–14. Methanol dissociative adsorption on Pt(100) as studied by nonlinear vibrational spectroscopy.

Vidal F., Busson B. et Tadjeddine A.; *Electrochimica Acta* **49** (2004) 3637-3641. CO site conversion during electro-oxidation on Pt(100) : a vibrational spectroscopic study.

Vidal F., Busson B., Tadjeddine A. et Peremans A.; *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 12492-12498. Effect of a static electric field on the vibrational and electronic properties of a compressed CO adlayer on Pt(110) in non aqueous electrolyte as probed by IRAS and IR-visible SFG spectroscopy.

Vidal F., Busson B., Six C., Pluchery O. et Tadjeddine A. ; *Surf. Sci.* **502-503** (2002), 485-489. SFG study of methanol dissociative adsorption at Pt(100), Pt(110) and Pt(111) electrodes.

Vidal F., Busson B., Six C., Tadjeddine A., Dreesen L., Humbert C. et Peremans A.; *J. Phys. IV* **12** (2002), 241-242. Etude par spectroscopie de génération de la fréquence somme de l'interface méthanol-platine.

2) Christophe Humbert (chercheur contractuel, 2003-2004): encadrement à 50% avec A. Tadjeddine.

Publication:

Humbert C., Busson B., Abid J.-P., Six C., Girault H.H. et Tadjeddine A.; *Electrochimica Acta* **50** (2005) 3101-3110. Self-assembled organic monolayers on gold nanoparticles: a study by sum-frequency generation combined with UV-Vis spectroscopy.

3) Thèse de Janaina Fernandes Gomes (soutenance en 2007) : cotutelle avec le Brésil, encadrement à 50% de la partie française avec A. Tadjeddine. Etude de l'adsorption et électro-oxydation de l'éthanol sur électrodes de platine par spectroscopie de génération de la fréquence somme.

Publication:

Gomes F. J., Busson B., Tadjeddine A. et Tremiliosi-Filho G.; *Electrochim. Acta* **53** (2008) 6899-6905. Ethanol electro-oxidation over Pt(h k l): Comparative study on the reaction intermediates probed by FTIR and SFG spectroscopies.

Gomes F. J., Busson, B. et Tadjeddine, A.; *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 5508-5514. SFG study of the ethanol in an acidic medium-Pt(110) interface: effects of the alcohol concentration.

4) Stages

- M2 Optique, Lasers et Plasmas et Magistère de Physique Fondamentale (Université Paris-Sud): Laetitia Dalstein (2011). Optical non linear response of molecules adsorbed on gold nanoparticles: evidencing and modelling the coupling to the surface plasmon resonance.
- M1 et Magistère de Physique Fondamentale (Université Paris-Sud): Solène Bardy (2009). Propriétés optiques non linéaires de nanoparticules d'or fonctionnalisées sondées par spectroscopie de génération de fréquence somme.
- Stage de 4ème année, INSA Toulouse: Pengfei Chen (2008). Interfaçage synchrone de platines de rotation sur l'expérience de spectroscopie SFG.
- L3 et Magistère de Physique Fondamentale (Université Paris-Sud): Elsa Guillaume et Stéphanie Hagiw (2010). Génération de fréquence somme IR-visible à la surface de nanoparticules d'or.
- L3 et Magistère de Physico-Chimie Moléculaire (Université Paris-Sud): Alexandre Hérisan (2010). Etude in situ de l'interface électrochimique cyanopolyyne/or par spectroscopie optique non-linéaire SFG.
- L3 et Magistère de Physique Fondamentale (Université Paris-Sud): Laetitia Dalstein (2009). Etude de nanoparticules d'or par génération de fréquence somme.
- L3 et Magistère de Physique Fondamentale (Université Paris-Sud): Elodie Durbize (2008). Etude de nanoparticules d'or par spectroscopie de génération de fréquence-somme.

Liste des publications

Articles de référence pour le présent mémoire

- A 1 Humbert C., Pluchery O., Lacaze E., Tadjeddine A. et Busson B.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 280-289. A multiscale description of molecular adsorption on gold nanoparticles by nonlinear optical spectroscopy.
- A 2 Humbert C., Tadjeddine A. et Busson B.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 2770-2773. Sum-frequency generation vibrational spectroscopy of an extramolecular chemical bond.
- A 3 Bozzini B., Busson B., Humbert C., Mele C., Raffa P., Tadjeddine A.; *J. Electroanal. Chem.* **661** (2011) 20-24. Investigation of Au electrodeposition from [BMP][TFSA] room-temperature ionic liquid containing K[Au(CN)₂] by in situ two-dimensional sum frequency generation spectroscopy.
- A 4 Lis D., Guthmuller J., Champagne B., Humbert C., Busson B., Tadjeddine A., Peremans A., Cecchet F.; *Chem. Phys. Lett.* **489** (2010) 12–15. Selective detection of the antigenic polar heads of model lipid membranes supported on metals from their vibrational nonlinear optical response.
- A 5 Bozzini B., Bund A., Busson B., Humbert C., Ispas A., Mele C., Tadjeddine A.; *Electrochem. Comm.* **12** (2010) 56-60. An SFG/DFG investigation of CN[−] adsorption at an Au electrode in 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ionic liquid.
- A 6 Bozzini B., D'Urzo L., Mele C., Busson B. et Tadjeddine A.; *Trans. Inst. Metal Finish.* **88** (2010) 130-143. Au electrodeposition in presence of self-assembling organics: an in situ study by Sum-Frequency Generation and Surface Enhanced Raman Spectroscopy.
- A 7 Bozzini B., De Gaudenzi G. P., Busson B., Humbert C., Six C., Gayral A., Tadjeddine A.; *J Power Sources* **195** (2010) 4119–4123. In situ spectroelectrochemical measurements during the electro-oxidation of ethanol on WC-supported Pt-black, based on sum-frequency generation spectroscopy.
- A 8 Busson B. et Tadjeddine A.; *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 21895–21902. Non-Uniqueness of Parameters Extracted from Resonant Second-Order Nonlinear Optical Spectroscopies.
- A 9 Pluchery O., Humbert C., Valamanesh M., Lacaze E. et Busson B.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 7729-7737. Enhanced detection of thiophenol adsorbed on gold nanoparticles by SFG and DFG nonlinear optical spectroscopy.
- A 10 Busson B. et Tadjeddine A.; *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 11813-11821. Chiral specificity of Doubly Resonant Sum-Frequency Generation in an anisotropic thin film.
- A 11 Humbert C., Busson B., Six C., Gayral A., Gruselle M., Villain F. et Tadjeddine A.; *J. Electroanal. Chem.*, **621** (2008) 314-321. Sum-frequency generation as a vibrational and electronic probe of the electrochemical interface and thin films.
- A 12 Bozzini B., D'Urzo L., Mele C., Busson B., Humbert C., et Tadjeddine A.; *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 11791-11795. Doubly resonant Sum Frequency Generation spectroscopy of adsorbates at an electrochemical interface.
- A 13 Gomes F. J., Busson B., Tadjeddine A. et Tremiliosi-Filho G.; *Electrochim. Acta* **53** (2008) 6899-6905. Ethanol electro-oxidation over Pt(h k l): Comparative study on the reaction

intermediates probed by FTIR and SFG spectroscopies.

A 14 Bozzini B., Mele C., Busson B. et Tadjeddine A.; *J. Appl. Electrochem.* **38** (2008) 897-906. SFG and DFG investigation of Au(111), Au(210), polycrystalline Au, Au-Cu and Au-Ag-Cu electrodes in contact with aqueous solutions containing KCN and 4-cyanopyridine.

A 15 Traverse A., Humbert C., Six C., Gayral A. et Busson B.; *Europhys. Lett.* **83** (2008) 64004. Nonlinear optical properties of Ag nanoparticles embedded in Si₃N₄.

A 16 Bozzini B., Busson B., De Gaudenzi G. P., Mele C. et Tadjeddine A.; *J. Solid State Electrochem.* **12** (2008) 303-313. An SFG and DFG investigation of Au(111), Au(100), Au(110) and Au(210) electrodes in contact with aqueous solutions containing KCN.

A 17 Bozzini B., Busson B., De Gaudenzi G.P., d'Urzo L., Mele C. et Tadjeddine A.; *J. Electroanal. Chem.* **602** (2007) 61-69. An in situ SFG and SERS investigation into the electrodeposition of Au from Au(CN)₂⁻ and Au(CN)₄⁻ solutions.

A 18 Bozzini B., Busson B., De Gaudenzi G.P., Mele C. et Tadjeddine A.; *J. Alloys Comp.* **427** (2007) 341-349. An SFG and DFG investigation of polycrystalline Au, Au-Cu and Au-Ag-Cu electrodes in contact with aqueous solutions containing KCN.

A 19 Bozzini B., Busson B., De Gaudenzi G.P., d'Urzo L., Mele C. et Tadjeddine A.; *Corrosion Science* **49** (2007) 2392-2405. An SFG and ERS investigation of the corrosion of CoW_{0.013}C_{0.001} alloys and WC-Co cermets in CN⁻-containing aqueous solutions.

A 20 Gomes F. J., Busson, B. et Tadjeddine, A.; *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 5508-5514. SFG study of the ethanol in an acidic medium-Pt(110) interface: effects of the alcohol concentration.

A 21 Humbert C., Busson B., Abid J.-P., Six C., Girault H.H. et Tadjeddine A.; *Electrochimica Acta* **50** (2005) 3101-3110. Self-assembled organic monolayers on gold nanoparticles: a study by sum-frequency generation combined with UV-Vis spectroscopy.

A 22 Vidal F., Busson B. et Tadjeddine A.; *Chem. Phys. Lett.* **403** (2005) 324-328. Probing electronic and vibrational properties at the electrochemical interface using SFG spectroscopy: methanol electro-oxidation on Pt(110).

A 23 Mattei G., Valentini V., Yakovlev V.A., Mani A.A., Sartenauer Y., Thiry P.A., Peremans A., Caudano Y., Dreesen L., Humbert C., Busson B., Vidal F. et Tadjeddine A.; *Phys. Stat. Sol. A* **202** (2005) 1487-1491. Sum-frequency generation from surface species in porous silicon.

A 24 Vidal F., Busson B., Six C., Tadjeddine A., Dreesen L., Humbert C., Peremans A. et Thiry P.; *J. Electroanal. Chem.* **563** (2004) 9-14. Methanol dissociative adsorption on Pt(100) as studied by nonlinear vibrational spectroscopy.

A 25 Vidal F., Busson B. et Tadjeddine A.; *Electrochimica Acta* **49** (2004) 3637-3641. CO site conversion during electro-oxidation on Pt(100) : a vibrational spectroscopic study.

A 26 Bozzini B., Fanigliulo A., Mele C., Busson B., Vidal F. et Tadjeddine A.; *J. Electroanal. Chem.* **574** (2004) 85-94. An SFG investigation of Au(111) and Au(210) electrodes in aqueous solutions containing KCN and cetylpyridinium chloride.

A 27 Vidal F., Busson B., Tadjeddine A. et Peremans A.; *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 12492-12498. Effect of a static electric field on the vibrational and electronic properties of a compressed CO adlayer on Pt(110) in non aqueous electrolyte as probed by IRAS and IR-visible SFG spectroscopy.

A 28 Vidal F., Busson B., Six C., Pluchery O. et Tadjeddine A. ; *Surf. Sci.* **502-503** (2002), 485-489. SFG study of methanol dissociative adsorption at Pt(100), Pt(110) and Pt(111) electrodes.

A 29 Kauranen, M.; Busson, B.; Verbiest, T.; Persoons, A.; *Proc. SPIE* **4461** (2001), 5-14. Chiral materials in second-order nonlinear optics.

A 30 Busson B., Kauranen M., Nuckolls C., Katz T. J. et Persoons A.; *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), 79-82. Quasi phase matching in chiral materials.

A 31 Kauranen M., Busson B., van Elshocht S., Verbiest T., Persoons A., Nuckolls C. et Katz T. J.; *Opt. Photon. News* **11** (2000), 24-25. Second-order nonlinear optics based on chiral materials.

A 32 van Elshocht S., Verbiest T., Busson B., Kauranen M., Snauwaert J., Hellemans L., Persoons A., Nuckolls C., Phillips K. E. et Katz T. J.; *Synth. Metals* **115** (2000), 201-205. Nonlinear optical study of sesquicentennials.

Articles antérieurs

B 1 Busson B. et Doucet J.; *Acta Cryst. A* **A56** (2000), 68-72. Distribution and interference functions for two-dimensional hexagonal paracrystals.

B 2 Briki F., Busson B. Kreplak L., Dumas, P. et Doucet J.; *Cell. Mol. Biol.* **46** (2000), 1005-1016. Exploring a biological tissue from atomic to macroscopic scale using synchrotron radiation: example of hair.

B 3 Briki, F., Busson B., Doucet J., Salicru B., Estève F. et Sarrot-Reynaud F.; *Revue Internationale de Biologie et de Médecine / Int. J. Biol. Med.* **16** (2000), 698-700. Diagnostic du cancer du sein par diffraction de rayons X sur des cheveux: rêve ou réalité ? / Controversy about breast-cancer diagnosis using hair.

B 4 Briki, F., Busson B., Salicru B., Estève F. et Doucet J.; *Nature* **400** (1999), 226. Breast-cancer diagnosis using X-ray diffraction.

B 5 Busson B. et Doucet J.; *J. Struct. Biol.* **127** (1999), 16-21. Modelling alpha-helical coiled coils: analytic relations between parameters.

B 6 Busson B., Briki F. et Doucet J.; *J. Struct. Biol.* **125** (1999), 1-10. Side-chains configurations in coiled coils revealed by the 5.15 Å meridional reflection on hard α -keratin X-ray diffraction patterns.

B 7 Busson B., Engström P. et Doucet J.; *J. Synchr. Rad.* **6** (1999), 1021-1030. Existence of various structural zones in keratinous tissues revealed by X-ray microdiffraction.

B 8 Briki F., Busson B. et Doucet J.; *Biochim. Biophys. Acta* **1429** (1998), 57-68. Organization of microfibrils in keratin fibres studied by X-ray scattering. Modelling using the paracrystal concept.