



**HAL**  
open science

# Spectroscopie optique nonlinéaire vibrationnelle et électronique exaltée aux interfaces: une sonde voyageant de l'atome aux systèmes complexes

Christophe Humbert

► **To cite this version:**

Christophe Humbert. Spectroscopie optique nonlinéaire vibrationnelle et électronique exaltée aux interfaces: une sonde voyageant de l'atome aux systèmes complexes. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Sud, 2015. tel-01354140

**HAL Id: tel-01354140**

**<https://theses.hal.science/tel-01354140>**

Submitted on 17 Aug 2016

**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.



UNIVERSITÉ PARIS-SUD  
UFR DES SCIENCES (ORSAY)

Habilitation à Diriger des Recherches

**SPECTROSCOPIE OPTIQUE NONLINÉAIRE  
VIBRATIONNELLE ET ÉLECTRONIQUE EXALTÉE  
AUX INTERFACES: UNE SONDE VOYAGEANT DE  
L'ATOME AUX SYSTÈMES COMPLEXES**

**CHRISTOPHE HUMBERT**  
CHARGÉ DE RECHERCHE CNRS

Soutenue à Orsay le 9 février 2015

Devant le Jury composé de :

Bernard Bourguignon, Directeur de Recherche, Université Paris-Sud (Président)

Pierre-François Brevet, Professeur, Université de Lyon (Rapporteur)

Laurent Dreesen, Professeur, Université de Liège, Belgique (Examineur)

Bernard Humbert, Professeur, Université de Nantes (Rapporteur)

Bruno Palpant, Professeur, Ecole Centrale Paris (Rapporteur)

Abderrahmane Tadjeddine, Directeur de Recherche, Université Paris-Sud (Examineur)



# Avant-propos

Les étoiles...ces points lumineux qui illuminent en permanence notre ciel, lumières en apparence froides et immobiles qui nous posent sans cesse la question de nos origines et de notre destinée. Qu'est-ce qui les caractérisent le mieux que leur éclat, leurs couleurs quand on commence à les regarder de plus près avec des instruments optiques de plus en plus perfectionnés ? Notre étoile, le soleil, est la première source d'énergie qui nous permet d'appréhender notre environnement afin de mieux le comprendre et le maîtriser. Cette étoile nous permet d'observer et d'étudier déjà beaucoup de choses à l'échelle humaine mais ne suffit pas à expliquer ce qui se passe à plus petite échelle, celle des molécules et des atomes constitutifs de la matière qui nous compose ou nous entoure. Pour commencer à répondre à ces questions, des générations d'hommes et de femmes se sont succédé dans l'Histoire afin d'élaborer heure après heure les outils et les théories nécessaires à faire grandir l'arbre de la connaissance scientifique. En ce qui me concerne (et concerne tous ceux qui embrassent la carrière scientifique), il a d'abord fallu s'approprier et comprendre une partie plus ou moins importante de l'héritage qui nous est légué, en fonction de nos capacités. De là, j'ai pu commencer à élaborer pierre après pierre ma propre modeste contribution à cet héritage afin de la léguer aux générations futures. Mon domaine de recherche se situe dans le cadre de l'optique nonlinéaire : il fait donc appel aux propriétés de la lumière (sa couleur, son intensité) non pas d'une étoile mais de celle produite par la matière lorsqu'on la soumet à des champs électriques très importants (on peut faire l'analogie avec la force des champs électriques rencontrés dans les nuages et qui forment les éclairs). C'est ce que je fais en utilisant des lasers : l'envoi de flashes lumineux intenses mais contrôlés (contrairement aux éclairs d'orage) dans la matière crée une source de lumière dont je peux contrôler la couleur et l'intensité. Je récupère alors l'énergie contenue dans cette lumière en l'envoyant sur ce que je veux étudier au niveau moléculaire. Quand je change la couleur de cette lumière, le matériau qui la reçoit va réagir de manière plus ou moins importante en fonction de sa nature et fournir une signature unique caractéristique de ce qui le constitue et comment il est organisé au niveau moléculaire. Cela fonctionne efficacement quand il y a énormément de molécules identiques qui constituent l'objet étudié et sont alors facilement détectables sans avoir besoin d'utiliser l'énergie importante contenue dans un faisceau laser. Par contre, cela devient très compliqué lorsqu'il s'agit de discriminer des objets plus complexes composés de molécules différentes situés dans

des endroits confinés, ce qui est le cas à la surface de n'importe quel matériau ou à l'interface entre deux matériaux. Dans le cas présent, il faut alors beaucoup d'énergie (au propre comme au figuré) pour arriver à distinguer la zone précise qui nous intéresse de l'environnement dans lequel elle est cachée. Les lasers ont cette capacité à dévoiler les mystères de ces milieux mais il faut encore arriver à voir des mécanismes particuliers qui émettent très peu de lumière grâce à des outils de détection sélectifs et performants. Ces propriétés optiques appartiennent à la classe des effets optiques dits nonlinéaires dont l'origine sera expliquée et illustrée concrètement dans ce manuscrit à travers de nombreux exemples. Les pages qui composent ce dernier<sup>1</sup> détaillent mon parcours scientifique depuis le début de ma thèse (fin 1998) à ce jour. Il se développe en 4 grandes parties qui ont pour ambition de dévoiler de façon progressive et cohérente comment à partir de mécanismes de plus en plus élaborés, on peut mettre en évidence les propriétés diverses et subtiles qui gouvernent la vie moléculaire des interfaces.

**La première partie** déroule mon activité scientifique principale durant ma thèse et mon post-doctorat, soit le travail de sept années de recherche. Cette partie est donc composée de 2 chapitres. *Dans le premier chapitre*, les bases historiques sont présentées ainsi que la description des principes nécessaires à la compréhension du monde de l'optique nonlinéaire dans le cadre de la spectroscopie infrarouge-visible vibrationnelle par génération de fréquence-somme (SFG). On y constate que sans l'invention des sources laser, il n'est pas possible de générer les processus nonlinéaires qui nous intéressent. La richesse et la complexité du montage expérimental actuel utilisé au Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay sont abordées. Les forces et les faiblesses de ce montage sont mises en perspective par rapport à ce qui existe actuellement dans le monde en fonction des évolutions techniques et des applications scientifiques dans les domaines de la physique, chimie et biologie. Ensuite, je décris l'activité principale de ma thèse qui s'est déroulée à l'Université de Namur (Belgique), à savoir la mise au point expérimentale et l'application d'une nouvelle spectroscopie optique nonlinéaire par génération de fréquence-somme à deux couleurs (2C-SFG) sur des monocouches autoassemblées moléculaires déposées sur des métaux nobles (argent, or) et de transition (platine). Le résultat majeur est que les transitions interbandes de type s-d des métaux (or) influent de façon drastique sur la réponse nonlinéaire des interfaces étudiées, ce qui montre, pour la première fois, que la technique peut-être utilisée comme spectroscopie vibrationnelle *et* électronique couplée ou non. *Le second chapitre* traite de l'application de cette nouvelle technique spectroscopique 2C-SFG à la mise en évidence de processus SFG doublement résonnant (DRSFG) dans les molécules, c'est-à-dire à l'amplification de la réponse vibrationnelle SFG par l'excitation simultanée d'une transition optique dans la gamme spectrale visible entre deux niveaux électroniques discrets propres à ces dernières. L'intérêt est d'avoir une meilleure

---

1. *Ceci n'est pas qu'un manuscrit d'Habilitation à Diriger des Recherches* ©René Magritte (1898-1967), peintre surréaliste belge

sensibilité et de décrypter l'évolution des mécanismes physico-chimiques dans les molécules lorsqu'elle passent d'une phase liquide ou gazeuse pure à l'état de couches minces adsorbées sur un substrat dans un environnement quelconque. Ceci est illustré sur des porphyrines, des fullerènes et des biomolécules. L'importance d'utiliser des techniques d'imagerie complémentaires électroniques (microscope à force atomique-AFM, microscope à effet tunnel-STM, microscope électronique à transmission-TEM) aux spectroscopies optiques pour avoir une bonne pré-caractérisation structurale des interfaces est souligné. Sur ce point, la sensibilité chimique de la technique STM à certains groupements moléculaires est améliorée par greffage chimique sur les pointes en or qui sondent la surface étudiée. Cela permet de contrôler de façon ciblée les différences de contraste chimique dans les zones parcourues sur l'échantillon (illustré ici pour des ester de cire). Enfin, j'ai effectué la première étude par spectroscopie SFG sur des couches de petites nanoparticules d'or sphériques enrobées de molécules (dodécane-thiol) après avoir été greffées sur des substrats (verre) lors d'un séjour post-doctoral dans l'enceinte du LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique) à Orsay. Cela a constitué un des thèmes précurseurs à ceux que j'ai développés depuis mon entrée au CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) fin 2005.

**La deuxième partie** du manuscrit traite des aspects principaux de mon travail de recherche depuis mon recrutement par le CNRS, ce qui recouvre les 8 dernières années. Cette partie est constituée de deux chapitres. *Le troisième chapitre* est consacré à l'étude qualitative et quantitative des propriétés optiques des petites nanoparticules d'or sphériques de 15 nm de diamètre fixées sur un substrat transducteur de silicium par spectroscopie 2C-SFG, UV-Visible (transmission-réflexion) et imagerie AFM. Des sondes moléculaires (thiophénol) de la surface sont utilisées pour calculer le facteur d'amplification du signal SFG par rapport à une surface plane d'or équivalente : on observe une multiplication d'un facteur 20 de l'intensité de la signature chimique alors qu'il n'y a plus que 4% d'or sous la forme nanostructurée. Ceci n'est pas lié aux transitions interbandes électroniques des nanoparticules d'or, toujours présentes à cette échelle comme à celle de l'or plan massif, mais bien à un phénomène d'amplification des champs électriques localisés autour des nanoparticules à cause de la présence d'une propriété optique unique à ces objets de dimension nanométrique : la résonance plasmon de surface localisée (SPR). Le rôle de la densité de nanoparticules d'or déposées est également étudié : l'amplitude de la réponse SFG moléculaire, en conditions d'accord de phase pour la mesure (c'est-à-dire sans diffusion de la lumière SFG émise par l'échantillon), est proportionnelle au nombre de nanoparticules d'or, ce qui n'est pas le cas par rapport à des solutions ou des interfaces qui diffusent la lumière SFG. Dans ce dernier cas, l'amplitude de la réponse SFG moléculaire est quadratique par rapport au nombre de nanoparticules présentes. Ceci est estimé par une modélisation en 3 couches dans les formalismes de Maxwell-Garnet (densité faible à moyenne) et de Bruggeman (densité élevée) pour la couche nanostructurée où les activités

optiques de l'or et du silicium jouent un rôle prépondérant dans la réflectivité optique du signal SFG de l'interface comme je le démontre à travers le calcul exhaustif des facteurs de Fresnel dans le cadre de l'optique nonlinéaire. Ensuite, l'apport, encore unique à ce jour, du laser à électrons libres CLIO d'Orsay est mis en évidence par la détermination par spectroscopie SFG (couplée à des calculs de DFT incluant un atome d'or : Density Functional Theory) de la nature de modes particuliers de vibration du cycle thiophénol *après* adsorption sur les nanoparticules d'or : cette détermination n'avait pu être faite par les spectroscopies infrarouge et Raman (Surface-Enhanced Raman Scattering-SERS) sur les dernières décennies. De plus, la mesure 2C-SFG avec CLIO sur les mêmes échantillons montre directement le rôle d'amplification du plasmon de surface. De façon analogue mais pas équivalente physiquement à ce qui se passe dans le processus DRSFG, c'est à la longueur d'onde SFG que l'amplification de la réponse vibrationnelle nonlinéaire est maximale, ce qui ajoute un facteur 5 d'amplification au facteur 20 précité. Travailler sur des surfaces nanostructurées métalliques à réponse plasmonique en spectroscopie 2C-SFG nous fait donc gagner au moins deux ordres de grandeurs en sensibilité chimique par rapport à une surface équivalente plane. A ce stade, c'est inférieur aux possibilités offertes par le SERS mais la SFG, par nature, ne nécessite pas d'échantillon avec agrégats pour amplifier le champ électrique local, ce qui est un avantage important. Je présente ensuite ce qui reste à mes yeux à ce jour le plus bel exploit expérimental de ma carrière, à savoir la mise en évidence pour la première fois au monde en *spectroscopie SFG d'une liaison chimique extramoléculaire*. Cette mesure a été effectuée en milieu catalytique réaliste à température ambiante sur une interface constituée d'une couche incomplète de monoxyde de carbone adsorbée sur une surface cristalline de platine grâce à la puissance infrarouge accessible avec CLIO. De cette façon, l'activité Raman relative de la vibration Pt-CO d'une surface *plane* a pu être calculée à partir de cette mesure SFG. A ce moment, seule la spectroscopie SERS appliquée sur des surfaces *rugueuses* permettait d'avoir accès à ce type d'information sur des liaisons chimiques aussi faibles du point de vue de la sensibilité optique. Il a été également possible à cette occasion de montrer par spectroscopie SFG que le mode de vibration Pt-CO avait une activité dynamique orientée dans la direction opposée à celle du mode de vibration CO en regard de la direction perpendiculaire à la surface du platine. Ceci constitue une spécificité unique de la technique et s'observe de façon directe visuellement par des figures d'interférences opposées dans les spectres obtenus, ce qui se traduit physiquement par une différence de phase de  $180^\circ$  (ou des amplitudes de vibration de signes opposés) entre les deux vibrations dans l'équation de l'intensité SFG de l'interface. *Le quatrième chapitre* sélectionne et présente les collaborations étrangères principales en spectroscopie SFG dans le centre-serveur européen CLIO, tirant profit du laser à électrons libres. Des résultats obtenus avec des équipes italiennes et belges sont présentés. Dans le premier cas, il s'agit d'applications de la spectroscopie SFG à l'électrochimie interfaciale (étude du rendement du processus d'électro-oxydation de l'éthanol sur

des électrodes de platine modifiées, illustration de l'intérêt d'études électrochimiques en milieu ionique et phénomène DRSFG à l'interface électrochimique). Dans le second cas, il s'agit d'études sur la structure de couches lipidiques imitant de façon simplifiée celle des membranes cellulaires qui sont les interfaces biologiques par excellence d'échange d'énergie entre la cellule et son environnement.

**La troisième partie** présente les perspectives scientifiques personnelles que j'envisage pour la suite de ma carrière de recherche dans le cadre des spectroscopies optiques nonlinéaires. Elle est constituée de deux chapitres. *Le cinquième chapitre* détaille les possibilités offertes par l'application de la spectroscopie 2C-SFG pour le court-moyen terme : 1) Catalyse en phase gazeuse et électrochimique, étude de l'évolution des états de surface électroniques (de type transfert de charge) et couplage de l'électrochimie à la plasmonique ; 2) Reconnaissance biologique couplée à la plasmonique pour atteindre une sensibilité amplifiée jusqu'à 3 ordres de grandeur en y intégrant simultanément le SPR et le plasmon-polariton de surface (SPP) en effectuant les dépôts sur des prismes en configuration de type Kretschmann, le but final étant de développer un nouvel axe de plasmonique nonlinéaire donnant accès à l'information chimique sur tout type d'interface ; 3) Développer en parallèle les études de reconnaissance biologique sur des nanomatériaux non plus métalliques mais semiconducteurs, à savoir les puits quantiques qui présentent des propriétés électroniques discrètes et ciblées, ce qui implique des mécanismes d'amplification de la réponse nonlinéaire différents de ceux présents en plasmonique. Finalement, *le sixième et dernier chapitre* évoque les possibilités offertes par l'imagerie 2C-SFG à champ lointain et à champ proche afin d'avoir une cartographie spatiale optique résolue et non-invasive à la fois de l'activité chimique et des propriétés optiques à une échelle submicrométrique. Dans ce cas-ci, il s'agit d'un projet envisagé sur le moyen-long terme nécessitant des moyens techniques et humains conséquents.

**La quatrième partie** est constituée d'annexes reprenant mon curriculum vitae (incluant la liste complète de mes publications et autres contributions scientifiques) ainsi que les principaux articles originaux ayant servi de support à la constitution des deux premières parties de ce manuscrit pour terminer par la bibliographie.

J'ai également inséré après la table des matières la liste récapitulative des figures et des tableaux qui parcourent ce manuscrit afin de faciliter une recherche directe de l'information pertinente souhaitée par le lecteur.

En attendant, il est temps de voyager vers mon passé, un peu avant le nouveau millénaire pour commencer cette histoire...



# Table des matières

Table des figures	xi
Liste des tableaux	xiii
<b>I</b> <i>Le temps de l'insouciance</i>	<b>1</b>
<b>1</b> Découvertes	<b>3</b>
1.1 L'optique nonlinéaire . . . . .	3
1.1.1 Historique . . . . .	3
1.1.2 Principes physiques . . . . .	10
1.2 Les sources laser . . . . .	14
1.2.1 Caractéristiques temporelles et spectrales . . . . .	14
1.2.2 Montage spectroscopique 2C-SFG . . . . .	15
1.3 Spectroscopie 2C-SFG sur les métaux . . . . .	18
1.3.1 L'interface dodécane-thiol métal . . . . .	18
1.3.2 Principes de la modélisation des spectres SFG . . . . .	19
<b>2</b> Poursuites	<b>25</b>
2.1 Spectroscopie 2C-SFG des molécules . . . . .	25
2.1.1 Double résonance SFG moléculaire . . . . .	25
2.1.2 L'interface porphyrine platine . . . . .	26
2.1.3 L'interface carbone 60 argent . . . . .	27
2.1.4 L'interface protéine fluorescente verte platine . . . . .	28
2.2 Imagerie STM ciblée . . . . .	36
2.2.1 Les limites de l'imagerie STM . . . . .	36
2.2.2 Mise en évidence des groupements ester par imagerie STM . . . . .	38
2.3 Spectroscopie SFG de nanoparticules . . . . .	40
2.3.1 La révolution des nanomatériaux . . . . .	40
2.3.2 L'interface dodécane-thiol AuNps verre . . . . .	41
<b>II</b> <i>L'âge de raison</i>	<b>47</b>
<b>3</b> Dépasser les frontières	<b>49</b>
3.1 Un nouveau monde de couleurs . . . . .	49
3.1.1 Le laser à électrons libres CLIO . . . . .	49
3.1.2 L'interface thiophénol AuNps silicium . . . . .	52
3.1.3 Calcul de l'amplification SFG sur les AuNps . . . . .	53

3.1.4	Modélisation à 3 couches en fonction de la densité de AuNps . . . . .	56
3.1.5	Le LEL CLIO et la SFG : identification de vibrations . . . . .	59
3.1.6	Spectroscopie 2C-SFG avec CLIO sur des AuNps . . . . .	64
3.2	Une première expérimentale . . . . .	67
3.2.1	Spectroscopie SFG avec CLIO de l'interface CO platine . . . . .	67
3.2.2	La liaison chimique extramoléculaire Pt-CO . . . . .	68
3.2.3	Sections efficaces Infrarouge et Raman d'une surface plane . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Rencontres</b>	<b>73</b>
4.1	Electrochimie interfaciale . . . . .	73
4.1.1	L'interface HCCCN Or . . . . .	73
4.1.2	Electro-oxydation de l'éthanol sur électrodes de platine modifiées . . . . .	74
4.1.3	Electrochimie en milieu liquide ionique . . . . .	75
4.1.4	Double résonance SFG à l'interface électrochimique . . . . .	77
4.2	Les couches lipidiques . . . . .	78
4.2.1	Spectroscopie SFG de films de Langmuir-Blodgett/Schaefer . . . . .	78
4.2.2	Orientation des têtes polaires dans les couches lipidiques . . . . .	79
<b>III</b>	<b><i>L'épopée des lumières</i></b>	<b>83</b>
<b>5</b>	<b>Exaltations</b>	<b>85</b>
5.1	Catalyse . . . . .	85
5.1.1	L'interface CO platine en milieu électrochimique . . . . .	85
5.1.2	Le transfert de charge . . . . .	86
5.1.3	Couplage électrochimique et plasmonique en SFG . . . . .	87
5.2	Reconnaissance . . . . .	88
5.2.1	Les interfaces biologiques . . . . .	88
5.2.2	Spectroscopie SFG couplée à la plasmonique localisée et délocalisée . . . . .	88
5.3	Puits quantiques . . . . .	91
5.3.1	Double résonance SFG sur des objets quantiques . . . . .	91
5.3.2	Spectroscopie 2C-SFG de la surface de puits quantiques . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Portraits</b>	<b>93</b>
6.1	Spectro-imagerie SFG à champ lointain . . . . .	93
6.1.1	Intérêt . . . . .	93
6.1.2	Mise en oeuvre . . . . .	93
6.2	Spectro-imagerie SFG à champ proche . . . . .	94
6.2.1	Une autre approche . . . . .	94
6.2.2	L'ultime challenge technique . . . . .	95
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>97</b>
<b>IV</b>	<b><i>Annexes</i></b>	<b>99</b>
<b>A</b>	<b>Curriculum Vitae</b>	<b>101</b>
<b>B</b>	<b>Article 1 : Spectroscopie 2C-SFG sur les métaux</b>	<b>117</b>

<b>C Article 2 : Spectroscopie 2C-SFG des molécules</b>	<b>123</b>
<b>D Article 3 : Imagerie STM ciblée</b>	<b>131</b>
<b>E Article 4 : Un nouveau monde de couleurs</b>	<b>139</b>
<b>F Article 5 : Une première expérimentale</b>	<b>151</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>157</b>



# Table des figures

1.1	Expérience SHG de Franken . . . . .	4
1.2	Définition de la polarisation électrique . . . . .	5
1.3	Configuration de principe des spectroscopies SFG et DFG . . . . .	7
1.4	Expérience SFG de Shen . . . . .	8
1.5	Processus IR, Raman, SFG/DFG, CARS/CSRS . . . . .	11
1.6	Règles de sélection moléculaires SFG et DFG . . . . .	12
1.7	Opération de (non-)centrosymétrie électronique des matériaux . . . . .	13
1.8	Montage expérimental SFG : un point de vue temporel . . . . .	16
1.9	Montage expérimental SFG : un point de vue optique . . . . .	17
1.10	La lumière émise par l'OPO visible . . . . .	19
1.11	Spectre 2C-SFG du DDT sur le platine et l'argent . . . . .	20
1.12	Spectre 2C-SFG du DDT sur l'or : transitions interbandes métalliques . . . . .	20
1.13	Evolution des paramètres d'amplitude et de phase des métaux . . . . .	22
1.14	Dodécane-thiol : organisation moléculaire selon le métal . . . . .	23
2.1	Spectre 2C-SFG de la porphyrine sur le platine : transitions vibroniques . . . . .	27
2.2	Spectre 2C-SFG du C <sub>60</sub> sur l'argent : transfert de charge dynamique . . . . .	28
2.3	La Protéine Verte Fluorescente (GFP) . . . . .	30
2.4	Photophysique de la GFP . . . . .	30
2.5	Spectre 2C-SFG de la GFP sur le platine : transitions vibroniques . . . . .	31
2.6	Illustration du processus de double résonance SFG (DRSFG) . . . . .	35
2.7	STM à pointes fonctionnalisées . . . . .	37
2.8	Imagerie STM de surcouches de cire . . . . .	39
2.9	Configuration standard d'analyse de nanoparticules en SFG . . . . .	42
2.10	Spectroscopie et imagerie de surface de nanoparticules d'or fonctionnalisées . . . . .	43
3.1	Le laser à électrons libre (LEL) CLIO . . . . .	50
3.2	L'onduleur du LEL CLIO . . . . .	51
3.3	SFG comparée de nanoparticules d'or avec l'or plan . . . . .	54
3.4	Propriétés électroniques de l'or . . . . .	55
3.5	Images AFM de 4 surfaces de densités différentes de AuNps . . . . .	56
3.6	Réponse plasmonique de solution et d'interfaces nanostructurées . . . . .	57
3.7	SFG et DFG de nanoparticules d'or : zone spectrale C-H . . . . .	58
3.8	Evolution des amplitudes moléculaires SFG/DFG . . . . .	60
3.9	Schéma d'une expérience SFG/DFG multi-échelle avec CLIO . . . . .	61
3.10	SFG et DFG de nanoparticules d'or : zone spectrale C-C . . . . .	62
3.11	Réponse plasmonique d'AuNps en regard des énergies Visible/SFG/DFG . . . . .	63
3.12	Spectre 2C-SFG du thiophénol sur AuNps : le plasmon de surface . . . . .	65
3.13	L'interface CO Pt(110) : configuration expérimentale . . . . .	68

3.14	Spectres SFG du CO sur Platine : la liaison extramoléculaire Pt-CO . . . . .	69
4.1	Cellule spectroélectrochimique SFG . . . . .	74
4.2	Géométries d'adsorption d'un liquide ionique sur l'or . . . . .	77
4.3	Films de Langmuir-Blodgett et Langmuir-Schaefer . . . . .	80
5.1	Spectre 2C-SFG de CO Pt(110) : état de surface électronique . . . . .	86
5.2	Spectre SFG de l'interface biotine avidine : reconnaissance biomoléculaire .	89
5.3	Plasmonique nonlinéaire : couplage SFG-SPR-SPP . . . . .	90
5.4	Spectre 2C-SFG de l'hexadécylamine sur puits quantiques . . . . .	92

# Liste des tableaux

1.1	Historique des applications de la spectroscopie SFG . . . . .	9
1.2	Caractéristiques et applications des montages SFG dans le monde . . . . .	15
2.1	Fréquences caractéristiques IR en spectroscopie SFG (GFP) . . . . .	35
2.2	Fréquences caractéristiques IR en spectroscopie SFG (DDT) . . . . .	44
3.1	Fréquences caractéristiques IR en spectroscopie SFG (Thiophénol) . . . . .	62
3.2	Activités IR et Raman relatives des liaisons CO et Pt-CO . . . . .	71



# Première partie

## *Le temps de l'insouciance*



# Chapitre 1

## Découvertes

### 1.1 L'optique non linéaire

#### 1.1.1 Historique

Mon premier contact expérimental direct avec l'optique non linéaire a eu lieu durant mon stage de dernière année de Master de Physique en 1997 lors d'un séjour au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) à Orsay dans le cadre d'une collaboration scientifique belgo-franco-allemande. A l'époque, il s'agissait de caractériser par spectroscopie vibrationnelle par génération de fréquence-somme (SFG) Infrarouge-Visible une interface liquide|métal en suivant la formation *in situ* d'une monocouche auto-assemblée de molécules de p-nitroanilinododecanethiol par adsorption sur une surface d'or orientée (100). Le but était de déterminer le temps nécessaire à la formation d'une monocouche complète ainsi que l'orientation des molécules dans la couche adsorbée à la surface métallique [1, 2]. En résumé, il s'agissait d'analyser la structure moléculaire d'une interface organo-métallique au moyen d'une sonde optique adaptée. Habituellement, lorsqu'on parle d'optique non linéaire, on ne pense pas spontanément à la chimie de surface de monocouches auto-assemblées. Le chemin qui mène de l'un à l'autre passe par les propriétés de cohérence spatiale et temporelle de la lumière émise par une ou plusieurs sources laser comme celles décrites en section 1.2.

Historiquement, le premier effet optique non linéaire a été mis en évidence par Franken en 1961 [3], soit un an après la mise au point du premier laser dopé au rubis par Maiman [4]. Il s'agissait de regarder ce qui se passait lorsqu'on envoyait ce dernier traverser un cristal de quartz comme schématisé sur la figure 1.1. La majeure partie du faisceau sortant du quartz reste de la couleur de la source fondamentale émettrice, c'est-à-dire rouge rubis de fréquence  $\nu_F$  (ce qui correspond à une longueur d'onde fondamentale ou du premier harmonique  $\lambda_F = 694$  nm). Cependant on « observe » après réfraction à travers un prisme un second faisceau beaucoup moins intense de couleur ultraviolette de fréquence  $\nu_{\text{SHG}}$  (ce qui correspond à une longueur d'onde du second harmonique  $\lambda_{\text{SHG}} = 347$  nm). Cette

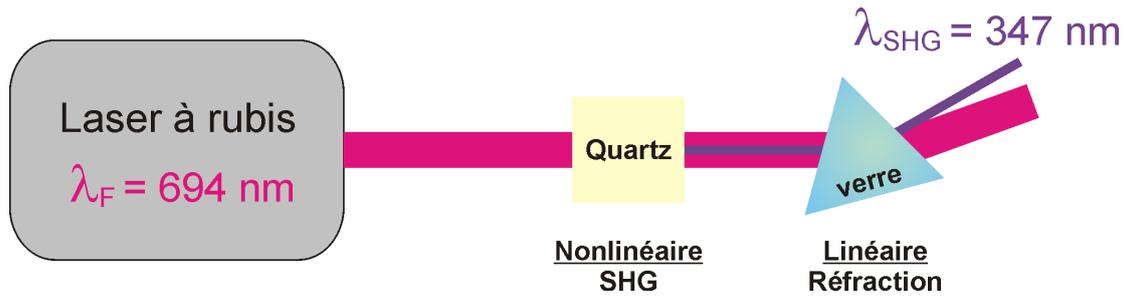


FIGURE 1.1 – Schéma de l'expérience de Franken pour la génération et détection du second harmonique (SHG)

dernière n'est pas visible à l'oeil nu mais est observée sur une plaque photosensible. On constate donc qu'une toute petite partie de l'énergie du faisceau fondamental convertie par son passage dans le cristal de quartz en énergie du second harmonique ou SHG (pour Second Harmonic Generation). En général, il faut de l'ordre de  $10^6$  photons de la pompe pour obtenir 1 photon SHG après conversion dans le cristal. Cette dernière dénomination provient du fait que  $\lambda_{SHG} = \lambda_F/2$ , ce qui peut se traduire aussi en termes d'énergie ( $E_{SH}$ ), de couleur et de fréquence ( $\nu_{SH}$ ) et pulsation  $\omega_{SH} = 2\omega_F$ . Attardons-nous un instant sur les relations entre ces différents termes qui caractérisent la lumière. En électromagnétisme, un laser est une onde de lumière monochromatique (une seule couleur ou fréquence) progressive qui transporte de manière cohérente dans le temps et dans l'espace (vide ou matière) de l'énergie sous forme de photons de telle sorte que dans notre cas les relations suivantes sont vérifiées. Pour le laser à rubis :  $E_F = h\nu_F = \hbar\omega_F$  où, par définition,  $\omega_F = 2\pi\nu_F$ ,  $\omega_F = c/\lambda_F$  et  $\hbar = h/2\pi$ . Pour le second harmonique (SH) :  $E_{SH} = h\nu_{SH} = \hbar\omega_{SH}$ , d'où  $E_{SH} = 2\hbar\omega_F = 2E_F$ . Ce facteur multiplicatif « 2 » est indicatif de processus que nous définirons du second ordre. Ce sont des processus d'interactions ou mélanges à 3 photons qui ne peuvent se produire que par la médiation d'un milieu matériel, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent pas exister ou apparaître dans le vide.

L'interaction entre photons se fait dans la matière ou à l'interface entre deux matériaux, ce qui explique donc que la nature et l'organisation de la matière où a lieu le mélange de lumière agit comme un médiateur qui pose les règles et le cadre de l'existence ou non d'un processus non linéaire particulier. Il en va de même pour d'autres processus non linéaires d'ordre  $n$  ou  $n \geq 2$ . Parmi ceux-ci, nous retiendrons les plus couramment accessibles d'un point de vue expérimental pour la spectroscopie optique non linéaire, à savoir ceux d'ordre 2 et d'ordre 3 comme résumé à la figure 1.2. A ce niveau de présentation de l'optique non linéaire, on se rend compte que l'on fait déjà appel à une notion importante à préciser : l'indice de réfraction des matériaux (également appelé indice optique). Cette grandeur physique dénotée  $n$  va conditionner l'existence du phénomène optique. Elle est propre à chaque matériau et bien connue en optique linéaire classique. En effet, elle intervient pour expliquer les processus simples d'absorption, de réflexion,

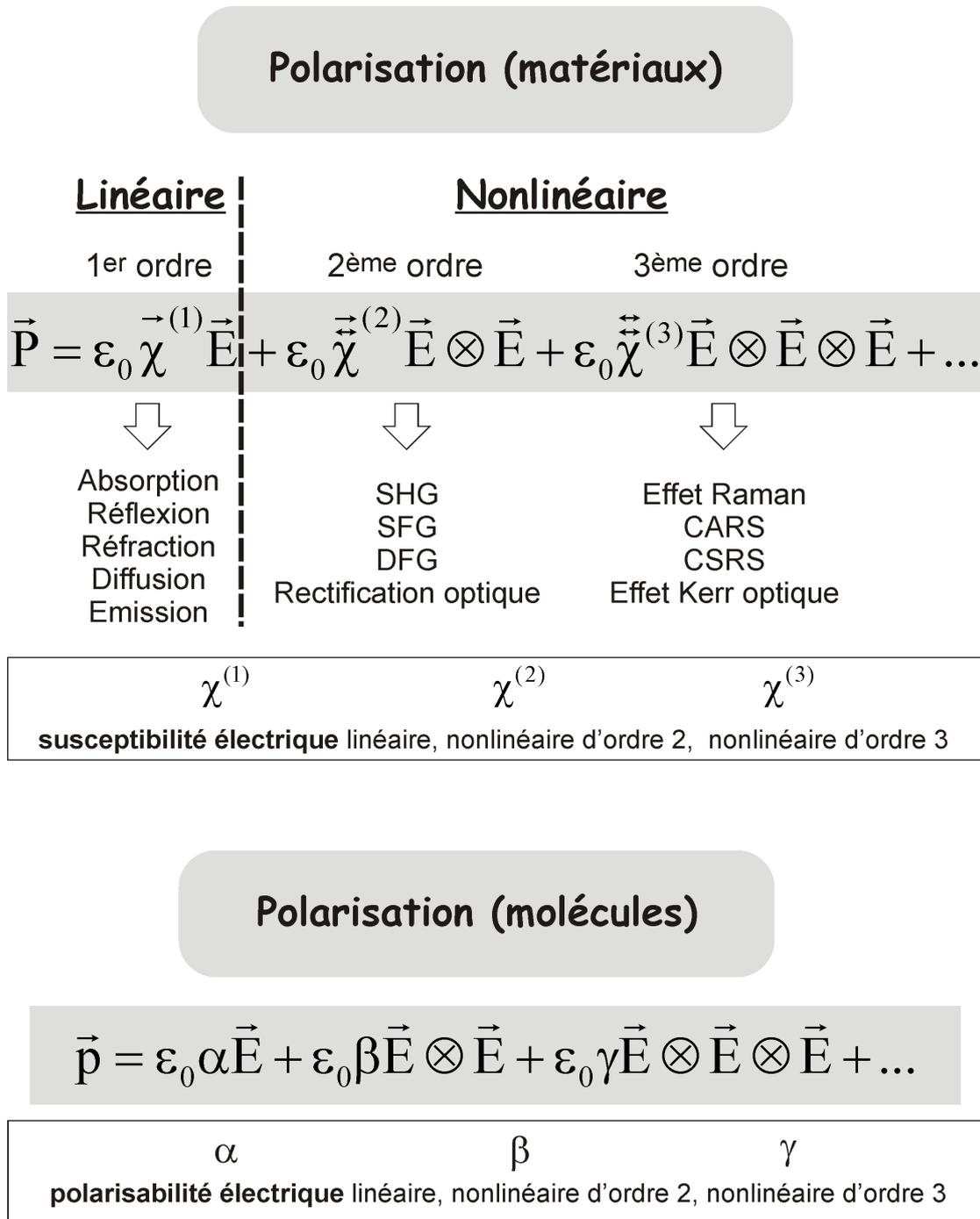


FIGURE 1.2 – Définition de la polarisation électrique  $\vec{P}$  d'un matériau ou d'une molécule soumise à l'action d'un champ électrique  $\vec{E}$  intense

de réfraction, de diffusion et d'émission lumineuse. Elle est définie comme le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide par rapport à sa vitesse dans le matériau traversé ( $n = c/v$ ). La lumière étant caractérisée par sa couleur (fréquence), l'indice de réfraction d'un milieu va donc également dépendre de la fréquence de la lumière qui le traverse. La principale différence entre optique linéaire et nonlinéaire se situe à ce niveau là. Dans le premier cas, les phénomènes précités n'impliquent pas une variation de fréquence mais une variation de longueur d'onde. En effet, visuellement, la couleur ne change pas dans les processus d'optique linéaire mais la direction de propagation de l'onde lumineuse est modifiée (réflexion, réfraction). La différence entre les processus est illustrée sur la figure 1.1. Le cristal de quartz génère le second harmonique à la fréquence double de celle du faisceau fondamental tandis que la réfraction dans le prisme en verre dévie dans des directions différentes le faisceau fondamental et le faisceau SHG, sans changer leur couleur (fréquence). En optique linéaire,  $n$  est également défini par rapport aux propriétés intrinsèques des matériaux par les relations suivantes :  $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$  où  $\varepsilon(\omega)$  est la constante diélectrique du matériau étudié tandis que  $\chi^{(1)}$  est la susceptibilité linéaire ou d'ordre  $n=1$ . Ces concepts apparaissent du fait de l'interaction de la lumière avec la matière. On dit alors, dans l'approximation dipolaire électrique, que celle-ci est polarisée par l'onde électromagnétique de champ électrique  $\vec{E}$  de telle sorte qu'une polarisation  $\vec{P}$  électrique linéaire du matériau est créée dans la matière. Elle s'écrit sous la forme suivante :  $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon(\omega) - 1) \vec{E} = \varepsilon_0 (n^2(\omega) - 1) \vec{E}$ . Si l'intensité du champ électrique devient très importante et de l'ordre de celle du champ coulombien régnant entre les atomes ( $>10^6$  volts/mètre), alors des effets nonlinéaires apparaissent et la polarisation se développe sous la forme exprimée à la figure 1.2 avec une contribution nonlinéaire d'ordre  $n \geq 2$  qui n'est plus négligeable, ce qui est le cas lorsqu'on utilise des sources lasers comme démontré par Franken ci-dessus.

D'un point de vue historique, la sensibilité du phénomène SHG aux modifications des propriétés de surfaces des matériaux a été démontrée en 1973 par Chen [5] en mesurant en réflexion sur des surfaces de Germanium Ge(100) et Ge(111) l'amplification du signal SHG généré par ces dernières lors du dépôt d'une couche d'atomes de sodium (Na). Cette sensibilité aux modifications des propriétés de volumes et des interfaces des processus nonlinéaires a permis le développement théorique et expérimental des spectroscopies optiques basées sur le laser comme cela a été accompli par Bloembergen (Prix Nobel de Physique 1982 associé à Schawlow, « pour leur contribution au développement des spectroscopies Laser »), celui-ci ayant également formalisé les lois de l'optique nonlinéaire pour les spectroscopies laser [6, 7]. Les processus optiques nonlinéaires cités à la figure 1.2 ont donc été rapidement mis à profit pour effectuer de la spectroscopie optique nonlinéaire sur toutes sortes de matériaux, c'est-à-dire pour une analyse fine des propriétés physico-chimiques de la surface ou de l'intérieur (volume) des matériaux ou encore de l'interface entre deux matériaux de natures différentes (interface monoxyde de carbone|platine dans les pots

catalytiques) ou dans des états physiques différents mais de même nature (interface glace solide|vapeur d'eau dans un congélateur). Cette notion d'interface est le fil conducteur de mon parcours scientifique jusqu'à ce jour comme ce sera évoqué tout au long de ce manuscrit. Dans le cadre de l'électromagnétisme (lois de Maxwell), ces interfaces sont caractérisées par les grandeurs physiques propres appelées susceptibilités optiques non-linéaires d'ordre 2, 3 ou supérieur à l'échelle macroscopique des matériaux constitutifs ( $\mu\text{m}$  ou  $\text{mm}$ ). Ces derniers sont naturellement composés de molécules et, à leur échelle microscopique ( $\text{nm}$  ou  $\text{\AA}$ ), on parle de polarisation moléculaire et de polarisabilité d'ordre 2, 3 ou supérieur.

La spectroscopie SFG est basée sur un processus optique nonlinéaire du second ordre impliquant trois photons en interaction cohérente spatialement et temporellement dans un milieu de telle sorte que la relation  $\omega_3 = \omega_2 + \omega_1$  est vérifiée comme illustré à la figure 1.3 dans le cas d'une interface air|solide nanostructurée. La spectroscopie SFG étant histori-

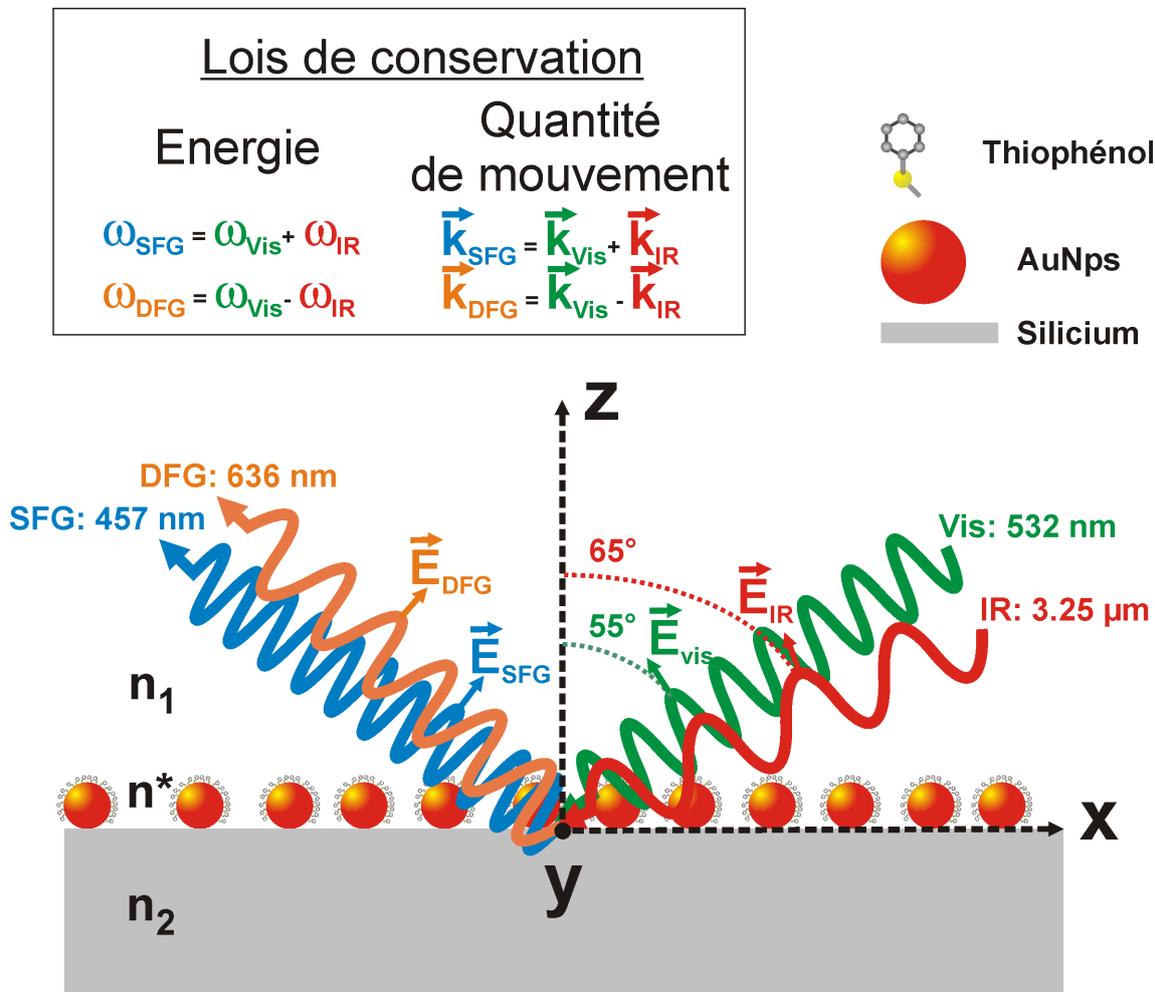


FIGURE 1.3 – Schéma de principe des spectroscopies SFG et DFG à l'interface silicium|Nanoparticules d'or (AuNps) + Thiophénol adsorbé|Air ambiant. Les indices de réfraction de chaque milieu autour de l'interface sont notées  $n_i$  ( $n_1$  pour l'air,  $n_2$  pour le silicium) tandis que celui de l'interface entre ces deux milieux, noté  $n^*$ , est à déterminer

quement une spectroscopie vibrationnelle infrarouge-visible, on pose  $\omega_1 = \omega_{\text{IR}}$ ,  $\omega_2 = \omega_{\text{VIS}}$ ,  $\omega_3 = \omega_{\text{SFG}}$ . Il existe un processus similaire à la SFG, appelé DFG pour génération de fréquence-différence, vérifiant la relation  $\omega_{\text{DFG}} = \omega_{\text{VIS}} - \omega_{\text{IR}}$ . Elle est peu utilisée en spectroscopie (à l'exception notable de mon équipe à Orsay) alors que l'information qu'elle apporte est complémentaire à celle de la SFG et permet, lorsqu'on analyse les données obtenues, de lever beaucoup d'ambiguïtés mathématiques et physiques dans leur interprétation comme je le montre dans mes travaux exposés dans ce manuscrit. La première expérience de spectroscopie SFG a été réalisée par Shen en 1987 à l'interface liquide-air composée d'un film moléculaire d'acide pentadécanoïque ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$ ) déposé sur une surface de dihydrure d'oxygène ( $\text{H}_2\text{O}$ ) par compression isotherme de type Langmuir-Blodgett [8]. De cette façon, il a été possible de déterminer en temps réel de quelle façon les molécules s'orientaient à la surface de l'eau ainsi que leur degré d'organisation dans le film qu'elles composent (molécules couchées ou debout, orientées ou pas dans la même direction en fonction de la pression latérale imposée sur le film) comme illustré à la figure 1.4. A partir de cette époque, la technique a connu des développements remarquables pour

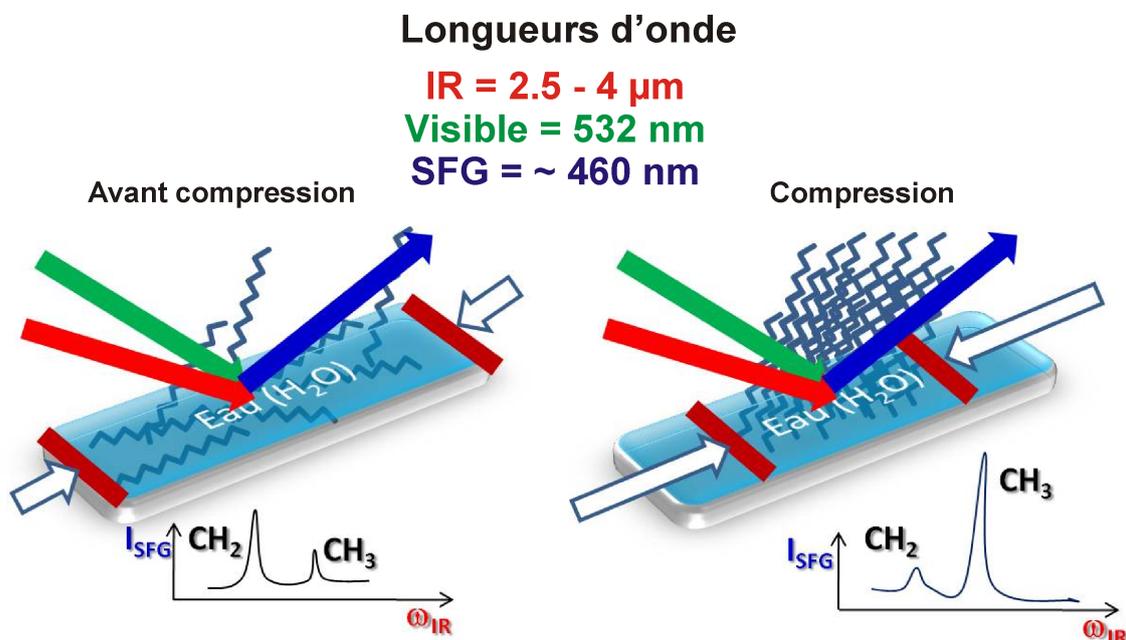


FIGURE 1.4 – Première expérience SFG de Shen à l'interface air|liquide réalisée avec un dépôt d'acide pentadécanoïque sur une surface d'eau formant un film de type Langmuir par compression isotherme;  $I_{\text{SFG}}$  représente l'intensité du signal SFG en fonction de la fréquence  $\omega_{\text{IR}}$

des applications diverses et variées. Elle constitue à ce jour une technique spectroscopique à part entière pour tout ce qui concerne l'analyse des propriétés physico-chimique des surfaces et interfaces, à l'instar des techniques classiques IR et Raman pour l'analyse moléculaire. De plus, elle permet d'accéder à une gamme d'énergie s'étendant de l'ultraviolet proche (350 nm) à l'infrarouge lointain (100  $\mu\text{m}$ ), en passant par toute la gamme spectrale visible, de part les mécanismes mis en jeu par l'interaction des 3 faisceaux constituant les processus SFG et DFG : il est donc théoriquement possible d'accéder à toutes les propriétés vibrationnelles et électroniques des interfaces étudiées, ainsi qu'aux processus particuliers de couplage vibrationnels et/ou électroniques tels que les couplages vibroniques, les couplages dipolaires, le transfert de charge, la résonance plasmon de surface, l'excitation lumineuse par absorption UV-visible où la désexcitation lumineuse par fluorescence. Tous ces mécanismes concernent de nombreux matériaux qui diffèrent soit par leur nature (métaux, isolants, semiconducteurs, liquides, films moléculaires, biomolécules) soit par leur état physique (solide-liquide-gaz). Le table 1.1 ci-après donne l'état des lieux de l'utilisation et des développements de la spectroscopie SFG depuis son avènement fin des années 80. Au cours de ma carrière de recherche, j'ai eu l'occasion de travailler directement sur toutes les thématiques concernant les spectroscopies SFG IR-Visible vibrationnelle et 2C-SFG couplée aux transitions électroniques à partir de 1997.

Je parcourrai les 2 grandes premières thématiques de la table 1.1 (hors fs-SFG ultra-

LIAISON CHIMIQUE	SPECTROSCOPIE		
	SFG classique	2C-SFG	fs-SFG ultrarapide
<b>Intramoléculaire (1987)</b>	Films : - Langmuir - SAMs Electrochimie Catalyse hétérogène Biointerfaces : - reconnaissance	Couplage vibronique Etat de surface : - transfert de charge Electrochimie : - liquides ioniques Catalyse hétérogène Nanomatériaux : - nanoparticules - puits quantiques Microscopie SFG	SFG pompe-sonde SFG large bande Cinétique (P,T,C) Dynamique des réactions Biointerfaces : - transfert d'énergie SFG hétérodyne : - molécule unique
<b>Intermoléculaire (2009)</b>			IR-SFG 2 dimensions Couplages dipolaires
<b>Extramoléculaire (2011)</b>	Catalyse hétérogène (LEL CLIO)		

TABLE 1.1 – Synthèse des applications de la spectroscopie SFG de 1987 à 2014. On les classe par 3 catégories techniques SFG (vibrationnelle, vibrationnelle/électronique couplée ou non, femtoseconde-fs) et 3 catégories de liaison moléculaire sondée (intra, inter, extra)

rapide dont toutes les caractéristiques et forces sont décrites dans la référence [9] et celles contenues dans cette revue complète) à travers mes résultats sélectionnés que je présenterai par la suite. Au niveau moléculaire, on notera que la SFG a d'abord été démontrée en mettant en évidence des déformations spécifiques des liaisons chimiques entre atomes à l'intérieur d'une même molécule (c'est-à-dire des modes de vibrations intramoléculaires). C'est beaucoup plus tard qu'elle a été utilisée pour sonder des modes de vibration plus difficiles à détecter comme les couplages entre molécules similaires qui forcent le mouvement collectif de ces dernières (intermoléculaires) [9]. Finalement, des modes extrêmes de vibration très peu sensibles au niveau optique et qui constituent la frontière ultime pour la spectroscopie SFG ont été observés pour la première fois en 2011 sur notre montage optique grâce à la puissance unique délivrée par le laser à électrons libres du Centre Laser Infrarouge d'Orsay : il s'agit des modes de vibrations entre atomes de molécules différentes liées de façon covalente (extramoléculaires). Je décris cette première expérimentale dans la section 3.2.

### 1.1.2 Principes physiques

En pratique, d'un point de vue des propriétés surfaciques ou volumiques des matériaux, on utilise les spectroscopies optiques nonlinéaires jusqu'à l'ordre 3, via le mélange à 4 photons tels que le CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) ou le CSRS (Coherent Stokes Raman Scattering). La figure 1.5 résume en terme de schéma d'énergie moléculaire simple comment les processus nonlinéaires d'ordre 2 et 3 se produisent. Elle permet aussi de voir les différences et liens qui existent entre ces derniers et les techniques classiques de base que sont les spectroscopies infrarouge et Raman. Le point commun de ces techniques est évidemment l'accès et la mise en évidence de modes de vibration spécifiques  $\omega_{\text{vg}}$  des molécules constitutives des matériaux étudiés. En observant la figure 1.6, on constate que les processus nonlinéaires SFG et DFG mettent en jeu simultanément les règles de sélection moléculaires infrarouge et Raman. Autrement dit, une transition vibrationnelle SFG n'existe que si elle est à la fois active en infrarouge et Raman, ce qui, a priori, n'est pas possible : pour des raisons de symétrie, à l'état libre, une molécule linéaire n'est active qu'en IR (monoxyde de carbone, CO, représenté à la figure 3.13) ou des molécules de géométrie beaucoup plus complexes ne possèdent que des modes actifs en IR ou en Raman d'un point de vue optique (Buckminsterfullerène ou carbone 60,  $C_{60}$ , représenté à la figure 2.2). Néanmoins, ces deux molécules sont observables en SFG...dans certaines conditions. Il suffit « d'alléger » les règles d'exclusion en rompant la symétrie de la molécule. Cela se fait simplement en modifiant son environnement, ce qui est le cas lorsque, par exemple, on fixe le CO sur une électrode de platine par voie électrochimique [10] ou le  $C_{60}$  sur une surface métallique d'argent par évaporation sous vide poussé [11, 12].

On notera que la polarisabilité du second ordre des molécules est directement liée à

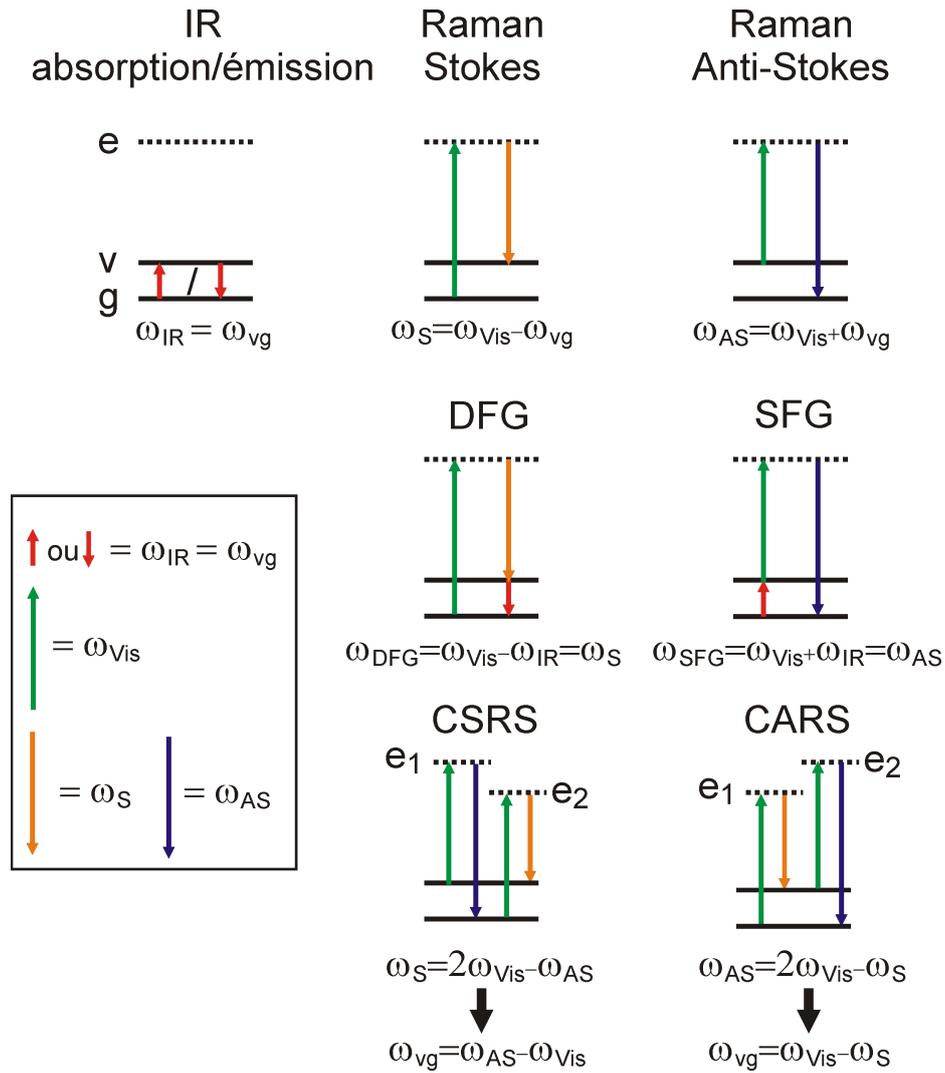


FIGURE 1.5 – Illustration des processus énergétiques utilisés en spectroscopies vibrationnelles IR, Raman, SFG/DFG, CARS/CSRS. S=Stokes ; AS=Anti-Stokes ; e=niveau électronique virtuel ; v= niveau vibrationnel réel ; g=niveau fondamental

la dérivée première de la polarisabilité Raman  $\alpha$  et du moment de transition infrarouge  $\mu$  des transitions électroniques et vibrationnelles mises en jeu. Par ailleurs, on constate également un lien direct entre  $\beta$  (molécule) et  $\chi^{(2)}$  (échantillon) via une transformation de coordonnées T permettant de passer du repère de la molécule à celui de tout le système étudié. Expérimentalement, on mesure généralement  $\chi^{(2)}$  et on peut alors théoriquement remonter à  $\beta$ . Vu la complexité de cette formulation de  $\beta$  illustrée très tôt par Franken [13], Ward [14] et plus tard par Hirose pour la transformation T [15], ceci n'est fait actuellement que pour des cas très simples dans le cadre d'hypothèses restreintes où seul le signal moléculaire contribue à la réponse SFG (une simple monocouche de molécule de CO nécessiterait déjà des calculs longs et complexes). Néanmoins, cela se fait déjà partiellement pour des structures simples (monocouches autoassemblées) pour tenter de retrouver l'orientation des molécules déposées sur une interface simple comme je l'ai réalisé

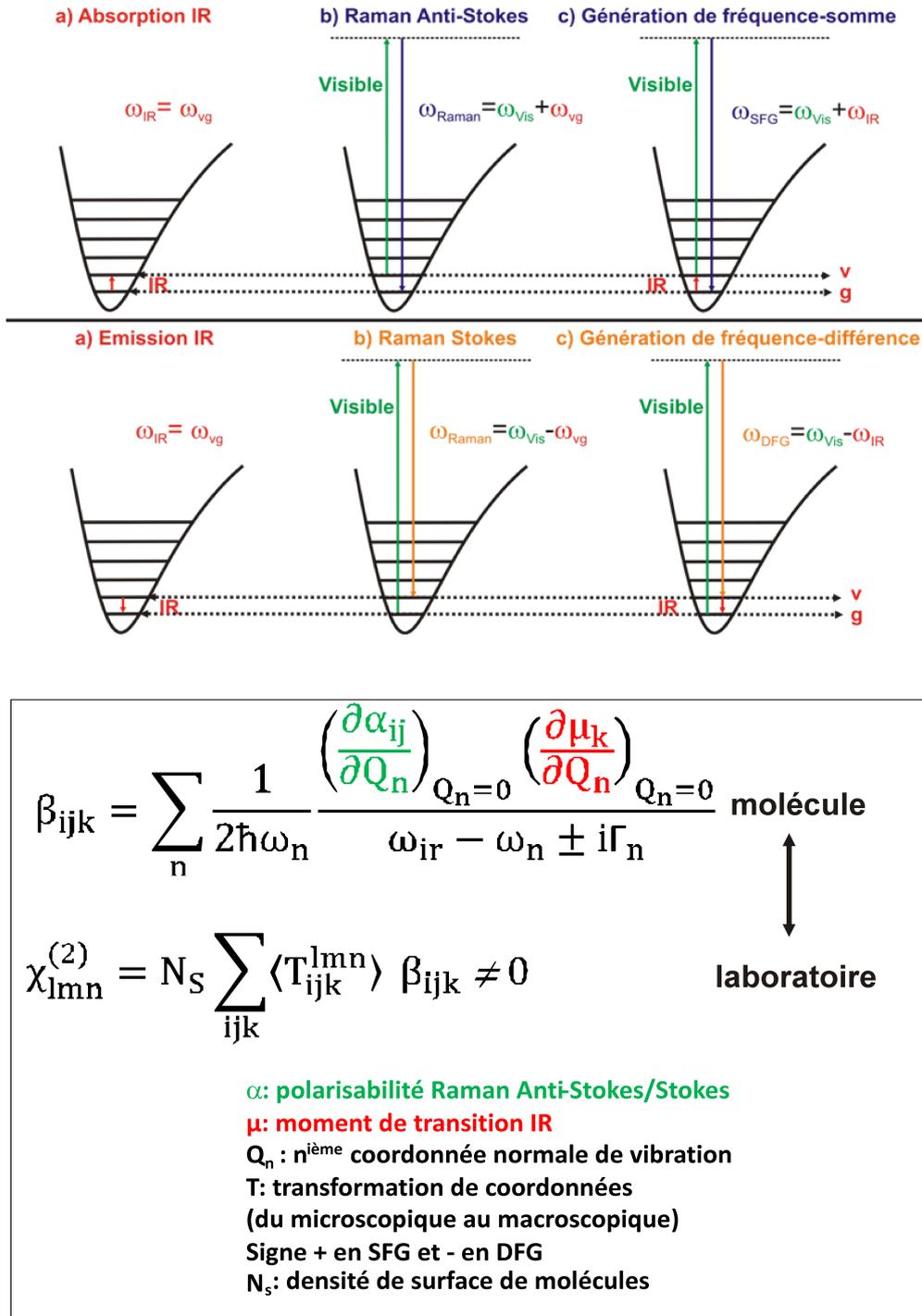


FIGURE 1.6 – Règles de sélection dans un schéma d'énergie moléculaire standard pour les spectroscopies SFG et DFG en regard des processus Infrarouge et Raman classiques

en début de thèse [1, 2, 16]. En effet, les règles de symétries dans le mélange à 3 photons que sont la SFG/DFG font que les grandeurs  $\beta$  et  $\chi^{(2)}$  sont des tenseurs de rang 3 : ce qui signifie qu'elles possèdent 27 composantes par multiples combinaisons des orientations possible des 3 champs électriques associés (SFG/DFG, Visible, Infrarouge) dans chaque direction (X,Y,Z) de l'espace tridimensionnel dans lequel nous travaillons. Dans le cadre

de l'approximation dipolaire électrique, cette rupture de symétrie électronique à l'échelle de la molécule (valable aussi à l'échelle macroscopique) implique un  $\chi^{(2)}$  non nul là où il y a interaction, c'est-à-dire à l'interface entre deux milieux de nature (exemple précités) ou d'état physique (vapeur d'eau en équilibre avec de la glace) différents. En parlant de rupture de symétrie, on signifie que les propriétés électroniques des molécules sont modifiées de telle sorte que la charge électronique (positive et négative) de l'ensemble n'est plus répartie de la même manière pour un observateur fictif qui serait placé dans le système lorsqu'il regarde dans des directions différentes. En d'autres mots, on parle de rupture de symétrie d'inversion des propriétés électroniques ou de non-centrosymétrie des propriétés électroniques comme condition *sine qua non* à l'existence d'un  $\chi^{(2)}$  non nul et par conséquent d'un signal optique SFG. C'est ce qui est illustré à l'échelle macroscopique de la figure 1.7 où l'objet étudié à la figure 1.3 par spectroscopie SFG est modélisé comme exemple typique de modèle à 3 couches. On peut appliquer ces concepts de manière exhaustive à tous les matériaux afin de calculer la valeur exacte de chaque composante de  $\beta_{ijk}$  et  $\chi_{ijk}^{(2)}$ , quelle que soit la structure géométrique considérée. Le lecteur intéressé par ces aspects et plus généralement par une description complète et qualitative des processus d'optique nonlinéaire peut se référer à l'excellent ouvrage écrit par Boyd : ce livre de référence est à consulter en priorité pour entrer de plein pied dans le monde de l'optique nonlinéaire [17].

Pour ce qui concerne le présent manuscrit, comme dit et répété, j'ai travaillé et travaillé encore principalement sur des interfaces planes de type celles décrites à la figure 1.3.

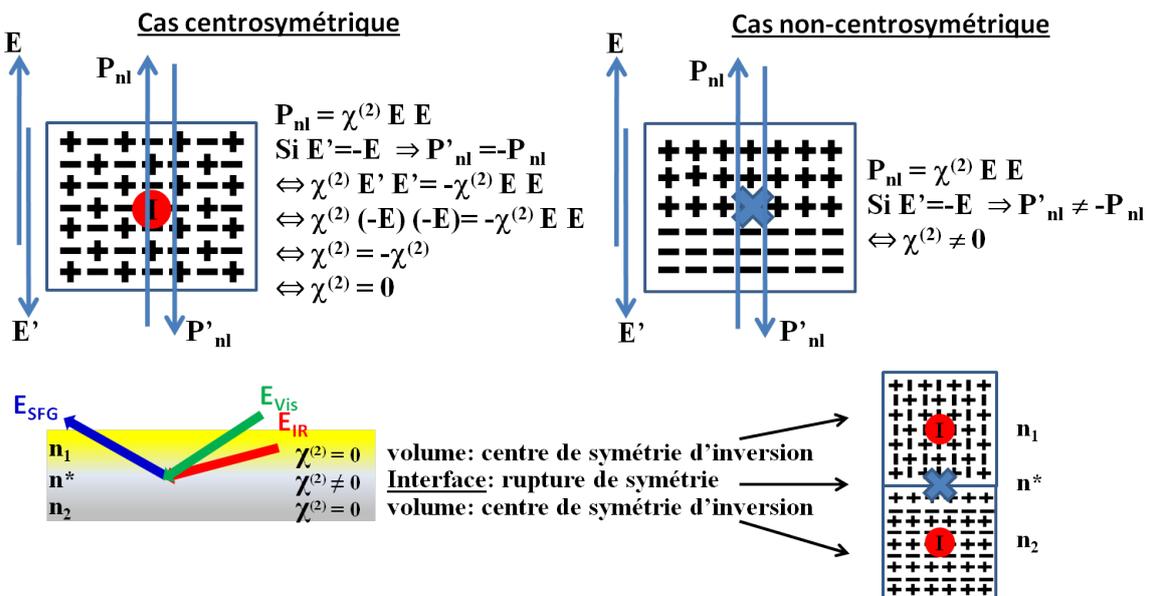


FIGURE 1.7 – Illustration à l'échelle macroscopique des conséquences des propriétés de (non-)centrosymétrie électronique des matériaux pour la polarisation nonlinéaire du second ordre ( $P_{nl}$ ) : le signal SFG n'existe que si  $\chi^{(2)} \neq 0$ .

Cela implique une isotropie des propriétés de  $\chi^{(2)}$  par rotation autour de l'axe Z et par réflexion dans le plan YZ, ce qui réduit considérablement le nombre de composantes non nulles et donc susceptibles d'être détectables en SFG. Dans ce cadre, il ne reste plus qu'à considérer les quatre termes non nuls et indépendants suivants :  $\chi_{xxx}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$ ,  $\chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)}$ ,  $\chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$ ,  $\chi_{zzz}^{(2)}$ . La complexité de la formulation de ces grandeurs est à la fois une force et une faiblesse pour la spectroscopie SFG. D'un côté on a accès à une information physique abondante via toutes les composantes de  $\chi^{(2)}$  tandis que de l'autre côté il est nécessaire de bien faire le tri dans ce qu'on observe afin d'en extraire l'information pertinente pour les applications qui nous intéressent. Ainsi, pour simplifier l'interprétation des données, on peut avoir tendance à utiliser un système spectroscopique SFG non pas en l'adaptant à l'échantillon que l'on souhaite analyser mais plutôt en adaptant ce dernier au montage optique et à faire de la SFG pour la SFG. Bien que cette approche ait eu un sens aux premiers balbutiements de la technique vu la complexité des sources lasers mises en jeu dans l'infrarouge et le visible, on peut constater aujourd'hui au niveau mondial que la technique SFG est devenue une technique analytique à l'instar des spectroscopies classiques infrarouge et Raman, ce qui constitue un grand succès pour l'interdisciplinarité entre les sciences physiques, chimiques et biologiques. Dans ce cas, l'analyse de questions pointues sur la structure et le fonctionnement des mécanismes qui se produisent aux interfaces biologiques (dynamique des transferts de charge intermembranaires, structure membranaire, transferts de chaleur, hybridation de l'ADN sur plateformes biosensibles sélectives, imagerie non linéaire biologique) par SFG est en plein essor comme je le décris dans un chapitre de livre publié en 2011 [18]. Tout ceci est devenu possible grâce à l'effort constant porté sur l'amélioration des sources laser infrarouge et visible au fil des ans : sources ps pulsées en train (matière dure, milieu électrochimique, milieux nanostructurés), à impulsion unique géante (interfaces liquides), sources fs (interfaces liquides et matière molle), gammes spectrales infrarouge et visible de plus en plus étendue. Cet aspect constitue un point crucial que je développe maintenant car il a constitué une part importante de mon temps de travail dans ma carrière de chercheur.

## 1.2 Les sources laser

### 1.2.1 Caractéristiques temporelles et spectrales

Les caractéristiques spectrales et temporelles des principales sources laser actuelles utilisées en spectroscopies SFG/DFG sont résumées dans la table 1.2 ci-après. Les critères d'utilisation sont basés sur les interfaces liquides et biologiques qui constituent les limites ultimes en spectroscopie car ce sont les milieux les plus délicats et fragiles à analyser sans les endommager. Cela sous-entend que ces montages sont largement compatibles pour l'étude d'interfaces plus robustes. Dans mon cas, j'ai travaillé avec des trains d'im-

pulsions laser étroites (microimpulsions d'une largeur comprise entre 1 et 20 ps), avec un taux de répétition contrôlé (entre 50 et 100 MHz). Ces impulsions possèdent chacune une puissance crête très élevée ( $> \text{GW}$ ) et forment des paquets dont le taux de répétition est fixé à 25 Hz pour des raisons liées à la structure temporelle du laser à électrons libres d'Orsay que je décrirai plus loin. Cela permet entre autres d'avoir un temps suffisant de dissipation thermique entre deux paquets de microimpulsions afin de ne pas détruire ou modifier de façon irréversible les objets étudiés. Avec ce type de sources, on peut construire des montages SFG basés sur des oscillateurs paramétriques optiques (OPO) accordables dans l'infrarouge (vibrations moléculaires) et surtout dans le visible (transitions électroniques). Je mets en exergue cet aspect de source visible accordable dans le domaine optique s'étendant continûment en longueur d'onde du violet au rouge (420-700 nm) car cela a constitué le cœur de ma thèse [19] dans le développement expérimental et l'application d'une nouvelle spectroscopie SFG exaltée aux interfaces par le sondage de leurs propriétés électroniques couplées ou non aux vibrations moléculaires (transitions interbandes dans les métaux, couplages vibroniques).

	<b>Large bande (fs)</b>	<b>Impulsion unique (ps)</b>	<b>Train d'impulsions (ps)</b>
Diffusion mondiale	Elevée	Moyenne	Moyenne
Domaine spectrale IR	2,5 - 20 $\mu\text{m}$	2,5 - 20 $\mu\text{m}$	2,5 - 150 $\mu\text{m}$
Longueur d'onde visible	800 nm	532 nm	532 nm
Visible accordable	Possible	Possible	Oui
Seuil de dommage biologique	Elevé	Moyen	Bas
Cinétique	Oui	Oui	Oui
Dynamique résolue en temps	Oui	Non	Non
SFG pompe-sonde	Oui (fs)	Défavorable	Oui (ps)
DFG	Non	Oui	Oui
Interfaces liquides	Oui	Oui	Défavorable

TABLE 1.2 – Principales caractéristiques et critères d'utilisation des 3 sortes de montage expérimental SFG rencontrés dans le monde, différant par la structure temporelle et le domaine spectral accessibles

### 1.2.2 Montage spectroscopique 2C-SFG

Pour avoir une réponse nonlinéaire SFG et comme il s'agit d'une spectroscopie basée sur des processus cohérents, les faisceaux IR et visible générés par les OPOs proviennent de la même source laser, ce qui implique, en théorie, une équivalence des structures spatiales et temporelles de ces derniers lorsqu'ils doivent se rencontrent au même moment et au même point d'analyse souhaité de l'échantillon de la figure 1.3. En pratique, il est assez complexe d'arriver à un tel résultat d'un point de vue technologique. Prenons comme exemple le montage SFG sur lequel j'ai travaillé à Orsay depuis mon entrée au CNRS. Ce dernier est une version plus complète et améliorée du montage utilisé durant ma thèse [20, 21] mais avec la spécificité d'être couplé de façon unique au monde au LEL CLIO, ce

qui permet d'atteindre une gamme spectrale infrarouge étendue. On observe à la figure 1.8 les étapes de conversion temporelle et de puissance des faisceaux lasers mis en jeu jusqu'au point échantillon.

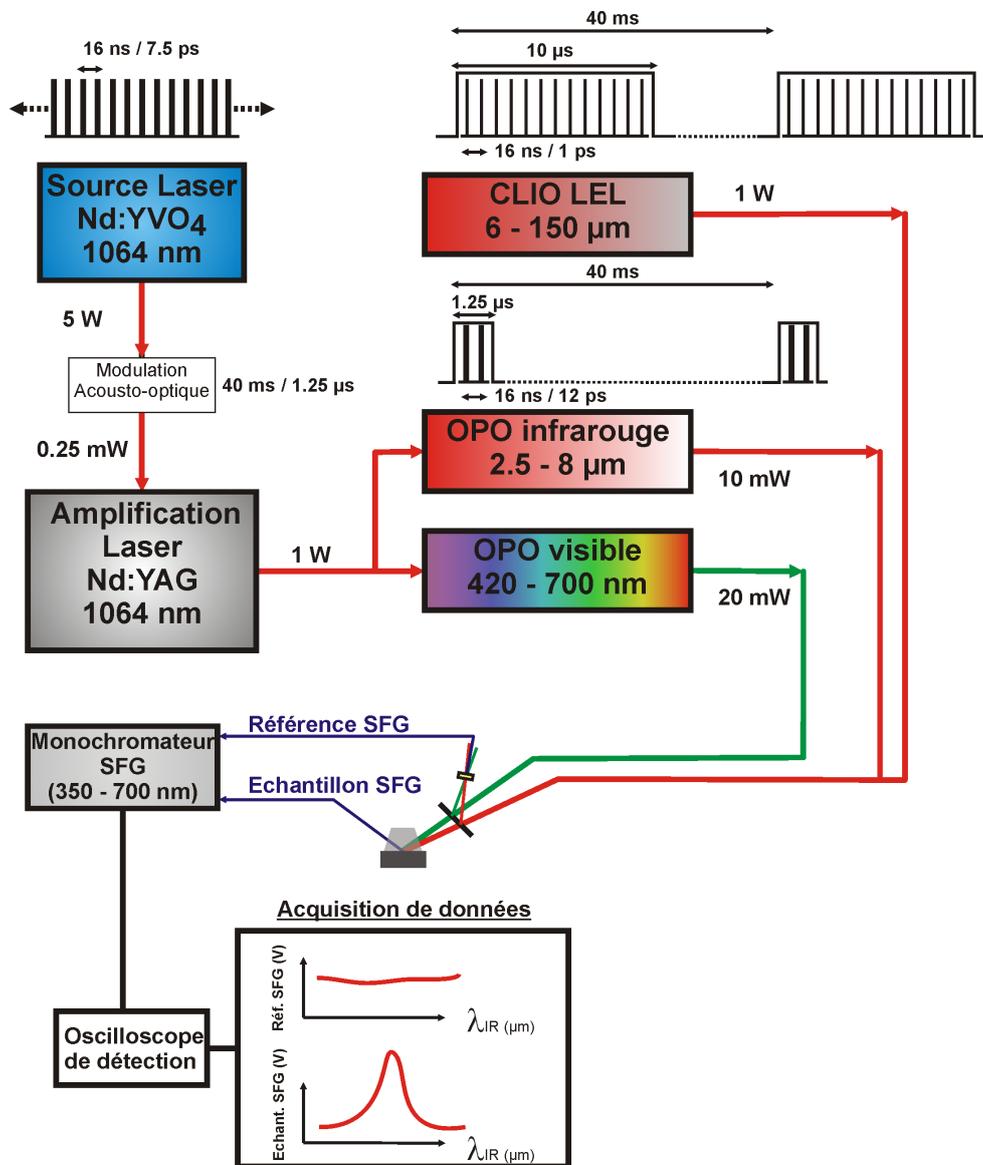


FIGURE 1.8 – Chaînes temporelle et spectrale du montage spectroscopique 2C-SFG d'Orsay couplé au LEL CLIO

On notera que les 2 OPOs ont les mêmes caractéristiques temporelles au point échantillon. Pour ce qui est des caractéristiques spatiales (forme des faisceaux), on part d'un faisceau gaussien (TEM<sub>00</sub>)<sup>1</sup> qui après les différents passages dans tout le montage peut être assez différent entre les 2 OPOs au point échantillon car ils parcourent des trajets optiques plus ou moins longs. Ceci peut être corrigé par l'ajout de lentilles sur le trajet. Quoiqu'il en soit, les deux faisceaux IR et visible doivent arriver en même temps au

1. Transverse Electromagnétique : forme gaussienne de la distribution spatiale en énergie de la section transversale du faisceau laser

point échantillon afin que les microimpulsions se recouvrent parfaitement du point de vue temporel. Cette condition dite de «synchronisation» est obligatoire pour l'existence de photons SFG, c'est pourquoi il est nécessaire d'ajouter une ligne de délai optique, en général, afin de trouver le bon endroit de superposition des impulsions sur la surface sondée comme illustré sur le schéma optique complet du montage de la figure 1.9. Tout écart à

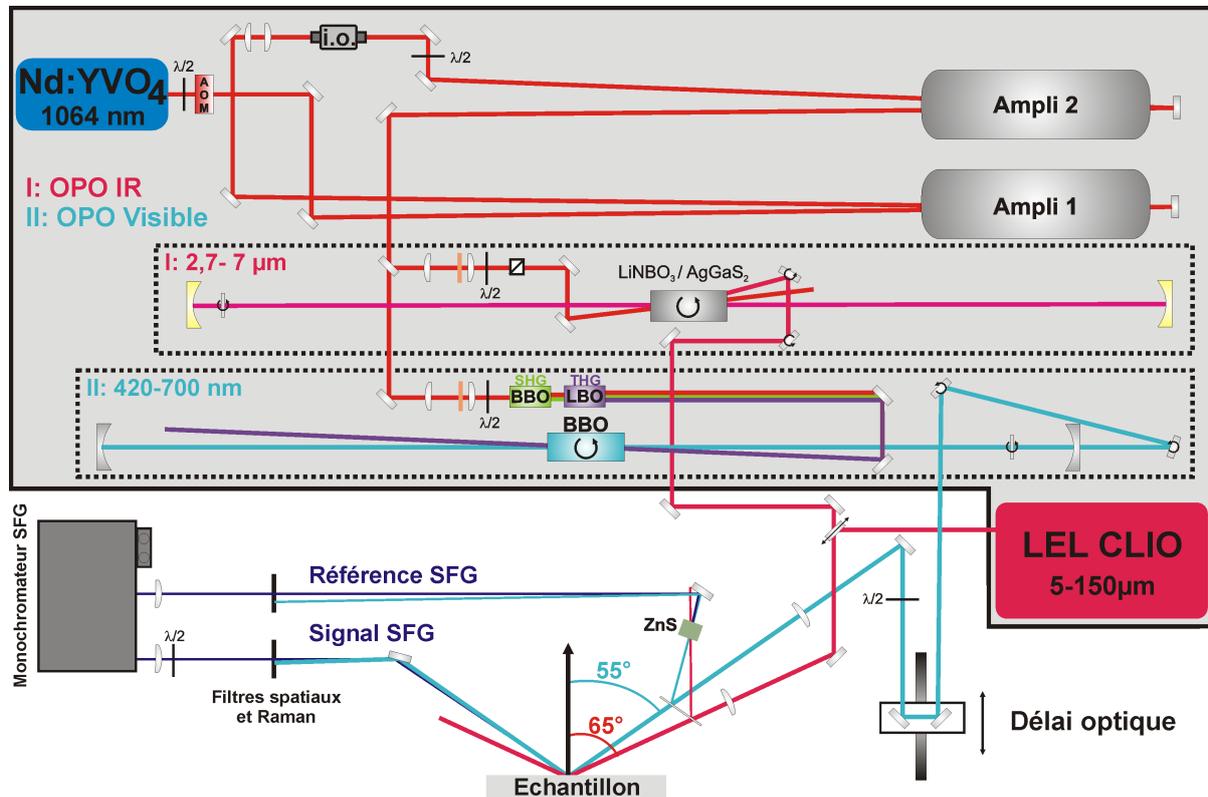


FIGURE 1.9 – Montage optique spectroscopique SFG à deux couleurs (2C-SFG) du centre-serveur laser européen CLIO (janvier 2014)

cette synchronisation fait rapidement chuter le niveau de photons SFG détectés. Ainsi, une différence de trajet dans le temps de recouvrement de l'ordre de grandeur moyen d'une impulsion ( $t=10$  ps) correspond à un décalage de chemin optique dans l'espace de  $e=3$  mm ( $e=vt$  où  $v=c$ , vitesse de la lumière). En pratique, les impulsions ne sont pas rectangulaires comme à la figure 1.8 mais ont plutôt la forme de gaussiennes, dont la largeur diminue entre leur pied et leur sommet. Un décalage supérieur à 0,3 mm est déjà suffisant pour perdre la majeure partie du signal SFG car il s'agit d'un effet nonlinéaire. Cette difficulté, facile à corriger avec une simple platine de translation de précision micrométrique en mode OPOs construits autour de la même source, devient critique lorsqu'on utilise le LEL CLIO avec l'OPO visible pour la SFG. En effet, les impulsions IR CLIO sont plus étroites ( $t=1$  ps) et donc plus sensibles au décalage optique ( $e=0,3$  mm). Mais le point délicat pour effectuer de la spectroscopie SFG réside dans les différences entre les technologies des sources laser. Il faut en effet synchroniser l'horloge de la source laser

vanadate de la figure 1.8 ( $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ ) avec l'horloge de CLIO (quartz oscillant). Il s'agit d'un signal cadencé à 62,5MHz entre deux microimpulsions (provenant du pulseur 500 MHz de la carte du canon du LEL, après multiples étapes de conversion électronique). Ce signal électronique est converti en signal optique pour être transporté sur 80 mètres de distance dans une fibre optique monomode en salle d'expérience SFG où il est reconverti en signal électronique envoyé dans la source laser vanadate et sert d'horloge à cette dernière. En principe, il suffit, après synchronisation électronique des horloges, d'ajuster seulement le délai de la platine de translation précitée pour trouver le bon délai pour la synchronisation optique. En pratique, cette configuration n'est pas des plus stables car à l'échelle de la picoseconde et vu tous les éléments électroniques et convertisseurs opto-électroniques utilisés, on atteint les limites de la stabilité pour les circuits électroniques. Pour éviter des pertes de synchronisation excessive pendant les mesures, il est nécessaire d'avoir une boucle de rétroaction sur la position de la platine. Après des années d'efforts pour arriver à une configuration acceptable d'un point de vue spectroscopique, cette rétroaction doit néanmoins être contrôlée à la main en temps réel pour des acquisitions sur un signal SFG de référence comme celui généré par le cristal de ZnS des figures 1.8 et 1.9. Bien que cet élément soit limitant pour travailler sur de longues périodes, cela m'a permis d'obtenir des résultats significatifs tant pour l'équipe que pour les chercheurs extérieurs venus exploiter les caractéristiques spectrales uniques dans l'IR du LEL CLIO comme ce sera illustré dans les chapitres 3 et 4. Le lecteur intéressé par tous les aspects fondamentaux physiques et techniques des différents éléments du montage (laser, optique gaussienne, cristaux nonlinéaires et OPOs, modulation acousto-optique,...) des figures 1.8 et 1.9 trouvera les renseignements complets sur tous ces concepts dans les descriptions exhaustives des livres traitant de la photonique écrit par Saleh et Teich [22] et de l'optique nonlinéaire des systèmes expérimentaux écrit par Y.R. Shen (SHG, SFG, Raman, multiphotoniques,...) [23].

## 1.3 Spectroscopie 2C-SFG sur les métaux

### 1.3.1 L'interface dodécanethiol|métal

En attendant, avec un système analogue durant ma thèse, j'ai pu mettre en évidence pour la première fois en 2002 un processus SFG vibrationnel couplé aux transitions interbandes électroniques des métaux sur des SAMs de biphenyl-3 adsorbées sur de l'or et de l'argent [21, 24]. Cette expérience a été reproduite et le mécanisme physique détaillé sur des films auto-assemblés de dodécanethiol (DDT) déposés sur or, argent et platine comme expliqué ci-après [25]. C'est à cette occasion que j'ai découvert réellement les applications pratiques de la chimie : il n'est pas si simple de construire une monocouche auto-assemblée sur une surface monocristalline plane, du moins si on veut un bon degré d'organisation

des molécules à l'intérieur de la couche et qui reste stable face aux agressions (lumière, pollutions chimiques) de l'environnement extérieur. Après avoir poli jusqu'à la qualité optique ces monocristaux métalliques orientés (111), le dépôt est réalisé par trempage de ces derniers durant 24h dans une solution de DDT ( $C=10^{-3}$  M dans éthanol). L'idée est de mesurer l'influence de la longueur d'onde visible incidente (c'est-à-dire changer la couleur comme sur le montage photo de la Figure 1.10) sur la réponse vibrationnelle SFG dans la zone des vibrations des groupements méthyls ( $\text{CH}_3$ ) et méthylènes ( $\text{CH}_2$ ). En

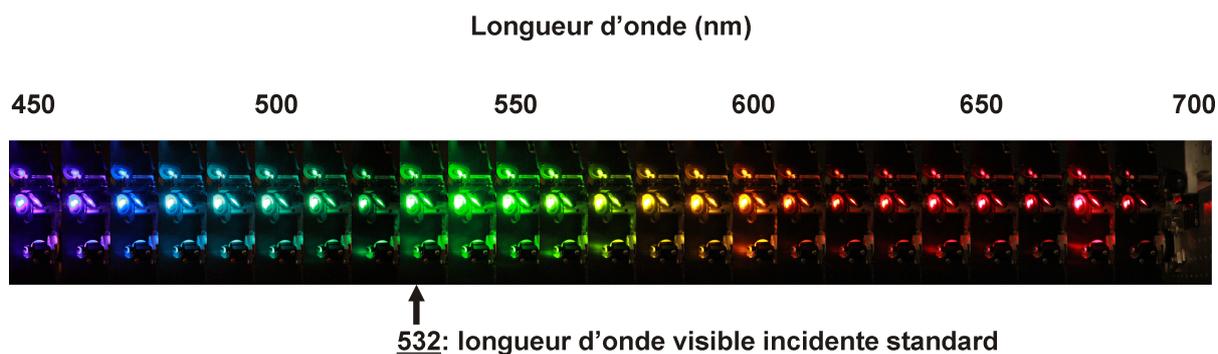


FIGURE 1.10 – Photomontage de la lumière émise par l'OPO visible d'Orsay du violet-bleu au rouge lointain par pas de 10 nm

d'autres mots, on sonde par spectroscopie 2C-SFG les transitions interbandes des métaux qui servent de substrat et cela en combinaison de polarisation ppp (pour les faisceaux SFG, visible, infrarouge) afin de mettre principalement en évidence la composante perpendiculaire au plan de l'interface de la susceptibilité optique nonlinéaire qui domine la réponse SFG ( $\chi_{\text{interface}}^{(2)} = \chi_{\text{zzz}}^{(2)}$ ). On constate sur la figure 1.11 où l'on compare les substrats de platine et d'argent que les modes de vibration ont une forme variable (pic, creux, intermédiaire que l'on appelle aussi « papillon » ou « profil de Fano ») en fonction de la nature du substrat utilisé. Dans le cas de l'or à la figure 1.12, il existe même des changements de forme des vibrations infrarouges lorsque la longueur d'onde visible incidente varie du violet au rouge.

### 1.3.2 Principes de la modélisation des spectres SFG

Il est possible de donner une image mathématique et physique simple de ces effets en développant le terme  $\chi_{\text{interface}}^{(2)}$ , sachant que l'intensité SFG ( $I_{\text{SFG}}$ ) dépend de façon quadratique de cette grandeur [26] :

$$\begin{aligned} \left\| \chi_{\text{interface}}^{(2)} \right\|^2 &= \left\| \chi_{\text{substrat}}^{(2)} + \chi_{\text{adsorbat}}^{(2)} \right\|^2 \\ &= \left\| \chi_{\text{métal}}^{(2)} + \chi_{\text{molécules}}^{(2)} \right\|^2 \end{aligned}$$

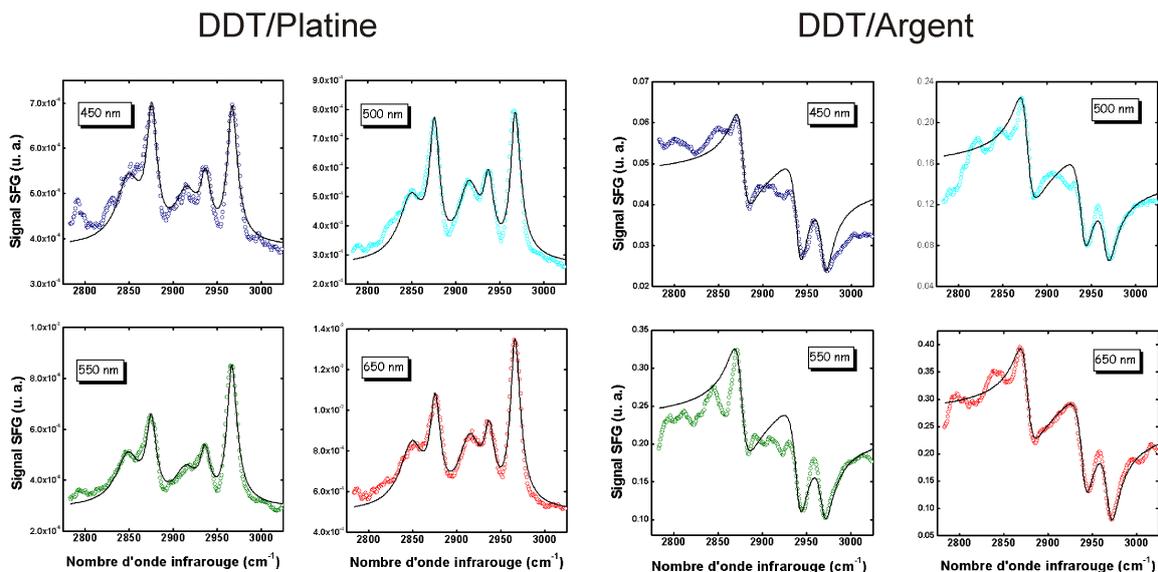


FIGURE 1.11 – Spectres SFG de l’interface dodécane-thiol (DDT) sur substrat de Pt(111) et Ag(111) pour 4 différentes longueurs d’ondes visibles incidentes. Les lignes sont des ajustements mathématiques comme expliqué dans le texte

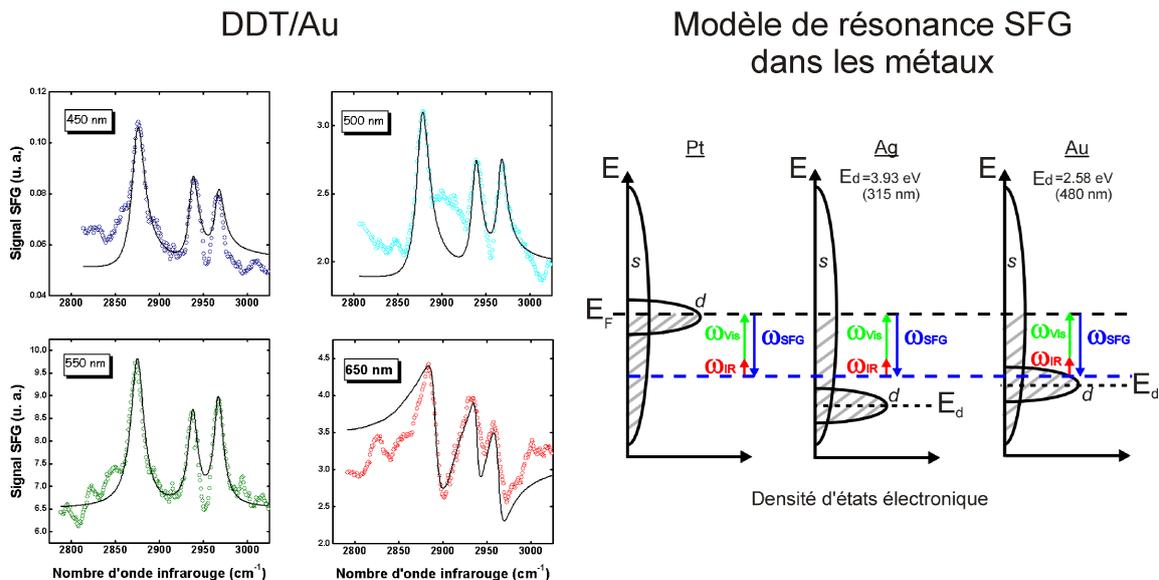


FIGURE 1.12 – Spectres SFG de l’interface dodécane-thiol (DDT) sur substrat d’Au(111) pour 4 différentes longueurs d’ondes visibles incidentes. Les lignes sont des ajustements mathématiques comme expliqué dans le texte. Représentation du processus SFG dans les métaux, processus potentiellement résonant avec la transition interbande s-d uniquement dans le cas de l’or vu les énergies des 3 faisceaux

où on développe  $\chi_{\text{interface}}^{(2)}$  de la façon suivante :

$$\chi_{\text{interface}}^{(2)} = A e^{i\Phi} + \sum_{j=1}^n \frac{a_j e^{i\varphi_j}}{\omega_{\text{ir}} - \omega_j \pm i\Gamma_j} \quad (1.1)$$

expression valable dans le cas basique où on considère une interface comme étant constituée d'un substrat métallique et des molécules adsorbées sur ce dernier. Le développement sous forme complexe est lié au processus SFG lui-même et aux propriétés physico-chimiques des objets étudiés. Notons que le signe "-" dans le dénominateur de la lorentzienne est valable pour le cas DFG. Dans le cas des métaux, la réponse optique nonlinéaire dépend de la fonction diélectrique du métal (transitions interbandes et réponse plasma). Pour les molécules en vibration, l'image est la suivante : on mélange deux faisceaux laser (objets gaussiens temporellement et spatialement d'un point de vue physico-mathématique) sur une interface qui va produire un faisceau SFG provenant d'une transition entre niveaux dont l'élargissement sera homogène la plupart du temps (objet lorentzien) : cela signifie simplement que la susceptibilité nonlinéaire n'est rien d'autre que le produit de la polarisabilité d'une molécule par le nombre total de molécules concernées par le processus SFG. On doit donc intégrer les moments de transitions infrarouge (moment dipolaires  $\mu$ ) et Raman (polarisabilités  $\alpha$ ) comme expliqué auparavant (Figure 1.6). Dans cette formulation,  $A$  représente l'amplitude de la réponse SFG du métal,  $\Phi$  la phase de cette contribution, alors que  $a_j$ ,  $\varphi_j$ ,  $\omega_j$ ,  $\Gamma_j$  représentent l'amplitude, la phase, la fréquence de résonance et la constante d'atténuation ou d'amortissement (à savoir la demi-largeur à mi-hauteur) du mode de vibration  $j$  considéré. Dans ce dernier cas, on note qu'il s'agit d'une représentation sous forme de Lorentzienne complexe. Le nombre de vibrations ( $n$ ) considérées dans ce modèle varie en général de 1 à 5 en fonction de la gamme spectrale restreinte infrarouge étudiée : typiquement entre 2,5 et 8  $\mu\text{m}$ , autour de 10  $\mu\text{m}$  et plus rarement au-delà pour cause d'accessibilité à des sources infrarouges de puissance suffisante, à l'exception de celles fournies par des LEL comme CLIO et exploitées avec succès à 20  $\mu\text{m}$ . Un exemple sera développé en section 3.2 dans le cas de l'interface CO|Pt(110).

A ce stade, on a introduit une notion particulière qui est le concept de « phase ». Cette grandeur spécifique aux spectroscopies nonlinéaires de type SFG/DFG traduit (ou masque, c'est selon) des réalités et difficultés physiques plus ou moins complexes. Elle est d'abord une conséquence du fait que, d'un point de vue ondulatoire, le processus SFG dans la matière est le résultat de l'interférence entre deux ondes électromagnétiques au même point de l'échantillon sondé de telle sorte que ce dernier peut émettre une troisième onde en réflexion (et même en transmission). Cette onde est caractérisée par une direction et une énergie connues *a priori* de part la synchronisation spatiale et temporelle des faisceaux IR et visible incidents sur le même point de l'échantillon sondé (Figure 1.3). Cela implique également un degré de cohérence pour la spectroscopie SFG/DFG. En effet, les molécules étant éclairées par des faisceaux ayant les caractéristiques de cohérence spatiale et temporelle des lasers, elles émettent toutes, pour une énergie donnée, des photons SFG identiques qui s'additionnent de façon cohérente. Il s'agit donc d'une traduction du degré d'organisation des molécules adsorbées à l'interface car la phase contient toute l'informa-

tion sur les composantes géométriques des  $\mu$  et  $\alpha$  des modes de vibration moléculaires. Cette organisation est quantifiée par rapport à la surface sur laquelle les molécules sont adsorbées, c'est pourquoi on évalue le terme de déphasage pour interpréter les courbes SFG. Il s'agit donc d'une information géométrique relative au plan (XY) du substrat. Dans le cas d'une combinaison de polarisation ppp, on sonde donc principalement les composantes perpendiculaires à la surface du métal, dans la direction Z. C'est pourquoi on utilise la spectroscopie SFG pour tenter de mesurer l'orientation des molécules à la surface des matériaux sur lesquels elles sont fixées [1, 2, 8, 16, 26]. De plus, le DDT ne présente aucune activité électronique dans la gamme spectrale visible, et son activité IR n'a pas de raison de varier lorsqu'on change la longueur d'onde visible lors de la mesure des spectres SFG. Ce qui se traduit physiquement et mathématiquement par poser  $\varphi_j = 0$ . On peut alors ajuster mathématiquement les 12 courbes des figures 1.11 et 1.12 pour obtenir l'évolution des paramètres liés aux métaux, à savoir  $A$  et  $|\Phi - \varphi_j|$ , en fonction de la longueur d'onde SFG comme dessiné à la figure 1.13. J'insiste sur le fait que c'est

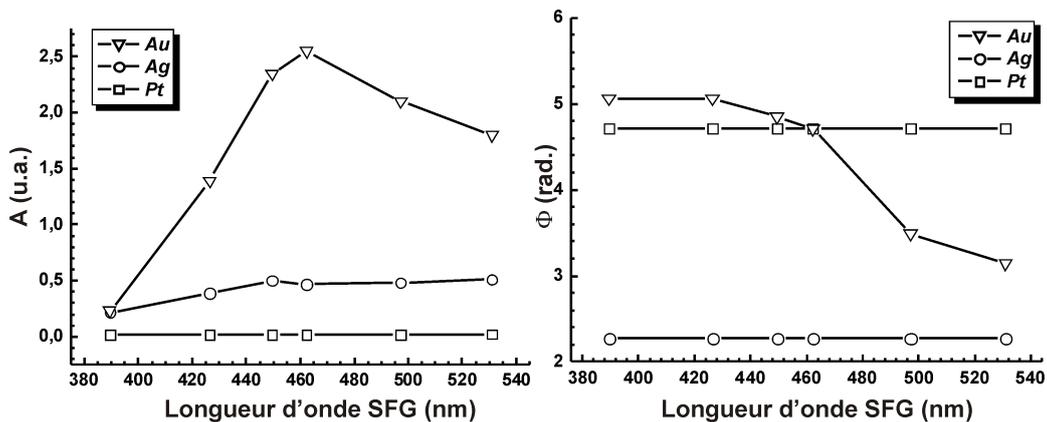


FIGURE 1.13 – Evolution des paramètres d'amplitude  $A$  et de phase  $\Phi$  du platine, de l'argent et de l'or en fonction de la longueur d'onde SFG. Note : il y a plus de points expérimentaux (6) que de courbes SFG présentées pour chaque substrat (4) dans les figures 1.11 et 1.12

bien en fonction de la longueur d'onde SFG émise et non pas en fonction de la longueur d'onde visible incidente que l'on peut interpréter nos observations. L'amplitude du signal de l'or est maximale vers 480 nm et le changement de phase se produit également dans cette zone. Cela peut se comprendre en comparant cette évolution avec le schéma du processus SFG dans le cadre des bandes d'énergie des métaux (Figure 1.12) et de leur localisation et taux de remplissage par rapport au niveau de Fermi ( $E_f$ ). En effet, dans le cas de l'or, c'est bien le signal SFG qui est résonant avec la transition électronique inter-bande principale s-d (électrons liés du métal) localisée vers 480 nm (dans le bleu). Cela explique également pourquoi le signal SFG n'évolue pas significativement pour l'argent

et le platine. On notera cependant que le déphasage n'est pas le même entre le platine (vibrations=pics) et l'argent (vibrations=creux). La première conclusion importante à ce stade est que la spectroscopie 2C-SFG est capable de distinguer la nature du métal (et de façon plus générale le substrat) sur lequel les molécules sont adsorbées rien qu'en changeant la longueur d'onde visible incidente. En effet, le substrat fait partie intégrante de l'interface et contribue à la réponse SFG de cette dernière de façon plus ou moins significative en fonction de la nature de ses propriétés électroniques exaltées ou non. La deuxième conclusion importante est que la SFG nous donne une indication forte du degré d'organisation des molécules constituant les SAMs (Self-Assembled Monolayers : monocouches auto-assemblées) sur le substrat. En effet, bien que le protocole de préparation chimique soit le même sur le platine, l'argent et l'or, on voit systématiquement 5 modes de vibration pour le platine (configuration avec défauts gauches) et seulement 3 pour l'argent et l'or (configuration all-trans). Cela est simplement dû au fait que les couches formées sur l'or et l'argent sont compactes de telle sorte que les chaînes alcanes ( $\text{CH}_2$ ) forment un ensemble complètement symétrique (inactif en SFG), ce qui n'est pas le cas sur le platine où le désordre est plus important ou aléatoire, ce qui brise la centrosymétrie de l'ensemble (actif en SFG) comme illustré à la Figure 1.14.

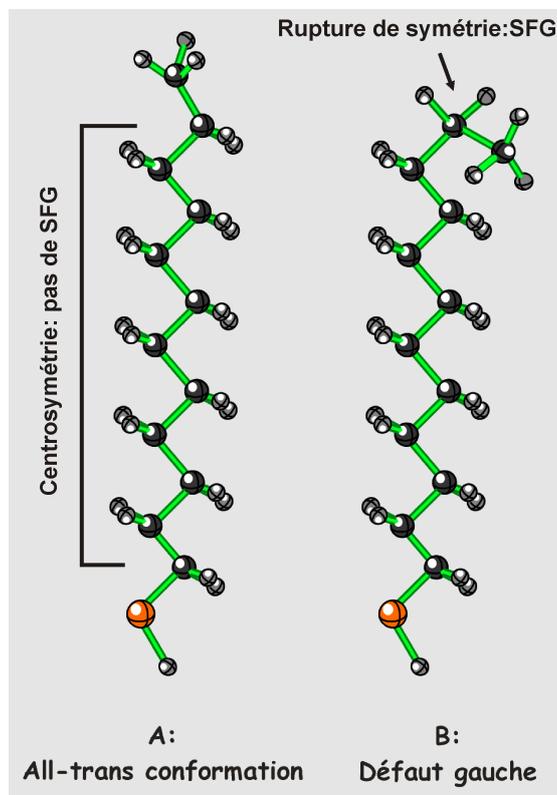


FIGURE 1.14 – Représentation du dodécane-thiol dans sa conformation ordonnée (all-trans) lorsqu'il est fixé sur de l'or et de l'argent (A) ; dans sa conformation avec défauts gauches sur platine (B)

Cette désorganisation est probablement liée au fait que la reconstruction du Pt(111) par notre méthode n'était pas des plus efficace et laissait beaucoup plus de défauts structuraux que pour l'or et l'argent. On constate donc que la SFG est très sensible à la reconstruction atomique de la surface. C'est notamment démontré de façon quantitative dans le cadre de la spectroscopie SFG appliquée à l'électrochimie interfaciale sur des surfaces d'orientation variées d'or, d'argent et de platine dans les thèses de F. Vidal [10], A. Le Rille [27] et O. Pluchery [28]. J'ai tiré plusieurs publications de ce type d'analyses sur surfaces métalliques [12, 21, 24, 25]. Celle qui a servi de support à la discussion est reprise dans son intégralité en annexe B à la page 117 [25].

# Chapitre 2

## Poursuites

### 2.1 Spectroscopie 2C-SFG des molécules

#### 2.1.1 Double résonance SFG moléculaire

Durant ma thèse, après une période de mise au point des OPOs IR et visibles pour développer une nouvelle spectroscopie 2C-SFG, j'ai principalement analysé et détaillé l'origine des modifications des spectres SFG de SAMs sur des substrats métalliques à travers les propriétés électroniques du substrat telles que les transitions interbandes. On a vu que ces modifications s'expliquaient par des formules mathématiques simples de description de l'intensité SFG à travers  $\chi_{\text{interface}}^{(2)}$ . Les variations de phase observées s'expliquent de façon générale par le développement suivant en utilisant l'équation (1.1) avec  $n = 1$  pour ne considérer qu'une seule vibration :

$$\begin{aligned} \left\| \chi_{\text{interface}}^{(2)} \right\|^2 &= \left\| \chi_{\text{sub}}^{(2)} + \chi_{\text{ads}}^{(2)} \right\|^2 \\ &= \left\| \chi_{\text{sub}}^{(2)} \right\|^2 + \left\| \chi_{\text{ads}}^{(2)} \right\|^2 + 2 \left\| \chi_{\text{sub}}^{(2)} \right\| \left\| \chi_{\text{ads}}^{(2)} \right\| \cos \left( \arg \chi_{\text{ads}}^{(2)} - \arg \chi_{\text{sub}}^{(2)} \right) \\ &= A^2 + \frac{a_j^2}{(\omega_{\text{ir}} - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} + \frac{2 A a_j}{\sqrt{(\omega_{\text{ir}} - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}} C_j \end{aligned} \quad (2.1)$$

avec le facteur

$$C_j = \cos \left( \varphi_j - \Phi - 2 \arctan \frac{\Gamma_j}{\omega_{\text{ir}} - \omega_j + \sqrt{(\omega_{\text{ir}} - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}} \right)$$

de telle sorte que  $C_j$  va moduler la forme des vibrations moléculaires SFG dans l'équation (2.1) de la façon suivante :

si  $\begin{cases} C_j & \text{est positif, les interférences entre substrat et adsorbat sont constructives} \\ C_j & \text{est négatif, les interférences entre substrat et adsorbat sont destructives} \end{cases}$

Bien que cette approche qualitative explique simplement mais rigoureusement ce qu'on observe visuellement et physiquement sur les spectres SFG bruts, elle n'est pas suffisante pour une modélisation quantitative de la réponse SFG. Il faudrait en effet y intégrer d'autres facteurs (réponse expérimentale des détecteurs et du monochromateur, réflectivité optique de l'interface à travers le calcul des facteurs de Fresnel associés). Un calcul quantitatif de l'intensité SFG sera abordé dans la section 3.1.4 sur les nanoparticules d'or. L'exaltation de transitions interbandes ne constitue pas au sens strict un phénomène de double résonance SFG (DRSFG). Par définition, le processus DRSFG réside principalement dans sa capacité à exalter la réponse vibrationnelle d'une monocouche (bio)moléculaire adsorbée sous forme de films structurés sur n'importe quel type de substrat. Le but premier est évidemment dans un premier temps d'améliorer de façon conséquente la sensibilité de la technique. L'objectif est de gagner en théorie plusieurs ordres de grandeurs dans l'intensité de la réponse optique SFG des échantillons analysés. En pratique, on peut gagner jusqu'à 3 ordres de grandeur lorsqu'on est dans le cas du couplage le plus favorable entre propriétés vibrationnelles et électroniques de l'objet étudié. Le second objectif est d'analyser l'évolution des propriétés électroniques lors du dépôt de molécules sur un substrat, c'est-à-dire de vérifier si on dénature ou pas les propriétés physico-chimiques de l'objet, ou encore si on peut en tirer profit pour, par exemple, contrôler un transfert de charge à l'interface (applications photovoltaïques, photocatalyse), pour l'activation fine d'un marqueur fluorescent. J'ai commencé à aborder la problématique DRSFG vers la fin de ma thèse et en post-doctorat, notamment sur les porphyrines [12, 29, 30, 31] et le C<sub>60</sub> [11, 12] comme résumé aux figures 2.1 et 2.2.

### 2.1.2 L'interface porphyrine|platine

Dans le premier cas, avec ces molécules de chimiste, j'ai pu mettre en évidence un processus DRSFG de type **HOMO-LUMO** (Highest Occupied Molecular Orbital-Lowest Unoccupied Molecular Orbital) par **couplage des modes de vibrations d'élongation CH des groupements vinyl avec leur bande électronique spécifique dite « Soret » ou B située à 430 nm** (400 nm en milieu liquide). Celle-ci provient d'une transition électronique particulière  $\pi - \pi^*$  de type  $S_0 \rightarrow S_2$  [32]. Ceci a été réalisé après dépôt d'un film sur une surface de Pt(111). En effet, nous avons vu que le Pt(111) était insensible aux variations des longueurs d'onde visible dans la section 1.3.1, de telle sorte que, par ce choix de substrat neutre, seules les propriétés électroniques des porphyrines ainsi que leur modification par adsorption sur le platine (séparation de la bande Soret en 2 composantes à

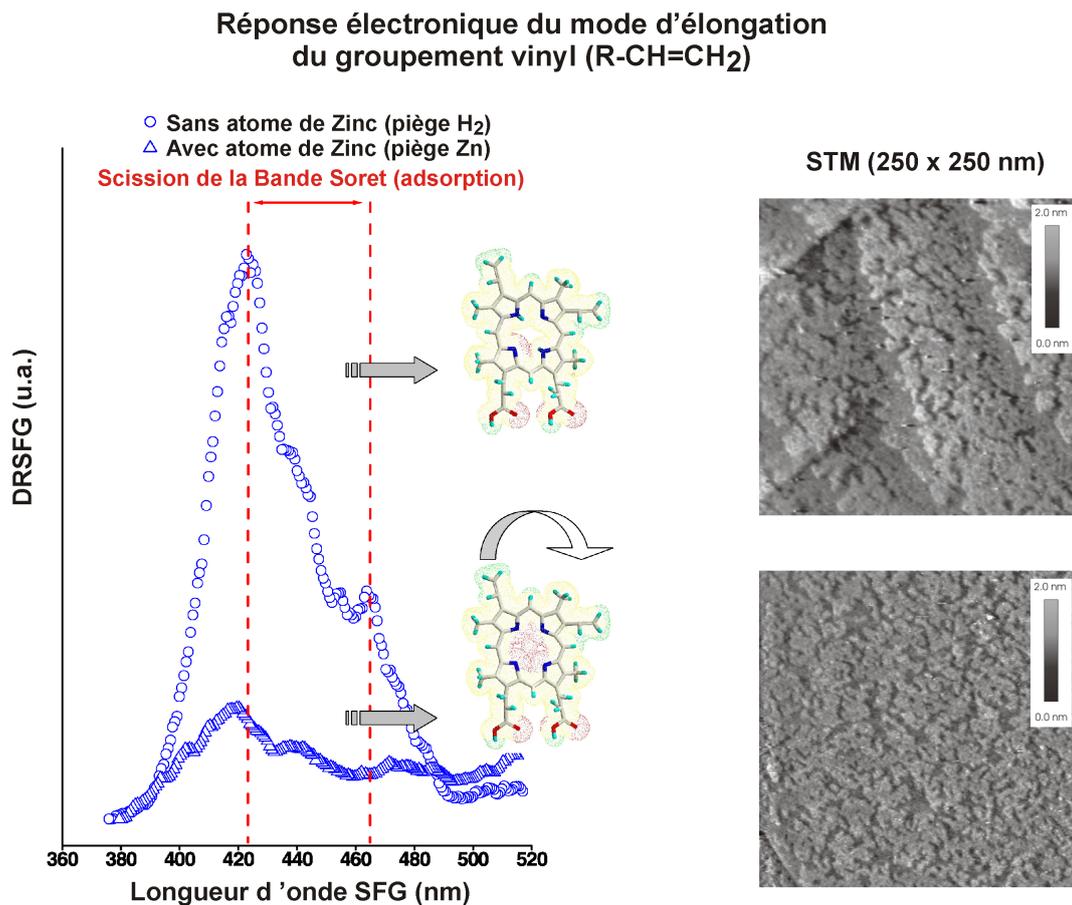


FIGURE 2.1 – Spectre 2C-SFG de monocouches de protoporphyrines (PPIX et ZnPPIX) adsorbé sur Pt(111), mesuré à longueur d'onde visible incidente variable ; Images STM des échantillons précités. D'après la référence [31].

422 nm et 465 nm par interaction excitonique) ont été mises en évidence par spectroscopie 2C-SFG. Cela a permis aussi de déterminer, en combinaison à l'imagerie STM, que la présence d'un atome de Zn dans la cage de la porphyrine modifiait leur organisation à la surface : les cages s'orientent parallèlement (c'est-à-dire dans le plan) à la surface du platine.

### 2.1.3 L'interface carbone 60|argent

Dans le second cas, avec ces molécules de physicien, j'ai pu contribuer à mettre en évidence un processus DRSFG de type **HOMO-LUMO** par **couplage vibronique de type électron-phonon du mode de vibration Raman  $A_g(2)$  à la LUMO** (à savoir l'orbitale  $t_{1u}$ ), ce qui augmente de façon importante son activité IR à cause d'un processus assez complexe de transfert dynamique de charge entre les molécules de  $C_{60}$  et le substrat d'Ag(111) [33]. Ceci est rendu possible par le fait que, lors de l'adsorption, ses orbitales électroniques s'hybrident avec celles de l'argent, ce qui induit un transfert de charge du métal vers le fullerène et un remplissage partielle de la LUMO, sans quoi la molécule serait

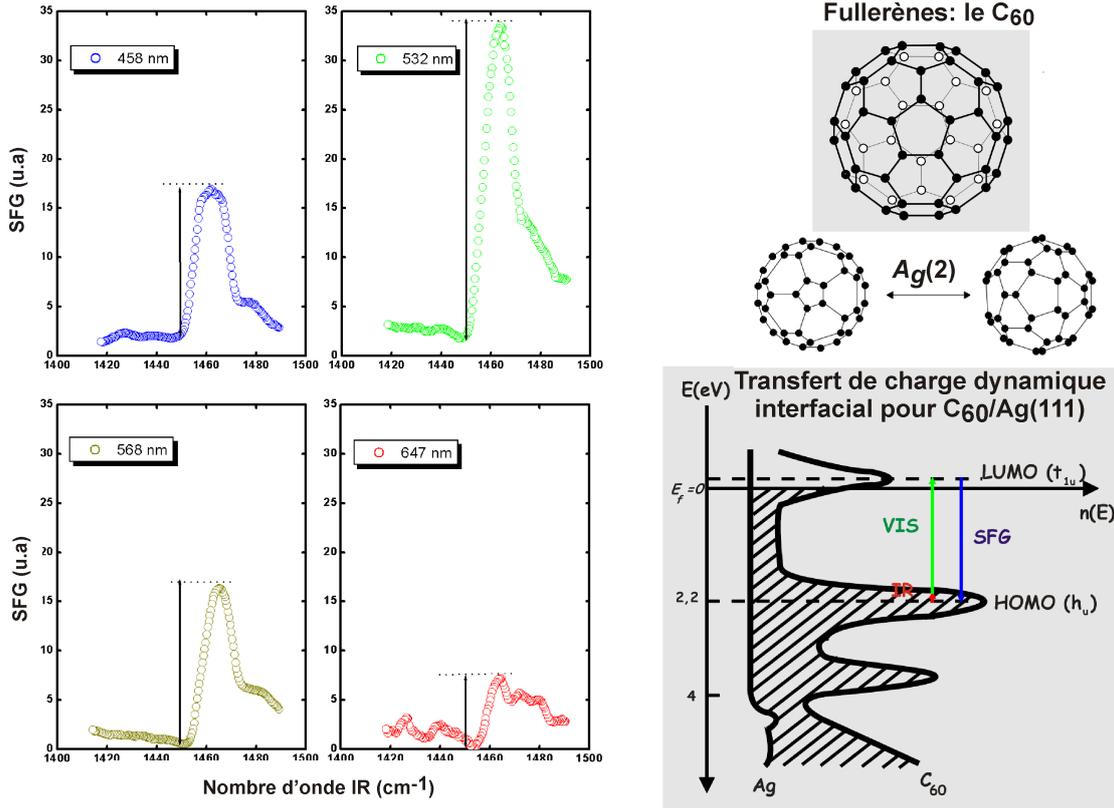


FIGURE 2.2 – Spectres 2C-SFG d’une monocouche de C<sub>60</sub> adsorbé sur Ag(111); Illustration du mode de vibration A<sub>g</sub>(2); Interprétation du couplage électrons-phonons. D’après la référence [11].

inactive en SFG car les modes de vibration de type A<sub>g</sub> n’ont pas d’activité IR à l’état libre. Le processus DRSFG est le plus efficace dans la zone de transition HOMO-LUMO située vers 494 nm comme confirmé par sa présence dans les mesures EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) complémentaires, ainsi que par la présence du mode de vibration A<sub>g</sub>(2) en HREELS (High Resolution EELS) alors que cette technique respecte en principe les règles de sélection IR et ne devrait pas mettre ce mode de vibration en évidence.

Dans les deux cas (porphyrines, C<sub>60</sub>), c’est toujours à la longueur d’onde SFG émise (comme dans le cas des métaux comme l’or mais pour des raisons physiques différentes) que se produit le maximum d’amplification du signal SFG, ce qui correspond bien à la nature du processus DRSFG comme je vais l’expliquer et le détailler maintenant dans un troisième cas : celui d’une protéine [34].

### 2.1.4 L’interface protéine fluorescente verte|platine

L’utilisation de matériaux à caractère biologique dans le cadre des spectroscopies optiques non linéaires n’est a priori pas évidente car, comme indiqué auparavant, l’utilisation de laser à forte puissance en mode pulsé est susceptible de les détruire rapidement. Néan-

moins, c'est possible pour autant que l'on prenne des précautions sur la quantité d'énergie envoyée sur les échantillons étudiés : filtrage des puissances incidentes IR et visible. L'intérêt ici est de vérifier si les protéines en solution conservent leurs propriétés lorsqu'on les fixe sur un substrat donné afin de créer des biopuces (c'est-à-dire des damiers de protéines) efficaces pour diverses applications : biosenseurs, matériaux biocompatibles tels que les implants médicaux, reconnaissance biomoléculaire, réactions sélectives d'antigènes vis-à-vis d'anticorps spécifiques,... Pour atteindre cet objectif, il faut contrôler la qualité du processus d'adsorption de ces objets sur une surface (métallique dans le cas présent) afin de déterminer si les propriétés électroniques (fluorescence, absorption) sont conservées ou modifiées. Bien que les techniques plus classiques type SPR (résonance plasmon de surface) ou microscopie à fluorescence nous renseignent sur les taux de recouvrement moléculaire de la surface et que des techniques d'imagerie type AFM donnent déjà une bonne idée du degré d'organisation à la surface et du remplissage de cette dernière, il reste toujours à ce jour délicat d'accéder à leurs propriétés vibrationnelles et électroniques dans ces conditions limites. La spectroscopie PM-IRRAS permet maintenant d'avoir accès à l'information vibrationnelle de ces interfaces [35] et constitue un excellent complément au SPR pour avoir une image de l'efficacité des biopuces ainsi formées. Bien que complémentaires, ces techniques ne permettent pas l'étude directe du couplage vibronique dans les biomatériaux. Par essence et vu tout ce qui a déjà été présenté jusqu'ici, une technique comme la spectroscopie 2C-SFG permet de sonder ce type de propriétés via la mise en évidence du processus DRSFG [36, 37].

On utilise le marqueur biologique modèle qu'est la GFP (pour Green Fluorescent Protein : O. Shimomura, M. Chalfie et R. Y. Tsien ont reçu le Prix Nobel de Chimie en 2008 « pour la découverte et développement de la protéine fluorescente verte, GFP »), présente à l'état natif dans les méduses ce qui leur donne leur couleur fluorescente comme illustré à la figure 2.3. En modifiant cette GFP par génie génétique, on augmente son rendement de fluorescence ( $\times 35$  par rapport à l'état "sauvage" (wt-GFP) pour une excitation à 488 nm) et on peut la fixer sur une surface de platine via une fonction cystéine (Cys48) : il s'agit de notre cristal habituel de Pt(111), inerte au niveau des propriétés électroniques comme montré pour les porphyrines, et qui, de plus, permet une bonne dissipation thermique de l'énergie apportée par les OPOs IR et visible sur l'échantillon. La GFP et ses dérivées sont très stables à la température, aux variations de pH et à l'intensité lumineuse reçue [38], ce qui en fait une bonne candidate pour l'optique nonlinéaire. Les études en spectroscopie Raman résonant en solution ont montré que l'intensité de certains modes de vibration dépendaient de la longueur d'onde lumineuse excitatrice, c'est pourquoi il est intéressant d'effectuer des mesures 2C-SFG à l'interface GFPmut2|Pt(111) afin de voir si les propriétés optiques sont conservées et les mécanismes de couplage observés en Raman résonant sont toujours présents. Les propriétés optiques proviennent de transitions électroniques de type  $\pi - \pi^*$  dans le chromophore (ou fluorophore) comme on peut l'observer, en so-

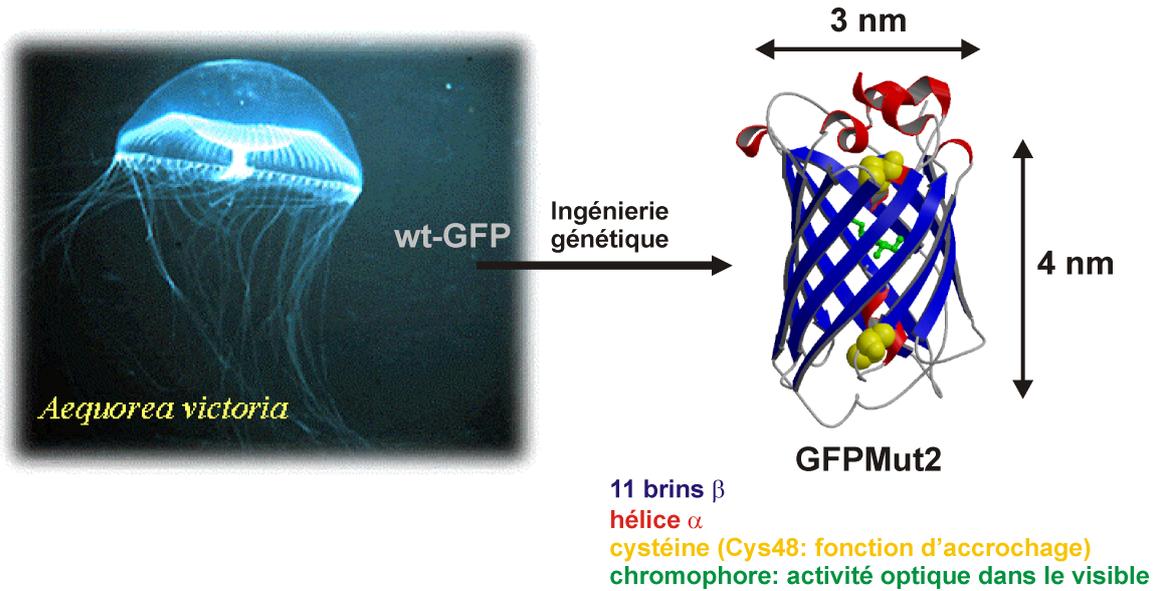


FIGURE 2.3 – Méduse du Pacifique et schéma de la protéine mutante GFPmut2 obtenue à partir de la wt-GFP

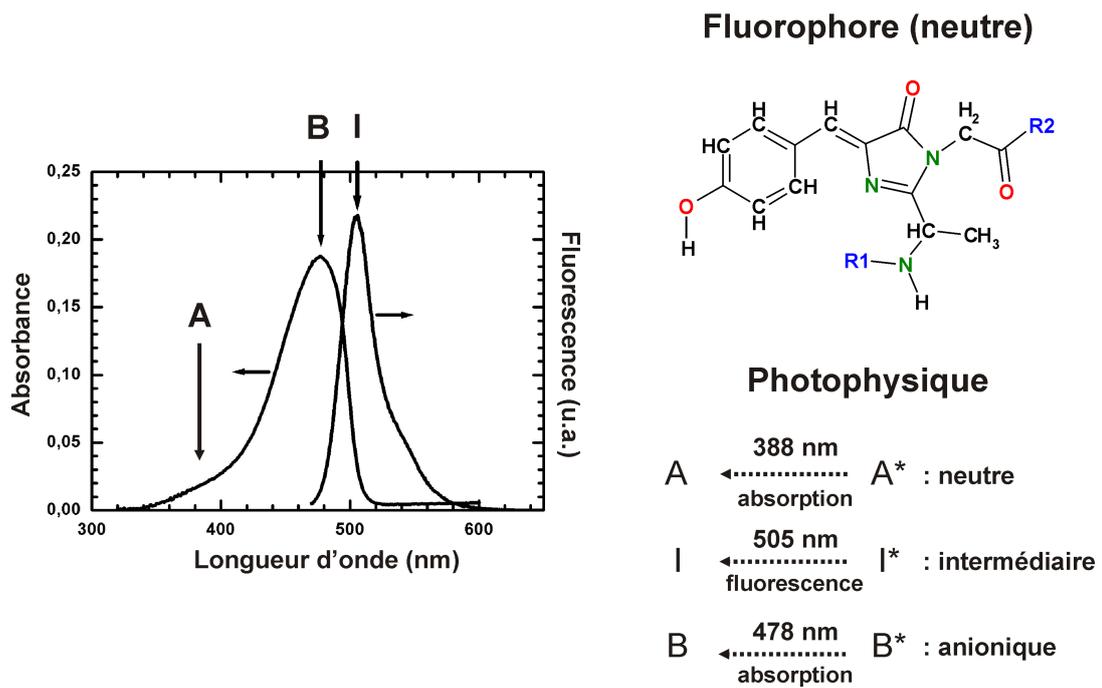


FIGURE 2.4 – Propriétés photophysiques du fluorophore de la GFPmut2 : spectres d'absorbance et de fluorescence et interprétation

lution, sur la figure 2.4 : une bande d'absorption principale située à 478 nm, une bande d'absorption secondaire située à 388 nm et une bande de fluorescence située à 505 nm. Les propriétés photophysiques de la protéine expliquent la présence de ces bandes. Comme résumé sur cette figure, elles proviennent de la photoconversion nécessaire au passage de l'état neutre (A) à l'état anionique (B) du fluorophore de la GFPmut2, par transfert de

proton, en passant obligatoirement par l'état excité ( $I^*$ ) d'un état intermédiaire (I) entre A et B.

Après formation de la monocouche auto-assemblée de GFPmut2 sur Pt(111) par immersion de ce dernier dans une solution micromolaire de la protéine ( $70\mu\text{M}$  dans une solution tampon Tris-HCl de 20mM, pH 8.0, 250ml de NaCl) pendant 18h, on effectue la mesure par spectroscopie 2C-SFG comme sur la figure 2.5(A-B) en configuration géométrique contre-propagative [19] afin de bien séparer le faisceau SFG du faisceau visible réfléchi. En effet, comme il s'agit de faire varier la longueur d'onde visible de façon continue pendant la mesure, le filtrage de la diffusion de ce dernier (environ  $10^6\times$  plus intense que le faisceau SFG) devient critique. Il suffit donc d'utiliser cette géométrie d'attaque de l'échantillon (différente de la géométrie co-propagative standard de la figure 1.3) pour que cela fonctionne correctement. Notons que cette géométrie contre-propagative a également été utilisée pour obtenir les deux courbes SFG de la figure 2.1 des porphyrines adsorbées sur Pt(111). Dans le cas des GFPmut2, on observe une coïncidence excellente entre les positions des pics d'absorption principale et de fluorescence tant en solution (478 nm et 505 nm) que pour la monocouche (467 nm et 508 nm), pour autant qu'on ait choisi une fréquence IR incidente particulière, à savoir celle d'un mode de vibration du fluorophore. Le léger décalage peut s'expliquer par les environnements différents. Le premier résultat

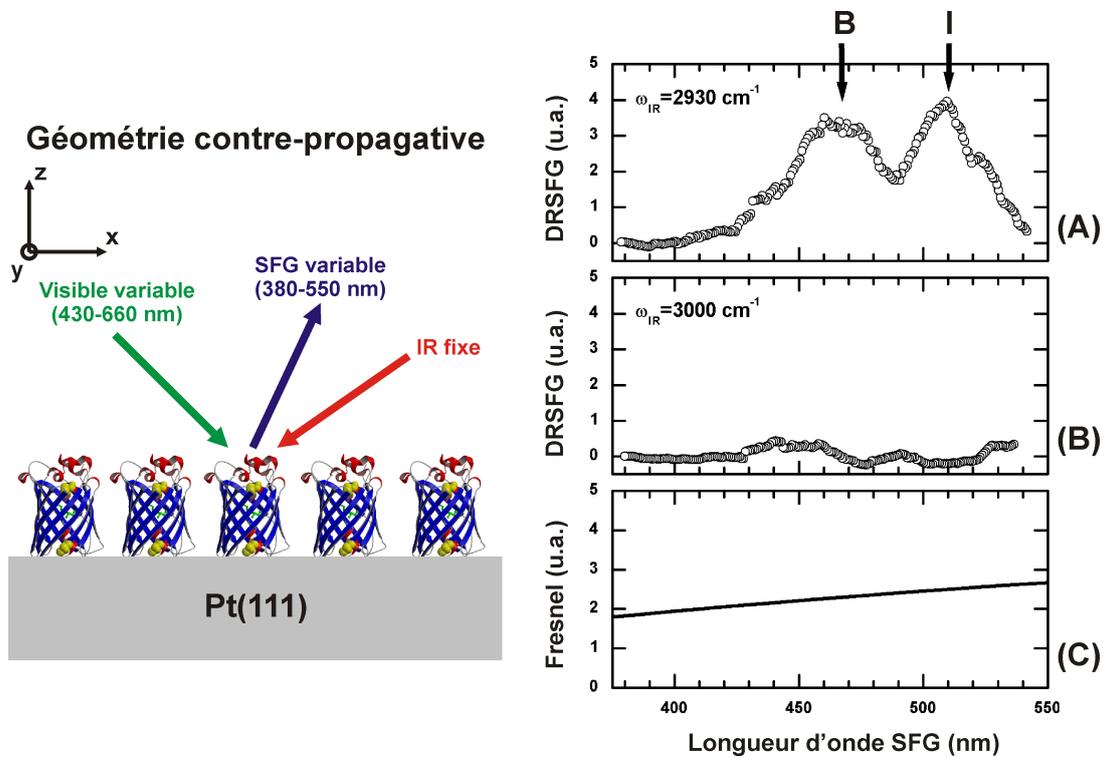


FIGURE 2.5 – Montage contre-propagatif SFG à l'interface GFPmut2|Pt(111) ; Spectres 2C-SFG pour 2 longueur d'onde IR différentes et évolution des facteurs de Fresnel de l'interface

majeur est donc que notre "biopuce" ainsi formée conserve ses propriétés optiques après adsorption sur le métal. De plus, dans notre cas, le mode de vibration concerné est un des modes d'élongation des groupements  $\text{CH}_3$  (voir la position du groupement sur le schéma de la molécule à la figure 2.4). Plus précisément, il s'agit de la résonance de Fermi de ce dernier vers  $\omega_{\text{IR}}=2930 \text{ cm}^{-1}$ . En effet, on n'observe pas de réponse SFG pour  $\omega_{\text{IR}}=3000 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire hors zone des modes de vibrations du chromophore. Nous sommes donc en présence d'un processus DRSFG à expliquer, puisque, une fois encore, c'est quand la longueur d'onde SFG est en accord avec le maximum des transitions optiques que l'on observe une amplification de la réponse nonlinéaire. Pour cela, je développe l'équation classique de l'intensité SFG ( $I_{\text{SFG}}$ ) établie par Shen [26] pour les interfaces :

$$I_{\text{SFG}} = \frac{8\pi^3\omega_{\text{SFG}}^2 \sec^2 \theta_{\text{SFG}}}{c^3 n_1(\omega_{\text{SFG}}) n_1(\omega_{\text{IR}}) n_1(\omega_{\text{VIS}})} \left\| \chi_{\text{interface}}^{(2)} \right\|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{VIS}} \quad (2.2)$$

$$I_{\text{SFG}} = \frac{8\pi^3\omega_{\text{SFG}}^2 \sec^2 \theta_{\text{SFG}}}{c^3 n_1(\omega_{\text{SFG}}) n_1(\omega_{\text{IR}}) n_1(\omega_{\text{VIS}})} \left\| \chi_{\text{eff}}^{(2)} \right\|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{VIS}} \quad (2.3)$$

où  $\chi_{\text{interface}}^{(2)}$  tient compte maintenant de la réflectivité de l'échantillon, c'est-à-dire des facteurs de Fresnel comme annoncé auparavant. On l'appellera dorénavant la susceptibilité effective d'ordre 2 de l'interface  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ . On notera également la dépendance linéaire en intensités IR ( $I_{\text{IR}}$ ) et visible ( $I_{\text{VIS}}$ ). Un autre point important est l'évolution de  $\omega_{\text{SFG}}^2$  dont la valeur dépend des fréquences IR et visibles incidentes. Vu les règles de conservation de l'énergie et de l'impulsion dans le processus SFG/DFG (figure 1.3), les variations de ce terme sont négligeables quand c'est l'IR qui varie en longueur d'onde. Quand c'est la longueur d'onde visible qui varie, ce terme n'est plus négligeable si on veut décrire quantitativement les résultats obtenus en spectroscopie 2C-SFG. Sa contribution est environ trois fois plus importante à 420 nm qu'à 720 nm de longueur d'onde visible incidente. Néanmoins, son évolution ne permet pas d'expliquer les résonances observées dans les figures 1.13, 2.1, 2.2 et 2.5. Son seul effet est d'augmenter la réponse SFG absolue dans le bleu par rapport au rouge avant normalisation. Le facteur  $8\pi^3/c^3$  est constant avec  $c$  la vitesse de la lumière. Les indices optiques  $n_1(\omega)$  sont posés à une valeur égale à 1 car les faisceaux incidents IR/visible et d'émission SFG se propagent dans l'air ambiant. Comme nous travaillons en configuration de polarisation ppp sur une surface plane métallique isotrope pour les 3 faisceaux comme indiqué en début du manuscrit, il ne reste plus que deux composantes (sur les quatre) de la susceptibilité nonlinéaire d'ordre 2 à considérer. En effet, les contributions où la composante IR est parallèle à la surface (direction X et Y) sont nulles à cause des règles de sélection dipolaire sur les métaux :

$$\begin{aligned} \chi_{xxx}^{(2)} &= \chi_{yzy}^{(2)} = 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} &= \chi_{zyy}^{(2)} = 0 \end{aligned}$$

Cela implique dans ce cas-ci que  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  défini par :

$$\begin{aligned}\chi_{\text{eff}}^{(2)} = & -F_x(\omega_{\text{SFG}})F_x(\omega_{\text{VIS}})F_z(\omega_{\text{IR}}) \cos \theta_{\text{SFG}} \cos \theta_{\text{VIS}} \sin \theta_{\text{IR}} \chi_{xxz}^{(2)} \\ & -F_x(\omega_{\text{SFG}})F_z(\omega_{\text{VIS}})F_x(\omega_{\text{IR}}) \cos \theta_{\text{SFG}} \sin \theta_{\text{VIS}} \cos \theta_{\text{IR}} \chi_{xzx}^{(2)} \\ & +F_z(\omega_{\text{SFG}})F_x(\omega_{\text{VIS}})F_x(\omega_{\text{IR}}) \sin \theta_{\text{SFG}} \cos \theta_{\text{VIS}} \cos \theta_{\text{IR}} \chi_{zxx}^{(2)} \\ & +F_z(\omega_{\text{SFG}})F_z(\omega_{\text{VIS}})F_z(\omega_{\text{IR}}) \sin \theta_{\text{SFG}} \sin \theta_{\text{VIS}} \sin \theta_{\text{IR}} \chi_{zzz}^{(2)}\end{aligned}\quad (2.4)$$

peut se simplifier en :

$$\begin{aligned}\chi_{\text{eff}}^{(2)} = & F_z(\omega_{\text{SFG}})F_x(\omega_{\text{VIS}})F_x(\omega_{\text{IR}}) \sin \theta_{\text{SFG}} \cos \theta_{\text{VIS}} \cos \theta_{\text{IR}} \chi_{zxx}^{(2)} \\ & +F_z(\omega_{\text{SFG}})F_z(\omega_{\text{VIS}})F_z(\omega_{\text{IR}}) \sin \theta_{\text{SFG}} \sin \theta_{\text{VIS}} \sin \theta_{\text{IR}} \chi_{zzz}^{(2)}\end{aligned}\quad (2.5)$$

En notations raccourcies en tenant compte des projections angulaires, l'expression (2.4) devient :

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = -F_{xxz} \chi_{xxz}^{(2)} - F_{xzx} \chi_{xzx}^{(2)} + F_{zxx} \chi_{zxx}^{(2)} + F_{zzz} \chi_{zzz}^{(2)}\quad (2.6)$$

tandis que l'expression (2.5) devient :

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = -F_{xxz} \chi_{xxz}^{(2)} + F_{zzz} \chi_{zzz}^{(2)}\quad (2.7)$$

Dans les expressions (2.4) et (2.5), il reste à définir la contribution explicite des facteurs de Fresnel. Leur expression générale a la forme suivante :

$$\begin{aligned}F_x(\omega) &= \frac{2n_1(\omega) \cos \theta_2}{n_1(\omega) \cos \theta_2 + n_2(\omega) \cos \theta_1} \\ F_y(\omega) &= \frac{2n_1(\omega) \cos \theta_1}{n_1(\omega) \cos \theta_1 + n_2(\omega) \cos \theta_2} \\ F_z(\omega) &= \frac{2n_2(\omega) \cos \theta_1}{n_1(\omega) \cos \theta_2 + n_2(\omega) \cos \theta_1} \left( \frac{n_1(\omega)}{n^*(\omega)} \right)^2\end{aligned}\quad (2.8)$$

où  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont les angles d'incidence du faisceau à la fréquence  $\omega$  sachant que la relation de Snell-Descartes pour la réfraction est vérifiée :  $n_1(\omega) \sin \theta_1 = n_2(\omega) \sin \theta_2$ . Les facteurs de Fresnel  $F$  doivent être calculés pour chaque fréquence optique contribuant au processus SFG, c'est-à-dire pour  $\omega = \omega_{\text{IR}}, \omega_{\text{VIS}}, \omega_{\text{SFG}}$ . Dans notre cas particulier où  $n_2$  est l'indice optique du platine et  $n^*$  celui de la monocouche de GFP, on constate sur la figure 2.5(C) que l'évolution des facteurs de Fresnel dans la zone spectrale considérée n'explique pas non plus les évolutions de la courbe 2C-SFG. En effet, on se rend compte dans l'équation (2.7) qu'il existe deux composantes (xxz et zzz) de la susceptibilité nonlinéaire lors d'une mesure en polarisation ppp. Cela implique de devoir effectuer une mesure SFG en polarisation ssp sur l'échantillon pour avoir accès à la composante xxz. On constate alors qu'on n'observe

pas de signal SFG significatif dans ces conditions : pas de résonance vibrationnelle et un petit fond constant du niveau du bruit expérimental. On en est donc réduit à une équation plus simple à manipuler :

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = F_{zzz} \chi_{zzz}^{(2)} \quad (2.9)$$

de laquelle on a pu extraire la contribution des facteurs de Fresnel en écrivant finalement alors l'équation de l'intensité SFG de la façon suivante en injectant l'expression (2.9) dans l'expression (2.3), ce qui nous donne finalement, pour l'interface GFPmut2|Pt(111) :

$$I_{\text{SFG}} = \frac{8\pi^3 \omega_{\text{SFG}}^2 \sec^2 \theta_{\text{SFG}}}{c^3 n_1(\omega_{\text{SFG}}) n_1(\omega_{\text{IR}}) n_1(\omega_{\text{VIS}})} \|F_{zzz} \chi_{zzz}^{(2)}\|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{VIS}} \quad (2.10)$$

Cette expression est simple à normaliser par les différents termes explicités jusqu'ici afin d'accéder à la composante  $\chi_{zzz}^{(2)}$  pour expliquer le couplage entre modes de vibration spécifiques de la GFP et les bandes électroniques d'absorption B et de fluorescence I du fluorophore, à la longueur d'onde SFG. Ce phénomène ne provenant pas des facteurs de Fresnel, il ne peut alors s'agir que d'un processus DRSFG, ce qui implique que  $\chi_{zzz}^{(2)}$  prendra la forme suivante dans les approximations de Born-Oppenheimer et Condon [36, 37] pour un mode de vibration couplé à un niveau électronique :

$$\begin{aligned} \chi_{zzz}^{(2)} = & -\frac{\mu_{ge}^z \mu_{eg}^z}{\hbar^2} \frac{\partial \mu_{gg}^z}{\partial Q} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_Q}} \frac{S_Q^{1/2} e^{-S_Q}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_Q + i\Gamma_Q} \\ & \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S_Q^n - n S_Q^{n-1}}{n!} \frac{1}{\omega_{\text{SFG}} - (\omega_{\text{eg}} + n\omega_Q) + i\Gamma_{\text{eg}}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

où g et e indiquent les états électroniques fondamental et excité de la GFP.  $\mu^z$ ,  $Q$ ,  $\omega_Q$ ,  $\omega_{\text{eg}}$ ,  $\Gamma_Q$  et  $\Gamma_{\text{eg}}$  sont la composante  $z$  du moment dipolaire du mode de vibration du groupement moléculaire concerné, le mode normal de vibration exprimé en coordonnées cartésiennes de masse réduite, la fréquence de résonance IR du mode de vibration  $Q$ , la fréquence de résonance de la transition électronique (B ou I), les constantes d'amortissement du mode de vibration  $Q$  et de la transition électronique (B ou I).  $S_Q$  est le facteur de Huang-Rhys<sup>1</sup>. L'expression (2.11) montre clairement que le processus DRSFG ne peut se produire que pour  $\omega_{\text{IR}} = \omega_Q$  et pour les fréquences SFG égales à celles des transitions vibroniques permises ( $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{eg}} + n\omega_Q$ ) comme schématisé à la figure 2.6.

L'équation 2.11 et la figure 2.6 permettent de bien comprendre ce qui se passe. Pour  $\omega_{\text{IR}} = 2930 \text{ cm}^{-1}$ , on est résonant avec le mode de vibration IR d'un groupement méthyl. L'écart entre les 2 pics des transitions électroniques (467 et 508 nm) vaut, en nombre d'onde ( $\Delta \text{cm}^{-1} = 10000 / \Delta \mu\text{m}$ ),  $21413 - 19685 \text{ cm}^{-1} = 1728 \text{ cm}^{-1}$  : cela ne correspond

---

1. constante de couplage :  $S_Q = \omega_Q d_Q^2 / 2\hbar$  où  $d_Q$  est une quantité représentant le décalage de position des noyaux atomiques entre les états électroniques fondamental et excité (figure 2.6)

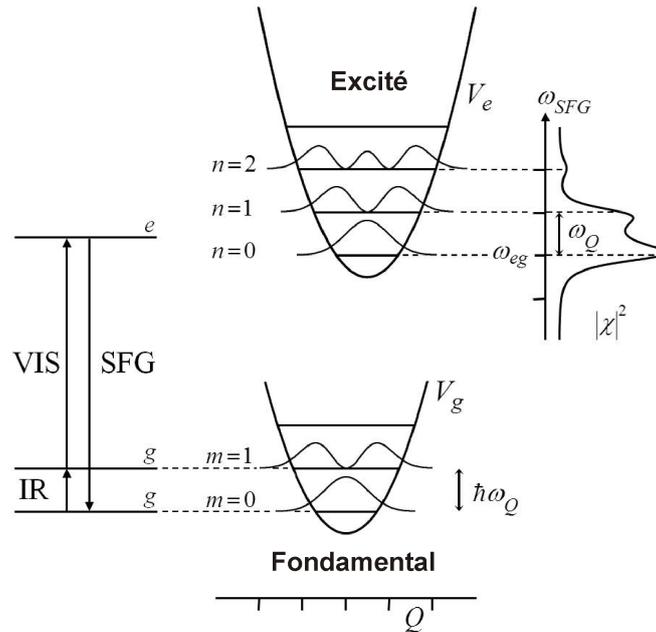


FIGURE 2.6 – Diagramme d'énergie d'un processus DRSFG.  $V_g$  et  $V_e$  sont les potentiels harmoniques de vibration pour les états électroniques fondamental et excité. Le signal SFG n'est amplifié que si la fréquence SFG est égale à celle d'une transition vibronique permise

pas à un de nos modes de vibration dans la zone spectrale IR sondée [2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ ], ce qui signifie que les deux transitions électroniques ne proviennent pas de la même transition vibronique couplée via la relation  $\omega_{\text{SFG}} = (19685 + n 2930) \text{cm}^{-1}$  où  $n=1, 2, \dots$  dans l'expression (2.11). C'est ce qui permet de conclure que l'origine des deux transitions vibroniques est différente (d'autant plus que leur temps de vie est court :  $< 1\text{ps}$ ) et qu'elles correspondent bien aux niveaux d'absorption B et de fluorescence I de la GFPmut2 comme affirmé jusqu'ici. De plus, l'origine des modes de vibrations IR (il y en a en fait 5 pour lesquels ce processus est observé comme indiqué dans la table 2.1 ci-dessous) est directement liée au fluorophore. En effet, le processus DRSFG ne se produit que lorsqu'on est couplé aux deux bandes optiques caractéristiques de cet ensemble moléculaire de la figure 2.4. De plus, la position et l'intensité SFG de ces 5 modes de vibration est la même que l'on soit

	CH <sub>3</sub> -SS	CH <sub>3</sub> -FR	CH <sub>3</sub> -AS	CH <sub>2</sub> -SS	CH <sub>2</sub> -AS
$\omega_Q$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2878	2930	2970	2855	2907

TABLE 2.1 – Fréquences caractéristiques IR des modes d'élongation des groupements méthyls et méthylènes de la GFPmut2 dans la zone spectrale [2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ ]; SS : symmetric stretch (élongation symétrique), FR : Fermi resonance (résonance de Fermi), AS : asymmetric stretch (élongation asymétrique)

couplé à la bande B ou la bande I, ce qui est un argument fort en faveur d'une conformation géométrique identique dans les 2 états électroniques. La spectroscopie 2C-SFG a donc permis de mettre en évidence la conservation des propriétés optiques des protéines lors de leur transfert d'une solution à la fabrication d'une biopuce sur une surface métallique. Elle a permis de montrer que les propriétés vibrationnelles et électroniques du fluorophore protégé par le tonneau constitué de brins  $\beta$  étaient couplées par la présence de 2 processus DRSFG distincts liés l'un à la forme anionique du chromophore (B) et l'autre à la forme intermédiaire de ce dernier (I). Cette identification simultanée des bandes d'absorption et de fluorescence est une preuve que la configuration géométrique de ces 2 états électroniques est la même car la spectroscopie 2C-SFG montre que les moments de transition IR et Raman associés aux groupements méthyls et méthylènes du fluorophore dans chaque configuration sont orientés préférentiellement dans la même direction perpendiculaire à la surface de platine. Le détail complet de cette étude est accessible *in extenso* dans l'article en annexe C (page 123) [34].

En résumé, nous avons vu que grâce à la mise au point et au développement d'une nouvelle technique spectroscopique 2C-SFG durant ma thèse et durant mon post-doctorat, il a été possible de montrer qu'elle pouvait s'appliquer à l'étude des propriétés vibrationnelles/électroniques couplées ou non pour tout type d'interface constituée de molécules simples aux protéines. L'intérêt de la technique est bien de mettre en avant les propriétés optiques de ces objets (transitions interbandes métalliques, transitions  $\pi - \pi^*$  dans les molécules et protéines, transferts de charge aux interfaces,...). Elle permet une analyse fine des couplages vibroniques dans ces matériaux, à l'échelle de la monocouche auto-assemblée. Elle permet de sonder sélectivement des groupements moléculaires bien définis. Cela donne une représentation de la géométrie de ces derniers par l'accession simultanée à l'information sur les moments de transitions dipolaires IR et Raman via le choix de combinaison de polarisation p (transverse magnétique) et s (transverse électrique) pour les 3 faisceaux impliqués dans le processus non linéaire (SFG, IR, visible). Elle apporte à la fois une information spécifique et originale sur les interfaces étudiées. Elle est aussi complémentaire aux spectroscopies actuelles requérant un tel niveau de sensibilité comme les spectroscopie IR par réflexion-absorption modulée en phase (PM-IRRAS) et les spectroscopie Raman résonante exaltées (SERS résonant).

## 2.2 Contribution à l'imagerie STM : pointes fonctionnalisées

### 2.2.1 Les limites de l'imagerie STM

Durant ma thèse et mon post-doctorat, j'ai eu l'occasion de constater le pouvoir des spectroscopies optiques classiques IR, Raman pour l'analyse des propriétés de surfaces

des matériaux. Bien que très performantes, elles ne suffisent souvent pas à elles seules à donner une image complète de la structure de la surface analysée. C'est pourquoi on utilise souvent d'autres techniques complémentaires d'imagerie. J'ai donc dû, pour compléter l'interprétation de mes recherches, utiliser en collaboration avec le Dr. C. Volcke des outils d'imagerie tels que ceux basées sur l'AFM (Atomic force Microscope) et le STM (Scanning Tunnelling Microscopy). Même si je ne l'ai pas évoqué en profondeur dans les sections précédentes, les résultats sur les porphyrines et la GFP ont été établis aussi grâce à ces outils car ils permettent *a minima* une excellente pré-caractérisation des échantillons avant et après leur analyse par spectroscopie optique. On a ainsi accès à la qualité structurale de la monocouche ainsi qu'à son épaisseur sur le substrat, au taux de recouvrement moléculaire du substrat (couche compacte ou pas) et surtout à une précision pouvant atteindre la résolution atomique avec le STM.

Bien que l'imagerie STM soit très utilisée à l'air ambiant sur de multiples interfaces liquides|solides constituées de couches organiques par exemple, il est très difficile de distinguer certains groupements chimiques spécifiques, à savoir des groupements fonctionnels de type ester(-COOR), carboxyle (-COOH) ou amine du squelette moléculaire principalement constitué de fonctions méthylènes ( $\text{CH}_2$ ), alors que d'autres sont très faciles à observer (amine, thiol, halide). Pour surmonter cet obstacle, on modifie les pointes classiques Platine/Iridium (Pt/Ir) utilisées pour le transfert électronique par effet tunnel. En effet, la séparation entre pointe et échantillons étant de quelques Å, une modification de la nature de la pointe (physique ou chimique) est susceptible de modifier la quantité de courant perçue par cette dernière. C'est ce qui est fait notamment en utilisant des pointes en or fonctionnalisées par différents types de molécules déposées en SAMS à sa surface de telle sorte que l'on peut observer des modifications de contraste dans les images obtenues

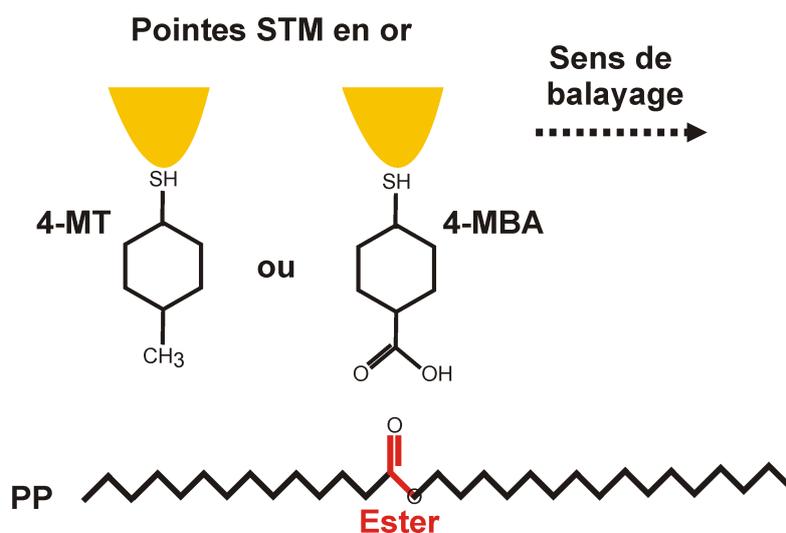


FIGURE 2.7 – Principe de l'imagerie STM avec pointe en or fonctionnalisée pour sonder le groupement ester du palmitoyl palmitate

pour des groupements chimiques spécifiques de l'échantillon analysé. C'est le cas des esters de cire comme le palmitoyl palmitate (PP :  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$ , 4 nm de long) à l'interface phényloctane|graphite. On peut sonder la fonction ester indiquée en jouant sur le contraste par modification de la pointe en or, soit par de l'acide mercaptobenzoïque (4-MBA), soit par du mercaptotoluène (4-MT). Le schéma de ces molécules et le principe de la mesure STM effectuée sont donnés à la figure 2.7. Avec l'or nu, on observe bien la surcouche de PP. Elle est composée d'un assemblage de lamelles posées côte-à-côte séparées par des creux peu profonds d'environ 2 Å. Ces lamelles se répètent tous les 5 nm. Chacune est composée d'un arrangement compact de bâtonnets de 3,9 nm de long, parallèles entre eux et orientés à 60° par rapport à la ligne formée par les trous. Vu leur taille, il s'agit bien d'une structure de motif à deux dimensions constituées de PP à l'interface liquide|graphite. Comme la longueur du groupement en zigzag C-C-C constitutif de la fonction ester est de 0,246 nm, c'est-à-dire la même que pour l'espacement entre deux creux dans le réseau du graphite, cela favorise l'adsorption et explique l'affinité des fonctions ester pour le graphite [39].

### 2.2.2 Mise en évidence des groupements ester par imagerie STM

Dans le cas qui nous a intéressé et qu'a développé le Dr. Volcke dans sa thèse [40], une mesure a d'abord été effectuée sur cet échantillon avec une pointe d'or nue, avant de la fonctionnaliser par le 4-MBA puis par le 4-MBT afin de déterminer les différences de contraste entre les images pour chaque approche. Le résultat est présenté à la figure 2.8 pour la comparaison entre la pointe en or nue et celle modifiée par le 4-MBA. On voit apparaître une bande sombre supplémentaire dans le motif 2D au milieu des bâtonnets arrangés parallèlement entre eux. Elle est très visible lorsqu'on zoome sur l'échelle à 6 nm  $\times$  6 nm. De plus, en traçant un profil à travers l'image à 60 nm  $\times$  60 nm, perpendiculairement aux lignes de trous principales, on voit une succession de creux à une période fixe. Plus précisément, on observe deux types de creux de profondeurs différentes. Les plus profonds (0,8 Å) correspondent aux trous principaux entre les différentes lamelles de PP. Les moins profonds (0,5 Å), situés au centre des lamelles et qui n'apparaissent pas lorsqu'on utilise une pointe d'or nu, correspondent aux groupements ester dans la chaîne PP de la figure 2.7. On retrouve un résultat similaire dans le cas de la pointe en or avec le 4-MT, à la différence près que, les esters n'apparaissent plus comme une bande sombre mais plutôt comme une bande brillante au milieu des lamelles. Cela se traduit aussi par des coupes de profil où les esters sont situés là où on observe des petits monticules (0,2 Å) entre les trous des lamelles. L'explication de ces différences de contraste entre pointe nue et fonctionnalisée de deux façons différentes est la suivante. L'adsorption d'atomes ou de molécules sur une pointe STM modifie de façon sensible la structure électronique de cette dernière et donc la façon dont l'image va apparaître lors de la mesure [41]. En d'autres mots, le

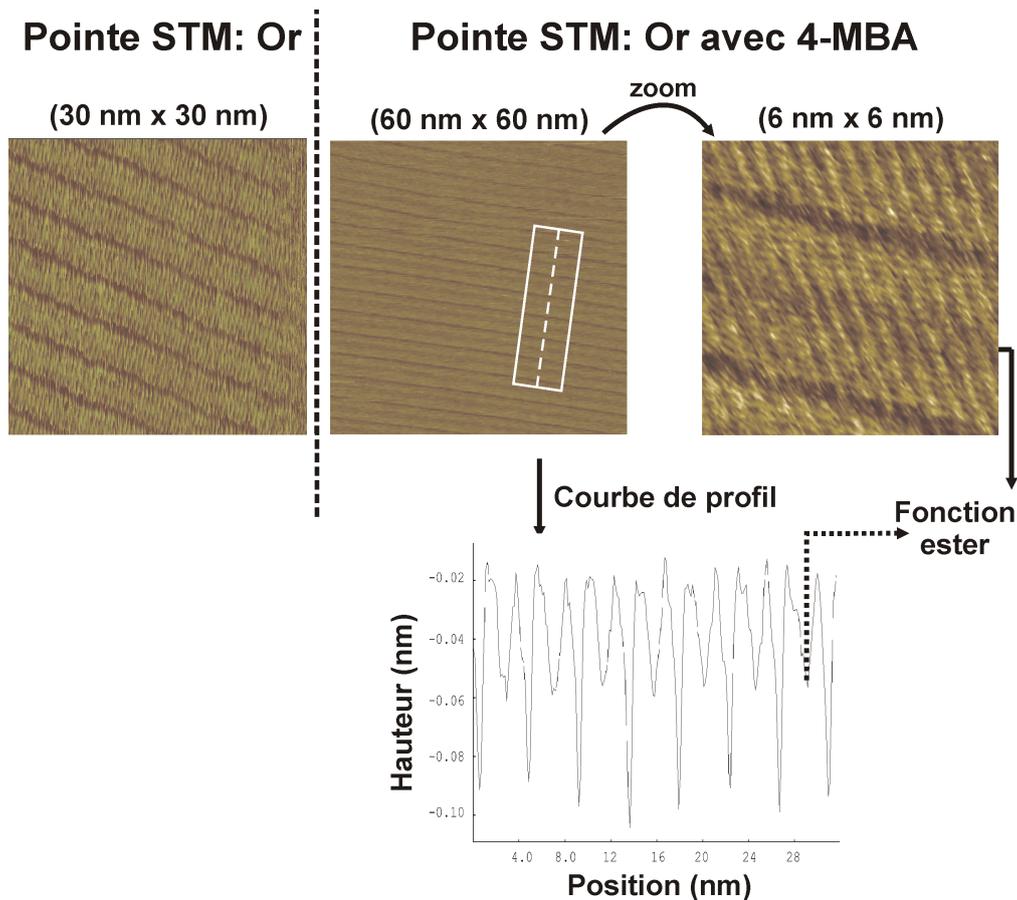


FIGURE 2.8 – Images STM de la surcouche de palmitoyl palmitate à l’interface phényloctane|graphite ; courbe de profil de la surcouche mesurée avec la pointe en or fonctionnalisée au 4-MBA

passage des électrons entre la pointe et l’échantillon va être facilité (4-MT, monticules) parce que le groupement ester (échantillon) et le groupement alkyl (pointe) vont avoir un excellent recouvrement de leur fonctions d’ondes électroniques respectives, ce qui augmente le passage par effet tunnel. C’est exactement le processus inverse qui va se produire avec le 4-MBA (dépressions) sur la pointe : mauvais recouvrement des fonctions d’onde électroniques entre groupement ester (échantillons) et carboxyle (pointe) [42, 43, 44, 45]. En résumé, le groupement ester étant le seul groupement réactif dans le PP, il apparaît de manière contrastée dans les images STM obtenues avec des pointes fonctionnalisées par rapport à tous ses voisins méthylènes de la chaîne qui eux ne sont pas réactifs avec le 4-MBA et le 4-MT. De plus, ces observations permettent de déduire que le groupement ester pointe vers la solution de phényloctane dans laquelle trempe notre échantillon. Nous avons également publié une étude analogue sur des surcouches d’acide laurique et palmitique [46]. On réussit donc à faire de l’imagerie ciblée à l’échelle atomique grâce à cette technique des pointes fonctionnalisées, ce qui constitue un complément intéressant aux spectroscopies optiques nonlinéaires pour l’analyse des surfaces.

Notons que dans le cas présent, l'intérêt majeur fut d'observer dans un second temps, grâce à cet outil, les évolutions des structures lamellaires de ces esters de cire en temps réel afin de mieux comprendre les mécanismes d'adhésion et de lubrification à l'échelle moléculaire. De cette façon, les processus dynamiques aux frontières des domaines à l'intérieur de ces surcouches ont été observées pour la première fois. Cela provient des échanges moléculaires permanents entre la solution de phényloctane et cette surcouche à l'interface liquide|solide. Tout ce travail est détaillé de façon exhaustive dans la publication reprise en annexe D (page 131)[47].

## 2.3 Spectroscopie SFG de nanoparticules

### 2.3.1 La révolution des nanomatériaux

A notre époque, l'utilisation des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux dans la vie quotidienne est devenue une réalité, que ce soit dans les instruments électroniques ou les applications médicales. Ainsi, leur action antiseptique est par exemple utilisée dans les lames de rasoirs couvertes d'un enduit de particules d'argent. Elles sont aussi introduites dans certains traitements médicaux comme en thérapie cancéreuse afin de détruire des tumeurs spécifiques de façon sélective. Plus globalement, les nanoparticules métalliques ont un intérêt croissant considérable de par la combinaison de leurs propriétés uniques avec des développements prometteurs dans des domaines aussi variés que la catalyse [48], la biophysique [49] ou la médecine [50]. Néanmoins, à cette échelle nanométrique, il est délicat de comprendre exactement l'action des nano-objets sur leur environnement immédiat au niveau moléculaire car beaucoup de leur propriétés sus-mentionnées ne sont pas bien comprises ou tout simplement connues, ce qui peut présenter des risques pour l'organisme vivant. Afin de mieux cerner ces problématiques de toxicité et de santé éventuelles pour la société, de nouveaux outils de recherche adaptés à l'étude des interactions entre les nano-objets et leur environnement est indispensable. Vu tout ce que j'ai développé jusqu'ici dans ce manuscrit, les techniques de spectroscopie optique nonlinéaires comme la SFG sont particulièrement bien adaptées à de tels projets de recherche.

Au cours d'un séjour post-doctoral en 2004 au LURE, dans l'équipe SFG de A. Tadjeddine, j'ai eu l'occasion d'aborder ce domaine pour la première fois en travaillant en collaboration étroite avec le Dr. J.-P. Abid [51] de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Jusqu'à cette époque, les travaux SFG basés sur les nanomatériaux étaient centrés sur les thématiques reliées à la catalyse appliquée à des nanoparticules de Palladium (Pd) et Platine (Pt) sur lesquelles on étudiait l'efficacité de conversion du CO en CO<sub>2</sub>, à pression et atmosphère contrôlée [52, 53]. La seule expérience sur des nanoparticules à l'interface air|liquide avait été réalisée sur un surfactant cationique déposé sur des nanoparticules d'or (AuNps) stabilisées sous leur forme anionique et formant une monocouche

(pas très stable) sur un substrat de silicium [54] : la présence du surfactant sur les AuNps a ainsi été démontrée tout comme un effet potentiel d'amplification du signal du surfactant par rapport à une expérience similaire en l'absence de ces dernières. C'est à partir de ce moment-là que l'hypothèse d'une amplification de la réponse optique nonlinéaire de la matière par l'excitation simultanée de la résonance plasmon de surface (SPR) des AuNps a été supposée. En effet, le processus SFG classique est produit par l'envoi d'un faisceau IR et visible sur l'échantillon. Avec le faisceau visible, on est susceptible de sonder des transitions électroniques comme démontré dans les chapitres précédents (transitions interbandes métalliques, transferts de charge, transitions électroniques moléculaires). Pour des AuNps de 15 nm de diamètre, la SPR est située à 530 nm, c'est-à-dire en quasi coïncidence avec la longueur d'onde visible standard utilisée en SFG (532 nm). Notons qu'ici le processus d'amplification fait appel à une transition non plus entre des états électroniques bien définis comme auparavant mais à un processus dans lequel un ensemble d'électrons se trouve un état d'oscillation collectif en phase "à la surface" de la nanoparticule : c'est le plasmon de surface localisé (LSPR) des physiciens et chimistes. C'est ce qui peut se passer sur des interfaces de type de celles rencontrées à la figure 1.3, ou bien encore de façon plus schématique à la figure 2.9 ci-après pour illustrer ce qui se passe pendant le processus SFG.

### 2.3.2 L'interface dodécane-thiol|AuNps|verre

Pour en arriver là, il a d'abord fallu définir quel type d'échantillon utiliser pour une analyse SFG standard à longueur d'onde visible fixe à 532 nm, entre 2,5 et 4  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde. C'est ce qui est décrit par la suite [55]. Il a fallu définir le protocole de préparation chimique de l'échantillon : choix et préparation d'un substrat, installation d'une sous-couche organique de greffage des AuNps et, pour terminer, choix et fixation d'une molécule sonde de la surface de ces dernières. Dans le cas présent, on peut utiliser le DDT (figure 1.14) ou le thiophénol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ , figure 2.9). Dans le cas présent, le choix s'est porté sur le DDT pour lequel il existait plus de travaux de référence en spectroscopies SFG en 2005 (dont ceux du présent manuscrit). Comme le transfert des AuNps de la solution vers le substrat n'est pas une étape anodine et risque de modifier substantiellement leurs propriétés optiques, on souhaite contrôler par spectroscopie d'absorption UV-Visible en amont nos échantillons. Pour effectuer une telle mesure en transmission à l'époque (en fonction du matériel disponible : un spectrophotomètre Cary 50), on utilise donc un substrat en verre (lame de microscope), qu'on nettoie avec précaution pour avoir en surface les groupements SiOH (hydroxylation) qui forment la couche la plus propre et la plus ordonnée possible sur ce type de verre. Le problème récurrent est d'éviter d'avoir des traces d'eau pendant toutes les étapes de préparation car, par la suite, l'ajout de la monocouche de greffage via des molécules de silane peut se traduire

par une polymérisation rapide de ces dernières (traces blanches sur le substrat), ce qui empêche toute fixation correcte et reproductible des nanoparticules notamment de par leur agrégation anarchique. Dans ces conditions, il est illusoire d'espérer conserver les propriétés optiques des AuNps après transfert de la solution vers le substrat. On choisit de fixer du 3-(aminopropyl)triéthoxysilane ou du 3-(mercaptopropyl)triméthoxysilane pour le greffage des AuNps selon différents protocoles [55]. D'un côté de ces molécules, les groupements silane (SiO) vont se fixer de façon covalente et extrêmement rigide (on peut parler de vitrification de la couche de greffage dans ce cas précis) sur le substrat. De l'autre côté de ces molécules, le groupement amine ( $\text{NH}_2$ ) va interagir de façon électrostatique avec les AuNps que l'on va déposer dessus. La synthèse et l'assemblage des nanoparticules est en soi un domaine de recherche pour lequel des techniques performantes sont élaborées selon les besoins [56]. Dans le cas des synthèses de nanoparticules métalliques (or, argent, alliages, bimétalliques) [51], on part souvent de la recette "traditionnelle" de réduction chimique par le citrate élaborée par Turkevich [57], améliorée par Frens [58] pour le contrôle de la taille entre 10 et 100 nm de diamètre. Dans le cas présent, les AuNps avaient un diamètre moyen de 19 nm comme confirmé par des mesures par TEM (Microscopie électronique à transmission) de la solution. Une fois déposées sur le substrat, on

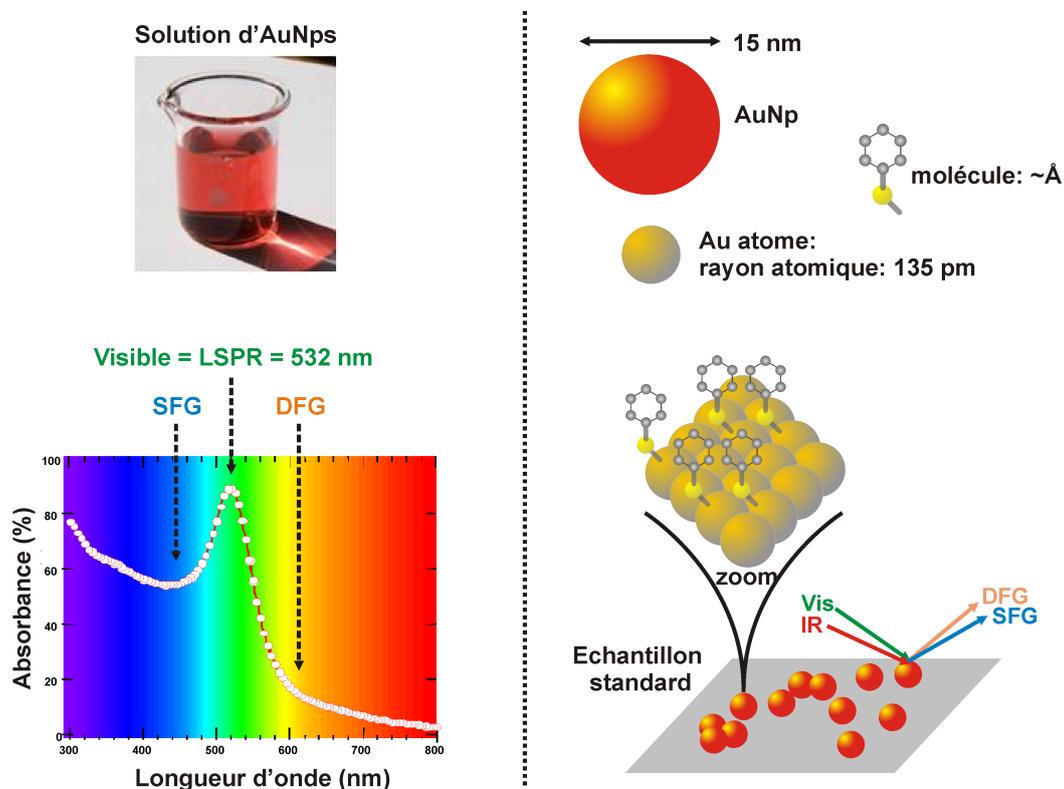


FIGURE 2.9 – Courbe d'absorbance UV-Visible d'une solution standard d'AuNps au regard des énergies mises en jeu dans les processus SFG et DFG ; Echantillon standard à l'interface air|solide de nanoparticules fonctionnalisées attachées sur un substrat solide

les fonctionnalise avec le DDT. Afin de vérifier le bon état de notre échantillon, on utilise d'une part le SEM (Microscope électronique à balayage) pour obtenir une image de la surface et d'autre part la spectroscopie UV-Visible en transmission à travers l'échantillon pour vérifier que les propriétés optiques sont conservées : présence et position du LSPR. Le résultat est présenté à la Figure 2.10 pour l'échantillon avec la couche de greffage de 3-(aminopropyl)triéthoxysilane.

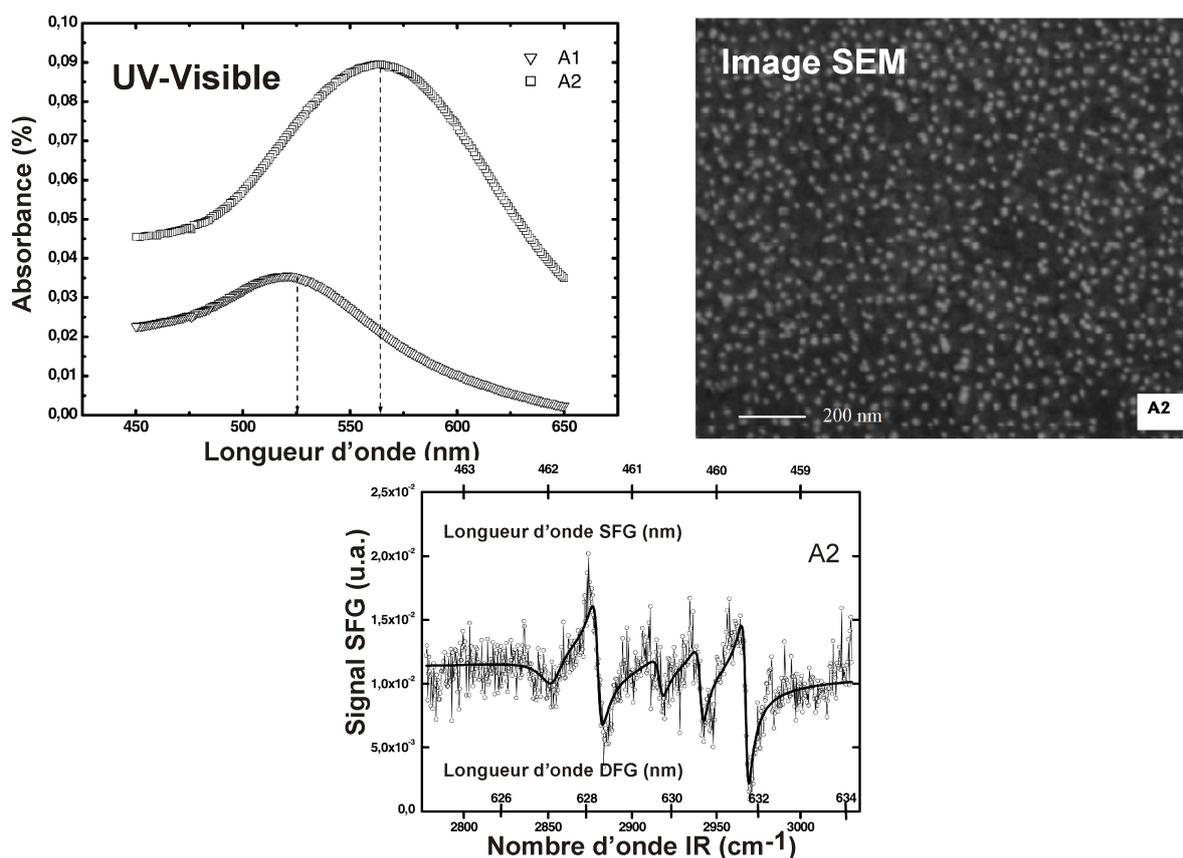


FIGURE 2.10 – Courbe d'absorbance UV-Visible, image SEM et spectre SFG d'un échantillon de nanoparticules d'or fonctionnalisées, préalablement greffées sur du verre. A1 réfère à l'échantillon non fonctionnalisé par le DDT

On note que le LSPR est centré à 525 nm ou 565 nm avant et après fonctionnalisation par le DDT. Cela s'explique par une modification de l'environnement autour des AuNps par le DDT qui change la réponse diélectrique de ces dernières et donc les propriétés optiques. On peut également avoir des processus de déplacement et d'agrégation de ces dernières. Le résultat est que le LSPR peut s'élargir, se décaler vers le rouge (dans le cas présent) à cause de la présence de points chauds (interactions électromagnétiques entre AuNps très proches) ou d'agrégats [59]. Néanmoins, on observe quand même la signature typique du DDT sur la surface d'or, même si elle n'est pas très intense. En effet, nous ne sommes pas dans les conditions idéales au niveau de la spectroscopie SFG. Le fait d'avoir choisi un substrat en verre est très défavorable au niveau de la détection du signal optique

nonlinéaire en réflexion : le poids des facteurs de Fresnel dans l'intensité SFG (relations (2.5) et (2.8)) est très faible pour le verre dont la réflectivité est proche de zéro dans la gamme spectrale visible/SFG. Néanmoins, on détecte bien les 5 modes de vibrations méthyl et méthylène (voir table 2.2, à comparer avec celles de la GFP de la table 2.1). La nature de ces vibrations est la même dans les deux cas, seul leur environnement direct est différent. Cela explique en général les légers décalages en fréquence de ces modes de vibration dont le signal SFG est en interférence destructive avec celui de la contribution interbande s-d de l'or.

	CH <sub>3</sub> -SS	CH <sub>3</sub> -FR	CH <sub>3</sub> -AS	CH <sub>2</sub> -SS	CH <sub>2</sub> -AS
$\omega_Q$ (cm <sup>-1</sup> )	2880	2941	2968	2853	2917

TABLE 2.2 – Fréquences caractéristiques IR des modes d'élongation des groupements méthyls et méthylènes du dodécane-thiol dans la zone spectrale [2800-3000 cm<sup>-1</sup>]

Cette expérience constitue un premier résultat important car elle montre que pour un échantillon préparé simplement sans optimisation du recouvrement, on observe un niveau de signal moléculaire relatif équivalent à ce qu'on observerait sur une surface plane d'or entièrement recouverte d'une monocouche complète de DDT, à l'interface air|solide. Par rapport à la surface plane, nous n'avons en effet qu'un faible pourcentage de taux de recouvrement en or (autour de 4%) avec les AuNps. La spectroscopie SFG a donc une sensibilité sélective de surface à l'échelle nanométrique. Comme le faisceau visible incident a une énergie située dans la bande du LSPR, ce dernier a un rôle possible dans l'exaltation de la réponse optique nonlinéaire du signal comme prédit en spectroscopie SHG (exaltation du second harmonique d'un facteur > 5000...mais pour des particules de grosse taille >100 nm) [60] et déjà démontré expérimentalement [61, 62, 63]. A priori, dans les conditions présentes, les faisceaux SFG et DFG ont une énergie telle qu'ils ne peuvent jouer aucun rôle couplé avec ce même LSPR (voir échelles en longueur d'onde de la figure 2.10). En effet, la mise en évidence du LSPR traduit une excitation du champ électrique local autour de la nanoparticule, champ local dans lequel baigne les molécules de DDT. A ce niveau de discussion, les mécanismes de couplage éventuel entre signal SFG et le plasmon ne sont pas formalisés. Nous reviendrons sur ce point important dans une autre section quand nous effectuerons de la spectroscopie 2C-SFG sur des nanoparticules pour essayer de résoudre cette question. L'autre résultat important et le plus étonnant est que l'on observe un signal SHG/SFG sur des nanoparticules sphériques alors que géométriquement, ce sont des objets à haut degré de symétrie qui ne respectent pas la condition de non-centrosymétrie des matériaux [64]. Néanmoins, dans l'expérience présente, on pourra noter que l'environnement de la nanoparticule d'or n'est pas le même d'un côté que de l'autre. Côté substrat, on a une couche de greffage avec un silane tandis que côté air on a notre

molécule sonde (DDT). Le signal du DDT ne peut donc pas s'annuler complètement de par la présence en opposition d'une molécule identique sur toute la surface de la nanoparticule. On a donc bien une rupture de symétrie dans la direction perpendiculaire au substrat sur une moitié de la nanoparticule, ce qui autorise l'existence d'un signal SFG moléculaire, d'autant plus qu'on travaille toujours en configuration de polarisation ppp (composante  $\chi_{zzz}^{(2)}$  non nulle).

En résumé, on constate que la spectroscopie optique nonlinéaire SFG/DFG est possible à l'échelle nanométrique sur des nanoparticules sphériques de petites tailles lorsqu'on les dépose sur un substrat porteur. On en déduit que la caractérisation des propriétés physico-chimiques de senseurs chimiques ou biologiques à l'échelle nanométrique afin de faire baisser les coûts de production est possible en optique nonlinéaire. On observe finalement que le plasmon de surface localisé des nanoparticules peut jouer un rôle sensible dans la capacité ou non à diminuer le seuil de détection des molécules qui y sont fixées. Cette première étape a constitué la base d'un de mes thèmes de recherches développés de façon conséquente après mon entrée au CNRS : amélioration et contrôle du dépôt de nanoparticules sur un substrat adapté, étude du mécanisme de couplage LSPR-SFG. Cette thématique est abordée dans la seconde partie du présent manuscrit.



## Deuxième partie

### *L'âge de raison*



# Chapitre 3

## Dépasser les frontières

### 3.1 Un nouveau monde de couleurs

#### 3.1.1 Le laser à électrons libres CLIO

Lors de mon recrutement au CNRS fin 2005 au LURE à Orsay (Université Paris-Sud ou UPS) dans l'équipe de recherche basée sur la spectroscopie SFG fondée en 1990 par Abderrahmane Tadjeddine (Directeur de Recherche CNRS) et actuellement placée sous la responsabilité du Dr. Bertrand Busson (Chargé de Recherche CNRS), je me suis consacré durant la première année de mon mandat à la mise au point et au développement expérimental de cette technique pour l'étendre à la spectroscopie SFG dite à deux couleurs (2C-SFG) pour avoir un outil similaire et plus perfectionné que le montage de base utilisé en Belgique jusqu'ici. Ce travail a été effectué en collaboration étroite avec Audrey Gayral (assistant ingénieur de l'UPS) et Catherine Six (ingénieur de recherche du CNRS). L'équipe scientifique est donc constituée actuellement de 2 chercheurs permanents et 1 directeur de recherche du CNRS. Elle disposait à l'époque de deux dispositifs situés dans deux salles d'expérience séparées. Le montage historique est basé sur une source laser YAG à montage ouvert. Il est indépendant du laser à électrons libres CLIO et permet d'effectuer de la spectroscopie SFG/DFG classique vibrationnelle des interfaces grâce à sa source infrarouge accordable de 2.5 à 8  $\mu\text{m}$  et une source visible fixe verte à 532 nm. Ce montage a dû être repris entièrement à mon arrivée, vu son âge respectable, et ce depuis la source YAG dont il a fallu maîtriser la technologie de pointe au niveau des lasers à état solide pour obtenir un système plus fiable et plus stable durant de longues périodes de fonctionnement sans interruption. Sans ce travail, il n'aurait pas été possible de pouvoir lancer mes propres thématiques de recherche, ni celles issues de collaborations extérieures françaises et internationales décrites dans ce manuscrit. Ce montage SFG classique a été aussi utilisé pour développer les thématiques spécifiques à l'électrochimie interfaciale mentionnées plus loin dans ce manuscrit. Ce montage vénérable est actuellement en phase de démantèlement après 20 années de bons et loyaux services. Seul le système de spectro-

spectroscopie 2C-SFG à deux couleurs couplé au LEL CLIO décrit aux figures 1.8 et 1.9, situé dans le centre-serveur européen Elyse-CLIO du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay où l'équipe a été rattachée en janvier 2006 après le démantèlement du LURE, est en fonctionnement à ce jour.

Jusqu'à fin 2013, CLIO faisait partie du consortium européen I3 (Integrated Initiative Infrastructure) de rayonnement synchrotron dans le cadre du projet ELISA-Integrating Activity on Synchrotron and Free Electron Lasers Science. Les recherches qui y sont développées ont bénéficié du soutien de la Communauté Européenne via le 7ème Programme-Cadre (FP7/2007-2013) sous la convention de subvention n°226716. En conséquence, le temps d'utilisation de l'expérience de spectroscopie 2C-SFG tient compte des projets extérieurs sélectionnés par un comité d'experts internationaux chaque année. Depuis mon entrée au CNRS, j'assure avec le Dr. Busson le suivi et développement technique et scientifique de ce montage pour mes propres thématiques de recherches ainsi que pour l'accueil des équipes extérieures comme détaillé par la suite. Ce LEL, outil encore à ce jour unique au monde pour la spectroscopie SFG, mérite qu'on s'y attarde quelques instants. Son schéma de principe est donné à la figure 3.1.

Il s'agit d'un instrument de taille intermédiaire (en contraste avec les grands instruments du type centre de rayonnement synchrotron de Saclay ou Grenoble ou encore l'accélérateur CERN à Genève). CLIO a été créé fin des années 80 par Jean-Michel Ortega (Directeur de Recherche CNRS). Il produit de manière continûment accordable du rayon-

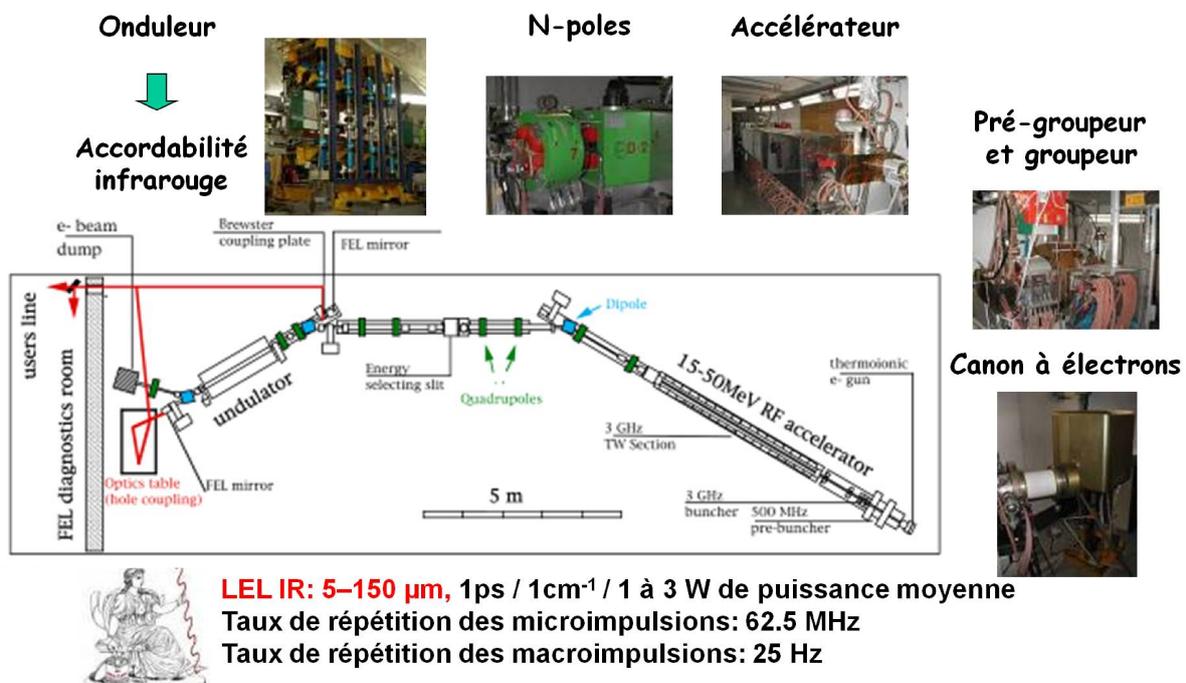


FIGURE 3.1 – Schéma et caractéristiques du laser à électrons libres du centre-serveur européen Elyse-CLIO du Laboratoire de Chimie Physique à Orsay

nement infrarouge cohérent entre 5 et 180  $\mu\text{m}$ , très intense (puissance moyenne variant de 1 à 3 W, 50  $\mu\text{J}$  d'énergie par impulsion), possédant donc une structure temporelle de laser pulsé indiquée sur la figure 3.1. On se rend compte immédiatement que cette structure temporelle est la même que celle de notre montage expérimental SFG (voir Figure 1.8). Les microimpulsions ont une largeur temporelle de l'ordre de la picoseconde (ajustable entre 0,5 et 8 ps). La largeur spectrale du faisceau est à la limite de Fourier avec une valeur comprise entre 0,5% et 5% de la longueur d'onde utilisée. Le faisceau IR CLIO est délivré sur 3 montages principaux : spectromicroscopie infrarouge AFMIR-PTIR [65], spectroscopie de masse FTIR [66], spectroscopie optique nonlinéaire (SFG) [67]. Dans notre cas, lorsqu'on utilise CLIO, les impulsions sont larges de 1 ps et la résolution spectrale est de l'ordre de  $1 \text{ cm}^{-1}$  à 10  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde IR. Pour obtenir un tel faisceau IR, des électrons sont produits par le canon à électrons (un fil qui chauffe), mis en forme et en paquets cohérents par les éléments de groupage avant d'être injectés dans une section accélératrice RF (Radio-Fréquence) à 3 GHz et d'énergie ajustable entre 15 et 50 MeV. Cette section permet de fournir suffisamment d'énergie contrôlée aux électrons. Ces derniers sont ensuite envoyés via des éléments de déviation magnétiques (aimants à n-pôles) dans une cavité située au cœur de l'onduleur, entre deux rangées d'aimants permanents



FIGURE 3.2 – Photo de l'onduleur du laser à électrons libres CLIO. Les deux rangées d'aimants permanents sont situées au niveau des éléments rouge cuivré. Les pistons (en bleu ciel) permettent l'ouverture et la fermeture de l'onduleur en éloignant ou rapprochant les deux rangées d'aimants

alignés entre voisins en alternance de champ magnétique comme on peut le voir sur la photo de la figure 3.2. L'onduleur est fixé sur des mâchoires qui selon leur ouverture (entre 18 et 30 mm) vont forcer les électrons à suivre une trajectoire sinusoïdale de période variable. Ce changement de trajectoire s'accompagne de l'émission de photons IR dont ceux récupérés dans l'axe de la cavité optique de 4,8 m vont être ensuite extraits à travers un des 2 miroirs de cette dernière, miroir percé d'un trou de 2 mm. C'est à la sortie de ce trou que le faisceau IR est dirigé vers les différentes salles d'expériences susmentionnées.

Nous allons voir dans deux domaines de recherche (nanoparticules, catalyse en phase gazeuse) toute l'utilité de disposer d'un tel faisceau IR pour la spectroscopie SFG/DFG : l'accès à des domaines spectraux et l'information physico-chimique associée, ce qui était impossible avec les montages classiques basés sur les OPOs IR actuels même si, de nos jours, les développements de la technologie fs permettent peu à peu d'étendre la zone spectrale accessible jusqu'à 15-20  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.2 L'interface thiophénol|AuNps|silicium

Dans la continuité des travaux effectués durant mon séjour post-doctoral au LURE en 2004, j'ai développé une thématique de recherche sur la spectroscopie optique non linéaire des nanoparticules d'or. Nous en étions restés dans la section précédente à la démonstration de principe qu'il était possible d'effectuer une mesure SFG sur des nanoparticules de petite taille déposées sur un substrat en verre, à l'interface air|solide. Néanmoins, nous n'étions pas satisfaits de la qualité du signal obtenu et nous ne maîtrisions pas de façon reproductible la fabrication de l'échantillon. Afin de pallier ces problèmes, j'ai initié avec les Dr. Pluchery et Lacaze de l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) une collaboration étroite et de longue durée incluant des étudiants en stage, doctorants et post-doctorants qui a permis de faire entrer la spectroscopie SFG dans différentes thématiques de recherches développées au niveau national en France via les Groupements de Recherche (GdR) type Or-nano, Plasmonique Moléculaire et Spectroscopies Exaltées (PMSE) ou international (conférence Gold 2009 sur la catalyse de l'or). A cette époque, seule la spectroscopie SERS permettait d'avoir une information chimique sur ce type d'objet de par sa propriété intrinsèque de sensibilité exaltée par la rugosité des objets étudiés. En optique non linéaire SFG, l'approche est différente : nous cherchons à pouvoir combiner les avantages des spectroscopies Infrarouge et Raman pour pouvoir caractériser tant *in situ* qu'*ex situ* la chimie à la surface des AuNps quel que soit son environnement (air ambiant, milieu liquide, électrochimie, milieu gazeux réactif, catalyse) et plus précisément encore, accéder aux propriétés optiques vibrationnelles et électroniques de l'interface AuNps|molécules adsorbées. Le substrat choisi est le silicium notamment pour son rôle de transducteur (dans le cas présent, il s'agit de la conversion d'un signal optique en signal électronique) dans de nombreuses applications liées à l'électronique. De plus, sa surface est parfaitement

plane et polie et son orientation connue : dans notre cas, il s'agit de Si(100). La structure de l'échantillon nanostructuré est la même que celle des figures 1.3 et 2.9. Cette fois-ci, on utilise le thiophénol ( $C_6H_5SH$ ) comme molécule-sonde de la surface des nanoparticules car il possède un mode spécifique de vibration vers  $3060\text{ cm}^{-1}$  comme indiqué dans la table 3.1 (page 62), hors zone des modes de vibration des méthyls et méthylènes localisés entre  $2800$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  (voir les tables 2.1 et 2.2). Ce point peut se révéler important car la couche de greffage des nanos contient souvent ces deux types de groupement et dans ce cas, il peut devenir délicat de discriminer l'origine des modes de vibration entre la molécule-sonde et le silane (APTES, aminopropyltriéthoxysilane).

### 3.1.3 Calcul de l'amplification SFG sur les AuNps

Dans un premier temps, nous montrons que le signal SFG des molécules de thiophénol est amplifié autour des nanoparticules en comparaison à une surface d'or plane équivalente [68]. Le schéma de l'expérience est donné à la figure 3.3. Le premier résultat marquant est donc que l'amplification de la sensibilité chimique sur une faible distribution de AuNps est de l'ordre d'un facteur 21 par rapport à une surface plane continue d'or de taille équivalente comme nous l'avons calculé plus loin. Ceci s'explique par l'énergie du faisceau visible incident (à  $532\text{ nm}$ ) qui est située près du maximum du plasmon de surface localisé (LSPR) des AuNps, propriété optique propre liée à la morphologie de ces matériaux (voir figure 3.4). Nous avons donc un couplage avec le LSPR qui exalte la réponse SFG/DFG. Le second résultat important mis en avant est que le caractère interbande de l'or est conservé entre une surface Au(111) et des AuNps de  $17\text{ nm}$  de diamètre. En effet, dans le cas de l'or, les faisceaux visible incident et SFG réfléchi se situent tous les deux près du maximum de la gamme des transitions interbandes ( $2,5\text{ eV}$ ) comme illustré à la figure 3.4. Ainsi, on observe que la contribution de Au(111) à l'intensité SFG est beaucoup plus importante que celle des AuNps. La comparaison avec le signal DFG confirme cette interprétation dans le sens où le signal DFG réfléchi a une énergie située au pied des transitions interbandes, ce qui affaiblit la contribution de l'or à l'intensité du signal DFG. Dans ce cas-ci, on observe donc un pic. Ces phénomènes de contraste entre substrat métallique et adsorbat organique sont intrinsèques à la spectroscopie SFG/DFG (à travers le paramètre de déphasage évoqué précédemment) et nous permettent donc de localiser précisément où sont liées chimiquement les molécules de thiophénol, c'est-à-dire sur l'or et pas le silicium. Ceci permet d'envisager d'utiliser la SFG/DFG comme une sonde locale très sélective et intéressante dans le sens où la détection des signaux non linéaires se fait directement dans la gamme spectrale visible. Ce qui facilite la mise en place de ligne de détection basée sur de simples photomultiplicateurs. Ceci ouvre une nouvelle porte pour l'imagerie de la chimie à l'échelle des nanomatériaux tendant à la caractérisation de la surface d'une nanoparticule unique comme expliqué plus loin dans mes perspectives de

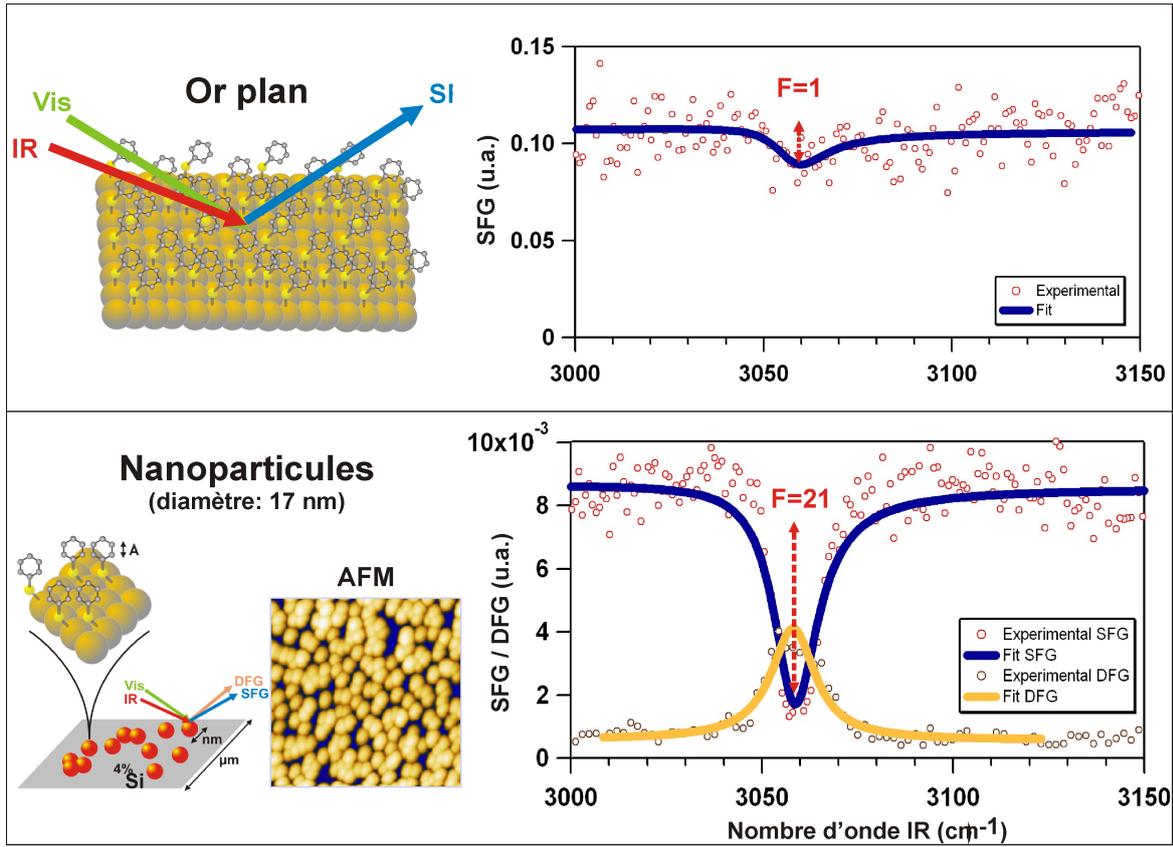


FIGURE 3.3 – Comparaison des spectres SFG de l’or plan avec celui des nanoparticules d’or, les deux étant fonctionnalisés par du thiophénol. Image AFM ( $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ ) de l’interface Thiophénol|AuNps|Si(100).  $F$  est le facteur d’amplification du signal SFG

recherche. En attendant, pour calculer le facteur d’amplification  $F$ , il faut évaluer l’aire totale  $A = \frac{\pi(a_1)^2}{\Gamma_1}$  de l’unique oscillateur lorentzien défini dans la relation 1.1 du mode de vibration du thiophénol pour les deux surfaces (planes et nanostructurées). Dans notre cas, les nanoparticules sont majoritairement en contact les unes avec les autres comme on le voit sur l’image AFM de la figure 3.3, de telle sorte que seule leur demi-surface haute est concernée par l’adsorption du thiophénol. La surface accessible moyenne  $s$  est donc  $s = \frac{4\pi r^2}{2} = 4.5 \cdot 10^{-12} \text{cm}^{-2}$  pour des AuNps de rayon  $r=8.5 \text{ nm}$ . Comme il faut considérer une surface équivalente soumise au processus SFG dans les deux cas pour avoir une comparaison quantitative correcte, on définit le rapport entre la surface accessible des AuNps et la surface accessible de la surface d’or par  $\eta = \frac{(n \times S_0) \times s}{S_0} = 0.23$ , sachant que  $n = 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  est le nombre d’AuNps/ $\text{cm}^{-2}$  déduit par AFM. Cela signifie que l’échantillon d’AuNps n’a que 23% de sites d’adsorption par rapport à une surface d’or plane équivalente. De plus, il faut tenir compte du fait que pour le même nombre d’oscillateurs lorentziens dans les deux cas, la réponse SFG n’est pas la même sur une surface courbe par rapport à une surface plane pour des raisons de symétrie expliquée auparavant : les molécules adsorbées sur des sites symétriquement opposés ont des contributions SFG qui

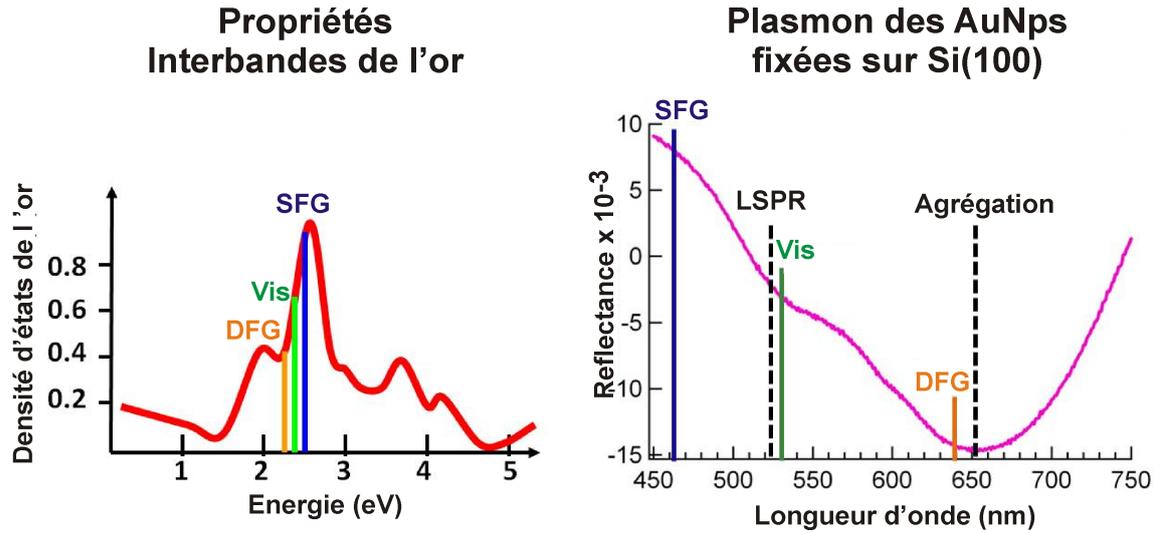


FIGURE 3.4 – Courbe de densité d'états électroniques de l'or et courbe UV-Vis de l'interface Thiophénol|AuNps|Si(100)

s'annulent les unes les autres. Le coefficient d'atténuation  $\rho = 0.5$  a été évalué par le groupe de Benderskii [69], ce qui nous donne finalement comme facteur d'amplification du signal SFG sur les AuNps :

$$F = \frac{1}{\eta} \times \frac{A_{\text{NP}}/\rho}{A_{\text{PLAN}}} = 21 \quad (3.1)$$

En résumé, cela signifie bien que, dans le cas présent, le signal d'une molécule sur une nanoparticule donne un signal SFG 21 fois plus intense que sur une surface plane. Cela nous permet d'obtenir également un bien meilleur rapport signal/bruit par rapport à l'or plan. Comme le faisceau visible incident est situé sur le LSPR, le champ autour de la nanoparticule est très intense. Dans l'approximation électrostatique de la théorie de Mie, le champ local à la surface d'une nanosphère s'écrit

$$E_{\text{LOCAL}} = \frac{3\epsilon_{\text{Au}}}{\epsilon_{\text{Au}} + 2} E_0$$

où  $E_0$  est le champ incident visible appliqué et  $\epsilon_{\text{Au}}$  est la constante diélectrique de l'or pour la longueur d'onde correspondante (530 nm). On calcule simplement le facteur d'amplification de l'intensité

$$T = \left| \frac{E_{\text{LOCAL}}}{E_0} \right|^2 = 20$$

ce qui est très proche de  $F$ . Néanmoins, cette approche n'est pas suffisante pour expliquer le couplage SFG-LSPR dans le cadre d'un modèle électromagnétique détaillé. Il faudrait déjà tenir compte des propriétés optiques de la surface via le calcul des facteurs de Fresnel définis dans les relations (2.8).

### 3.1.4 Modélisation à 3 couches en fonction de la densité de AuNps

Dans un second temps, nous allons donc nous intéresser à analyser plus quantitativement notre modèle à 3 couches (figure 1.3) utilisé en spectroscopie SFG pour décrire les interfaces (nanostructurées ou non). En parallèle, une analyse plus fine du rôle de la densité en AuNps de 17 nm de diamètre est effectuée [70]. On considère quatre échantillons différents dont un seul paramètre varie : le taux de recouvrement de la surface du substrat  $N_s$  comme illustré à la figure 3.5. De cette valeur, on déduit alors le facteur de remplissage en volume d'or  $f$  de la surface de silicium. Les variations de  $f$  se répercutent dans les

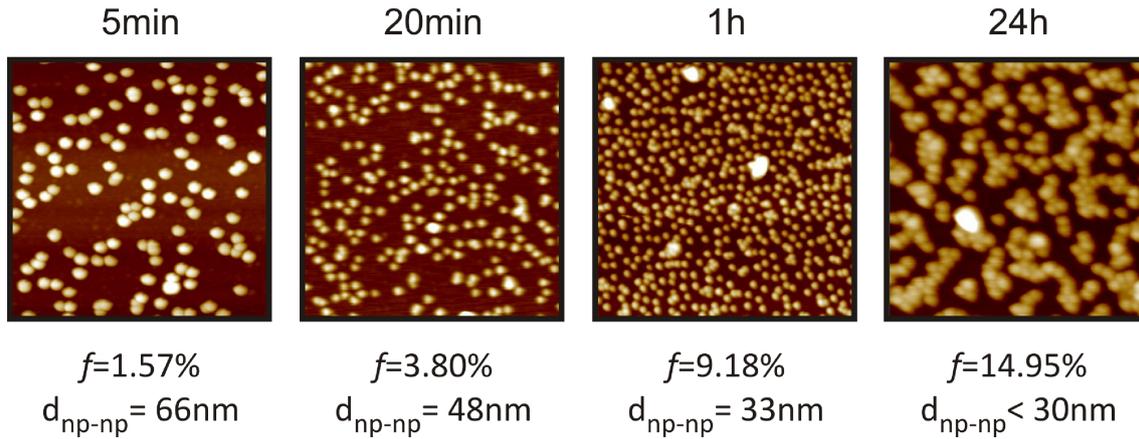


FIGURE 3.5 – Images AFM de 4 interfaces Thiophénol|AuNps|Si(100) avec différents facteurs de remplissage  $f$  dépendant du temps de trempage du silicium dans la solution. La distance entre particules ( $d_{NP}-d_{NP}$ ) diminue quand  $f$  augmente. La taille des images est de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  ( $500 \times 500 \text{nm}^2$  pour 24h)

propriétés optiques linéaires (plasmons) des échantillons comme illustré à la figure 3.6. On observe que la signature optique du plasmon apparaît comme des creux pour tous les échantillons, à l'exception de celui trempé 5 minutes où rien de marquant n'apparaît dans la courbe. Le LSPR est présent à 525 nm pour les 3 autres courbes. Une seconde bande négative apparaît à 650 nm dès 1 heure de trempage et domine rapidement la signature optique des échantillons quand le temps de trempage augmente. Ce phénomène a déjà été observé à la figure 3.4 et s'explique de la manière suivante dans le modèle à 3 couches. Comme la couche interfaciale d'AuNps est beaucoup plus petite ( $d=15 \text{nm}$ ) que la longueur d'onde visible qui l'éclaire (située entre  $\lambda=400$  et  $800 \text{nm}$ ), les variations de l'intensité réfléchie dues à la présence de cette couche s'écrivent

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{8\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_{\text{vide}}} d \Im\text{m} \left( \frac{\varepsilon_{\text{Si}} - \varepsilon_{\text{MG}}}{\varepsilon_{\text{Si}} - \varepsilon_{\text{vide}}} \right) \quad (3.2)$$

de telle sorte que les spectres de réflectance (mesure d'absorbance obtenus en réflexion incidente normale sur l'échantillon, pas de distinction entre polarisation s et p) se calculent en divisant cette expression par  $\text{Ln}(10)=2.3$ . On utilise la constante diélectrique

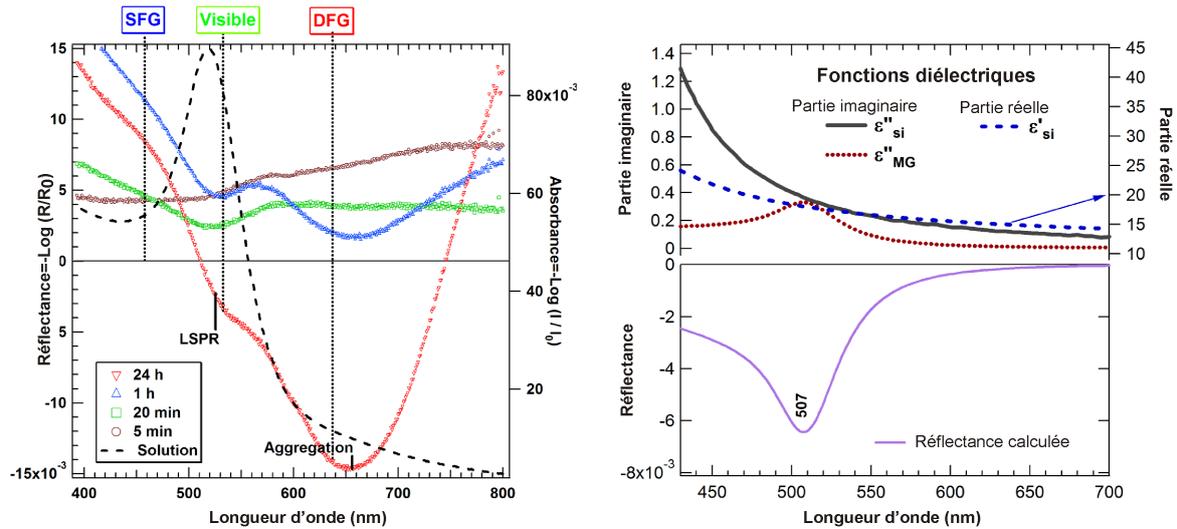


FIGURE 3.6 – Gauche : Absorbance UV-Vis de la solution native d’or colloïdal (pointillés) et de réflectance des 4 interfaces Thiophénol|AuNps|Si(100) avec différents facteurs de remplissage  $f$  dépendant du temps de trempage du silicium dans la solution. Les positions des 3 faisceaux SFG, DFG et visible sont localisées pour faciliter la comparaison entre propriétés optiques linéaires et nonlinéaires des échantillons. Droite : calcul du spectre de réflectance théorique d’AuNps sur silicium pour un temps d’immersion d’1h dans le modèle de Maxwell-Garnett

du silicium valant  $\varepsilon_{\text{Si}} = 18 + 0.4 \cdot i$  (seule la partie réelle est importante) et la constante diélectrique  $\varepsilon_{\text{MG}}$  tirée du modèle de milieu effectif de Maxwell-Garnett (MG) pour des sphères d’or entourée d’air  $\varepsilon_{\text{air}} = 1$ . La modélisation de la réponse diélectrique de l’or dans le visible a été effectuée par Etchegoin [71] en 2006. Dans l’infrarouge, la référence reste Palik pour trouver les valeurs de la constante diélectrique des métaux [72]. Le rapport du volume total occupé par les AuNps avec le volume total de la couche équivalente de silicium considérée vaut  $v_{\text{Au}}$ . On calcule alors

$$\varepsilon_{\text{MG}} = \varepsilon^* = (n^*)^2 = \varepsilon_{\text{air}} \frac{1 + 2r v_{\text{Au}}}{1 - r v_{\text{Au}}} \quad \text{où } r = \frac{\varepsilon_{\text{Au}} - \varepsilon_{\text{air}}}{\varepsilon_{\text{Au}} + 2\varepsilon_{\text{air}}} \quad (3.3)$$

ce qui nous donne

$$\left[ \frac{\Delta R}{R} \right]_{\text{approx.}} = \frac{8\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_{\text{vide}}} d \frac{\varepsilon_{\text{Si}}'' - \varepsilon_{\text{MG}}''}{17} \quad (3.4)$$

où l’on voit que seules les parties imaginaires de Si et Au ont du poids dans les courbes de réflectance. En ayant tracé leur évolution à la figure 3.6 en fonction de la longueur d’onde, on sait que la courbe de réflectance aura une forme dépendant de la différence entre ces deux courbes. On retrouve bien la forme de creux observée pour le temps de trempage de 1 heure mais pas la bonne position pour le LSPR (507 nm au lieu de 525 nm). Cela s’explique simplement par le fait que le modèle ne tient pas compte de l’ad-

sorption du thiophénol sur les AuNps. Les courbes des parties imaginaires permettent aussi d'expliquer ce qui se passe autour de 650 nm quand les AuNps s'agrègent. En effet, les deux courbes des parties imaginaires sont presque parallèles si bien qu'une tendance à l'agrégation va afficher une bande voisine peu profonde dans le pic du LSPR, bande qui va rapidement être amplifiée lorsqu'on calcule la différence  $\varepsilon''_{Si} - \varepsilon''_{MG}$ , ce qui donne l'impression exagérée d'une bande très intense dans les spectres de réflectance. Ces effets ne sont pas sans conséquence sur les spectres SFG/DFG obtenus (toujours en polarisation ppp) sur ces 4 échantillons. La seule différence entre une mesure SFG et DFG sur un même échantillon est l'orientation du miroir de détection vers le monochromateur. Pour le reste, les mesures présentées à la figure 3.7 sont effectuées dans des conditions strictement identiques pour chaque échantillon afin de pouvoir comparer quantitativement les intensités observées. On observe d'abord le rôle des transitions interbandes de l'or décrit auparavant : vibrations SFG=pics, vibrations DFG=creux. On observe ensuite une forte

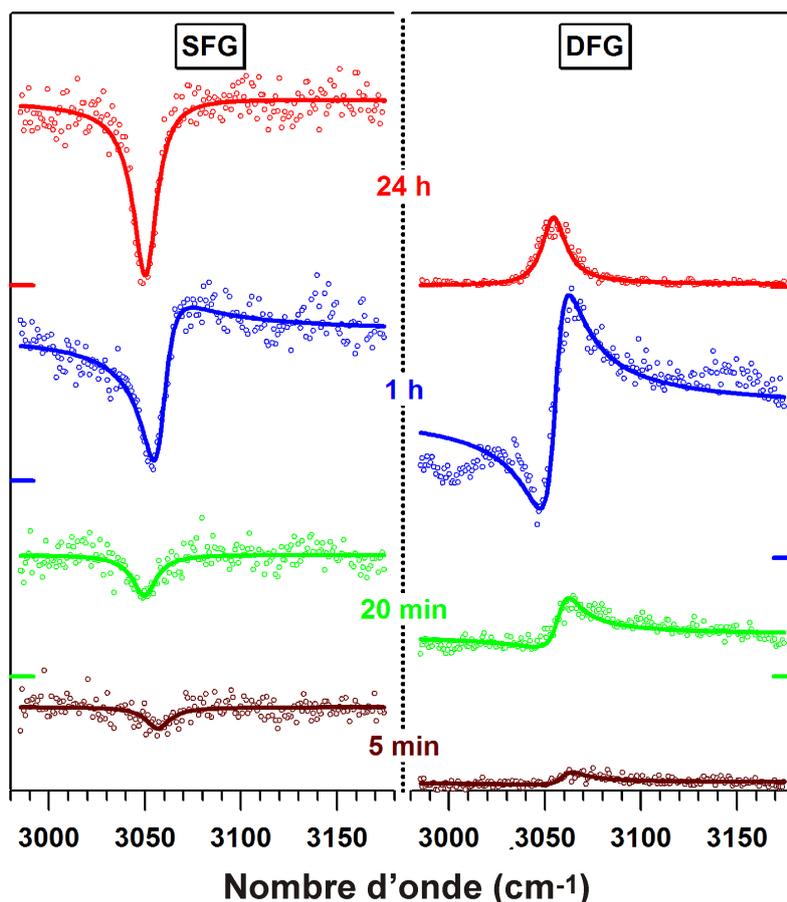


FIGURE 3.7 – Spectres SFG (Gauche) et DFG (Droite) des 4 échantillons Thiophénol|AuNps|Si(100) dépendant du temps de trempage du silicium dans la solution (5min.-20min.-1h-24h). Les échelles SFG et DFG sont identiques (min. 0 mV ; max. 18 mV) pour avoir une comparaison quantitative directe entre les deux techniques sœurs. Le zéro de chaque courbe est marqué par le trait coloré correspondant sur les échelles des ordonnées

corrélation entre les spectres UV-Visible et SFG/DFG. En effet, plus le taux de recouvrement en AuNps augmente, plus l'intensité du LSPR (plasmon de surface localisé à 525 nm) augmente, de même que les signaux vibrationnels SFG/DFG du thiophénol adsorbé sur les AuNps. L'évolution de la réponse UV-Vis joue un rôle majeur dans la forme des spectres SFG/DFG. En effet, dans les mécanismes nonlinéaires, plusieurs faisceaux peuvent interagir ou non avec les propriétés optiques de l'échantillon (LSPR, agrégation, transitions interbandes) de l'échantillon : le faisceau visible incident (532 nm) ainsi que les faisceaux SFG (460 nm) et DFG (640 nm) eux-mêmes générés par l'interface, comme indiqué sur la Figure 3.6. De cette manière, il est possible, à partir des relations 1.1 et 2.6 d'extraire l'évolution de l'amplitude vibrationnelle moléculaire du thiophénol  $a_{zzz} = \frac{a_1}{F_{zzz}}$  en considérant le milieu effectif approprié (Maxwell-Garnett ou MG, Bruggeman ou BM) [73] dans le cadre du modèle à 3 couches (thiophénol, AuNps, Silicium). A ce stade, précisons que dans le formalisme MG, la couche interfaciale ou composite est constituée d'une matrice hôte avec des inclusions sphériques  $\varepsilon_i$  de fractions volumiques  $v_i$  et convient bien pour des milieux pas trop agrégés. Cela nous a permis, en considérant une couche d'AuNps emprisonnées dans une matrice hôte d'air, de déduire  $\varepsilon^*$  dans la relation 3.1.4. Dans le cas du formalisme de BM adapté aux densités plus élevées de AuNps (agrégation), la matrice hôte est considérée comme la couche interfaciale ou composite ( $\varepsilon_{\text{hôte}} = \varepsilon^*$ ). Le calcul de la constante diélectrique est un peu plus compliqué mais on arrive à  $\varepsilon^* = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{4}$  où  $\Delta = b^2 + 8\varepsilon_1\varepsilon_2$  et  $b = v_2[\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2] + v_1[\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1]$  sachant que la couche composite d'AuNps est caractérisée par  $(\varepsilon_1, v_1)$  et l'air par  $\varepsilon_2 = 1$ . Cette procédure est valable grâce au calcul exhaustif que j'ai effectué de tous les facteurs de Fresnel dans les deux modèles, ce qui montre que seul le facteur de Fresnel de la composante zzz est significatif par rapport aux 3 autres (xxz, xzx, zxx : ces derniers sont de 3 ordres de grandeur moins élevé). Le résultat est donné à la figure 3.8. On attend une relation linéaire entre  $a_{zzz}$  et  $N_s$  [74]. On observe que la tendance globale est respectée et que le modèle de Bruggeman, adapté à de fortes densités et donc à l'agrégation des AuNps, donne un meilleur résultat. Néanmoins, les écarts observés à cette relation ne peuvent s'expliquer que par la contribution du LSPR qui n'est pas modélisée de façon rigoureuse dans ces modèles. Il est intéressant de noter que cette relation linéaire n'est valable que pour la SFG/DFG en configuration d'accord de phase entre les 3 faisceaux du processus, ce qui est le cas avec le substrat support de silicium. Dans le cas de milieu de nanoparticules dispersées (matrices, solutions,..) où les processus nonlinéaires peuvent être également diffusés dans toutes les directions autres que celle du faisceau réfléchi, la relation entre  $a_{zzz}$  et  $N_s$  est quadratique [74, 75].

### 3.1.5 Le LEL CLIO et la SFG : identification de vibrations

Dans un troisième temps, nous présentons des résultats de spectroscopie SFG/DFG obtenus sur un échantillon nanostructuré de même nature que les précédents (temps de

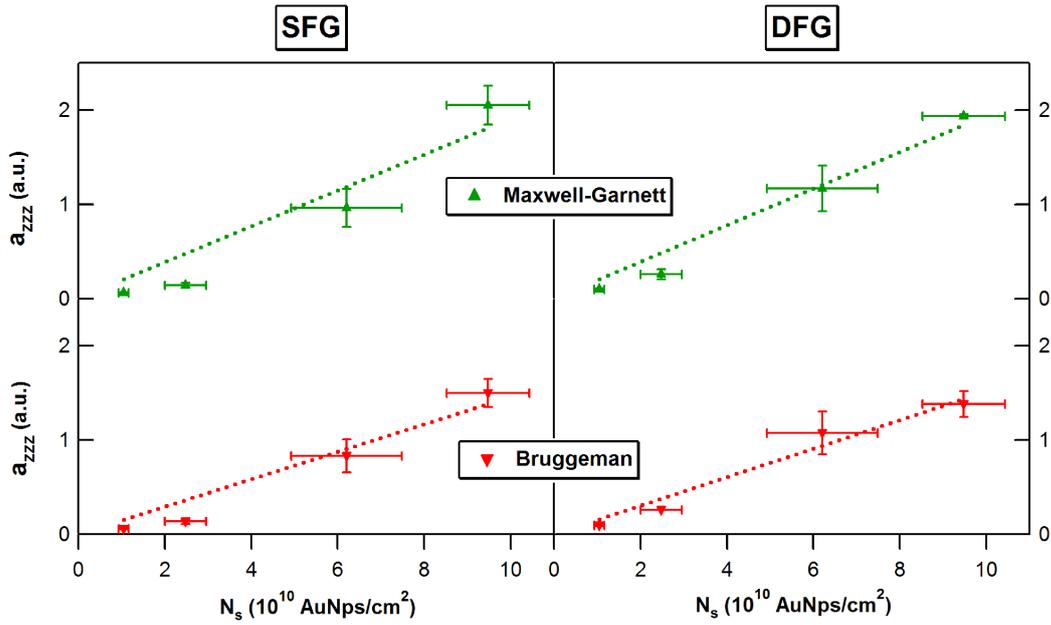


FIGURE 3.8 – Evolution des amplitudes moléculaires  $a_{zzz}$  en fonction du taux de recouvrement de la surface  $N_s$  pour la SFG (gauche) et la DFG (droite) dans le cadre du modèle des milieux effectifs de Maxwell-Garnett et Bruggeman. Les lignes pointillées sont les ajustements linéaires des données

trempage 1 heure) mais pour une zone spectrale infrarouge centrée autour de  $10 \mu\text{m}$ , uniquement accessible par le LEL CLIO. Muni des éléments développés précédemment, nous nous intéressons plus précisément à la nature des modes de vibrations que nous observons. c'est un point qui n'a pas été abordé jusqu'ici. Nous allons voir qu'en combinant la SFG/DFG avec des techniques de modélisation basées sur la théorie DFT (Density Functional Theory), nous pouvons déterminer la nature précise des modes de vibrations, ce qui n'est pas toujours possible en spectroscopie IR ou Raman seule. Nous allons voir dans cet exemple que la combinaison des règles de sélection IR et Raman intrinsèques à la nature de nos processus nonlinéaires permet d'aller plus loin que les techniques classiques sus-mentionnées [76]. En d'autres mots, on s'intéresse plus quantitativement au contenu de la polarisabilité du second ordre des molécules  $\beta^{(2)}$ . Le schéma de l'expérience avec CLIO est donné à la figure 3.9. La source laser des figures 1.9 et 1.10 à l'époque de cette mesure n'était pas du NdYVO<sub>4</sub> à 1064 nm mais bien du NdYLF à 1047 nm, ce qui explique que le faisceau visible (doublé en fréquence) est à 523,5 nm au lieu de 532 nm sur la partie (A) de ce schéma. On note la longueur d'onde IR à  $10 \mu\text{m}$  pas commune en SFG. Elle va nous permettre de sonder des modes de vibrations d'élongations des liaisons C-C du noyau phényle de la molécule de thiophénol. Elle illustre aussi que la spectroscopie SFG/DFG peut mettre en lumière différentes propriétés des éléments constitutifs de l'interface en

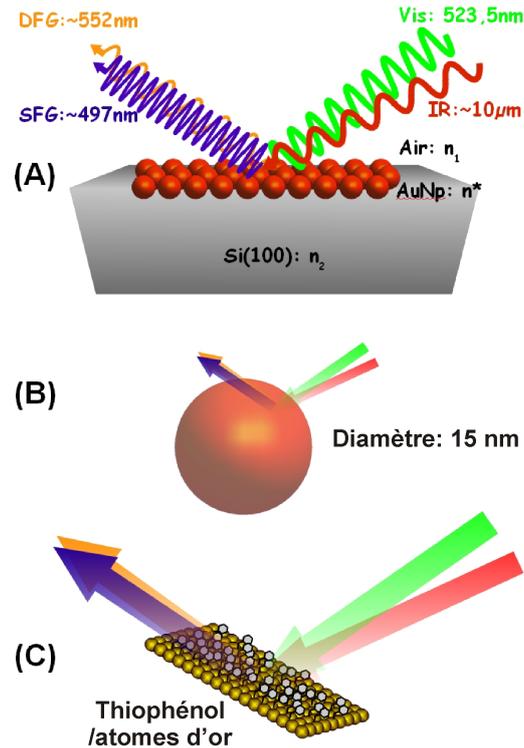


FIGURE 3.9 – Représentation des processus SFG et DFG à la surface de AuNps d’or pour 3 échelles différentes avec le LEL CLIO : (A) micron ; (B) nanomètre ; (C) atomique

fonction de l’échelle regardée. Le cas (A) a été illustré dans tous les travaux précédents présentés dans ce manuscrit : information macroscopique d’une interface. Le cas (B) a été illustré dans les travaux précédents sur les nanoparticules, je ne vais en parler que pour discuter des 3 faisceaux visible, SFG et DFG qui sont localisés plus proches du maximum du LSPR à cause de la zone spectrale IR choisie avec le LEL. Les principes développés auparavant restent cependant identiques. Je vais plutôt m’attarder sur ce qui se passe à l’échelle moléculaire/atomique (cas (C)) : quelle est la nature des vibrations observées et quelle est l’influence de l’adsorption sur ces modes de vibration ?

Lorsqu’on effectue une mesure SFG/DFG avec CLIO sur le même type d’interface nanostructurée du type thiophénol|AuNps|Si(100), on obtient le résultat suivant de la figure 3.10. On observe 3 modes de vibrations liés aux elongations des liaisons C-C des cycles phényl de la molécule de thiophénol. Leur position est indiquée dans la table 3.1, tout comme celle du mode de vibration C-H repéré dans les expériences précédentes. En SFG, ils apparaissent sous forme de profil de Fano pour  $v_1$  et de creux pour  $v_2$  et  $v_4$ . En DFG, le profil de  $v_1$  est inversé et semble beaucoup plus faible tandis que  $v_2$  et  $v_4$  ont la forme de pics. Comme pour les mesures à  $3 \mu\text{m}$ , cet effet est lié aux transitions interbandes de l’or. De plus, en travaillant dans le cadre du modèle à 3 couches en utilisant un milieu effectif type Maxwell-Garnett, on montre également que la relation entre l’intensité des

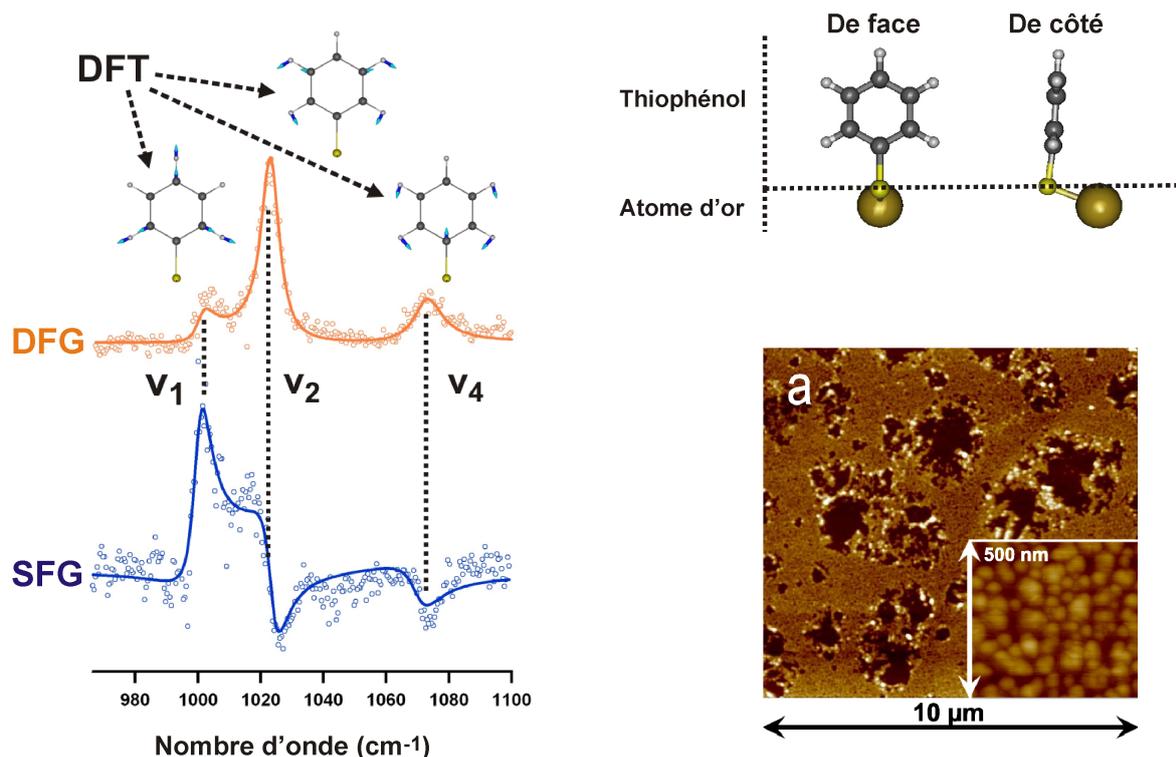


FIGURE 3.10 – Spectres SFG et DFG de l'interface thiophénol|AuNps|Si(100) avec modélisation DFT de la géométrie des modes de vibration. Configuration géométrique d'une molécule de thiophénol adsorbée sur un atome d'or pour la DFT. Image AFM de l'échantillon

modes de vibration et le nombre de AuNps est globalement linéaire. Néanmoins, on observe un rapport très favorable entre le signal non linéaire et le bruit expérimental dans cette zone. Une fois encore, c'est probablement lié à la présence du LSPR des AuNps. C'est d'autant plus intéressant que, cette fois-ci, les 3 faisceaux visibles (523,5nm), SFG (500nm), DFG (560nm) sont beaucoup plus proches du maximum du LSPR lorsqu'on

Géométrie	v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>4</sub>	v <sub>CH</sub> (20a)	v <sub>CH</sub> (2)
$\omega_Q$ (cm <sup>-1</sup> )	1000±2	1023±2	1071±2	3055±6	
DFT (cm <sup>-1</sup> )	998	1024.9	1075.1	3057.7	3069

TABLE 3.1 – Fréquences caractéristiques IR expérimentales et calculées par DFT des modes d'élongation C-C et C-H du groupement phényl du thiophénol dans les zones spectrales [990-1100 cm<sup>-1</sup>] et [2800-3000 cm<sup>-1</sup>]

compare la figure 3.11 avec la figure 3.4 : l'amplification du champ électromagnétique autour des AuNps doit être encore plus forte que lorsqu'on travaille à  $3 \mu\text{m}$  car les faisceaux SFG et DFG sont susceptibles de se coupler aussi au LSPR. Néanmoins, la seule façon de vérifier cela quantitativement serait de trouver la longueur d'onde visible adéquate pour que l'amplification de la réponse moléculaire soit maximale. En d'autres mots, il faut réaliser une expérience de spectroscopie 2C-SFG. Nous aborderons ce point dans la section suivante.

En attendant, le challenge reste de déterminer la nature exacte des modes de vibration du thiophénol lors de son adsorption sur un métal car certains apparaissent, d'autres disparaissent, les intensités changent par rapport à ce qui est observé lorsque la molécule est libre en solution. Plusieurs travaux de la littérature se sont intéressés à résoudre cette question par des études spectroscopiques IR [77], Raman [78, 79, 80] et SFG [81, 82] mais une question subsistait quant à la nature du mode à  $1075 \text{ cm}^{-1}$  lors de l'adsorption du thiophénol sur un métal. S'agit-il d'une augmentation de l'activité du mode  $\nu_3$  non actif en Raman (non tabulé ici) [78] ou du mode  $\nu_4$  très actif en Raman, ce dernier ayant subi un décalage vers les basses énergies de l'ordre de  $15 \text{ cm}^{-1}$  à cause de l'adsorption ? [79, 80]. A l'aide des calculs DFT effectués dans l'équipe par le Dr. Busson, nous avons résolu cette question : il s'agit de  $\nu_4$ . En effet, en modélisation DFT, le remplacement de l'atome d'hydrogène par l'atome d'or n'est pas anodin du tout. Classiquement, on calculait les modes de vibration du thiophénol (et plus généralement des cycles benzène monosubstitués de cette famille) dans une configuration géométrique planaire où l'atome d'hydrogène était fusionné (mathématiquement) avec l'atome de soufre qui devenait prépondérant : c'est la classe de géométrie de symétrie  $C_{2v}$  qui sert d'approximation de la molécule à l'état libre

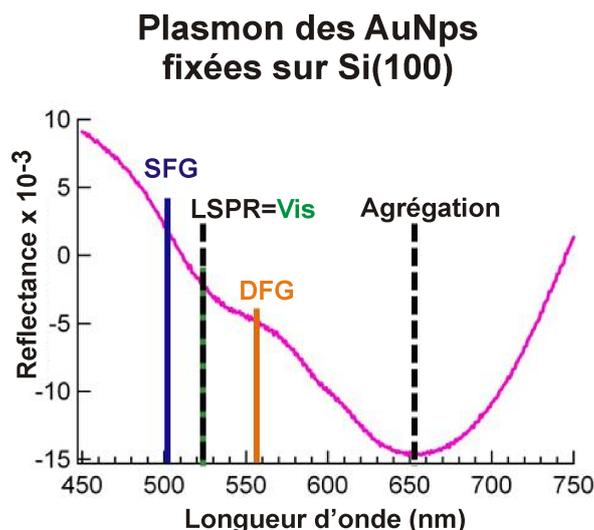


FIGURE 3.11 – Courbe UV-Vis de l'interface thiophénol|AuNps|Si(100) en regard de l'énergie des faisceaux visible/SFG/DFG mis en jeu dans les processus non linéaires lorsqu'on travaille dans la zone spectrale IR CLIO

(non adsorbée) et donne de bons résultats pour décrire l'allure de ses vibrations. C'est ce qu'indiquent les indices "20a" et "2" dans la table 3.1 qui décrivent des modes particuliers de vibrations dans la zone  $3060 \text{ cm}^{-1}$  pour cette classe  $C_{2v}$ , cette dernière n'étant qu'une approximation de la réalité vécue par notre échantillon. On notera au passage que ce mode d'élongation CH que nous observons dans les résultats précédents tant en SFG qu'en DFG n'est pas un mode unique mais plutôt une combinaison de ces deux types de modes "20a" et "2". Pour arriver à ces conclusions, dans notre cas, c'est plutôt la géométrie dite perpendiculaire (à cause de la position de l'atome d'or ajouté), de symétrie de classe  $C_s$  qui se rapproche plus de la réalité de la figure 3.10. Notons cependant que la géométrie réelle est intermédiaire car une liaison S-Au perpendiculaire au plan du phényl est plus difficile à envisager dans une zone dense de molécules de thiophénol serrées les unes près des autres, ce qui implique que l'angle de rotation du cycle autour de la liaison C-S peut être différent de celui représenté ici. Néanmoins, pour obtenir des résultats DFT consistants, il a fallu utiliser la fonctionnelle PBEO au lieu de la B3LYP qui ne convergeait pas dans cette zone [76]. L'ajout d'un degré d'anharmonicité dans les calculs nous donne les positions et la nature des modes de vibration de la table 3.1, très proches de ce qu'on observe en SFG/DFG, le tout étant cohérent avec la combinaison de polarisation ppp utilisée dans notre expérience qui favorise les composantes des modes de vibration perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Le lecteur intéressé par les développements DFT complets peut se référer à notre article [76] repris intégralement en annexe E (page 139) et s'aider de la référence de Feugmo [83] pour avoir un aperçu d'un calcul DFT *in extenso* de toutes les vibrations du thiophénol adsorbé sur un cluster d'or, confirmant *a posteriori* nos résultats. En résumé, la spectroscopie SFG/DFG donne par nature accès aux composantes IR et Raman de la polarisabilité nonlinéaire du second ordre. Lorsqu'on combine cette technique expérimentale avec des techniques de modélisation théoriques comme la DFT, on arrive à avoir une information géométrique qualitative (orientation moléculaire, bon ordre de grandeur des intensités des composantes IR et Raman des modes de vibration). Elle permet aussi d'accéder à une information vibrationnelle quantitative (nature et position exacte des modes de vibration) à l'échelle de la molécule et de l'atome. Dans ce cas-ci, nous avons identifié une vibration optique vieille de plusieurs dizaine d'années que le SERS et l'IR n'avaient pu déterminer de façon univoque malgré l'apport de la DFT : la complémentarité de la spectroscopie optique nonlinéaire aux interfaces aux interfaces trouve sa pleine justification dans cet exemple.

### 3.1.6 Spectroscopie 2C-SFG avec CLIO sur des AuNps

Pour terminer, effectuons de la spectroscopie 2C-SFG sur ce type d'échantillon pour essayer de confirmer et comprendre la corrélation probable entre LSPR des AuNps et amplification de la signature vibrationnelle SFG. Les premières mesures 2C-SFG sur ce

type d'échantillons ont été effectuées en utilisant le LEL CLIO afin de quantifier le couplage potentiel du SPR des AuNps (amplification, couplages électroniques). En faisant varier les longueurs d'onde laser IR et Visible incidentes, nous avons ainsi une cartographie des propriétés chimiques et optiques de la surface des AuNps fonctionnalisées par le thiophenol, c'est-à-dire une empreinte vibrationnelle et électronique simultanée de ces nano-objets comme on peut le voir à la figure 3.12. Sur l'échelle IR en abscisse, on observe

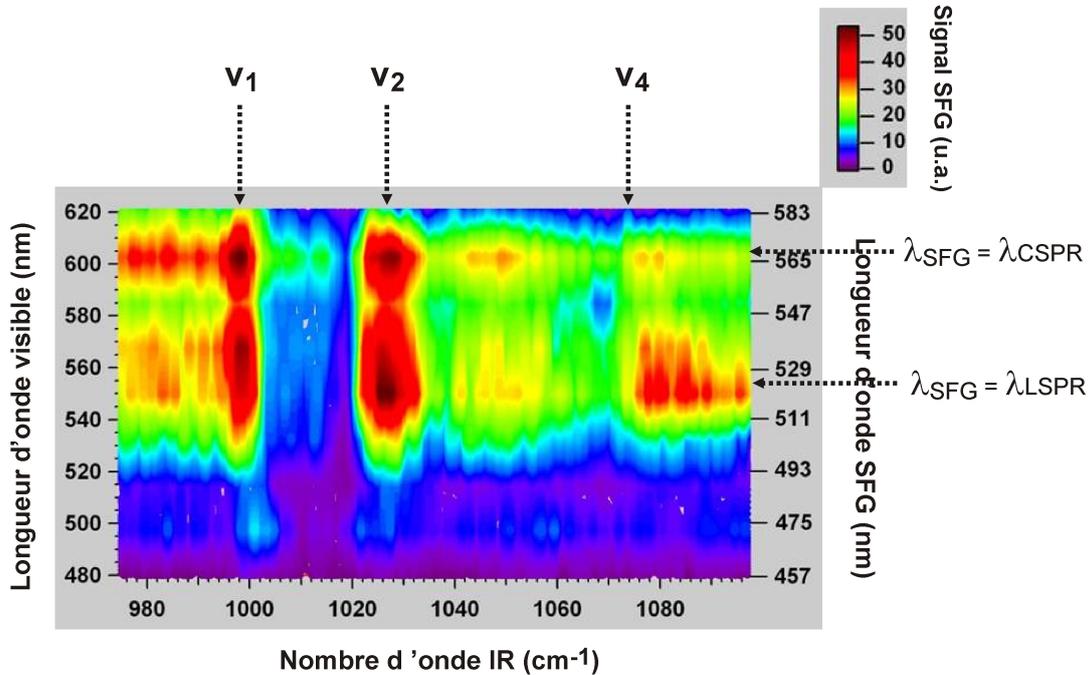


FIGURE 3.12 – Cartographie 2C-SFG de l'interface thiophénol|AuNps|Si(100) en fonction des longueurs d'onde IR et visible

toujours nos 3 modes de vibrations du thiophenol  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_4$  comme expliqué auparavant. Sur l'échelle Vis (resp. SFG) en ordonnée, on observe deux transitions électroniques à 560 nm (resp. 530 nm) et 600 nm (resp. 560 nm). Le résultat remarquable est une amplification d'un facteur 100 (2 ordres de grandeur) de la sensibilité de la technique au signal de la molécule sonde de thiophénol lorsque le signal SFG généré entre en résonance avec l'énergie des résonances plasmon de surface observées par les mesures UV-Vis de la figure 3.11 effectuées sur cet échantillon. Le LSPR à 530 nm en longueur d'onde SFG est toujours celui des AuNps individuelles dont on a parlé jusqu'ici. Le second SPR est celui des AuNps en interactions collectives (CSPR) qui apparaît à cause de leur agrégation lors de leur fixation sur le substrat en silicium comme illustré sur l'image AFM de la figure 3.10. Notons une différence importante par rapport aux courbes SFG de la figure 3.10. Les mesures 2C-SFG ont en effet été effectuées en configuration contre-propagative comme pour la GFP (voir schéma de principe de la figure 2.5) afin de pouvoir bien séparer la réponse optique nonlinéaire de la diffusion du visible. Cette opération a pour effet de faire apparaître les résonances comme des pics car ce n'est pas la même composante géomé-

trique de la susceptibilité nonlinéaire de l'interface qui est sondée (une composante en 'x' change de signe).

On constate donc une nouvelle fois que c'est quand la longueur d'onde SFG est localisée au maximum du processus électronique (LSPR dans le cas présent et CSPR si agrégation) que l'amplification vibrationnelle du signal de la molécule est la plus importante. Cette "loi" empirique et théorique observée depuis le début de ce manuscrit pour la réponse nonlinéaire des métaux (transitions interbandes), des molécules (transitions  $\pi - \pi^*$ ) est vérifiée expérimentalement également pour les résonances plasmons de surface. A ce stade, il n'y a pas de description claire sur le mécanisme de couplage entre LSPR et signal SFG moléculaire qui explique que le rapport signal molécules/signal AuNps soit augmenté. Il est probable, à l'instar de ce qui se passe en SHG pour les AuNps elles-mêmes, que ce soit directement lié à l'amplification des champs électriques locaux visible et/ou SFG. Ce qui est sûr, c'est que le modèle DRSFG développé pour les molécules ne s'applique pas en l'état à ce phénomène. Pour bien comprendre ce qu'il se passe, il faudrait déjà bien séparer les contributions visible et SFG en isolant par exemple le LSPR en évitant de produire des échantillons où l'agrégation intervient. Depuis ces résultats, ce travail est mené dans notre équipe dans le cadre de la thèse de L. Dalstein depuis fin 2012 et trouvera son dénouement à la fin de l'année 2015, je n'irai donc pas plus loin sur le sujet dans ce manuscrit. J'indique seulement l'ordre de grandeur global d'amplification que j'ai obtenu pour le thiophénol sur des AuNps de 15 nm de diamètre depuis le début de cette section. Le facteur d'amplification  $F$  que l'on peut estimer est de l'ordre de 100 entre une surface plane équivalente d'or et les 4% habituels d'or contenus dans nos échantillons nanostructurés. En effet, on a vu qu'on avait environ un facteur 20 rien qu'en passant du plan d'or aux AuNps et, via la spectroscopie 2C-SFG, un facteur 5 en accordant la longueur d'onde visible incidente (entre le bleu, c'est-à-dire hors résonance plasmon et le rouge-orange, c'est-à-dire dans la résonance plasmon pour la SFG). Il n'est déjà pas si mal de gagner deux ordres de grandeurs d'intensité du signal SFG moléculaire pour de petites molécules adsorbées sur des objets nanométriques à caractère hautement centrosymétrique. Notons néanmoins, qu'à ce stade, les spectroscopies SERS ou CARS sont plus efficaces ( $\times 1000$ ,  $\times 10000$ ) mais pour des nanoparticules de taille plus importante, de l'ordre de 100-200nm. En-dessous, la réponse électronique interbande de l'or devient problématique pour ces techniques qui dépendent de la susceptibilité nonlinéaire d'ordre trois ( $\chi^{(3)}$ ) et où les effets provenant du volume des matériaux sont importants. Ces effets sont difficiles voire impossible à éliminer actuellement pour les AuNps de petites tailles. De plus, ces techniques mettent à profit le confinement électromagnétique pour amplifier la réponse optique moléculaire en créant des échantillons agrégés ou des points chauds<sup>1</sup>. En spectroscopie SFG/DFG, il n'est pas nécessaire d'avoir d'agrégation ou de points chauds

---

1. lieu où le champ électromagnétique entre deux nanoparticules illuminées est très intense, dans le plan parallèle à la surface du substrat, sans qu'elles se touchent physiquement

sur ce type d'échantillon : la signature vibrationnelle vient uniquement de la surface des AuNps, plasmon ou pas. Le LSPR joue un rôle (très utile) d'amplificateur d'un signal déjà détectable mais n'est pas lié directement à l'origine du processus nonlinéaire SFG. Nous n'en sommes donc qu'au commencement de tirer avantage de la sensibilité et de l'information spécifique fournies par la spectroscopie SFG/DFG des nanomatériaux. Je reviendrai sur ce que j'envisage de développer sur ce sujet dans la section dédiée à cette question dans les sections 5.1.3 et 5.2 de ce manuscrit.

## 3.2 Une première expérimentale

### 3.2.1 Spectroscopie SFG avec CLIO de l'interface CO|platine

Dans la continuité du travail effectué sur les AuNps où je m'intéresse à leurs propriétés physico-chimiques, la spectroscopie SFG, vu sa sensibilité à la surface des nanomatériaux comme montré jusqu'ici, est particulièrement bien adaptée à essayer de comprendre, par exemple, l'activité catalytique de petites AuNps ( $d \leq 2\text{nm}$ ) lorsqu'elles sont supportées sur un substrat de  $\text{TiO}_2$ . En effet, la raison de leur réactivité importante par rapport à l'or plan qui n'a pas de propriété catalytique observable étant sujette à controverse, l'utilité de ces dernières est immédiate si on vise à réduire le coût des catalyseurs Pt/Pd actuels. La spectroscopie SFG permet de suivre *in situ* le comportement de ces objets face à leur environnement. Ce projet à long terme a été mise en route avec l'INSP et le Laboratoire de Réactivité des Surfaces de Paris (LRS) pour la partie de contrôle des échantillons nanostructurés et mise au point d'une cellule de catalyse adaptée à la spectroscopie SFG illustrée à la figure 3.13 : représentation d'une expérience SFG développée et réalisée par notre équipe au LCP, couplée à la catalyse hétérogène. L'intérêt de la technique est de contrôler dans un premier temps le processus d'adsorption du CO sur le catalyseur. Dans notre cas, nous sommes intéressés par ce qui se passe au niveau chimique au plus près de la surface du catalyseur (ici en platine). A cette fin, nous souhaitons suivre directement la liaison chimique entre ce dernier et la molécule de CO, c'est-à-dire la liaison chimique extramoléculaire Pt-CO, ce qui constitue la frontière ultime en spectroscopie optique et *le défi absolu* à la hauteur des promesses théoriques de la spectroscopie vibrationnelle SFG depuis sa mise au point par Shen en 1987. C'est pour aussi réaliser ce rêve scientifique [84] datant pour moi de 1997 (époque à laquelle j'ai découvert la technique) que je suis venu travailler à CLIO. En effet, classiquement, le processus d'adsorption est suivi de façon indirecte via la liaison intramoléculaire CO, cette dernière étant cependant très sensible aux processus de couplage dipolaire entre molécules. Le premier challenge a été de vérifier courant 2010 qu'il était possible d'accéder à la chimie extramoléculaire de surface par spectroscopie SFG. En optique nonlinéaire, ce type de liaison n'a jamais été détecté notamment à cause des très faibles sections efficaces IR et/ou Raman de ces modes

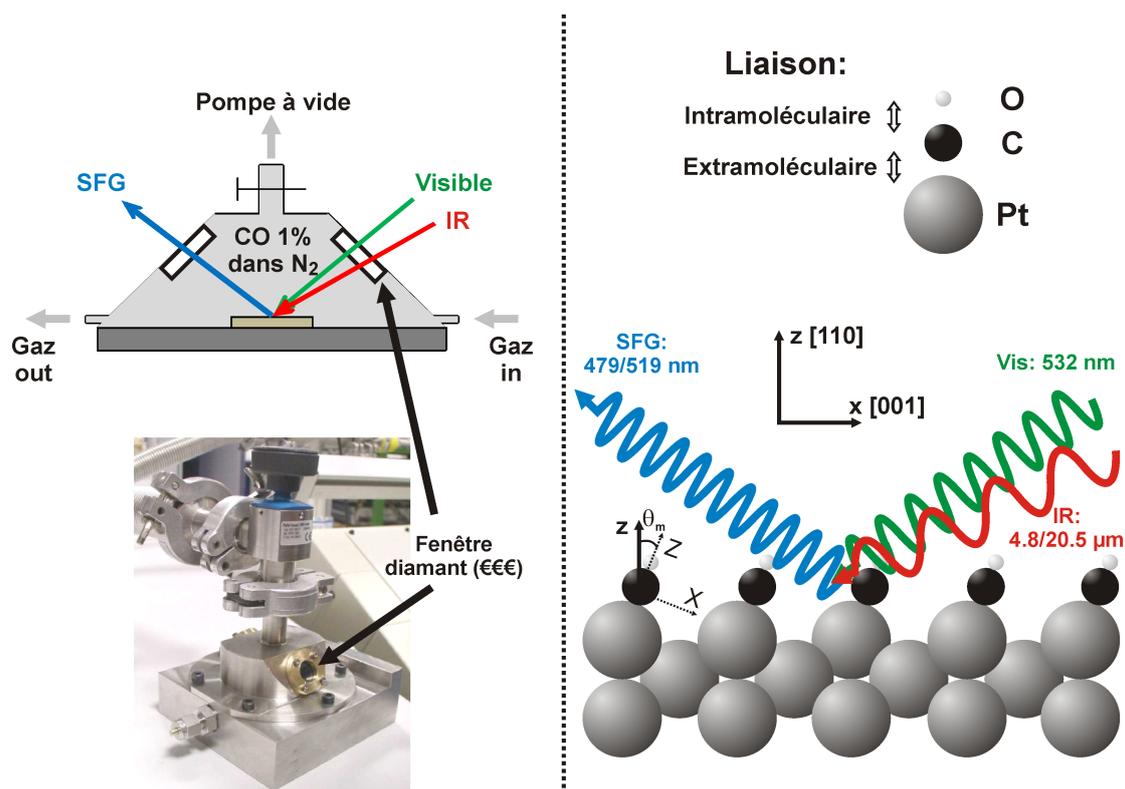


FIGURE 3.13 – Configuration expérimentale pour l’analyse de l’interface CO|Pt(110). Gauche : Cellule de catalyse et processus SFG ; Droite : géométrie de l’interface à l’échelle atomique et types de liaisons chimiques sondées par SFG. Z et X sont parallèle et perpendiculaire à l’axe moléculaire du CO tandis que  $\theta_m$  est l’angle d’inclinaison de cet axe par rapport à la direction z.

de vibration. L’expérience s’est donc d’abord déroulée sur un monocristal de Pt(110) à température ambiante, ce dernier étant la surface catalytique modèle en littérature de science des surfaces. La cellule est remplie d’un jet de CO (1% dans azote) après avoir évacué l’oxygène par pompage à vide turbomoléculaire. Après quelques minutes d’exposition, on obtient une surface organisée à l’échelle atomique comme représenté à la figure 3.13 et bien établie dans la littérature [85, 86, 87, 88].

### 3.2.2 La liaison chimique extramoléculaire Pt-CO

L’intérêt de la spectroscopie SFG est d’accéder à la section efficace Raman d’une surface monocristalline plane, ce qui n’est pas possible dans les autres types de spectroscopie classiques. Dans le cas optique, il y a l’obligation d’utiliser un artifice expérimental d’effet d’amplification du champ électromagnétique (effet SERS), ce qui implique d’utiliser des surfaces rugueuses qui n’ont plus grand chose de commun avec les surfaces planes. Dans le cas électronique, cela impose un environnement UHV, pas réaliste si on veut contrôler une réaction en conditions de température et pression ambiantes par exemple.

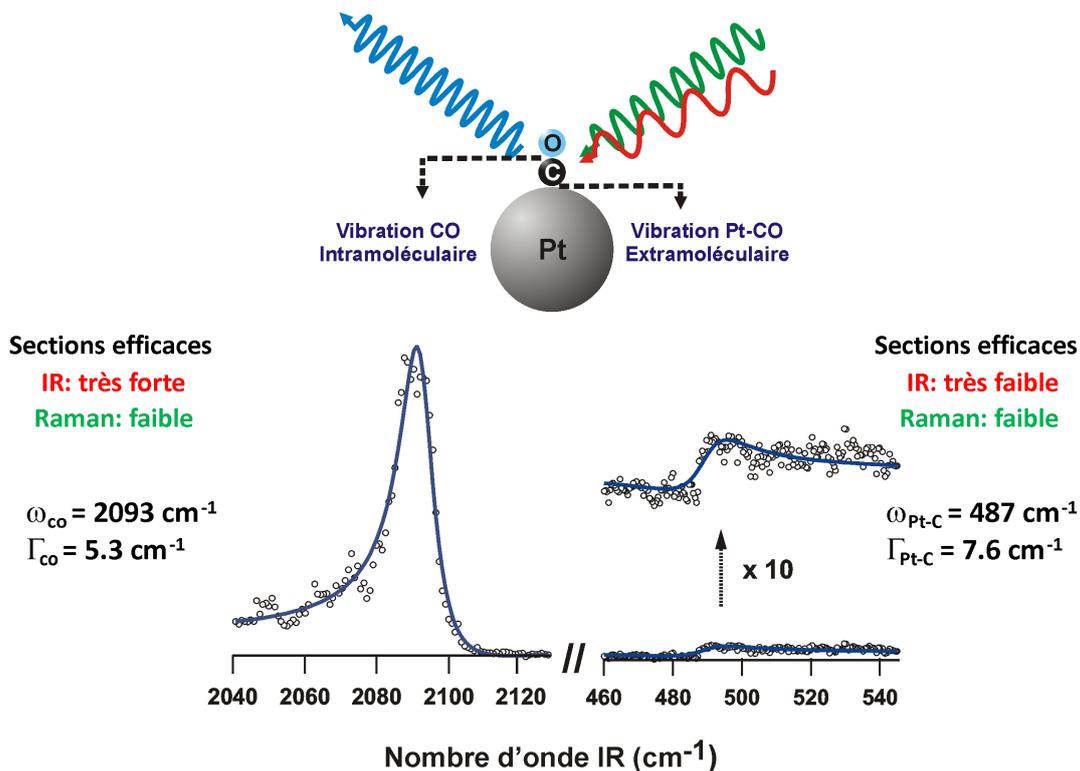


FIGURE 3.14 – Spectre SFG de l’interface CO|Pt(110) à température ambiante. Caractéristiques spectroscopiques des deux modes de vibration CO et Pt-CO. On notera l’inversion des profils de vibration entre les deux modes, spécificité unique à la spectroscopie SFG.

La spectroscopie SFG permet de s’affranchir de ces contraintes comme cela a déjà été démontré auparavant pour la liaison intramoléculaire CO [10]. Ainsi, pour la première fois en optique nonlinéaire, nous avons réussi, à Orsay, à prouver qu’il était possible de détecter par spectroscopie SFG une liaison extramoléculaire (Pt-CO), c’est-à-dire la liaison chimique ultime entre un substrat métallique (plan) et un adsorbat moléculaire (Figure 3.13) grâce au couplage de notre expérience au LEL CLIO qui nous permet d’atteindre des énergies IR aussi basses ( $487 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette première a été reprise sur le site web du CNRS<sup>2</sup>. Brièvement, on peut comparer directement sur la figure 3.14 l’intensité du mode de vibration de la liaison extramoléculaire Pt-CO avec celle de la liaison intramoléculaire CO. On voit que Pt-CO est beaucoup plus faible que CO et qu’il faut bien la puissance IR à  $20,5 \mu\text{m}$  du LEL CLIO pour détecter de telles liaisons chimiques. J’insiste sur le fait que nous sommes dans un cas assez extrême car nous travaillons à température ambiante, ce qui n’est pas le cas idéal pour construire une monocouche moléculaire complète ordonnée dans ce système. Néanmoins, l’équilibre à l’interface entre molécules de CO désorbées et

2. *Mélanger les lumières pour voir les molécules sur un catalyseur*

C. Humbert, A. Tadjidine, B. Busson

En direct des laboratoires de l’Institut de Chimie du CNRS (13 janvier 2012)

[http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct\\_labos/busson.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/busson.htm)

adsorbées est assuré par la réserve de gaz dans la cellule utilisée. Cela a été vérifié par la reproductibilité des mesures SFG tant à 4,8 qu'à 20,5  $\mu\text{m}$ , sans perte d'intensité des modes de vibration pendant plusieurs heures d'expérience.

### 3.2.3 Sections efficaces Infrarouge et Raman d'une surface plane

Les sections efficaces Raman des deux vibrations sont du même ordre de grandeur, c'est au niveau des sections efficaces IR que se fait la différence (facteur 100) comme on peut le constater dans la table 3.2. A partir des données expérimentales SFG de la Figure 3.14, on peut déduire des informations inaccessibles en spectroscopies IR, Raman (SERS) ou modélisation DFT seules telles que les signes des amplitudes relatives des deux modes de vibration grâce à l'interférence des signaux vibrationnels résonants avec le signal électronique du substrat de Pt(110). On voit que les spectres des deux modes de vibration ont une figure d'interférence inversée dans leur interaction avec le signal SFG du platine, ce qui signifie que leurs forces d'oscillateurs ont leurs contributions IR ou Raman avec des composantes dominantes de signes opposés dans la direction normale à la surface plane du métal. Ceci est cohérent avec des calculs DFT sur clusters qui suggèrent que, pour ces deux vibrations, la polarisabilité  $\alpha$  peut garder un signe constant tandis que le moment dipolaire dynamique  $\mu$  change de signe [89]. Ce phénomène d'inversion de profil est à relier à la grandeur physique spécifique à la spectroscopie SFG qu'est le déphasage dont j'ai parlé dans les relations (1.1) et (2.1).

On peut considérer la table 3.2 comme un cas d'école en spectroscopie optique vibrationnelle moléculaire car elle résume parfaitement les spécificités-originalités de chaque technique ainsi que les grandeurs physico-chimiques accessibles par chacune selon le type d'interfaces sondées. La complémentarité des techniques y est également illustrée, notamment par le fait que la SFG peut accéder à ce type d'information sur une surface plane. Les grandeurs définies dans ce tableau le sont pour la combinaison de polarisation habituelle ppp pour l'expérience SFG. Néanmoins, pour évaluer les intensités Raman relatives de chaque mode de vibration, à savoir

$$(I_{\text{Stokes}})_{\text{int}} \propto (\omega_{\text{Stokes}})^3 \left( \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial Q_{\text{vib}}} \right)^2 \frac{\hbar}{2\omega_{\text{vib}}} \quad (3.5)$$

avec

$$(\alpha_{zz})^2 = \left( \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial Q_{\text{vib}}} \right)^2 \frac{\hbar}{2\omega_{\text{vib}}} \quad (3.6)$$

il faut donc connaître les valeurs des absorptions IR de chaque mode de vibration

$$(Abs_{\text{z}}^{\text{IR}})_{\text{int}} = \left( \frac{\partial \mu_z}{\partial Q_{\text{vib}}} \right)^2 \quad (3.7)$$

où  $Q_{\text{vib}}$ ,  $\mu_z$  et  $\alpha_{zz}$  sont la coordonnée du mode normal de vibration, le moment dipolaire

moléculaire et la polarisabilité moléculaire, grandeurs définies par rapport à la direction  $z$  perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Les valeurs IR sont données dans la littérature [90]. Le résultat de ces différents rapports fait que l'on trouve par SFG que  $\alpha_{zz}^{\text{Pt-C}}$  est environ 1.49 fois plus petit que  $\alpha_{zz}^{\text{CO}}$  sur une surface plane cristalline de platine orientée (110). Dans le cas présent, nous noterons bien que nous n'avons accès qu'à des grandeurs relatives des activités IR ou Raman des modes de vibration par spectroscopie SFG. Actuellement, il faut nécessairement connaître en amont les valeurs IR ou Raman par une autre technique spectroscopique pour pouvoir déduire la valeur complémentaire recherchée. Dans le cas présent, c'est parce que les valeurs relatives des activités IR sont connues en spectroscopie d'absorption-réflexion IR que l'on peut déduire expérimentalement par SFG les valeurs relatives des activités Raman sur une surface plane. Le lecteur intéressé par le détail complet de cette expérience est invité à consulter la publication de 2011 reprise dans son intégralité en annexe F (page 151) [84].

Technique	Activité Infrarouge		Activité Raman	
	$\frac{(\text{Abs}_z^{\text{IR}})_{\text{int}}^{\text{Pt-C}}}{(\text{Abs}_z^{\text{IR}})_{\text{int}}^{\text{CO}}}$	$\frac{\mu_z^{\text{Pt-C}}}{\mu_z^{\text{CO}}}$	$\frac{(\text{IStokes})_{\text{int}}^{\text{Pt-C}}}{(\text{IStokes})_{\text{int}}^{\text{CO}}}$	$\frac{\alpha_{zz}^{\text{Pt-C}}}{\alpha_{zz}^{\text{CO}}}$
<b>IRRAS</b>	$[2.76 \times 10^{-2} - 3.37 \times 10^{-2}]$	$[0.34 - 0.38]$	-	-
<b>SERS</b>	-	-	$[0.60 - 2.80]$	$[0.66 - 1.42]$
<b>SFG</b>	$2.76 \times 10^{-2}$	0.34	0.63	0.67
<b>DFT</b>	$1.87 \times 10^{-2}$	0.28	4.49	1.80

TABLE 3.2 – Rapport des activités IR et Raman des modes de vibrations Pt-C et CO déduits à partir des spectroscopies optiques (IR, Raman et SFG). Comparaison avec calculs DFT [89]

Cette expérience met cependant en lumière quelques contraintes expérimentales. Il n'est en effet pas simple d'adapter une chambre UHV à la spectroscopie SFG dans les zones où les fenêtres IR ( $\geq 20 \mu\text{m}$ ) sont difficilement accessibles. Il a en effet fallu travailler avec des fenêtres diamantées pour être transparent à la fois dans les gammes spectrales IR, visible et SFG. Par ailleurs, dans cette expérience, le fait de travailler à 1% de CO dans  $\text{N}_2$  est intéressant pour être plus proche du système catalytique réel mais cela implique de travailler avec des monocouches incomplètes de CO adsorbées sur le platine. L'équipe étant spécialisée dans la spectroscopie SFG en milieu électrochimique contrôlé, il a donc été envisagé de travailler pour le futur dans un milieu où il semble plus simple de contrôler les taux de recouvrement de la surface ainsi que l'orientation des molécules de CO adsorbées. Je reviendrai sur ce point dans la troisième partie de ce manuscrit.

En attendant, le fait d'avoir franchi la frontière de la liaison extramoléculaire par spectroscopie optique nonlinéaire vibrationnelle offre des perspectives intéressantes pour la science des surface en conditions de travail *in situ* et pour ses applications en électrochimie à l'interface liquide|solide et en catalyse à l'interface gaz|solide. La liaison adsorbat-substrat est celle qui est la plus directement concernée par le processus d'adsorption aux interfaces et fournit une signature vibrationnelle de premier choix par rapport à l'information indirecte apportée jusqu'ici par la liaison intramoléculaire. Néanmoins, il faut rester conscient que développer des applications en routine autour de ces thématiques ne peut se faire facilement dans le cadre contraint d'un centre-serveur où le faisceau IR du LEL est délivré sur projets. Il est préférable de s'attaquer à ces thématiques en passant à la technologie laser fs (où on aura accès en plus à la dynamique vibrationnelle) dès que les sources IR associées deviendront aussi performantes que le LEL CLIO dans les zones spectrales situées entre 20  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$ . Actuellement, ces sources laser fs de table n'arrivent que difficilement à 20  $\mu\text{m}$  avec pas suffisamment d'énergie pour détecter des liaisons chimiques extramoléculaires aussi peu actives optiquement telle que les liaisons métal-carbone et métal-soufre au point qu'il faille utiliser des surfaces rugueuses à effet SERS pour ces études. Le LEL CLIO utilisé en spectroscopie SFG a donc encore quelques belles années devant lui dans l'attente de ces nouveaux développements techniques.

# Chapitre 4

## Rencontres

### 4.1 Electrochimie interfaciale

#### 4.1.1 L'interface HCCCN|Or

L'étude de l'interface électrochimique annoncée à la fin du chapitre précédent découle naturellement du fait que la sonde optique qu'est la spectroscopie SFG y a été appliquée d'abord en France fin des années 80 par A. Tadjeddine au LURE [91], dans l'environnement du LEL CLIO, quelque temps après la première expérience SFG de Shen à Berkeley. Ces études SFG en conditions électrochimiques *in situ* font donc partie intégrante de l'environnement dans lequel j'évolue depuis mon entrée au CNRS en 2006. J'ai par exemple mené une étude en parallèle sur une cyanopolyne (cyanoacéthylène, HCCCN) à l'époque où le LCP était impliqué dans l'analyse des résultats de la mission Cassini-Huygens (étude de l'atmosphère de Titan, satellite de la planète Saturne). L'étude de la réactivité de ce type de molécules est difficile car l'analyse classique par spectroscopie IR de la première couche réactive en milieu aqueux ou gazeux est noyée par son environnement. Dans mon cas, j'ai pu montrer sur l'or (forte affinité avec les ions  $\text{CN}^-$  comme étudié dans l'équipe avant mon arrivée par A. LeRille [27] et O. Pluchery [28]) en solution aqueuse désaérée  $\text{NaClO}_4$  (0.1M) que l'HCCCN s'adsorbe comme les ions cyanure sur Au(111), c'est-à-dire avec l'atome d'azote pointant vers l'extérieur de l'interface [67]. On observe également un effet Stark électrochimique<sup>1</sup> de  $20 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ , similaire à celui observé sur les interfaces ions  $\text{CN}^-|\text{Au}(\text{hkl})$ . De plus, l'interface est stable chimiquement une fois que la couche d'HCCCN adsorbée est saturée à polarisation positive (+0.5 V/NHE) de telle sorte que seule la désorption de l'hydrogène permet de nettoyer la surface de l'électrode à polarisation négative sous -0.5 V/NHE. Dans ce type d'expérience et dans toutes les collaborations extérieures impliquant la thématique que nous appelons spectro-électrochimie interfaciale SFG, nous utilisons systématiquement une cellule conçue en interne dans l'équipe et schématisée à la figure 4.1.

---

1. Décalage des raies spectrales vibrationnelles sous l'action d'un champ électrique

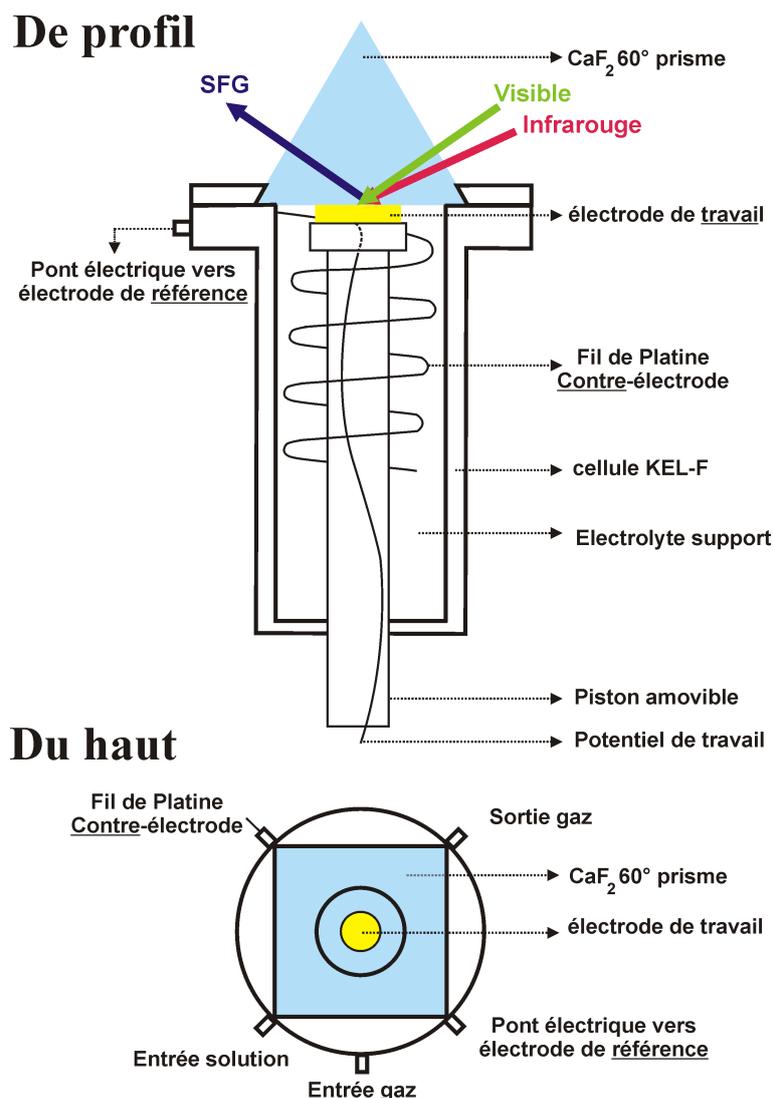


FIGURE 4.1 – Cellule spectroélectrochimique SFG vue de profil et du haut. Le prisme en CaF<sub>2</sub> peut-être remplacé par un autre matériau en fonction de la gamme spectrale IR sondée. KEL-F est un type de Teflon facilement usinable et très inerte chimiquement

#### 4.1.2 Electro-oxydation de l'éthanol sur électrodes de platine modifiées

La spectroélectrochimie SFG couplée ou non au LEL CLIO s'est développée depuis de nombreuses années avec l'équipe du Pr. B. Bozzini de l'Université de Lecce (Italie) avec qui nous travaillons sur différents sujets. Premièrement, la dégradation rapide des catalyseurs en platine (empoisonnement irréversible au CO) déposés sur une électrode support en carbone par l'électro-oxydation de l'éthanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) est actuellement telle qu'il faut fabriquer et caractériser des électrodes alternatives pour avoir des piles à combustible de durée de vie importante et donc rentables commercialement. Nous apportons l'expertise de la technique SFG sur ce type d'interfaces en contrôlant les modifications qui se produisent par l'électro-oxydation prolongée de l'éthanol sur des électrodes en noir

de platine<sup>2</sup> déposé sur un type de support différent en carbone-tungstène (WC) [92]. Ce dernier s'est montré beaucoup plus résistant à l'empoisonnement au CO durant les cycles d'électro-oxydation, ce processus étant également réversible. De plus, l'ajout de Pt, Pd ou Pt-Ru augmente cette résistance à l'empoisonnement au CO. Typiquement, on effectue une mesure SFG à différents potentiels du cycle d'électro-oxydation afin de voir les modifications structurales de la surface du catalyseur (Pt-black|WC). L'originalité de la mesure présente a été de déterminer pour la première fois dans une gamme spectrale IR spécifique à l'aide du LEL CLIO par quel chemin l'éthanol est oxydé sur le platine. Les principaux produits d'oxydation sont le CO<sub>2</sub>, l'acétaldéhyde (CH<sub>3</sub>CO) et l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH). Néanmoins, il existe aussi du CO adsorbé comme provenant du mécanisme partiel d'oxydation de l'éthanol lors de son étape d'adsorption oxydante ainsi que d'autres résidus. Des mesures SFG, nous sommes parvenus à identifier des bandes particulières O=C=O de l'acétate adsorbé à 1330 cm<sup>-1</sup> (élongation asymétrique). D'autres bandes à 1330/1345 cm<sup>-1</sup> ont également été mises en évidence et correspondent à des combinaisons de bandes OH et CH de l'éthanol adsorbé de différentes façons sur l'électrode (soit par l'atome de carbone, soit par l'atome d'oxygène). Notons que, dans ce cas-ci, ces attributions spectrales ont été établies avec l'aide de calculs DFT effectués par l'équipe partenaire. Ensuite, la cinétique d'adsorption/désorption de ces étapes intermédiaires de réaction a été suivie par SFG sur plusieurs dizaines de minutes, jusqu'à 1 heure de temps de polarisation : oxydation de l'éthanol, désorption cathodique, adsorption anodique, processus contrôlés par la corrosion progressive de l'électrode de support WC. Dans le cas présent, la spectroscopie SFG, par la mise en évidence de l'apparition ou de la disparition des différents modes de vibration a montré sans équivoque la coadsorption de l'acétate (intermédiaire de réaction) et de l'éthanol (réactif) sur ce type d'électrode dans le cycle d'électro-oxydation. Des études SFG plus approfondies sur des systèmes de types Pt|WC combinées avec d'autres techniques de spectroscopie infrarouge, de spectromicroscopie photoélectronique *ex situ* ont révélé de façon précise où étaient localisés les sites d'empoisonnement de l'électrode par le CO lié sur site apical (simple liaison chimique) ou de façon pontée (double liaison chimique) sur la surface [93]. Cela a aussi permis de comparer l'efficacité des deux électrodes Pt-black|WC et Pt|WC : l'activité électro-catalytique de cette dernière est la plus efficace des deux.

### 4.1.3 Electrochimie en milieu liquide ionique

Deuxièmement, l'étude des mécanismes électrochimiques aux interfaces plongées dans des liquides ioniques (LIO) à température ambiante est en plein essor. En effet, ces derniers sont de plus en plus utilisés pour l'électrodéposition vu leur caractère hydrophobe, leur fenêtre accessible de balayage en potentiel électrochimique plus large, leur stabilité en

---

2. Catalyseur sous forme de poudre, que nous noterons par la suite Pt-black à cause de sa couleur

température et leur résistance à l'hydrolyse comme c'est le cas pour le [BMP][TFSA]<sup>3</sup>. Néanmoins, des questions fondamentales subsistent encore quant à la structure exacte des couches constituant l'interface et plus exactement sur la nature de la structure de la couche double (région où seuls les anions et les molécules d'eau s'adsorbent) à l'interface LIO|métal : les modèles classiques d'Helmoltz ou en multicouches s'avèrent insuffisants pour expliquer certaines observations en fonction de la nature du LIO utilisé. Afin de sonder la nature de cette interface, des ions CN<sup>-</sup> adsorbés sur de l'or (solution KCN sur Au polycristallin) sont utilisés comme marqueurs chimiques [94]. De cette façon, des fréquences caractéristiques de vibration du CN (élongation de la liaison chimique entre 2125 et 2135 cm<sup>-1</sup>, selon l'effet Stark subi en fonction du potentiel appliqué à l'électrode) et du LIO (élongation asymétrique dans et hors plan vers 1380 cm<sup>-1</sup> de la liaison S=O dans le groupement SO<sub>2</sub> du [TFSA] ; élongation symétrique à 1280 cm<sup>-1</sup> de la liaison C-F dans le groupement CF<sub>3</sub>) sont mises en évidence avec le LEL CLIO. On observe d'une part un effet Stark moins important pour les ions CN<sup>-</sup> que dans les électrolytes supports classiques et d'autre part l'absence d'effet Stark pour les groupements du LIO. Ceci s'explique par le fait que les deux composés sont coadsorbés à l'interface, ce qui a pour effet de diminuer l'effet Stark sur le CN<sup>-</sup> adsorbé via l'atome de carbone sur la surface d'or étant donné que les formes anioniques et cationiques du LIO sont également présentes à l'interface Au-[BMP][TFSA] sur une gamme de potentiel étendue. Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche double est de quelques couches ioniques, à savoir 6-7 Å (correspondant à une capacitance minimale de 9-10 μF/cm<sup>2</sup> au potentiel de charge nulle (PZC)<sup>4</sup>. Ensuite, en combinant des mesures SFG dans la zone spectrale IR utile du LIO (1000-1500 cm<sup>-1</sup>) et cette fois-ci DFG (meilleur rapport signal moléculaire du CN/signal de l'or) dans la zone 2000-2500 cm<sup>-1</sup>, il a été possible de donner une image plus précise de la géométrie moléculaire et des différences observées pour une interface d'un système similaire (solution K[Au(CN)<sub>2</sub>]|Au polycristallin) mais dont le comportement électrochimique dans le LIO est *de facto* différent de l'exemple précédent comme montré par spectroscopie SFG/DFG [95]. L'intérêt ici est de pouvoir effectuer une électrodéposition dynamique mieux contrôlée dans la zone de désorption cathodique grâce à un compromis entre la décomposition du complexe [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> et la désorption des CN<sup>-</sup> de telle sorte que l'on puisse atteindre un point d'équilibre stationnaire : *in fine*, le but est de contrôler directement la quantité de CN<sup>-</sup> adsorbé sur l'or et ce pour des potentiels cathodiques bien plus élevés que dans le cas des solutions KCN. On comprend aisément que la structure interfaciale soit donc différente du cas précédent. Le résultat important dans le cas présent est que l'on a pu déterminer avec des développements de calculs DFT que le cation [BMP]<sup>+</sup> était coadsorbé avec le CN<sup>-</sup> et qu'en passant du régime anodique au régime cathodique, ce cation subissait

3. 1-butyl-1-méthyl-pyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl) amide

4. Le PZC est défini comme le potentiel où la charge superficielle de l'électrode est nulle : pas de courant mesuré

### Adsorption du cation [BMP]<sup>+</sup>

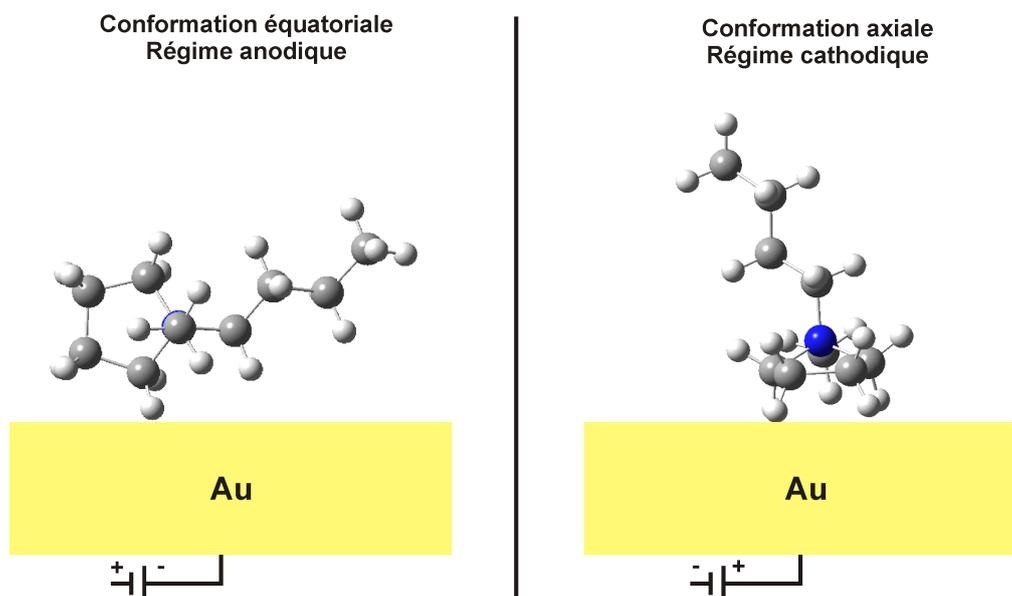


FIGURE 4.2 – Configuration géométrique équatoriale et axiale du cation [BMP]<sup>+</sup> du liquide ionique [BMP][TFSA] en fonction du régime anodique ou cathodique choisi par voltammétrie cyclique

un changement de conformation allant d'une géométrie équatoriale à une géométrie axiale où son cycle est orienté parallèlement à la surface d'or comme illustré à la figure 4.2. De plus, l'ajout de CTDB<sup>5</sup> à ce système a montré que ce dernier permettait de bien contrôler l'électrodéposition d'or par ces méthodes de réduction d'or cyanocomplexes ( $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ), ce qui est important dans les applications industrielles où on veut contrôler les dépôts métalliques et leur qualité dans les alliages (par exemple en bijouterie : diminuer les effets de corrosion, ajout de colorant). Dans le cas du CTDB, ce dernier permet de diminuer les interactions des ions  $\text{CN}^-$  avec la surface de métal en construction par électrodéposition d'or [96]. Cela a pour effet d'avoir une électrodéposition de qualité en terme de contrôle de la morphologie de l'électrode car nous avons observé par spectroscopie SFG/DFG que les propriétés optiques de ces surfaces métalliques étaient les mêmes, que l'on utilise un cristal poli ou une électrode construite par électrochimie interfaciale.

#### 4.1.4 Double résonance SFG à l'interface électrochimique

Finalement, en revenant au fil conducteur principal de ce manuscrit, à savoir l'excitation vibrationnelle et électronique couplée par SFG, je mentionne que nous avons également montré pour la première fois que des processus DRSFG pouvaient être mis en

5. 4-{2-[1-(2-cyanoethyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl]diazényl}benzonnitrile

évidence à l'interface électrochimique [97]. Dans cet exemple, il est question d'effectuer de la spectroscopie 2C-SFG avec le LEL CLIO d'un colorant de quinoline, le CTDB mentionné dans le cas précédent, déposé par voie électrochimique sur une surface de cuivre Cu(100) dans une solution aqueuse de NaClO<sub>4</sub>. Il est intéressant de noter que le processus DRSFG est contrôlable en fonction du pH de la solution, du potentiel électrochimique appliqué. Dans ce cas-ci, l'amplification DRSFG se produit pour des longueurs d'onde visibles accordées, dans un cas, avec la structure électronique des orbitales d'adsorption de la solution en contact avec l'électrode et, dans l'autre cas, avec la liaison chimique directe du groupement d'adsorption (Ar≡C=N) sur le cuivre.

En résumé, on voit bien avec ces quelques exemples choisis l'intérêt des spectroscopies optiques nonlinéaires pour accéder à un volume conséquent et utile d'informations sur la géométrie moléculaire à l'interface électrochimique, notamment pour ce qui concerne les propriétés optiques et vibrationnelles des réactifs, produits et intermédiaires de réaction qui la constitue. En fait, on peut considérer que cet outil a trouvé sa place comme technique spécifique d'analyse à côté des outils plus courants : spectroscopies IR (PM-IRRAS), Raman (SERS). L'intérêt majeur en électrochimie par rapport à ces deux techniques est que le volume de la solution présente au-dessus de la couche interfaciale est transparent pour la SFG : l'information recherchée ne provient que de la surface où se produisent les réactions chimiques en temps réel.

## 4.2 Les couches lipidiques

### 4.2.1 Spectroscopie SFG de films de Langmuir-Blodgett/Schaefer

Dans la première partie de ce manuscrit, j'ai indiqué et illustré (GFP) que la spectroscopie SFG pouvait être appliquée à des interfaces biologiques simples ou complexes [18]. Le lecteur intéressé par une description exhaustive des concepts biologiques développés dans cette section peut parcourir la référence précitée, ainsi que les références qui y sont mentionnées : il trouvera de nombreux exemples de spectroscopie SFG appliquée. Dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Cecchet de l'Université de Namur (Belgique), nous nous sommes intéressés à l'un des éléments constitutifs des cellules qui forment le vivant : sa membrane, élément protecteur des agressions extérieures mais qui permet également les échanges d'énergie avec l'environnement. Afin de comprendre comment cette frontière, cette interface, joue son rôle, il est crucial d'analyser ses propriétés physico-chimiques. Avant d'envisager des études sur le long terme en conditions *in vivo*, il est nécessaire de passer par des étapes intermédiaires, notamment la construction et la caractérisation d'objets biologiques simulant le comportement de la membrane, ce qui est le cas des membranes lipidiques modèles. En spectroscopie SFG, les études sur les groupements aliphatiques CH de la composante hydrophobe, les groupements OH de la

composante hydrophile, les groupements carbonyle (C=O) ainsi que les fonctions amide I<sup>6</sup> des protéines membranaires (protéines situées dans la membrane et servant de relais/convertisseur énergétique entre l'environnement extérieur et l'intérieur de la cellule) sont de plus en plus courantes depuis 2003-2004, notamment grâce au développement de sources laser femtoseconde IR qui permettent des études en cinétique ou dynamique en phase liquide sans abîmer l'échantillon. Ceci s'effectue dans des couches lipidiques : monocouches (sensibilité optique plus élevée et sélective) ou bicouches (mise en évidence des variations de symétrie structurale). La détection de modes de vibration du squelette moléculaire dans de tels films n'est toutefois accessible qu'avec le LEL CLIO. Dans le cas présent, l'étude a été menée sur des films lipidiques de DNP<sup>7</sup> déposés en monocouche de type Langmuir-Blodgett (LB) et Langmuir-Schaefer (LS) un substrat de platine comme illustré à la figure 4.3 (ce qui aide également à une bonne dissipation thermique lorsqu'on travaille en régime laser pulsé picoseconde). Notons que dans le cas du dépôt de type LS, on a une première monocouche autoassemblée (SAM) de dodécane-thiol (DDT) fixée sur le platine dont les groupements terminaux CH<sub>3</sub> sont en contact avec ceux des molécules de DNP : on a affaire à une bicouche hybride. L'intérêt de ces dépôts est de simuler un dispositif biologique compatible avec une large gamme de systèmes de détection optique ou électronique. De plus, la DNP possède une tête polaire (groupements NO<sub>2</sub> du cycle phényle) aux propriétés antigéniques qui peut constituer un poison pour les cellules. De cette façon, on peut envisager de mieux comprendre les mécanismes de dommage cellulaire et étudier des processus de reconnaissance biologique de la DNP avec leur anticorps complémentaire. Dans le cas présent, nous nous efforçons d'abord de sonder les modes de vibrations du squelette moléculaire sous deux configurations de polarisation ppp et ssp afin de déterminer leur nature et leur organisation avec l'apport de calculs DFT [98] dans la gamme spectrale IR CLIO [1000-1400cm<sup>-1</sup>].

### 4.2.2 Orientation des têtes polaires dans les couches lipidiques

Pour les deux types de films en polarisation ppp, on détecte des combinaisons des modes de vibration d'élongation symétrique du NO<sub>2</sub> en position *para* (en-haut du cycle de la molécule de DNP représentée à la figure 4.3) avec des modes de flexion des CH<sub>2</sub> des longues chaînes auxquelles sont attachées ces têtes polaires (1344 cm<sup>-1</sup>), et des superpositions de modes de flexion des cycles phényle avec ceux des CH<sub>2</sub> (1312 cm<sup>-1</sup>). Dans le cas du film LB on détecte un mode supplémentaire à 1056 cm<sup>-1</sup> provenant de la superposition de modes de flexions de tous les groupements CH délocalisés sur toute la structure du DNP. Dans le cas du film LS, on n'observe rien en polarisation ssp. Toutes ces combinaisons de modes expliquent qu'on ait une constante d'amortissement plus importante ( $\Gamma = 15 \text{ cm}^{-1}$ ) par rapport aux exemples précédents de ce manuscrit. Ces observations in-

6. Un seul groupement R-C=O lié à l'azote, de la forme RCONH<sub>2</sub> ou RCONHR' ou RCONHR'R''

7. 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine-N-(2,4-dinitrophenyl)

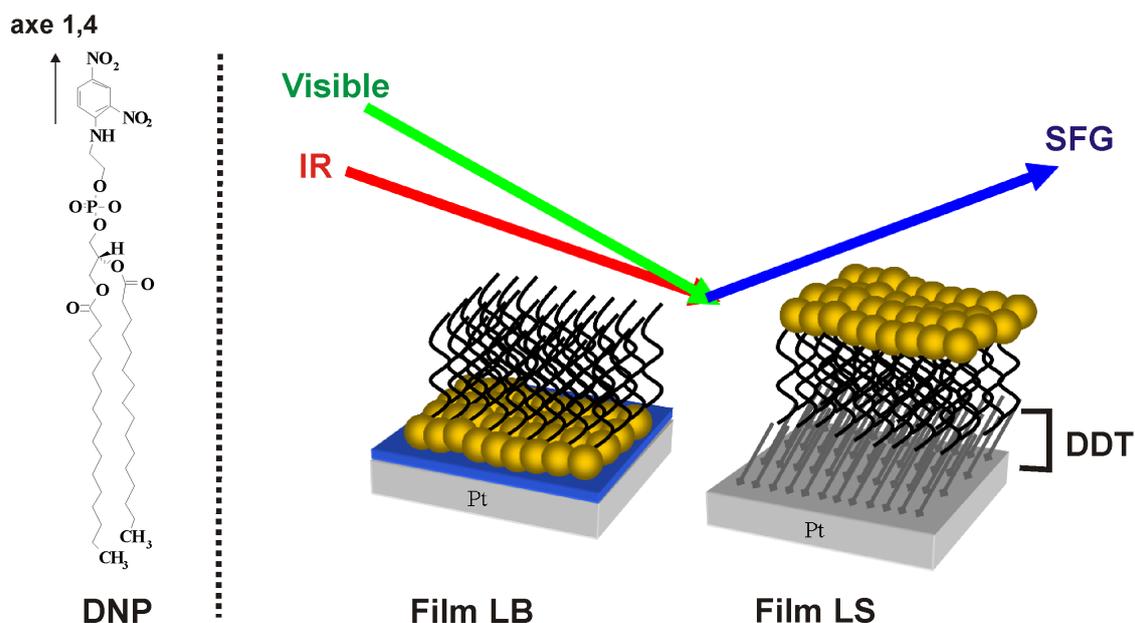


FIGURE 4.3 – Schéma de la molécule de DNP utilisée pour former des films lipidiques à caractère biologique ; LB : dépôt de type Langmuir-Blodgett ; LS : Dépôt de type Langmuir-Schaefer ; DDT : dodécane-thiol

diquent que plusieurs conformations moléculaires stables coexistent dans le film, ce qui est confirmé par les calculs DFT de l'équipe partenaire. En effet, vu la longueur des chaînes alcanes constitutives des DNP, les têtes polaires peuvent s'orienter avec différentes orientations, ce qui donne lieu à une distribution de leurs orientations assez importante et des pics SFG plus larges malgré que l'ensemble formé par leur squelette aliphatique de carbone soit bien compact et très ordonné. De plus, le fait d'avoir des observations différentes entre films LB et LS en polarisation ssp est une information sans équivoque que les têtes polaires ne sont pas orientées de la même façon dans chaque type de dépôt. C'est un résultat très intéressant car comme expliqué en section 2.1.4, il est très difficile d'observer sur les métaux des signaux SFG en polarisation ssp. Ceci est possible dans notre cas grâce au niveau élevé de puissance IR fournie par le LEL CLIO. Comme il a été possible de cibler des vibrations spécifiques de la tête polaire, il est envisageable à terme de tester le processus de reconnaissance biologique par l'anticorps complémentaire au DNP mais à ce stade, cela n'a pas encore pu être réalisé avec succès sur ce système. Néanmoins, entretemps, des expériences et calculs DFT complémentaires ont été effectués sur les bicouches hybrides de type LS par l'équipe partenaire, ce qui a permis de montrer que la tête polaire du DNP avait une orientation préférentielle telle que l'angle d'inclinaison  $\theta$  et de rotation  $\phi$  de son axe 1,4 (figure 4.3) par rapport à la direction normale à la surface du platine étaient respectivement de  $45 \pm 5^\circ$  et  $0 \pm 30^\circ$  [99]. Je reviendrai sur l'aspect de reconnaissance biomoléculaire/biologique dans la troisième partie de ce manuscrit traitant de mes futurs projets de recherche en fournissant les éléments nécessaires pour développer

cette thématique en pleine essor [100] pour les spectroscopies optiques nonlinéaires.

Ceci clôt tout ce qui a trait à mon parcours scientifique depuis ma fin de master jusqu'à ce jour, soit une quinzaine d'années de travail agrémenté de joies et de frustrations scientifiques liées principalement aux spectroscopies optiques nonlinéaires vibrationnelles et électroniques couplées ou non. Parmi ces nombreuses explorations et découvertes, j'ai eu le privilège (et le temps) de réaliser, à la base, un objectif purement fondamental situé dans la lignée des développements liés aux spectroscopies laser optiques depuis l'avènement du laser en 1960 : la mesure de *la liaison chimique extramoléculaire par spectroscopie IR-Visible vibrationnelle SFG*. De plus, nous avons vu dans différents exemples que le bras visible accordable en énergie de cette technique apportait un plus important à la sélectivité et la sensibilité des processus nonlinéaires quels que soient la nature et l'état physique de l'interface étudiée. J'ai donc entre les mains tous les outils théoriques et expérimentaux pour pouvoir développer des thématiques de recherches complexes et porteuses en rassemblant et en faisant converger tous les éléments des deux premières parties de ce manuscrit.



## Troisième partie

### *L'épopée des lumières*



# Chapitre 5

## Exaltations

### 5.1 Catalyse

#### 5.1.1 L'interface CO|platine en milieu électrochimique

Nous avons vu que la spectroscopie SFG était d'une part un outil utile pour l'étude des processus catalytiques à l'interface électrochimique|gazeuse et que, d'autre part, sa réponse optique pouvait être amplifiée d'au moins un facteur 100 en intensité sur des nanoparticules métalliques d'or de petite taille (15 nm), non agrégées. L'idée naturelle est de coupler la réponse plasmonique aux processus catalytiques en optique non linéaire afin d'avoir un outil de choix pour l'analyse de surface de ces matériaux catalyseurs à bas coûts de production. Cela peut s'envisager en plusieurs étapes. La première serait de concevoir une cellule spectroélectrochimique adaptée à la SFG et sur laquelle on pourrait fixer une électrode nanostructurée. Si on se base sur le schéma de la figure 4.1 (page 74), j'envisage de travailler directement sur un substrat support plaqué contre le prisme comme on l'effectue classiquement jusqu'ici dans l'équipe. Ce type d'approche fonctionne très bien sur des électrodes "massives" métalliques avec environ 1 mm d'épaisseur où le contact électrique se fait par l'arrière de l'électrode. Si on prend par exemple le cas de l'interface CO|Pt(110) en milieu électrochimique, il est envisageable de créer un état électronique de surface<sup>1</sup> contrôlé par le potentiel appliqué à l'électrode via un potentiostat, et surtout d'étudier les processus associés à ces états (transfert de charge et d'énergie, réactions catalytiques et photoinduites) par spectroscopie 2C-SFG, de façon analogue à ce qui a été fait en phase gazeuse dans une chambre à vide par Shen sur une surface de Pt(111) [101]. Nous avons effectué ce type de mesure à 5  $\mu\text{m}$  (OPO IR, liaison CO) à l'interface CO|Pt(110) en solution acide  $\text{HClO}_4$  saturée en CO gazeux pur (consignes de sécurité maximale à respecter), ce qui nous donne le résultat ci-après de la figure 5.1.

---

1. Comme son nom l'indique, il n'existe que dans les quelques couches atomiques constituant la zone de transition entre deux milieux de natures différentes

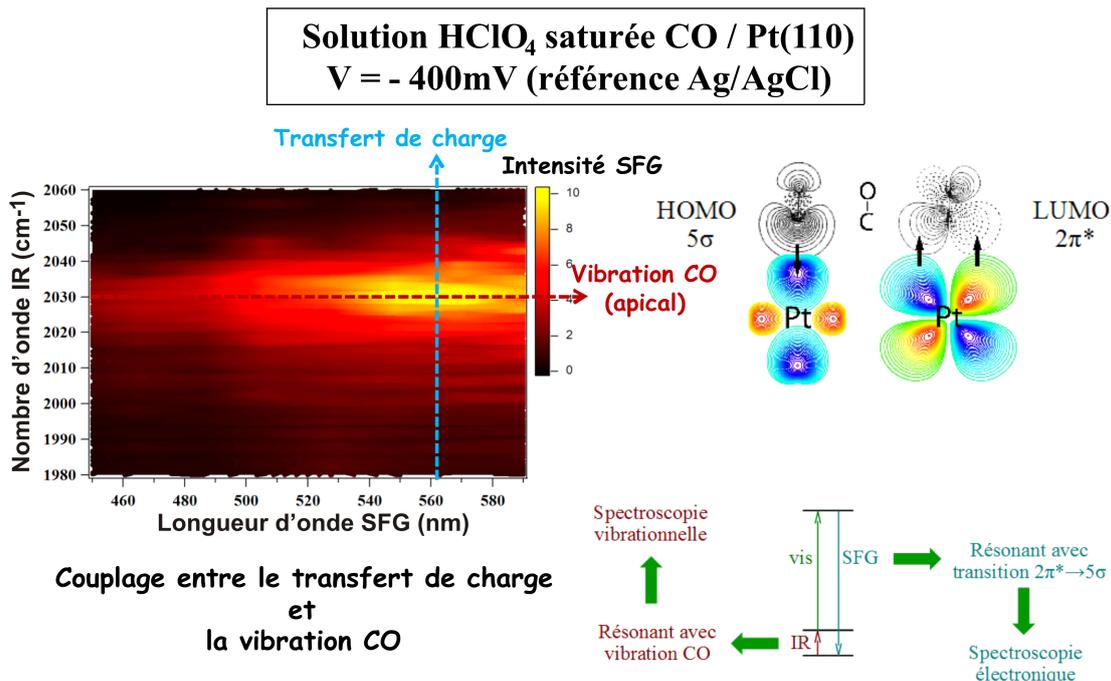


FIGURE 5.1 – Configuration électrochimique pour l’analyse de l’interface CO|Pt(110). Gauche : Spectre 2C-SFG ; Droite : Interprétation du transfert de charge (560 nm) couplé au mode de vibration CO (2030  $\text{cm}^{-1}$ )

### 5.1.2 Le transfert de charge

On observe une différence par rapport à l’expérience de Shen. Pour ce dernier, la position du couplage vibrationnel/électronique maximal est située à 470 nm de longueur d’onde SFG et le pic de vibration à 2090  $\text{cm}^{-1}$ . C’est prévisible vu les conditions expérimentales différentes : phase gazeuse/phase liquide, orientations cristallines différentes et surtout contrôle en potentiel de l’électrode dans notre cas. On a donc un exemple de couplage DRSFG par transfert de charge par rétro-donation électronique entre les orbitales HOMO ( $5\sigma$ ) - LUMO ( $2\pi^*$ ) à comparer avec les processus observés dans le cas des porphyrines et plus encore du C<sub>60</sub>. Notons que le contrôle du potentiel de l’électrode permet de décaler finement par effet Stark la position du pic du CO et donc le maximum d’intensité du transfert de charge. Il est en conséquence très intéressant d’envisager ce type d’étude en milieu électrochimique contrôlé. Cela vaut aussi pour des aspects plus appliqués lorsqu’on utilise comme réactifs le méthanol, l’éthanol. Rappelons en plus que, d’un point de vue fondamental, effectuer de l’électrochimie avec ces alcools implique la présence d’intermédiaires de réactions qui modifient également les propriétés de l’interface (potentiel d’oxydation, de réduction, effet Stark...).

### 5.1.3 Couplage électrochimique et plasmonique en SFG

La seconde étape est d'envisager l'utilisation d'AuNps de très petite taille ( $\leq 2$  nm de diamètre) à propriétés catalytiques si on arrive à injecter, déposer ou fixer les AuNps au niveau de l'électrode. Leur effet sur la réponse optique serait direct. Des solutions sont déjà envisagées en collaboration avec des équipes d'électrochimistes sur des électrodes métalliques, en carbone vitreux,... On peut aussi effectuer ce type d'analyse directement sur la liaison métal-CO (Au-CO, Pt-CO) mais la contrainte inhérente au travail à  $20 \mu\text{m}$  avec le LEL CLIO demeure : une optique de fermeture de la cellule spectroélectrochimique compatible simultanément avec les 3 gammes spectrales SFG, Vis, IR (diamant). A ce sujet, une première tentative en collaboration avec le Dr. H. Arnolds de l'Université de Liverpool (Angleterre) fin 2013 s'est révélée infructueuse mais a permis de bien cibler les exigences techniques et surtout financières à résoudre pour ce type de mesure. Néanmoins, les études avec les AuNps sont les plus intéressantes car elles permettent de coupler à la fois le contrôle des propriétés de la surface (électrochimie) et l'amplification plasmonique de la réponse nonlinéaire. De plus, en ayant affaire à des surfaces rugueuses (à cause de la nanostructuration), cela permettra d'utiliser la spectroscopie SERS en parallèle comme outil de support, au moins pour discerner dans le processus d'amplification la contribution chimique (état de surface) de la contribution électromagnétique (plasmon) si les deux sont présentes. C'est donc à ce niveau que je souhaite faire le lien entre procédés catalytiques et amplification optique nonlinéaire. Deux degrés de liberté sont accessibles : variation du potentiel et de la longueur d'onde visible incidente, ce qui fait monter en complexité l'analyse des spectres SFG/DFG. A cette fin, il faudra traiter les résultats dans des bases de données, quelque chose d'encore inenvisageable il y a quelques années dans ce domaine vu la difficulté d'enchaîner les mesures dans un temps raisonnable. C'est pourquoi nous sommes en train de changer toute la chaîne de détection afin d'élargir en gamme spectrale visible et en sensibilité la technique. Les techniques classiques d'acquisition du signal SFG doivent être aussi repensées afin de collecter beaucoup plus rapidement les données et monter en gamme le système expérimental au niveau de son rendement et de son efficacité pour la mesure. Actuellement, il faut typiquement une vingtaine de minutes pour acquérir un spectre SFG/DFG, point par point dans une gamme spectrale IR étroite ou une journée pour parcourir toute la gamme spectrale visible. Cela est incompatible pour aborder les applications aussi pointues que je viens de définir où un contrôle dynamique de l'interface est requis. A ce sujet, la question de travailler à l'avenir en régime femtoseconde mérite d'être posée si on souhaite développer les études SFG/DFG temporelles. A ce stade néanmoins, les sources visibles accordables compatibles pour la SFG dans le domaine fs ne sont pas développées et disponibles, ce qui rend impossible d'effectuer une cartographie physico-chimique des interfaces comme celles des figures 3.12 (page 65) et 5.1 dans ce régime temporel ultra-rapide.

## 5.2 Reconnaissance

### 5.2.1 Les interfaces biologiques

C'est durant mon post-doctorat en 2004 que j'ai contribué à la première mesure par spectroscopie SFG effectuée dans le cadre d'un processus de reconnaissance biomoléculaire [102] entre l'avidine et la biocytine, système archétype dans ce domaine de par la forte affinité des deux composés. Ce travail a été effectué en collaboration avec le laboratoire LRS. Le principe et le résultat de l'expérience est illustré sur la couverture de la figure 5.2. La protéine reconnaît le ligand compatible de façon spécifique et uniquement ce dernier. En effet, à l'époque, en spectroscopie IR (IRRAS), on ne pouvait pas discriminer un tel processus, les spectres vibrationnels étaient identiques que l'on ajoute soit de la biotine, soit une protéine incompatible telle que la BSA<sup>2</sup>, ou encore si l'on présaturait la couche de biotine avec de l'avidine. Seule la SFG permettait de mettre en évidence de nouvelles bandes dans la zone spectrale CH (bande  $\alpha$ ) et NH (bande  $\beta$  ou amide). Cela s'explique par le fait que, lors de la reconnaissance, il existe une réorganisation géométrique de la partie de la biocytine qui peut interagir avec l'avidine, ce que la SFG peut naturellement détecter car nous avons vu systématiquement dans ce manuscrit que c'était une technique sensible à la géométrie de l'interface : discrimination sélective et ciblée de groupements moléculaires spécifiques.

### 5.2.2 Spectroscopie SFG couplée à la plasmonique localisée et délocalisée

Vu la difficulté de reproduire ce type de mesure sur des substrats plans (prismes en  $\text{CaF}_2$ , surfaces métalliques) pour des systèmes équivalents ou plus complexes [103], il a été envisagé de travailler sur des systèmes nanostructurés pour tenir compte de l'amplification optique obtenue par effet plasmon. Ces travaux ont été poursuivis par le Dr. G. Tourillon et l'équipe de Namur, notamment par le développement de plateformes nanométriques pour l'étude de biosenseurs. Cela a été réalisé en plusieurs étapes. La première a consisté à étudier l'effet de l'amplification derrière un prisme sur lequel étaient greffées et agrégées des AuNps de 15 nm de diamètre [104, 105]. Dans le cas présent, on tire profit de l'amplification du signal SFG dans une configuration géométrique de type Kretschmann pour le couplage du prisme avec les ondes électromagnétiques en jeu dans le processus nonlinéaire. En d'autres mots, on est dans une configuration où on excite un plasmon de surface *délocalisé* de type SPP<sup>3</sup> [106, 107] à la surface du prisme. Ce dernier se propage sur toute la surface du prisme et son intensité décroît de façon exponentielle rapide dans la direction perpendiculaire au prisme, côté échantillon. C'est un processus différent du

---

2. Bovin Serum Albumin : albumine de sérum bovin

3. Surface Plasmon Polariton

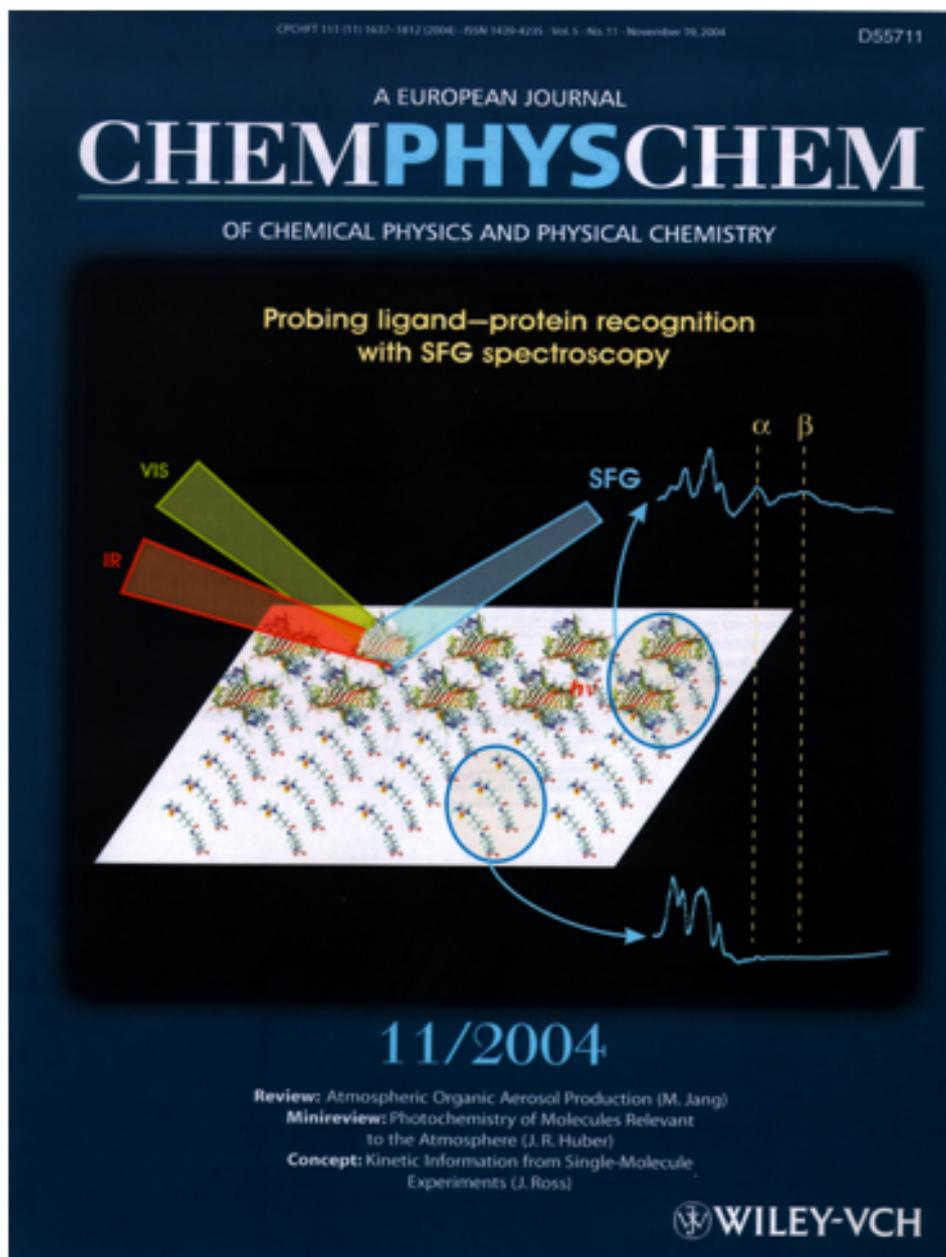


FIGURE 5.2 – Schéma de l'expérience de spectroscopie SFG de reconnaissance biomoléculaire entre un ligand (biocytine) et une protéine (avidine)

plasmon de surface *localisé* autour de la nanoparticule (SPR) dont j'ai discuté jusqu'à maintenant dans ce manuscrit. Un résumé des différentes géométries évoquées jusqu'ici et que j'envisage à Orsay dans une seconde étape pour le futur en spectroscopie SFG couplée à la plasmonique est donné à la figure 5.3. Avec la géométrie couplant la SFG, le SPR et le SPP, j'entre de plain-pied dans la plasmonique nonlinéaire [108], domaine en plein développement à l'heure actuelle, notamment déjà pour ce qui a trait à l'utilisation de la SHG dans l'étude des propriétés optiques et électroniques des matériaux. La SFG apportera la composante vibrationnelle à ces thématiques, notamment dans la caracté-

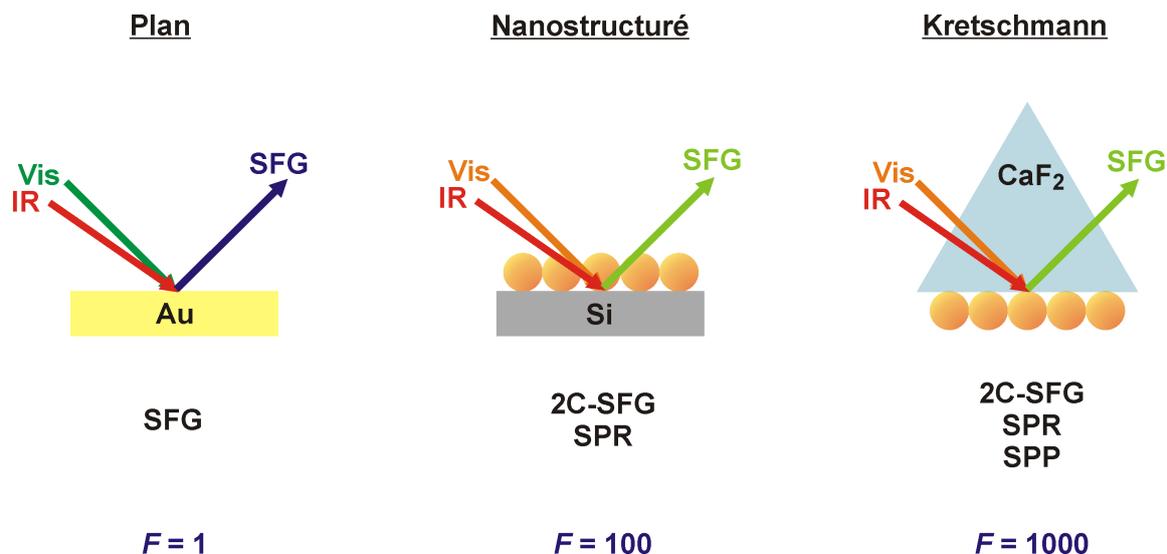


FIGURE 5.3 – Illustration des différentes configurations SFG pour augmenter la sensibilité par couplage plasmonique.  $F$  est le facteur d'amplification défini dans la section 3.1.3

risation des processus de reconnaissance biomoléculaire et biologique, développement et caractérisation de l'efficacité de nanosenseurs, suivi de l'hybridation de brins d'ADN [109] sur ces plateformes nanométriques. En effet, un paramètre a été négligé dans l'évolution de la technique. La majorité des travaux SFG se basent sur *la rupture de symétrie de la géométrie de l'interface* pour tirer profit de la sélectivité et de la sensibilité de la SFG. Le paramètre pris en compte lors d'une configuration type Kretschmann où le SPP est utilisé est *la rupture des propriétés de symétrie du ou des champs électriques* à l'interface étudiée. En effet, dans le cas du SPP, l'amplitude du champ électrique diminue de façon exponentielle sous le prisme et la notion de polarisation linéaire de type s ou p disparaît également (figure 5.3) : on parle alors d'ondes évanescentes. Cette brisure des propriétés électromagnétiques est un atout en SFG comme cela avait déjà été mentionné dans la première thèse traitant de SFG de P. Guyot-Sionnest [110]. Par exemple, dans le cas de nanoparticules sphériques, le champ électrique au-dessus et en-dessous de la nanoparticule n'est pas le même, ce qui induit une rupture de symétrie et favorise la réponse nonlinéaire à la surface de ces objets alors qu'ils sont parfaitement centrosymétriques. Des premiers tests expérimentaux, on constate que dans le cas du couplage SFG-SPR-SPP, on gagne au moins 3 ordres de grandeur en sensibilité par rapport à une surface plane équivalente d'or alors qu'on n'a que 4% de dépôt de ce métal sur le prisme. Ces gains commencent à être intéressants et pourraient conduire la SFG à être compétitive avec le SERS au niveau de la sensibilité chimique d'objets déposés sur les matériaux nanostructurés. A ce stade, il pourrait être également envisagé de développer de façon efficace l'imagerie optique nonlinéaire SFG, dont je dis quelques mots dans la dernière section de ce manuscrit, en tirant profit de cette excitation du champ électrique local autour des objets étudiés.

## 5.3 Puits quantiques

### 5.3.1 Double résonance SFG sur des objets quantiques

Bien que les nanoparticules à propriétés plasmoniques trouvent de nombreuses applications dans des domaines divers, il existe d'autres objets de petite taille et de nature différente, présentant des propriétés électroniques et optiques particulières à cause du confinement quantique. Il s'agit de nanoparticules semiconductrices avec un diamètre d'environ 10 nm, appelées *puits quantiques* ou *QD*<sup>4</sup>. A l'instar des nanoparticules métalliques, leurs spécificités peuvent également être utilisées dans des applications liées à la catalyse, les biotechnologies, l'industrie des semiconducteurs et également *in vivo* en recherche médicale (biomarqueurs, biosenseurs) [111, 112]. Par rapport aux nanoparticules métalliques, elles présentent des propriétés physiques différentes. En effet, bien que les courbes d'absorption UV-Visible en solution de nanoparticules métalliques ou semiconductrices puisse présenter une allure similaire, c'est-à-dire un maximum d'absorption dans le visible pour ce qui nous intéresse, l'origine de cette observation n'est pas la même. Dans le cas du métal, il s'agit d'un processus de résonance plasmonique d'électrons libres alors que dans le cas du semiconducteur, il s'agit de transitions entre niveaux électroniques discrets. Dans le cas des QD, cela présente un intérêt certain car le rendement quantique est beaucoup plus élevé, la transition optique est bien ciblée d'un point de vue énergétique et surtout elle est plus étroite que celle d'un plasmon. Les QD présentent aussi en conséquence une bande de fluorescence. Cette dernière est utilisée en reconnaissance biologique et est très intense par rapport aux fluorophores classiques : meilleure sensibilité aux interactions moléculaires par la détection de très faibles quantités de matière utilisée. Dans ces conditions, on comprend bien que la spectroscopie 2C-SFG constitue un outil de choix pour sonder des interfaces constituées de QD fonctionnalisées, d'autant plus si on arrive à amplifier le signal moléculaire en couplant un des faisceaux visible ou SFG avec ces transitions électroniques discrètes.

### 5.3.2 Spectroscopie 2C-SFG de la surface de puits quantiques

Dans le cadre d'une collaboration franco-belge amorcée avec le laboratoire GRASP-Biophotonics de l'Université de Liège, un premier test de faisabilité a été effectué sur des QD standards en solution (diamètre = 8 nm) présentant une bande d'absorption à 570 nm<sup>5</sup>. Après dépôt sur une surface de silicium par l'équipe partenaire, j'ai effectué une mesure par spectroscopie 2C-SFG, ce qui donne le résultat de la figure 5.4. La signature vibrationnelle obtenue (5 modes de vibrations d'élongations des groupements méthyl et méthylène) provient d'un des stabilisants de la solution dans laquelle les QD sont fournis :

---

4. Quantum Dots dans la littérature anglo-saxonne

5. Lumidots<sup>TM</sup> CdSe 590 (Sigma-Aldrich), indiquant la position du niveau de fluorescence (590 nm)

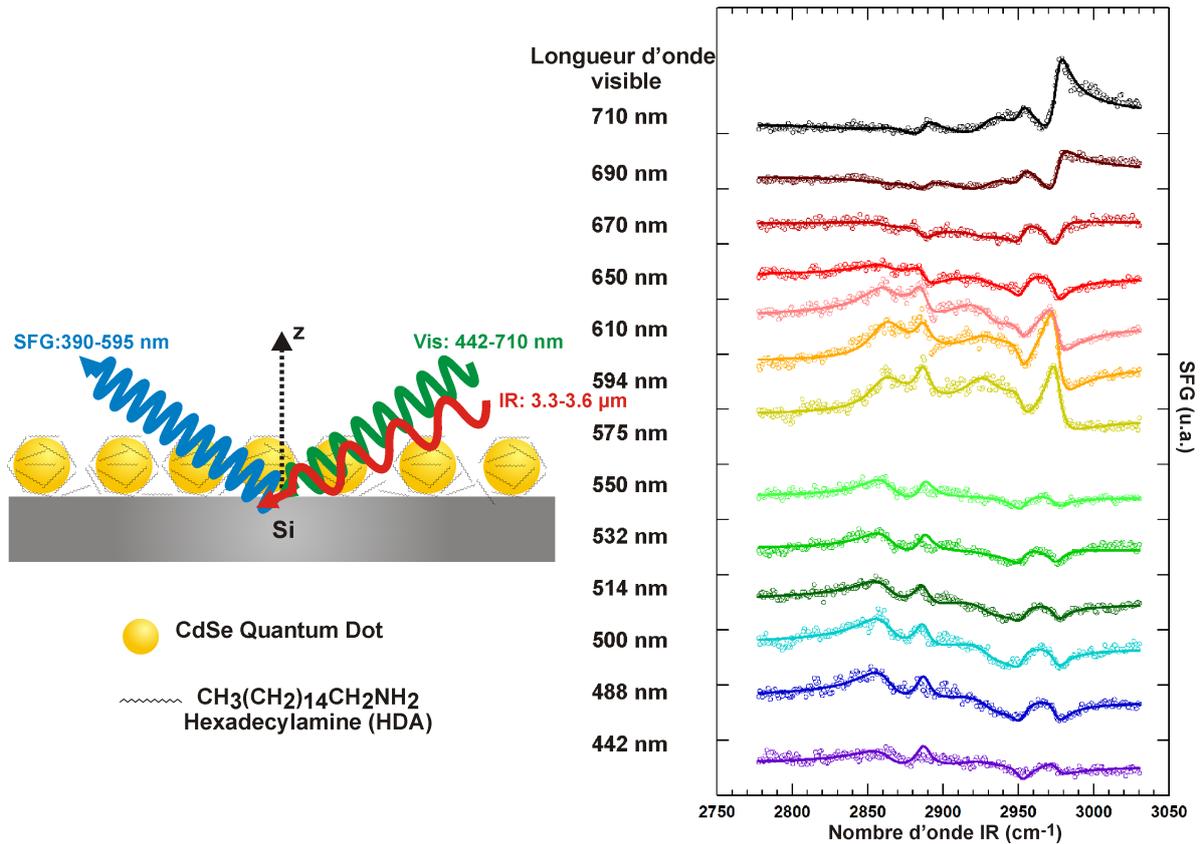


FIGURE 5.4 – Illustration et résultats d’une expérience de spectroscopie 2C-SFG effectuée sur des puits quantiques commerciaux stabilisés par des agents chimiques en solution et déposés sur une surface de silicium

il s’agit de l’hexadécylamine (HDA). On observe également une amplification du signal SFG pour certaines longueurs d’onde visible : 570 nm et 710 nm. Dans le premier cas, cela correspond au niveau d’absorption de la longueur d’onde visible incidente tandis que dans le second cas, c’est la longueur d’onde SFG qui coïncide avec celle de la transition optique du niveau d’absorption. On en déduit qu’un processus de type DRSFG entre en jeu avec les QD dont on sonde les niveaux électroniques discrets car le HDA n’a pas d’activité optique dans la gamme spectrale sondée. Néanmoins, décorréler les processus exacts (absorption, fluorescence et SFG) est un travail complexe. L’observation d’une amplification de la réponse non linéaire montre qu’il est possible de travailler sur des QD en spectroscopie 2C-SFG. Le point délicat est la présence de stabilisants chimiques (HDA) provenant des solutions commerciales. La chimie de surface de ces matériaux nécessite d’être maîtrisée si on veut arriver à y fixer proprement ce que l’on souhaite. Cependant, le dépôt de QD sur substrat peut se faire par évaporation par l’équipe partenaire. La collaboration entre les deux équipes se développe en ce sens pour exploiter ce nouvel axe de recherche basé une fois de plus sur la reconnaissance biologique dans la continuité de ce que j’ai présenté pour les nanoparticules métalliques.

# Chapitre 6

## Portraits

### 6.1 Spectro-imagerie SFG à champ lointain

#### 6.1.1 Intérêt

Après les applications directes de la spectroscopie 2C-SFG décrites dans le chapitre précédent, je souhaite m'investir dans un projet porteur, plus complexe à mettre en œuvre, mais directement lié aux possibilités offertes par cette technique : l'imagerie optique non-linéaire. Le but est d'obtenir une cartographie chimique directe de tout type d'interface, en fonction de l'endroit sondé sur l'échantillon. En effet, comme on a pu le constater dans tous les travaux faisant appel à cette sonde, l'énergie du faisceau SFG se situe dans la gamme spectrale visible et est beaucoup plus simple à détecter que dans le cas infrarouge : il suffit de photomultiplicateurs pour détecter les photons SFG. De plus, la meilleure résolution latérale théorique sur l'échantillon est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des faisceaux visible et SFG à savoir entre 0.4 et 0.7  $\mu\text{m}$ , ce qui est mieux qu'en microscopie IR par nature (de l'ordre de plusieurs  $\mu\text{m}$  dans le meilleur des cas) mais moins bien qu'en imagerie AFM (20 nm en fonction de la qualité et donc du prix de la pointe AFM utilisée) ou STM (résolution atomique)<sup>1</sup>. L'intérêt de l'approche optique intervient dans sa nature non invasive par rapport à l'imagerie par contact ou électronique.

#### 6.1.2 Mise en oeuvre

En travaillant avec un système expérimental similaire à celui d'Orsay, une première approche consiste à récupérer les photons émis de façon cohérente par l'interface sur une caméra suffisamment sensible pour détecter ces derniers. La contrepartie est de bien filtrer ces photons utiles du bruit optique environnant et notamment du faisceau visible réfléchi par l'interface qui est plus intense de 6 ordres de grandeur (sans parler du bruit cosmique qui peut venir perturber ponctuellement quelques pixels sur les images obtenues).

---

1. A cause du critère de Rayleigh qui limite la résolution spatiale dans le domaine optique

Cela implique toujours un filtrage spatial et/ou spectral (réseau de diffraction) adapté sachant que la longueur d'onde des photons SFG est toujours connue (ne doit pas être mesurée en principe), ainsi que leur direction d'émission. L'ajout d'une caméra CCD<sup>2</sup> avec un montage de microscope pour récupérer et mettre en forme le faisceau SFG s'avère nécessaire. Ceci se fait aussi couramment en microscopie SHG où il est plus simple de séparer le faisceau SHG (532 nm) du faisceau fondamental (1064 nm). La seule restriction dans ce cas-là est qu'il n'est pas envisageable d'avoir une image directe de la chimie de la surface, mais une localisation sélective d'objets est toutefois atteinte en utilisant des marqueurs sensibles à la SHG (nanoparticules, marqueurs biologiques fluorescents de type GFP). Le plus important à noter est que la SHG, par nature, ne donnera jamais accès qu'aux propriétés électroniques des interfaces. Cela constitue cependant déjà une source d'informations des plus utiles. Des montages expérimentaux plus ou moins complexes de microscopie SFG ont été réalisés dans le monde (sauf en France) depuis une dizaine d'années et appliqués à l'étude de différentes interfaces, illustrant ainsi son intérêt pour visualiser le contraste spatial et chimique : surfaces semiconductrices et métalliques natives ainsi que SAMS|métaux, catalyse [113, 114, 115, 116], tissus animaux [117, 118], couches lipidiques hybrides organisées en différents endroits d'une même plateforme pour simuler différents types de membranes cellulaires [119]. Les thématiques scientifiques décrites dans le chapitre précédent se trouveraient renforcées par la combinaison simultanée de la spectroscopie et imagerie SFG/DFG, surtout si on garde en mémoire l'apport unique du LEL CLIO à la technique.

## 6.2 Spectro-imagerie SFG à champ proche

### 6.2.1 Une autre approche

La seconde approche consiste, afin de s'affranchir du critère de Rayleigh mentionné dans la section précédente, à détecter le signal SFG en champ proche. Pour atteindre cet objectif, l'utilisation de pointes (fibre optique) a déjà été envisagée et appliquée pour valider le principe d'un point de vue technique, il y a un certain temps, notamment par A. Tadjeddine de notre équipe début des années 2000 [120]. Elle est plus complexe à mettre en œuvre que pour l'imagerie à champ lointain. En effet, dans ce cas-ci, il faut sonder des champs évanescents SFG qui sont localisés à la surface de l'échantillon, ce qui nécessite un positionnement relatif précis de la pointe-sonde par rapport à la surface de l'échantillon, c'est-à-dire ajustable sur plusieurs dizaines de nm voire moins selon l'intensité détectée. Cela nécessite donc une électronique de contrôle performante du déplacement à l'instar de ce qui se fait en imagerie AFM et STM avec des moteurs piézoélectriques. Des résolutions latérales sur l'échantillon de l'ordre de 100 nm ont déjà été atteintes dans ces conditions,

---

2. Charge-Coupled Device, type de capteur photographique par dispositif à transfert de charge

notamment pour imager des défauts sur des surfaces semiconductrices ZnSe [121].

### 6.2.2 L'ultime challenge technique

Actuellement, cette approche a été mise de côté au profit de la microscopie SFG en champ lointain plus simple à implémenter sur les montages existants. Mais surtout, d'autres techniques en champ proche plus faciles à mettre en œuvre sont déjà exploitées : elles n'utilisent pas des sources laser accordables continues dans les gammes spectrales IR et Visible, pulsées picoseconde/femtoseconde à synchroniser en un endroit précis de l'interface analysée (Microscopes Raman, IR). Notons aussi qu'en CARS (processus non-linéaire du troisième ordre), la microscopie fonctionne très bien pour imager des objets (biologiques) car c'est le volume de l'objet qui contribue au signal nonlinéaire qui forme l'image. Il semble donc que tant que la résolution optique de la microscopie SFG n'atteindra pas une résolution compétitive avec les techniques d'imagerie électronique ou optique précitées, celle-ci ne sera pas exploitée. Une solution que j'envisage est d'utiliser l'effet d'amplification des pointes métalliques (en or par exemple) comme cela se fait en imagerie TERS<sup>3</sup> où il est possible d'accéder à des résolutions latérales de 10 nm avec une sensibilité chimique atteignant le seuil de détection de la molécule unique [122]. De cette façon, on tire une fois de plus profit de l'amplification électromagnétique à l'échelle nanométrique des ondes évanescentes localisées à l'endroit sondé. Évidemment, ce genre de projet est à envisager sur le long terme et nécessite des moyens humains et financiers conséquents. Dans ces conditions, la conception d'un spectro-microscope optique non linéaire 2C-SFG à champ proche est l'étape ultime qui devrait définitivement consacrer cette technique comme l'outil analytique de référence pour l'étude de tout type d'interface comme j'ai voulu le faire transparaître pas à pas, étape après étape, tout au long de la rédaction de mon manuscrit.

---

3. Tip-Enhanced Raman Spectroscopy : spectroscopie Raman exaltée par pointe



# Chapitre 7

## Conclusion

Nous voici donc arrivés au terme de ce premier voyage riche et passionnant à travers l'univers de l'optique nonlinéaire. Nous avons vu qu'un de ses mondes, la spectroscopie optique nonlinéaire 2C-SFG, nous offrait une mine d'informations sur la nature constitutive des interfaces entre matériaux, tant du point de vue des propriétés chimiques vibrationnelles que des propriétés électroniques. Les concepts physiques rencontrés lors de ce voyage peuvent paraître difficiles à appréhender au premier abord mais l'idée globale cachée derrière tous ces développements reste simple : comment un type de matière réagit-il lorsqu'il en rencontre un autre et plus précisément quelles sont les mécanismes qui lient ou délient les molécules en interaction et quelles propriétés physico-chimiques apparaissent ou disparaissent lors de ces rencontres ? Les nombreux exemples détaillés dans ce manuscrit et dans la bibliographie associée à ce travail nous montrent que tout est potentiellement possible avec cet outil optique...pour autant qu'on y mette les moyens humains et financiers. C'est à cette tâche que je devrai maintenant m'atteler de façon plus récurrente si je veux que les pierres posées jusqu'ici puissent continuer à servir de fondations solides à ceux qui me suivront. A cette fin, le passage d'étudiants, de doctorants et chercheurs motivés dans l'équipe depuis mon arrivée à Orsay constitue une source continue d'enrichissement mutuel qui contribue à l'avancée et à la reconnaissance de la technique dans le monde. L'échange et la transmission des savoirs reste un moteur important de progrès dans la qualité de l'avancée scientifique. Le passage par l'Habilitation à Diriger des Recherches constitue donc une étape importante de prise de recul sur le travail et aussi une étape de réflexions nouvelles pour l'orientation que je compte donner à la suite de ma carrière. Il est donc temps de commencer ce nouveau voyage avec un regard expérimenté mais toujours en gardant l'esprit ouvert à la nouveauté pour continuer à contribuer à l'enrichissement de la culture scientifique.



# Quatrième partie

## *Annexes*



*Annexe A*

*Curriculum Vitae*

# Curriculum Vitae

## 1. Etat civil

---

HUMBERT Christophe, né le 25 février 1975

Statut: Chargé de Recherches CNRS (1<sup>ère</sup> classe)

Etablissement d'affectation : Université Paris-Sud, Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay

Email : [christophe.humbert@u-psud.fr](mailto:christophe.humbert@u-psud.fr)

Page web de l'équipe : [http://www.lcp.u-psud.fr/rubrique.php3?id\\_rubrique=150](http://www.lcp.u-psud.fr/rubrique.php3?id_rubrique=150)

Adresse postale: Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud ; Bâtiment 201 Porte 2 ; 91405 Orsay (France)

## 2. Titres universitaires

---

- ✓ 1996 : Diplôme de Candidat en Sciences Physiques, Université de Namur (Belgique)
- ✓ 1998 : Diplôme de Licencié en Sciences Physiques, Université de Namur (Belgique)
- ✓ 2000 : Diplôme d'Etudes Approfondies en Physique et Chimie des matériaux interfaciaux et systèmes mésoscopiques, Université de Namur (Belgique)
- ✓ 2003 : Diplôme de Doctorat en Sciences (orientation : Physique), Université de Namur (Belgique)

## 3. Parcours

---

- ✓ Doctorat (1998-2003): Université de Namur (Belgique)  
1/10/1998-30/09/2002 :  
Boursier du Fonds pour la Recherche dans l'Industrie et l'Agriculture (FRIA)
- ✓ Post-doctorat (2003-2005): Université Paris-Sud (France) et Université de Namur (Belgique)  
1/10/2002-30/09/2003 :  
Collaborateur Scientifique de l'Université de Namur  
1/10/2003-30/09/2005 :  
Collaborateur Scientifique du Fonds National de la Recherche Scientifique (FNRS)

1/10/2005-14/12/2005 :

Chargé de Recherche du Fonds National de la Recherche Scientifique (FNRS)

✓ Chercheur (2005): Université Paris Sud (France)

Depuis le 15/12/2005: Chargé de Recherche du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) au LURE (Orsay) puis au Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay

✓ Missions de Recherche

CLIO (Collaboration pour un Laser Infrarouge à Orsay, France), Novembre **1997** (1 semaine). Mesures par spectroscopie de génération de fréquence-somme sur des échantillons de paranitroanilino-dodécane-thiol sur de l'or (111).

CLIO (Collaboration pour un Laser Infrarouge à Orsay, France), 7-11 juin **1999** (1 semaine). Mesures par spectroscopie de génération de fréquence-somme de la réorientation de la cyanopyridine adsorbée sur de l'or (111).

CLIO (Collaboration pour un Laser Infrarouge à Orsay, France), 25 Octobre-8 Novembre **2004**. Mesures par spectroscopie de génération de fréquence-somme doublement résonnante à 20  $\mu\text{m}$  sur des échantillons de fullerènes adsorbés sur monocristal d'argent en milieu Ultra Haut Vide.

## 4. Activités d'enseignements

---

✓ Conférence donnée dans le cadre du cours de plasmonique du Master 2 Ondes, Matière et Plasmas : Spectroscopie optique nonlinéaire de matériaux nanostructurés (Jussieu, 1<sup>er</sup> février 2013).

## 5. Activités liées à l'administration

---

✓ Membre du Conseil du Laboratoire de Chimie Physique (2010-2012)

## 6. Activités liées à la recherche

---

### 6.1 Prix déjà reçus pour un article ou la thèse

✓ Page de couverture de la revue « ChemPhysChem » en 2005 pour l'article:  
***Probing Ligand-Protein Recognition with Sum-Frequency Generation Spectroscopy: The Avidin-Biotin Case***  
L. Dreesen, Y. Sartenaer, C. Humbert, A. A. Mani, C. Méthivier, C.-M. Pradier, P. A. Thiry, A. Peremans  
**ChemPhysChem** 5, pp.1719-1725, **2004** <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200400213>

### 6.2 Participation à des comités, Editorial boards, organisation de colloques, séminaires,...

✓ Membre du Comité de Thèse de M. Lismont, Laboratoire de Biophotonique, Université de Liège (Belgique) : Développement de capteurs biologiques basés sur le phénomène de résonance plasmonique (depuis 2010)

- ✓ Expertise du dossier de candidature à une bourse de Thèse de M. Mousel, Laboratoire de Biophotonique, Université de Liège (Belgique): Etude de capteurs biologiques à base de nanoparticules semi-conductrices immobilisées sur supports solides (2010)
- ✓ Rapporteur/Relecteur dans revues à comité de lecture (Wiley, Elsevier, ACS) depuis 2006

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

- ✓ CLIO: Collaboration scientifique et encadrement technique des projets sur la plateforme de spectroscopie par génération de fréquence-somme et différence d'équipes européennes sélectionnées par le comité de programme du centre-serveur européen CLIO (en moyenne un mois par an depuis 2006). CLIO fait partie du consortium européen I3 (Integrated Initiative Infrastructure) de rayonnement synchrotron dans le cadre du projet ELISA-Integrating Activity on Synchrotron and Free Electron Laser Science. Les recherches qui y sont développées bénéficient du soutien de l'U.E. via le 7<sup>ème</sup> programme-cadre (FP7/2007-2013) sous la convention de subvention n°226716
- ✓ SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE), 21-24 novembre 2008. Mesures XANES et EXAFS de nanoparticules d'or fixées sur substrat de silicium, effectuées sur la ligne de lumière SAMBA
- ✓ PHC TOURNESOL (Partenariat Hubert Curien franco-belge de recherche, Liège, Belgique), 3-11 juillet 2010. Développement d'une nouvelle gamme de capteurs biologiques basée sur les nanoparticules à propriétés optiques nonlinéaires
- ✓ PHC TOURNESOL (Partenariat Hubert Curien franco-belge de recherche, Liège, Belgique), 29 août-2 septembre 2011. Développement d'une nouvelle gamme de capteurs biologiques basée sur les nanoparticules à propriétés optiques nonlinéaires

### 6.4 Actions de valorisation, brevets, logiciels/matériels diffuses, autres réalisations...Dans chaque cas, donner une brève description et indiquer le mode de diffusion, l'historique, la page web, etc.

- ✓ Communiqué scientifique sur site web du CNRS (13 janvier 2012). En direct des laboratoires de l'Institut de Chimie du CNRS : « Mélanger les lumières pour voir les molécules sur un catalyseur »  
Page web CNRS : [http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct\\_labos/busson.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/busson.htm)
- ✓ Conseil scientifique pour site web de vulgarisation : « Exaltation sur nanoparticules d'or, d'un signal vibrationnel de molécules en optique nonlinéaire » (2010)  
Page web: <http://www.insp.upmc.fr/Exaltation-sur-nanoparticules-d-or.html>
- ✓ Webmaster des sites web Transfert d'Electrons en Milieu Condensé (TEMIC) et Physico-Chimie des Interfaces (SFG) du Laboratoire de Chimie Physique depuis 2007  
Page web TEMIC: [http://www.lcp.u-psud.fr/rubrique.php3?id\\_rubrique=34](http://www.lcp.u-psud.fr/rubrique.php3?id_rubrique=34)  
Page web SFG: [http://www.lcp.u-psud.fr/rubrique.php3?id\\_rubrique=150](http://www.lcp.u-psud.fr/rubrique.php3?id_rubrique=150)

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

- ✓ AGILENT S.A: Porteur du partenariat entre le Laboratoire de Chimie Physique et la société Agilent pour la collaboration scientifique et technique de mesures en spectroscopie UV-Visible sur échantillons solides, liquides et poudres (2012-2014)

- ✓ Coordinateur de projet : PHC TOURNESOL (Partenariat Hubert Curien franco-belge de recherche, Liège, Belgique) de 2010 à 2011
- ✓ Formation et encadrement d'un Assistant Ingénieur sur la plateforme expérimentale de spectroscopie par génération de fréquence-somme à CLIO (LCP) depuis 2006

## 7. Encadrement

---

- ✓ Thèse  
C.Volcke (2004-2005) / 33% / 2 articles dans revue à comité de lecture  
  
*Use of specific functionalised tips with STM : a new identification method of ester groups and their molecular structure in self assembled wax overlayers.* C. Volcke, C. Culot, P. Simonis, F. Durant, P. A. Thiry, Ph. Lambin, C. Humbert. **Chemistry : A European Journal** 11, pp.4185-4190, **2005**.  
  
*Highlighting functional groups in self-assembled overlayers with specific functionalized scanning tunnelling microscopy tips.* C. Volcke, P.Simonis, P. A. Thiry, P. Lambin, C. Culot, C. Humbert. **Nanotechnology** 16, pp.2596-2600, **2005**.
- ✓ Master 2/Magistère 3 Physique fondamentale d'Orsay  
L. Dalstein (2011) / 100% / 1 communication par affiche dans congrès, 2 communications orales dans congrès, 1 conférence à un colloque du GDR Or-nano, 2 conférences invitées dans congrès  
  
**Communication par affiche dans congrès**  
**2013** : Dalstein, Laetitia; Barbillon, Gregory; Humbert, Christophe; Busson, Bertrand : May Sum-Frequency Generation spectroscopy marry the surface plasmon resonance ? *3rd Summer School On Plasmonics*, Cargèse  
  
**Communication orale dans congrès**  
**2013** : Humbert, Christophe; Dalstein, Laetitia; Tadjeddine, Abderrahmane; Busson, Bertrand : Nonlinear plasmonics at the molecular level. *3rd Summer School On Plasmonics*, Cargèse  
**2012** : Busson, Bertrand; Dalstein, Laetitia; Pluchery, Olivier; Lacaze, Emmanuelle; Tadjeddine, Abderrahmane; Humbert, Christophe : Evidencing the coupling between the surface plasmon resonance of fonctionnalized metallic nanospheres and their SFG molecular response. *1st International Conference on Enhanced Spectroscopy*, Porquerolles  
  
**Communication orale diverse**  
**2011** : Humbert, Christophe; Dalstein, Laetitia; Durbize, Elodie; Busson, Bertrand : Spectroscopie optique nonlinéaire appliquée aux nanoparticules d'or fonctionnalisées: en route vers les biocapteurs. *Colloque du GDR Or-nano sur les nanoparticules d'or et biocapteurs*, Paris, France (GDR)  
  
**Conférence invitée dans congrès**  
**2013** : Humbert, Christophe; Dalstein, Laetitia; Tadjeddine, Abderrahmane; Busson, Bertrand : Spectroscopies optiques linéaire et nonlinéaire: une union impossible ? *Réunion plénière des GDR OrNano et PMSE*, Institut des Matériaux de Nantes (IMN)  
Tadjeddine, Abderrahmane; Humbert, Christophe; Dalstein Laetitia; Busson, Bertrand: Sum-Frequency Generation spectroscopy study of the vibrational and electronic properties of interfaces and nanoparticles. *Nanosensors and Nanotechnology Materials*, Tbilissi, Georgie

- ✓ Master 1/Magistère 2 Physique fondamentale d'Orsay  
**2009** : Responsable du stage de niveau M1/Mag2 d'un étudiant de physique fondamentale à Orsay. *Propriétés optiques non-linéaires de nanoparticules d'or fonctionnalisées sondées par spectroscopie de génération de fréquence-somme*, S. Bardy, 8 semaines d'avril à juillet.
  
- ✓ Licence 3/Magistère 1 Physique fondamentale/Magistère de Chimie d'Orsay  
**2014** : Responsable du stage de niveau L3/Mag1 d'un étudiant de physique fondamentale à Orsay. *Spectroscopie optique nonlinéaire arc-en-ciel par génération de fréquence-somme à la surface de nanoparticules en métal noble*. T. Noblet, 6 semaines.  
  
**2013** : Responsable du stage de niveau L3/Mag1 d'un étudiant de physique fondamentale à Orsay. *L'or, du lingot aux nanopshères : étude comparative des contributions plasmon et interbandes de nanoparticules d'or et de l'or plan par spectroscopieSFG à deux couleurs*. A. Revel, 6 semaines.  
  
**2010** : Responsable du stage de niveau L3/Mag1 d'un étudiant de physique fondamentale à Orsay. *Génération de fréquence-somme IR-Visible à la surface de nanoparticules d'or*, S. Hajiw, 6 semaines.  
  
**2010** : Co-encadrement du stage de niveau L3/Mag1 d'un étudiant de physique fondamentale à Orsay. *Génération de fréquence-somme IR-Visible à la surface de nanoparticules d'or*, E. Guillaume, 6 semaines.  
  
**2009** : Co-encadrement du stage de niveau L3/Mag1 d'un étudiant de physique fondamentale à Orsay. *Etude de nanoparticules d'or par génération de fréquence-somme*, L. Dalstein, 6 semaines.  
  
**2009** : Co-encadrement du stage de niveau L3/Mag1 d'un étudiant de physico-chimie moléculaire à Orsay. *Etude in situ de l'interface électrochimique cyanopolyynes/Au par spectroscopie SFG*, A. Herissan, 6 semaines.  
  
**2008** : Responsable d'un stage de niveau M1 d'un étudiant de physique fondamentale à Orsay. *Etude de nanoparticules d'or par spectroscopie de génération de fréquence-somme*. E. Durbize, 6 semaines.

## 8. Liste des publications

---

### 8.1 Articles dans des revues internationales avec comité de lecture

- [1] ***Optical spectroscopy of functionalized gold nanoparticles assemblies as a function of the surface coverage***  
C. Humbert, O. Pluchery, E. Lacaze, A. Tadjeddine, B. Busson  
**Gold Bulletin** 46, 299-309, **2013** <http://dx.doi.org/10.1007/s13404-013-0126-5>
  
- [2] ***Vibrational Sum-Frequency Generation activity of a 2,4-dinitrophenyl phospholipid hybrid bilayer : retrieving orientational parameters from a DFT analysis of experimental data***  
D. Lis, J. Guthmuller, B. Champagne, C. Humbert, B. Busson, A. Peremans, F. Cecchet  
**ChemPhysChem** 14, pp. 1227-1236, **2013** <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201201063>
  
- [3] ***Spectroelectrochemical study of the electro-oxidation of ethanol on WC-supported Pt-Part III: Monitoring of electrodeposited-Pt catalyst ageing by in situ Fourier transform infrared spectroscopy, in situ sum frequency generation spectroscopy and ex situ photon electron spectromicroscopy***  
B. Bozzini, M.K. Abyaneh, B. Busson, G.P. De Gaudenzi, L. Gregoratti, C. Humbert, M. Amati, C. Mele, A. Tadjeddine  
**Journal of Power Sources** 231, pp. 6-17, **2013** <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.040>

- [4] *In situ electrochemical SFG/DFG study of CN<sup>-</sup> and nitrile adsorption at Au from 1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ionic liquid ([BMP] [TFSA] containing 4-2-[1-(Cyanoethyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl] diazenyl benzonitrile (CTDB) and K[Au(CN)<sub>2</sub>]*  
B. Bozzini, B. Busson, A. Gayral, C. Humbert, C. Mele, C. Six, A. Tadjeddine  
*Molecules*, 17, pp. 7722-7736, 2012 <http://dx.doi.org/10.3390/molecules17077722>
- [5] *The influence of surface defects in methanol dissociative adsorption and CO oxidation on Pt(110) probed by nonlinear vibrational SFG spectroscopy*  
F. Vidal, A. Tadjeddine, C. Humbert, L. Dreesen, A. Peremans, P. A. Thiry, B. Busson  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 672, pp. 1-6, 2012 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.03.004>
- [6] *A Multiscale description of molecular adsorption on gold nanoparticles by nonlinear optical spectroscopy*  
C. Humbert, O. Pluchery, E. Lacaze, A. Tadjeddine, B. Busson  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, pp. 280-289, 2012 <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP21091B>
- [7] *Sum-frequency generation vibrational spectroscopy of an extramolecular chemical bond*  
C. Humbert, A. Tadjeddine, B. Busson  
*The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, pp. 2770-2773, 2011 <http://dx.doi.org/10.1021/jz201282s>
- [8] *Investigation of Au electrodeposition from [BMF] [TFSA] room-temperature ionic liquid containing K[Au(CN)<sub>2</sub>] by in situ two-dimensional sum frequency generation spectroscopy*  
B. Bozzini, B. Busson, C. Humbert, C. Mele, P. Ruffa, A. Tadjeddine  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 661, pp. 20-24, 2011 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.07.004>
- [9] *Selective detection of the antigenic polar heads of lipid model membranes supported on metals from their vibrational nonlinear optical response*  
D. Lis, J. Guthmuller, B. Champagne, C. Humbert, B. Busson, A. Tadjeddine, A. Peremans, F. Cecchet  
*Chemical Physics Letters*, 489, pp. 12-15, 2010 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2010.02.061>
- [10] *In situ spectroelectrochemical measurements during the electro-oxidation of ethanol WC supported Pt-Black, based on sum-frequency generation spectroscopy*  
B. Bozzini, G.P. De Gaudenzi, B. Busson, C. Humbert, C. Six, A. Gayral and A. Tadjeddine  
*Journal of Power Sources*, 195, pp. 4119-4123, 2010 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.017>
- [11] *An SFG/DFG Investigation of CN<sup>-</sup> Adsorption at an Au electrode in 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide Ionic Liquid*  
B. Bozzini, A. Bund, B. Busson, C. Humbert, A. Ispas, C. Mele and A. Tadjeddine  
*Electrochemistry Communications* 12, pp. 56-60, 2010 <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2009.10.035>
- [12] *Enhanced detection of thiophenol adsorbed on Gold Nanoparticles by SFG and DFG nonlinear optical spectroscopy*  
O. Pluchery, C. Humbert, M. Valamanesh, E. Lacaze, B. Busson  
*Physical Chemistry Chemical Physics* 11, pp. 7729-7737, 2009 <http://dx.doi.org/10.1039/b902142f>
- [13] *Molecular functionalization of tantalum oxide surface towards development of apatite growth*  
D. Aubry, C. Volcke, Ch. Arnould, C. Humbert, P.A. Thiry, J. Delhalle, Z. Mekhalif  
*Applied Surface Science* 255, pp. 4765-4772, 2009 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.022>
- [14] *Nonlinear optical properties of Ag nanoparticles embedded in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*  
A. Traverse, C. Humbert, C. Six, A. Gayral, B. Busson  
*Europhysics Letters* 83, pp.64004 (1-5), 2008 <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/83/64004>
- [15] *Doubly Resonant Sum-Frequency Generation Spectroscopy of Adsorbates at an Electrochemical Interface*  
B. Bozzini, L. D'Urzo, C. Mele, B. Busson, C. Humbert, A. Tadjeddine  
*Journal of Physical Chemistry C* 112, pp. 11791-11795, 2008 <http://dx.doi.org/10.1021/jp710608g>

- [16] ***Sum-Frequency generation as a vibrational and electronic probe of the electrochemical interface and thin films***  
C. Humbert, B. Busson, C. Six, A. Gayral, M. Gruselle, F. Villain, A. Tadjeddine  
**Journal of Electroanalytical Chemistry** 621, pp. 314-321, **2008** <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.02.008>
- [17] ***Adsorption properties of decyl thiocyanate and dodecanethiol on platinum substrates studied by sum-frequency generation spectroscopy***  
Y. Sartenaer, L. Dreesen, C. Humbert, C. Volcke, G. Tourillon, P. Louette, P. A. Thiry, A. Peremans  
**Surface Science** 601, pp.1259-1264, **2007** <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2006.12.066>
- [18] ***Influence of DNA condensation state on transfection efficiency in DNA/Polymer complexes : an AFM and DLS comparative study***  
C. Volcke, S. Pirotton, C. Grandfils, C. Humbert, P. A. Thiry, I. Ydens, P. Dubois, M. Raes  
**Journal of Biotechnology** 125, pp. 11-21, **2006** <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiotec.2006.02.010>
- [19] ***On the protoporphyrin monolayers conformation***  
C. Humbert, L. Dreesen, Y. Sartenaer, A. Peremans, P. A. Thiry, C. Volcke  
**ChemPhysChem** 7, pp. 569-571, **2006** <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200500475>
- [20] ***Molecular conformation and electronic properties of Protoporphyrin-IX self assembled monolayers adsorbed on a Pt(111) surface***  
C. Humbert, C. Volcke, Y. Sartenaer, A. Peremans, P. A. Thiry, L. Dreesen  
**Surface Science** 600, pp. 3702-3709, **2006** <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.072>
- [21] ***Comparative study of decyl thiocyanate and decanethiol self assembled monolayers on gold substrates***  
L. Dreesen, C. Volcke, Y. Sartenaer, A. Peremans, P. A. Thiry, C. Humbert, J. Gruggier, J. Marchand-Brynaert  
**Surface Science** 600, pp. 4052-4057, **2006** <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.122>
- [22] ***Synthesis and characterization of aromatic self-assembled monolayers containing methylene and ethylene glycol entities by means of sum-frequency generation spectroscopy***  
L. Dreesen, Y. Sartenaer, C. Humbert, A. Peremans, P. A. Thiry, J. Gruggier, J. Marchand-Brynaert  
**Thin Solid Films** 500, pp. 268-277, **2006** <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.013>
- [23] ***Highlighting functional groups in self-assembled overlayers with specific functionalized scanning tunnelling microscopy tips***  
C. Volcke, P. Simonis, P. A. Thiry, P. Lambin, C. Culot, C. Humbert  
**Nanotechnology** 16, pp. 2596-2600, **2005** <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/16/11/021>
- [24] ***Use of specific functionalised tips with STM : a new identification method of ester groups and their molecular structure in self assembled wax overlayers***  
C. Volcke, C. Culot, P. Simonis, F. Durant, P. A. Thiry, Ph. Lambin, C. Humbert  
**Chemistry : A European Journal** 11, pp. 4185-4190, **2005** <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200401169>
- [25] ***Self-assembled organic monolayers on gold nanoparticles: a study by sum-frequency generation combined with UV-Vis spectroscopy***  
C. Humbert, B. Busson, J.-P. Abid, C. Six, H.-H. Girault, A. Tadjeddine  
**Electrochimica Acta** 50, pp. 3101-3110, **2005** <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.084>
- [26] ***Sum-Frequency generation from surface species in porous silicon***  
G. Mattei, V. Valentini, V. A. Yakovlev, A. A. Mani, Y. Sartenaer, P. A. Thiry, A. Peremans, Y. Caudano, L. Dreesen, C. Humbert, B. Busson, F. Vidal, A. Tadjeddine  
**Physica Status Solidi (A)** 202, pp. 1487-1491, **2005** <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200461155>

- [27] **Potential dependent structure of the interfacial water on the gold electrode**  
S. Nihonyanagi, S. Ye, K. Uosaki, L. Dreesen, C. Humbert, P. A. Thiry, A. Peremans  
**Surface Science** 573, pp.11-16, **2004** <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2004.04.059>
- [28] **Orientation of thiophenol on silver determined by non linear vibrational spectroscopy of the carbon skeleton**  
A. A. Mani, Z. D. Schultz, Y. Caudano, B. Champagne, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Gewirth, J. O. White, P. A. Thiry, A. Peremans  
**Journal of Physical Chemistry B** 108, pp. 16135-16138, **2004** <http://dx.doi.org/10.1021/jp037661d>
- [29] **Probing Ligand-Protein Recognition with Sum-Frequency Generation Spectroscopy: The Avidin-Biocytin Case**  
L. Dreesen, Y. Sartenaer, C. Humbert, A. A. Mani, C. Méthivier, C.-M. Pradier, P. A. Thiry, A. Peremans  
**ChemPhysChem** 5, pp.1719-1725, **2004** <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200400213>
- [30] **Electronic and molecular properties of an adsorbed protein monolayer probed by two-colour sum-frequency generation spectroscopy**  
L. Dreesen, C. Humbert, Y. Sartenaer, Y. Caudano, C. Volcke, A. A. Mani, A. Peremans, P. A. Thiry, S. Hanique, J.-M. Frère  
**Langmuir** 20, pp. 7201-7207, **2004** <http://dx.doi.org/10.1021/la0488001>
- [31] **Sum-frequency generation spectroscopy applied to model biosensors**  
L. Dreesen, Y. Sartenaer, C. Humbert, A. A. Mani, J.-J. Lemaire, C. Méthivier, C.-M. Pradier, P. A. Thiry, A. Peremans  
**Thin Solid Films** 464-465, pp. 373-378, **2004** <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.108>
- [32] **Molecule orientation in self-assembled monolayers determined by infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy**  
A. A. Mani, Z. D. Schultz, B. Champagne, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Gewirth, J. O. White, P. A. Thiry, A. Peremans, Y. Caudano  
**Applied Surface Science** 237, pp. 445-450, **2004** <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.025>
- [33] **Self-assembled organic and fullerene monolayers characterisation by two-colour SFG spectroscopy : a pathway to meet doubly resonant SFG process**  
C. Humbert, Y. Caudano, L. Dreesen, Y. Sartenaer, A. A. Mani, C. Silien, J.-J. Lemaire, P. A. Thiry, A. Peremans  
**Applied Surface Science** 237, pp.463-469, **2004** <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.06.078>
- [34] **Picosecond laser for performing efficient non linear spectroscopy from 10  $\mu\text{m}$  to 21  $\mu\text{m}$**   
A. A. Mani, Z. D. Schultz, Y. Caudano, C. Humbert, L. Dreesen, A. Gewirth, J. O. White, P. A. Thiry, A. Peremans  
**Optics Letters** 29, pp.274-276, **2004** <http://ol.osa.org/abstract.cfm?id=78632>
- [35] **Methanol Dissociative Adsorption on Pt(100) as Studied by Nonlinear Vibrational Spectroscopy**  
F. Vidal, B. Busson, C. Six, A. Tadjeddine, L. Dreesen, C. Humbert, A. Peremans, P. Thiry  
**Journal of Electroanalytical Chemistry** 563, pp. 9-14, **2004** <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.07.041>
- [36] **Electron-phonon couplings at  $C_{60}$  interfaces : a case study by two-color, infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy**  
Y. Caudano, C. Silien, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Mani, A. Peremans, P. A. Thiry  
**Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena** 129, pp.139-147, **2003**  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048\(03\)00062-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048(03)00062-8)
- [37] **Probing a molecular electronic transition by two-colour sum-frequency generation spectroscopy**  
C. Humbert, L. Dreesen, S. Nihonyanagi, T. Masuda, T. Kondo, A. A. Mani, K. Uosaki, P. A. Thiry, A. Peremans  
**Applied Surface Science** 212-213, pp.797-803, **2003** [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00376-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00376-3)

- [38] ***Influence of the metal electronic properties on the sum-frequency generation spectra of dodecanethiol self-assembled monolayers on Pt(111), Ag (111) and Au(111) single crystals***  
L. Dreesen, C. Humbert, M. Celebi, J. J. Lemaire, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans  
**Applied Physics B: Lasers and Optics** 74 , pp.621-625 , **2002** <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-002-0924-6>
- [39] ***Development of a two-color picosecond optical parametric oscillator, pumped by a Nd :YAG laser mode locked using a non linear mirror, for doubly-resonant Sum-Frequency generation spectroscopy***  
A. A. Mani, L. Dreesen, C. Humbert, P. Hollander, Y. Caudano, P.A. Thiry, and A. Peremans  
**Surface Science** 502-503, pp.261-267, **2002** [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01954-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01954-9)
- [40] ***IR-Visible sum-frequency of biphenyl-3 methylene thiol monolayer on gold and silver: effect of the visible wavelength on the SFG spectrum***  
C. Humbert , L. Dreesen, A. A. Mani, Y. Caudano, J.-J. Lemaire, P. A . Thiry and A. Peremans  
**Surface Science** 502-503, pp.203-207, **2002** [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01933-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01933-1)
- [41] ***Pumping picosecond optical parametric oscillators by a pulsed Nd : YAG laser mode locked using a nonlinear mirror***  
A . A. Mani, L. Dreesen, Ph. Hollander, C. Humbert, Y. Caudano, P. A. Thiry and A. Peremans  
**Applied Physics Letters** 79, pp. 1945-1947, **2001** <http://dx.doi.org/10.1063/1.1405433>
- [42] ***Study of the water/polyethylene glycol interface by IR-visible sum-frequency generation spectroscopy***  
L. Dreesen, C. Humbert, P. Hollander, A. A. Mani, K. Ataka, P. A. Thiry and A. Peremans  
**Chemical Physics Letters** 333, pp. 327-331, **2001** [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01383-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01383-X)
- [43] ***In Situ monitoring of the self-assembly of P-nitroanilino Terminated Thiol on gold : a study by IR-Vis Sum-Frequency Generation Spectroscopy***  
C. Humbert, M. Buck, A. Calderone, J.-P. Vigneron, V. Meunier, B. Champagne, Wan-Quan-Zheng, A. Tadjedine, P. A. Thiry and A. Peremans  
**Physica Status Solidi (A)** 175, pp.129-136, **1999**  
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199909\)175:1<129::AID-PSSA129>3.0.CO;2-I](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199909)175:1<129::AID-PSSA129>3.0.CO;2-I)
- [44] ***What can we learn from the non linear optical investigation of the liquid-solid interface ?***  
A. Tadjedine, O. Pluchery, A. Le Rille, C. Humbert, M. Buck, A. Peremans and W. Q. Zheng  
**Journal of Electroanalytical Chemistry** 473, pp.25-33, **1999** [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00288-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00288-0)

## 8.2 Articles dans des revues nationales avec comité de lecture

- [45] ***Thiocyanate and thiol self-assembling process on platinum investigated by means of sum-frequency generation***  
Y. Sartenaer, G. Tourillon, P. Louette, C. Volcke, C. Humbert, A. Peremans, P. A. Thiry, L. Dreesen  
**Physica Magazine** 27(4), pp. 415-422, **2005**
- [46] ***STM tip functionalisation: a route to chemical contrast imaging***  
C. Volcke, P. Simonis, F. Durant, P. Lambin, P. A. Thiry, C. Culot, C. Humbert  
**Physica Magazine** 27(4), pp. 405-413, **2005**
- [47] ***Study by sum-frequency generation spectroscopy of a model biosensor: the biocytin-avidin complex***  
Y. Sartenaer, L. Dreesen, C. Humbert, A. A. Mani, J.-J. Lemaire, M. Salmain, C.-M. Pradier, P. A. Thiry, A. Peremans  
**Physica Magazine** 25(3),pp. 221-229 , **2003**
- [48] ***Spectroscopie de Génération de fréquence-somme de l'autoassemblage de molécules de thiols sur l'or***  
C.Humbert, Y. Caudano, Ph. Hollander, A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans  
**Promoptica News** 35 pp.22-24, **1998**

### 8.3 Livres ou chapitres de livres

[49] ***Sum-frequency generation spectroscopy of biointerfaces***

C. Humbert, B. Busson

Biointerfaces Characterization by Advanced IR spectroscopy, Elsevier, Edit. C.-M. Pradier and Y. Chabal, Chapter 10, pp. 279-321, **2011** <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444535580>

[50] ***Le Laser***

C. Humbert, A. Peremans, C. Silien

*Revue des Questions Scientifiques* 176(2), pp. 97-162, **2005** <http://leLaser>

### 8.4 Articles dans des conférences internationales avec comité de lecture

[51] ***IR-Visible sum and difference frequency generation at interfaces in the CLIO-Free Electron Laser facility***

B. Busson, C. Humbert, F. Vidal, C. Mele, B. Bozzini, A. Tadjeddine

**Abstracts of papers of the American Chemical Society 244, 2012, USA.**

[52] ***On functional groups in STM images of self-assembled monolayers***

C. Volcke, C. Humbert, P. Simonis, P. Lambin, C. Culot, P. A. Thiry

**Physical and Chemical News 36, pp. 34-37, 2007**

[53] ***Comparison of thiocyanate and thiol self-assembled monolayers adsorbed on platinum surface.***

Y. Sartenaer, C. Humbert, C. Volcke, G. Tourillon, A. Peremans, P. A. Thiry, P. Louette, L. Dreesen.

**JSPS-141 Activity report, 2005, JAPAN.**

[54] ***Doubly resonant sum-frequency generation: probing electronic transitions at metallic and vibrational spectroscopy of ad molecules at electrochemical surfaces in attenuated total reflection geometry.***

S. Nihonyanagi, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Mani, J.-J. Lemaire, K. Uosaki, P. A. Thiry, A. Peremans.

**Abstracts of papers of the American Chemical Society 224 (308), 2002, pp.U444, USA.**

### 8.5 Articles dans des conférences nationales avec comité de lecture

[55] ***Etude par spectroscopie de génération de la fréquence-somme de l'interface methanol-platine***

F. Vidal, B. Busson, C. Six, A. Tadjeddine, L. Dreesen, C. Humbert, A. Peremans

**Journal de Physique IV France 12, Pr5-241-242, 2002** <http://dx.doi.org/10.1051/jp4:20020146>

### 8.6 Conférences invitées dans des congrès nationaux ou internationaux

[1] ***Nanosensors and Nanotechnology Materials***, Tbilissi (Georgie), Juin **2013**. Co-auteur d'une communication orale invitée intitulée : "*Sum-Frequency Generation study of the vibrational and electronic properties of interfaces and nanoparticles*", A. Tadjeddine, C. Humbert, L. Dalstein, B. Busson.

[2] **Réunion plénière des GDR OrNano et PMSE**, Institut des Matériaux de Nantes (IMN, France), 3-5 avril **2013**. Auteur d'une communication orale invitée intitulée : "*Spectroscopies optiques linéaire et nonlinéaire: une union impossible ?*", C. Humbert, L. Dalstein, A. Tadjeddine, B. Busson.

[3] **The 61<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE'10)**, Nice (France), 26 septembre-1 octobre **2010**. Co-auteur d'une communication orale invitée intitulée: "*Sum-frequency generation as a vibrational probe of the interface and thin films*", A. Tadjeddine, B. Busson, C. Humbert, C. Six, C. Mele, B. Bozzini.

[4] **International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science**, Chiba (Japon), 19-22 septembre **2010**. Co-auteur d'une communication orale invitée intitulée: "*SFG and DFG, vibrational and electronic probes of interfaces and thin films*", A. Tadjeddine, B. Busson, C. Humbert.

- [5] Conférence Internationale sur l'optique la photonique et leurs applications (ICOPA'08), Alger (Algérie), 12-15 décembre **2008**. Co-auteur d'une communication orale invitée intitulée: "Sum-frequency generation as a vibrational probe of the interface and thin films", A. Tadjeddine, C. Humbert, B. Busson.
- [6] Electrochemistry and Self-Assembly for nanomaterials Science, Namur (Belgium), 29-30 août **2007**. Co-auteur d'une communication orale invitée intitulée : "Sum-Frequency Generation as a vibrational probe of the interface and thin films", A. Tadjeddine, B. Busson, C. Humbert.

## 8.7 Posters, communications orales dans des conférences nationales et internationales

- [1] ISE 64th Annual Meeting, Mexico (Mexique), 8-13 septembre **2013**. Co-auteur d'un poster intitulé : "Identification of the three-step reduction mechanism of 4-nitrobenzene diazonium by electrochemistry and spectroscopies", W. Richard, D. Evrard, B. Busson, C. Humbert, A. Tadjeddine, P. Gros.
- [2] 3<sup>rd</sup> Summer School on Plasmonics, Cargèse (France), 28 juillet-3août **2013**. Auteur d'une communication orale intitulée : "Nonlinear plasmonics at the molecular level", C. Humbert, L. Dalstein, A. Tadjeddine, B. Busson. Co-auteur d'un poster intitulé : "May Sum-Frequency Generation spectroscopy marry the surface plasmon resonance ?", L. Dalstein, G. Barbillon, C. Humbert, B. Busson.
- [3] 1<sup>st</sup> International Conference on Enhanced Spectroscopy (ICES 2012), Porquerolles (France), 3-5 octobre **2012**. Co-auteur d'une communication orale intitulée: "Evidencing the coupling between the surface plasmon resonance of functionalized metallic nanospheres and their SFG molecular response", B. Busson, L. Dalstein, O. Pluchery, E. Lacaze, A. Tadjeddine, C. Humbert.
- [4] 2<sup>èmes</sup> journées plénières du GdR PMSE (Plasmonique Moléculaire et Spectroscopies Exaltées), Porquerolles (France), 1-3 octobre **2012**. Auteur d'une communication orale intitulée: "Nonlinear optical spectroscopy of functionalised gold nanoparticles networks as a function of the surface plasmon resonance shape", C. Humbert, O. Pluchery, E. Lacaze, A. Tadjeddine, B. Busson.
- [5] 244<sup>th</sup> ACS National Meeting (Division of Colloid and Surface Chemistry), Philadelphie (USA), 19-23 août **2012**. Co-auteur d'une communication orale intitulée: "IR-Visible sum and difference frequency generation at interfaces in the CLIO-free electron laser facility", B. Busson, C. Humbert, F. Vidal, C. Mele, B. Bozzini, A. Tadjeddine.
- [6] 9<sup>th</sup> International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN12), Thessalonique (Grèce), 3-6 juillet **2012**. Co-auteur d'une communication par affiche intitulée: "Biophotonics at the University of Liège : on the use of nanoparticles and optical fibers to improve biosensors efficiency", L. Dreesen, M. Lismont, N. Vandewalle, B. Busson, A. Gayral, C. Humbert.
- [7] Colloque du GDR Or-nano, Paris (France), 18 octobre **2011**. Auteur d'une communication orale intitulée : "Spectroscopie optique nonlinéaire appliquée aux nanoparticules d'or fonctionnalisées: en route vers les biocapteurs", C. Humbert, L. Dalstein, E. Durbize, B. Busson.
- [8] International Workshop on Nonlinear Optics and Interfaces, Erlangen (Allemagne), 26-27 avril **2011**. Co-auteur d'une présentation de poster intitulée: "Surface nonlinear vibrational spectroscopy in the far infrared", B. Busson, A. Tadjeddine, C. Humbert.
- [9] The European Conference On Surface Science (ECOSS 27, 2010), Gröningen (Pays-Bas), 29 août-3 septembre **2010**. Co-auteur d'une communication orale intitulée: "Surface nonlinear optics as a probe of the adsorbate-substrate bond: SFG of the Pt-C stretch in the Pt(110)/CO system", B. Busson, C. Six, A. Tadjeddine, C. Humbert.
- [10] The 5th International Conference on Gold science, Technology and its applications (Gold 2009), Heidelberg (Allemagne), 26-29 juillet **2009**. Auteur d'une communication orale intitulée: "Molecular and electronic surface properties of functionalised Gold Nanoparticles probed by non-linear optical spectroscopy", C. Humbert, B.

Busson, A. Tadjeddine, E. Lacaze, O. Pluchery. Auteur d'une présentation de poster intitulé: "*Morphology, organization and optical properties of Au nanoparticles embedded in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ZnO*", E. Cespedes, C. Prieto, J. Toudert, C. Humbert, B. Busson, E. Fonda, D. Babonneau, O. Lyon, A. Traverse. Co-auteur d'un poster intitulé: "*Gold Nanoparticles used as local field amplifiers for improving molecular sensitivity of SFG and DFG nonlinear spectroscopies*", O. Pluchery, E. Lacaze, C. Humbert, B. Busson.

- [11] **Réunion plénière du GDR Or-Nano**, Bordeaux (France), 1-3 décembre 2008. Auteur d'une communication orale intitulée : "*Sélectivité des spectroscopies SFG/DFG de la surface de nanoparticules d'or fonctionnalisées : de la monocouche à la particule unique*", C. Humbert, B. Busson, E. Lacaze, O. Pluchery.
- [12] **Réunion plénière du GDR Or-Nano**, Lyon (France), 3-4 décembre 2007. Co-auteur d'un poster intitulé : "*Gold nanoparticles used as local field amplifiers for improving molecular sensitivity of SFG nonlinear spectroscopy*", O. Pluchery, E. Lacaze, Y. Borensztein, C. Humbert, B. Busson, H. Remita.
- [13] **Vibrations at Surfaces 07**, Erice (Sicile, Italy), 20-26 juillet 2007. Auteur d'une communication orale intitulée : "*Two-colour Sum-Frequency generation spectroscopy with the CLIO free electron laser*", C. Humbert, B. Busson, C. Six, A. Gayral, A. Tadjeddine.
- [14] **Journées Surface et Interfaces 2007**, Paris (France), 29-30 janvier 2007. Co-auteur d'une communication orale intitulée : "*Les spectroscopies SFG et DFG : des outils pour l'étude in situ des interfaces*", B. Busson, C. Humbert, A. Tadjeddine.
- [15] **The 5th International Symposium on Atomic Level characterization for new materials and devices**, Kona (Hawaii, USA), 4-9 décembre 2005. Co-auteur d'une communication orale intitulée : "*Adsorption properties of Decyl Thiocyanate and Decanethiol on Platinum Substrates*", Y. Sartenaer, C. Humbert, C. Volcke, G. Tourillon, P. Louette, A. Peremans, P. A. Thiry, L. Dreesen.
- [16] **Groupe de Contact Rayonnement Synchrotron**, Namur (Belgique), 18 novembre 2005. Co-auteur d'une présentation orale intitulée : "*SFG spectroscopy using an infrared free-electron laser*", A. Peremans, A. A. Mani, Y. Caudano, C. Humbert, C. Six, B. Busson, P. A. Thiry.
- [17] **The 23<sup>rd</sup> European Conference on surface Science**, Berlin (Allemagne), 4-9 septembre 2005. Auteur d'un poster intitulé : "*Molecular conformation and electronic properties of protoporphyrin IX self-assembled monolayers adsorbed on a Pt(111) surface*", C. Humbert, C. Volcke, Y. Sartenaer, A. Peremans, P. A. Thiry, L. Dreesen. Co-auteur d'un poster intitulé: "*Comparative study of decyl thiocyanate and decanethiol on gold substrates*", L. Dreesen, Y. Sartenaer, C. Volcke, A. Peremans, P. A. Thiry, C. Humbert.
- [18] **Sociétés Belge et Française de Physique**, Lille, 29 août-2 septembre 2005. Co-auteur d'un poster intitulé : "*Adsorption of Decyl thiocyanate and decanethiol on platinum substrates*", Y. Sartenaer, C. Humbert, C. Volcke, A. Peremans, P. A. Thiry, L. Dreesen. Co-auteur d'un poster intitulé: "*STM tip functionalisation: a route to chemical contrast imaging*", C. Volcke, P. Simonis, F. Durant, P. A. Thiry, P. Lambin, C. Culot, C. Humbert.
- [19] **Groupe de contact FNRS**, Liège, 10 décembre 2004. Auteur d'une présentation orale intitulée : "*Electronic properties of biomaterials probed by non linear optical two-colour sum frequency generation spectroscopy*", C. Humbert, Y. Sartenaer, Y. Caudano, C. Volcke, A. A. Mani, A. Peremans, P. A. Thiry, S. Hanique, J.-M. Frère, L. Dreesen.
- [20] **The 5th International Conference on Biological Physics**, Göteborg (Suède), 23-27 août 2004. Co-auteur d'un poster intitulé : "*Characterization of an adsorbed green fluorescent protein monolayer using non linear optical spectroscopy*", Y. Sartenaer, L. Dreesen, C. Humbert, Y. Caudano, C. Volcke, A. A. Mani, A. Peremans, P. A. Thiry, S. Hanique, J.-M. Frère.
- [21] **Société Belge de Physique**, Mons, 25-26 mai 2004. Co-auteur d'un poster intitulé : "*Two-colour sum-frequency generation characterization of protein monolayer adsorbed on a metallic substrate*", L. Dreesen, Y. Sartenaer, C. Humbert, Y. Caudano, C. Volcke, A. A. Mani, A. Peremans, P. A. Thiry, S. Hanique, J.-M. Frère. Co-auteur d'un

poster intitulé: "Development of wide tuning tabletop picosecond lasers and their application to sum-frequency generation spectroscopy", A. A. Mani, Z. D. Schultz, Y. Caudano, B. Champagne, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Gewirth, J. O. White, P. A. Thiry, A. Peremans.

- [22] **The 11<sup>th</sup> International Conference on Vibrations at Surfaces**, Atlantic-Oakes-by-the-sea, Bar Harbor, Maine (USA), 6-10 juin 2004. Co-auteur d'une présentation orale : "Molecule orientation in self-assembled monolayers determined by infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy", Y. Caudano, A. A. Mani, Z. D. Schultz, B. Champagne, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Gewirth, P. A. Thiry, A. Peremans. Co-auteur d'un poster intitulé: "Two-color sum-frequency generation characterization of a protein monolayer adsorbed on a metallic substrate", L. Dreesen, Y. Caudano, Y. Sartenaer, C. Humbert, C. Volcke, A. A. Mani, A. Peremans, P. A. Thiry, S. Hanique, and J.-M. Frère. Co-auteur d'un poster intitulé: "Interface electron-phonon couplings in fullerene thin films probed by doubly resonant infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy", Y. Caudano, C. Silien, L. Dreesen, C. Humbert, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans.
- [23] **The 7<sup>th</sup> International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures**, Nara (Japon), 16-20 novembre 2003. Co-auteur d'une présentation orale: "Sum-frequency generation spectroscopy applied to model biosensors systems", L. Dreesen, Y. Sartenaer, C. Humbert, A. A. Mani, J.-J. Lemaire, P. A. Thiry, M. Salemain, C.-M. Pradier, A. Peremans. Auteur d'un poster intitulé : "Doubly resonant sum-frequency generation spectroscopy : a non linear optical tool for the simultaneous characterisation of electronic and vibrational properties of self-assembled monolayers", C. Humbert, Y. Caudano, L. Dreesen, Y. Sartenaer, A. A. Mani, J.-J. Lemaire, P. A. Thiry, A. Peremans. Co-auteur d'un poster intitulé: "Molecule orientation in self-assembled monolayers determined by Infrared-Visible sum-frequency generation", A. A. Mani, C. Humbert, B. Champagne, Z. D. Schultz, L. Dreesen, A. A. Gewirth, J. O. White, P. A. Thiry, A. Peremans, Y. Caudano.
- [24] **Société Belge de Physique**, Ghent, 27-28 mai 2003. Auteur d'une communication orale intitulée: "Doubly resonant sum-frequency generation spectroscopy : a new probe for the study of the coupling between vibrational and electronic properties at thin films interfaces", C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Mani, Y. Caudano, Y. Sartenaer, J.-J. Lemaire, P. A. Thiry, A. Peremans. Co-auteur d'un poster intitulé "Study by sum-frequency generation spectroscopy of a model biosensor: the biocytin-avidin complex", Y. Sartenaer, L. Dreesen, C. Humbert, A. A. Mani, J.-J. Lemaire, P. A. Thiry, M. Salmain, C.-M. Pradier, A. Peremans. Co-auteur d'un poster intitulé "Extension of SFG measurements up to 20  $\mu\text{m}$  using a tabletop picosecond tunable laser" A. A. Mani, Z. D. Schultz, B. Champagne, C. Humbert, L. Dreesen, Y. Caudano, A. Gewirth, J. O. White, P. A. Thiry, A. Peremans.
- [25] **Atelier du pôle d'attraction Inter-Universitaire: "Self-assembly"**, Namur, 24 janvier 2003. Co-auteur d'une présentation orale : "Characterization of self assembled monolayers by infrared-visible sum-frequency generation", C. Humbert, L. Dreesen, A.A. Mani, B. Champagne, Y. Caudano, J.-J. Lemaire, A. Calderone, V. Meunier, J.P. Vigneron, P.A. Thiry, A. Peremans.
- [26] **CLEO Europe EOEC**, Munich (Allemagne), 22-27 juin 2003. Co-auteur d'un poster intitulé "Sum-frequency generation characterization of the molecular recognition of avidin by biocytin films adsorbed on metallic substrates", L. Dreesen, C. Humbert, Y. Sartenaer, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans.
- [27] **224<sup>th</sup> ACS National Meeting**, Boston (USA), 18-28 Août 2002. Co-auteur d'une présentation orale: "Doubly resonant Sum-frequency Generation : probing electronic transitions at metallic surfaces and vibrational spectroscopy of admolecules at electrochemical interfaces in attenuated total reflection geometry", S. Nihonyanagi, C. Humbert, L. Dreesen, A.A. Mani, J.-J. Lemaire, K. Uosaki, P. A. Thiry, A. Peremans.
- [28] **International Conference on Solid Films and Surfaces '11**, Marseille (France) , 15-19 Juillet 2002. Présentation d'un poster intitulé "Probing electron-phonon coupling phenomenon in  $C_{60}$  layers on silver (111) by two-colour infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy" , C. Humbert, L. Dreesen, Y. Caudano, C. Silien, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans. Co-auteur d'un poster intitulé "Two-color sum-frequency generation spectroscopy : a powerful tool for the study of self-assembled monolayers" , L. Dreesen, C. Humbert, M. Celebi, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans.

- [29] **Société Belge de Physique**, Liège, 5-6 juin 2002. Présentation d'un poster intitulé : "*Two-colour infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy to probe electron-phonon coupling phenomenon in C<sub>60</sub> layers on silver (111)*", C. Humbert, L. Dreesen, C. Silien, Y. Caudano, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans. Co-auteur d'un poster intitulé : "*Description of a picosecond SFG spectrometer, Ir and Visible tunable, pumped by a Nd:YAG laser mode-locked using a non linear mirror and its use for Doubly Resonant Sum-frequency generation Spectroscopy measurements*", A. A. Mani, J.-J. Lemaire, C. Humbert, L. Dreesen, P. A. Thiry, A. Peremans. Co-auteur d'un poster intitulé "*Two-color sum-frequency generation spectroscopy : a powerful tool for the study of self-assembled monolayers*", L. Dreesen, C. Humbert, M. Celebi, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans.
- [30] **Symposium : Struktur und Reaktivität an Fest/Flüssig-Phasengrenzen**, Jülich (Allemagne), 22 janvier 2002. Co-auteur d'une présentation orale intitulée : "*Doubly Resonant Sum-Frequency Generation: probing electronic transitions at metallic surfaces and vibrational spectroscopy of admolecules at electrochemical interfaces in attenuated total reflection geometry*", S. Nihonyanagi, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Mani, J.-J. Lemaire, K. Uosaki, P. A. Thiry, A. Peremans.
- [31] **Non Linear Optics at Interfaces '01**, Nimègue (Pays-Bas), 16-19 Octobre 2001. Co-auteur d'une présentation orale sur le thème : "*Study of the metal-adsorbate interaction using Sum-frequency generation spectroscopy at different visible wavelengths*", L. Dreesen, C. Humbert, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans. Co-auteur d'un poster intitulé : "*SFG study of Methanol Dissociative Adsorption at Pt(100), Pt(110), Pt(111) electrodes surfaces*", F. Vidal, B. Busson, C. Six, A. Tadjeddine, L. Dreesen, C. Humbert, A. Peremans.
- [32] **Vibrations at Surfaces '01**, Saint-Malo (France), 17-21 Juin 2001. Auteur d'une présentation orale intitulée : "*IR-Visible Sum-Frequency vibrational spectroscopy of self-assembled monolayers on gold and silver : effects of the visible wavelength tuning*", C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Mani, Y. Caudano, J.J. Lemaire, P.A. Thiry and A. Peremans. Co-auteur d'un poster intitulé : "*Development of a two-colors picosecond OPO, pumped by a Nd: YAG laser mode-locked using a non linear mirror, for doubly-resonant SFG spectroscopy*", A. A. Mani, L. Dreesen, C. Humbert, P. Hollander, Y. Caudano, P. A. Thiry and A. Peremans. Co-auteur d'un poster intitulé : "*Sum-frequency generation characterisation of the water/poly(ethylene glycol) interface*", L. Dreesen, C. Humbert, P. Hollander, A. A. Mani, P. A. Thiry and A. Peremans.
- [33] **Société Belge de Physique**, Leuven, 16-17 mai 2001. Présentation d'un poster intitulé : "*Sum-frequency generation characterisation of the water/polyethylene glycol interface*", L. Dreesen, C. Humbert, P. Hollander, A. A. Mani, K. Ataka, P. A. Thiry and A. Peremans.
- [34] **LURE Users' Meeting'01**, Orsay (France), 18-19 janvier 2001. Co-auteur d'un poster intitulé : "*Sum-frequency generation characterisation of the water/polyethylene glycol interface*", L. Dreesen, C. Humbert, P. Hollander, A. A. Mani, K. Ataka, P. A. Thiry and A. Peremans.
- [35] **Adriatico Research Conference on Lasers in Surface Science'00**, Trieste (Italie), 11-15 Septembre 2000. Présentation d'un poster intitulé "*Study of the Water/Poly(ethyleneglycol) interface by IR-Vis Sum-frequency generation spectroscopy*".
- [36] **Société Belge de Physique**, Louvain-La-Neuve, 25-26 mai 2000. Présentation d'un poster intitulé: "*Sum-frequency generation characterisation of methanol, pentadecanoic acid and water interfaces*".
- [37] **Réunion scientifique du PAI/IUAP P4/10 "Systèmes à dimension réduite"**, Namur, FUNDP(Belgique) 2000. Présentation d'un poster intitulé: "*Sum-frequency generation characterisation of methanol, pentadecanoic acid and water interfaces*".
- [38] **Société Belge de Physique**, Bruxelles, 20-21 mai 1999. Présentation d'un poster intitulé: "*In Situ Monitoring of the Self-Assembly of p-nitroanilino Terminated thiol on Gold : a study by IR-Vis Sum-frequency Generation spectroscopy (SFG)*", C. Humbert, M. Buck, A. Peremans.

[39] **Surface and Interface Optics'99**, Sainte-Maxime (France) , 4-9 mai **1999**. Présentation d'un poster intitulé: "*In Situ Monitoring of the Self-Assembly of p-nitroanilino Terminated thiol on Gold : a study by IR-Vis Sum-frequency Generation spectroscopy (SFG)* ", C. Humbert, M. Buck, A. Peremans.

[40] **APS High Polymer Physics'99**, Atlanta (USA), 20-26 mars **1999**. Co-auteur d'une communication orale intitulée: "*Self Assembly of Organic Monolayer Studied in situ by Sum-Frequency Generation: p-nitroanilino-dodecane thiol on gold*" A. Peremans, C. Humbert, P.A. Thiry, M. Buck, A. Calderone, J.-P. Vigneron, B. Champagne, W.Q. Zheng, A. Tadjeddine.

## 8.8 Rapports de recherche, papiers soumis, etc

- ✓ Rapports de recherche et d'avancement, pour évaluation par le CNRS depuis **2006**:
  - Rédaction du compte-rendu annuel de l'activité de recherche, tous les ans.
  - Rédaction du compte-rendu biennal de l'activité de recherche, tous les 2-3 ans.
  - Rédaction du compte-rendu quadriennal-quinquennal de recherche, tous les 4-5 ans.
  - 2009: Dossier d'avancement de Chargé de Recherche 1ère classe.
  
- ✓ Journées Scientifiques du Laboratoire de Chimie Physique, Orsay (France), 3-4 février **2011**. Auteur d'une communication orale intitulée : "*Dépasser les frontières des spectroscopies vibrationnelles aux interfaces*", C. Humbert.
  
- ✓ Séminaire du groupe TEMIC (LCP), Orsay (France), 11 octobre **2007**. Auteur d'une communication orale intitulée : "*Interface chimique et spectroscopie SFG : monocouches autoassemblées, nanoparticules et électrochimie*", C. Humbert, B. Busson, A. Tadjeddine.
  
- ✓ Journées Scientifiques du laboratoire de Chimie Physique, Orsay (France), 25-26 janvier **2007**. Auteur d'une communication orale intitulée: "*Spectroscopie interfaciale par génération de fréquence-somme à deux couleurs avec CLIO*", C. Humbert, B. Busson, C. Six, A. Gayral, A. Tadjeddine.
  
- ✓ LURE: Université Paris-Sud, Orsay (France), 22 septembre **2003**. Présentation d'un séminaire invité "*Développement d'une nouvelle spectroscopie optique non linéaire utilisant la génération de fréquence-somme doublement résonnante. Application à l'étude des couplages vibrationnels et électroniques aux interfaces films minces métaux*", C. Humbert.

## Annexe B

### Article 1 : Spectroscopie 2C-SFG sur les métaux

L. DREESSEN<sup>1,✉</sup>  
C. HUMBERT<sup>1</sup>  
M. CELEBI<sup>2</sup>  
J.J. LEMAIRE<sup>1</sup>  
A.A. MANI<sup>1</sup>  
P.A. THIRY<sup>1</sup>  
A. PEREMANS<sup>1</sup>

# Influence of the metal electronic properties on the sum-frequency generation spectra of dodecanethiol self-assembled monolayers on Pt (111), Ag (111) and Au (111) single crystals

<sup>1</sup>Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Surface, University of Namur, rue de Bruxelles 61, 5000 Namur, Belgium

<sup>2</sup>Université de Haute-Alsace, 68093 Mulhouse Cedex, France

Received: 15 October 2001/Revised version: 27 March 2002  
Published online: 6 June 2002 • © Springer-Verlag 2002

**ABSTRACT** Infrared-visible sum-frequency generation (SFG) spectroscopy is performed at different visible wavelengths between 450 and 650 nm in order to investigate the interaction between metallic substrates (Pt, Ag and Au) and 1-dodecanethiol self-assembled monolayers. We show that such measurements provide a means to study the electronic properties of metals as well as the interference phenomena between the SFG signals from the adsorbate and the substrate. The common features of the three interfaces are the vibration modes of the terminal methyl groups. However, these resonances appear as peaks for Pt(111) and as dips in the case of Ag(111). Their shape is not modified when the visible wavelength is tuned between 450 and 650 nm. Moreover, the metal sum-frequency generation contribution is slightly modified in that spectral range. For Au (111) samples, the sum-frequency generation spectrum drastically evolves with the visible wavelength: the peak resonant sum-frequency generation signal at 450 nm becomes rather dip-shaped at 650 nm. The non-linear response of gold is also enhanced when the wavelength associated with the sum-frequency process is close to 480 nm. These results are interpreted on the basis of the metal electronic properties that are responsible for the non-resonant contribution to the SFG signal.

PACS 33.20.Tp; 39.30.+w; 42.62.Fi; 42.65.An; 68.43.Pq

## 1 Introduction

Precise understanding of the interaction between a metal and an adsorbed layer is of fundamental and practical interest in surface science. Second-harmonic generation (SHG) and sum-frequency generation (SFG) spectroscopies [1] are suitable tools for these studies because they are intrinsically sensitive to the interface between two centrosymmetric media [2, 3]. SHG has been used to investigate the surface electronic properties of metals [4, 5] and the surface states in semiconductor heterostructures [6]. Models have also been developed to interpret the experimental results mentioned above [7, 8]. However, SHG cannot be used to probe the interaction between a metal and an adsorbed layer where

both metal electronic and adsorbate vibrational properties need to be known.

SFG overcomes this difficulty. Its ability to study the metal-adsorbate interaction and the metal surface plasmons has been theoretically demonstrated by Mendoza et al. [9] and Liebsch [10] respectively. SFG uses two laser beams, one tuneable in the infrared, to study the adsorbate vibrations, and the second tuneable in the visible, to investigate the metal electronic properties.

Such a laser system has been developed in our laboratory [11] and we have recently reported the first SFG experiments on non-linear properties of metals (Ag and Au) as well as their interaction with an adsorbate (biphenyl-based thiol) [12].

The aim of this paper is to complete these results by studying 1-dodecanethiol self-assembled monolayers (SAMs) on metals (Au, Ag and Pt), which exhibit different electronic properties in the accessible visible spectral range (415–720 nm). Au and Ag are noble metals with an interband transition at 480 and 315 nm respectively while Pt is a transition metal. We deduce information, not only on the amplitude of the metal second-order susceptibility, but also on the phase shift between the adsorbate and the substrate non-linear susceptibilities. Moreover, we show that the shape of the interference pattern between the non-resonant and resonant SFG signals is correlated to the different metal electronic properties.

## 2 Experimental

The infrared and visible laser beams required for two-colour SFG are generated by two optical parametric oscillators (OPOs) synchronously pumped by an all-solid-state pulsed Nd:YAG laser [13, 14] operating at 25 Hz and delivering around 100 pulses of 12-ps duration per laser burst (duration 1  $\mu$ s). The OPOs are built around LiNbO<sub>3</sub> and BBO non-linear crystals and are tuneable from 2.5 to 4.2  $\mu$ m and 415 to 720 nm respectively [11]. The infrared beam power at 3300 cm<sup>-1</sup> is 30 mW (single-pulse energy  $\sim$  24  $\mu$ J) and the visible beam power at 500 nm is 15 mW (single-pulse energy  $\sim$  12  $\mu$ J). The spectral bandwidths for the infrared and visible OPOs are 2 and 3 cm<sup>-1</sup> respectively.

The two incident beams are *p*-polarised and are focused onto the probed sample surface using the counter-propagating

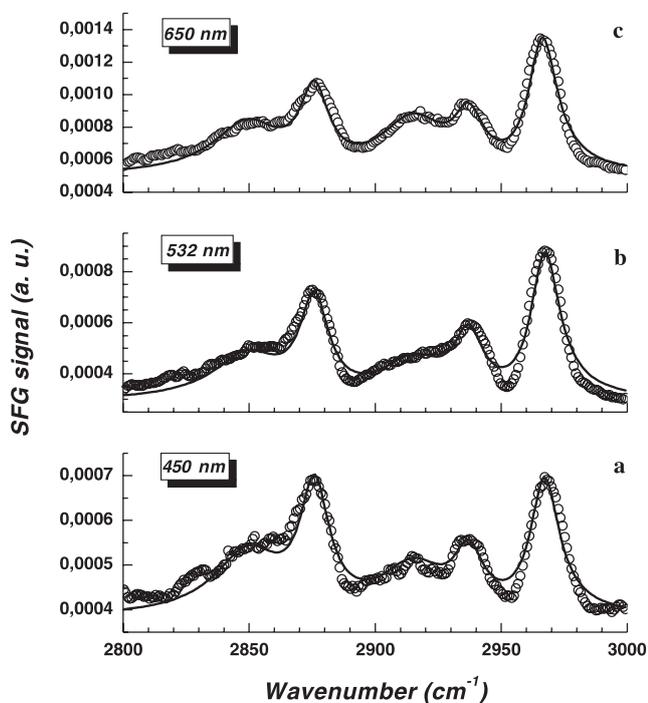
✉ Fax: +32-81/72-4707, E-mail: laurent.dreesen@fundp.ac.be

geometry [15]. All the beams are in the same plane of incidence, which also includes the sample surface normal. This counter-propagating configuration has the advantage of a large angular separation between the visible and SFG beams, which makes spatial filtering between the SFG and visible photons efficient and avoids the use of expensive Raman filters. However, this angular separation is highly sensitive to the infrared and visible wavelengths of the incident beams. Therefore, the sample is mounted on a computer-driven rotation stage that moves during a scan to keep the SFG beam pointing constant. The SFG photons are detected by a photomultiplier tube after spectral filtering by a home-made double monochromator. Each SFG spectrum is normalised to the visible and the infrared beam powers in order to compensate the laser intensity fluctuations. Moreover, they are performed with the same focusing conditions.

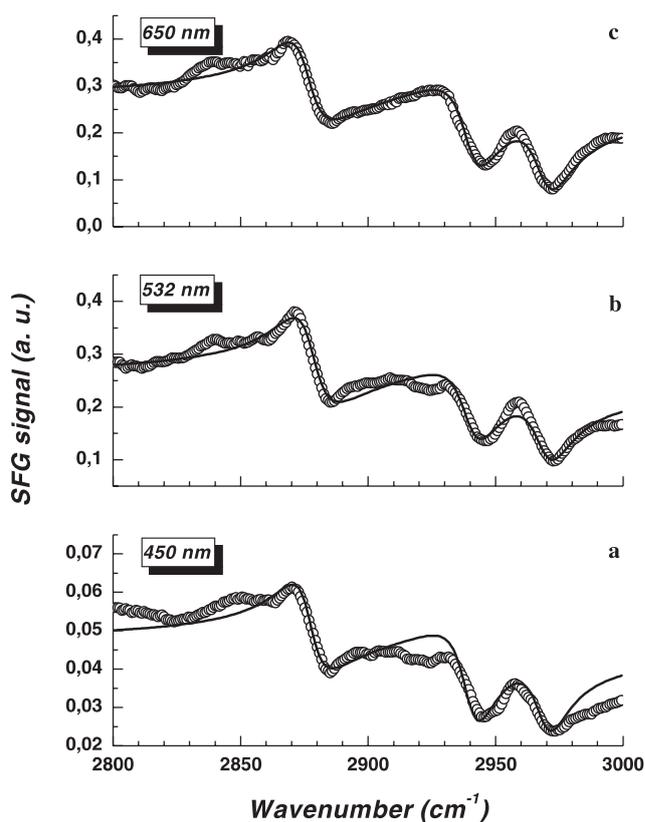
The samples consist of 1-dodecanethiol (DDT) self-assembled monolayers adsorbed on Au (111), Ag (111) and Pt (111) single crystals. After mechanical polishing to a mirror finish, the Pt substrate is flame-annealed, Au is chemically etched in a (3:1)  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$  solution, while Ag undergoes no further treatment. The DDT self-assembled monolayers are prepared by immersing the metallic crystals into a 1 mM absolute ethanolic solution of  $\text{SH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$  (Aldrich) for 18 h.

### 3 Results and discussion

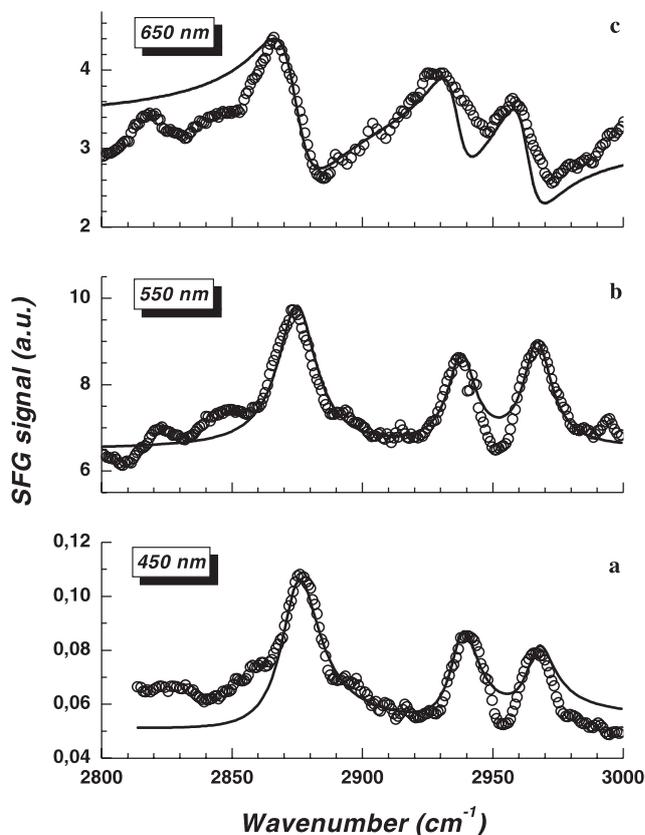
Figure 1, 2 and 3 show the SFG spectra of dodecanethiol SAMs adsorbed on Pt (111), Ag (111) and Au (111)



**FIGURE 1** SFG spectra of dodecanethiol self-assembled monolayers on Pt(111) single crystal for infrared frequencies between 2800 and 3000  $\text{cm}^{-1}$  and visible wavelengths equal to 450 (lower curve), 532 (middle curve) and 650 nm (upper curve). The experimental data and the fitted curves are represented by open circles and lines respectively



**FIGURE 2** Same as Fig. 1 but for Ag (111) single crystal



**FIGURE 3** Same as Fig. 1 but for Au (111) single crystal. The middle SFG spectrum is recorded at 550 nm

respectively and for visible wavelengths of 450 (curves a), 532 or 550 (curves b) and 650 nm (curves c). The spectra recorded at or near 532 nm, i.e. the fixed wavelength usually used in SFG, reproduce results obtained on similar alkane thiol chains [16, 17]. On platinum and gold samples, the resonances appear as 'peaks', which means that constructive interferences occur between the metal and the adsorbate second-order susceptibilities responsible for the SFG mechanism. On the contrary, the Ag/DDT SFG spectrum consists essentially of valleys. The three main resonances that are observed in each spectrum arise from the vibrations of the terminal methyl groups. More specifically, the 2877- and 2967-cm<sup>-1</sup> bands are attributed to the symmetric (CH<sub>3</sub>-SS) and degenerate (CH<sub>3</sub>-DS) stretching vibration modes respectively. The 2937-cm<sup>-1</sup> feature is attributed to a Fermi resonance (CH<sub>3</sub>-FR) between the methyl symmetric stretching mode and an overtone of a methyl bending mode. For Pt/DDT spectra, one can distinguish two additional bands at 2853 and 2915 cm<sup>-1</sup> that are not easily observable on silver and gold. These ones are due to the symmetric (CH<sub>2</sub>-SS) and asymmetric (CH<sub>2</sub>-AS) methylene stretching vibration modes and are indicative of gauche defects [16], which are commonly observed on alkane thiol SAMs adsorbed on Pt. Indeed, such conformations break the local centrosymmetry of the hydrocarbon chain and thus give rise to SFG as explained in [16].

The samples are differently affected when the visible wavelength is tuned from 450 (curves a in Figs. 1–3) to 650 nm (curves c in Figs. 1–3). For DDT adsorbed on Pt and Ag substrates, the interference patterns between the non-resonant and resonant SFG signals do not evolve. The non-resonant SFG signals are also slightly visible-wavelength-dependent. The most spectacular changes occur for the SAMs adsorbed on gold. At 450 nm, the resonances appear as peaks, while they change to valleys at 650 nm. Another interesting feature is the non-resonant SFG signal intensity evolution with the visible wavelength.

In order to discuss more precisely the above observations, we need to fit the experimental data. The intensity of a SFG signal ( $I_{\text{SFG}}$ ) is related to the visible ( $I_{\text{Vis}}$ ) and infrared ( $I_{\text{IR}}$ ) intensities by the well-known relation [18, 19]:

$$I_{\text{SFG}} \approx \left| \chi_{\text{sub}}^{(2)} + \chi_{\text{ads}}^{(2)} \right|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{Vis}}, \quad (1)$$

where  $\chi_{\text{sub}}^{(2)}$  and  $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$  are the substrate and adsorbate second-order susceptibilities respectively.

$\chi_{\text{ads}}^{(2)}$  is a sum over all the oscillators and thus can be written as

$$\chi_{\text{ads}}^{(2)} = \sum_{q=1}^N \chi_q^{(2)}, \quad (2)$$

with  $N$  the number of vibration modes, i.e. 3, 3 and 5 for Au/DDT, Ag/DDT and Pt/DDT samples respectively.

Assuming Lorentzian oscillators and homogeneous broadening for each vibration mode,  $\chi_q^{(2)}$  can be written as

$$\chi_q^{(2)} = \frac{a_q}{(\omega_q - \omega_{\text{IR}} + i\Gamma_q)}. \quad (3)$$

$a_q$ ,  $\omega_q$ ,  $\Gamma_q$  and  $\omega_{\text{IR}}$  are the oscillator strength, the resonance frequency, the damping constant of the  $q$ th normal mode and the measured infrared frequency respectively.

The oscillator strength,  $a_q$ , is a complex third-rank tensor whose components depend on Fresnel factors, infrared and Raman transition moments [19]. The general form of  $a_q$  is therefore

$$a_q = |a_q| e^{i\varphi_q}, \quad (4)$$

with  $|a_q|$  and  $\varphi_q$  the modulus and phase factor of the  $q$ th vibration mode respectively. These parameters are slightly dependent on visible wavelength when no electronic states of the molecules are excited and in the absence of charge transfer between the adsorbate layer and the substrate.

In order to take account of the substrate electronic properties, we also write

$$a_{\text{sub}} = |a_{\text{sub}}| e^{i\Phi}. \quad (5)$$

In (5),  $|a_{\text{sub}}|$  and  $\Phi$  are the modulus and phase factor of the substrate second-order susceptibility respectively.

Using (2)–(5), (1) can be expressed as

$$I_{\text{SFG}} \approx \left| |a_{\text{sub}}| e^{i\Phi} + \sum_{q=1}^N \frac{|a_q| e^{i\varphi_q}}{(\omega_q - \omega_{\text{IR}} + i\Gamma_q)} \right|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{Vis}}. \quad (6)$$

Finally, as mentioned above, all the spectra are normalised to the infrared and visible beam powers.

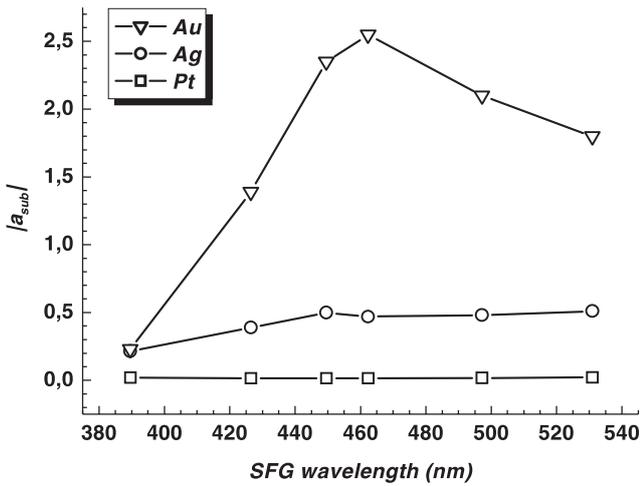
Equation (6) thus reduces to

$$I_{\text{SFG}} \approx \left| |a_{\text{sub}}| e^{i\Phi} + \sum_{q=1}^N \frac{|a_q| e^{i\varphi_q}}{(\omega_q - \omega_{\text{IR}} + i\Gamma_q)} \right|^2, \quad (7)$$

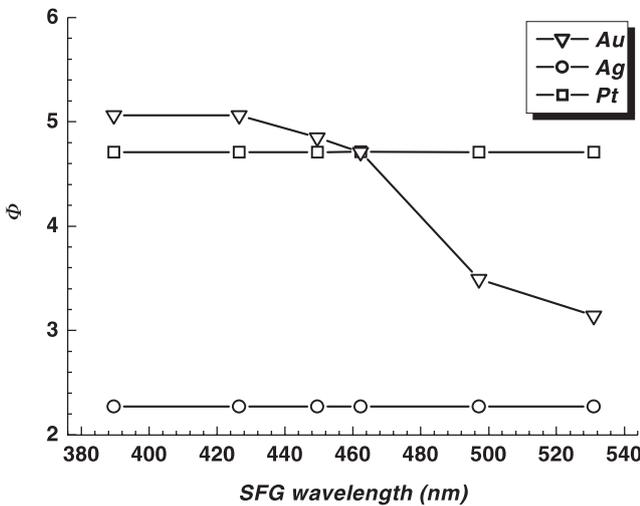
which is fitted to the experimental SFG spectra.

Different physical assumptions are made to limit the variability of the parameters appearing in (7). The first is allowing the resonance frequencies to vary slightly with the metallic substrates around known values from the literature.  $\Gamma_q$  is taken constant with the visible wavelength for each metal but may vary with the metallic substrates to reflect different chain conformations. Furthermore, the phase  $\varphi_q$  is independent of the visible wavelength for each sample but may evolve with the metallic substrate to account for different alkane chain orientations. Finally,  $|a_q|$ ,  $|a_{\text{sub}}|$  and  $\Phi$  are allowed to vary with the visible wavelength and with the metal where the SAMs are adsorbed. With these assumptions, the parameter set giving the best fits is presented in Table 1 or shown in Figs. 4 and 5 if they are visible-wavelength-dependent.

The parameters given in Table 1 are in keeping with other results on similar samples [16, 17]. In Figs. 4 and 5, we have chosen to represent the substrate modulus and phase factor evolutions with the SFG wavelength ( $\omega_{\text{SFG}}$ ) rather than the visible one to facilitate the correlation with the metal density of states (DOS) and band structure.  $\omega_{\text{SFG}}$  is calculated with  $\omega_{\text{IR}}$  equal to 2900 cm<sup>-1</sup>, which is in the middle of the investigated infrared spectral range. As observed in Fig. 4,  $|a_{\text{sub}}|$  depends on the metallic substrate. For Pt and Ag, it slightly



**FIGURE 4** Evolution of substrate metal second-order susceptibility with the SFG wavelength. Lines are guides for the eyes



**FIGURE 5** Evolution of the substrate phase shift with the SFG wavelength. Lines are guides for the eyes

		CH <sub>3</sub> -SS	CH <sub>3</sub> -FR	CH <sub>3</sub> -DS	CH <sub>2</sub> -SS	CH <sub>2</sub> -AS
Pt-DDT	$\omega_q$ (cm <sup>-1</sup> )	2876	2937	2967	2850	2915
	$\Gamma_q$ (cm <sup>-1</sup> )	7	7	7	16	16
	$\varphi_q$ (rad)	0	0	0	0	0
Ag-DDT	$\omega_q$ (cm <sup>-1</sup> )	2876	2940	2969	–	–
	$\Gamma_q$ (cm <sup>-1</sup> )	9	9	9	–	–
	$\varphi_q$ (rad)	-0.87	0	0	–	–
Au-DDT	$\omega_q$ (cm <sup>-1</sup> )	2875	2936	2963	–	–
	$\Gamma_q$ (cm <sup>-1</sup> )	9	6.5	6.5	–	–
	$\varphi_q$ (rad)	0	0	0	–	–

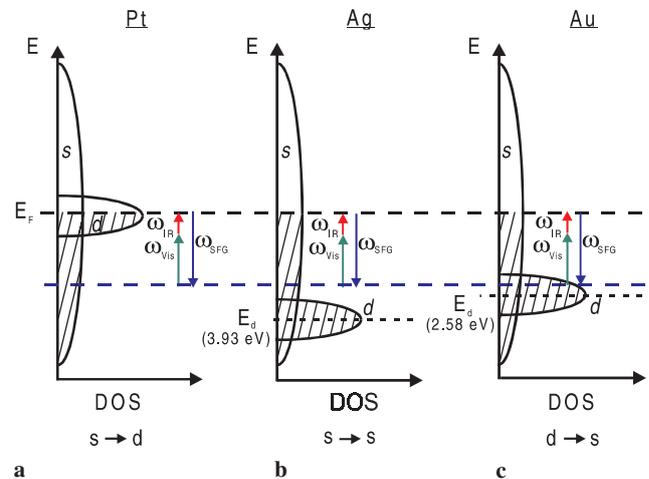
**TABLE 1** Visible-wavelength-independent parameters

evolves with  $\omega_{\text{SFG}}$  while for Au the variation is drastic and reaches a maximum at 480-nm SFG wavelength. As shown in Fig. 5,  $\Phi$  is also almost independent of  $\omega_{\text{SFG}}$  for Pt and Ag substrates. However, for the Au substrate it changes from 5 to 3 when the visible wavelength is tuned from 450 to 650 nm. The evolution of the parameters associated with the substrates, which are represented in Figs. 4 and 5, can be related to the

metal density of states and the nature of the electrons involved in the optical transition.

The densities of states of Pt, Ag and Au are schematically represented in Fig. 6a, b and c respectively. In this figure, the symbols  $E_F$  and  $E_d$  denote the Fermi level and the energy, with respect to the Fermi level, of the  $d$ -band maximum density of states. For a transition metal such as Pt, the Fermi level is located inside the  $d$ -band and, with the infrared and visible wavelengths used in our experiments, the electrons can only be optically excited from the  $s$ -band to the  $d$ -band during the SFG process, as shown in Fig. 6a. For the noble metals, the  $d$ -band is completely filled and located below the Fermi level, as depicted in Fig. 6b and c. More specifically,  $E_d$  is equal to 3.93 eV (315-nm wavelength) and 2.58 eV (480-nm wavelength) for Ag and Au respectively [20, 21]. For the Ag substrate, the  $d$ -band is therefore too deep in energy to be probed with our experimental set-up. The available visible and infrared wavelengths only allow  $s$ - to  $s$ -band transitions, as represented in Fig. 6b. On gold samples, the situation is completely different because the  $d$ -band can now be probed during the SFG process. Electrons can be optically excited from  $s$ - to  $s$ -bands but also from  $d$ - to  $s$ -bands as shown in Fig. 6c. Indeed,  $E_d$  is within the range of energies accessible to our tuneable lasers. From our measurements, it is clear that the Au SFG signal evolution with  $\omega_{\text{SFG}}$  is directly correlated to the metal density of states, which for gold presents a maximum at  $E_d = 2.58$  eV (480-nm wavelength) with respect to the Fermi level. Moreover, Fig. 4 shows that, at a given SFG wavelength,  $|a_{\text{sub}}|$  for gold is higher than the Ag one, which is more important than  $|a_{\text{sub}}|$  of Pt. Such a behaviour can be related to the metal density of states. Indeed, the Au DOS [22] is higher than the Ag one [23] and the Pt DOS [24] is weaker than the Ag one in all the investigated SFG spectral range.

The substrate phase evolutions with the SFG wavelength also seem to be related to the metal electronic properties. When the electrons are optically excited from  $s$ - to  $d$ -bands (Pt) or  $s$ - to  $s$ -bands (Ag), the phase does not evolve with the SFG wavelength, while for a  $d$ - to  $s$ - electronic transition (Au) the phase is drastically modified, as observed in Fig. 5.



**FIGURE 6** Density of states (DOS) of Pt (a), Ag (b) and Au (c)

#### 4 Conclusion

We measured SFG spectra of dodecanethiol self-assembled monolayers adsorbed on one transition metal (Pt) and two noble metals (Ag and Au) for different visible laser frequencies ranging between 450 and 650 nm. We show that the metal SFG contribution is directly correlated to the metal density of states and band structure. For Pt and Ag, the electrons are optically excited from *s*- to *d*- and *s*- to *s*-bands respectively and the metal second-order susceptibility shows a slight variation with the SFG wavelength in this investigated spectral range. This is at variance with the case of Au, where we observe drastic modifications of the phase shift as well as an enhancement of the SFG metal contribution when the SFG wavelength is close to 480 nm. This latter value corresponds to the maximum of the density of states of the Au *d*-band with respect to the Fermi level.

Our experimental results indicate that SFG spectroscopy at different visible wavelengths is a powerful tool to study the electronic properties of metallic substrates as well as their interaction with adsorbed molecules.

**ACKNOWLEDGEMENTS** A.M. is an assistant researcher at the Syrian Atomic Energy Commission. A.P. is a senior research associate of the Belgian Fund for Scientific Research (FNRS). C.H. acknowledges the Belgian Fund for the Agricultural and Industrial Research (FRIA) organisation for financial support. This work is supported by the Ministry of Walloon Region, the Interuniversity Research Project IUAP 05/01 on 'Quantum Size Effects in Nanostructured Materials' initiated by the Belgian Office for Scientific, Technical and Cultural Affairs (OSTC) and by the Belgian Fund for Joint Basic Research (FRFC).

#### REFERENCES

- 1 Y.R. Shen: *Nature* **337**, 519 (1989)
- 2 Y.R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York 1984) Chapt. 25
- 3 A. Tadjeddine, A. Peremans: *Spectroscopy for Surface Science*, ed. by R.J.H. Clark, R.E. Hester (Wiley, New York 1998) Chapt. 4
- 4 H.W.K. Tom, G.D. Aumiller: *Phys. Rev. B* **33**, 8818 (1986)
- 5 W. Hübner, K.H. Bennemann, K. Böhmer: *Phys. Rev. B* **50**, 17597 (1994)
- 6 M.S. Yeganeh, J. Qi, A.G. Yodh, M.C. Tamargo: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3761 (1992)
- 7 T.A. Luce, K.H. Bennemann: *Phys. Rev. B* **23**, 15 821 (1998)
- 8 W. Hübner, K.H. Bennemann: *Phys. Rev. B* **52**, 13 411 (1995)
- 9 B.S. Mendoza, W.L. Mochan, J.A. Maytorena: *Phys. Rev. B* **60**, 14 334 (1999)
- 10 A. Liebsch: *Appl. Phys. B* **68**, 310 (1999)
- 11 A.A. Mani, L. Dreesen, Ph. Hollander, C. Humbert, Y. Caudano, P.A. Thiry, A. Peremans: *Surf. Sci.* **502–503**, 261 (2002)
- 12 C. Humbert, L. Dreesen, A.A. Mani, Y. Caudano, J.-J. Lemaire, P.A. Thiry, A. Peremans: *Surf. Sci.* **502–503**, 203 (2002)
- 13 A.A. Mani, P. Hollander, P.A. Thiry, A. Peremans: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 20 (1999)
- 14 A.A. Mani, L. Dreesen, P. Hollander, C. Humbert, Y. Caudano, P.A. Thiry, A. Peremans: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1945 (2001)
- 15 I. Hui Ong, P.B. Davies, C.D. Bain: *Langmuir* **9**, 1836 (1993)
- 16 C.D. Bain: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 1281 (1995)
- 17 M.A. Hines, J.A. Todd, P. Guyot-Sionnest: *Langmuir* **11**, 493 (1995)
- 18 Y.R. Shen: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 12 104 (1996)
- 19 M. Himmelhaus, F. Eisert, M. Buck, M. Grunze: *J. Phys. Chem. B* **104**, 576 (2000)
- 20 H. Ehrenreich, H.R. Philipp: *Phys. Rev.* **128**, 1622 (1962)
- 21 B.R. Cooper, H. Ehrenreich, H.R. Philipp: *Phys. Rev. A* **138**, A494 (1965)
- 22 W.F. Krokilowski, W.E. Spicer: *Phys. Rev. B* **1**, 478 (1970)
- 23 C.Y. Fong, J.P. Walter, M.L. Cohen: *Phys. Rev. B* **11**, 2759 (1975)
- 24 A.R. Cholah, V.M. Tapilin: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **158**, 181 (2000)

## Annexe C

### Article 2 : Spectroscopie 2C-SFG des molécules

## Electronic and Molecular Properties of an Adsorbed Protein Monolayer Probed by Two-Color Sum-Frequency Generation Spectroscopy

L. Dreesen,\* C. Humbert, Y. Sartenaer, Y. Caudano, C. Volcke, A. A. Mani, A. Peremans, and P. A. Thiry

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Surface,  
Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgium

S. Hanique and J.-M. Frère

Centre d'Ingénierie des Protéines, Université de Liège, Institut de Chimie B6,  
B-4000 Liège, Belgium

Received May 14, 2004

Two-color sum-frequency generation spectroscopy (2C-SFG) is used to probe the molecular and electronic properties of an adsorbed layer of the green fluorescent protein mutant 2 (GFPmut2) on a platinum (111) substrate. First, the spectroscopic measurements, performed under different polarization combinations, and atomic force microscopy (AFM) show that the GFPmut2 proteins form a fairly ordered monolayer on the platinum surface. Next, the nonlinear spectroscopic data provide evidence of particular coupling phenomena between the GFPmut2 vibrational and electronic properties. This is revealed by the occurrence of two doubly resonant sum-frequency generation processes for molecules having both their Raman and infrared transition moments in a direction perpendicular to the sample plane. Finally, our 2C-SFG analysis reveals two electronic transitions corresponding to the absorption and fluorescence energy levels which are related to two different GFPmut2 conformations: the B (anionic) and I forms, respectively. Their observation and wavelength positions attest the keeping of the GFPmut2 electronic properties upon adsorption on the metallic surface.

### Introduction

Proteins adsorbed on surfaces have been intensively studied over these last years due to their relevance to biomedical technologies and their fundamental scientific interest.<sup>1,2</sup> For instance, a precise understanding of protein adsorption and packing on metallic substrates is needed to build efficient protein arrays, to realize powerful biosensors, or to develop biocompatible materials, such as medical implants. This phenomenon is also useful for studying fundamental biochemical processes such as cell recognition, antigen–antibody reactions, or protein folding.

Different experimental tools have been used to study adsorbed proteins on surfaces. Surface plasmon resonance and fluorescence spectroscopy measurements allow the determination of the surface molecular coverage.<sup>3–5</sup> Atomic force microscopy techniques are very useful to study the packing and surface order of the proteins.<sup>6,7</sup> Ellipsometry is well-adapted to follow the adsorption kinetic and to determine the protein film thickness.<sup>8</sup> Neutron reflection studies have permitted the determination of the amount

of adsorbed proteins.<sup>9,10</sup> However, none of these techniques allows the probing of the proteins vibrational and (or) electronic properties that may change after adsorption. There is therefore a need for spectroscopic tools able to give information related to the interfacial properties of adsorbed biomaterials. Fourier transform infrared attenuated total internal reflection measurements can provide such results but suffers from an intrinsic lack of surface sensitivity and only gives vibrational information.<sup>11–13</sup>

Sum-frequency generation (SFG) spectroscopy overcomes these limitations. Moreover, it not only allows the identification of the adsorbed species but also gives information on the orientation of particular molecular groups. SFG was therefore recently applied to characterize adsorbed proteins at various interfaces. Let us briefly summarize the results in order to underline the original contributions of the present paper. Kim and Somorjai used SFG to investigate the molecular packing of lysozyme, fibrinogen, and bovine serum albumina at hydrophilic and hydrophobic surfaces as a function of protein concentration.<sup>14</sup> Wang et al. performed *in situ* SFG measurements to detect the orientation and conformational changes of adsorbed proteins at various interfaces and with different

\* Corresponding author. E-mail: laurent.dreesen@fundp.ac.be.

(1) *Proteins at Interfaces II: Fundamentals and Applications*; Horbett, T. A., Brash, J. L., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1995.

(2) Gastner, D.; Ratner B. D. *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 28.

(3) Wertz, F. W.; Santore, M. M. *Langmuir* **2002**, *18*, 706.

(4) Roy, S.; Kim, J.-H.; Kellis, J. T.; Poulouse, A. J.; Robertson, C. R.; Gast, A. P. *Langmuir* **2002**, *18*, 6319.

(5) Cuppet, C. M.; Doneski, L. J.; Wirth, M. J. *Langmuir* **2000**, *16*, 7279.

(6) Tengvall, P.; Askendal, A.; Lundström, I. *Biomaterials* **1998**, *19*, 935.

(7) Dufrière, Y. F.; Marchal, T. G.; Rouxhet, P. G. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *638*, 144–145.

(8) Ortega-Vinuesa, J. L.; Tengvall, P.; Lundström, I. *Thin Solid Films* **1998**, *324*, 257.

(9) Su, T. J.; Lu, J. R.; Thomas, R. K.; Cui, Z. F.; Penfold, J. *Langmuir* **1998**, *14*, 438.

(10) Lu, J. R.; Su, T. J.; Penfold, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 6975.

(11) Chittur, K. K. *Biomaterials* **1998**, *19*, 357.

(12) Zeng, H.; Chittur, K. K.; Laceyfield, W. R. *Biomaterials* **1999**, *20*, 377.

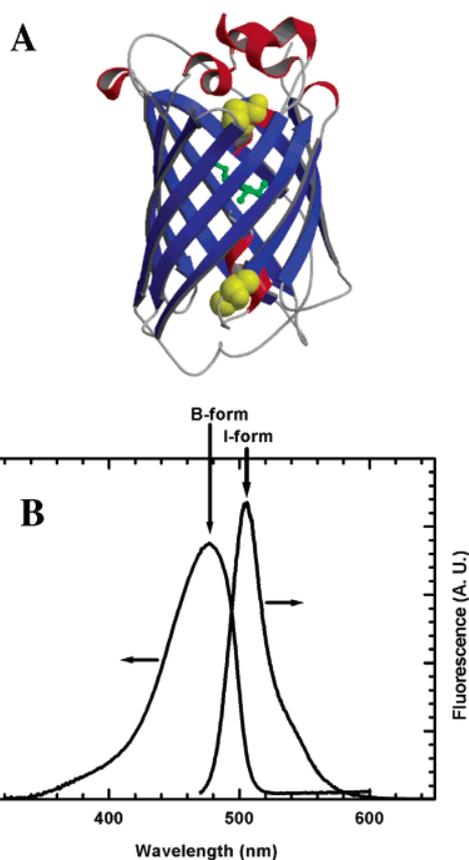
(13) Giacomelli, C. E.; Bremer, M. G.; Norde, W. J. *Colloid Interface Sci.* **1999**, *220*, 13.

(14) Kim, J.; Somorjai, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3150.

pH solutions.<sup>15–17</sup> Kim et al. investigated lysozyme absorption at the air/water and quartz/water interfaces by SFG spectroscopy.<sup>18</sup> All of these works focus on the modification of the vibrational properties of the adsorbed proteins due to their surrounding environment or to the substrate nature. None of them is devoted to the characterization of the electronic properties of an adsorbed protein layer.

In this paper, we first study the vibrational and electronic properties of a protein adsorbed as a monolayer on a substrate using two-color sum-frequency generation spectroscopy. Thanks to the unique features of this nonlinear optical technique, we provide experimental evidence of coupling phenomenon between them. Atomic force microscopy, visible absorption, and fluorescence spectroscopies are also used here to further complete the 2C-SFG measurements.

To reach that goal, we selected a green fluorescent protein mutant (GFPmut2) of the wild-type GFP (wt-GFP) as a model protein.<sup>19</sup> wt-GFP is a spontaneously fluorescent protein isolated from the Pacific jellyfish *Aequorea Victoria* and is unique among fluorescent proteins in the sense that its fluorophore is not a separately synthesized prosthetic group but composed of modified amino acid residues within the polypeptide chain. wt-GFP emits light following excitation of its internal fluorophore composed of residues 65 to 67 (Ser-DehydroTyr-Gly). The three-dimensional structure of wt-GFP is well-known and reveals that the protein attains a particular protein fold named “beta can” (Figure 1A). It consists of 11  $\beta$  strands (blue color) that form a cylinder of about 3 nm in diameter and about 4 nm in length.<sup>20</sup> Inside this structure, we find an  $\alpha$ -helix (red color) to which the chromophore entity (green color) is linked. This one is thus protected from bulk solvent and forms a fluorescent  $\pi-\pi^*$  system. wt-GFP also possesses two cysteines (yellow color), Cys70 and Cys48, which are located on the inner helix and on the  $\beta$ -strand 11, respectively. Cys48 can be partially solvent exposed and is thus expected to act as an anchor point on substrates having a strong affinity for thiol functions, such as platinum or gold. The GFPmut2 differs from wt-GFP by a triple substitution: Ser65Ala, Val68Leu, and Ser72Ala.<sup>19</sup> The GFPmut2 fluoresces 35-fold more intensively than the wt-GFP when excited at 488 nm. In addition, when produced in *Escherichia coli*, the GFPmut2-folding is more efficient than the wt-GFP one. Different reasons dictated the choice of a GFP mutant for a 2C-SFG analysis. First, GFP and its mutants are remarkably stable to temperature, pH, and light intensity.<sup>21</sup> Next, their optical properties have been intensively studied by absorption and fluorescence techniques leading to well-established energy levels.<sup>22–24</sup> Raman resonant experiments have also been made on GFP and an analogue of



**Figure 1.** (A) WT-GFP ribbon diagram. The  $\beta$ -strands,  $\alpha$ -helix, fluorophore, and cysteines are represented in blue, red, green, and yellow colors, respectively. (B) Absorption (9  $\mu$ M) and fluorescence (3  $\mu$ M, excitation at 450 nm) spectra of GFPmut2 solution.

its chromophore.<sup>25,26</sup> These measurements, performed in solution, have revealed that the intensity of particular vibration modes depended on the excitation wavelength. Finally, GFP has a high potential for the development of photodiode arrays and optical switches.<sup>27–29</sup> Improving the efficiency of these bioelectronic devices requires a deep knowledge of the GFP electronic properties after adsorption on a metallic surface.

## Experimental Section

**SFG Spectroscopy.** SFG is a second-order nonlinear optical process which is forbidden in centrosymmetric media, within the electric-dipole approximation. It is thus specifically sensitive to surfaces and interfaces. The theory is well developed in various books and papers.<sup>30,31</sup> Briefly, infrared (at frequency  $\omega_{\text{IR}}$ ) and a visible (at frequency  $\omega_{\text{VIS}}$ ) laser beams are mixed at the probed interface and the generated beam at frequency  $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{VIS}}$  is analyzed as a function of  $\omega_{\text{IR}}$ . A vibrational fingerprint of the surface is obtained by tuning  $\omega_{\text{IR}}$  and recording the signal at  $\omega_{\text{SFG}}$ : the SFG intensity is resonantly enhanced whenever the

(15) Wang, J.; Buck, S. M.; Even, M. A.; Chen, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13302.

(16) Wang, J.; Buck, S. M.; Chen, Z. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11666.

(17) Wang, J.; Even, M. A.; Chen, X.; Schmaier, A. H.; Waite, J. H.; Chen, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9914.

(18) Kim, G.; Gurau, M.; Kim, J.; Cremer, P. S. *Langmuir* **2002**, *18*, 2807.

(19) Cormack, B. P.; Valdivia, R. H.; Falkow, S. *Gene* **1996**, *173*, 33.

(20) Tsien, R. Y. *Annu. Rev. Biochem.* **1998**, *67*, 509.

(21) Yang, F.; Moss, L. G.; Phillips Jr. *Nat. Biotechnol.* **1996**, *14*, 1246.

(22) Creemers, T. M.; Lock, A. J.; Subramaniam, V.; Jovin, T. M.; Völker, S. *Nat. Struct. Biol.* **1999**, *6*, 557.

(23) Creemers, T. M.; Lock, A. J.; Subramaniam, V.; Jovin, T. M.; Völker, S. *Chem. Phys.* **2002**, *275*, 109.

(24) Chatteraj, M.; King, B. A.; Bublitz, G. U.; Boxer, S. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1996**, *93*, 8362.

(25) Schellenberg, P.; Johnson, E.; Esposito, A. E.; Reid, P. J.; Parson, W. P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5316.

(26) Esposito, A. P.; Schellenberg, P.; Parson, W. W.; Reid, P. J. *J. Mol. Struct.* **2001**, *569*, 25.

(27) Choi, J.-W.; Nam, Y.-S.; Oh, B.-K.; Lee, W. H.; Fujihira, M. *Synth. Met.* **2001**, *117*, 241.

(28) Oh, S. Y.; Park, J.-K.; Ko, C.-B.; Choi, J.-W. *Biosens. Bioelectron.* **2003**, *19*, 103.

(29) Cinelli, R. A.; Pellegrini, V.; Ferrari, A.; Faraci, P.; Nifosi, R.; Tyagi, M.; Giacca, M.; Beltram, F. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3353.

(30) *The Principles of Nonlinear Optics*; Shen, Y. R., Ed.; Wiley: New York, 1995.

(31) Tadjeddine, A.; Peremans, A. *Spectroscopy for Surface Science*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Eds.; Wiley: New York, 1998.

infrared frequency matches a molecular vibration frequency of an infrared and Raman-active mode.

For an air–metal interface, the intensity of the reflected SFG signal is given by<sup>32</sup>

$$I_{\text{SFG}} = \frac{\omega_{\text{SFG}}^2}{c^2 \cos^2 \theta_{\text{SFG}}} |\chi_{\text{T,eff}}^{(2)}|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{VIS}} \quad (1)$$

with  $\theta_{\text{SFG}}$  and  $\chi_{\text{T,eff}}^{(2)}$  the SFG angle relative to the surface normal and the total effective surface nonlinear susceptibility, respectively.  $I_{\text{IR}}$  and  $I_{\text{VIS}}$  are the infrared and visible incident beam intensities.  $\chi_{\text{T,eff}}^{(2)}$  describes the interface second-order nonlinear susceptibility  $\chi_{\text{T}}^{(2)}$ , modulated by the Fresnel factors contribution which mainly depends on the dielectric functions of the metal. The third rank tensor  $\chi_{\text{T}}^{(2)}$  can be expressed as

$$\chi_{\text{T}}^{(2)} = \chi_{\text{Sub}}^{(2)} + \chi_{\text{Ads}}^{(2)} \quad (2)$$

where  $\chi_{\text{Sub}}^{(2)}$  and  $\chi_{\text{Ads}}^{(2)}$  are the substrate and adsorbate layers second-order nonlinear susceptibilities. If we assume an in-plane isotropic metallic surface as for Pt(111), the dipole selection rule operates. The dominating contribution SFG signal intensities are therefore obtained for the ssp and ppp (with respect to SFG, VIS, and IR laser beams, respectively) polarization conditions and eq 1 can be expressed as

$$I_{\text{ssp}} = \frac{\omega_{\text{SFG}}^2}{c^2 \cos^2 \theta_{\text{SFG}}} |F_{\text{SFG},y} F_{\text{VIS},y} F_{\text{IR},z} \chi_{\text{T},xxz}^{(2)}|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{VIS}} \quad (3)$$

$$I_{\text{ppp}} = \frac{\omega_{\text{SFG}}^2}{c^2 \cos^2 \theta_{\text{SFG}}} |F_{\text{SFG},x} F_{\text{VIS},x} F_{\text{IR},z} \chi_{\text{T},xxz}^{(2)} + F_{\text{SFG},z} F_{\text{VIS},z} F_{\text{IR},z} \chi_{\text{T},zzz}^{(2)}|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{VIS}} \quad (4)$$

where  $F_{\text{SFG},i}$ ,  $F_{\text{VIS},i}$ , and  $F_{\text{IR},i}$  are the Fresnel factors of the reflected SFG, incident visible and infrared beams in the  $i$  ( $i = x, y, z$ ) direction.<sup>33</sup>  $z$  is the normal to the surface and  $x$  and  $y$  are in the sample surface plane. The extraction of  $\chi_{\text{T},xxz}^{(2)}$  from eq 3 allows the determination of  $\chi_{\text{T},zzz}^{(2)}$  in eq 4.

**Setup and SFG Data Acquisition.** Two tunable laser beams are required to perform 2C-SFG spectroscopy. A detailed description of our laser system can be found elsewhere.<sup>34</sup> In summary, it consists of two optical parametric oscillators (OPOs) synchronously pumped by an all-solid-state YAG laser which operates at 25 Hz and delivers around 100 single pulses ( $\sim 12$  ps duration) per laser burst ( $\sim 1$   $\mu$ s duration).<sup>35</sup> The infrared and visible OPOs are built around LiNbO<sub>3</sub> (AgGaS<sub>2</sub>) and BBO nonlinear crystals and are tunable from 2.5 to 4.2  $\mu$ m (4.2–8.5  $\mu$ m) and 415–720 nm, respectively. The average infrared beam power is 30 mW (single pulse energy  $\sim 24$   $\mu$ J) with a spectral bandwidth of 2  $\text{cm}^{-1}$ . The average visible beam power is 15 mW (single pulse energy  $\sim 12$   $\mu$ J) with a spectral bandwidth of 3  $\text{cm}^{-1}$ .

The two laser beams ( $\sim 2$  mm diameters) are focused on the sample surface using a counterpropagating geometry in order to have a large angular separation between the SFG and reflected visible beams.<sup>36</sup> With this particular configuration, the SFG photon direction is highly sensitive to the visible wavelength. Thus, we mounted the sample on a computer-driven rotary stage that slightly moves during the SFG data acquisition in order to keep SFG photons pointing constant. The incidence angles are 53° and 67° for the infrared and visible beams, respectively, and are located in the same plane perpendicular to the sample surface including the SFG beam. To avoid surface damaging, the visible beam power is reduced to 3 mW. In these conditions, no

degradation of the GFP layer is observed after 1 day of measurements: the SFG spectrum remains the same as that on a fresh sample. Two kinds of SFG data acquisition are performed. In the first case, the infrared frequency is tuned between 2800 and 3000  $\text{cm}^{-1}$  while the visible wavelength is fixed. In the second case,  $\omega_{\text{VIS}}$  is tuned between 650 and 425 nm for a defined  $\omega_{\text{IR}}$ . To compensate for laser intensity fluctuations, the data are normalized by  $I_{\text{IR}}$  and  $I_{\text{VIS}}$ . All the spectra are also divided by  $(\omega_{\text{SFG}}/c \cos \theta_{\text{SFG}})^2$ . After this normalization procedure, the main parameter governing the SFG intensity in eq 1 is  $\chi_{\text{T,eff}}^{(2)}$ .

**GFPmut2 Preparation.** *Bacterial Strains, Plasmids, and DNA Manipulations.* *Escherichia coli* DH5 $\alpha$  (Invitrogen) was used as recipient of recombinant plasmids and *E. coli* BL21-(DE3) pLys (Novagen) as hosts for the overexpression of GFPmut2 protein.

The DNA sequence encoding GFPmut2 of the Pacific jellyfish *Aequorea victoria* was amplified by PCR using pDSW207 (Cormack, 1996) as template and 5'-ccatgggtagtaaggagaa-gaacttttcaactggagttg-3' and 5'-aagcttattgtatagttcatccatgcat-gtgaatccc-3' as amplimers. The oligonucleotides contained *NcoI* or *HindIII* restriction sites (underlined in the oligonucleotide sequences) to facilitate the cloning. The PCR product was cloned into pGEMT-easy vector (Promega) to generate pGEM-GFPmut2 plasmid. Prior to PCR amplification, the *NcoI* restriction site was removed by introducing a silent mutation with a Quickchange Site-Directed Mutagenesis Kit (Stratagene) and the following oligonucleotides: 5'-ggaaaactacctgtccgtggccaacactgttc-3' and 5'-gacaagtgtggccacggaacaggtagtttcc-3' (point mutation is in bold-face).

To overexpress GFPmut2 protein in cytoplasm, we released the corresponding DNA fragment from pGEM-GFPmut2 by *NcoI* and *HindIII* digestion and reinserted the fragment into the corresponding sites of the expression vector pET28a (Novagen).

**Production and Purification of GFPmut2.** Overexpression of GFPmut2 was achieved using *E. coli* BL21 (DE3) pLys harboring pET22b vector with the cloned GFPmut2 gene. The recombinant strain was grown in LB in the presence of kanamycin (50  $\mu$ g/mL) and chloramphenicol (30  $\mu$ g/mL). When the culture reached an  $A_{600}$  of 0.6, expression of GFPmut2 was induced by 0.5 mM isopropyl  $\beta$ -D-galactosidase (IPTG).

After 150 min of induction at 37 °C, the cells were harvested, washed, and resuspended in lysis buffer (20 mM Tris-HCl, pH 7.5, 10 mM MgSO<sub>4</sub>, 100 mM KCl). The cytoplasmic content was liberated by passage through an Inceltech disintegrator (basic Z model). After addition of benzonase (500 U L<sup>-1</sup> culture, Eurogentec) and centrifugation at 9000g for 30 min, the supernatant was dialyzed against 20 mM Tris-HCl buffer, pH 8.0. The protein was purified to homogeneity in four steps. First, the dialyzed solution was submitted to ion-exchange chromatography on a Q Sepharose HP column (1.6  $\times$  35 cm, Pharmacia), and the adsorbed GFPmut2 was eluted on NaCl linear gradient from 0 to 1 M NaCl. The second step was performed on an heparin-sepharose column (1.6  $\times$  20 cm, Pharmacia) equilibrated with 20 mM Tris-HCl, pH 8.0, and the GFPmut2 elution was realized with a linear NaCl gradient ranging from 0.2 to 2 mM. The third step was an exchange chromatography on a MonoQ-HR 5/5 (Pharmacia). The elution was also realized with a linear NaCl gradient from 0 to 1 M. To obtain a purity >95%, additional chromatography was performed on Superdex200 PG gel filtration (1.6  $\times$  60 cm, Pharmacia) equilibrated with 20 mM Tris-HCl buffer, pH 8.0, and 250 mM NaCl.

**Visible Absorption and Fluorescence Measurements.** Fluorescence spectra were acquired with the help of a Perkin-Elmer LS50 spectrofluorometer, using a cell with a 1 cm light path at 25 °C. Fluorescence emission spectra in the 460–650 nm range were recorded by using an excitation wavelength of 450 nm. The bandwidths were 2.5 nm for both excitation and emission. The average from 20 scans was taken. The protein concentration was 3  $\mu$ M in 20 mM Tris-HCl buffer, pH 8.0.

Absorption measurements were recorded at room temperature on an UvikonXS (BIO-TEK instruments), using a cell with a 1 cm light path. The protein concentration was 9  $\mu$ M in 20 mM Tris-HCl buffer, pH 8.0.

**Sample Preparation for SFG and Atomic Force Microscopy (AFM) Measurements.** Platinum is chosen as a substrate because its weak SFG signal does not depend on the visible

(32) Wei, X.; Hong, S.-C.; Lvovsky, A. I.; Held, H.; Shen, Y. R. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3349.

(33) Gragson, D. E.; McCarty, B. M.; Richmond, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6144.

(34) Mani, A. A.; Dreesen, L.; Humbert, C.; Hollander, P.; Caudano, Y.; Thiry, P. A.; Peremans, A. *Surf. Sci.* **2002**, *261*, 502–503.

(35) Mani, A. A.; Dreesen, L.; Hollander, P.; Humbert, C.; Caudano, Y.; Thiry, P. A.; Peremans, A. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1945.

(36) Ong, T. H.; Davies, P. B.; Bain, C. D. *Langmuir* **1993**, *9*, 1836.

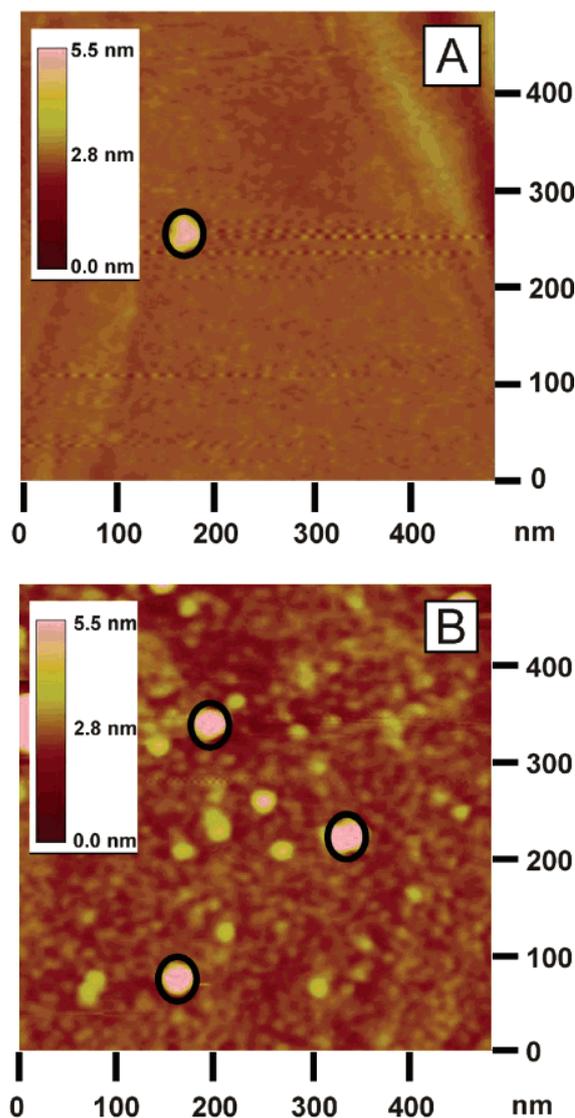
wavelength as illustrated in our previous works.<sup>37</sup> It is therefore a particularly well-adapted material to study the electronic properties of adsorbed molecules. The Pt(111) crystals are polished to a mirrorlike finish and then flame-annealed during 10 min. Their surfaces are protected by a droplet of bidistilled water ( $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  resistivity) before immersion in the GFPmut2 solution ( $70 \mu\text{M}$  in  $20 \text{ mM}$  Tris-HCl buffer,  $\text{pH } 8.0$ ,  $250 \text{ mM}$  NaCl) during 18 h. Then, they are intensively rinsed with the buffer solution and finally with water to remove excess proteins from the surface. The samples are finally dried under nitrogen flow before the SFG or AFM analysis.

AFM measurements were made using a commercial Nanoscope IIIa system (Digital Instruments) operating in tapping mode. We used a silicon cantilever (Olympus) oscillating at a resonance frequency around  $330 \text{ kHz}$  and having a  $42 \text{ N/m}$  spring constant. Measurements were made at different positions on the samples without any significant modifications.

### Results and Discussion

First, we performed absorbance and fluorescence measurements on GFPmut2 solutions in order to determine the main electronic properties of the proteins. The results are shown in Figure 1B and are in keeping with previous works on the same GFP mutant.<sup>19,38</sup> To interpret these data and the SFG experiments described in this paper, we briefly explain the photophysics of wt-GFP and its mutants.<sup>22–24</sup> The GFP chromophores are characterized by two protonation-states: a neutral A-form and an anionic B-form. In GFPmut2 (wt-GFP) adsorption spectra, these latter ones appear at  $388$  ( $397$ ) and  $485$  ( $470$ ) nm with relative intensities depending on the pH of the solution.<sup>22,38</sup> The photoconversion from A- to B-forms, involving proton transfer, is made through an excited state (noted  $I^*$ ) of an intermediate form I.  $I^* \rightarrow I$  transition is responsible for the fluorescence at  $508 \text{ nm}$ . The electronic properties of wt-GFP and GFPmut2 are thus very similar, and the two proteins are therefore expected to exhibit the same photophysical properties. As the excitation and fluorescence spectra of our GFPmut2 are very similar to those observed at  $\text{pH} > 7$  in ref 38, we follow the same assignments: the main absorption ( $478 \text{ nm}$ ) and fluorescence ( $505 \text{ nm}$ ) peaks observed in Figure 1B are ascribed to the chromophore anionic and I forms, respectively. Electronic coupling is not evidenced in the fluorescence spectrum because our experiments are performed at room temperature. Indeed, this phenomenon requires low temperatures (around  $1.6 \text{ K}$ ) that are not accessible with our experimental setups.<sup>23</sup>

AFM measurements allow the evaluation of the GFP surface coverage and the layer thickness. Typical AFM images recorded before (Figure 2A) and after (Figure 2B) immersion of the Pt substrate in the protein solution and drying show the adsorption of a homogeneous protein layer. Moreover, the Pt surface is relatively well covered with GFP molecules. In each image, the brightest areas, surrounded by dark circles, are due to Pt corrugation resulting from the flame-annealing. The thickness of the adsorbed layer is evaluated by removing the GFP molecules from the surface with the AFM tip and measuring the difference of height between the damaged (no GFP molecules) and the undamaged (with proteins) areas as described in ref 39. By this way, we get a value around  $2.5 \text{ nm}$ . This thickness, smaller than the protein dimensions ( $4 \text{ nm}$  height;  $3 \text{ nm}$  diameter), is a good indication that GFPmut2 molecules are adsorbed as a monolayer on the metallic surface. Moreover, let us point out that the



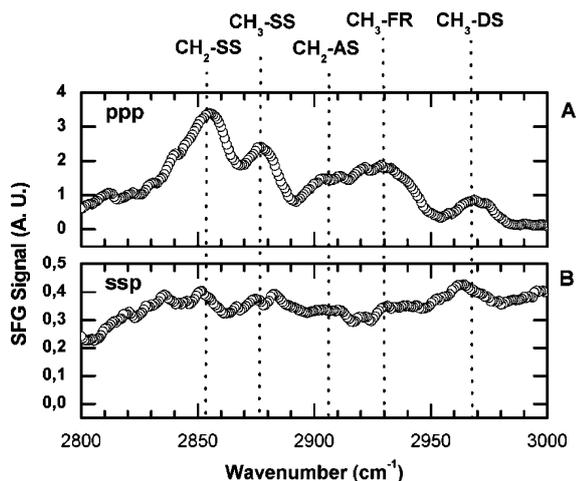
**Figure 2.** Typical AFM images of the Pt surface before (panel A) and after (panel B) immersion in a GFPmut2 solution during 18 h. The brightest areas, surrounded by circles, are Pt corrugations due to the crystal flame annealing.

method is known to underestimate the heights because AFM tips slightly flatten the adsorbed layer during the measurements.

In this paper, we focus our study on the CH spectral range because methylene and methyl groups are present in large amounts in proteins and give rise to significant SFG signals.<sup>15,18</sup> The SFG spectra, recorded with the visible wavelength set at  $532 \text{ nm}$ , are shown in parts A and B of Figure 3 for the ppp and ssp polarization conditions, respectively. Under the ssp polarization set, no vibration mode is detected and the signal-to-noise ratio seems low. It is mainly due to the weak energy per unit area of the laser pulses used in the presented experiments. Unfortunately, we cannot increase their values without damaging the GFP monolayer. The latter one is highlighted by a total loss of the adsorbed layer nonlinear activity after illumination by pulses that are too energetic. With the ppp polarization combination, SFG resonances are well observed and their observation attests that particular protein amino acids are oriented in preferential directions. More precisely, we detect the signal generated by molecules whose both Raman and infrared transition moments

(37) Dreesen, L.; Humbert, C.; Celebi, M.; Lemaire, J.-J.; Mani, A. A.; Thiry, P. A.; Peremans, A. *Appl. Phys. B* **2002**, *74*, 621.

(38) Chirico, G.; Cannone, F.; Beretta, S.; Diaspro, A.; Campanini, B.; Bettati, S.; Ruotolo, R.; Mozzarelli, A. *Protein Sci.* **2002**, *11*, 1152.



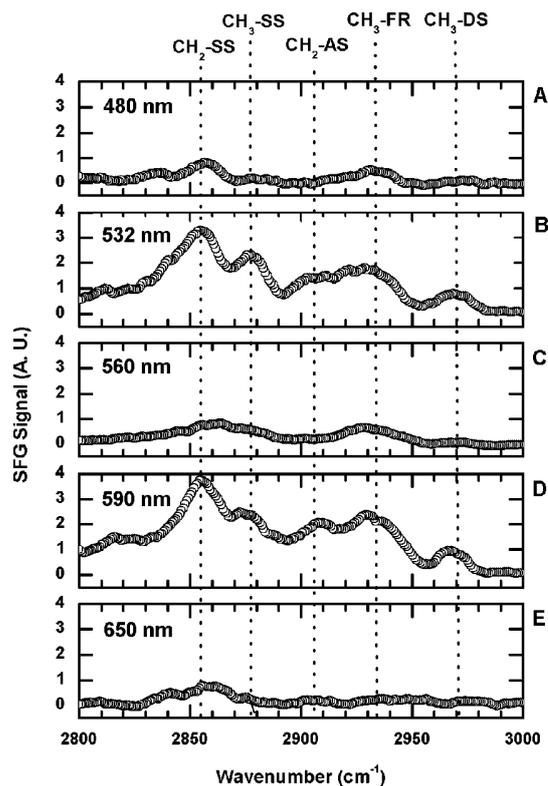
**Figure 3.** SFG spectra of the GFPmut2/Pt(111) interface recorded at 532 nm visible wavelength for the ppp (A) and ssp (B) polarization combinations. The arbitrary units are the same for each graph.

have a component in a direction perpendicular to the sample plane, i.e., in the  $z$ -direction. Moreover, for the ppp polarization combination, the substrate SFG response is low compared to the protein one and it will be therefore neglected in the future treatments. These considerations allow us to reduce eq 4 to

$$I_{\text{PPP}} = \frac{\omega_{\text{SFG}}^2}{c^2 \cos^2 \theta_{\text{SFG}}} |F_{\text{SFG},z} F_{\text{VIS},z} F_{\text{IR},z} \chi_{\text{Ads},zzz}^{(2)}|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{VIS}} \quad (5)$$

$\chi_{\text{Ads},zzz}^{(2)}$  is composed of five major infrared resonant modes as observed in Figure 3A. In keeping with earlier works, the 2855 and 2907  $\text{cm}^{-1}$  features are ascribed to methylene symmetric ( $\text{CH}_2\text{-SS}$ ) and antisymmetric ( $\text{CH}_2\text{-AS}$ ) stretching vibration modes, respectively.<sup>14,16</sup> The 2878, 2970, and 2930  $\text{cm}^{-1}$  peaks are assigned to the methyl symmetric ( $\text{CH}_3\text{-SS}$ ) and degenerate ( $\text{CH}_3\text{-DS}$ ) stretching vibration modes and to a Fermi resonance ( $\text{CH}_3\text{-FR}$ ) between the  $\text{CH}_3\text{-SS}$  and an overtone of a bending methyl vibration mode, respectively.<sup>14,16</sup> We cannot decide whether these vibrational features arise from the amino acids chromophore or not. This point will be addressed at the end of this section.

The SFG spectrum is drastically affected by the visible wavelength selection (480, 532, 560, 590, and 650 nm, respectively) as we can observe in Figure 4, recorded by tuning the infrared OPO wavenumber between 2800 and 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Indeed, the vibration modes are well observed not only for particular infrared wavenumbers but also for typical visible wavelengths. On the contrary, the platinum nonlinear response remains weak and negligible for every visible wavelength as observed in a previous paper.<sup>37</sup> Such a behavior is clearly indicative of a doubly resonant SFG (DR-SFG) process and reflects a coupling between the electronic and vibrational properties of the GFPmut2 molecules.<sup>40,41</sup> DR-SFG was only experimentally observed for two systems:  $\text{C}_{60}$  on Ag and Rhodamine 6G on fused quartz.<sup>42,43</sup> To our knowledge, this is the first time it is



**Figure 4.** SFG spectra of the GFPmut2/Pt(111) interface recorded by tuning the infrared frequencies between 2800 and 3000  $\text{cm}^{-1}$  and setting the visible wavelengths at 480 (A), 532 (B), 560 (C), 590 (D), and 650 nm (E), respectively. The polarization combination is ppp, and the arbitrary units are the same for each graph.

revealed in biological species. Its observation opens the way to the characterization of the electronic properties and their coupling with the vibrational ones of adsorbed proteins having a chromophore moiety. The main effect of a DR-SFG process is to strongly enhance the vibration mode intensities at particular visible wavelengths. The SFG sensitivity is thus improved, allowing the detection of species that are adsorbed in low amounts on the surface. As all the vibration modes have the same intensity evolution with the visible wavelength, we consider here the  $\text{CH}_3\text{-FR}$  at 2930  $\text{cm}^{-1}$  to deduce physical information on the adsorbed protein electronic energy levels. In the Born–Oppenheimer and Condon approximations, for a DR-SFG process involving one vibrational mode coupled to one electronic level,  $\chi_{\text{Ads},zzz}^{(2)}$  in eq 5 is given by<sup>40,41</sup>

$$\chi_{\text{Ads},zzz}^{(2)} = - \frac{\mu_{ge}^z \mu_{eg}^z \partial \mu_{gg}^z}{\hbar^2 \partial Q} \left( \frac{\hbar}{2\omega_Q} \right)^{1/2} \frac{(S_Q)^{1/2} e^{-S_Q}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_Q + i\gamma_Q} \times \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{S_Q^n - n S_Q^{n-1}}{n!} \frac{1}{\omega_{\text{SFG}} - (\omega_{eg} + n\omega_Q) + i\gamma_{eg}} \quad (6)$$

where  $g$  and  $e$  denote the ground and excited states.  $\mu^z$ ,  $Q$ ,  $\omega_Q$ ,  $\omega_{eg}$ ,  $\gamma_Q$ , and  $\gamma_{eg}$  are the  $z$  component of the molecular dipole moment, the normal mode expressed in mass-reduced Cartesian coordinates, the infrared resonance frequency, the electronic transition, and the infrared and electronic damping constants, respectively.  $S_Q$  is the Huang–Rhys factor. Equation 6 shows that the DR-SFG process occurs when  $\omega_{\text{IR}} = \omega_Q$  and for SFG frequencies matching an allowed vibronic transition process as illustrated in Figure 5.

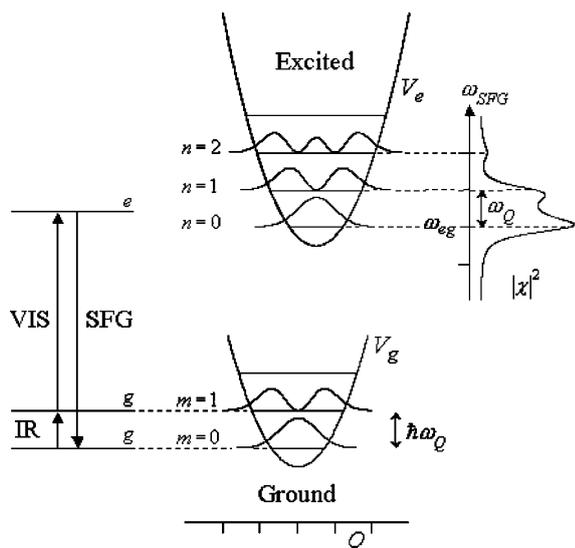
(39) Denharter, S.; Mülhaupt, R. *New J. Chem.* **1996**, *20*, 5.

(40) Hayashi, M.; Lin, S. H.; Raschke, M. B.; Shen, Y. R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2771.

(41) Huang, J. Y.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 3973.

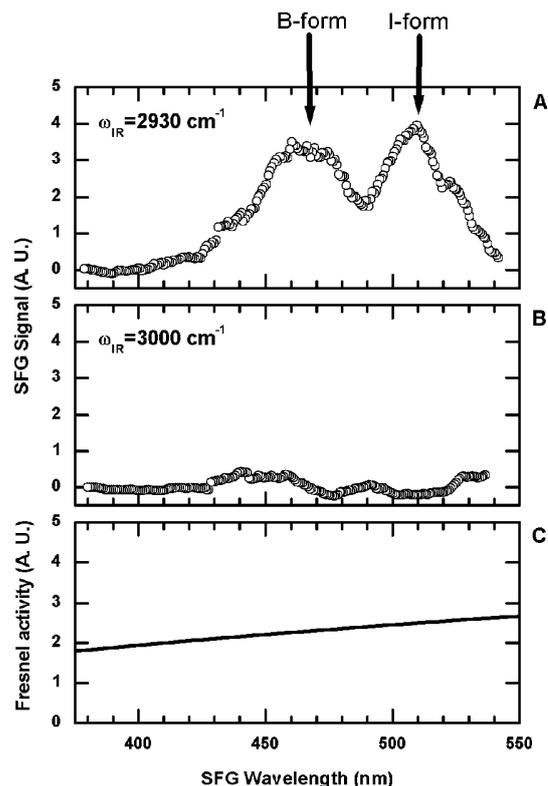
(42) Caudano, Y.; Silien, C.; Humbert, C.; Dreesen, L.; Mani, A. A.; Peremans, A.; Thiry, P. A. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2003**, *129*, 139.

(43) Raschke, M. B.; Shen, Y. R.; Hayashi, M.; Lin, S. H. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *359*, 367.



**Figure 5.** Energy diagram for a DR-SFG process.  $V_g$  and  $V_e$  are the vibration harmonic potentials for the ground and excited states, respectively. The SFG intensity is enhanced when the SFG frequency matches an allowed vibronic transition.

To go deeper inside the DR-SFG phenomenon analysis in GFPmut2, we finally performed SFG scans by selecting the infrared wavelength at fixed values (2930 and 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) and varying the visible wavelength. The chosen infrared wavenumbers correspond to the maximum of a vibration mode ( $\text{CH}_3\text{-FR}$ ) and to an off-infrared resonance contribution, respectively. The SFG spectra are shown in Figure 6A,B. As mentioned earlier, the spectra recorded for the other CH vibration modes have an identical behavior in the investigated spectral range. Figure 6A clearly reveals enhancements of the SFG signal when the SFG wavelength is at 467 (21410  $\text{cm}^{-1}$ ) and 508 nm (19685  $\text{cm}^{-1}$ ). These increases are not observed when the infrared wavelength does not match a vibration mode as illustrated in Figure 6B. Indeed, in this case, the SFG signal is close to 0 for each visible wavelength and thus it can be neglected as previously mentioned. After the normalization by  $(\omega_{\text{SFG}}/c \cos \theta_{\text{SFG}})^2$ , eq 5 shows that the SFG intensity can evolve with the Fresnel factors  $|F_{\text{SFG},z} F_{\text{VIS},z} F_{\text{IR},z}|^2$ . These are given at Figure 6C as a function of the SFG wavelength. Clearly, their evolution with the wavelength cannot explain the variation of the SFG signal with the frequency observed in Figure 6A. It can be therefore attributed to a DR-SFG process. As the wavenumber difference between the two peaks of Figure 6A is about 1700  $\text{cm}^{-1}$ , the SFG enhancement at 467 nm cannot be due to a coupled vibronic transition. Indeed, in our case, it would be only observable for  $\omega_{\text{SFG}} = (19685 + 2930 n) \text{ cm}^{-1}$  ( $n = 1, 2, \dots, \infty$ ) with the selected infrared vibration mode. The short vibronic-state lifetimes (<1 ps) of proteic systems also support this interpretation.<sup>44,45</sup> We therefore attribute the 467 nm resonance to a second energetic level. To precisely assign the origin of these electronic features, let us consider Figure 1B, the GFPmut 2 absorption and fluorescence spectra. Its comparison with Figure 6A clearly shows that the 467 and 508 nm SFG resonances can be ascribed to the absorption and fluorescence energy levels in the GFPmut2 B (anionic) and I forms, respectively. Their observation by SFG attests the conservation of the GFPmut2 electronic properties after its adsorption on the



**Figure 6.** SFG signal (as a function of the SFG wavelength) of the GFPmut2/Pt(111) interface recorded by tuning the visible wavelength and setting the infrared frequency at 2930 (A) and 3000  $\text{cm}^{-1}$  (B). The arbitrary units are the same for panels A and B. The polarization combination is ppp. (C) Fresnel activity,  $|F_{\text{SFG},z} F_{\text{VIS},z} F_{\text{IR},z}|^2$ , as a function of the SFG wavelength.

metallic surface. Now, we can briefly address whether the origin of the vibration modes observed in Figure 4 is the amino acids chromophore or not. As the two observed electronic levels giving rise to the DR-SFG processes are characteristic of the chromophore entity, the observed vibration features are strongly expected to be due to this one. Moreover, as the position and relative intensities of the resonances observed in parts B and D of Figure 4 are nearly the same, it means that the amino acids generating the SFG signals have a similar conformation whether the GFP is in the I or B forms.

## Conclusion

Using 2C-SFG spectroscopy in combination with absorption, fluorescence, and AFM measurements, we studied the properties of an adsorbed protein layer (GFPmut2) on a Pt(111) metallic substrate. First, we showed that GFPmut2 molecules build a fairly ordered monolayer on Pt(111). Next, we demonstrated, for the first time to our knowledge, that an emergent spectroscopic tool, 2C-SFG spectroscopy, allows the study of the electronic properties of an adsorbed protein monolayer and of their coupling with the vibrational ones. This is demonstrated by the occurrence of two DR-SFG processes for molecules having both their Raman and infrared transition moments in a direction perpendicular to the probed surface. Finally, 2C-SFG spectroscopy permitted the simultaneous identification of the fluorescence and absorption energy levels of adsorbed GFPmut2 molecules and revealed that they are nearly the same as those obtained in solution, demonstrating the conservation of the protein electronic properties upon adsorption. Such information is of crucial importance for the development

(44) Cinelli, R. A.; Tozzini, V.; Pellegrini, V.; Beltram, F.; Cerullo, G.; Zavelani-Rossi, M.; De Silvestri, S.; Tyagi, M.; Giacca, M. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3439.

(45) Volker, S. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 499.

of efficient GFP-based bioelectronic devices for which a precise identification of the energetic levels is essential.

To quantify the coupling phenomenon for each GFP-Mut2 conformations, femtosecond or pump-probe 2C-SFG measurements have to be considered in the future to overcome the problems raised by the short vibronic lifetime of proteins.

**Acknowledgment.** PDSW207 plamid was kindly provided by Dr. Weiss David from University of Iowa, Department of Microbiology, Iowa City. We thank Mr. Bouillenne Fabrice for technical advice and Mrs. Matton Anne-Marie for technical assistance. L.D., S.H., and A.A.M. acknowledge the Walloon Region for financial

support. C.V. acknowledges the Belgian Fund for the Agricultural and Industrial (FRIA) research for financial support. C.H. and Y.C. are Scientific Research Workers of the Belgian National Fund for Scientific Research (F.N.R.S.). A.P. is Research Associate of the F.N.R.S. This work is supported by the Ministry of the Walloon Region, by the Belgian Fund for Joint Basic Research (FRFC), and by the Belgian Interuniversity Program on "Quantum size effects in nanostructured materials" PAI/IUAP 5/1 initiated by the Belgian Office for Scientific, Technical, and Cultural Affairs (OSTC).

LA0488001

## Annexe D

### Article 3 : Imagerie STM ciblée

# Use of Specific Functionalised Tips with STM: A New Identification Method of Ester Groups and Their Molecular Structure in Self-Assembled Overlayers

Cedric Volcke,\*<sup>[a]</sup> Priscilla Simonis,<sup>[a]</sup> François Durant,<sup>[b]</sup> Paul A. Thiry,<sup>[a]</sup> Philippe Lambin,\*<sup>[c]</sup> Christine Culot,<sup>[a]</sup> and Christophe Humbert<sup>[a]</sup>

**Abstract:** The influence of chemical modification of scanning tunnelling microscopy tips on image contrast is studied. This technique is applied to the identification of an ester functional group, hardly visible otherwise. Self-assembled overlayers of wax esters [CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-CH<sub>3</sub>], adsorbed at the interface between highly oriented pyrolytic graphite and a solution of

phenyloctane, are imaged. The gold tips used are chemically modified by 4-mercaptobenzoic acid and 4-mercaptotoluene. The stability of the ordered overlayers formed facilitates the reproducible set of images with submolecu-

lar resolution. This allows the identification of the layer regular structure and of other features within molecules, which can be unambiguously related to the fingerprints of the COO bond. Moreover, we are interested in finding evidence of molecular motions observed at domain boundaries.

**Keywords:** interfaces • scanning probe microscopy • self-assembly

## Introduction

The interface between a solid and an organic solution has drawn considerable interest during the past decades.<sup>[1–3]</sup> Indeed, the investigation of the organic monolayers properties is very important for the fundamental understanding of two-dimensional ordering processes as well as for technological applications as adhesion, lubrication, or manufacturing of new materials designed at molecular scale.<sup>[4]</sup> In this context, scanning tunnelling microscopy (STM) proves to be an efficient tool for the study of clean and covered surface structures, in air, ultrahigh-vacuum, as well as in liquids.<sup>[5–7]</sup> Some in situ scanning tunnelling microscopy studies were al-

ready successful in investigating the molecular arrangement (such as amphiphilic molecules,<sup>[8,9]</sup> liquid crystals<sup>[10,11]</sup> and biomolecules<sup>[12–14]</sup>) at the liquid/solid interface since molecular and even sometimes atomic resolution is performed. These investigations revealed that the formed layers possess a high degree of two-dimensional ordering. For example, alkanes and alkanols adsorbed on graphite tend to adopt in most cases an all-*trans* conformation with their molecular axes parallel to each other in order to optimise the intermolecular and molecule-substrate interactions.<sup>[15–17]</sup> Self-assembly was also studied with a number of substituted alkanes,<sup>[18–19]</sup> long-chain ethers,<sup>[20]</sup> fatty acids,<sup>[21]</sup> or benzene derivatives.<sup>[22–24]</sup>

Moreover, the STM has a wider application field rather than just providing images of surface structures. Another important aspect of the organic layers investigation with STM is its ability to distinguish some functional groups from the methylene groups of the molecule backbone. However, while functional groups such as amines, thiols or halides can be easily distinguished from the molecule skeleton,<sup>[25]</sup> others such as ester or carboxyl groups are not identified in STM images.<sup>[26]</sup> Remembering the fact that, in STM configuration, if the tip and the sample are separated by a few angstroms, their electronic wave functions overlap. By applying a bias voltage, a tunnelling current flows between them. This suggests that chemical modification of STM tip could allow discriminating chemical species through rational use of chemical interactions. In our experiments described hereafter, we

[a] C. Volcke, Dr. P. Simonis, Prof. P. A. Thiry, Dr. C. Culot, Dr. C. Humbert  
University of Namur (FUNDP)  
Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Surface  
rue de Bruxelles, 61, 5000 Namur (Belgium)  
Fax: (+32)817-24-718  
E-mail: cedric.volcke@fundp.ac.be

[b] Prof. F. Durant  
University of Namur (FUNDP)  
Laboratoire de Chimie Moléculaire Structurale  
rue de Bruxelles, 61, 5000 Namur (Belgium)

[c] Prof. P. Lambin  
University of Namur (FUNDP)  
Laboratoire de Physique du Solide  
rue de Bruxelles, 61, 5000 Namur (Belgium)

functionalised STM tips in order to study their effect on the tunnelling current, and hence, the different image contrasts observed on specific functional groups. By comparing the image contrast over functional groups obtained with different modified tips, we are able to identify the functional groups chemical specificity and to locate at the atomic scale their positions within a molecule.

Beyond functional group identification, STM has the potential to provide insight into a broad field of topics such as chirality, reactivity and dynamics at liquid/solid interfaces.<sup>[27–29]</sup> Particularly, it should allow the motion of individual features on the surface to be followed as a function of time. Unfortunately, the range of dynamical phenomena that can be investigated by STM is limited by the nature of the STM experiment itself. Indeed, STM experiments are performed generally at a longer time scale than the single molecule dynamics. Thus, the molecular motion can only be followed provided the phenomena occur on the millisecond time scale, or longer.<sup>[22]</sup> Such spontaneous dynamic phenomena are imaged and studied in pure monolayer systems at the liquid/solid interface.

More precisely, we compared in this paper, the STM images of a wax ester [palmitoyl palmitate:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$ ] layer at the phenyloctane/graphite interface. The effect of chemically modified tips on the image contrast is studied. In this case, tips are functionalised with self-assembled monolayers of 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) and 4-mercaptotoluene (4-MT). We also consider molecular motions at domain boundaries, describing their evolution in time.

## Results and Discussion

The probed molecules are symmetrical esters, as shown in Figure 1. In this figure, grey balls represent methylene groups, except those marked by a black arrow, which represent oxygen atoms. Previous results, from single crystal XRD experiments,<sup>[30]</sup> allowed us establishing their crystalline structure and their molecular characteristics, in particular the molecular length (about 4 nm).

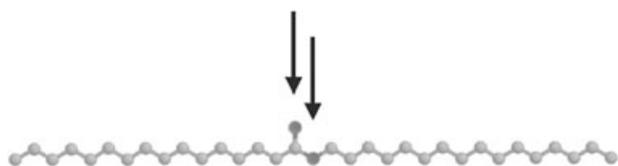


Figure 1. Chemical structure of the Palmitoyl Palmitate (PP). Arrows indicate oxygen atoms. All other balls represent methylene groups.

In those previous studies, STM experiments of wax esters (PP) assemblies at the phenyloctane/graphite interface are also reported. The STM images shown therein (obtained with Pt/Ir tips) revealed different kinds of two-dimensional assemblies. In all cases, during experiments, the difficulties

of obtaining interpretable and reproducible images are recorded and submolecular resolution is not achieved despite a considerable number of trials. Moreover, the position of the functional group is not revealed by the STM data.

The use of chemically modified gold tips with 4-MBA and 4-MT facilitates molecular imaging at the liquid/solid interface. Moreover, comparison between monolayer images obtained with 4-MBA and 4-MT modified gold tips reveals the ester group position within the molecule. Measures obtained with unmodified bare gold tips are exposed as a reference.

**Modified tips and ester group position:** Figure 2 shows a typical image of wax ester's overlayer observed with an unmodified gold tip. Side-to-side packing of lamellae forms this overlayer. These lamellae, which are separated by troughs (less than 2 Å deep), are found to be repeated at a distance of about 5 nm. Each lamella appears to be formed by a closed-packing arrangement of parallel sticks, oriented at about 60° with respect to the troughs. Those sticks are about 3.9 nm long.

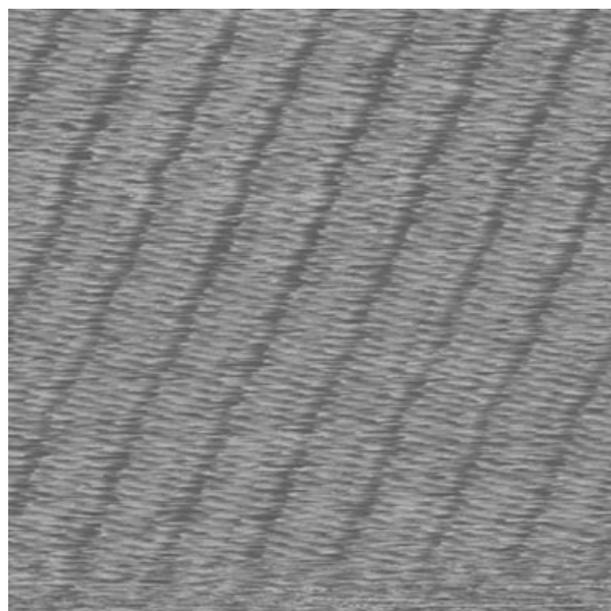


Figure 2. STM image of PP at the phenyloctane/graphite interface obtained with unmodified gold tip (30 nm × 30 nm, 710 pA, −480 mV).

This structure can be interpreted as a two-dimensional array of ester's molecules at the liquid/graphite interface. The length of an ester C-C-C zigzag is almost the same as the 0.246 nm spacing between hollows in the graphite lattice. This lattice match promotes adsorption and is the origin of ester's affinity for graphite.<sup>[2]</sup> The length of the lamella is in good agreement with the length of ester's molecules measured from XRD experiments.<sup>[30]</sup>

4-MBA functionalised gold tips were used for the STM observation of PP structured layers. This kind of tips enhances the contrast between ester and methylene groups in esters' molecules. Indeed, recent studies shown that chemi-



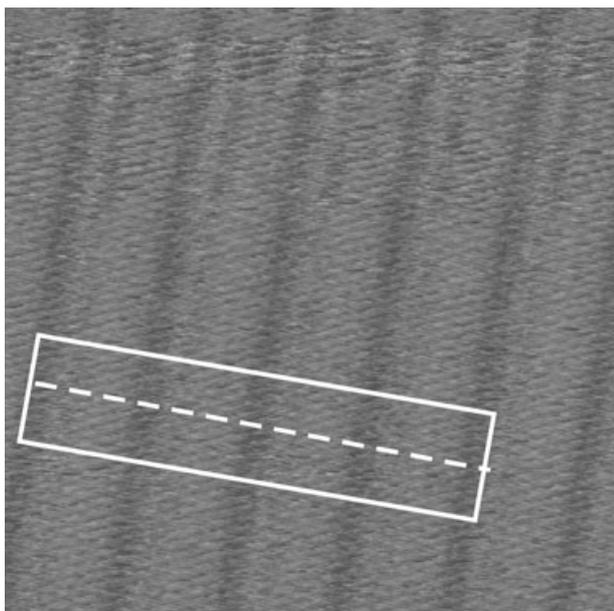


Figure 6. STM image of PP at the phenyloctane/graphite interface obtained with a 4-MT modified gold tip (23.5 nm × 23.5 nm, 490 pA, -500 mV).

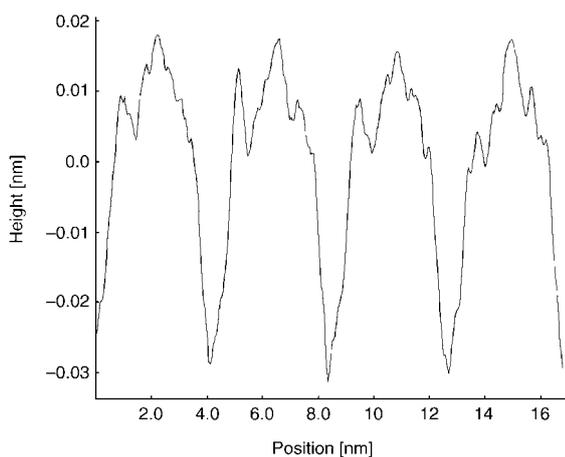


Figure 7. Line profile obtained along white dash line of Figure 6, averaged on the white rectangle.

Figure 6. Troughs are approximately  $0.5 \text{ \AA}$  deep. Between each adjacent trough, small mounds are clearly visible. They are  $0.1\text{--}0.2 \text{ \AA}$  higher and positioned at lamella center.

Previous experiments already demonstrated the difficulty of obtaining reproducible and good-quality STM images on esters with Pt/Ir tips at the liquid/solid interface.<sup>[30]</sup> By contrast, reproducible results with periodic structures are easily seen with unmodified gold tips. However, the position of the ester group cannot be deduced from these STM images (Figure 2). The use of chemically modified tips reveals identical molecular organisation. However, a different chemical used to functionalise the tip (4-MBA or 4-MT) provides a different image contrast at the ester group position, which is not visible otherwise. Small depressions with 4-MBA gold

tips and small mounds with 4-MT gold tips were observed at the centre of the molecule. This can be explained as a consequence of the (un)easiness of electron tunnelling through the overlap of the electronic wave functions by the interaction between tip and sample, as described in the literature.<sup>[32–35]</sup> Indeed, it was shown theoretically and observed experimentally that adsorption of atoms or molecules on a STM tip changes the tip structure and/or the tip electronic states, and therefore the STM images.<sup>[36]</sup> For example, a single CO molecule onto STM tip was reported to achieve chemical contrast allowing distinction of CO molecules and oxygen atoms adsorbed on Cu(111). In this case, chemical sensitive imaging is due to contrast inversion of CO molecules adsorbed on Cu(111) caused by CO molecule at the tip apex.<sup>[37–39]</sup> Evidently, CO decorated tips have a much higher power to resolve the structures on some samples than bare tips. Umezawa et al. explained this contrast modification as a consequence of the hydrogen-bond formation between functional groups on tip and sample, making easier electron tunnelling. We also found that stronger hydrogen-bond interaction causes a more enhanced contrast for the functional groups, and the difference in the strength of the hydrogen-bond interaction between the tip and sample allowed discrimination of the differently oriented ether oxygens.<sup>[32]</sup>

Line profiles in Figures 5 and 7, obtained with 4-MBA and 4-MT modified gold tips, respectively, clearly indicate the position of the ester group, which is the only reactive part of the molecule. Figures 5 and 7 also indicate that the same functional group on sample is “seen” as a depression and as a mound when imaged with 4-MBA and 4-MT modified tips, respectively. Following the interpretation of Umezawa et al.,<sup>[32–35]</sup> the interactions between the ester group on the sample and alkyl group “on the tip (4-MT)” facilitates the electron tunnelling through the overlap of the electronic wave functions, which is not the case between the ester group on the sample and the carboxyl “on the tip (4-MBA)”. These observations agree well with an ester group pointing “up” away from the graphite surface. Indeed, this organisation can induce hydrogen bonding between sample and tip, leading to an overlap of the sample and tip electronic wave functions.

**Domain boundary formation and evolution:** STM images developed in this section are aimed at confirming that we can observe with functionalised tips on esters the dynamical processes routinely observed with standard STM tips on different adlayers deposited from a solution. Moreover, the results obtained with modified tips reveal equivalent (or better) contrast and image quality at the boundaries.

Chemically 4-MBA modified STM gold tips allow us to observe the birth and evolution of junctions between two domains, as mentioned above. Figure 8a shows two domains oriented in the same direction and composed of similar lamellae. In this image, solvent molecules are probably co-adsorbed in a non-structured way at the gap (about 4 nm wide) between domains 1 and 2. The gap between domains

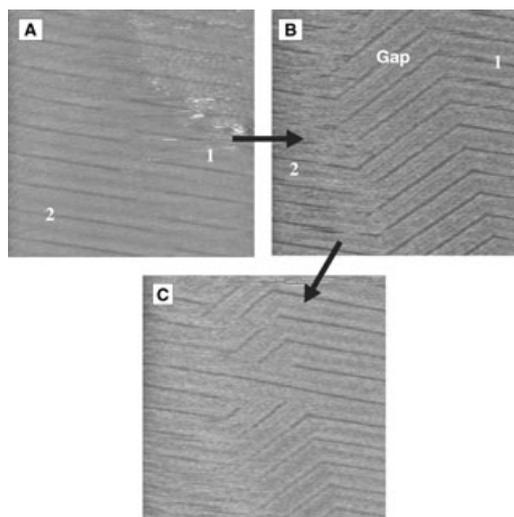


Figure 8. STM images showing the evolution of a domain boundary in self-assembled overlayers of PP at the phenyloctan/graphite interface obtained with 4-MBA-modified gold tip (740 pA,  $-485$  mV). a) Initial state, field of view is  $40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$ . b) Intermediate state, field of view is  $40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$ . c) Final state, field of view is  $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$ .

1 and 2 gets progressively structured. Lamellae begin to appear in the gap, tending to align along those of domains 1 and 2, forming a continuous lamella as depicted in Figure 8b. Note that the small depressions visible at the center of the lamella are also observed in the lamella constituting the “gap” in Figure 8b. This indicates that the characteristics observed thanks to the functionalised gold tips are independent of the scan direction. The final stage of this process can be deduced from structures in Figure 8c. The progressive disappearance of the gap is observed because of the formation of continuous and linear lamellae between domains 1 and 2.

These images clearly illustrate the dynamical processes, which occur at domain boundaries, within overlayers at the liquid/solid interface. These discontinuities were also reported in STM images (obtained with Pt/Ir tips) of several other molecules such as alkanes or fatty acid derivatives.<sup>[42,43]</sup> However, to our knowledge, this paper reports on the first STM observation of ester overlayers evolution in time through molecular adsorption–desorption processes between the solution and the overlayer. The process observed in Figure 8 can be summarised as follows: a small domain (the gap) shrinks until it disappears, while the larger domains grow at its expense: domains 1 and 2 are becoming a single one. In this case, the dynamics are strongly directed resulting in a growth of larger domains. This process, that is, particle growth within two-dimensional systems (called Ostwald ripening), has already been intensively studied in previous works.<sup>[42,43]</sup>

## Conclusion

In summary, images of two-dimensional arrays of esters at the phenyloctane/graphite interface using a scanning tunneling microscope are obtained. Molecules in layers are organised in lamellae separated by troughs. Each lamella is composed of parallel molecules oriented at  $60$  degrees compared to the troughs. High-quality images obtained with functionalised gold tips indicate that the molecules are lying on the substrate with the plane formed by their carbon chain perpendicular to the substrate. Moreover, the image contrast difference obtained with the modified tips reveals the position and orientation of the ester group, which is the only reactive part of the molecule. We also observed molecular motions at domain boundaries.

## Materials and Methods

**STM experiments:** Experiments were performed with a commercial STM (Nanoscope IIIa, Digital Instruments) under ambient conditions. Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), used as substrate, was obtained from Advanced Ceramics (ZYH grade). Palmitoyl Palmitate (PP) was purchased from Aldrich and used without further treatment. They were dissolved near saturation in phenyloctane (Aldrich).

During a scan, the tip was immersed in several drops of the solution, deposited on the freshly cleaved graphite surface. The liquid/graphite interface was then imaged with the STM operating in the constant current mode with gold, 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) and 4-mercaptotoluene (4-MT) functionalised gold tips, respectively. A zero-order flattening procedure was used to normalize the vertical offset produced. Typical operating conditions were  $0.5$  to  $1.0$  nA at  $-0.5$  to  $-1.0$  V bias (sample negative). Experimental results were reproducible, but not predictable. Typically, many trials were required before ordered layers were observed. We found that ordered layers were easily visible when the solution's layer was very thin, during the experiments performed with modified tips.

**Tip modification:** STM tips were prepared from gold wire ( $0.20$  mm diameter, Goodfellow, England;  $99.99\%$ ) by mechanical cutting. Before cutting, tips were washed by sonication in ethanol and further dipping in piranha solution ( $7:3$  concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ). **CAUTION:** piranha solution reacts violently with organic compounds and should not be stored in closed containers). Tips were finally washed again in ethanol. For the formation of self-assembled monolayers on tips, we immersed them for  $12$  h in a saturated 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA; Aldrich,  $97\%$ ) or 4-mercaptotoluene (4-MT; Aldrich) solution in ethanol. The tips were then rinsed with ethanol and dried in a stream of nitrogen.

## Acknowledgements

C.V. and P.S. acknowledge the Belgian Fund for the Agricultural and Industrial Research (F.R.I.A.) for financial support. C.H. is a scientific research worker of the Belgian National Fund for Scientific Research (F.N.R.S.). This work was performed within the interuniversity research program PAI P5/01 “Quantum size effects in nanostructured materials” of the Belgian Federal Science Policy Programming Services.

[1] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424–427.

[2] G. C. Mc Gonigal, R. H. Bernhardt, D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 28–30.

[3] G. Watel, F. Thibaudau, J. Cousty, *Surf. Sci.* **1993**, *281*, 297–302.

- [4] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1985**.
- [5] H.-M. Zhang, Z.-X. Xie, B.-W. Mao, X. Xu, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1415–1422.
- [6] D. S. Martin, *Surf. Sci.* **2003**, *536*, 15–23.
- [7] P. Simonis, C. Goffaux, P. A. Thiry, L. P. Biro, P. Lambin, V. Meunier, *Surf. Sci.* **2002**, *511*, 319–322.
- [8] M. Hibino, A. Sumi, I. Hatta, *Thin Solid Films* **1996**, *273*, 272–278.
- [9] E. Meyer, L. Howard, R. M. Overney, H. Heinzelmann, J. Frommer, H. J. Guntherodt, T. Wagner, H. Schier, S. Roth, *Nature* **1991**, *349*, 398.
- [10] D. P. E. Smith, H. Hörber, C. Gerber, G. Binnig, *Science* **1989**, *245*, 43–45.
- [11] J. K. Spong, H. A. Mizes, L. J. LaComb, Jr., M. M. Dovek, J. E. Fromer, J. S. Foster, *Nature* **1989**, *338*, 137–139.
- [12] C. R. Clemmer, T. B. Beebe, Jr., *Science* **1991**, *251*, 640–642.
- [13] M. Firtel, T. J. Beveridge, *Micron* **1995**, *26*, 347–362.
- [14] A. Ikai, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *26*, 261–332.
- [15] K. Morishige, Y. Takami, Y. Yokota, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *48*, 8277–8281.
- [16] C. L. Claypool, F. Faglioni, A. J. Matzger, W. A. Goddard III, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9690–9699.
- [17] S. De Feyter, P. C. M. Grim, J. van Esch, R. Kellog, B. L. Feringa, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8981–8987.
- [18] S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139–150.
- [19] D. G. Yablou, D. Wintgens, G. W. Flynn, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5470–5475.
- [20] D. F. Padowitz, D. M. Sada, E. L. Kemer, M. L. Dougan, W. A. Xue, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 593–598.
- [21] D. Wintgens, D. G. Yablou, G. W. Flynn, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 173–179.
- [22] S. De Feyter, A. Gesquière, M. Klapper, K. Mullen, F. C. De Schryver, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1485–1488.
- [23] A. Stabel, R. Heinz, J. P. Rabe, G. Wegner, F. C. De Schryver, D. Corens, W. Dehaen, C. Suling, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 505–507.
- [24] G.-X. Wei, G.-B. Pan, L.-J. Wan, J.-C. Zhao, C.-L. Bai, *Surf. Sci.* **2002**, *520*, L625–L632.
- [25] D. M. Cyr, B. Venkataraman, G. W. Flynn, A. Black, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13747–13759.
- [26] C. L. Claypool, F. Faglioni, W. A. Goddard III, H. B. Gray, N. S. Lewis, R. A. Marcus, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5978–5995.
- [27] F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Malba, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 955–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 900–901.
- [28] R. Heinz, A. Stabel, J. P. Rabe, G. Wegner, F. C. De Schryver, D. Corens, W. Dehaen, C. Suling, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2154–2157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2080–2083.
- [29] L. Askadskaya, J. P. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 1395–1398.
- [30] N. Istasse, Ph.D thesis, University of Namur (Belgium), **1999**.
- [31] T. Nishino, P. Bühlmann, T. Ito, Y. Umezawa, *Surf. Sci.* **2003**, *490*, L579–L584.
- [32] T. Ito, P. Bühlmann, Y. Umezawa, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 255–259.
- [33] T. Ito, P. Bühlmann, Y. Umezawa, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1699–1705.
- [34] T. Ohshiro, T. Ito, P. Bühlmann, Y. Umezawa, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 878–883.
- [35] T. Nishino, P. Bühlmann, T. Ito, Y. Umezawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1867–1869.
- [36] P. Sautet, J. C. Dunphy, D. F. Ogletree, C. Joachim, M. Salmeron, *Surf. Sci.* **1994**, *315*, 127–142.
- [37] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 213–215.
- [38] G. Meyer, L. Bartels, K.-H. Rieder, *Comput. Mater. Sci.* **2001**, *20*, 443–450.
- [39] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Surf. Sci.* **1999**, *432*, L621 L626.
- [40] A. Marchenko, S. Lukyanets, J. Cousty, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 045414.
- [41] S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, K. Mullen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 520–531.
- [42] A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, S. De Feyter, F. C. De Schryver, M. Sieffert, K. Müllen, A. Calderone, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3739–3746.
- [43] A. Wawkuszewski, H. J. Cantow, S. N. Magonov, M. Moler, W. Liang, M. H. Whangbo, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 821–826.

Received: November 18, 2004  
Published online: April 28, 2005



## Annexe E

### Article 4 : Un nouveau monde de couleurs

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 280–289

www.rsc.org/pccp

PAPER

## A multiscale description of molecular adsorption on gold nanoparticles by nonlinear optical spectroscopy†

C. Humbert,<sup>\*a</sup> O. Pluchery,<sup>b</sup> E. Lacaze,<sup>b</sup> A. Tadjeddine<sup>a</sup> and B. Busson<sup>a</sup>

Received 7th April 2011, Accepted 21st October 2011

DOI: 10.1039/c1cp21091b

Nonlinear optical Sum and Difference-Frequency spectroscopies are used to probe and model the surface of thiophenol-functionalised gold nanoparticles grafted on a Si(100) substrate through two different silanization procedures. By scanning the [980–1100 cm<sup>-1</sup>] infrared spectral range with the CLIO Free Electron Laser, ring deformation vibrations of adsorbed thiophenol are investigated. Quantitative data analysis addresses three levels of organization: microscopic, nanoscopic and molecular. Grafting with *p*-aminophenyl-trimethoxysilane shows an increase of around 40% in surface density of nanoparticles ( $N_s$ ) as compared to 3-aminopropyl-triethoxysilane. The relative amplitudes of the resonant and nonresonant contributions to the SFG and DFG spectra are discussed in terms of  $N_s$ , Fresnel reflectivity factors and local amplification of the nonlinear signals by coupling to the surface plasmon of the particles. They are shown to quantitatively scale with  $N_s$ , as measured by atomic force microscopy. Vibration mode assignment is performed through a critical analysis of literature data on IR and Raman spectroscopies coupled to DFT calculations, for which a methodology specific to molecules adsorbed on gold atoms is discussed.

### Introduction

Nonlinear optical infrared-visible Sum-Frequency Generation (SFG) spectroscopy is attracting a growing interest for the study of gold nanomaterials as demonstrated in various and recent works.<sup>1–3</sup> Since we recently showed that a molecular SFG signal can be strongly enhanced when molecules are grafted on gold nanoparticles (AuNps) in the presence of plasmonic exaltation,<sup>3</sup> a study by SFG of adsorbed molecules becomes possible even at very low coverage. SFG, an intrinsic vibrational spectroscopy of interfaces, offers promising perspectives on such nanostructured materials. On one hand, such investigations performed by SFG spectroscopy are most of the time limited to the characterisation of methyl and methylene moieties of organic layers composing the probed interface due to the difficulty in maintaining widely tunable tabletop infrared (IR) sources (Optical Parametric Oscillators (OPO), Optical Parametric Amplifiers) outside the 2.5–4  $\mu\text{m}$  spectral range. Some exceptions relate to the studies of solid/air and liquid/air organic interfaces;<sup>4–7</sup> electrochemical or catalytic analyses of cyanide, carbon monoxide and C<sub>60</sub> fullerene monolayers<sup>8</sup> up to 9  $\mu\text{m}$ ; amide I modes of proteins at various interfaces<sup>9</sup> and more

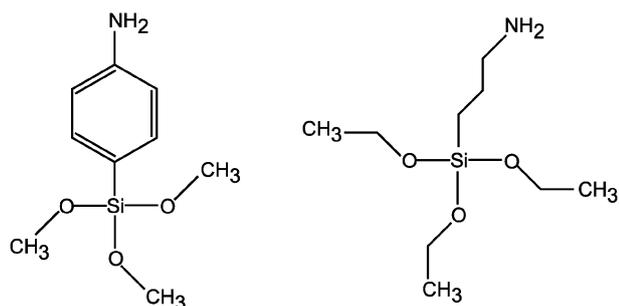
recently to the case of surface phonons of quartz at 12  $\mu\text{m}$ .<sup>10</sup> No work was performed so far on nanomaterials functionalized by organic components in the mid-IR spectral range, which however contains the fingerprint of organic molecules. On the other hand, it should be mentioned that a SFG study was performed around 10  $\mu\text{m}$  on the coupling of surface states of Ag nanoclusters embedded in a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix by tuning the visible excitation wavelength to the surface plasmon resonance (SPR) of the particles.<sup>11</sup> This exemplifies the way often used to overcome the IR range limitation by coupling the SFG spectrometer to a Free Electron Laser (FEL).<sup>12,13</sup> The latter offers a wide IR domain ranging from 5 to 150  $\mu\text{m}$ , with higher power than any tunable IR source based on a tabletop laser at this date.<sup>14</sup>

In this paper, the coupling of nonlinear optics to the surface optical properties of nanomaterials is investigated with a unique Sum and Difference-Frequency Generation (SFG/DFG) setup coupled to the CLIO FEL. We present SFG and DFG measurements performed on two kinds of samples made of gold spherical nanoparticles grafted on silicon with either *p*-aminophenyl-trimethoxysilane (APHS) or 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES) to monitor the surface coverage (Scheme 1). AuNps are functionalized with thiophenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH) molecules and we show that reliable information on both the molecules and the particles can be obtained even for a volume density as low as 4%. To reach that purpose, we perform a detailed three scale description (Fig. 1) of the various contributions to the SFG/DFG spectra, which allows to evidence specific chemical and physical properties of the nanostructured samples at all

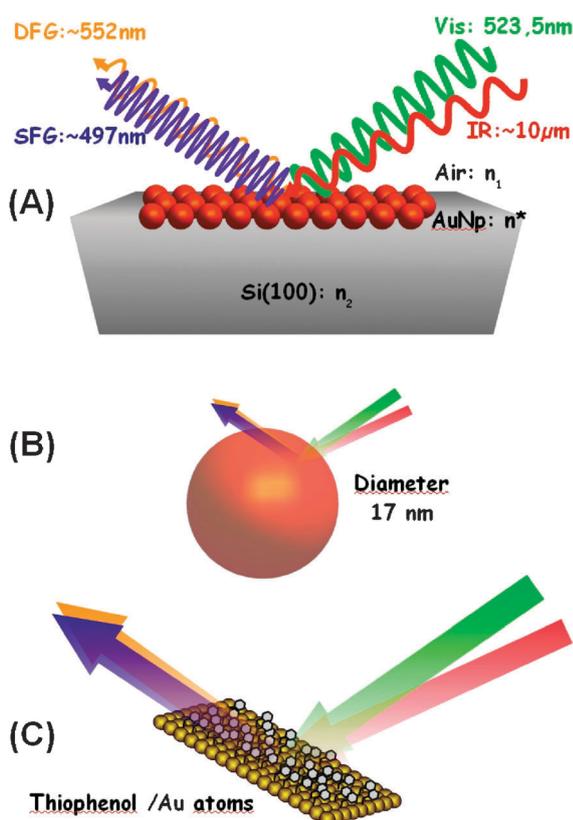
<sup>a</sup> Univ Paris-Sud, Laboratoire de Chimie Physique, CNRS, Bâtiment 201 Porte 2, 91405 Orsay, France.  
E-mail: christophe.humbert@u-psud.fr; Fax: +33 169153328;  
Tel: +33 16915 3290

<sup>b</sup> Institut des Nanosciences de Paris (INSP), CNRS-UMR 7588, UPMC Univ Paris 6, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: [Details of all DFT calculations of the present paper]. See DOI: 10.1039/c1cp21091b



**Scheme 1** Molecules of *p*-aminophenyl-trimethoxysilane (APHS, left) and 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES, right) used to graft the gold nanoparticles on the silicon substrate.



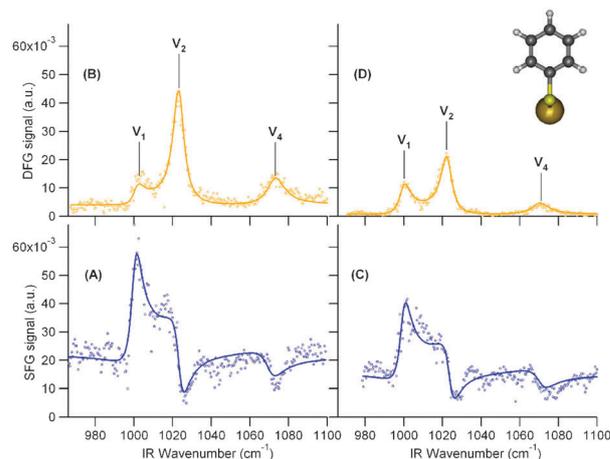
**Fig. 1** Sketch of the SFG and DFG processes on the surface of AuNPs at different scales: (A) microscopic; (B) nanoscopic; (C) molecular.

scales: microscopic, where their optical properties are described according to the 3-layer model, with the help of atomic force microscopy (AFM); nanoscopic, where the individual nanoparticles are taken into account to enlighten the differences induced by the grafting molecules and the enhancement effects due to a coupling to the SPR; molecular, where the vibrational response of individual thiophenol molecules is analysed by DFT to understand the nature and activities of the three observed vibration modes, addressing controversy in this rich spectral range.

## Results and discussion

### Vibrational fingerprint in nonlinear optical spectroscopy

SFG and DFG experimental data of thiophenol adsorbed on AuNPs are presented in Fig. 2 for the two grafting silane



**Fig. 2** Left: SFG (A) and DFG (B) spectra of thiophenol molecules (insert) adsorbed at the AuNPs/APHS/Si(100) interface. Right: SFG (C) and DFG (D) spectra of thiophenol molecules adsorbed at the AuNPs/APTES/Si(100) interface. Lines are fits to the data based on eqn (1) and (2). SFG and DFG scales are the same to ease the comparison between the spectra.

molecules, *i.e.* APHS (2A and 2B) and APTES (2C and 2D), respectively. Three observations can be made from these measurements. Firstly, all SFG/DFG spectra display three vibration modes (labelled 1, 2 and 4 with reference to the discussion below) related to the phenyl ring of thiophenol, located at  $1000 \pm 2$ ,  $1023 \pm 2$  and  $1071 \pm 2$   $\text{cm}^{-1}$ , interfering with a constant background generated by the AuNPs. Secondly, the interference induces different shapes in SFG and DFG spectra. In the SFG case, the interference pattern produces a peak for the  $1000$   $\text{cm}^{-1}$  mode, a dip for the  $1071$   $\text{cm}^{-1}$  mode and a Fano profile for the intermediate  $1023$   $\text{cm}^{-1}$  mode. In contrast, for the DFG case, all modes appear as peaks. This is related to the change in sign of the damping constant ( $\Gamma_n$ ) of the Lorentzian oscillators between SFG and DFG, detailed below (see eqn (1)–(2) as well as ref. 15). The third interesting feature relates to the silane used to graft the AuNPs on the silicon substrate. We observe that SFG/DFG intensities of the AuNPs and the 3 vibration modes contributions are stronger in the case of APHS silanisation. This is an indication of a higher coverage of the silicon substrate with APHS, as will be proved further.

To extract quantitative information from these measurements, we develop hereafter an analysis of the various parameters contributing to the SFG/DFG intensity.

### SFG/DFG spectroscopy at the microscale

The intensity  $I(\omega_{\text{FG}})$ , where FG stands for either SFG ( $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$ ) or DFG ( $\omega_{\text{DFG}} = \omega_{\text{vis}} - \omega_{\text{IR}}$ ), of interfaces is modelled by:<sup>16</sup>

$$I(\omega_{\text{FG}}) = \frac{8\pi^3 \omega_{\text{FG}}^2 \sec^2 \theta_{\text{FG}}}{c^3 n_1(\omega_{\text{FG}}) n_1(\omega_{\text{IR}}) n_1(\omega_{\text{vis}})} |\chi_{\text{eff}}^{(2)}|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{vis}} \quad (1)$$

where  $I_{\text{IR}}$  and  $I_{\text{vis}}$  are the intensities of the incident IR and visible laser beams, respectively;  $\omega_{\text{IR}}$ ,  $\omega_{\text{vis}}$  and  $\omega_{\text{FG}}$  are the IR, visible and sum/difference frequencies of the three laser beams involved in the nonlinear process;  $\theta_{\text{IR}}$ ,  $\theta_{\text{vis}}$  and  $\theta_{\text{FG}}$  are the angles of incidence of the incoming and outgoing beams;

$n_1(\omega)$  is the refractive index of the upper medium at frequency  $\omega$ ;  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  is the effective nonlinear second order susceptibility of the probed interface, which includes Fresnel contributions and microscopic local-field corrections to the molecular nonlinear second order susceptibilities  $\chi_{ijk}^{(2)}$  as developed in the next part. The experimental SFG/DFG nonlinear susceptibility of an interface is generally modelled by:<sup>3</sup>

$$\chi_{\text{eff,SFG}}^{(2)} = C_{\text{SFG}} e^{i\phi_{\text{SFG}}} + \sum_n \frac{a_n}{(\omega_{\text{IR}} - \omega_n + i\Gamma_n)}$$

$$\chi_{\text{eff,DFG}}^{(2)} = C_{\text{DFG}} e^{i\phi_{\text{DFG}}} + \sum_n \frac{a_n}{(\omega_{\text{IR}} - \omega_n - i\Gamma_n)} \quad (2)$$

where the first complex term in each sum is a non-resonant (NR) contribution (*i.e.* NR with the IR frequency) related to the substrate, more specifically in our case to the AuNPs. The Lorentzian oscillators describe the three vibration modes of the thiophenol molecules, with  $\omega_n$  and  $\Gamma_n$  being their frequencies and damping constants, respectively. Their amplitudes are linear combinations of products of the components of the IR transition dipole moment and Raman polarizability tensor.<sup>16,17</sup>

Eqn (2) are used to fit the four experimental spectra in Fig. 2. Prior to the fits, spectra were corrected from the stray light background, account was taken of the actual visible and IR powers (eqn (1)) and spectra were normalized to a common reference sample (ZnS crystal). There are several non-equivalent sets of parameters which may produce a correct fit, even if they do not correspond to a global minimum of the fitting algorithm. In order to fully explore the sets of possible fit parameters, we used the procedure already applied to thiophenol in ref. 18 by fitting the data with complex Lorentzian amplitudes, getting the eight alternate sets of parameters and analysing them to reach the best fits with real amplitudes. In order to choose the correct fit, we have therefore imposed constraints on the parameters. First, we have looked for coherent signs for the amplitudes of the vibrations. The only possibility showed opposite signs for mode 1 on one side and modes 2 and 4 on the other side. This is coherent with the SFG literature on these modes.<sup>14,18</sup> A plausible explanation is that the IR transition moment of mode 1 has an opposite sign upon adsorption on AuNPs with respect to the two others as shown in Table 1. Fitting the curves in this condition leads to an NR phase ( $\phi_{\text{SFG}}$  and  $\phi_{\text{DFG}}$ ) of the AuNPs contribution analogous to ref. 3 and 18 on silver and AuNPs. In order to rationalize the comparison between the curves, we fixed  $\Gamma_n$  to their mean values, respectively, 3.5, 3.5 and 5.5  $\text{cm}^{-1}$ . We note that the larger  $\Gamma_4$  was already observed in ref. 12 and 18. Finally, the most stringent constraint lies on the amplitudes. Considering that any external effect on the amplitudes of the modes (Fresnel factor, local field, coupling to the SPR) must affect the three modes in the same way, the ratios of the three amplitudes must remain constant, as displayed in Table 1. We remark that the mandatory theoretical coherence between vibrational SFG and DFG spectra recorded on the same sample imposed severe constraints on our fits, leading to a unique solution for the parameters which in fact differs from the global minimum found by the fitting program. The usefulness to record DFG in parallel to SFG is evidenced in this case as it allows to calibrate the fits of SFG data.<sup>15,18</sup>

The following conclusions may be drawn from the fit parameters. Firstly, the values for the NR background of AuNPs

**Table 1** Fit parameters for the SFG and DFG data in Fig. 2, based on eqn (2)

		SFG (APHS)	DFG (APHS)	SFG (APTES)	DFG (APTES)
AuNp	C	0.147	0.0630	0.124	0.0261
	$\phi$ ( $^\circ$ )	137.57	77.7342	143.345	81.161
Mode 1	$\omega_1/\text{cm}^{-1}$	1000.2	1001.3	999.5	999.9
	$a_1/\text{a.u.}$	-0.339	-0.584	-0.289	-0.461
	$\Gamma_1/\text{cm}^{-1}$	3.5	3.5	3.5	3.5
Mode 2	$\omega_2/\text{cm}^{-1}$	1023.6	1023.3	1023.8	1022.4
	$ a_2/a_1 $	0.91	0.91	0.91	0.91
	$\Gamma_2/\text{cm}^{-1}$	3.5	3.5	3.5	3.5
Mode 4	$\omega_4/\text{cm}^{-1}$	1070.4	1072.9	1070.8	1070.1
	$ a_4/a_1 $	0.50	0.50	0.50	0.50
	$\Gamma_4/\text{cm}^{-1}$	5.5	5.5	5.5	5.5

remain coherent with the FG response of bulk gold.<sup>15</sup> This effect explains well the interference patterns observed in the FG experimental spectra and relates to the excitation of interband transitions in the AuNPs, resonant with the FG energies.<sup>3</sup> Actually, the NR amplitude ( $C_{\text{SFG}}$ ,  $C_{\text{DFG}}$ ) is higher for APHS than for APTES, with ratios 1.19 for SFG and 2.41 for DFG, respectively. In addition, the NR phases ( $\phi$ ) are coherent between APHS and APTES. Mean values lie around  $80^\circ$  for DFG and  $140^\circ$  for SFG, the latter being a bit higher than usual for analogous materials. It means that the nonlinear signal from AuNPs is not far from phase-quadrature with respect to the vibration modes of the thiophenol molecules, and follows the trends observed for molecules adsorbed on bulk gold.<sup>15</sup> This hints at analogous contributions from AuNPs, implying in turn analogous local environments between both samples. This conclusion is confirmed by the observation that the overall positions of the three peaks remain remarkably constant within experimental uncertainties, even when the molecular adlayer is changed from APHS to APTES. Secondly, it is possible to compare the absolute resonant amplitudes from the values of fit parameters  $a_1$ . For a given sample, the ratio DFG/SFG gives an estimate of the local amplification due to a resonance phenomenon with the surface plasmon of the particles at DFG and SFG frequencies, respectively. This ratio is 1.72 for APHS and 1.60 for APTES. The resonant and NR amplitudes ratios (APHS/APTES) will be discussed in more detail further.

### Optical and morphological factors at the nanoscale

As mentioned above, in order to extract the chemical and physical information from our FG spectroscopic measurements, we need to detail the role of the various contributions to the FG intensity defined in eqn (1) and (2). The  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  third rank complex tensor can be expressed in ppp polarisation combination as:

$$\chi_{\text{eff,ppp}}^{(2)} = -F_x(\omega_{\text{FG}})F_x(\omega_{\text{vis}})F_z(\omega_{\text{IR}})\cos\theta_{\text{FG}}\cos\theta_{\text{vis}}\sin\theta_{\text{IR}}\chi_{xxz}^{(2)} - F_x(\omega_{\text{FG}})F_z(\omega_{\text{vis}})F_x(\omega_{\text{IR}})\cos\theta_{\text{FG}}\sin\theta_{\text{vis}}\cos\theta_{\text{IR}}\chi_{xxz}^{(2)} + F_z(\omega_{\text{FG}})F_x(\omega_{\text{vis}})F_x(\omega_{\text{IR}})\sin\theta_{\text{FG}}\cos\theta_{\text{vis}}\cos\theta_{\text{IR}}\chi_{zxx}^{(2)} + F_z(\omega_{\text{FG}})F_z(\omega_{\text{vis}})F_z(\omega_{\text{IR}})\sin\theta_{\text{FG}}\sin\theta_{\text{vis}}\sin\theta_{\text{IR}}\chi_{zzz}^{(2)} \quad (3)$$

which will be written in short notation including the angular projections:

$$\chi_{\text{eff,ppp}}^{(2)} = -F_{xxz}\chi_{xxz}^{(2)} - F_{zxx}\chi_{zxx}^{(2)} + F_{zxx}\chi_{zxx}^{(2)} + F_{zzz}\chi_{zzz}^{(2)} \quad (4)$$

The Fresnel factors  $F_i$  ( $i = x, y, z$ ) describe the surface reflectivity, and we calculate them in a three-layer model: Air/AuNps/Silicon, with respective refractive indices  $n_1$ ,  $n^*$  and  $n_2$ , as depicted in Fig. 1(A). In fact, the silane monolayer and the thiophenol submonolayer do not affect significantly the sample reflectivity in the probed spectral range with respect to the Si substrate or the AuNps layer, whose contributions largely dominate in our samples. For an isotropic surface, the explicit complex contribution of the Fresnel factors can be calculated as<sup>16</sup>

$$F_x(\omega) = \frac{2n_1(\omega) \cos \theta_2}{n_1(\omega) \cos \theta_2 + n_2(\omega) \cos \theta_1}$$

$$F_y(\omega) = \frac{2n_1(\omega) \cos \theta_1}{n_1(\omega) \cos \theta_1 + n_2(\omega) \cos \theta_2} \quad (5)$$

$$F_z(\omega) = \frac{2n_2(\omega) \cos \theta_1}{n_1(\omega) \cos \theta_2 + n_2(\omega) \cos \theta_1} \left( \frac{n_1(\omega)}{n^*(\omega)} \right)^2$$

where  $\theta_1$  and  $\theta_2$  refer to the angles of incidence of the  $\omega$ -frequency beam in media 1 and 2, knowing that  $n_1(\omega) \sin \theta_1 = n_2(\omega) \sin \theta_2$ .  $F_i$  should be calculated for each optical frequency contributing to the FG process, *i.e.* for  $\omega = \omega_{\text{IR}}$ ,  $\omega_{\text{vis}}$ ,  $\omega_{\text{SFG}}$  and  $\omega_{\text{DFG}}$ . The index of air is taken as unity and, for the  $n_2$  refractive index of silicon, we used a double exponential fit of the literature data.<sup>19</sup> The difficulty lies in the derivation of an expression for the refractive index of the AuNp layer ( $n^*$ ) in the desired spectral ranges. To address this point, we evaluate the dielectric constant  $\epsilon^* = (n^*)^2$  by considering a layer of nanoparticles embedded in a host matrix (air in our case, with  $\epsilon_h = 1$ ). We choose here the Maxwell–Garnett formalism<sup>20</sup> for the effective dielectric constant:

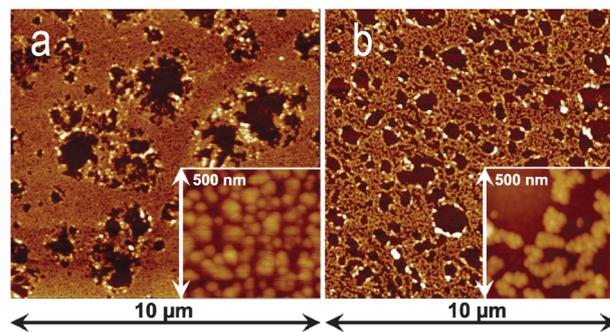
$$\epsilon^* = \epsilon_h \frac{1 + 2rv_{\text{Au}}}{1 - rv_{\text{Au}}}, \quad r = \frac{\epsilon_{\text{Au}} - \epsilon_h}{\epsilon_{\text{Au}} + 2\epsilon_h} \quad (6)$$

where  $v_{\text{Au}}$  is the volume ratio of the space occupied by the AuNps with respect to the total volume of the layer. We consider an analytical expression of the gold dielectric constant  $\epsilon_{\text{Au}}$  in the visible range<sup>21</sup> and its value at  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  for the IR range.<sup>19</sup>

In order to determine the AuNp density (hence the volume ratio), we performed atomic force microscopy (AFM) measurements for the two systems, *i.e.* nanoparticles attached to silicon through APHS and APTES as displayed in Fig. 3. In a first step, at large scale ( $10 \mu\text{m}$ ), we always obtained images similar to the ones shown in Fig. 3a for APHS and Fig. 3b for APTES. These AFM images allowed us to establish the proportions of the AuNp monolayer on the substrate. In a second step, we zoomed on the monolayers (see insets in Fig. 3a and b).

The local densities were thus obtained as an average on six different areas. Combining this value to the monolayer proportion finally allowed us to establish the average AuNp surface density ( $N_s$ ), leading to a value of  $3.12 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  for APHS and  $2.28 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  for APTES. For particles with a  $17 \pm 2 \text{ nm}$  mean diameter, this led to volume densities within the intermediate layer  $v_{\text{Au}} = 4.72\%$  and  $3.45\%$  for APHS and APTES grafting, respectively.

The resulting Fresnel contributions to the SFG and DFG signals (*i.e.* related to  $\chi_{\text{eff,ppp}}^{(2)}$ ) appear in Table 2 for AuNps



**Fig. 3** AFM images of AuNps grafted on Si(100) through (a) APHS and (b) APTES silanization at different scales ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  and  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ).

**Table 2** Fresnel factors amplitudes (ppp polarization combination) for incoming wavelengths 523.5 nm (visible) and  $10 \mu\text{m}$  (IR)

SFG	APTES	APHS	Au(111)
$ F_{\text{xxx}} $	0.106	0.102	<u>0.516</u>
$ F_{\text{xxz}} $	0.108	0.102	$1.655 \times 10^{-2}$
$ F_{\text{zxx}} $	0.118	0.113	$1.616 \times 10^{-2}$
$ F_{\text{zzz}} $	<u>1.015</u>	<u>0.885</u>	<u>0.645</u>
DFG	APTES	APHS	Au(111)
$ F_{\text{xxx}} $	0.111	0.107	<u>0.537</u>
$ F_{\text{xxz}} $	0.113	0.107	$1.723 \times 10^{-2}$
$ F_{\text{zxx}} $	0.109	0.103	$1.979 \times 10^{-2}$
$ F_{\text{zzz}} $	<u>0.941</u>	<u>0.805</u>	<u>0.790</u>

grafted on silicon through APTES or APHS, with the dominant components underlined. For the sake of comparison, the same quantities are calculated for the Air/Thiophenol/Au(111) 3-layer model interface within the same spectral range. In this second case, the organic layer cannot be dismissed because the nonlinear process occurs inside this layer. We used  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = \sqrt{\epsilon_{\text{Au}}}$  from ref. 19 and 21 for Au(111) and  $n^* = 1.2$  as calculated from the Lorentz-Lorentz model of an organic monolayer.<sup>16</sup> It is worth noting that the  $|F_{\text{zzz}}|$  contribution largely dominates in the SFG/DFG intensity of the AuNps with respect to the other components. This is mainly due to the high refractive index of silicon at all wavelengths, which favours the  $F_z$  component. In contrast, for Au(111), the main effect stands in the high refractive index of gold in the IR range, which only favours the  $F_z(\omega_{\text{IR}})$  component. Another interesting feature is that the dominant Fresnel factors of the AuNps are of the same order of magnitude as the Au(111) ones, as underlined in Table 2. This result shows that a direct comparison between intensities of SFG/DFG spectra can be performed for thiophenol grafted on Au(111) and AuNps. This validates the comparison performed in ref. 3 which evidenced an enhancement as high as 25 due to plasmonic exaltation.

From the comparison between the APTES and APHS samples in Table 2, the differences follow the values of the surface densities. The Fresnel contribution decreases when  $v_{\text{Au}}$  increases. It is in fact very sensitive to the surface densities of particles through the  $(n^*)^2$  factor in eqn (5). We also observe that, for a visible wavelength set at 523.5 nm, the Fresnel contribution to the SFG signal is slightly stronger than the DFG one as a consequence of the optical properties of gold in the visible range.

As a consequence of the above analysis, the tensor decomposition of the ppp contribution defined in eqn (4) simplifies into:

$$\chi_{\text{eff,ppp}}^{(2)} \approx F_{zzz} \chi_{zzz}^{(2)} \quad (7)$$

This proves that only components of the molecular response perpendicular to the surface, *i.e.* IR transition moments and Raman polarizabilities, contribute to the signal, even for spherical AuNps for which one could have expected equal contributions of all directions. The presence of the silicon surface beneath the AuNps leads to this selection rules, which is an important result of the present calculations.

### Consistency between microscale and nanoscale

In order to validate the FG data analysis at the microscale and nanoscale used so far, we have to check whether the whole set of data is consistent. We focus on the comparison between APTES and APHS samples, which in principle only differ by the surface density of adsorbates. The ratios of the fit parameters for APHS and APTES grafting are displayed in Table 3, together with the  $\chi_{zzz}^{(2)}$  ratios deduced for the resonant and NR contributions after correction of Fresnel effects (eqn (7)).

The quantity  $\chi_{zzz}^{(2)}$  is in principle proportional to the surface density of FG sources on the sample,<sup>16</sup> in our case thiophenol molecules for the resonant part and AuNps for the NR part. Considering that the surface density of molecules scales as the surface density of particles, the  $\chi_{zzz}^{(2)}$  ratio should be directly proportional to the ratio of  $N_s$  quantities, provided that local field amplification is constant for a given spectroscopy. We can check in Table 3 that it is the case indeed for SFG (resonant and NR) and for the DFG resonant signals within 8% error, which remains compatible with error amplitudes in the experimental measurements and fit parameter estimations. Only the NR DFG value deviates from the three others. This is due to the fact that the NR backgrounds in DFG suffer from their low absolute values which hamper their quantitative analysis. As for the comparison between DFG and SFG for both samples, it includes a different local field amplification factor related to frequency dependence of the plasmon resonances. The coupling between FG and SPR processes has not yet been fully addressed by experimental methods, but it seems reasonable to consider that the visible laser excites the SPR, inducing an enhancement equal for both SFG and DFG signals. In addition, the SFG and DFG beams may also couple to the SPR, generating an additional factor to the amplification. This FG factor depends on the SPR properties at the FG frequencies, accounting for the differences in amplitude between SFG and DFG responses. As already evidenced in a previous study,<sup>3</sup> the SPR of isolated particles (around 520 nm) should favour the SFG response. However, gold nanoparticles tend to

aggregate upon adsorption onto the substrate (Fig. 3), leading to the appearance of a second red-shifted plasmon resonance, which eventually boosts the DFG response. This has already been shown for a similar deposition procedure of AuNps on silicon substrates.<sup>3</sup> This explains why, in the present study, the local amplification favours DFG rather than SFG. We estimate the DFG/SFG amplification ratio as 1.89 for APHS and 1.73 for APTES when corrected for Fresnel effects, *i.e.* calculated from  $\chi_{zzz}^{(2)}$  ratios.

As a summary of the analysis developed so far for the FG intensity coupled to AFM measurements and to calculations of the Fresnel contributions, we may draw the four following conclusions: (1) the four sets of SFG and DFG data are consistent, involving the contributions of three identical vibration modes in the direction normal to the silicon surface; (2) the amplitude ratios of the three modes remain constant whatever the nonlinear vibrational spectroscopy and the silane, hinting at analogous molecular geometries on the particles and local environments; (3) the differences between absolute values of the amplitudes (resonant and non resonant), after correction of Fresnel reflectivity effects, are due to the surface density of nanoparticles, which differs as a function of the silane used to graft them on the silicon; (4) an additional enhancement factor, related to SPR specific for each sample, accounts for the difference between absolute SFG and DFG amplitudes. The great sensitivity of the technique to the surface density finally illustrates the potential role of such spectroscopies in the quantitative comparison of analogous composite materials.

### Thiophenol IR and Raman properties at the molecular scale

After the investigation of the FG intensity at the microscale and nanoscale, the last step in such an analysis, when done on a flat surface, would be to relate the microscopic  $\chi^{(2)}$  to the molecular response, provided that at least two polarization contributions could be measured (usually ppp and ssp). This is routinely done under the conditions that the surface is isotropic and all molecules share the same tilt (even if dual angle distributions appear necessary for complex cases<sup>22</sup>). An additional approximation on the structure of the molecule (*i.e.* cylindrical symmetry around the direction of the IR transition moment of a given vibration) is commonly added.<sup>16</sup> As a consequence, a multiscale description relates molecular IR and Raman activities of the vibration modes to the microscopic SFG response, giving access to unknown parameters, commonly the molecular tilt angle. A complete simulation of an SFG spectrum, including several vibration modes, must take into account the relative IR and Raman activities and their full decomposition in the molecular frame. It requires usually a molecular DFT calculation.<sup>6,7</sup>

The situation in the case of AuNps is more complicated than the flat surface archetype, as further effects blur the molecular response building up the microscopic FG signal and its analysis. Orientation averaging represents a challenge indeed when the molecules decorate gold nanoparticles. Molecular orientation on one particle is not constant but rather distributed along a sphere. In addition, the density of the molecular packing at the surface of the particle is unknown, as is therefore the degree of order at this scale. As for the particles themselves,

**Table 3** Summary of the parameters deduced for APHS and APTES samples. The table shows the APHS/APTES ratios

	SFG (res)	SFG (NR)	DFG (res)	DFG (NR)
$ \chi_{\text{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	

their distributions of shapes and sizes complicate the analysis. In addition, the distribution functions of the molecular tilt and twist angles are unknown. It would seem rather hazardous at this stage to draw hypotheses on these parameters. Finally, for SFG and DFG spectroscopies, Fresnel factors involving a polarization of light parallel to the surface (*i.e.* ssp contribution) are very unfavourable owing to the high refractive index of silicon, as calculated in Table 2. As a consequence, we consider that it is not possible, without additional data on the structure and organization of the molecules at the interface, to use FG data for a detailed orientation analysis. Nevertheless, we demonstrate that DFT analysis of the geometry and vibration modes of the thiophenol molecule, both free and bonded to gold, leads to important information when linked to the SFG and DFG data.

Several publications have focussed on the analysis of thiophenol vibration modes by IR,<sup>23,24</sup> Raman<sup>24–27</sup> and SFG<sup>5,12</sup> spectroscopies. A comparison evidences that there are still some discrepancies in their interpretations. In the early literature, thiophenol was described in the convenient  $C_{2v}$  geometry as an extension of the analysis of monosubstituted benzenes to make the analytical calculations easier.<sup>24</sup> This means that the H atom was considered negligible and merged into a SH pseudoatom. For the free thiophenol molecule, experimental data show that there are four active modes in the 1000–1100  $\text{cm}^{-1}$  range, for which qualitative IR and Raman activities are shown in Table 4. The positions and activities of the modes are taken from ref. 24 and 25, even if these values change slightly within the literature and with the experimental tool. In the same way, thiophenol linked to a metal atom, either silver- or gold-benzenethiolate, has been investigated by IR, Raman, SERS and SFG. A summary of the main bands of interest is also shown in Table 4, from ref. 25. Only three modes survive upon adsorption on the metal, but their origin and symmetries are debated. Within the  $C_{2v}$  approximation, in-plane modes may be symmetric/a1 or antisymmetric/b2 with respect to the plane perpendicular to the phenyl ring containing the S atom. Ref. 24 and 25 on one side and ref. 26 on the other side disagree on the attribution of modes 3 and 4. For the latter, mode 3 is symmetric and 4 antisymmetric, *vice versa* for the former. The origin of the SERS and silver-phenylthiolate Raman activity at 1075  $\text{cm}^{-1}$  is also debated, as ref. 26 attributes it to an increase of the activity of peak 3 whereas ref. 25 and 27 talk about a strong shift of the position of the Raman-active mode 4. Finally, ref. 25 reports a fourth mode at 1065  $\text{cm}^{-1}$ , which is only IR-active. Such uncertainties on the actual active modes have rather strong impact on the interpretation of SFG data, either for absolute Raman and IR activities or for geometry and orientation purposes.

**Table 4** Experimental vibrations of free and metal-bonded thiophenol, with qualitative IR and Raman activities (from ref. 24 and 25). w: weak, m: medium, s: strong, vs: very strong

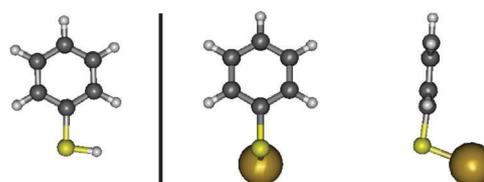
Free molecule				SERS (Ag/Au) and AgSPh	
Mode	$E/\text{cm}^{-1}$	IR activity	Raman activity	$E/\text{cm}^{-1}$	Raman activity
1	1002	w	vs	1000	vs
2	1026	s	s	1025	s
3	1072	m	0	(1065)	0
4	1093	s	m	1075	s

### DFT analysis of free and adsorbed thiophenol molecule

To clarify the vibrational properties of thiophenol, we have calculated by DFT its molecular geometry and vibration modes in the 1000–1100  $\text{cm}^{-1}$  region. We first made use of the most usual functional (B3LYP) and basis sets (6-311++G(d,p)) for such molecular systems to account for our data. In order to validate the calculations, we first tried to reproduce the IR and Raman data before analysing the SFG intensities. As will be illustrated below, we faced two problems to account for the literature results. Firstly, Table 1 and the discussion above show that adsorption on gold plays a great role in the energies of the vibrations in this region, which implies that it has to be taken into account in the calculations. In order to simulate adsorption onto the gold nanocrystal on the geometric and vibrational parameters, calculations have been performed both on free thiophenol and on a model thiophenol molecule linked to one gold atom (gold-benzenethiolate, GBT) as illustrated in Scheme 2. Such a procedure was used for the simulation of electronic properties of CO on platinum<sup>28</sup> and  $\text{CN}^-$  on transition metals,<sup>29</sup> although more accurate predictions require the use of metal clusters or periodic slabs and heavier calculation methods.<sup>30</sup> It appeared that B3LYP functional produces inconsistent mode assignment with GBT (see below and ESI†). In order to produce consistent results, functional PBE0 was successfully used on both molecules. However, such basic DFT results were not satisfactory enough to reproduce experimental data, even with a correction factor. Therefore, a second-order perturbation anharmonicity step was added to frequency calculations,<sup>31</sup> which resulted in a very nice accuracy on the predicted frequencies (we note that this method does not provide anharmonic corrections for the IR and Raman activities. Details of the DFT calculations of the present paper are given in the ESI†).

As illustrated in Scheme 2, the ground state geometries differ appreciably. Thiophenol has a planar configuration whereas GBT converges to a perpendicular geometry, where the S–Au bond rotates by 90° to reach the symmetry plane perpendicular to the phenyl ring. As for the latter, it is highly probable that the actual rotation angle around the C–S bond in a rather densely packed zone lies between the two extreme values as a consequence of molecular packing and low free rotation barriers. For this system, additional steric and molecular packing effects at the surface of the gold nanoparticle are not taken into account here and further restrict the free rotation. Both geometries possess  $C_s$  symmetry.

All calculations confirm the presence of four vibration modes between 1000 and 1150  $\text{cm}^{-1}$  (Table 5). The harmonic approximation for the vibration energies is, as expected, too high (see ESI†). We could check that a uniform scaling factor,



**Scheme 2** Molecules of thiophenol (left, called planar in the text) and gold-benzenethiolate (right, two different views of the same geometry, called perpendicular in the text) in their lowest energy conformations.

**Table 5** Calculated (anharmonic) vibration modes of thiophenol and GBT. Frequencies for B3LYP are not scaled. A 0.992 scaling factor is applied for PBE0, compared to experimental ones in ref. 24 and 25

	Mode	$\omega_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{anharmonic}}/\text{cm}^{-1}$ B3LYP	$\omega_{\text{anharmonic}}/\text{cm}^{-1}$ PBE0	IR (calc.)	Raman (calc.)
Thiophenol	1	1002	1005.2	997.6	w	s
	2	1026	1025.8	1029.6	s	s
	3	1072	1074.6	1072.0	m	w
	4	1093	1091.0	1099.6	s	m
GBT	1	1000	—	998.0	m	s
	2	1025	—	1024.9	m	s
	3	1065	—	1067.0	m	0
	4	1075	—	1075.1	m	vs

even for as few as these four modes, does not satisfactorily account for the experimental frequencies. In contrast, a mere anharmonic calculation limited to the four modes under study gives very satisfactory results without any scaling factor for B3LYP, and with a uniform additional scaling factor 0.992 for PBE0 (Table 5). For GBT, it appears that B3LYP is unable to handle the metal atom in a correct way within our calculation scheme, leading to inconsistent results for the assignment and position of the modes. PBE0 proves more robust in that case, giving very satisfactory results after anharmonic correction and with the same 0.992 scaling factor as for thiophenol. From Tables 4 and 5, we may draw the following conclusions: (i) modes 1, 2 and 4 are SFG-active for GBT; (ii) mode 3 is SFG-inactive as a consequence of its vanishing Raman activity in GBT; (iii) upon adsorption on gold, mode 4 experiences a strong red shift in position (experimental value  $18\text{ cm}^{-1}$ , calculated value  $24\text{ cm}^{-1}$ ), which could lead to its confusion with mode 3. The explanation of ref. 27 is correct, as this mode encompasses a strong contribution of the C–S stretch, which is directly perturbed by the replacement of the terminal H by the Au atom; (iv) DFT predicts very well the positions of the modes and their evolution upon adsorption as long as anharmonicity is considered; (v) the coarse prediction of qualitative IR and Raman activities is correct when compared to experimental values; (vi) DFT lacks accuracy on the fine prediction of actual values for IR and Raman activities, especially for GBT.

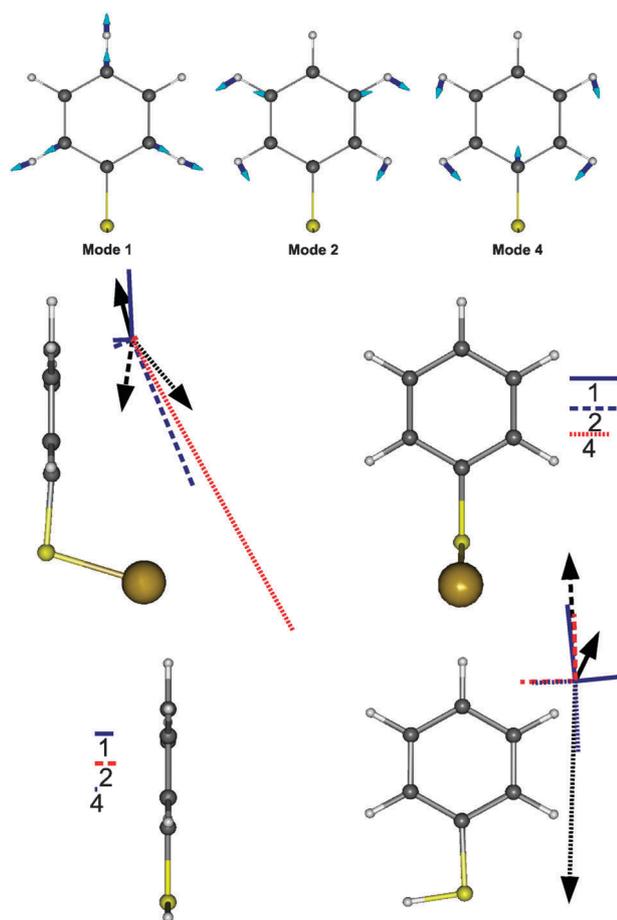
Considering Table 5, the effects of adsorption on the IR and Raman activities inferred from DFT can be summarized as follows. Upon adsorption, the IR activity of mode 1 is enhanced, whereas it decreases for modes 2 and 4 and remains constant for mode 3. In contrast, Raman activity of modes 2 and 4 rises upon adsorption, whereas it vanishes for mode 3. However, a direct comparison remains hindered by the geometry change between thiophenol and GBT. In addition, as seen before, we have to consider at least a partial free rotation around the C–S bond. In order to separate the effects of the bonding to gold and of the rotation around the C–S bond, we also have performed similar calculations on the two complementary conformers of higher ground state energy: thiophenol in a perpendicular configuration and GBT in a planar geometry. The results show that around 2/3 of the energy shift of mode 4 are due to the gold bond and 1/3 due to the conformation. Taking into account the effect of the atom exchange alone leads to an  $\sim 16\text{ cm}^{-1}$  shift, very close to the experimental value. The  $\sim 5\text{ cm}^{-1}$  slight shift of mode 3 is mainly due to conformation. As for the IR and Raman intensities,

the effects are less clear. It appears that the Raman enhancement of modes 2 and 4 and the damping of mode 3 are mainly due to the gold atom, even if conformation also favours a decrease of the Raman activity for mode 3. The geometric factor is the cause of the decrease in the IR activity of mode 4, whereas both effects participate to increase for mode 1 and mode 2. In all cases, it appears obvious that the adsorption process must be explicitly taken into account when modelling vibrational properties of molecules adsorbed on the metal.

DFT proves very useful for the assignment of the modes and the comparison of their linear optical activities (*i.e.* IR and Raman activities). The three vibration modes appearing in Fig. 2 are therefore identified with modes 1, 2 and 4 (Fig. 4 below), respectively, their position being in full agreement with the calculated ones (Tables 1 and 5).

Considering the plane of symmetry of the GBT molecule, they are all totally symmetric (inactive mode 3 is antisymmetric). Their IR transition dipole moments have therefore two components, one dominant along the  $C_1$ – $C_4$  axis and the other perpendicular to the ring plane. The Raman tensor has four independent nonvanishing terms, building up a Raman polarizability ellipsoid with three nonvanishing principal axes. Focussing on GBT, the transition dipole of mode 1 presents a component parallel to the phenyl plane, oriented in the opposite direction with respect to those of modes 2 and 4. As for Raman polarisabilities, mode 4 is opposite to modes 1 and 2. As a consequence, DFT calculations on GBT cannot reproduce correctly the signs of the SFG activities of the three modes (Table 1). The same analysis performed on the free thiophenol molecule accounts for the correct sign alternation (Fig. 4). However, all modes also have a minor contribution perpendicular to the ring, and the Raman polarizability contributions include a total of four non-vanishing terms, which make uncertain the conclusions on the final signs of the resonant hyperpolarizabilities. In addition, as stated above, the various orientations of the molecules at the surface of the particles require caution when correlating the individual molecular properties to the averaged FG response, in particular when one considers that the actual geometry of the molecule on the surface is not necessarily exactly the perpendicular one.

As far as SFG intensities are concerned, we note that their qualitative behaviour cannot be correctly reproduced by DFT. In fact, considering an estimate of SFG activity from the product of IR and Raman activities as a first order approximation, it appears that the GBT molecule overestimates the contribution of mode 4, whereas in the free molecule mode 1 is largely underestimated (which is coherent with the dramatic changes induced by adsorption). In fact, neither the free molecule nor the gold-bonded one leads to a molecular SFG activity of mode 1 bigger than that of mode 2 in the molecular frame. Of course, orientation averaging will lead to partial cancellation of some hyperpolarizability contributions to the microscopic FG activity as a consequence of symmetry, so that the latter cannot be inferred directly from the product of IR and Raman activities. Nevertheless, considering that (1) DFT already encounters troubles to account for the IR and Raman data from the literature; (2) a calculation of the effects of orientation averaging seems out of reach as a consequence of the lack of knowledge on the actual orientation distributions of the molecules on the



**Fig. 4** Top: illustration of the vibrational activity of mode 1 ( $998.0\text{ cm}^{-1}$ ), mode 2 ( $1024.9\text{ cm}^{-1}$ ) and mode 4 ( $1075.1\text{ cm}^{-1}$ ) of the GBT system as calculated by DFT. The dominant contributions of the atomic displacements are indicated by arrows in order to display the symmetric character of these particular modes. Middle: IR transition moments (arrows) and Raman polarisabilities of GBT calculated by DFT (blue for positive, red for negative, PBE0 functional). Left panel shows the contributions in the symmetry plane, while the right panel shows the out-of-plane Raman contribution, together with the line code for the modes. Bottom: IR transition moments and Raman polarisabilities of free thiophenol (Right: in the symmetry plane. Left: perpendicular to it). The scales are common to both molecules.

nanoparticles; (3) discrepancies between experimental data and DFT simulations (*e.g.* mode 1 *vs.* mode 4) are too strong to be due only to orientation effects; (4) a careful analysis of individual components of the IR dipole moments and Raman polarizabilities in the molecular frame shows that they are roughly identically weighted for the three modes and that, even by linear combination of components, it is not possible to recover the activity ratios (for example, all Raman polarizability components of mode 2 are basically twice those of mode 1); we consider that, even with a complete description of the structure at the nanoscale, the present DFT results may not quantitatively describe the FG spectroscopy results. The reasons lie in the amount of approximations done during the calculations: choice of the exchange–correlation functionals (B3LYP and PBE0 might not be the most appropriate for the Au atom), modelling of the Au surface by only one atom, no frequency

dispersion. The fact that we did not take into account the effects of local electric fields (either from the laser beams or from the SPR) may also partially account for this result. Surprisingly, we note that good estimates of the SFG intensity ratios can be obtained by combining the IR activity of the GBT molecule to the Raman activity of the free molecule. In particular, it becomes possible to recover the leading SFG intensity of mode 1. However, at this stage, no theoretical background justifies such a methodology.

The literature confirms that an accurate calculation of the  $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  region of phenyl ring vibrations by DFT is in general not a straightforward task. This zone seems rather impervious to standard DFT analysis. Adsorption on the metal further induces strong modifications of the vibrational parameters (energy position, IR and Raman activities), at least for vibration modes impacted by the S-metal link. Such discrepancies between DFT calculations and experimental SFG data have already been pointed out in this zone in the past.<sup>7</sup> In that paper, the authors even extended their comment to the whole fingerprint mid-infrared region [ $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ]. In a general way, the few published attempts to reproduce SFG results by DFT give contrasting results: an overall agreement may sometimes be found<sup>6</sup> although accuracy remains out of reach. Again, this is probably due to the inadequacy of the exchange–correlation parts of the functionals used in the literature for such analyses (mainly B3LYP). However, contrary to the mid-infrared situation, it seems possible to account rather nicely for the high energy range [ $2000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ].<sup>7,32</sup>

To summarize, we have shown that the free molecule alone could not account for all the experimental properties of the system. Only a comparison between the calculations performed on thiophenol and GBT could elucidate most of the properties. More precisely, mode assignment and energies were successfully reached for GBT through the addition of anharmonic corrections. The free molecule leads to better relative signs of the SFG activities, whereas none accounted satisfactorily for the SFG relative amplitudes. Considering the rather high amount of work necessary to account for the essential vibrational properties of adsorbed thiophenol, coupled to the difficulty encountered to quantitatively predict SFG intensities from the single molecule, caution seems to be recommended when using DFT results as an input for SFG predictions, especially when conclusions are drawn on molecular orientation of adsorbates on a surface.

## Experimental

All chemicals were purchased from Aldrich, unless otherwise mentioned. AuNps are synthesized from 1.7 mg of gold salts ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  99.999%) dissolved in 20 ml Millipore water following the Turkevich method. The solution was then heated up until boiling point and stirred vigorously. At that point, 0.8 mL of  $8.5 \times 10^{-4}\text{ M}$  trisodium citrate ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) was quickly added at one time while heating and stirring for 30 minutes. The resulting solution turned successively from light yellow to deep gray and finally dark red after a few minutes. The corresponding UV-visible absorbance spectrum displayed the expected absorption peak at 524 nm usually for AuNps in water.<sup>3</sup> Wafers of ultrasonically cleaned n-doped silicon ( $1 \times 1\text{ cm}^2$ , Siltronix) were silanized in an absolute methanol solution.

After being grafted on such a wafer in methanol, AuNps were functionalized with a  $10^{-3}$  M thiophenol ( $C_6H_5SH$ ) solution dissolved in dichloromethane ( $CH_2Cl_2$ ). The use of two different silanes, differing by their chain length and nature (*p*-aminophenyl-trimethoxysilane (APHS),  $H_2N(C_6H_4)Si(OCH_3)_3$  or 3-amino-propyl-triethoxysilane (APTES),  $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ ), aimed at monitoring and comparing the different surface coverages by the AuNps.

SFG and DFG measurements were performed in a ppp-polarisation scheme for the SFG/DFG, visible and IR beams, respectively. The sketch of the experiments is depicted in Fig. 1. It is clear that the only change between SFG and DFG experimental setups resided in the detection angle and the measured frequency of each nonlinear signal, both related to the SFG/DFG rules of momentum and energy conservations ( $k_{SFG/DFG} = k_{vis} \pm k_{IR}$  and  $\omega_{SFG/DFG} = \omega_{vis} \pm \omega_{IR}$ ), as detailed in ref. 3. The SFG/DFG setup coupled to the CLIO Free Electron Laser (FEL) European Facility is described in detail elsewhere.<sup>14</sup> Briefly, its dedicated pulsed and intense IR laser beam ( $\sim 1$  ps,  $\sim 10 \mu J$  pulse $^{-1}$  reduced to  $2 \mu J$  pulse $^{-1}$  for SFG/DFG experiments,  $\sim 5$  cm $^{-1}$  resolution) was tuned around  $10 \mu m$  in order to probe specific vibration modes of ring deformation of thiophenol. The visible laser beam at  $523.5$  nm ( $\sim 5$  ps,  $4 \mu J$  pulse $^{-1}$ ,  $\sim 6$  cm $^{-1}$  resolution) originated from the frequency doubling of a pulsed and amplified Nd : YLF laser source at  $1047$  nm through a nonlinear BBO crystal. The laser sources had the same repetition rate for the macropulses (25 Hz) and micropulses (62.5 MHz) fixed by the CLIO FEL clock, in order to synchronize temporally the IR and visible beams at the same point of the probed samples. Under these conditions, SFG and DFG coherent nonlinear processes were always generated simultaneously, provided that spatial and temporal overlap of the input beams was achieved at the interface. The angles of incidence of the visible and IR beams were  $55^\circ$  and  $65^\circ$  with respect to the surface normal, respectively. The visible beam fixed at  $523.5$  nm was near the maximum of the SPR of the  $17 \pm 2$  nm diameter AuNps. SFG/DFG signals were recorded by photomultipliers after spatial and spectral filtering through a monochromator. Data were normalized by the SFG/DFG signal of a ZnS reference crystal to take account of all laser fluctuations and absorptions on the laser paths.

The samples surface density was analyzed with AFM (Digital Instrument, DI3100) in a tapping mode. The silicon tips used in our measurements have 130 kHz working frequency and their curvature radius at the apex is around  $10$  nm. This latter does not allow us to obtain sufficient lateral resolution to image correctly isolated nanoparticles but it allows us to identify each gold nanoparticle and give their mean diameter ( $17 \pm 2$  nm). Finally AFM allows us to determine the number of nanoparticles grafted on the APHS and APTES surface in order to deduce the AuNps surface density used in the calculations of the Fresnel factors in the SFG and DFG intensities.

## Conclusions

We have presented IR-vis SFG/DFG measurements on thiophenol-functionalized AuNps grafted on a silicon substrate through two different silanes. This is the first experimental

evidence, to the best of the authors' knowledge, of a vibrational nonlinear activity in the fingerprint spectral range observed on the surface of spherical metallic nanoparticles ( $17 \pm 2$  nm diameter). This has been made possible thanks to the sensitivity of the vibrational FG technique, based on a setup coupled to the CLIO FEL. However, the levels of FG intensities measured above make us confident that analogous measurements should be possible even using tabletop laser sources in the  $[1000\text{--}2000$  cm $^{-1}]$  range. For an extension towards lower energies, the FEL remains mandatory on such materials.

A careful analysis of experimental results shows that FG spectroscopy can actually become quantitative as a function of the surface density, as long as a proper data analysis is carried out: calibration of absolute FG intensities, validation of the fitting procedure by imposing compatibility between SFG and DFG, full account of Fresnel reflectivity effects. As a result, the essential proportionality of the nonlinear (resonant and nonresonant) susceptibilities to surface density of nanoparticles is shown. Provided that an absolute calibration is achieved and the method extended towards more commonly accessible frequency regions (*e.g.*  $2500\text{--}3500$  cm $^{-1}$ ), it becomes an interesting tool for the analysis of such composite materials, complementary to microscopy (AFM, STM) and linear optical techniques (IR, Raman). This opens the door to more routine analysis of the surface chemistry of nanoparticles using nonlinear optical spectroscopies. In addition, derived methods which lower the detection threshold, like heterodyne SFG or doubly resonant SFG,<sup>33</sup> should prove helpful for that purpose.

In the investigated samples, we have shown that grafting gold nanoparticles on silicon with APHS is more efficient than with APTES, with an increase of the surface density by around 40%, confirming results of ref. 2. Apart from this parameter, which impacts the absolute FG intensities, both grafting silanes lead to very similar structures at the molecular and nanoscopic scale, since the SFG activities of the molecular vibrations and gold nanoparticles share the same properties.

We intend to continue this systematic work of understanding the optical and chemical properties of complex materials based on metallic nanoparticles. There are still further steps to undertake, concerning an accurate description of the interplay between the surface plasmon of the particles and the molecular vibrations mediated by nonlinear optical spectroscopies (SFG/DFG). Improving theoretical and computational methodology is mandatory to bridge the gap between molecular properties deduced from DFT calculations and a description at the nanoscale of the orientation distribution of molecules at the surface of the particles. In the future, applications including more complex molecular systems adsorbed on AuNps and related, for instance, to heterogeneous catalysis and biosensors could be accurately described at the nanoscale with SFG/DFG spectroscopy. In fact, we believe that the experimental and theoretical procedures developed in this work could be used to systematically monitor the surface chemical properties of such nanomaterials, whatever their sizes, shapes or organization on a given substrate.

## Acknowledgements

The authors acknowledge C. Six, A. Gayral, J.-P. Berthet and J.-M. Ortega for their scientific and technical support for the

SFG optical setup and the CLIO Free Electron Laser; P. Archirel for his help in DFT calculations. The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement no. 226716.

## Notes and references

- 1 T. Kawai, D. J. Neivandt and P. B. Davies, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12301; C. Humbert, B. Busson, J.-P. Abid, C. Six, H. H. Girault and A. Tadjeddine, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 3101; C. Weeraman, A. K. Yatawara, A. N. Bordenyuk and A. V. Benderskii, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14244; A. N. Bordenyuk, C. Weeraman, A. Yatawara, H. D. Jayatilake, I. Stiofkin, Y. Liu and A. V. Benderskii, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 8925.
- 2 G. Tourillon, L. Dreesen, C. Volcke, Y. Sartenaer, P. A. Thiry and A. Peremans, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 41530.
- 3 O. Pluchery, C. Humbert, E. Lacaze and B. Busson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 7729.
- 4 B. Busson and A. Tadjeddine, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 11813.
- 5 A. A. Mani, Z. D. Schultz, Y. Caudano, B. Champagne, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Gewirth, J. O. White, P. A. Thiry and A. Peremans, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16135.
- 6 J. Guthmuller, F. Cecchet, D. Lis, Y. Caudano, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans and B. Champagne, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 2132; F. Cecchet, D. Lis, J. Guthmuller, B. Champagne, G. Fonder, Z. Mekhalif, Y. Caudano, A. A. Mani, P. A. Thiry and A. Peremans, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 4106; F. Cecchet, D. Lis, J. Guthmuller, B. Champagne, Y. Caudano, C. Silien, A. A. Mani, P. A. Thiry and A. Peremans, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 607; D. Lis, J. Guthmuller, B. Champagne, C. Humbert, B. Busson, A. Tadjeddine, A. Peremans and F. Cecchet, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **489**, 12.
- 7 L. J. Richter, C. S. C. Yang, P. T. Wilson, C. A. Hacker, R. D. van Zee, J. J. Stapleton, D. L. Allara, Y. Yao and J. M. Tour, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 12547.
- 8 A. Peremans, Y. Caudano, P. A. Thiry, P. Dumas, W. Q. Zheng, A. Le Rille and A. Tadjeddine, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 2999; G. A. Somorjai and G. Rupprechter, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 1623; T. Dellwig, G. Rupprechter, H. Unterhalt and H. J. Freund, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 776; F. Vidal, B. Busson, A. Tadjeddine and A. Peremans, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 12492; F. Vidal, B. Busson and A. Tadjeddine, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **403**, 324; B. Bozzini, B. Busson, G. P. de Gaudenzi, C. Mele and A. Tadjeddine, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, **12**, 303.
- 9 S. Ye, K. T. Nguyen, S. V. Le Clair and Z. Chen, *J. Struct. Biol.*, 2009, **168**, 61.
- 10 W. T. Liu and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 016101.
- 11 A. Traverse, C. Humbert, C. Six, A. Gayral and B. Busson, *Europhys. Lett.*, 2008, **83**, 64004.
- 12 R. Braun, B. D. Casson, C. D. Bain, E. W. M. van der Ham, Q. H. F. Vreken, E. R. Eliel, A. M. Briggs and P. B. Davies, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 4634.
- 13 B. Bozzini, L. D'Urzo, C. Mele, B. Busson and A. Tadjeddine, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 11791.
- 14 C. Humbert, B. Busson, C. Six, A. Gayral, M. Gruselle, F. Villain and A. Tadjeddine, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **621**, 314.
- 15 A. Le Rille and A. Tadjeddine, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **467**, 238; A. G. Lambert, P. B. Davies and D. J. Neivandt, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2005, **40**, 103.
- 16 X. Zhuang, P. B. Miranda, D. Kim and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1999, **59**, 12632.
- 17 S. H. Lin and A. A. Villaes, *Phys. Rev. A*, 1994, **50**, 5134.
- 18 B. Busson and A. Tadjeddine, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 21895.
- 19 E. D. Palik, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic, New York, 1985.
- 20 D. E. Aspnes, J. B. Theeten and F. Hottier, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1979, **20**, 3292.
- 21 P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru and M. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 164705.
- 22 X. Chen, J. Wang, A. P. Boughton, C. B. Kristalyn and Z. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1420.
- 23 Coblenz Society, Inc., "Evaluated Infrared Reference Spectra" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, ed. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
- 24 D. W. Scott, J. P. McCullough, W. N. Hubbard, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, F. R. Frow and G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5463.
- 25 H. Joo, M. S. Kim and K. Kim, *J. Raman Spectrosc.*, 1987, **18**, 57.
- 26 K. T. Carron and L. G. Hurley, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 9979.
- 27 M. A. Bryant, S. L. Joa and J. E. Pemberton, *Langmuir*, 1992, **8**, 753.
- 28 H. Nakatsuji, H. Morita, H. Nakai, Y. Murata and K. Fukutani, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 714.
- 29 M. Tadjeddine and J. P. Flament, *Chem. Phys.*, 1999, **240**, 39.
- 30 M. Tadjeddine and J. P. Flament, *Chem. Phys.*, 2001, **265**, 27; O. Pluchery, M. Tadjeddine, J. P. Flament and A. Tadjeddine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 3343; G. L. Beltramo, T. E. Shubina, S. J. Mitchell and M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **563**, 111.
- 31 V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 014108.
- 32 M. Buck, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 18.
- 33 I. V. Stiofkin, H. D. Jayatilake, A. N. Bordenyuk and A. V. Benderskii, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2271; M. B. Raschke, M. Hayashi, S. H. Lin and Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **359**, 367; L. Dreesen, C. Humbert, Y. Sartenaer, Y. Caudano, C. Volcke, A. A. Mani, A. Peremans and P. A. Thiry, *Langmuir*, 2004, **20**, 7201; B. Bozzini, L. D'Urzo, C. Mele, B. Busson, C. Humbert and A. Tadjeddine, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 11791; T. Miyamae, Y. Miyata and H. Kataura, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 15314.



## Annexe F

### Article 5 : Une première expérimentale

# Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy of an Extramolecular Chemical Bond

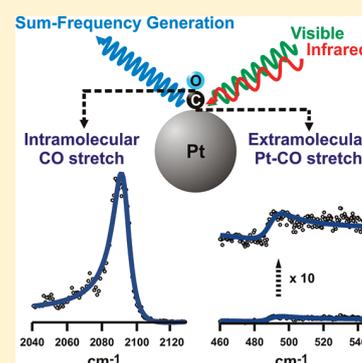
C. Humbert, A. Tadjeddine, and B. Busson\*

Univ Paris-Sud, Laboratoire de Chimie Physique, CNRS, Bâtiment 201 Porte 2, 91405 Orsay, France

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** Infrared–visible sum-frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy is applied to evidence the extramolecular Pt–C chemical bond and deduce an experimental value of its Raman activity at the CO/Pt(110) interface. This measurement, performed on a flat metal surface, without surface roughening, does not involve any enhancement of the electromagnetic fields. We evidence that the experimental Raman polarizability of the extramolecular Pt–C stretching vibration mode is around 1.49 times smaller than that of the intramolecular CO stretching vibration mode. Furthermore, SFG data show that the infrared dynamic dipole moments differ in sign for the two vibrational modes, as suggested by density functional theory (DFT) calculations. The weak SFG intensity experimentally measured from the Pt–C chemical bond is accounted for by its low infrared activity. For surface chemistry, these results open the door to systematic investigation of extramolecular vibrational activity at the submonolayer level.

**SECTION:** Surfaces, Interfaces, Catalysis



Surfaces and interfaces host the molecular processes involved in heterogeneous chemistry, for example in interfacial electrochemistry, heterogeneous catalysis, and nanochemistry.<sup>1</sup> Vibrational spectroscopies are straightforward nondestructive analysis tools of in situ chemistry at interfaces. In the case of monolayers or less, they suffer from their low selectivity to discriminate between “bulk” and “surface-adsorbed” molecules, excepting polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy (PM-IRRAS).<sup>2</sup> When applied to metals and other high refractive index materials, Raman spectroscopy additionally suffers from its usual geometry of investigation, relying much on information limited to components of the electric field parallel to the metal surface. While Raman data on flat metal surfaces have been recorded with specific high-yield molecules,<sup>3</sup> the most widespread way to extract such data is to perform surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) on a roughened or nanostructured surface. Local amplification of electromagnetic fields and specific charge-transfer effects lead to a strong enhancement of the Raman response, which becomes measurable. The case of flat surfaces, either single crystals or polycrystals, remains hard to address by traditional Raman methods, even if constant increase in their sensitivity has been evidenced by recent advances.<sup>4</sup>

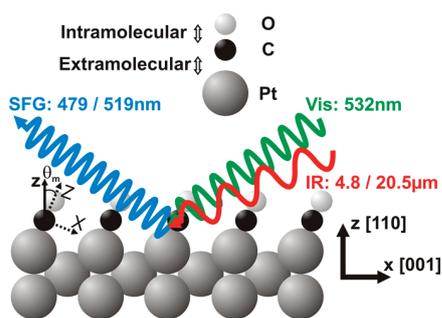
Nonlinear optics offers a solution to overcome this problem by infrared–visible sum-frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy,<sup>5</sup> a specific probe of the surface and interface physical and chemical properties, with submonolayer sensitivity. Furthermore, the SFG cross section of a vibration is proportional to the product of its infrared (IR) and Raman activities. SFG spectroscopy has therefore established its reputation as a

sensitive probe of vibrational and electronic transitions at all kinds of interfaces, from the nanoscale to the biological scale, at static or dynamic equilibrium.<sup>6,7</sup> Here, we apply this method to a very challenging system, the far-infrared extramolecular metal–adsorbate vibration in a submonolayer of carbon monoxide (CO) deposited on a Pt(110) single crystal (Figure 1) in model (but close to realistic) conditions, that is, a nitrogen environment at ambient temperature. In other words, we perform SFG spectroscopy of the Pt–CO vibration in the first step (CO adsorption) of the heterogeneous catalysis mechanism. We show that it leads to an absolute determination of Raman cross sections of extramolecular and intramolecular bond vibrations on flat surfaces, which may in turn benefit the understanding of more complex interfaces (for example, nanostructured) and help validate quantum chemistry calculations.

The Pt/CO system is the archetype of molecular adsorption in surface science, with applications to catalysis and electrochemistry. On the one hand, the low energy of extramolecular Pt–C vibration facilitates its detection by low-energy electrons.<sup>8</sup> On the other hand, the need for in situ studies favors optical spectroscopies in non-UHV (ultrahigh vacuum) environments. The metal–carbon bond has been detected on Pt(111), Pt(110), rough Pt, and Pt-shell nanoparticles by infrared reflection absorption spectroscopy<sup>8,9</sup> (IRRAS), SERS,<sup>10,11</sup> IR emission,<sup>12</sup> and thermal emission spectroscopies.<sup>13</sup> For IRRAS processes, their low cross sections limit the experimental possibilities and

**Received:** September 21, 2011

**Accepted:** October 17, 2011



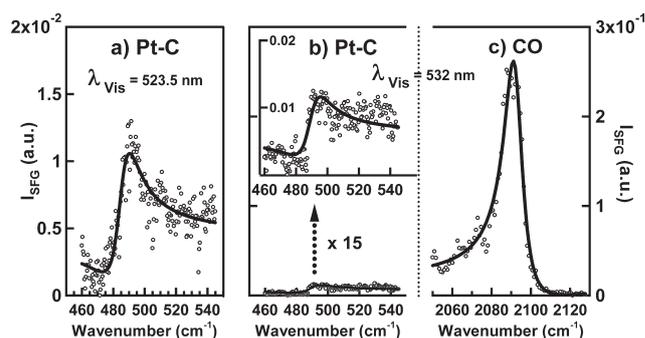
**Figure 1.** Sketch of the SFG process at CO/Pt(110)-(1 × 1) interface. The  $z$ -axis and  $x$ -axis are oriented along [110] and [001] directions of the Pt substrate, respectively. Incidence angles of the visible (green) and infrared (red) lasers are 55 and 65°, respectively. All beams travel in the  $\langle xz \rangle$  plane.  $Z$  and  $X$  are parallel and perpendicular to the CO molecular axis, respectively.  $\theta_m$  is the tilt angle of the CO molecular axis with respect to the  $z$ -direction.

often require a synchrotron source.<sup>9</sup> The reported SERS efficiency offers more comfortable working conditions,<sup>11</sup> but the technique required until recently roughened surfaces rather than single crystals.<sup>4</sup> SFG spectroscopy overcomes such limitations and allows detection of the metal–adsorbate bond on various substrates beyond any electromagnetic amplification.

Attempts to detect extramolecular bonds by SFG were unsuccessfully performed a decade ago. They planned to benefit from the availability of the high-power tunable IR source of a free-electron laser (FEL)<sup>14</sup> to overcome the weak yields of IR tabletop optical parametric oscillators (OPO) to detect extramolecular vibrations at 500  $\text{cm}^{-1}$ . The lowest-energy intramolecular mode ever probed by SFG was the C–S stretch at 420  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>15</sup> As for extramolecular vibrations, the Ag–S<sup>15</sup> and Pt–C<sup>16</sup> bonds, in thiophenol/Ag(111) and CO/Pt(111) systems respectively, could not be detected. The surface Pt–H or Si–H bonds (located at around 2000  $\text{cm}^{-1}$ ) have been probed in the past,<sup>17</sup> but they should be regarded as the substrate outermost layer rather than extramolecular bonds.

Here, we report SFG spectra of the Pt–C extramolecular (Figure 2a and b) and CO intramolecular (Figure 2c) chemical bonds in nitrogen environment for 523.5 and 532 nm visible wavelengths, respectively. In order to relate our experimental data with the SFG literature on the subject, we will focus on Figure 2b and c (532 nm incident visible wavelength). We deduce the average peak positions ( $487 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2093 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ) and damping constants ( $7.6 \pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$ ;  $5.3 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ) of the extramolecular Pt–C and intramolecular CO stretching vibration modes.

These results are consistent with the literature investigating CO on Pt(110) substrates by IR (intra, extra),<sup>9,18</sup> HREELS (high-resolution electron energy loss spectroscopy, intra, extra),<sup>19</sup> and SFG (intra) spectroscopies.<sup>20,21</sup> Their positions refer to CO molecules adsorbed on the atop sites of the Pt atoms organized in the Pt(110)-(1 × 1) relaxed orientation at ambient temperature (Figure 1).<sup>22</sup> IRRAS experiments performed with a synchrotron source<sup>9</sup> locate indeed the vibrational mode at 480  $\text{cm}^{-1}$  at full coverage with a 8  $\text{cm}^{-1}$  resolution (and at least 10  $\text{cm}^{-1}$  lower for a (1 × 2) reconstruction). The IR laser beam of the CLIO FEL<sup>14</sup> used in our SFG experiment has a better spectral resolution. The slight frequency shift (2–3%) can be explained by the non-UHV environment (nitrogen atmosphere containing 1%



**Figure 2.** Experimental SFG spectra (○) of Pt–C (a) at 523.5 nm and Pt–C (b) and CO (c) stretches at a 532 nm visible wavelength with the same SFG intensity scale. Spectra show interference between the molecular and substrate responses. The inset in (b) displays a 15-fold magnified intensity scale, evidencing the derivative shape of the Pt–C vibration, inverted with respect to the CO one in (c). Lines are fits to the data (see Supporting Information).

CO molecules; see Supporting Information). From the Raman side, only SERS experiments, depending on the Pt surface roughness, have been performed ( $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ ),<sup>10</sup> precluding direct experimental comparison of IR and Raman data on the same single crystals.

The SFG prominent feature is the access to the IR and Raman activities of both vibrational modes on the same flat surface, which is not possible with other optical and electronic spectroscopic tools. We use hereafter a value of the IR activity ratio deduced from IR absorption data to estimate their Raman relative intensities. With  $(\text{Abs}_{\text{S}_z}^{\text{IR}})_{\text{int.}} \propto (\partial\mu_z/\partial Q_{\text{vib}})^2$ ,  $(I_{\text{Stokes}}^{\text{Raman}})_{\text{int.}} \propto (\omega_{\text{Stokes}})^3 (\partial\alpha_{zz}/\partial Q_{\text{vib}})^2 (\hbar/2\omega_{\text{vib}})$ ,  $(\mu_z^{\text{vib}})^2 = (\hbar/2\omega_{\text{vib}}) (\partial\mu_z/\partial Q_{\text{vib}})^2$ , and  $(\alpha_{zz}^{\text{vib}})^2 = (\hbar/2\omega_{\text{vib}}) (\partial\alpha_{zz}/\partial Q_{\text{vib}})^2$ , where  $Q_{\text{vib}}$ ,  $\mu$ , and  $\alpha$  are the vibrational normal mode coordinate, molecular dipole moment, and molecular polarizability, respectively, and  $z$  is the normal to the surface, we eventually calculate the  $\mu_z^{\text{Pt-C}}/\mu_z^{\text{CO}}$  IR dipole moment and  $\alpha_{zz}^{\text{Pt-C}}/\alpha_{zz}^{\text{CO}}$  Raman polarizability ratios given in Table 1. The complete derivation procedure, which takes account of laser spot sizes and time structures, Fresnel reflectivity, and hyperpolarizability tensor decomposition, will be detailed in a forthcoming publication.

No available IR absorption data enable a direct comparison of the IR cross sections of Pt–C over CO stretches on Pt(110). Values for relative IR intensities on a Pt(111) surface in the literature vary with the coverage and the reference.<sup>8,16,23</sup> We take an average value of  $2.76 \times 10^{-2}$  for the experimental Pt–C/CO IR absorption ratio,<sup>23</sup> compatible with a low coverage as in our experiment. Using this input value, we find  $\alpha_{zz}^{\text{Pt-C}}$  around 1.49 times smaller than  $\alpha_{zz}^{\text{CO}}$ , implying a factor of 0.63 for the relative experimental Pt–C/CO Raman scattering intensity in a typical configuration (excitation wavelength of 632.8 nm). This estimation is compatible with the experimental values measured on a rough Pt/CO system by SERS in an electrochemical environment, leading to experimental Pt–C/CO Raman intensity ratios between 0.60 and 2.80 (hence,  $\alpha_{zz}^{\text{Pt-C}}/\alpha_{zz}^{\text{CO}}$  between 0.66 and 1.42), depending on the electrochemical potential and surface preparation.<sup>10,11,24</sup> On the contrary, neither experimental method (i.e., SFG, SERS, or IR) fully matches the values of the dynamic infrared dipole moment and Raman polarizability ratios of the extramolecular and intramolecular vibrations calculated by density functional theory (DFT), probably because of its

**Table 1. Infrared and Raman Activity Ratios of Pt–C over CO Stretching Vibrational Modes from Optical Vibrational Spectroscopy (IR, Raman, SFG) and DFT Calculations<sup>a</sup>**

technique	infrared activity		Raman activity	
	$[(\text{Abs}_z^{\text{IR}})^{\text{Pt-C}}]/[(\text{Abs}_z^{\text{IR}})^{\text{CO}}]$	$\mu_z^{\text{Pt-C}}/\mu_z^{\text{CO}}$	$[(I_{\text{Stokes}}^{\text{Raman}})^{\text{Pt-C}}]/[(I_{\text{Stokes}}^{\text{Raman}})^{\text{CO}}]$	$\alpha_{zz}^{\text{Pt-C}}/\alpha_{zz}^{\text{CO}}$
IRRAS	$[2.76 \times 10^{-2} - 3.37 \times 10^{-2}]$	$[0.34 - 0.38]$		
SERS			$[0.60 - 2.80]$	$[0.66 - 1.42]$
SFG	$2.76 \times 10^{-2b}$	$0.34^b$	0.63	0.67
DFT	$1.87 \times 10^{-2}$	0.28	4.49	1.80

<sup>a</sup>Quantities labeled “int.” are integrated over the infrared wavenumber.  $\text{Abs}_z^{\text{IR}}$  and  $I^{\text{Raman}}$  represent the infrared absorption and Raman scattering intensity (see text for definitions). <sup>b</sup>Values taken from ref 23.

limitations (Pt cluster size, available functionals, and basis sets) as well as the lack of information on the reduced masses of the vibrational modes.<sup>25</sup> Eventually, the weak SFG signal of the Pt–C stretch results from its weak IR activity but in no case from its Raman properties, similar to those of the CO stretch.

SFG data analysis gives access to a specific parameter, the relative signs of the amplitudes of both vibrational modes, provided that a resonant vibrational signal interferes with a nonresonant background from the substrate. The phase shift between adsorbate and substrate contributions accounts for the interference pattern (hence, the apparent width) in the vibrational fingerprint of the interface. In our case, this parameter converges to 0 during data fitting, which is consistent with the absence of interband contribution in the platinum response in the probed ranges.<sup>26</sup> With this result, the inverted derivative shapes of the spectra in Figure 2a and b with respect to that in Figure 2c imply opposite signs for the SFG oscillator strengths of Pt–C and CO vibrational modes to match these profiles. It means that SFG spectroscopy gives the additional information that either their IR or Raman contributions have dominant components of opposite signs along the *z*-direction normal to the surface. This result is in accordance with the cluster DFT calculations for this system,<sup>25</sup> suggesting that the polarizability keeps a constant sign whereas the dynamic dipole moment changes sign between both vibrations. SFG spectroscopy allows confirmation of such theoretical predictions, whereas IR absorption alone cannot.

Breaking the frontier of extramolecular bond spectroscopy by nonlinear optics offers promising prospects for in situ surface science and its applications such as electrochemistry and catalysis in the gas phase. The adsorbate–substrate bond, as the most directly involved in the adsorption process, is a first-choice vibrational signature when compared to the indirect information extracted from intramolecular modes. Literature also shows that Pt–C is more sensitive to adsorption sites and geometries than the CO stretch while being less disturbed by dipole–dipole coupling.<sup>11</sup> Furthermore, experimental measurements of absolute Raman activities, without an experimental enhancement factor (surface roughening, SERS effect), should serve as benchmarks for the consistency of theoretical predictions of vibrational activities on metal crystals and clusters by quantum chemistry (e.g., DFT, post-Hartree–Fock methods), helping at improving, in particular, the basis set accuracy for metals in vibrational applications at various levels of theory. The versatility of SFG optical spectroscopy will pave the way to applications related to harder problems, among which we point out the electrochemical environment on one side and the far-infrared studies of

metal–sulfur bonds, of great interest for the design of thin films, sensors, and transducers, on the other side. In addition, it opens the door to time-resolved studies of extramolecular bond monitoring at the picosecond scale.

## EXPERIMENTAL METHODS

In order to investigate the extramolecular low-energy range, a two-color SFG (2C-SFG) setup<sup>27</sup> is built around the CLIO FEL European facility.<sup>14</sup> A picosecond Nd:YVO<sub>4</sub> oscillator pumps two OPOs, tunable in the 1250–4000 cm<sup>-1</sup> IR and 420–700 nm visible spectral ranges, respectively. Constituting the key originality of the setup, the CLIO FEL may substitute within 1 min for the IR OPO and, as it is tunable from 50 to 1600 cm<sup>-1</sup>, allows performance of SFG spectroscopy over the whole IR spectral range on a single sample. As the strong CO and weak Pt–C SFG signals are both recorded on a single interface in the same conditions (sample environment, visible beam, and detection line), our experimental setup allows quantitative comparison of their SFG intensities. Finally, it makes it possible to check that no CO desorption was induced by the lasers as it might be a cause for the underestimation of the Pt–C signal.<sup>16</sup>

## ASSOCIATED CONTENT

**S Supporting Information.** Experimental procedures including SFG principles and the data fitting procedure and description of the SFG setup coupled to the FEL and CO/Pt(110) sample preparation. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [bertrand.busson@u-psud.fr](mailto:bertrand.busson@u-psud.fr). Phone: +33169153275.

## ACKNOWLEDGMENT

Research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under Grant Agreement 226716. The authors acknowledge the BQR financial support of the Université Paris-Sud. The authors also acknowledge O. Pluchery (Institut des Nanosciences de Paris), J.-M. Krafft, and L. Delannoy (Laboratoire de Réactivité des Surfaces, Paris) for the design and processing of the catalytic cell; C. Six and A. Gayral (CLIO experiment staff) for assistance on the SFG setup; J. M. Ortega, J. P. Berthet, and the CLIO FEL team; R. Prazeres for help in the calculations of laser beam properties; and F. Glotin for fruitful discussions.

## REFERENCES

- (1) Kveskin, S. J.; Rioux, R. M.; Habas, S. E.; Komvopoulos, K.; Yang, P.; Somorjai, G. A. Carbon Monoxide Adsorption and Oxidation on Monolayers Films on Cubic Platinum Nanoparticles Investigated by Infrared-Visible Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15920–15925.
- (2) Golden, W. G.; Dunn, D. S.; Overend, J. A Method for Measuring Infrared Reflection-Absorption Spectra of Molecules Adsorbed on Low-Area Surfaces at Monolayer and Submonolayer Concentrations. *J. Catal.* **1981**, *71*, 395–404.
- (3) Bryant, M. A.; Joa, S. L.; Pemberton, J. E. Raman Scattering from Monolayer Films of Thiophenol and 4-Mercaptopyrindine at Platinum Surfaces. *Langmuir* **1992**, *8*, 753–756.
- (4) Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; et al. Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nature* **2010**, *464*, 392–395.
- (5) Shen, Y. R. Surface Properties Probed by Second-Harmonic and Sum-Frequency Generation. *Nature* **1989**, *337*, 519–525.
- (6) Vidal, F.; Tadjeddine, A. Sum-Frequency Generation Spectroscopy at Interfaces. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1095–1127.
- (7) Arnolds, H.; Bonn, M. Ultrafast Surface Vibrational Dynamics. *Surf. Sci. Rep.* **2010**, *65*, 45–66.
- (8) Hoge, D.; Tüshaus, M.; Schweizer, E.; Bradshaw, A. M. The Metal–Carbon Stretch in the Vibrational Spectrum of CO Adsorbed on Pt{111}. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *151*, 230–235.
- (9) Baily, C. J.; Surman, M.; Russell, A. E. Investigation of the CO Induced Lifting of the (1 × 2) Reconstruction on Pt{110} using Synchrotron Far-Infrared RAIRS. *Surf. Sci.* **2003**, *523*, 111–117.
- (10) Zou, S.; Weaver, M. J. Potential-Dependent Metal–Adsorbate Stretching Frequencies for Carbon Monoxide on Transition-Metal Electrodes: Chemical Bonding versus Electrostatic Field Effects. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4237–4242.
- (11) Zhang, P.; Chen, Y. X.; Cai, J.; Liang, S. Z.; Li, J. F.; Wang, A.; Ren, B.; Tian, Z. Q. An Electrochemical In Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Study of Carbon Monoxide Chemisorption at a Gold Core–Platinum Shell Nanoparticle Electrode with a Flow Cell. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17518–17526.
- (12) Tobin, R. C.; Richards, P. L. An Infrared Emission Study of the Molecule–Substrate Mode of CO on Pt(111). *Surf. Sci.* **1987**, *179*, 387–403.
- (13) Scholes, F. H.; Locatelli, A.; Kleine, H.; Ostanin, V. P.; King, D. A. Low Frequency Infrared Emission Spectroscopy of Molecules at Single Crystal Surfaces. *Surf. Sci.* **2002**, *502–503*, 249–253.
- (14) Ortega, J. M.; Glotin, F.; Prazeres, R. Extension in Far-Infrared of the CLIO Free Electron Laser. *Infrared Phys. Technol.* **2006**, *49*, 133–138.
- (15) Braun, R.; Casson, B. D.; Bain, C. D.; van der Ham, E. W. H.; Vrehen, Q. H. F.; Eliel, E. R.; Briggs, A. M.; Davies, P. B. Sum-Frequency Generation from Thiophenol on Silver in the Mid and Far-IR. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4634–4640.
- (16) Williams, C. T.; Yang, Y.; Bain, C. D. Prospects for Detecting Metal–Adsorbate Vibrations by Sum-Frequency Spectroscopy. *Catal. Lett.* **1991**, *61*, 7–13.
- (17) Peremans, A.; Tadjeddine, A. Vibrational Spectroscopy of Electrochemically Deposited Hydrogen on Platinum. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 3010–3013.
- (18) Sharma, R. K.; Brown, W. A.; King, D. The Adsorption of CO on Pt{110} over the Temperature Range from 90 to 300 K Studied by RAIRS. *Surf. Sci.* **1998**, *414*, 68–76.
- (19) Bare, S. R.; Hofmann, P.; King, D. Vibrational Studies of the Surface Phases of CO on Pt{110} at 300 K. *Surf. Sci.* **1984**, *144*, 347–369.
- (20) Klünker, C.; Balden, M.; Lehwald, S.; Daum, W. CO Stretching Vibrations on Pt(111) and Pt(110) Studied by Sum-Frequency Generation. *Surf. Sci.* **1996**, *360*, 104–111.
- (21) Behrens, R. L.; Lagutchev, A.; Dlott, D. D.; Wieckowski, A. Broad-Band Sum Frequency Generation Study of Formic Acid Chemisorption on a Pt(100) Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *649*, 32–36.
- (22) Nowicki, M.; Emundts, A.; Pirug, G.; Bonzel, H. P. CO Adsorption on Pt(110) Investigated by X-ray Photoelectron Diffraction. *Surf. Sci.* **2001**, *478*, 180–192.
- (23) Malik, I. J.; Trenary, M. Infrared Reflection–Absorption Study of the Adsorbate–Substrate Stretch of CO on Pt(111). *Surf. Sci.* **1989**, *214*, L237–L245.
- (24) Ren, B.; Li, X. Q.; She, C. X.; Wu, D. Y.; Tian, Z. Q. Surface Raman Spectroscopy as a Versatile Technique to Study Methanol Oxidation on Rough Pt Electrodes. *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 193–205.
- (25) Park, S.; Wasileski, S. A.; Weaver, M. J. Some Interpretations of Surface Vibrational Spectroscopy Pertinent to Fuel-Cell Electrocatalysis. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3611–3620.
- (26) Le Rille, A.; Tadjeddine, A. In Situ Visible–Infrared Sum and Difference Frequency Generation at the Electrochemical Interface. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 238–248.
- (27) Humbert, C.; Busson, B.; Six, C.; Gayral, A.; Gruselle, M.; Villain, F.; Tadjeddine, A. Sum-Frequency Generation as a Vibrational and Electronic Probe of the Electrochemical Interface and Thin Films. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *621*, 314–321.



# Bibliographie

- [1] C. HUMBERT, M. BUCK, A. CALDERONE, J.-P. VIGNERON, V. MEUNIER, B. CHAMPAGNE, Wan-Quan ZHENG, A. TADJEDDINE, P. A. THIRY et A. PEREMANS : In situ monitoring of the self-assembly of p-nitroanilino terminated thiol on gold : a study by IR-Vis sum-frequency generation spectroscopy. *Physica Status Solidi (a)*, 175(1):129–136, 1999.
- [2] A. TADJEDDINE, O. PLUCHERY, A. Le RILLE, C. HUMBERT, M. BUCK, A. PEREMANS et W.Q. ZHENG : What can we learn from the non-linear optical investigation of the liquid|solid interface ? *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 473(1-2):25–33, 1999.
- [3] P. A. FRANKEN, A. E. HILL, C. W. PETERS et G. WEINREICH : Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7:118–119, Aug 1961.
- [4] T. MAIMAN : Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187:493–494, 1961.
- [5] J.M. CHEN, J.R. BOWER, C.S. WANG et C.H. LEE : Optical second-harmonic generation from submonolayer Na-covered Ge surfaces. *Optics Communications*, 9(2):132 – 134, 1973.
- [6] Nicolaas BLOEMBERGEN : Nonlinear optics and spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 54:685–695, Jul 1982.
- [7] Nicolaas BLOEMBERGEN : *Nonlinear optics*. World Scientific Publishing, 1996. 4th edition.
- [8] P. GUYOT-SIONNEST, J. H. HUNT et Y. R. SHEN : Sum-frequency vibrational spectroscopy of a Langmuir film : Study of molecular orientation of a two-dimensional system. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1597–1600, Oct 1987.
- [9] Heike ARNOLDS et Mischa BONN : Ultrafast surface vibrational dynamics. *Surface Science Reports*, 65(2):45 – 66, 2010.
- [10] Franck VIDAL : *Etude de l'adsorption de CO et de l'électro-oxydation du méthanol sur monocristaux de platine par spectroscopie SFG*. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 2003.
- [11] Y. CAUDANO, C. SILIEN, C. HUMBERT, L. DREESEN, A.A. MANI, A. PEREMANS et P.A. THIRY : Electron-phonon couplings at C<sub>60</sub> interfaces : a case study by two-color, infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 129(2-3):139 – 147, 2003. Proceedings of the {WBW22} Workshop, dedicated to Prof. A.A. Lucas on his retirement.
- [12] C. HUMBERT, Y. CAUDANO, L. DREESEN, Y. SARTENAER, A.A. MANI, C. SILIEN, J.-J. LEMAIRE, P.A. THIRY et A. PEREMANS : Self-assembled organic and fullerene monolayers characterisation by two-colour SFG spectroscopy : a pathway to meet doubly resonant SFG process. *Applied Surface Science*, 237(1-4):463 – 469, 2004.

- Proceedings of the Seventh International Symposium on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures.
- [13] P. A. FRANKEN et J. F. WARD : Optical harmonics and nonlinear phenomena. *Rev. Mod. Phys.*, 35:23–39, Jan 1963.
- [14] J. F. WARD : Calculation of nonlinear optical susceptibilities using diagrammatic perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 37:1–18, Jan 1965.
- [15] Chiaki HIROSE, Naotoshi AKAMATSU et Kazunari DOMEN : Formulas for the analysis of the surface SFG spectrum and transformation coefficients of cartesian SFG tensor components. *Appl. Spectrosc.*, 46(6):1051–1072, Jun 1992.
- [16] L DREESEN, C HUMBERT, P HOLLANDER, A.A MANI, K ATAKA, P.A THIRY et A PEREMANS : Study of the water/poly(ethylene glycol) interface by IR-Visible sum-frequency generation spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 333(5):327 – 331, 2001.
- [17] Robert W. BOYD : *Nonlinear optics*. Academic Press, Elsevier, 2003. 2nd edition.
- [18] C. HUMBERT et B. BUSSON : Chapter 10 - Sum-frequency generation spectroscopy of biointerfaces. In C.M. Pradier Y.J. CHABAL, éditeur : *Biointerface Characterization by Advanced IR Spectroscopy*, pages 279 – 321. Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [19] Christophe HUMBERT : *Développement d'une nouvelle spectroscopie optique nonlinéaire utilisant la génération de fréquence-somme doublement résonnante. Application à l'étude des couplages vibrationnels et électroniques aux interfaces films minces métaux*. Thèse de doctorat, Université de Namur, 2003.
- [20] A. A. MANI, L. DREESEN, Ph. HOLLANDER, C. HUMBERT, Y. CAUDANO, P. A. THIRY et A. PEREMANS : Pumping picosecond optical parametric oscillators by a pulsed NdYAG laser mode locked using a nonlinear mirror. *Applied Physics Letters*, 79(13):1945–1947, 2001.
- [21] A.A. MANI, L. DREESEN, C. HUMBERT, P. HOLLANDER, Y. CAUDANO, P.A. THIRY et A. PEREMANS : Development of a two-color picosecond optical parametric oscillator, pumped by a NdYAG laser mode locked using a nonlinear mirror, for doubly-resonant sum frequency generation spectroscopy. *Surface Science*, 502-503(0):261 – 267, 2002.
- [22] Bahaa E. A. SALEH et Malvin Carl TEICH : *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons, Inc., 2007. 2nd edition.
- [23] Y. R. SHEN : *The principles of nonlinear optics*. John Wiley & Sons, Inc., 1984. 1st edition.
- [24] C. HUMBERT, L. DREESEN, A.A. MANI, Y. CAUDANO, J.-J. LEMAIRE, P.A THIRY et A PEREMANS : IR-Visible sum-frequency vibrational spectroscopy of biphenyl-3 methylene thiol monolayer on gold and silver : effect of the visible wavelength on the SFG spectrum. *Surface Science*, 502-503(0):203 – 207, 2002.
- [25] L. DREESEN, C. HUMBERT, M. CELEBI, J.J. LEMAIRE, A.A. MANI, P.A. THIRY et A. PEREMANS : Influence of the metal electronic properties on the sum-frequency generation spectra of dodecanethiol self-assembled monolayers on Pt(111), Ag(111) and Au(111) single crystals. *Applied Physics B*, 74(7-8):621–625, 2002.
- [26] X. ZHUANG, P. B. MIRANDA, D. KIM et Y. R. SHEN : Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics. *Phys. Rev. B*, 59:12632–12640, May 1999.

- [27] Alain LERILLE : *Spectroscopie nonlinéaire de l'interface électrochimique par génération des fréquences somme et différence*. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 1997.
- [28] Olivier PLUCHERY : *Etude par spectroscopie nonlinéaire SFG et DFG de l'adsorption de la 4-cyanopyridine sur des électrodes d'or*. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 2000.
- [29] C. HUMBERT, L. DREESEN, S. NIHONYANAGI, T. MASUDA, T. KONDO, A.A. MANI, K. UOSAKI, P.A. THIRY et A. PEREMANS : Probing a molecular electronic transition by two-colour sum-frequency generation spectroscopy. *Applied Surface Science*, 212-213(0):797 – 803, 2003. 11th International Conference on Solid Films and Surfaces.
- [30] C. HUMBERT, C. VOLCKE, Y. SARTENAER, A. PEREMANS, P.A. THIRY et L. DREESEN : Molecular conformation and electronic properties of protoporphyrin-IX self-assembled monolayers adsorbed on a Pt(111) surface. *Surface Science*, 600(18):3702 – 3709, 2006. Berlin, Germany : 4-9 September 2005 Proceedings of the 23th European Conference on Surface Science.
- [31] Christophe HUMBERT, Laurent DREESEN, Yannick SARTENAER, André PEREMANS, Paul A. THIRY et Cédric VOLCKE : On the protoporphyrin monolayers conformation. *ChemPhysChem*, 7(3):569–571, 2006.
- [32] Hiroshi IMAHORI, Taku HASOBE, Hiroko YAMADA, Yoshinobu NISHIMURA, Iwao YAMAZAKI et Shunichi FUKUZUMI : Concentration effects of porphyrin monolayers on the structure and photoelectrochemical properties of mixed self-assembled monolayers of porphyrin and alkanethiol on gold electrodes. *Langmuir*, 17(16):4925–4931, 2001.
- [33] A. PEREMANS, Y. CAUDANO, P. A. THIRY, P. DUMAS, W. Q. ZHANG, A. LE RILLE et A. TADJEDDINE : Electronic tuning of dynamical charge transfer at an interface : K doping of C<sub>60</sub>/Ag(111). *Phys. Rev. Lett.*, 78:2999–3002, Apr 1997.
- [34] L. DREESEN, C. HUMBERT, Y. SARTENAER, Y. CAUDANO, C. VOLCKE, A. A. MANI, A. PEREMANS, P. A. THIRY, S. HANIQUE et J.-M. FRÈRE : Electronic and molecular properties of an adsorbed protein monolayer probed by two-color sum-frequency generation spectroscopy. *Langmuir*, 20(17):7201–7207, 2004.
- [35] Souhir BOUJDAY : *Nano-architectures et reconnaissance moléculaire à l'interface solide/liquide*. Université Pierre et Marie Curie, 2012. Habilitation à Diriger des Recherches.
- [36] Jung Y. HUANG et Y. R. SHEN : Theory of doubly resonant infrared-visible sum-frequency and difference-frequency generation from adsorbed molecules. *Phys. Rev. A*, 49:3973–3981, May 1994.
- [37] M. HAYASHI, S. H. LIN, M. B. RASCHKE et Y. R. SHEN : A molecular theory for doubly resonant IR-UV-Vis sum-frequency generation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(10):2271–2282, 2002.
- [38] F. YANG, L. G. MOSS et G. N. Jr PHILLIPS : The molecular structure of green fluorescent protein. *Nature Biotechnology*, 14:1246–1251, 1996.
- [39] G. C. MCGONIGAL, R. H. BERNHARDT et D. J. THOMSON : Imaging alkane layers at the liquid|graphite interface with the scanning tunneling microscope. *Applied Physics Letters*, 57(1):28–30, 1990.

- [40] Cédric VOLCKE : *Etude de matériaux organiques et de biomatériaux par microscopie à effet tunnel à balayage (STM) et microscopie à force atomique (AFM)*. Thèse de doctorat, Université de Namur, 2005.
- [41] P. SAUTET, J.C. DUNPHY, D.F. OGLETREE, C. JOACHIM et M. SALMERON : Imaging a p(2x2) layer of sulfur on Re(0001) with the scanning tunneling microscope : an experimental and theoretical study of the effect of adsorption site and tip structure. *Surface Science*, 315(1-2):127–142, 1994.
- [42] Takashi ITO, Philippe BÜHLMANN et Yoshio UMEZAWA : Scanning tunneling microscopy using chemically modified tips. *Analytical Chemistry*, 70(2):255–259, 1998.
- [43] Takashi ITO, Philippe BÜHLMANN et Yoshio UMEZAWA : Polypyrrole-modified tips for functional group recognition in scanning tunneling microscopy. *Analytical Chemistry*, 71(9):1699–1705, 1999.
- [44] Takahito OHSHIRO, Takashi ITO, Philippe BÜHLMANN et Yoshio UMEZAWA : Scanning tunneling microscopy with chemically modified tips : Discrimination of porphyrin centers based on metal coordination and hydrogen bond interactions. *Analytical Chemistry*, 73(5):878–883, 2001.
- [45] T. NISHINO, P. BÜHLMANN, T. ITO et Y. UMEZAWA : Discrimination of functional groups with scanning tunnelling microscopy using chemically modified tips : recognition of ether oxygens through hydrogen bond interaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:1867–1869, 2001.
- [46] Cédric VOLCKE, Priscilla SIMONIS, Paul A THIRY, Philippe LAMBIN, Christine CULOT et Christophe HUMBERT : Highlighting functional groups in self-assembled overlayers with specific functionalized scanning tunnelling microscopy tips. *Nanotechnology*, 16(11):2596, 2005.
- [47] Cédric VOLCKE, Priscilla SIMONIS, François DURANT, Paul A. THIRY, Philippe LAMBIN, Christine CULOT et Christophe HUMBERT : Use of specific functionalised tips with STM : A new identification method of ester groups and their molecular structure in self-assembled overlayers. *Chemistry—A European Journal*, 11(14):4185–4190, 2005.
- [48] J.T. MILLER, A.J. KROPF, Y. ZHA, J.R. REGALBUTO, L. DELANNOY, C. LOUIS, E. BUS et J.A. van BOKHOVEN : The effect of gold particle size on AuAu bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. *Journal of Catalysis*, 240(2):222 – 234, 2006.
- [49] Anne-Laure MOREL, Souhir BOUJDAY, Christophe MÉTHIVIER, Jean-Marc KRAFFT et Claire-Marie PRADIER : Biosensors elaborated on gold nanoparticles, a PM-IRRAS characterisation of the IgG binding efficiency. *Talanta*, 85(1):35–42, 2011.
- [50] Ellen E. CONNOR, Judith MWAMUKA, Anand GOLE, Catherine J. MURPHY et Michael D. WYATT : Gold nanoparticles are taken up by human cells but do not cause acute cytotoxicity. *Small*, 1(3):325–327, 2005.
- [51] Jean-Pierre ABID : *Laser induced synthesis and nonlinear optical properties of metal nanoparticles*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- [52] T. DELLWIG, G. RUPPRECHTER, H. UNTERHALT et H.-J. FREUND : Bridging the pressure and materials gaps : High pressure sum frequency generation study on supported Pd nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 85:776–779, Jul 2000.

- [53] Günther RUPPRECHTER et Hans-Joachim FREUND : Adsorbate-induced restructuring and pressure-dependent adsorption on metal nanoparticles studied by electron microscopy and sum frequency generation spectroscopy. *Topics in Catalysis*, 14(1-4):3–14, 2000.
- [54] Takeshi KAWAI, David J. NEIVANDT et Paul B. DAVIES : Sum frequency generation on surfactant-coated gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 122(48):12031–12032, 2000.
- [55] C. HUMBERT, B. BUSSON, J.-P. ABID, C. SIX, H.H. GIRAULT et A. TADJEDDINE : Self-assembled organic monolayers on gold nanoparticles : A study by sum-frequency generation combined with UV-Vis spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 50(15):3101 – 3110, 2005. Electrochemistry at Nanoscale Structuring, Characterization and Theories 2nd Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE).
- [56] Marie-Christine DANIEL et Didier ASTRUC : Gold nanoparticles : Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1):293–346, 2004.
- [57] John TURKEVICH, Peter Cooper STEVENSON et James HILLIER : A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.*, 11:55–75, 1951.
- [58] G. FRENS : Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nature physical science*, 241:20–22, 1973.
- [59] Grégory BARBILLON : *Etude théorique et expérimentale de nanocapteurs d'espèces biochimiques à plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes, 2007.
- [60] D. ÖSTLING, P. STAMPFLI et K. H. BENNEMANN : Theory of nonlinear properties of small metallic spheres. *Z. Phys. D*, 28:169–175, 1993.
- [61] J. NAPPA, G. REVILLOD, I. RUSSIER-ANTOINE, E. BENICHO, C. JONIN et P. F. BREVET : Electric dipole origin of the second harmonic generation of small metallic particles. *Phys. Rev. B*, 71:165407, Apr 2005.
- [62] J. BUTET, G. BACHELIER, I. RUSSIER-ANTOINE, C. JONIN, E. BENICHO et P.-F. BREVET : Interference between selected dipoles and octupoles in the optical second-harmonic generation from spherical gold nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 105:077401, Aug 2010.
- [63] Jérémy BUTET, Julien DUBOISSET, Guillaume BACHELIER, Isabelle RUSSIER-ANTOINE, Emmanuel BENICHO, Christian JONIN et Pierre-François BREVET : Optical second harmonic generation of single metallic nanoparticles embedded in a homogeneous medium. *Nano Letters*, 10(5):1717–1721, 2010.
- [64] Kenneth B. EISENTHAL : Second harmonic spectroscopy of aqueous nano- and microparticle interfaces. *Chemical Reviews*, 106(4):1462–1477, 2006.
- [65] A. DAZZI, R. PRAZERES, F. GLOTIN et J. M. ORTEGA : Local infrared microspectroscopy with subwavelength spatial resolution with an atomic force microscope tip used as a photothermal sensor. *Opt. Lett.*, 30(18):2388–2390, Sep 2005.
- [66] Philippe MAÎTRE, Sophie Le CAËR, Aude SIMON, William JONES, Joël LEMAIRE, Hélène MESTDAGH, Michel HENINGER, Gérard MAUCLAIRE, Pierre BOISSEL, Rui PRAZERES, François GLOTIN et Jean-Michel ORTEGA : Ultrasensitive spectroscopy of ionic reactive intermediates in the gas phase performed with the first coupling

- of an IR FEL with an FTICR-MS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 507(1-2):541–546, 2003. Proceedings of the 24th International Free Electron Laser Conference and the 9th Users Workshop.
- [67] C. HUMBERT, B. BUSSON, C. SIX, A. GAYRAL, M. GRUSELLE, F. VILLAIN et A. TADJEDDINE : Sum-frequency generation as a vibrational and electronic probe of the electrochemical interface and thin films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621(2):314–321, 2008. Special Issue in Honor of Professor Israel Rubinstein.
- [68] Olivier PLUCHERY, Christophe HUMBERT, Mehrnoush VALAMANESH, Emmanuelle LACAZE et Bertrand BUSSON : Enhanced detection of thiophenol adsorbed on gold nanoparticles by SFG and DFG nonlinear optical spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:7729–7737, 2009.
- [69] Andrey N. BORDENYUK, Champika WEERAMAN, Achani YATAWARA, Himali D. JAYATHILAKE, Igor STIOPKIN, Yi LIU et Alexander V. BENDERSKII : Vibrational sum frequency generation spectroscopy of dodecanethiol on metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(25):8925–8933, 2007.
- [70] C. HUMBERT, O. PLUCHERY, E. LACAZE, A. TADJEDDINE et B. BUSSON : Optical spectroscopy of functionalized gold nanoparticles assemblies as a function of the surface coverage. *Gold Bulletin*, 46(4):299–309, 2013.
- [71] P. G. ETCHEGOIN, E. C. LE RU et M. MEYER : Erratum : An analytic model for the optical properties of gold [j. chem. phys.125, 164705 (2006)]. *The Journal of Chemical Physics*, 127(18):–, 2007.
- [72] E. D. PALIK : *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, 1997.
- [73] D. E. ASPNES, J. B. THEETEN et F. HOTTIER : Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry. *Phys. Rev. B*, 20:3292–3302, Oct 1979.
- [74] Hilton B. de AGUIAR, Rudiger SCHEU, Kailash C. JENA, Alex G. F. de BEER et Sylvie ROKE : Comparison of scattering and reflection SFG : a question of phase-matching. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:6826–6832, 2012.
- [75] Sylvie ROKE et Grazia GONELLA : Nonlinear light scattering and spectroscopy of particles and droplets in liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, 63(1):353–378, 2012.
- [76] C. HUMBERT, O. PLUCHERY, E. LACAZE, A. TADJEDDINE et B. BUSSON : A multiscale description of molecular adsorption on gold nanoparticles by nonlinear optical spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:280–289, 2012.
- [77] D. W. SCOTT, J. P. MCCULLOUGH, W. N. HUBBARD, J. F. MESSERLY, I. A. HOSSENLOPP, F. R. FROW et Guy WADDINGTON : Benzenethiol : Thermodynamic properties in the solid, liquid and vapor states ; internal rotation of the thiol group. *Journal of the American Chemical Society*, 78(21):5463–5468, 1956.
- [78] Keith T. CARRON et L. Gayle HURLEY : Axial and azimuthal angle determination with surface-enhanced Raman spectroscopy : thiophenol on copper, silver, and gold metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(24):9979–9984, 1991.
- [79] Tai Ha JOO, Myung Soo KIM et Kwan KIM : Surface-enhanced Raman scattering of benzenethiol in silver sol. *Journal of Raman Spectroscopy*, 18(1):57–60, 1987.

- [80] Mark A. BRYANT, Susan L. JOA et Jeanne E. PEMBERTON : Raman scattering from monolayer films of thiophenol and 4-mercaptopyridine at platinum surfaces. *Langmuir*, 8(3):753–756, 1992.
- [81] R. BRAUN, B. D. CASSON, C. D. BAIN, E. W. M. van der HAM, Q. H. F. VREHEN, E. R. ELIEL, A. M. BRIGGS et P. B. DAVIES : Sum-frequency generation from thiophenol on silver in the mid and far-IR. *The Journal of Chemical Physics*, 110(9):4634–4640, 1999.
- [82] A. A. MANI, Z. D. SCHULTZ, Y. CAUDANO, B. CHAMPAGNE, C. HUMBERT, L. DREESSEN, A. A. GEWIRTH, J. O. WHITE, P. A. THIRY et A. PEREMANS : Orientation of thiophenol adsorbed on silver determined by nonlinear vibrational spectroscopy of the carbon skeleton. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(41):16135–16138, 2004.
- [83] Tetsassi FEUGMO, Conrard GIRESE et Vincent LIÉGEOIS : Analyzing the vibrational signatures of thiophenol adsorbed on small gold clusters by DFT calculations. *ChemPhysChem*, 14(8):1633–1645, 2013.
- [84] C. HUMBERT, A. TADJEDDINE et B. BUSSON : Sum-frequency generation vibrational spectroscopy of an extramolecular chemical bond. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(21):2770–2773, 2011.
- [85] Christopher J BAILY, Mark SURMAN et Andrea E RUSSELL : Investigation of the CO induced lifting of the (1x2) reconstruction on Pt(110) using synchrotron far-infrared RAIRS. *Surface Science*, 523(1-2):111 – 117, 2003.
- [86] R.K SHARMA, W.A BROWN et D.A KING : The adsorption of CO on Pt(110) over the temperature range from 90 to 300 K studied by RAIRS. *Surface Science*, 414(1-2):68 – 76, 1998.
- [87] Simon R. BARE, Peter HOFMANN et David A. KING : Vibrational studies of the surface phases of CO on Pt(110) at 300 K. *Surface Science*, 144(2-3):347 – 369, 1984.
- [88] M. NOWICKI, A. EMUNDT, G. PIRUG et H.P. BONZEL : CO adsorption on Pt(110) investigated by X-ray photoelectron diffraction. *Surface Science*, 478(3):180 – 192, 2001.
- [89] Sungho PARK, Sally A WASILESKI et Michael J WEAVER : Some interpretations of surface vibrational spectroscopy pertinent to fuel-cell electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 47(22-23):3611 – 3620, 2002.
- [90] Igor J. MALIK et Michael TRENARY : Infrared reflection-absorption study of the adsorbate-substrate stretch of CO on Pt(111). *Surface Science*, 214(1-2):L237–L245, 1989.
- [91] P. GUYOT-SIONNEST et A. TADJEDDINE : Spectroscopic investigations of adsorbates at the metal-electrolyte interface using sum frequency generation. *Chemical Physics Letters*, 172(5):341 – 345, 1990.
- [92] Benedetto BOZZINI, Gian Pietro De GAUDENZI, Bertrand BUSSON, Christophe HUMBERT, Catherine SIX, Audrey GAYRAL et Abderrahmane TADJEDDINE : In situ spectroelectrochemical measurements during the electro-oxidation of ethanol on WC-supported Pt-black, based on sum-frequency generation spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 195(13):4119 – 4123, 2010.

- [93] Benedetto BOZZINI, Majid Kazemian ABYANEH, Bertrand BUSSON, Gian Pietro De GAUDENZI, Luca GREGORATTI, Christophe HUMBERT, Matteo AMATI, Claudio MELE et Abderrahmane TADJEDDINE : Spectroelectrochemical study of the electro-oxidation of ethanol on WC-supported Pt - Part III : Monitoring of electrodeposited-Pt catalyst ageing by in situ fourier transform infrared spectroscopy, in situ sum frequency generation spectroscopy and ex situ photoelectron spectromicroscopy. *Journal of Power Sources*, 231(0):6–17, 2013.
- [94] Benedetto BOZZINI, Andreas BUND, Bertrand BUSSON, Christophe HUMBERT, Adriana ISPAS, Claudio MELE et Abderrahmane TADJEDDINE : An SFG/DFG investigation of CN- adsorption at an Au electrode in 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ionic liquid. *Electrochemistry Communications*, 12(1):56 – 60, 2010.
- [95] Benedetto BOZZINI, Bertrand BUSSON, Christophe HUMBERT, Claudio MELE, Patrizio RAFFA et Abderrahmane TADJEDDINE : 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. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 661(1):20 – 24, 2011.
- [96] Benedetto BOZZINI, Bertrand BUSSON, Audrey GAYRAL, Christophe HUMBERT, Claudio MELE, Catherine SIX et Abderrahmane TADJEDDINE : In situ electrochemical SFG/DFG study of CN- and nitrile adsorption at Au from 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ionic liquid ([BMP][TFSA]) containing 4-2-[1-(2-Cyanoethyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl]diazanyl benzonitrile (CTDB) and  $K[Au(CN)_2]$ . *Molecules*, 17(7):7722–7736, 2012.
- [97] Benedetto BOZZINI, Lucia D'URZO, Claudio MELE, Bertrand BUSSON, Christophe HUMBERT et Abderrahmane TADJEDDINE : Doubly resonant sum frequency generation spectroscopy of adsorbates at an electrochemical interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(31):11791–11795, 2008.
- [98] Dan LIS, Julien GUTHMULLER, Benoît CHAMPAGNE, Christophe HUMBERT, Bertrand BUSSON, Abderrahmane TADJEDDINE, André PEREMANS et Francesca CECCHET : Selective detection of the antigenic polar heads of model lipid membranes supported on metals from their vibrational nonlinear optical response. *Chemical Physics Letters*, 489(1-3):12 – 15, 2010.
- [99] Dan LIS, Julien GUTHMULLER, Benoît CHAMPAGNE, Christophe HUMBERT, Bertrand BUSSON, André PEREMANS et Francesca CECCHET : Vibrational sum-frequency generation activity of a 2,4-dinitrophenyl phospholipid hybrid bilayer : Retrieving orientational parameters from a DFT analysis of experimental data. *ChemPhysChem*, 14(6):1227–1236, 2013.
- [100] Emilie BULARD, Ziang GUO, Wanquan ZHENG, Henri DUBOST, Marie-Pierre FONTAINE-AUPART, Marie-Noëlle BELLON-FONTAINE, Jean-Marie HERRY, Romain BRIANDET et Bernard BOURGUIGNON : Non-invasive vibrational SFG spectroscopy reveals that bacterial adhesion can alter the conformation of grafted "brush" chains on SAM. *Langmuir*, 27(8):4928–4935, 2011.
- [101] K. C. CHOU, S. WESTERBERG, Y. R. SHEN, P. N. ROSS et G. A. SOMORJAI : Probing the charge-transfer state of CO on Pt(111) by two-dimensional infrared-visible sum frequency generation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 69:153413, Apr 2004.

- [102] Laurent DREESEN, Yannick SARTENAER, Christophe HUMBERT, Alaa A. MANI, Christophe MÉTHIVIER, Claire-Marie PRADIER, Paul A. THIRY et André PEREMANS : Probing ligand-protein recognition with sum-frequency generation spectroscopy : The avidin-biotin case. *ChemPhysChem*, 5(11):1719–1725, 2004.
- [103] Yannick SARTENAER, Gérard TOURILLON, Laurent DREESEN, Dan LIS, Alaa A. MANI, Paul A. THIRY et André PEREMANS : Sum-frequency generation spectroscopy of DNA monolayers. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(9-10):2179 – 2183, 2007. Selected Papers from the Ninth World Congress On Biosensors. Toronto, Canada 10 - 12 May 2006 Alice X. J. Tang.
- [104] Gérard TOURILLON, Laurent DREESEN, Cédric VOLCKE, Yannick SARTENAER, Paul A THIRY et André PEREMANS : Total internal reflection sum-frequency generation spectroscopy and dense gold nanoparticles monolayer : a route for probing adsorbed molecules. *Nanotechnology*, 18(41):415301, 2007.
- [105] Gérard TOURILLON, Laurent DREESEN, Cédric VOLCKE, Yannick SARTENAER, Paul A. THIRY et André PEREMANS : Close-packed array of gold nanoparticles and sum frequency generation spectroscopy in total internal reflection : a platform for studying biomolecules and biosensors. *Journal of Materials Science*, 44(24):6805–6810, 2009.
- [106] J.-J. GREFFET : Chapter 4 - Introduction to surface plasmon theory. In N. Bonod S. ENOCH, éditeur : *Plasmonics : From Basics to Advanced Topics*, pages 105 – 148. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012.
- [107] C. KITTEL : *Physique de l'état solide*. Dunod, 1983. 5ème édition.
- [108] Martti KAURANEN et Anatoly V. ZAYATS : Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*, 6:737 – 748, 2012.
- [109] Stéphanie R. WALTER et Franz M. GEIGER : DNA on stage : Showcasing oligonucleotides at surfaces and interfaces with second harmonic and vibrational sum frequency generation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(1):9–15, 2010.
- [110] Philippe M. GUYOT-SIONNEST : *Optical second harmonic generation and infrared visible sum frequency generation as surface probes*. Thèse de doctorat, University of California, Berkeley, 1987.
- [111] Philip D. HOWES, Rona CHANDRAWATI et Molly M. STEVENS : Colloidal nanoparticles as advanced biological sensors. *Science*, 346(6205), 2014.
- [112] Pavel ZRAZHEVSKIY, Mark SENA et Xiaohu GAO : Designing multifunctional quantum dots for bioimaging, detection, and drug delivery. *Chem. Soc. Rev.*, 39:4326–4354, 2010.
- [113] Mathias FLÖRSHEIMER, Christof BRILLERT et Harald FUCHS : Chemical imaging of interfaces by sum frequency microscopy. *Langmuir*, 15(17):5437–5439, 1999.
- [114] D. M. P. HOFFMANN, K. KUHNKE et K. KERN : Sum-frequency generation microscope for opaque and reflecting samples. *Review of Scientific Instruments*, 73(9):3221–3226, 2002.
- [115] Xiaojun CAI, Bian HU, Ting SUN, Kevin F. KELLY et Steven BALDELLI : Sum frequency generation-compressive sensing microscope. *The Journal of Chemical Physics*, 135(19):194202(1–5), 2011.
- [116] Katherine A. CIMATU et Steven BALDELLI : Chemical microscopy of surfaces by sum frequency generation imaging. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(38): 16575–16588, 2009.

- [117] Varun RAGHUNATHAN, Yang HAN, Olaf KORTH, Nien-Hui GE et Eric Olaf POTMA : Rapid vibrational imaging with sum frequency generation microscopy. *Opt. Lett.*, 36(19):3891–3893, Oct 2011.
- [118] Yang HAN, Varun RAGHUNATHAN, Ran-ran FENG, Hiroaki MAEKAWA, Chao-Yu CHUNG, Yuan FENG, Eric O. POTMA et Nien-Hui GE : Mapping molecular orientation with phase sensitive vibrationally resonant sum-frequency generation microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(20):6149–6156, 2013.
- [119] Kathryn A. SMITH et John C. CONBOY : A simplified sum-frequency vibrational imaging setup used for imaging lipid bilayer arrays. *Analytical Chemistry*, 84(19):8122–8126, 2012.
- [120] B. HUMBERT, J. GRAUSEM, A. BURNEAU, M. SPAJER et A. TADJEDDINE : Step towards sum frequency generation spectromicroscopy at a submicronic spatial resolution. *Applied Physics Letters*, 78(1):135–137, 2001.
- [121] Richard D. SCHALLER, Justin C. JOHNSON, Kevin R. WILSON, Lynn F. LEE, Louis H. HABER et Richard J. SAYKALLY : Nonlinear chemical imaging nanomicroscopy : From second and third harmonic generation to multiplex (broad-bandwidth) sum frequency generation near-field scanning optical microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(20):5143–5154, 2002.
- [122] Achim HARTSCHUH : Tip-enhanced near-field optical microscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(43):8178–8191, 2008.