



HAL
open science

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

Humbert Christophe

► **To cite this version:**

Humbert Christophe. 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. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix (Université de Namur), 2003. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-02112159⟩

HAL Id: tel-02112159

<https://hal.science/tel-02112159v1>

Submitted on 17 May 2019

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

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



HAL Authorization



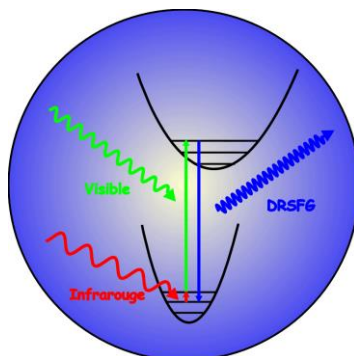
Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix

Namur

Faculté des Sciences

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Surface

**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**



Dissertation présentée par
Christophe HUMBERT
en vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

2003



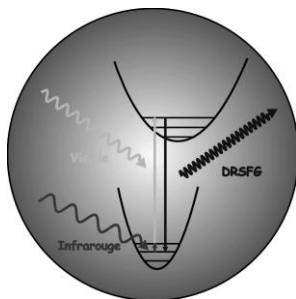
Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix

Namur

Faculté des Sciences

FUNDP
Faculté des Sciences
Département de Physique
Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Surface
Rue de Bruxelles, 61
B-5000 Namur
Tél. +32 (0)81 72 4706
Fax +32 (0)81 72 4718
E-mail : paul.thiry@fundp.ac.be
Site Web :
www.fundp.ac.be/sciences/physique/lasmos/index.html

**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**



Composition du Jury :

Dr. A. Peremans

Dr. A. Tadjeddine

Dr. B. Champagne

Prof. L. Houssiau

Prof. P.A. Thiry (Promoteur)

Dissertation présentée par
Christophe HUMBERT
en vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

Date de soutenance : 24 janvier 2003

© Presses universitaires de Namur & C. Humbert
Rempart de la Vierge, 13
B-5000 Namur (Belgique)

Toute reproduction d'un extrait quelconque de ce livre,
hors des limites restrictives prévues par la loi,
par quelque procédé que ce soit, et notamment par photocopie ou scanner,
est strictement interdite pour tous pays.

Imprimé en Belgique
ISBN : 2-87037-405-4
Dépôt légal : D / 2003 / 1881 / 17

**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
par Christophe HUMBERT**

Résumé : Cette thèse, fondée sur l'optique non linéaire, présente une spectroscopie originale pour la caractérisation des propriétés vibroniques des films minces présents aux interfaces : la spectroscopie par génération de fréquence-somme doublement résonnante ou DRSFG.

Dans la première partie, nous développons les bases théoriques nécessaires à la compréhension du concept de polarisabilité non linéaire du second ordre des matériaux dans le cadre des spectroscopies SFG (fréquence-somme) et DFG (fréquence-différence) classiques et généralisons les résultats à la DRSFG.

Dans la seconde partie, nous décrivons le dispositif laser expérimental et la ligne de détection que nous avons dû concevoir pour mettre en oeuvre cette nouvelle spectroscopie.

Dans la troisième partie, la plus importante, nous présentons différents résultats obtenus en passant par étapes progressives de la SFG classique à la DRSFG. Ainsi, en SFG, dans le cas d'une interface composée de polyéthylène glycol 400 sur CaF_2 , nous montrons qu'à l'air, les groupements terminaux OH pointent en dehors de l'interface tandis que les chaînes composant le polymère sont liées entre elles par ponts hydrogène. En présence de molécules d'eau, la conformation bien ordonnée de la surface est dégradée et de nouvelles espèces OH sont identifiées démontrant la forte interaction de l'eau avec le polymère. Pour des interfaces composées de chaînes alcanethiols sur Au(111), nous mettons en évidence la sensibilité de la SFG à la nature des groupements terminaux. Ces exemples montrent que la SFG classique est limitée à la caractérisation vibrationnelle des interfaces. Nous analysons ensuite simultanément les propriétés vibrationnelles et électroniques de plusieurs interfaces par DRSFG. Nous démontrons la présence des *transitions interbandes métalliques s-d* dans des monocouches de biphenyl et de dodécane-thiol adsorbées sur Ag(111), Au(111) et Pt(111) pour une énergie correspondant à celle du faisceau SFG généré. De façon similaire, nous arrivons à observer par DRSFG la présence de la bande Soret, *transition électronique $\pi-\pi^*$* , couplée aux vibrations pyrrole et phényl dans une monocouche de porphyrine autoassemblée sur Pt(111), quand l'énergie du faisceau SFG correspond à celle de la transition électronique moléculaire. Dans une dernière étape, nous démontrons la présence d'un *couplage vibronique ou électron-phonon* dans des multicouches et monocouches de C_{60} adsorbées sur Ag(111). En effet, l'intensité du mode de vibration $A_g(2)$ atteint son maximum pour une énergie SFG proche de celle de la *transition électronique HOMO (h_{1u})-LUMO(t_{1u})* et ce mode de vibration disparaît pour des énergies inférieures à cette bande interdite. Pour terminer, nous montrons par quelques mesures préliminaires que la DRSFG est particulièrement bien adaptée à la caractérisation vibrationnelle des interfaces composées de molécules biologiques. A cette fin, nous présentons quelques résultats DRSFG de conformation d'un système modèle pour les biocapteurs, à savoir la biotine-avidine en contact avec Au(111), Ag(111), Pt(111). Nous montrons également par DRSFG pour la bactériorhodopsine, présentant un cycle photonique biologique précis, l'influence énergétique des faisceaux lasers visibles sur la conformation du groupement rétinol chromophore présent, responsable du processus de vision des couleurs chez les mammifères.

Dissertation doctorale en Sciences

Date : 24 janvier 2003

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Surface (Prof. Paul. A. THIRY)

Promoteur : Prof. Paul. A. THIRY

**Development of an original non linear optical spectroscopy using
doubly resonant sum-frequency generation.**

**Use in vibrational and electronic coupling properties of
thin films - metals interfaces study**

by Christophe HUMBERT

Abstract : In this thesis, based on non linear optics, we introduce a new type of spectroscopy aimed at the characterisation of thin films interfacial vibronic properties, the doubly resonant sum frequency generation spectroscopy or DRSFG.

In the first part, we develop the theory required for the understanding of material non linear second order polarisability concept in classical SFG and DFG spectroscopy before to generalise the results to DRSFG

In the second part, we describe the experimental set-up of the infrared and visible tuneable lasers and the new design of the detection line.

In the third main part, we present different results going progressively from classical SFG to DRSFG. On a polyethyleneglycol/CaF₂ interface at ambient air, we show that the OH terminal end-groups are pointing out the interface while the polymer chains are hydrogen bounded. In contact with water, the relatively well-ordered surface is disturbed and new OH species appear, demonstrating the strong interaction of water molecules with the polymer. For alkanethiol/Au(111) interfaces, we show the SFG sensitivity to the terminal end-groups nature. These examples show that classical SFG is limited to the interface vibrational fingerprint. After that, we characterise simultaneously the vibrational and electronic properties of different interfaces by DRSFG. We demonstrate the presence of *s-d metallic interband transitions* on biphenyl and dodecanethiol monolayers adsorbed on Ag(111), Au(111), Pt(111), enhanced when the SFG wavelength corresponds to the maximum of the transition. Similarly, we show by DRSFG the presence of the Soret band, *π - π^* electronic transition*, coupled to the pyrrole and phenyl vibration mode of a porphyrin monolayer adsorbed on Pt(111), equally enhanced when the SFG wavelength corresponds to the maximum of the transition. In a next step, we demonstrate the existence of a *vibronic or electron-phonon coupling* in C₆₀ multilayers and monolayer adsorbed on Ag(111). Indeed, the A_g(2) vibration mode intensity reaches a maximum for a SFG energy located near the HOMO (*h_{1u}*) - LUMO(*t_{1u}*) transition energy. Moreover, the A_g(2) vibration mode disappears for energies located below the energy gap level. To conclude, we show by some preliminary measurements that DRSFG is well adapted to the study of biological interfaces. For this, we present DRSFG results on the conformation changes in a model system for biosensors, the biotin-avidin interface adsorbed on Au(111), Ag(111), Pt(111). We equally present DRSFG results on Bacteriorhodopsin, showing a typical biophotonic cycle, where the visible laser beam induces conformation changes on its retinal chromophore, responsible for the vision process of the mammals.

Ph.D. thesis in Science

Date : 24 January 2003

Laboratoire de Spectroscopie moléculaire de Surface (Prof. Paul A. THIRY)

Advisor : Prof. Paul A. THIRY

Tables des matières

Chapitre 1 : Introduction générale.....	I
---	---

Partie I : Théorie des spectroscopies optiques non linéaires

Chapitre 2 : Introduction à l'optique non linéaire	9
--	---

2.1 De l'Optique de Galilée à l'Optique de Bloembergen.....	9
---	---

2.2 La Polarisation : comment la lumière révèle la nature et les propriétés de la matière.....	11
--	----

Chapitre 3 : Principes des spectroscopies optiques non linéaires simplement résonnantes à champ lointain	17
---	----

3.1 Ce qui se cache dans la polarisation du second ordre des solides... ..	17
--	----

3.2 Génération de la fréquence-somme à l'interface entre deux milieux.....	20
--	----

3.2.1 Direction de propagation du signal SFG/DFG généré à l'interface.....	20
3.2.2 La règle d'accord de phase en spectroscopies SFG et DFG	29

3.3 Formulation de l'intensité générée par l'onde SFG	34
---	----

Chapitre 4 : L'optique non linéaire comme source de modélisation des interfaces	43
--	----

4.1 Introduction	43
------------------------	----

4.2 L'interface métal / molécules organiques	44
--	----

4.2.1 Susceptibilité non linéaire métallique	44
4.2.2 Susceptibilité non linéaire moléculaire	48
4.2.3 Susceptibilités SFG et DFG	52

4.3 Modélisation expérimentale.....	53
-------------------------------------	----

4.3.1 Caractérisation vibrationnelle des interfaces	53
4.3.2 Le facteur d'interférence	55

4.4 Génération de fréquence-somme doublement résonnante : limite des spectroscopies non linéaires à trois photons ?.....	59
---	----

4.4.1 Principes Physiques	59
4.4.2 Nouvelle information physique : couplage électron-phonon ou vibronique	62

4.4.3 Influence des facteurs de Fresnel	65
4.4.4 Influence de $(\omega_{\text{sfg}})^2$	66

Partie II : Développement expérimental

Chapitre 5 : Les sources de lumière utilisées en optique non linéaire 71

5.1 Le laser « tout solide » : une nouvelle technologie propre	71
5.1.1 Le laser entièrement "état solide"	71
5.1.2 L'étage d'amplification	74
5.2 Comment nous avons généré une infinité de lasers à partir d'une seule source cohérente... ..	74
5.2.1 L'oscillateur paramétrique optique infrarouge (OPO-Ir).....	75
5.2.2 L'oscillateur paramétrique optique visible (OPO-Vis).....	76

Chapitre 6 : Dispositif expérimental pour l'étude des propriétés non linéaires de la matière..... 79

6.1 Montage spectroscopique classique	79
6.2 Chaîne de détection de la lumière cohérente : mesure et interprétation	79
6.3 Montage spectroscopique en réflexion totale atténuée (ATR).....	85
6.4 Montage spectroscopique à deux couleurs	87

Partie III : Mesures SFG et DRSFG

Chapitre 7 : Méthodologie de présentation des résultats..... 95

Chapitre 8 : Spectroscopie SFG simplement résonnante..... 97

8.1 Les molécules ou caractérisation de l'adsorbat	97
8.2 Etude par SFG de l'interface d'un polymère en contact avec de l'eau	97
8.2.1 Introduction.....	97
8.2.2 Conditions expérimentales.....	99
8.2.3 Résultats et discussion	101
8.2.4 Conclusions.....	109
8.3 Monocouches autoassemblées sur substrat métallique	111
8.3.1 Introduction.....	111

8.3.2 Spectroscopie SFG à l'interface métal/molécule	112
8.4 Conclusions sur la SFG simplement résonnante	120
Chapitre 9 : Spectroscopie SFG doublement résonnante	123
9.1 Molécules de biphenyl auto-assemblées sur substrats métalliques	123
9.1.1 Introduction.....	123
9.1.2 Configuration expérimentale	125
9.1.3 Résultats et discussion	126
9.1.4 Nature des transitions interbandes sur les métaux nobles	137
9.1.5 Conclusion	142
9.2 Molécules de dodécane-thiol autoassemblées sur substrat métallique	145
9.2.1 Introduction.....	145
9.2.2 Expérimental.....	145
9.2.3 Résultats et discussion	146
9.2.4 Les Facteurs de Fresnel.....	156
9.2.5 Réflexions supplémentaires sur le déphasage	161
9.2.6 Conclusion	162
9.3 Molécules de porphyrine autoassemblées.....	164
9.3.1 Introduction.....	164
9.3.2 Expérimental.....	165
9.3.3 Résultats et discussion	167
9.3.4 Conclusions.....	177
9.4 Buckminsterfullerènes ou C₆₀.....	179
9.4.1 Introduction.....	179
9.4.2 Expérimental.....	183
9.4.3 Interface C ₆₀ (10ML)/Ag(111).....	185
9.4.4 Interface C ₆₀ (1 ML)/Ag(111).....	189
9.4.5 Interprétation des résultats	193
9.4.6 Conclusions.....	197
9.5 Perspectives : Molécules Biologiques.....	199
9.5.1 Intérêt de la DRSFG des molécules biologiques.....	199
9.5.2 Un exemple : Le Système Biotine (vitamine) – Avidine (protéine).....	200
9.5.3 Un autre exemple : Bactériorhodopsine	207
Chapitre 10 : Conclusion générale	217
Bibliographie	223

Chapitre 1 : Introduction générale

Les relations entre l'homme et son environnement ont toujours été basées sur la maîtrise de ce dernier afin d'assurer la pérennité de l'espèce. A cette fin, nous avons développé au cours de notre histoire, furtive étincelle dans l'immense brasier de l'Univers, des outils de plus en plus complexes et variés nous permettant de domestiquer progressivement la nature pour combler nos besoins. Toutefois, on peut se demander aujourd'hui si notre manière de répartir les richesses qui nous entourent et si les moyens que nous utilisons pour les exploiter ne constituent pas une plus grande menace pour notre existence. En effet, la course aux profits immédiats prend trop souvent le pas sur une vision à plus long terme de construction d'une société équilibrée et juste à tous les niveaux de pouvoir. Il ne faut cependant pas oublier que plus une société est riche, plus elle a la possibilité d'offrir les éléments nécessaires à son propre confort, mais elle a également la responsabilité et, plus encore, le devoir d'aider les peuples qui ne disposent pas des mêmes ressources technologiques. La coopération internationale mérite donc d'être renforcée tous les jours dans tous les domaines et chaque personne se doit d'apporter sa pierre à l'édifice en faisant fructifier ses propres talents également au bénéfice de l'autre. Ainsi, la recherche scientifique, une des plus belles réalisations humaines à vocation universelle, contribue tous les jours à agrandir et compléter le livre sans fin de la Connaissance du monde qui nous entoure et à donner un éclairage particulier aux phénomènes physiques qui s'y produisent. Plus on s'approche de concepts basés sur les fondements mêmes de notre science, plus il est nécessaire de développer de nouveaux instruments pour approfondir notre savoir. Même si dans un travail de recherche, il est indispensable de créer des modèles physiques de plus en plus complexes et novateurs pour remplir cette tâche, il ne faut pas oublier que la majorité des gens ne sont pas à même de comprendre l'utilité d'un tel travail. En effet, la valorisation de ces travaux reste confinée à des spécialistes du domaine et les enjeux qui en découlent ne sont pas toujours évidents. Le but de cette introduction est d'essayer de donner un cadre général et compréhensible de la position et de l'intérêt du travail de thèse développé dans les chapitres qui suivent, modeste contribution au livre de la Connaissance précité.

Que fait-on en entrant dans une pièce sombre pour évoluer dans un environnement que l'on puisse maîtriser ? On essaye tout simplement d'allumer la lumière pour voir la disposition de la pièce et des objets qui la composent. La spectroscopie optique, instrument majeur utilisé dans la thèse, a cette même fonction. Au lieu d'utiliser une lampe, on utilise un laser. A la place d'éclairer des objets familiers, on illumine des matériaux de très petite taille afin de voir comment le monde des atomes qui le composent est disposé. De plus, lorsque ces atomes sont éclairés, ils absorbent de l'énergie du faisceau lumineux, ce qui les met en mouvement de différentes façons. Soit les liens qui les unissent s'allongent ou diminuent de façon régulière : on parle alors de modes propres de vibration des noyaux et de façon plus générale, cela permet l'étude des propriétés vibrationnelles des molécules, édifices constitués par ces assemblages d'atomes. Ceci n'est réalisable qu'avec une lumière non visible à l'œil et se situant dans la gamme des couleurs ayant une énergie inférieure à celle des couleurs visibles, à savoir la gamme spectrale infrarouge. Soit on perturbe directement le cortège d'électrons situé autour de ces noyaux : ces mouvements de charges électroniques vont également perturber la disposition des noyaux et induire d'autres modes propres de vibration. Pour cela, on utilise des lumières situées à des énergies plus élevées, situées dans la gamme spectrale visible et ultraviolette. Ces images simples ne décrivent rien d'autre que des techniques spectroscopiques classiques, à savoir respectivement la spectroscopie d'absorption infrarouge et la spectroscopie Raman. Ces deux techniques sont complémentaires et permettent de voir ce qui se passe *à l'intérieur* de nos édifices moléculaires. L'information apportée est donc essentiellement de type vibrationnel. Il est cependant également très intéressant de pouvoir étudier ce qui se passe *à la frontière* avec l'extérieur, c'est-à-dire à la surface des matériaux, ou encore à l'interface entre deux matériaux puisque ce sont ces domaines de matière qui sont en première ligne face aux agressions de leur environnement. Ainsi, les propriétés superficielles des matériaux vont amorcer de nombreux phénomènes physico-chimiques lorsqu'ils sont exposés à des conditions variables de température, de pression. Pratiquement, les propriétés vibrationnelles et électroniques des matériaux vont être modifiées et l'étude de ces modifications est fondamentale pour comprendre ce qui se passe. A cette fin, il est nécessaire de développer des outils expérimentaux performants qui nous permettent de bien distinguer la contribution de la

matière du volume de celle de la surface de l'échantillon. Au niveau optique, il existe une spectroscopie récente, extrêmement performante, qui permet d'étudier les propriétés vibrationnelles de surface. Celle-ci peut être vue comme le résultat d'une fusion des spectroscopies infrarouge et Raman traditionnelles mais le résultat de cette fusion est la création d'une spectroscopie d'un autre ordre, le second, beaucoup plus sélective quant aux propriétés qu'elle peut mettre en évidence : **la spectroscopie par génération de fréquence-somme simplement résonnante ou SFG**.

Cette spectroscopie, dite **non linéaire** contrairement aux spectroscopies classiques citées ci-dessus, commence à être bien rôdée et à s'imposer progressivement dans les laboratoires de recherche. Elle a été développée au LASMOS du premier miroir du faisceau laser de base au dernier miroir du système de détection de photons, tout comme l'interface de contrôle, tant au niveau de développement électronique que mécanique et de la conception d'un programme de pilotage. Le but principal de cette thèse, en plus de tout ce travail de fond réalisé, a été de développer à partir de la SFG classique une nouvelle technique optique qui permette d'étudier **à la fois** les propriétés vibrationnelles **et** électroniques, et leurs couplages éventuels, à la surface des matériaux : **la SFG deux couleurs ou SFG doublement résonnante (DRSFG)**. Pour bien comprendre la mise au point expérimentale progressive et les nouveautés qu'implique cette spectroscopie, la thèse s'articule autour de grands axes décrits dans les chapitres qui suivent.

Nous commençons d'abord naturellement par décrire dans le second chapitre les fondements de **l'optique non linéaire** : origines, définition de la polarisabilité du second ordre, sélectivité des propriétés superficielles des matériaux.

Après avoir bien montré quelles grandeurs physiques nous voulons étudier, le troisième chapitre vise, en se basant sur les équations de Maxwell, à établir le formalisme physico-mathématique nécessaire au calcul du champ électrique à la fréquence-somme pour déterminer finalement la formule de l'intensité de l'onde SFG générée, tant en réflexion qu'en transmission par la surface d'un matériau. La géométrie des ondes entrant

dans le processus et les règles d'accord de phase sont également déterminées pour tous les paramètres expérimentaux accessibles à notre système.

Le quatrième chapitre, très important, est consacré à la description détaillée d'une interface modèle pour la partie expérimentale : molécules organiques adsorbées sur un métal. Nous montrerons comment les susceptibilités non linéaires évoluent pour le substrat métallique et l'adsorbat organique, les paramètres physiques qui influencent leurs propriétés, les phénomènes d'interférence entre réponse non linéaire du substrat et de l'adsorbat. A ce stade, nous aurons en main tous les éléments nécessaires à la compréhension du processus SFG et de son processus parent, la **DFG pour génération de fréquence-différence**. Il sera alors possible de poser les concepts de base propres à la **spectroscopie par génération de fréquence-somme doublement résonnante (DRSFG)**. Dans ce cadre, nous verrons à quelles conditions peuvent apparaître des phénomènes de couplage vibronique et leur influence sur l'intensité du signal SFG, ce qui les distingue des effets linéaires propres aux facteurs de Fresnel et de ceux reliés à la fréquence SFG.

Une fois les pierres angulaires théoriques de la thèse posées, nous nous intéresserons à l'aspect expérimental de cette nouvelle spectroscopie. Cette partie est la plus importante de la thèse, tant en taille qu'en résultats novateurs. Le chapitre cinq, consacré à la description des sources lasers utilisées accordables en fréquence dans les gammes spectrales infrarouge et visible, est purement descriptif. En effet, la caractérisation détaillée de l'optique des lasers et oscillateurs paramétriques optiques fait l'objet d'un autre travail de recherche, effectué au LASMOS conjointement avec le Dr. Philippe Hollander et A. A. Mani, sous la direction du Dr. André Peremans. Le lecteur intéressé par cet aspect technologique est invité à se référer aux publications d'articles et de thèse de ces auteurs, mentionnées dans ce chapitre cinq. Nous nous attarderons de façon complète au chapitre six sur la mise en œuvre des différentes configurations expérimentales classiques et améliorées développées pour la SFG et surtout sur celles que nous avons dû concevoir pour rendre possible une détection efficace des signaux DRSFG.

Nous en viendrons alors au cœur même du travail de recherche : les mesures SFG et DRSFG. Cette volumineuse partie comprendra deux

chapitres distincts. L'un consacré à des mesures SFG classiques (chapitre huit) et l'autre à des mesures SFG deux couleurs ou DRSFG (chapitre neuf). Ce qui concerne la SFG a pour but d'illustrer par des mesures originales ou basiques la richesse de l'information vibrationnelle apportée par cette spectroscopie. Les mesures présentées montreront aussi que l'on arrive rapidement à des limites expérimentales si on cherche à étendre ce cadre aux propriétés électroniques des matériaux étudiés et à leurs couplages éventuels. C'est à ce moment que nous dévoilerons progressivement au lecteur par divers exemples la richesse et les innovations dans l'interprétation de phénomènes physiques de plus en plus élaborés qu'apporte la **DRSFG**. La puissance de cette spectroscopie se verra dans la multiplicité des résultats obtenus sur des échantillons de nature et de conformation géométrique complètement différentes, répercutées sur la forme des spectres **DRSFG**. Nous passerons grâce à cet outil de la découverte des objets simples que sont les petites molécules aux univers complexes des molécules biologiques.

Pour terminer, nous exposerons les conclusions (chapitre dix) à tirer de tout ce travail et préciserons les perspectives futures de recherche dont nous avons ouvert les portes par la mise en œuvre expérimentale de la **DRSFG** au cours de cette thèse.

**Théorie des
spectroscopies optiques
non linéaires**

Chapitre 2 : Introduction à l'optique non linéaire

2.1 De l'Optique de Galilée à l'Optique de Bloembergen...

La lumière, considérée par l'homme comme médium principal d'information entre son environnement et lui-même, n'a pas de nature bien définie au vu de l'histoire de la Physique. Ainsi, au départ, son origine étant soit les étoiles, dont le soleil est le plus brillant exemple, soit le feu, la lumière était considérée comme un ensemble de rayons émis dans toutes les directions par une source ponctuelle : c'est l'optique géométrique qui naît. A partir de l'époque du savant italien Galilée [1], les instruments optiques vont commencer à se développer de façon significative notamment grâce à l'invention des lentilles et permettre au "Messager des étoiles" de dévoiler peu à peu les objets célestes du système solaire et la place de ce dernier dans l'Univers. Grâce aux lentilles, le monde infiniment grand et infiniment petit devient accessible au regard de l'homme. De nouveaux phénomènes optiques inexplicables apparaissent, tels ceux décrits par l'expérience des fentes de Young. Et c'est Fresnel qui va en donner l'explication par le phénomène de réfraction où la lumière, à l'instar des ondes acoustiques, se propage et peut interagir avec son milieu comme une onde, pour autant qu'on introduise un concept propre aux ondes électromagnétiques qu'est celui de la polarisation [2]. Maxwell regroupera toutes ces idées sur les ondes électromagnétiques, leur description et leurs interactions dans ses quatre célèbres équations constitutives. Lorsque les scientifiques pensent enfin maîtriser la nature de la lumière, celle-ci dévoile de nouvelles propriétés physiques, tel l'effet photoélectrique qui ne peut pas s'expliquer par la nature ondulatoire de la lumière. C'est à cette époque qu'apparaît alors la notion de "photon" et "quantum" où la lumière transmet son énergie par paquets ou de façon discrète à la matière qu'elle rencontre [3]. Bien que la nature même de la lumière ne soit toujours pas bien définie, on considère depuis lors qu'elle se propage comme une onde polarisée ou non en transportant son énergie sous forme de quanta appelés photons.

Au début des années 60, avec la mise au point des premiers LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), l'optique et la spectroscopie allaient subir une révolution majeure dont nous pouvons

mesurer toute l'ampleur aujourd'hui. La lumière, polarisée, devenue cohérente spatialement et temporellement est, à l'instar des électrons, en mesure de mettre en évidence des propriétés de la matière d'un nouvel ordre. A partir de cette époque, les spectroscopies optiques devinrent plus riches en information physique et variées en application, notamment grâce aux travaux de Nicolaas Bloembergen [4-6] qui reçut le prix Nobel de physique en 1981 "***pour sa contribution au développement des spectroscopies LASER***". C'est dans ce contexte que les phénomènes liés à l'optique dite non linéaire, initiés théoriquement, ont commencé à être dévoilés expérimentalement grâce à la nouvelle source d'énergie intense et canalisée que constitue le LASER. En effet, jusque là, les études spectroscopiques étaient limitées à une interprétation du monde où les effets observés sur les objets dépendaient linéairement des causes qui les produisaient alors que les mathématiques montraient depuis longtemps que l'on pouvait aller à un ordre supérieur d'étude et de compréhension des phénomènes qui nous entourent. L'invention du LASER par T. H. Maiman [7] va permettre de s'affranchir progressivement de cette limitation.

Ainsi, en 1961, le groupe de Franken met en évidence le premier phénomène optique non linéaire [8] en générant à travers un cristal de quartz le second harmonique à $\sim 3472 \text{ \AA}$ d'un laser à rubis pulsé d'une longueur d'onde de 6943 \AA . Produire un tel processus non linéaire dans un matériau nécessite deux conditions : d'une part, celui-ci ne doit pas posséder d'élément de symétrie comme un centre d'inversion au niveau de ses propriétés électroniques, ceci pour des raisons qui seront décortiquées ultérieurement et dont découle une conséquence fondamentale qui a permis la réalisation de tout le travail qui suit. D'autre part, mettre en lumière ce type de propriétés optiques requiert, comme nous l'avons dit, d'accéder à une gamme d'intensité de champ électrique d'au moins 10^7 volts/m, valeur qui s'approche de celle (10^{11} volts/m) du champ électrique interne existant dans l'atome entre le noyau et ses électrons. Le LASER satisfait cette condition.

A la fin des années '80, un développement important des spectroscopies non linéaires de surfaces des matériaux s'est produit, notamment grâce à Y.R. Shen qui, en 1987, fut le premier à mettre en évidence expérimentalement ***la spectroscopie par génération de fréquence-***

somme simplement résonnante ou SFG sur des échantillons organiques constitués de monocouches autoassemblées [9-10]. Contrairement à la spectroscopie de génération du second harmonique ou SHG qui ne révèle que les propriétés électroniques des matériaux, la SFG apporte une information supplémentaire vibrationnelle sur les molécules, information sur laquelle nous reviendrons tout au long de cette thèse. De par sa nature, cette nouvelle spectroscopie vibrationnelle améliorée peut être utilisée complémentirement aux spectroscopies classiques Infrarouge et Raman. Elle est souvent utilisée pour la caractérisation *in-situ* et *ex-situ* de films organiques sur substrats isolants et conducteurs [11-14]. De façon générale, elle est employée pour la caractérisation de n'importe quelle interface, quelle que soit la phase des matériaux présents (solide-liquide-gaz). Dans cette thèse, elle a été développée de façon originale à un niveau d'utilisation approfondi afin de tenir compte de phénomènes électroniques particuliers, comme les transitions interbandes dans les métaux ou encore *la spectroscopie par génération de fréquence-somme doublement résonnante* (couplage "électrons-phonons"), qui, comme nous le verrons, est une nouvelle spectroscopie à deux couleurs.

2.2 La Polarisation : comment la lumière révèle la nature et les propriétés de la matière

En spectroscopie vibrationnelle de surface, la polarisation de la lumière joue un rôle fondamental car elle est sensible à la géométrie du système étudié. Nous savons que les ondes électromagnétiques sont composées d'un champ électrique et d'un champ magnétique de polarisation transverse. Lorsqu'on utilise des sondes optiques pour l'étude des matériaux, on induit donc une polarisation dans ces derniers. En d'autres mots, la lumière va transmettre son énergie sous forme de photons (ou quanta d'énergie) aux atomes constitutifs et modifier leurs propriétés électroniques. C'est ainsi qu'en optique linéaire, en posant l'hypothèse physique de causalité, on peut modéliser par l'équation (2.1) le moment dipolaire induit \vec{p} (unité physique : C.m) sur un atome ou une molécule d'un matériau diélectrique, électriquement neutre, par l'expression vectorielle suivante, en ne tenant compte que de l'action du champ électrique \vec{E} (unité physique : V/m) [15]:

$$\vec{p} = \epsilon_0 \vec{\alpha} \vec{E}, \quad (2.1)$$

où ε_0 est la permittivité du vide (et vaut $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$), $\vec{\alpha}$ (unité physique : m^3) étant défini comme la polarisabilité électrique de l'atome, de la molécule. Celle-ci est écrite généralement sous la forme d'un tenseur de rang 2 car le moment dipolaire induit n'est pas forcément orienté dans la direction du champ électrique appliqué, ce qui donne dans un espace à 3 dimensions comme le nôtre :

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}. \quad (2.2)$$

Lorsqu'on considère une expression plus générale faisant intervenir les N atomes constituant le matériau, on obtient alors la polarisation \vec{P} (unité physique : C/m^2) induite par le champ électrique appliqué et définie par la combinaison de tous les moments dipolaires induits \vec{p} (**par unité de volume**) :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \vec{\chi} \vec{E}, \quad (2.3)$$

où $\vec{\chi}$ (sans unité physique) est défini comme la susceptibilité électrique du matériau. Il s'agit également d'un tenseur de rang 2. Toutes ces expressions liées au concept de polarisation sont valables dans le cadre de *l'optique linéaire*. Au cours de cette thèse, nous ne tenons compte que des phénomènes physiques se produisant dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Cela signifie que le développement mathématique de la polarisation en termes multipolaires (dipolaire électrique et magnétique, quadrupolaire, etc...) se limitera aux effets liés aux moments dipolaires électriques induits par les champs électriques excitateurs dans les molécules étudiées. Ceci apporte déjà une information importante et riche pour la description des phénomènes du second ordre aux interfaces comme nous le verrons par la suite.

Intéressons-nous maintenant aux relations entre la polarisation et le champ électrique dans le cadre de *l'optique non linéaire*. Mathématiquement, les expressions (2.1) et (2.3) ne sont que des

développements en série par rapport au champ électrique, limités au premier ordre. Lorsque le champ électrique devient important, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur du champ coulombien régnant dans l'atome, on ne peut plus négliger les termes d'ordre supérieur comme en *optique linéaire*. Dès lors, on peut réécrire les expressions (2.1) et (2.3) sous forme de séries à n termes incluant les polarisabilité et susceptibilité électriques totales de, respectivement, l'atome et du matériau [16]:

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \vec{\alpha} \vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\beta} \vec{E} \otimes \vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\gamma} \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} + \dots, \quad (2.4)$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} \vec{E} \otimes \vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(3)} \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} + \dots, \quad (2.5)$$

où $\vec{\beta}$ (m^4/V) et $\vec{\gamma}$ (m^5/V^2) sont les hyperpolarisabilités d'ordre 2 et d'ordre 3 de l'atome. $\vec{\chi}^{(2)}$ (m/V) et $\vec{\chi}^{(3)}$ (m^2/V^2) sont les susceptibilités du second ordre et du troisième ordre du matériau dont la notation généralisée est $\chi^{(n)}$, indiquant la susceptibilité d'ordre n du matériau, c'est-à-dire un tenseur de rang $(n+1)$. Expérimentalement, nous nous sommes limités aux phénomènes d'optique non linéaire du second ordre faisant intervenir la susceptibilité d'ordre deux des matériaux, à savoir $\vec{\chi}^{(2)}$. Cette grandeur physique est donc un tenseur de rang 3 comprenant 27 composantes. En effet, en regardant (2.5), on constate que chacune des 3 composantes géométriques (x,y,z) de $\vec{\chi}^{(2)}$ est liée à chacune des composantes géométriques (x,y,z) de 2 champs électriques. Toutes ces composantes ne sont pas forcément différentes et certaines peuvent être équivalentes ou nulles selon les classes de symétrie qui apparaissent dans l'un ou l'autre système physique étudié. Nous reparlerons de cet aspect important lors de la description des échantillons étudiés. Cependant, ce bref aperçu nous donne déjà une idée de l'intérêt de la polarisation du champ électrique des faisceaux lasers (transverse magnétique ou P pour une polarisation parallèle au plan d'incidence du champ électrique, transverse électrique ou S pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence du champ électrique) : cela permet la caractérisation spécifique des composantes de la susceptibilité non linéaire des solides dans différentes directions.

Nous sommes maintenant en mesure de comprendre pourquoi les phénomènes non linéaires du second ordre dans les matériaux requièrent la

non centrosymétrie de leurs propriétés électroniques. En effet, supposons que nous ayons un matériau centrosymétrique soumis à deux champs électromagnétiques, et considérons l'expression de la polarisation du second ordre sur les deux dessins de la **figure 2.1** :

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{P}}_{\text{nonlinéaire}} &= \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} \vec{\mathbf{E}} \otimes \vec{\mathbf{E}} \\ \vec{\mathbf{P}}'_{\text{nonlinéaire}} &= \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} \vec{\mathbf{E}}' \otimes \vec{\mathbf{E}}'\end{aligned}\quad (2.6)$$

Vu la géométrie des propriétés électroniques du système de la **figure 2.1**, les champs électriques et les polarisations non linéaires respectent les conditions suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{E}}' &= -\vec{\mathbf{E}} \\ \vec{\mathbf{P}}'_{\text{nonlinéaire}} &= -\vec{\mathbf{P}}_{\text{nonlinéaire}}\end{aligned}, \quad (2.7)$$

d'où on tire immédiatement en considérant les expressions (2.6) :

$$\begin{aligned}\varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} \vec{\mathbf{E}} \otimes \vec{\mathbf{E}} &= -\varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} \vec{\mathbf{E}}' \otimes \vec{\mathbf{E}}' \\ \Leftrightarrow \vec{\chi}^{(2)} \vec{\mathbf{E}} \otimes \vec{\mathbf{E}} &= -\vec{\chi}^{(2)} (-\vec{\mathbf{E}}) \otimes (-\vec{\mathbf{E}}) \\ \Leftrightarrow \vec{\chi}^{(2)} &= -\vec{\chi}^{(2)} \\ \Leftrightarrow \vec{\chi}^{(2)} &= \vec{\mathbf{0}}\end{aligned}\quad (2.8)$$

La seule solution possible pour la susceptibilité du second ordre est donc nulle dans toutes les directions, ce qui signifie que les matériaux centrosymétriques n'ont pas de réponse non linéaire dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, condition imposée dans les pages précédentes. Cela implique donc qu'il ne peut y avoir de source de polarisation non linéaire *de volume* dans ce cas. Par contre, la rupture de symétrie rencontrée à la surface de ces matériaux, ou à l'interface entre deux matériaux de nature différente, génère une source importante de polarisation non linéaire *de surface* décrite dans le chapitre 3. Ces matériaux constituent la majorité de ceux rencontrés dans la vie courante et les propriétés tensorielles de leur susceptibilité électrique permettent donc d'expliquer pourquoi une spectroscopie non linéaire comme la SFG est extrêmement sensible aux propriétés de surface. Les matériaux *non* centrosymétriques,

moins nombreux, sont utilisés pour des applications particulières. Certaines ont été indispensables à la réalisation de cette thèse. C'est notamment le cas de celles impliquant des cristaux non linéaires, présentant des propriétés biréfringentes spécifiques, exploitées pour la mise en œuvre expérimentale des sources lumineuses laser décrites dans le chapitre 5. En effet, ces matériaux peuvent générer différents harmoniques d'ordre supérieur (2ω , 3ω , ...) ou d'autres phénomènes non linéaires de génération de fréquence-somme ou différence, trouvant cette fois-ci leur origine dans une source de polarisation non linéaire *de volume*.

Concrètement, tout le travail effectué dans cette thèse pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques à l'interface entre matériaux (spectroscopie SFG simple et doublement résonnante) est basé sur cette simple hypothèse physique de centrosymétrie des propriétés électroniques de volume. Nous allons maintenant découvrir les principales spectroscopies optiques du second ordre (ou à trois photons) susceptibles de remplir le rôle crucial de caractérisation tensorielle des matériaux.

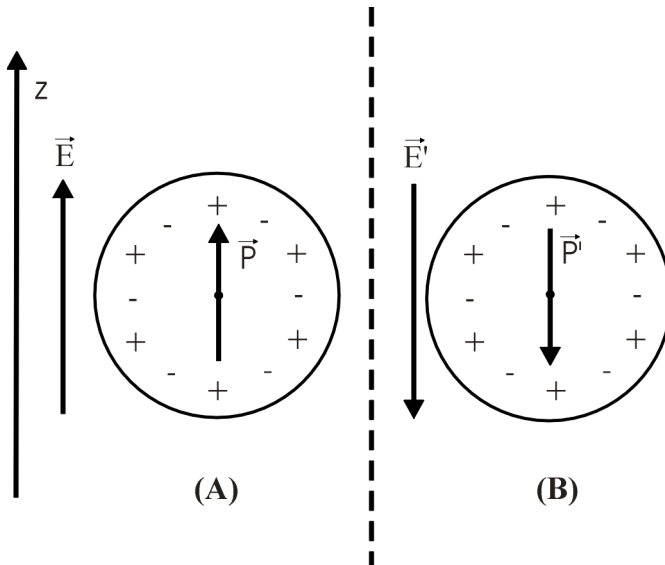


Figure 2.1 : Schémas illustrant la propriété de centrosymétrie au niveau des caractéristiques électroniques d'un système donné. Le point noir au centre de chaque cercle est l'élément de symétrie bien connu appelé centre d'inversion.
(A): champ électrique incident orienté selon l'axe Z .
(B): champ électrique incident orienté selon $-Z$.

Chapitre 3 : Principes des spectroscopies optiques non linéaires simplement résonnantes à champ lointain

3.1 Ce qui se cache dans la polarisation du second ordre des solides...

Nous avons vu que l'étude de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ faisait intervenir les composantes de deux champs électriques. Expérimentalement, cela revient à considérer deux faisceaux lasers. Envisageons le cas de deux ondes polarisées dans la même direction OZ et se propageant dans la direction de l'axe OX comme on peut le voir sur la **figure 3.1**. Limitons nous au calcul des composantes de la polarisation le long de l'axe de propagation OX des ondes incidentes [16]. De plus, nous pouvons négliger la partie spatiale ($2\pi x/\lambda$) de la phase du champ électrique par rapport à sa partie temporelle (ωt) car les longueurs d'onde (λ) auxquelles nous travaillons (infrarouge et visible) sont très importantes par rapport aux dimensions atomiques (x). En prenant les composantes électriques des deux ondes incidentes de fréquences ω_1 et ω_2 représentées à la **figure 3.1** :

$$\begin{aligned} \vec{E}_1 &= \vec{E}_{1z} = E_{01} \vec{e}_z \cos(\omega_1 t) \\ \vec{E}_2 &= \vec{E}_{2z} = E_{02} \vec{e}_z \cos(\omega_2 t) \end{aligned} \quad (3.1)$$

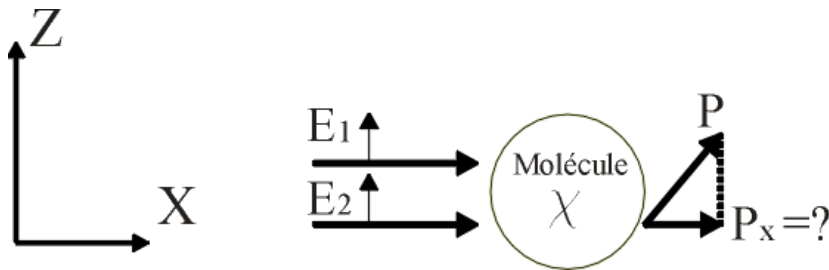


Figure 3.1 : Schéma illustrant le calcul de la composante de la polarisation de la molécule dans la direction X pour deux champs électriques polarisés selon la direction Z.

nous écrivons la composante OX de la polarisation en nous basant sur l'équation (2.5) et en nous arrêtant au second ordre :

$$\begin{aligned}
 P_x &= \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} (E_{1z} + E_{2z}) + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} (E_{1z} + E_{2z})^2 \\
 &= \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} E_{01} \cos(\omega_1 t) + \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} E_{02} \cos(\omega_2 t) \\
 &\quad + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_{01}^2 \cos^2(\omega_1 t) + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_{02}^2 \cos^2(\omega_2 t) \\
 &\quad + 2\varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_{01} E_{02} \cos(\omega_1 t) \cos(\omega_2 t)
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Si nous faisons apparaître les différentes contributions physiques de la polarisation non linéaire en utilisant les formules trigonométriques d'addition et de duplication, à savoir :

$$\begin{aligned}
 2 \cos^2 \omega &= 1 + \cos 2\omega \\
 2 \cos \omega_1 \cos \omega_2 &= \cos(\omega_1 + \omega_2) + \cos(\omega_1 - \omega_2),
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

et ne considérons que la composante non linéaire de la polarisation du second ordre, on obtient :

$$\begin{aligned}
 P_x^{(2)} &= \frac{\varepsilon_0}{2} \chi_{xzz}^{(2)} [E_{01}^2 + E_{02}^2] \\
 &\quad + \frac{\varepsilon_0}{2} \chi_{xzz}^{(2)} [E_{01}^2 \cos(2\omega_1 t) + E_{02}^2 \cos(2\omega_2 t)] \\
 &\quad + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} [E_{01} E_{02} \cos(\omega_1 + \omega_2) t] \\
 &\quad + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} [E_{01} E_{02} \cos(\omega_1 - \omega_2) t]
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Nous avons donc, associées à cette composante particulière de la susceptibilité, quatre sondes optiques disponibles :

La première à fréquence **nulle** est associée à la **rectification optique**.

La deuxième à fréquence $2\omega_1$ ou $2\omega_2$ est la génération du **second harmonique (SHG)**.

La troisième à fréquence $\omega_1 + \omega_2$ est la génération de **fréquence-somme (SFG)**.

La quatrième à fréquence $\omega_1 - \omega_2$ est la génération de **fréquence-différence (DFG)**.

Les termes SHG, SFG et DFG font directement référence à 3 spectroscopies optiques non linéaires. La technique SHG n'est toutefois pas adaptée à la caractérisation vibrationnelle des interfaces au contraire de la SFG et DFG. C'est pourtant la plus facile à mettre en œuvre et la première à avoir été démontrée expérimentalement sur différents types de matériaux (cristaux, surfaces métalliques, matériaux semiconducteurs) [8,11,17]. Expérimentalement, on mesure le second harmonique (532 nm) générée par le système étudié à partir d'un faisceau laser pompe (1064 nm pour un YAG). A cause de l'utilisation d'une fréquence pompe unique, il n'est donc pas possible de voir directement les modes de vibration du système étudié. L'intérêt de cette spectroscopie est principalement d'apporter une information précise sur l'(an)isotropie des interfaces étudiées et de voir les modifications induites sur la réponse SHG, soit lorsqu'on modifie les caractéristiques du faisceau pompe (fréquence, polarisation), soit lorsqu'on modifie les propriétés électroniques du système, ce qui peut se faire en appliquant un potentiel électrique au substrat ou en le plongeant dans un champ magnétique. Son intérêt majeur réside donc dans sa capacité à détecter des processus d'adsorption et de désorption sur n'importe quelle surface en regardant l'évolution de l'intensité du signal SHG. Ceci est rendu possible par le fait que l'on peut directement détecter les variations des propriétés électroniques de l'interface grâce aux énergies sondées à la fréquence SHG, situées dans les gammes spectrales visible et ultraviolette (U.V.).

La SFG et la DFG sont deux spectroscopies vibrationnelles complémentaires apportant essentiellement la même information physique mais nécessitant une mise en œuvre expérimentale assez différente en ce qui concerne la détection des signaux générés. Concrètement, la DFG étant plus difficile à mettre en œuvre pour des raisons qui apparaîtront plus loin, on trouvera dans la littérature beaucoup plus de références basées sur des mesures SFG. La DFG est en effet souvent réservée à des applications plus particulières où la SFG ne fonctionne pas de façon satisfaisante, en général à cause des propriétés électroniques des métaux. Cependant, dans le cadre de cette thèse, nous verrons que grâce à notre dispositif expérimental original (oscillateurs paramétriques deux couleurs), la SFG devient réalisable pour une majorité de systèmes physiques et configurations expérimentales.

3.2 Génération de la fréquence-somme à l'interface entre deux milieux

Nous avons vu que les phénomènes de génération de fréquence-somme impliquaient un processus à trois photons. Dans ce chapitre, nous considérons deux ondes planes électromagnétiques tout au long de notre démarche. Nous allons modéliser la configuration géométrique utilisée dans ce type de spectroscopie, déduire la direction de propagation du faisceau SFG et calculer l'intensité de la SFG.

3.2.1 Direction de propagation du signal SFG/DFG généré à l'interface

Considérons deux ondes planes électromagnétiques monochromatiques incidentes, interférant en un point bien précis à l'interface entre deux milieux, un linéaire d'indice de réfraction n_1 et un non linéaire d'indice de réfraction n_2 :

$$\begin{aligned} \vec{E}_1 e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega_1 t)} \\ \vec{E}_2 e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega_2 t)} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Pour déterminer la loi de réflexion de l'onde à la fréquence-somme, considérons une surface plane en $z = 0$ et supposons que les deux ondes planes sont dans le même plan d'incidence (XOZ) pour correspondre à l'expérience. C'est ce qui est dessiné à la **figure 3.2**. Pour déterminer les propriétés des ondes électromagnétiques en optique non linéaire, il faut considérer les équations classiques de propagation d'onde dans un *milieu linéaire* et les généraliser ensuite à des ondes couplées dans un *milieu non linéaire*. De là, nous pouvons trouver les solutions pour les champs électriques générés à la fréquence-somme en partant des champs incidents connus, tant en transmission qu'en réflexion. Une partie de ce travail existe dans l'excellent ouvrage de Y.R. Shen [18]. Nous allons nous intéresser à développer les caractéristiques physiques fondamentales de l'onde SFG.

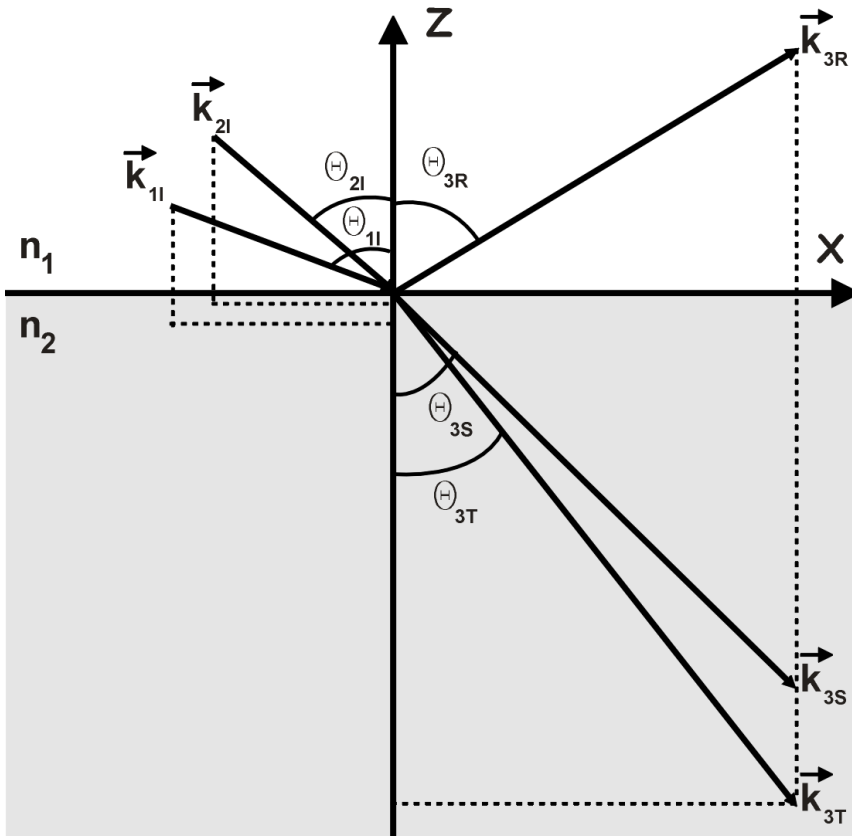


Figure 3.2: Schéma de principe des faisceaux impliqués dans le processus de génération de fréquence-somme à l'interface entre deux milieux de nature différente.

Ainsi, on se base sur les équations de Maxwell qui gouvernent tous les phénomènes électromagnétiques pour le champ électrique $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t)$, le déplacement électrique $\vec{\mathbf{D}}(\vec{\mathbf{r}},t)$, le champ d'induction magnétique $\vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ et le champ magnétique $\vec{\mathbf{H}}(\vec{\mathbf{r}},t)$:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{D}} &= \rho \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{B}} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{E}} &= -\frac{\partial \vec{\mathbf{B}}}{\partial t} \quad , \\ \vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{H}} &= \frac{\partial \vec{\mathbf{D}}}{\partial t} + \vec{\mathbf{J}}\end{aligned}\quad (3.6)$$

avec $\vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ et $\rho(\vec{\mathbf{r}},t)$ étant respectivement les densités de courant et de charge. Ces deux grandeurs sont reliées par l'équation de continuité (3.7), dérivée du calcul de la divergence de la quatrième équation de Maxwell en (3.6) :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{J}} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (3.7)$$

$\vec{\mathbf{D}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ et $\vec{\mathbf{H}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ sont reliés à $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ et $\vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ à partir des équations constitutives suivantes pour un *milieu linéaire* sous la forme d'un produit de convolution symbolisé par l'opération $*$ telle que :

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{D}} &= \varepsilon_0 \vec{\boldsymbol{\varepsilon}} * \vec{\mathbf{E}} \\ \vec{\mathbf{B}} &= \mu_0 \vec{\boldsymbol{\mu}} * \vec{\mathbf{H}}\end{aligned}\quad (3.8)$$

où μ_0 et ε_0 sont la perméabilité et la permittivité du vide, grandeurs scalaires, tandis que $\boldsymbol{\mu}$ et $\boldsymbol{\varepsilon}$ sont les perméabilité et permittivité relatives du milieu, grandeurs tensorielles, généralement fonction de la fréquence des champs excitateurs. Ces grandeurs physiques sont caractéristiques des matériaux étudiés. La plupart de ces derniers étant non magnétiques, nous posons $\boldsymbol{\mu}=1$. Tenant compte de (2.3), le déplacement électrique en (3.8) est également défini par :

$$\vec{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \vec{\boldsymbol{\varepsilon}} * \vec{\mathbf{E}} = \varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}}_{\mathbf{L}} = \varepsilon_0 (\vec{\mathbf{1}} + \vec{\boldsymbol{\chi}}^{(1)}) * \vec{\mathbf{E}}, \quad (3.9)$$

où $\vec{\mathbf{P}}_L$ est la polarisation *linéaire* induite par le champ électrique $\vec{\mathbf{E}}$. Si le milieu est *non linéaire*, on tient compte de (2.5) limité au second ordre et, dans le cadre de l'approximation dipolaire, la polarisation totale $\vec{\mathbf{P}}$ et le déplacement électrique $\vec{\mathbf{D}}$ s'écrivent :

$$\vec{\mathbf{P}} = \varepsilon_0 (\vec{\chi}^{(1)} + \vec{\chi}^{(2)} * \vec{\mathbf{E}}) * \vec{\mathbf{E}} = \vec{\mathbf{P}}_L + \vec{\mathbf{P}}_{NL}, \quad (3.10)$$

$$\vec{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}}_L + \vec{\mathbf{P}}_{NL}, \quad (3.11)$$

où $\vec{\mathbf{P}}_{NL}$ est la polarisation non linéaire du second ordre. Par conséquent, les équations de Maxwell pour un *milieu non linéaire* s'obtiennent par généralisation du cas *linéaire* en remplaçant (3.10) et (3.11) dans la première et la quatrième équation de (3.6) :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}}) &= \rho \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{B}} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{E}} &= -\frac{\partial \vec{\mathbf{B}}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{H}} &= \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}}) + \vec{\mathbf{J}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Ainsi, dans un milieu non magnétique, en l'absence de densités de courant et de charge, c'est-à-dire avec $\vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ et $\rho(\vec{\mathbf{r}}, t)$ nuls, on réécrit (3.12) par les expressions suivantes pour la polarisation totale :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}}) &= 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{B}} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{E}} &= -\frac{\partial \vec{\mathbf{B}}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{B}} &= \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}}) \end{aligned} \quad (3.13)$$

On peut en déduire aisément l'équation de propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu en calculant le rotationnel de la troisième équation de Maxwell (3.13) en (3.14) :

$$\vec{\nabla} \times [\vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{E}}] = -\vec{\nabla} \times \left[\frac{\partial \vec{\mathbf{B}}}{\partial t} \right] = -\frac{\partial}{\partial t} [\vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{B}}]. \quad (3.14)$$

On remplace alors le second membre en $\vec{\mathbf{B}}$ de (3.14) par la quatrième équation (3.13) de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \times [\vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{E}}] = -\frac{\partial}{\partial t} \left[\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}}) \right], \quad (3.15)$$

d'où, après mise en forme, sachant que $\varepsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$, on tire le résultat :

$$\left[\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \vec{\mathbf{E}} = \left[-\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \vec{\mathbf{P}}. \quad (3.16)$$

Sachant que le champ électrique et la polarisation peuvent être décrits sous la forme d'ondes planes, ce qui revient à effectuer une transformée de Fourier de (3.16), on obtient, en séparant les contributions linéaire et non linéaires, avec $\vec{\mathbf{x}}(\omega)$ défini en (3.9) :

$$\boxed{\left[\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times) - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{\mathbf{x}}(\omega) \right] \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{k}}, \omega) = \mu_0 \omega^2 \sum_{n \geq 2}^{\infty} \vec{\mathbf{P}}^{(n)}(\vec{\mathbf{k}}, \omega)}, \quad (3.17)$$

où n est limité à 2 si nous ne considérons que les effets non linéaires du second ordre. L'expression (3.17) est analogue à l'équation de Helmholtz avec un second membre non nul. Ainsi, si on s'intéresse à la spectroscopie SFG avec deux champs électriques incidents et un champ électrique généré à la fréquence-somme, nous devons considérer 3 équations du type (3.17). De plus, comme la polarisation non linéaire exprimée en (3.4) dépend des produits des champs électriques présents, ces 3 équations sont couplées à cause de la non linéarité. C'est pourquoi la propagation des ondes électromagnétiques dans le milieu considéré sera différente du cas linéaire où les ondes planes constituent les solutions de l'équation de Helmholtz (homogène).

Pour trouver les directions de propagation des ondes incidentes, transmises et réfléchies dessinées sur le schéma de la **figure 3.2**, nous devons donc résoudre le système suivant de 3 équations couplées basé sur l'équation (3.17) :

$$\begin{aligned}
 &\mapsto \left[\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times) - \frac{\omega_1^2}{c^2} \vec{\epsilon}(\omega_1) \right] \vec{\mathbf{E}}_1(\vec{\mathbf{k}}_1, \omega_1) = \mu_0 \omega_1^2 \vec{\mathbf{P}}^{(2)}(\vec{\mathbf{k}}_{1S}, \omega_1) \\
 &= \frac{\omega_1^2}{c^2} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_1; \omega_2, \omega_3) \vec{\mathbf{E}}_2^*(\vec{\mathbf{k}}_2, \omega_2) \vec{\mathbf{E}}_3(\vec{\mathbf{k}}_3, \omega_3) \\
 &\mapsto \left[\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times) - \frac{\omega_2^2}{c^2} \vec{\epsilon}(\omega_2) \right] \vec{\mathbf{E}}_2(\vec{\mathbf{k}}_2, \omega_2) = \mu_0 \omega_2^2 \vec{\mathbf{P}}^{(2)}(\vec{\mathbf{k}}_{2S}, \omega_2) \\
 &= \frac{\omega_2^2}{c^2} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_2; \omega_3, \omega_1) \vec{\mathbf{E}}_3(\vec{\mathbf{k}}_3, \omega_3) \vec{\mathbf{E}}_1^*(\vec{\mathbf{k}}_1, \omega_1) \\
 &\mapsto \left[\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times) - \frac{\omega_3^2}{c^2} \vec{\epsilon}(\omega_3) \right] \vec{\mathbf{E}}_3(\vec{\mathbf{k}}_3, \omega_3) = \mu_0 \omega_3^2 \vec{\mathbf{P}}^{(2)}(\vec{\mathbf{k}}_{3S}, \omega_3) \\
 &= \frac{\omega_3^2}{c^2} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) \vec{\mathbf{E}}_1(\vec{\mathbf{k}}_1, \omega_1) \vec{\mathbf{E}}_2(\vec{\mathbf{k}}_2, \omega_2)
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

où $\vec{\chi}^{(2)}$ est la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 décrite dans l'équation (2.5). De plus, on notera, eu égard à la **figure 3.2** et à la définition de la polarisation non linéaire du second ordre de (3.23), les deux relations fondamentales suivantes pour la mise en œuvre expérimentale de la spectroscopie SFG :

Conservation de l'énergie :

$$\boxed{\hbar \omega_3 = \hbar \omega_1 + \hbar \omega_2} \tag{3.19}$$

Conservation de la quantité de mouvement :

$$\boxed{\hbar \vec{\mathbf{k}}_{3S} = \hbar \vec{\mathbf{k}}_{1T} + \hbar \vec{\mathbf{k}}_{2T}} \tag{3.20}$$

La conservation de la quantité de mouvement est une relation primordiale de l'optique non linéaire pour le calcul des directions de propagation des ondes SFG générées en transmission ($\vec{\mathbf{k}}_{3T}$) et en réflexion ($\vec{\mathbf{k}}_{3R}$) comme nous le

déterminerons plus loin. Une autre condition, celle d'*accord de phase* (phase matching) dans les *milieux non linéaires* se décline de la façon suivante :

$$\vec{\mathbf{k}}_{3S} = \vec{\mathbf{k}}_{3T}. \quad (3.21)$$

Cette dernière est respectée quand $\theta_{3S} = \theta_{3T}$. Lorsqu'elle est vérifiée, le processus de génération de fréquence-somme est le plus efficace dans la direction du vecteur d'onde $\vec{\mathbf{k}}_{3S}$ du vecteur d'onde de polarisation non linéaire.

Résoudre exactement le système d'équation (3.18) présente des difficultés non négligeables. Afin de simplifier ce problème, nous formulons quelques hypothèses physiques liées à l'expérience. En SFG, dans un film mince, la déplétion des faisceaux incidents est négligeable et les polarisations non linéaires aux fréquences incidentes ne sont pas considérées. En effet, les faisceaux SFG créés ont une intensité très faible par rapport aux intensités des faisceaux incidents. Concrètement, cela signifie que l'on conserve uniquement la troisième équation du système (3.18), celle associée à l'onde de fréquence ω_3 que nous réécrivons ci-après en intégrant l'expression mathématique du double rotationnel :

$$\left[(\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot) - \vec{\nabla}^2) - \frac{\omega_3^2}{c^2} \boldsymbol{\epsilon}(\omega_3) \right] \vec{\mathbf{E}}_3(\vec{\mathbf{k}}_3, \omega_3) = \mu_0 \omega_3^2 \vec{\mathbf{P}}^{(2)}(\vec{\mathbf{k}}_{3S}, \omega_3). \quad (3.22)$$

Le fait de travailler avec des champs électriques et des polarisations sous forme d'ondes planes permet d'utiliser les propriétés suivantes de physique mathématique :

$$\begin{aligned}
 \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{k}}, \omega) &= \vec{\mathbf{E}} e^{i(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega t)} \\
 \frac{\partial \vec{\mathbf{E}}}{\partial t} &= -i\omega \vec{\mathbf{E}} \\
 \vec{\mathbf{P}}^{(2)}(\vec{\mathbf{k}}_{3S}, \omega_3) &= \vec{\mathbf{P}}^{(2)} e^{i(\vec{\mathbf{k}}_{3S} \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_3 t)} \\
 \frac{\partial \vec{\mathbf{P}}}{\partial t} &= -i\omega \vec{\mathbf{P}} \\
 \vec{\nabla} \times (\vec{\mathbf{E}}, \vec{\mathbf{P}}) &= i\vec{\mathbf{k}} \times (\vec{\mathbf{E}}, \vec{\mathbf{P}}) \\
 \vec{\nabla} \cdot (\vec{\mathbf{E}}, \vec{\mathbf{P}}) &= i\vec{\mathbf{k}} \cdot (\vec{\mathbf{E}}, \vec{\mathbf{P}})
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

avec le changement de notation $\epsilon(\omega_3) = \epsilon_3$, grandeur scalaire à ce stade de développement pour les milieux isotropes. Après le calcul du gradient de la divergence (en utilisant la première équation de Maxwell de (3.13) pour la polarisation non linéaire du second ordre) et quelques mises en évidence, nous obtenons successivement en partant de (3.22) :

$$\vec{\nabla} \left(-\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{\mathbf{P}}^{(2)}}{\epsilon_0 \epsilon_3} \right) - \vec{\nabla}^2 \vec{\mathbf{E}}_3 - \frac{\omega_3^2}{c^2} \epsilon_3 \vec{\mathbf{E}}_3 = \mu_0 \omega_3^2 \vec{\mathbf{P}}^{(2)} \tag{3.24}$$

$$\equiv \vec{\nabla}^2 \vec{\mathbf{E}}_3 + \frac{\omega_3^2}{c^2} \epsilon_3 \vec{\mathbf{E}}_3 = - \left(\mu_0 \omega_3^2 \vec{\mathbf{P}}^{(2)} - \vec{\mathbf{k}}_{3S} \left(\frac{\vec{\mathbf{k}}_{3S} \cdot \vec{\mathbf{P}}^{(2)}}{\epsilon_0 \epsilon_3} \right) \right) \tag{3.25}$$

Si en plus nous posons que $k_{3T} = \omega_3 \sqrt{\epsilon_3} / c$, l'expression finale obtenue a la forme suivante :

$$\boxed{ \vec{\nabla}^2 \vec{\mathbf{E}}_3 + k_{3T}^2 \vec{\mathbf{E}}_3 = - \frac{\omega_3^2}{\epsilon_0 c^2} \left(\vec{\mathbf{P}}^{(2)} - \vec{\mathbf{k}}_{3S} \left(\frac{\vec{\mathbf{k}}_{3S} \cdot \vec{\mathbf{P}}^{(2)}}{k_{3T}^2} \right) \right) } \tag{3.26}$$

Cette équation permet de trouver *l'intensité* de toutes les ondes générées à la *fréquence-somme*, tant en réflexion qu'en transmission par la source de polarisation non linéaire $\vec{\mathbf{P}}^{(2)}$ comme nous allons le voir par la suite. Revenons un instant sur la définition des deux vecteurs d'ondes différents qui apparaissent dans cette dernière équation. $\vec{\mathbf{k}}_{3S}$ est le vecteur d'onde associé à la polarisation non linéaire $\vec{\mathbf{P}}^{(2)}$ et son expression est définie plus haut en (3.20) : il vaut la somme des vecteurs d'onde des ondes transmises dans le milieu non linéaire. $\vec{\mathbf{k}}_{3T}$ est le vecteur d'onde associé à une onde

électromagnétique de fréquence ω_3 se propageant dans le milieu non linéaire.

L'équation (3.26) est une *équation différentielle inhomogène*. La solution générale du système homogène, c'est-à-dire avec le second membre nul, est l'onde plane de fréquence ω_3 de vecteur d'onde \vec{k}_{3T} . Une solution particulière du système inhomogène est l'onde plane de fréquence ω_3 de vecteur d'onde \vec{k}_{3S} . A partir de la **figure 3.2** et des équations précédentes sur la propagation des ondes dans un milieu non linéaire, nous pouvons déterminer les relations de dispersion des ondes à la fréquence-somme, sachant qu'elles vérifient les lois habituelles de la réflexion et de la réfraction. Les ondes incidentes ($\vec{k}_{1I}, \vec{k}_{2I}$) sont en partie transmises ($\vec{k}_{1T}, \vec{k}_{2T}$) et réfléchies ($\vec{k}_{1R}, \vec{k}_{2R}$). Les ondes transmises génèrent la polarisation non linéaire $\vec{P}^{(2)}$ (de vecteur d'onde \vec{k}_{3S}) dans le second milieu. C'est de cette polarisation que les ondes oscillant à fréquence ω_3 trouvent leur origine physique : l'une est *transmise* (\vec{k}_{3T}), l'autre est *réfléchie* (\vec{k}_{3R}). Des conditions de raccord à l'interface et de l'accord de phase des composantes des champs électriques variant à la fréquence-somme, nous savons que toutes les composantes des vecteurs d'onde parallèles à la surface doivent être égales, ce qui signifie d'après (3.20) :

$$\begin{aligned} k_{3T,x} &= k_{3R,x} = k_{3S,x} \\ &= k_{1T,x} + k_{2T,x} = k_{1I,x} + k_{2I,x} \end{aligned} \quad (3.27)$$

qui s'écrit de façon équivalente :

$$\begin{aligned} k_{3T} \sin \theta_{3T} &= k_{3R} \sin \theta_{3R} = k_{3S} \sin \theta_{3S} \\ &= k_{1T} \sin \theta_{1T} + k_{2T} \sin \theta_{2T} \quad (3.28) \\ &= k_{1I} \sin \theta_{1I} + k_{2I} \sin \theta_{2I} \end{aligned}$$

Tenant compte de la relation de dispersion des ondes planes :

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{k^2}{n^2} = \frac{k^2}{\varepsilon} \Rightarrow k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon} \quad (3.29)$$

on obtient alors pour deux ondes incidentes comprises dans le même plan, se propageant comme sur la **figure 3.2** :

$$\begin{aligned}
 \frac{\omega_3}{c} \sqrt{\varepsilon_{3T}} \sin \theta_{3T} &= \frac{\omega_3}{c} \sqrt{\varepsilon_{3R}} \sin \theta_{3R} = \frac{\omega_3}{c} \sqrt{\varepsilon_{3S}} \sin \theta_{3S} \\
 &= \frac{\omega_1}{c} \sqrt{\varepsilon_{1T}} \sin \theta_{1T} + \frac{\omega_2}{c} \sqrt{\varepsilon_{2T}} \sin \theta_{2T} . \quad (3.30) \\
 &= \frac{\omega_1}{c} \sqrt{\varepsilon_{1I}} \sin \theta_{1I} + \frac{\omega_2}{c} \sqrt{\varepsilon_{2I}} \sin \theta_{2I}
 \end{aligned}$$

Ce qui nous donne après simplification :

$$\omega_3 \sqrt{\varepsilon_{3T}} \sin \theta_{3T} = \omega_3 \sqrt{\varepsilon_{3R}} \sin \theta_{3R} = \omega_1 \sqrt{\varepsilon_{1I}} \sin \theta_{1I} + \omega_2 \sqrt{\varepsilon_{2I}} \sin \theta_{2I} . \quad (3.31)$$

La première égalité correspond à la loi de la réfraction pour l'onde à la fréquence-somme ω_3 . La seconde égalité permet de relier les directions prises par l'onde à la fréquence-somme aux directions des ondes incidentes. La direction de l'onde créée à la fréquence-somme, comportant une partie réfléchie et une partie réfractée, dépend donc des fréquences et des angles des faisceaux incidents, en plus de la nature du milieu qu'elle traverse. En configuration SFG classique, où les ondes incidentes et l'onde réfléchie à fréquence ω_3 se propagent dans le même milieu non dispersif, comme l'air ambiant, la relation (3.31) devient :

$$\boxed{\omega_3 \sin \theta_{3R} = \omega_1 \sin \theta_{1I} + \omega_2 \sin \theta_{2I}} \quad (3.32)$$

En nous basant sur cette simple équation, nous pouvons trouver aisément la direction du faisceau SFG car la seule inconnue est l'angle θ_{3R} . Nous allons maintenant voir ce qui se passe pour la détection du signal non linéaire lorsqu'on modifie la géométrie et la fréquence des faisceaux incidents tant en spectroscopie SFG que DFG.

3.2.2 La règle d'accord de phase en spectroscopies SFG et DFG

En nous basant sur l'équation (3.32), considérons les différentes possibilités de propagation du faisceau SFG dans une configuration expérimentale préétablie. Supposons que la longueur d'onde du faisceau laser infrarouge soit dans l'intervalle $[2.5\mu\text{m} - 8.5\mu\text{m}]$ et que la longueur

d'onde visible soit dans l'intervalle [420 nm – 720 nm]. Déduisons l'évolution de l'angle SFG en fonction de ces paramètres pour des angles d'incidence déterminés de 65° et 55° respectivement, par rapport à la normale à la surface :

$$\theta_{SFG} \square \text{Arc sin} \left(\frac{\omega_{Ir} \sin \theta_{Ir} + \omega_{Vis} \sin \theta_{Vis}}{\omega_{SFG}} \right). \quad (3.33)$$

et cette expression a toujours un sens car la relation suivante :

$$\left| \frac{\omega_{Ir} \sin \theta_{Ir} + \omega_{Vis} \sin \theta_{Vis}}{\omega_{SFG}} \right| \leq 1 \quad (3.34)$$

est valable pour toute combinaison d'angle et de fréquence des faisceaux incidents. Cela donne en configuration SFG classique (**figure 3.2**), les domaines d'existence indiqués dans la **figure 3.3** pour le signal SFG. Comme on peut le voir, l'angle SFG varie peu avec les longueurs d'onde visible et infrarouge dans ce domaine spectral ($\sim 1^\circ$ maximum quand une des deux longueurs d'onde est fixée). Le maximum de signal détecté est donc presque toujours dans la même direction et la configuration SFG classique fonctionne très bien sans que l'on doive tenir compte de la dispersion angulaire du chemin de l'onde SFG, comme la richesse de la littérature le montre. On notera également que l'angle SFG est très proche de l'angle du faisceau incident réfléchi et qu'un filtrage spatial et spectral s'impose car ce dernier a une intensité largement supérieure ($\sim 10^6$) à celle du faisceau SFG.

Si maintenant on envisage une configuration en contre-propagation où le faisceau infrarouge fait un angle de 54.4° et le faisceau visible un angle de -45.36° (ce choix est établi expérimentalement plus loin à la **figure 6.5** et expliqué dans le chapitre six), on obtient le graphe de la **figure 3.4** pour l'évolution de l'angle du signal SFG.

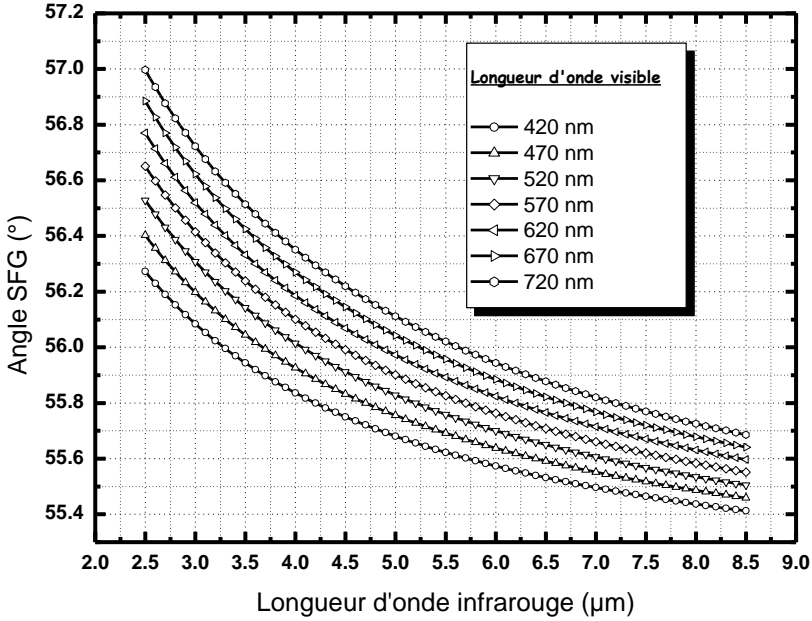


Figure 3.3 : Evolution de l'angle SFG en fonction de la longueur d'onde infrarouge pour 7 longueurs d'onde visible différentes en configuration géométrique classique.

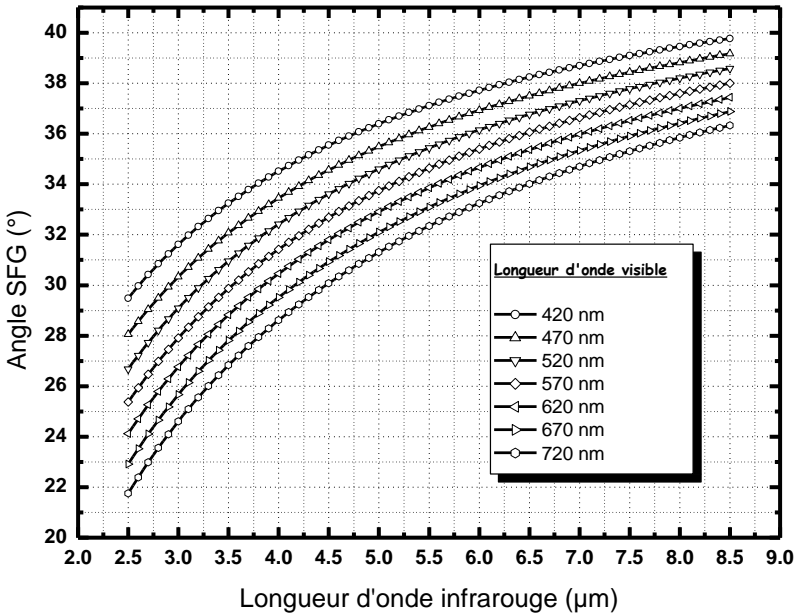


Figure 3.4 : Evolution de l'angle SFG en fonction de la longueur d'onde infrarouge pour 7 longueurs d'onde visible différentes en configuration géométrique contre-propagative.

On constate que l'angle SFG varie fortement (plus de 5°) aux basses longueurs d'onde infrarouges lorsqu'on parcourt de petits intervalles en comparaison à la configuration SFG classique de la **figure 3.3**. On vérifie également ce comportement lorsqu'on change de longueur d'onde visible. Ceci peut sembler poser problème pour la détection des signaux SFG (par rapport à la configuration SFG classique) pour une spectroscopie à deux couleurs continûment accordables comme on veut la réaliser. En effet, la chaîne de détection doit être modifiée en cours de mesure avec tous les risques que cela implique sur la reproductibilité et la validité des mesures effectuées. Il n'en est cependant rien et la solution est donnée dans le chapitre décrivant le dispositif expérimental SFG, notamment par une configuration originale qui permet de tenir compte simultanément des quantités de mouvement plus ou moins importantes associées à chaque gamme de longueur d'onde visible et infrarouge.

On peut montrer que pour la DFG, on arrive à un résultat analogue en utilisant le même raisonnement que celui appliqué à la SFG pour déterminer la direction de propagation des photons. L'expression obtenue est légèrement différente et a la forme :

$$\theta_{DFG} \square \text{Arcsin} \left(\frac{\omega_{Ir} \sin \theta_{Ir} - \omega_{Vis} \sin \theta_{Vis}}{-\omega_{DFG}} \right), \quad (3.35)$$

où ici : $\omega_{DFG} = \omega_{Vis} - \omega_{Ir}$. On constate que la DFG (en réflexion, dans le milieu d'incidence) n'existe pas pour n'importe quelle combinaison des angles infrarouge et visible car la fonction *Arcsin* n'est pas définie quand la condition suivante se réalise :

$$\left| \frac{\omega_{Ir} \sin \theta_{Ir} - \omega_{Vis} \sin \theta_{Vis}}{-\omega_{DFG}} \right| > 1. \quad (3.36)$$

Ainsi, graphiquement, en gardant les mêmes paramètres que pour les graphes précédents de la SFG, on obtient en configuration classique, pour la DFG, le graphe de la **figure 3.5**. On constate que, presque comme en SFG, l'angle DFG varie peu en fonction de chaque couleur sauf pour les petites longueurs d'onde infrarouges où la fonction varie plus fortement d'une

longueur d'onde visible à l'autre. Et en contre-propagation, on obtient le graphe de la **figure 3.6**.

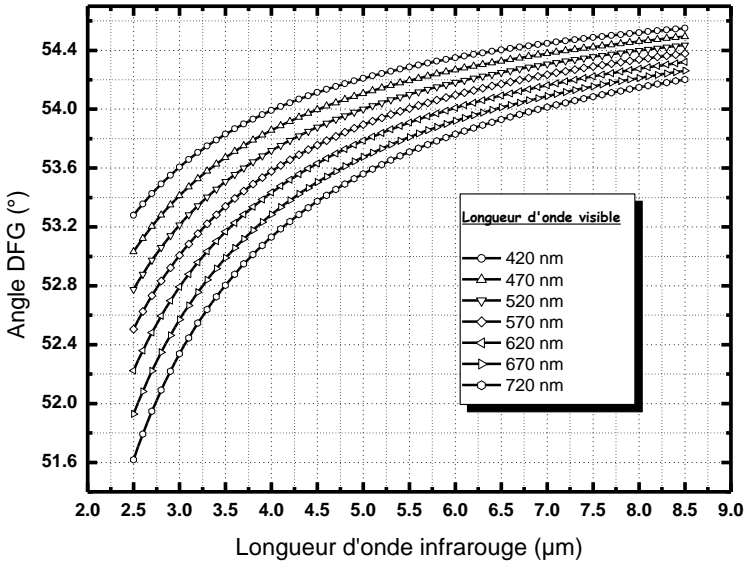


Figure 3.5 : Evolution de l'angle DFG en fonction de la longueur d'onde infrarouge pour 7 longueurs d'onde visibles différentes en configuration géométrique classique.

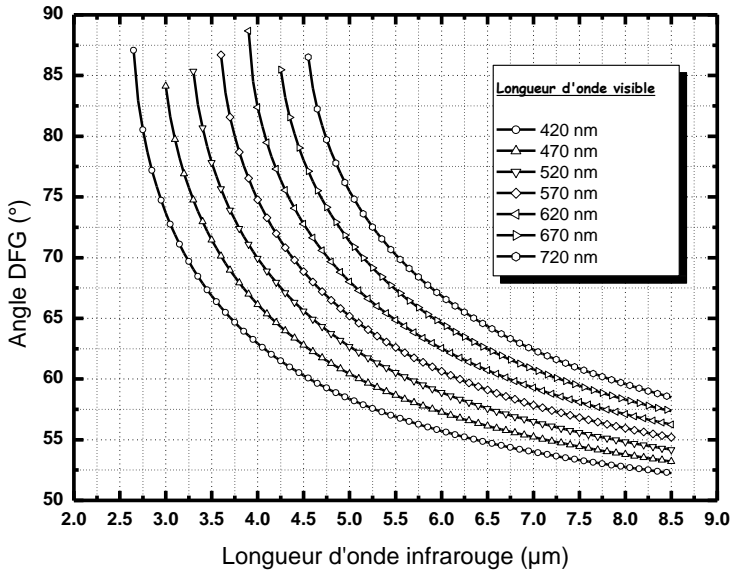


Figure 3.6 : Evolution de l'angle DFG en fonction de la longueur d'onde infrarouge pour 7 longueurs d'onde visibles différentes en configuration géométrique contre-propagative.

On voit que, dans ce dernier cas, nous avons affaire à une fonction spectaculairement variable dans les intervalles de couleurs prédéfinis. On se rend compte également que l'angle DFG en réflexion n'existe pas pour les petites longueurs d'onde infrarouge et que le domaine d'existence de cet angle est de plus en plus étroit quand la longueur d'onde visible augmente. Pratiquement, les conditions de travail reprises aux **figures 3.3, 3.4, 3.5** sont réalisables en laboratoire sans devoir effectuer trop de changements d'une configuration à l'autre. Les conditions de travail très délicates de la **figure 3.6** n'ont pas été envisagées expérimentalement.

3.3 Formulation de l'intensité générée par l'onde SFG

Possédant à présent tous les éléments décrivant les grands principes optiques et géométriques des spectroscopies non linéaires à trois photons telle la génération de fréquence-somme (SFG), nous allons formuler une expression physique de l'intensité du signal SFG et dégager les principaux paramètres qui interviennent dans cette formulation.

Pour bien comprendre le sens physique de la mesure SFG et les grandeurs qui y contribuent, nous calculons à ce stade une expression de l'intensité SFG. Cela revient dans un premier temps à calculer, en fait, la valeur du champ électrique \vec{E}_3 défini dans l'équation (3.26). Comme déjà expliqué à ce moment-là, il s'agit d'une *équation différentielle inhomogène*. La solution générale du système homogène est une onde plane de fréquence ω_3 et de vecteur d'onde \vec{k}_{3T} . Il reste à calculer une solution particulière pour une onde de fréquence ω_3 et de vecteur d'onde \vec{k}_{3S} du système inhomogène. Pour cela, écrivons $\vec{P}^{(2)}$ sous la forme exprimée en (3.23) en tenant compte de la condition (3.20) :

$$\vec{P}^{(2)}(\vec{k}_{3S}, \omega_3) = P^{(2)} e^{i(\vec{k}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)} \vec{p}, \quad (3.37)$$

où le vecteur \vec{p} est un vecteur unitaire dans la direction de polarisation de $\vec{P}^{(2)}$ et $P^{(2)}$ l'amplitude de cette dernière. L'équation (3.26) devient alors :

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E}_3 + k_{3T}^2 \vec{E}_3 = -\frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \left(\vec{p} - \vec{k}_{3S} \frac{\vec{k}_{3S} \cdot \vec{p}}{k_{3T}^2} \right) P^{(2)} e^{i(\vec{k}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)}. \quad (3.38)$$

On injecte le second membre de (3.38), que l'on notera \vec{a} , pondéré par un facteur multiplicatif A dans les valeurs de \vec{E}_3 du premier membre, et on obtient alors la condition suivante sur A pour que les deux membres soient égaux :

$$\begin{aligned}
 A \cdot \vec{\nabla}^2 \vec{a} + k_{3T}^2 \cdot A \cdot \vec{a} &= \vec{a} \\
 \equiv -A k_{3S}^2 \cdot \vec{a} + k_{3T}^2 \cdot A \cdot \vec{a} &= \vec{a} \\
 \equiv A(k_{3T}^2 - k_{3S}^2) &= 1 \\
 \equiv A &= \frac{1}{(k_{3T}^2 - k_{3S}^2)}
 \end{aligned} \quad (3.39)$$

On obtient finalement la solution suivante pour le champ électrique total \vec{E}_3 :

$$\boxed{\vec{E}_3(\omega_3) = \vec{E}_{3T} e^{i(\vec{k}_{3T} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)} - \frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \left(\vec{p} - \vec{k}_{3S} \frac{\vec{k}_{3S} \cdot \vec{p}}{k_{3T}^2} \right) \frac{1}{k_{3T}^2 - k_{3S}^2} P^{(2)} e^{i(\vec{k}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)}} \quad (3.40)$$

C'est à partir de cette expression du champ électrique total que l'on pourra déduire l'intensité du signal SFG, soit en transmission, soit en réflexion. Sa valeur dépend bien sûr des conditions de raccord à l'interface qui vont conditionner la valeur des vecteurs présents dans (3.40). Si on considère des milieux interfaciaux isotropes, on peut séparer les différentes contributions au champ électrique total à la fréquence SFG en fonction de la direction de détection de l'onde transmise (T) où réfléchie (R) pour les deux polarisations S ou P des ondes électromagnétiques : S ou transverse électrique (champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence) et P ou transverse magnétique (champ électrique parallèle au plan d'incidence). Ces situations sont illustrées à la **figure 3.7** de la page suivante. On voit immédiatement qu'avec notre définition des axes ($\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$), un champ électrique polarisé S n'est décrit que par une seule composante dans la direction de l'axe \vec{e}_y . Un champ électrique polarisé P possède lui deux composantes : une dans la direction \vec{e}_x et une dans la direction \vec{e}_z . La **figure 3.7** ne montre que les principales composantes du champ électrique à la fréquence SFG défini dans l'équation (3.40) : le vecteur polarisation \vec{p} de la polarisation non linéaire du second ordre $\vec{P}^{(2)}$ n'est pas représenté afin de ne pas alourdir le schéma. Cependant, nous savons par les équations (3.26),

(3.27) et (3.28) que sa direction de propagation est définie par \vec{k}_{3S} dont la composante parallèle à l'interface ($k_{3S,x}$) est identique aux composantes parallèles des ondes réfléchi ($k_{3R,x}$) et transmise ($k_{3T,x}$) comme expliqué auparavant. En se basant sur ce type de schéma de base dans la **figure 3.7**, différents auteurs comme T. F. Heinz [19] et A. V. Petukhov [20] ont calculé de façon détaillée les composantes des champs électriques générés par la polarisation non linéaire du second ordre pour des films minces, interfaces simples (métal/molécule), volumes. Nous n'entrerons pas ici dans la description de tous ces longs calculs.

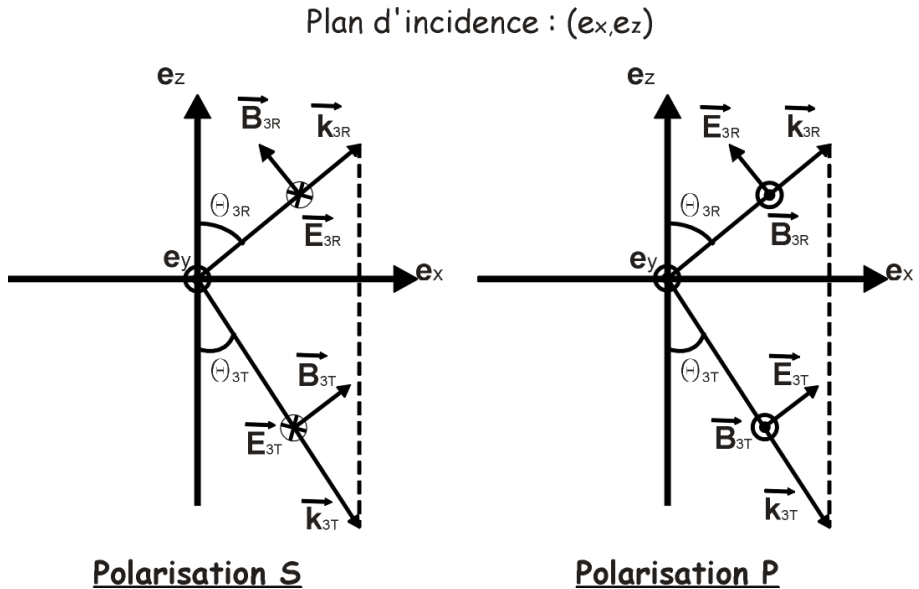


Figure 3.7 : Schéma de principe des composantes des ondes électromagnétiques SFG réfléchies et transmises, en polarisation **S** et **P**, à l'interface entre un milieu linéaire et un milieu à réponse non linéaire.

Une partie de ce travail est également effectuée par le Dr. Y. Caudano [21] dans le cas d'un film très mince ou d'une interface comme à la **figure 3.7**. Nous ne donnons ci-après que les résultats du calcul effectué par ce dernier (équations (3.42) et (3.43)) et nous en déduisons par nous-mêmes (équations (3.45) et (3.46)) une formulation générale de l'intensité SFG. Comme seule la surface extrême d'un substrat centrosymétrique génère le

processus SFG, on modélise la polarisation non linéaire du second ordre par une fonction Delta de Dirac à la profondeur z_0 de l'interface telle que :

Si $z > z_0$: on est dans le milieu d'incidence (indice R, onde réfléchie)

Si $z < z_0$: on est dans le volume du substrat (indice T, onde transmise)

Ceci implique pour la constante diélectrique ϵ du système à la fréquence SFG que :

$$\epsilon(z) = \begin{cases} \epsilon_{3R}, & z > z_0 \\ \epsilon_{3NL}, & z = z_0 \\ \epsilon_{3T}, & z < z_0 \end{cases} \quad (3.41)$$

Donc, deux champs électriques, chacun pouvant être polarisé de deux façons, nous fournissent 4 équations constitutives pour le calcul de l'intensité SFG. Ecrivons tout d'abord les deux contributions aux intensités SFG réfléchies déduites de l'équation (3.40) :

$$\begin{aligned} E_{3R,s} &= i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \left[\frac{2k_{3R,z}}{k_{3R,z} + k_{3T,z}} \right] p_y \frac{P^{(2)}(z_0)}{\epsilon_0} e^{ik_{3R,z}z_0} \\ E_{3R,p} &= i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \left[\frac{2\epsilon_{3R}k_{3T,z}}{\epsilon_{3T}k_{3R,z} + \epsilon_{3R}k_{3T,z}} \right] p_x \cos \theta_{3R} \frac{P^{(2)}(z_0)}{\epsilon_0} e^{ik_{3R,z}z_0} \\ &+ i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \left[\frac{2\epsilon_{3T}k_{3R,z}}{\epsilon_{3T}k_{3R,z} + \epsilon_{3R}k_{3T,z}} \frac{\epsilon_{3R}}{\epsilon_{3NL}} \right] p_z \sin \theta_{3R} \frac{P^{(2)}(z_0)}{\epsilon_0} e^{ik_{3R,z}z_0} \end{aligned} \quad (3.42)$$

Pour ce qui est de la valeur des champs électriques en transmission, les deux contributions aux intensités SFG transmises, également déduites de l'équation (3.40), valent :

$$\begin{aligned} E_{3T,s} &= i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{3T}} \cos \theta_{3T}} \left[\frac{2k_{3T,z}}{k_{3R,z} + k_{3T,z}} \right] p_y \frac{P^{(2)}(z_0)}{\epsilon_0} e^{-ik_{3T,z}z_0} \\ E_{3T,p} &= i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{3R}} \cos \theta_{3T}} \left[\frac{2\epsilon_{3T}k_{3R,z}}{\epsilon_{3T}k_{3R,z} + \epsilon_{3R}k_{3T,z}} \right] p_x (-\cos \theta_{3T}) \frac{P^{(2)}(z_0)}{\epsilon_0} e^{-ik_{3T,z}z_0} \\ &+ i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{3R}} \cos \theta_{3T}} \left[\frac{2\epsilon_{3R}k_{3T,z}}{\epsilon_{3T}k_{3R,z} + \epsilon_{3R}k_{3T,z}} \frac{\epsilon_{3T}}{\epsilon_{3NL}} \right] p_z \sin \theta_{3T} \frac{P^{(2)}(z_0)}{\epsilon_0} e^{-ik_{3T,z}z_0} \end{aligned} \quad (3.43)$$

où l'on a posé que le vecteur polarisation unitaire de la polarisation non linéaire vaut :

$$\vec{p} = \vec{p}_x + \vec{p}_y + \vec{p}_z = p_x \vec{e}_x + p_y \vec{e}_y + p_z \vec{e}_z . \quad (3.44)$$

Pour rappel, toutes les grandeurs physiques apparaissant dans les équations (3.42) et (3.43) ont été définies auparavant de façon progressive dans les différentes étapes de développement de la formulation du signal SFG qui ont mené à l'établissement de l'équation (3.40). On constate que les solutions proposées dans les équations (3.42) et (3.43) ont la forme classique d'ondes planes pour le cas particulier d'une interface ou d'un film très mince. Les éléments présents dans les crochets ne sont rien d'autre que les facteurs de Fresnel. On peut les écrire sous la forme de tenseurs diagonaux qui définissent l'intensité du champ électrique total à l'interface engendré par un champ électrique incident. L'existence uniquement d'éléments diagonaux dans ces tenseurs de Fresnel est due au choix de milieux isotropes pour le processus de génération de fréquence-somme. Pour simplifier le problème, on peut décomposer chaque expression du champ électrique en (3.42) et (3.43) en trois contributions principales :

- **Dépendance de la fréquence SFG.**
- **Dépendance des facteurs de Fresnel.**
- **Dépendance de la polarisation non linéaire du second ordre.**

Ce développement peut être appliqué à des films plus épais ou de petits volumes. Il n'y a qu'à adapter la formulation de la polarisation non linéaire pour tenir compte de l'épaisseur du système étudié. En général, la formulation des autres termes (facteurs de Fresnel, dépendance quadratique en fréquence SFG, direction de propagation) ne change pas. Par contre, la solution en ondes planes va différer et présenter des formes plus ou moins complexes pour tenir compte de l'épaisseur à traverser, notamment pour le calcul de l'intensité de l'onde SFG transmise. En spectroscopie SFG classique, on établit que l'intensité de la réponse non linéaire ne dépend principalement que de la polarisation non linéaire du second ordre. En effet, à fréquence visible fixée, les autres termes sont négligeables : la fréquence SFG ne présente pas de variation significative lorsqu'on effectue un

balayage de la longueur d'onde sur quelques microns. Les facteurs de Fresnel dépendent eux principalement des vecteurs d'onde associés à chaque champ électromagnétique et des constantes diélectriques du milieu incident, du film mince et du substrat. Or, les faisceaux incidents sont géométriquement fixes en SFG classique. Nous avons en plus montré auparavant que l'angle du faisceau SFG ne bougeait pas beaucoup ($\sim 1^\circ$) au cours d'un long balayage en longueur d'onde infrarouge. De plus, les constantes diélectriques des systèmes étudiés sont tabulées pour les longueurs d'ondes auxquelles nous travaillons et ne changent pratiquement pas lors d'une mesure SFG classique. Ceci montre qu'il existe une configuration géométrique expérimentale où le rendement SFG sera le plus favorable. Le calcul des angles incidents où les facteurs de Fresnel ont le meilleur rendement en fonction de la polarisation des faisceaux est réalisé dans le cas des substrats métalliques notamment par le Dr. A. Peremans [22]. Les angles d'incidence mesurés par rapport à la normale à la surface les plus favorables en polarisation **PPP** ou **SSP** (pour, dans l'ordre, les faisceaux SFG, visible, infrarouge) sont respectivement de 55° et 65° pour les faisceaux visible et infrarouge. C'est la raison de ce choix angulaire pour les calculs numériques présentés dans les figures précédentes.

La présence de deux champs électriques incidents complique la formulation de l'intensité SFG car son calcul inclut les tenseurs de Fresnel associés à chaque onde présente à l'interface (infrarouge, visible et SFG) : en effet, il ne faut pas oublier que la polarisation non linéaire générée dans le film mince dépend bien des champs électriques incidents transmis dans le film. Heinz [19], Petukhov [20], Le Rille [23] donnent des expressions générales de l'intensité SFG. Une définition correcte de l'intensité SFG tant en transmission (T) qu'en réflexion (R) pour les films minces est donnée ci-dessous :

$$I_{SFG}^{R(T)} = \left| \vec{\mathbf{E}}_{3R(T)}(\omega_3) \right|^2 \quad (3.45)$$

En écrivant de façon explicite la contribution SFG provenant de la polarisation non linéaire (formulation plus générale basée sur l'équation (3.4)) et en indiquant les 2 possibilités de génération d'un champ électrique par la polarisation non linéaire d'ordre 2 pour la SFG en réflexion et transmission (R et T), on obtient en se basant sur (3.42) et (3.43) :

$$I_{SFG}^{R(T)} = \frac{\omega_{SFG}^2}{c^2} \left| \frac{F^{R(T)} F(\omega_{ir}) F(\omega_{vis})}{2\sqrt{\epsilon_{3R(T)}} \cos \theta_{3R(T)}} \right|^2 |\chi_s^{(2)}|^2 I(\omega_{ir}) I(\omega_{vis}) \quad (3.46)$$

Les intensités $I(\omega_{ir})$ et $I(\omega_{vis})$ sont bien évidemment les intensités des champs électriques incidents, égales à la norme au carré de ces champs électriques, grandeurs mesurables et parfaitement définies par les deux oscillateurs paramétriques optiques infrarouge et visible de notre système expérimental. Cette expression (3.46) est une formulation générale : elle doit être modulée ou non par des facteurs géométriques selon les composantes (x, y, z) de la susceptibilité non linéaire du second ordre et les polarisations des champs électriques impliqués dans le processus de génération de fréquence-somme (3.42 - 3.43). De plus, on déduit de ces expressions (3.42) et (3.43) une forme générale des tenseurs de Fresnel dans les expressions suivantes pour lesquelles on a posé que les indices '1', '2', '3' font référence à la fréquence infrarouge, visible et SFG, respectivement. Le raisonnement est le même que celui utilisé dans les équations (3.42) et (3.43) où l'on suppose l'isotropie des milieux étudiés, d'où des tenseurs de Fresnel ayant une forme diagonale :

$$F(\omega_{ir}) = \begin{bmatrix} \frac{2\epsilon_{1R}k_{1T,z}}{\epsilon_{1R}k_{1T,z} + \epsilon_{1T}k_{1R,z}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2k_{1R,z}}{k_{1T,z} + k_{1R,z}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\epsilon_{1T}k_{1R,z}}{\epsilon_{1R}k_{1T,z} + \epsilon_{1T}k_{1R,z}} \frac{\epsilon_{1R}}{\epsilon_{1NL}} \end{bmatrix}, (3.47)$$

pour le champ électrique \vec{E}_1 incident, dans l'interface.

$$F(\omega_{vis}) = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon_{2R}k_{2T,z}}{\varepsilon_{2R}k_{2T,z} + \varepsilon_{2T}k_{2R,z}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2k_{2R,z}}{k_{2T,z} + k_{2R,z}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\varepsilon_{2T}k_{2R,z}}{\varepsilon_{2R}k_{2T,z} + \varepsilon_{2T}k_{2R,z}} \frac{\varepsilon_{2R}}{\varepsilon_{2NL}} \end{bmatrix}, (3.48)$$

pour le champ électrique \vec{E}_2 incident, dans l'interface.

$$F_{\omega_{SFG}}^R = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon_{3R}k_{3T,z}}{\varepsilon_{3R}k_{3T,z} + \varepsilon_{3T}k_{3R,z}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2k_{3R,z}}{k_{3T,z} + k_{3R,z}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\varepsilon_{3T}k_{3R,z}}{\varepsilon_{3R}k_{3T,z} + \varepsilon_{3T}k_{3R,z}} \frac{\varepsilon_{3R}}{\varepsilon_{3NL}} \end{bmatrix}, (3.49)$$

pour le champ électrique \vec{E}_3^R en réflexion généré par la polarisation non linéaire d'ordre 2.

$$F_{\omega_{SFG}}^T = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon_{3T}k_{3R,z}}{\varepsilon_{3R}k_{3T,z} + \varepsilon_{3T}k_{3R,z}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2k_{3T,z}}{k_{3T,z} + k_{3R,z}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\varepsilon_{3R}k_{3T,z}}{\varepsilon_{3R}k_{3T,z} + \varepsilon_{3T}k_{3R,z}} \frac{\varepsilon_{3T}}{\varepsilon_{3NL}} \end{bmatrix}, (3.50)$$

pour le champ électrique \vec{E}_3^T en transmission généré par la polarisation non linéaire d'ordre 2.

Ceci clôt le chapitre des principes des spectroscopies non linéaires simplement résonnantes à champ lointain. Nous avons vu que la spectroscopie SFG était basée sur des lois simples de conservation de la quantité de mouvement et d'accord de phase qui permettront la mise en œuvre d'un système de détection des signaux relativement simple. Nous

avons également montré que le signal SFG dépendait de plusieurs grandeurs physiques dont la plus significative est la polarisation non linéaire que nous décrirons de façon plus détaillée (via $\chi_s^{(2)}$, susceptibilité non linéaire d'ordre 2 de l'interface) dans le chapitre suivant. En effet, c'est dans cette nouvelle grandeur physique que se trouve l'information qui va permettre de caractériser l'interface étudiée.

Chapitre 4 : L'optique non linéaire comme source de modélisation des interfaces

4.1 Introduction

Nous venons de voir que l'expression de l'intensité SFG comprend différents paramètres physiques dont la susceptibilité non linéaire du second ordre de l'interface étudiée. Dans ce chapitre, nous allons nous attarder plus en détail sur la description physique de ce paramètre pour voir l'information que l'on peut en retirer. Nous allons d'abord envisager le cas classique de l'interface composée d'un substrat métallique sur lequel sont déposées des molécules qui constituent en général des monocouches organiques auto-assemblées bien orientées et stables dans le temps comme illustré sur la **figure 4.1**.

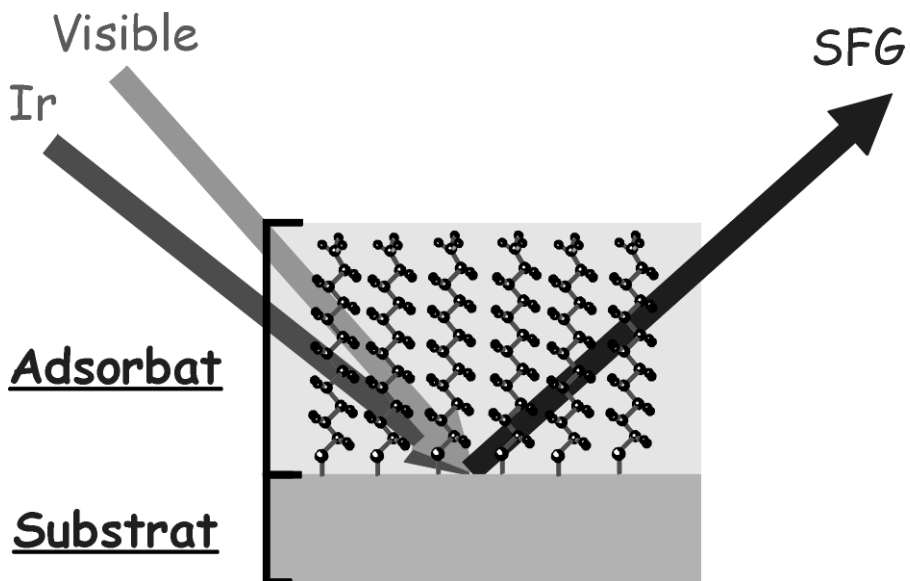


Figure 4.1 : Schéma de l'interface métal/monocouche de molécules organiques auto-assemblées.

Nous venons de voir dans le chapitre précédent qu'en configuration expérimentale classique l'intensité SFG est proportionnelle au carré de la susceptibilité non linéaire de l'interface étudiée :

$$I_{SFG} \propto |\chi_s^{(2)}|^2, \quad (4.1)$$

où l'on a considéré que la contribution des facteurs de Fresnel était négligeable à ce stade de description. Comme on étudie le cas d'un substrat métallique avec un adsorbant organique, nous choisissons de réécrire $\chi_s^{(2)}$ comme étant la somme des deux contributions physiquement distinctes:

$$\chi_s^{(2)} = \chi_{nr}^{(2)} + \chi_r^{(2)}, \quad (4.2)$$

où le terme de susceptibilité non résonnante fait référence au métal. En effet, dans la gamme spectrale étudiée, la réponse SFG d'une surface métallique ne présente évidemment pas de mode propre de vibration lors d'un balayage spectral infrarouge. Habituellement, la réponse non résonnante d'un métal spécifique est soit nulle ou constante pendant une mesure SFG classique effectuée au laboratoire. Toutefois, ceci n'est plus entièrement vrai lorsque l'on fait varier la longueur d'onde du faisceau visible comme ce sera le cas en spectroscopie **SFG doublement résonnante (DR-SFG) ou deux couleurs**. C'est ce que nous allons voir en décrivant les paramètres physiques qui interviennent dans la description de la réponse non linéaire métallique. Ceci sera également illustré lors de la présentation des résultats. En ce qui concerne la contribution résonnante à la susceptibilité non linéaire, il s'agit bien évidemment du terme descriptif de l'adsorbant organique. En effet, ce dernier est composé de molécules possédant des modes propres de vibration sensibles à la gamme spectrale infrarouge étudiée. Intéressons-nous maintenant plus en détail aux phénomènes physiques qui se cachent derrière ces deux grandeurs.

4.2 L'interface métal / molécules organiques

4.2.1 Susceptibilité non linéaire métallique

Les substrats métalliques standards habituellement utilisés en SFG sont l'or, l'argent, le platine, voire le cuivre. L'avantage d'utiliser ces métaux

réside dans la capacité à former simplement et rapidement des monocouches auto-assemblées, généralement bien orientées, stables dans le temps et dans un environnement standard à l'air ambiant. Les propriétés physiques d'un métal dépendent principalement de ses caractéristiques électroniques qui vont conditionner directement l'évolution de la susceptibilité non linéaire. Si on se place dans le cadre général d'une représentation en schéma de bandes électroniques, le métal est composé d'une bande de valence entièrement remplie et d'une bande de conduction partiellement remplie d'électrons. Si on arrive à faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, on parle alors de transition électronique interbande (électrons liés). Si on arrive à faire changer de niveau énergétique un électron dans la bande de conduction elle-même, on parle alors de transition électronique intrabande (électrons libres). C'est pourquoi nous choisissons de décomposer la susceptibilité non linéaire du métal de la façon suivante :

$$\chi_{nr}^{(2)} = \chi_{\text{métal}}^{(2)} = \chi_{\text{intra}}^{(2)} + \chi_{\text{inter}}^{(2)}. \quad (4.3)$$

Tenant compte de l'approximation dipolaire électrique, dans le cadre du modèle du jellium, nous négligeons donc la contribution due à la polarisation de volume (qui ne peut être que quadrupolaire) et ne gardons que la polarisation dipolaire de surface. La susceptibilité intrabande s'écrit alors :

$$\chi_{\text{intra}}^{(2)} = \chi_{\text{norm}}^{(2)} + \chi_{\text{tang}}^{(2)}, \quad (4.4)$$

où, dans le modèle de Drude, $\chi_{\text{norm}}^{(2)}$ est fonction du potentiel imposé à la surface tandis que $\chi_{\text{tang}}^{(2)}$, constant, ne dépend que de facteurs géométriques. $\chi_{\text{norm}}^{(2)}$ ne peut devenir significatif qu'en condition électrochimique, notamment puisque l'on impose un champ statique à la surface métallique qui joue le rôle d'une électrode de travail. Nous n'irons pas plus loin dans la description de la susceptibilité intrabande car ses effets ne sont pas pris en compte face aux variations beaucoup plus importantes de la susceptibilité interbande comme nous l'avons observé dans notre travail. Toutefois, le lecteur intéressé par une description détaillée sur ce type de mesures en condition électrochimique est invité à se référer aux travaux réalisés par les docteurs A. Le Rille [23] et O. Pluchéry [24].

Il est assez difficile d'élaborer une bonne théorie qui modélise la contribution des électrons liés du métal pour la description des transitions interbandes. Toutefois, expérimentalement, nous pouvons observer de brusques changements des réponses non linéaires dans une gamme énergétique fixée par les lasers qui ne peut provenir généralement que d'une transition interbande pour laquelle un électron de la bande de valence (notée "s") peut passer dans la bande de conduction (notée "d") où il se comportera alors comme un électron libre [25]. Ces transitions doivent être corrélées directement aux propriétés électroniques propres du métal. Pour les métaux nobles que sont l'or (Au) et l'argent (Ag), l'énergie du niveau de Fermi est supérieure à celle de la bande de valence. Pour les métaux de transition comme le platine (Pt), le niveau de Fermi est dans la bande des électrons "d" : il n'y a pas de distinction entre les électrons liés et libres, de telle sorte que pour exciter une transition interbande, il faudrait un laser donnant accès à l'infrarouge lointain, non accessible expérimentalement dans le cadre de ce travail. C'est pourquoi nous considérerons que $\chi_{\text{inter}}^{(2)}$ est nul pour le platine tout au cours de nos expériences. Le cas des métaux nobles est différent : $\chi_{\text{inter}}^{(2)}$ évolue sensiblement car la barrière énergétique à franchir pour que les électrons passent de la bande "s" à la bande "d" nécessite une énergie provenant d'une onde laser visible ou ultraviolette, accessible expérimentalement. Il est donc possible d'entrer en résonance avec une transition interbande pour ces métaux grâce à l'onde visible incidente ou l'onde SFG générée. Les propriétés physiques de ces bandes dépendent directement des densités d'états électroniques des métaux considérés. On peut voir un schéma des densités d'états électroniques pour Au, Ag et Pt sur la **figure 4.2** où les énergies des transitions représentées sont celles mises en jeu en SFG classique. L'interprétation complète de cette figure dans le cadre de la spectroscopie SFG est donnée dans le chapitre 9 en SFG doublement résonnante. Cela signifie que pour modéliser au niveau microscopique la susceptibilité non linéaire d'ordre deux, il faut tenir compte d'une somme de deux résonances, une pour chaque onde précitée. Mathématiquement, cela peut se faire au moyen de deux oscillateurs de Lorentz. Toutefois, comme cela dépend de la densité d'états électroniques du métal, il est important d'arriver à donner une bonne description de l'évolution de cette grandeur en fonction de l'énergie apportée pour que la transition interbande se produise.

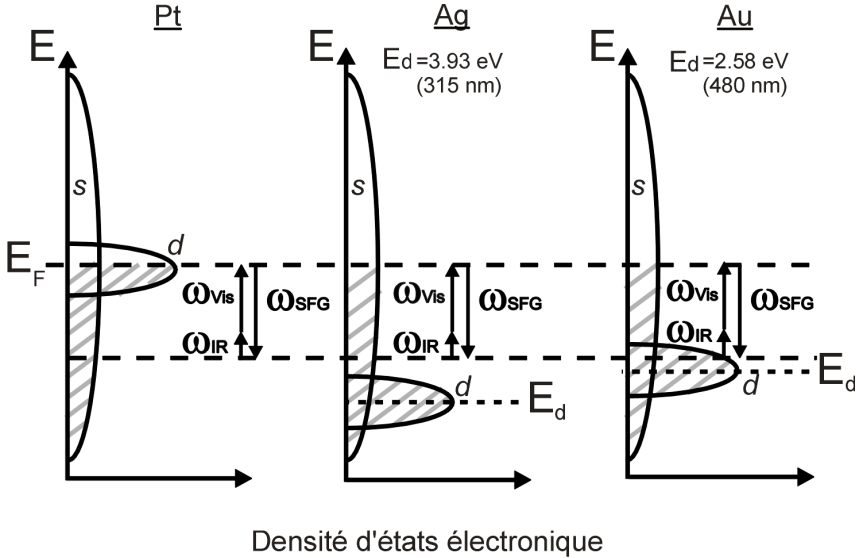


Figure 4.2 : Schéma de densités d'états électroniques des métaux : Platine, Argent, Or. Les traits grisés illustrent le remplissage des niveaux électroniques jusqu'au niveau de l'énergie de Fermi.

Ce genre de travail théorique lourd en optique non linéaire est partiellement effectué par différents groupes de recherches dont les plus significatifs en SFG sont A. Liebsch [26], B. Mendoza [27]. Ces auteurs se basent toujours sur la théorie du jellium et du modèle de Drude avant de développer via des méthodes de calcul *ab initio* la fonction diélectrique associée à un métal bien déterminé, qu'ils tentent de corrélérer moyennant diverses hypothèses physiques avec la susceptibilité non linéaire du second ordre. Malheureusement, le problème de ces méthodes est qu'elles ne sont pas facilement applicables aux systèmes étudiés en spectroscopie non linéaire où la présence de l'adsorbat vient modifier les conditions de raccord aux interfaces tant au niveau des constantes diélectriques que des transitions électroniques permises ou non entre le substrat et l'adsorbat. En résumé, le travail de modélisation au niveau microscopique de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 des métaux et son évolution en fonction des conditions de raccords aux interfaces est un travail de thèse à lui tout seul et ne constitue pas le but majeur du travail effectué ici. Nous illustrerons de manière plus

phénoménologique et plus claire l'influence des métaux sur la réponse SFG globale de l'interface comme nous le verrons au chapitre neuf.

L'élément principal à retenir de toute cette discussion est que la susceptibilité non linéaire des métaux dépend principalement des transitions interbandes électroniques accessibles en SFG deux couleurs. Si les longueurs d'ondes visibles mises en jeu par l'OPO visible et le signal SFG lui-même ne correspondent pas à des transitions interbandes, la susceptibilité interbande est quasi-nulle et c'est la susceptibilité intrabande qui domine les propriétés non linéaires du métal. Cette dernière est dépendante du potentiel électrique appliqué ou non à la surface du substrat.

4.2.2 Susceptibilité non linéaire moléculaire

Nous allons maintenant nous attacher à décrire de façon détaillée la susceptibilité non linéaire des molécules adsorbées sur le métal. Ceci sera effectué pour les deux spectroscopies sœurs SFG et DFG qui ne présentent que peu de différences physiques comme nous allons le voir. Cela revient à décrire au niveau microscopique le terme $\chi_r^{(2)}$ présent dans l'équation (4.2).

Commençons par la description de l'hyperpolarisabilité $\alpha^{(2)}$. La description des phénomènes de physique microscopiques par R. Feynman en électrodynamique quantique au moyen de ses diagrammes (dits de Feynman) [28] est d'une puissance remarquable. Basée notamment sur l'idée simple qu'un phénomène précis mettant en jeu des photons et des atomes peut être décrit par la somme d'une infinité de processus différents non accessibles à l'observateur classique à l'échelle fondamentale, cette méthode présente l'avantage de donner des résultats en accord avec l'observation. Sans entrer ici dans l'élaboration de cette théorie complexe, nous reprenons la description de Y.R. Shen [18] de $\alpha^{(2)}$ en termes de diagrammes de Feynman. Il est important de noter que cette représentation n'est rien d'autre qu'une mise en forme illustrée d'équations établies en électrodynamique quantique pour chaque élément dessiné dont le résultat final donne après simplification une expression microscopique pour la polarisabilité non linéaire du second ordre :

$$\alpha_{ijk}^{(2)}(\omega_3) = \frac{Ne^3 \rho_{(o)}}{\hbar^2} \left[\alpha_{1ijk}^{(2)}(\omega_3) + \alpha_{2ijk}^{(2)}(\omega_3) + \alpha_{3ijk}^{(2)}(\omega_3) \right. \\ \left. + \alpha_{4ijk}^{(2)}(\omega_3) + \alpha_{5ijk}^{(2)}(\omega_3) + \alpha_{6ijk}^{(2)}(\omega_3) \right], \quad (4.5)$$

où e est la charge de l'électron, $\rho_{(o)}$ la population du niveau fondamental de l'adsorbat et N le nombre d'atomes par unité de volume. Pour établir cette relation, nous avons posé les hypothèses suivantes : les molécules adsorbées possèdent différents niveaux réels (m) et (n) distants du niveau fondamental (o) de la pulsation ω_{om} (ω_{on}) et de demi-largeur à mi-hauteur Γ_{om} (Γ_{on}). Nous travaillons avec des systèmes tels que seul le niveau fondamental est occupé à l'équilibre thermique. Ainsi, les différents termes de cette expression sont :

$$\alpha_{1ijk}^{(2)}(\omega_3) = \sum_{mn} \frac{(r_i)_{om} (r_j)_{mn} (r_k)_{no}}{(\omega_3 - \omega_{mo} + i\Gamma_{mo})(\omega_2 - \omega_{no} + i\Gamma_{no})}, \quad (4.6)$$

$$\alpha_{2ijk}^{(2)}(\omega_3) = \sum_{mn} \frac{(r_i)_{om} (r_k)_{mn} (r_j)_{no}}{(\omega_3 - \omega_{mo} + i\Gamma_{mo})(\omega_1 - \omega_{no} + i\Gamma_{no})}, \quad (4.7)$$

$$\alpha_{3ijk}^{(2)}(\omega_3) = \sum_{mn} \frac{(r_k)_{on} (r_j)_{nm} (r_i)_{mo}}{(\omega_3 + \omega_{mo} + i\Gamma_{mo})(\omega_2 + \omega_{no} + i\Gamma_{no})}, \quad (4.8)$$

$$\alpha_{4ijk}^{(2)}(\omega_3) = \sum_{mn} \frac{(r_j)_{on} (r_k)_{nm} (r_i)_{mo}}{(\omega_3 + \omega_{mo} + i\Gamma_{mo})(\omega_1 + \omega_{no} + i\Gamma_{no})}, \quad (4.9)$$

$$\alpha_{5ijk}^{(2)}(\omega_3) = \sum_{mn} \frac{(r_j)_{om} (r_i)_{mn} (r_k)_{no}}{(\omega_1 - \omega_{mo} + i\Gamma_{mo})(\omega_2 + \omega_{no} + i\Gamma_{no})}, \quad (4.10)$$

$$\alpha_{6ijk}^{(2)}(\omega_3) = \sum_{mn} \frac{(r_k)_{om} (r_i)_{mn} (r_j)_{no}}{(\omega_2 - \omega_{mo} + i\Gamma_{mo})(\omega_1 + \omega_{no} + i\Gamma_{no})}, \quad (4.11)$$

où les $(r_i)_{mo}$ sont les éléments de matrice du dipôle projeté sur i ($= x, y$ ou z) entre le niveau (m) et (o) dans l'expression de l'Hamiltonien d'interaction du dipôle électrique. Dans ces différents termes, ω_3 est la pulsation SFG ou DFG, $\omega_2 = \omega_{ir}$ dans le cas SFG et $\omega_2 = -\omega_{ir}$ dans le cas DFG.

Nous allons voir l'interprétation physique de la polarisabilité en considérant *un seul niveau vibrationnel (e) pour l'adsorbat*, excitable par faisceau laser infrarouge. Pour la SFG, les seules résonances possibles apparaissent pour :

$$\omega_{ir} = \omega_2 = \omega_{mo}$$

$$\omega_{ir} = \omega_2 = \omega_{no}$$

ce qui revient à dire que le premier terme (4.6) et le sixième terme (4.11) sont prépondérants dans l'expression de la polarisabilité du second ordre :

$$\alpha_{ijk}^{(2)}(\omega_{SFG}) = \frac{(r_k)_{eo} Ne^3 \rho_{(0)}}{\hbar^2 (\omega_{ir} - \omega_{eo} + i\Gamma_{eo})} \sum_m \left[\frac{(r_i)_{om} (r_j)_{me}}{(\omega_{SFG} - \omega_{mo} + i\Gamma_{mo})} + \frac{(r_i)_{em} (r_j)_{mo}}{(\omega_1 + \omega_{mo} + i\Gamma_{mo})} \right] \quad (4.12),$$

où nous pouvons constater que la première partie de l'expression est équivalente à un processus d'**absorption infrarouge** à un photon et que le terme dans la somme correspond à un processus à deux photons appelé **Raman Anti-Stokes**. Nous obtenons une expression analogue pour la **DFG** où la résonance apparaît pour :

$$\omega_{ir} = -\omega_2 = \omega_{mo}$$

$$\omega_{ir} = -\omega_2 = \omega_{no}$$

et ce sont les troisième (4.8) et cinquième (4.10) termes qui prédominent de telle sorte que la polarisabilité du second ordre s'écrit :

$$\alpha_{ijk}^{(2)}(\omega_{DFG}) = \frac{(r_k)_{eo} Ne^3 \rho_{(0)}}{\hbar^2 (-\omega_{ir} + \omega_{eo} + i\Gamma_{eo})} \sum_m \left[\frac{(r_j)_{em} (r_i)_{mo}}{(\omega_{DFG} + \omega_{mo} + i\Gamma_{mo})} + \frac{(r_j)_{om} (r_i)_{me}}{(\omega_1 - \omega_{mo} + i\Gamma_{mo})} \right] \quad (4.13),$$

où la première partie de l'expression correspond à un processus d'**émission stimulée infrarouge** et le terme dans la somme correspond à un processus **Raman Stokes**. Nous en déduisons facilement que les processus SFG et DFG ne seront actifs que si les adsorbats étudiés présentent des sections efficaces infrarouge et Raman actives simultanément. Ceci n'exclut pas a priori les molécules centrosymétriques uniquement actives en Raman car l'adsorption sur le substrat peut lever cette symétrie centrale et induire également l'activité infrarouge, comme on l'observe généralement en spectroscopie non linéaire de surface. Un schéma des processus de

transition énergétique pour les réponses SFG et DFG des molécules est donné à la **figure 4.3**. L'explication de ces schémas est donnée précédemment dans le texte.

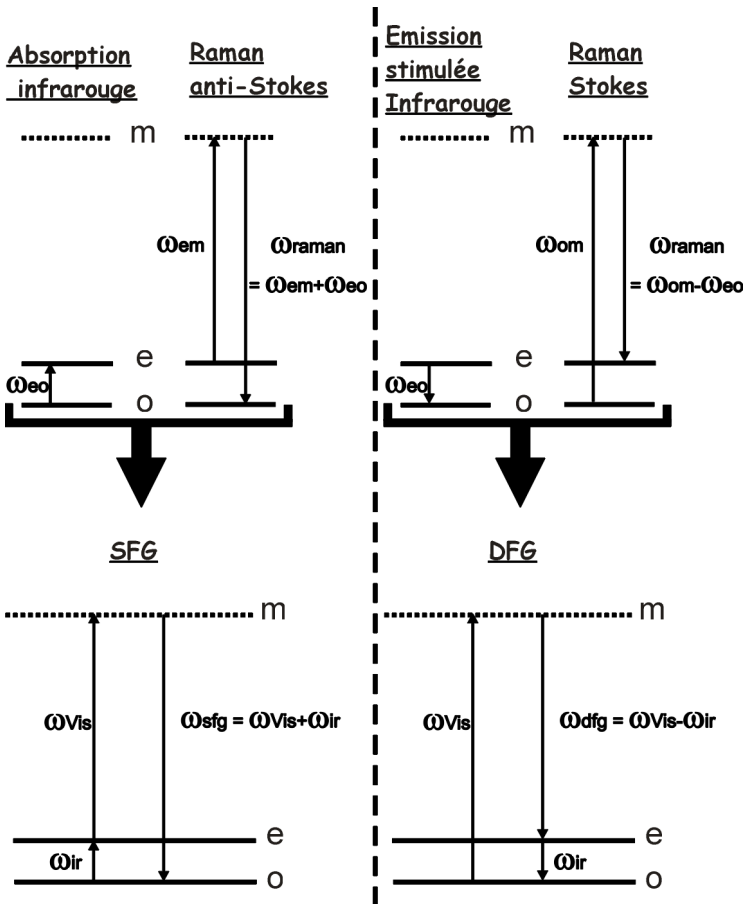


Figure 4.3 : Schéma des processus SFG et DFG mis en parallèle avec les processus infrarouge et Raman classiques pour une molécule possédant un niveau vibrationnel déterminé.

- o : niveau fondamental.
- e : niveau vibrationnel.
- m : niveau virtuel.

4.2.3 Susceptibilités SFG et DFG

En spectroscopie SFG et DFG, les polarisabilités ne sont fonctions que de la fréquence infrarouge variable. Nous pouvons les écrire en notations simplifiées :

$$\alpha_{lmn}^{(2)}(\omega_{ir}) = \frac{\phi_{ijk}^{SFG}}{(\omega_{ir} - \omega_{eo} + i\Gamma_{eo})}, \quad (4.14)$$

$$\alpha_{lmn}^{(2)}(\omega_{ir}) = \frac{\phi_{ijk}^{DFG}}{(\omega_{ir} - \omega_{eo} - i\Gamma_{eo})}$$

où ϕ_{ijk} est un tenseur contenant l'information des équations (4.12) et (4.13) : nous constatons immédiatement que les intensités SFG et DFG, proportionnelles au carré du module de la polarisabilité, ne pourront différer que par les sections efficaces Raman, incluses dans ϕ_{ijk}^{SFG} et ϕ_{ijk}^{DFG} qui sont légèrement différentes.

Pour modéliser les susceptibilités SFG et DFG de toutes les molécules adsorbées, il faut considérer la densité surfacique N_s de molécules et effectuer une transformation de coordonnées nommée "T", moyennée sur l'orientation des molécules, qui nous permette de passer d'une grandeur microscopique, à savoir la polarisabilité du second ordre $\alpha^{(2)}$, à la grandeur macroscopique qu'est la susceptibilité du second ordre, à savoir $\chi^{(2)}$. De plus, nous considérons que l'élargissement des raies SFG et DFG est homogène, ce qui signifie qu'il faut multiplier la polarisabilité par N_s pour obtenir la susceptibilité totale (c'est-à-dire celle de toutes les molécules qui vibrent à la même fréquence de résonance). Cela signifie également que la susceptibilité conserve une forme Lorentzienne. Par convention, nous avons choisi maintenant les indices "ijk" comme faisant référence au repère du laboratoire et les indices "lmn" se rapportant à la molécule isolée. Nous pouvons alors écrire :

$$\chi_{SFG(ijk)}^{(2)} = N_s \sum_{lmn} \langle T_{ijk}^{lmn} \rangle \alpha_{lmn}^{(2)}$$

$$\chi_{DFG(ijk)}^{(2)} = N_s \sum_{lmn} \langle T_{ijk}^{lmn} \rangle \alpha_{lmn}^{(2)}, \quad (4.15)$$

où tirant $\alpha^{(2)}$ des équations (4.14), nous réécrivons les équations précédentes:

$$\begin{aligned}\chi_{\text{SFG}(ijk)}^{(2)} &= N_s \sum_{lmn} \frac{\langle \mathbf{T}_{ijk}^{lmn} \rangle \varphi_{ijk}^{\text{SFG}}}{(\omega_{ir} - \omega_{eo} + i\Gamma_{eo})} \\ \chi_{\text{DFG}(ijk)}^{(2)} &= N_s \sum_{lmn} \frac{\langle \mathbf{T}_{ijk}^{lmn} \rangle \varphi_{ijk}^{\text{DFG}}}{(\omega_{ir} - \omega_{eo} - i\Gamma_{eo})}\end{aligned}\quad (4.16)$$

Nous voyons directement que les susceptibilités non linéaires des résonances vibrationnelles d'un adsorbat sont très semblables en SFG ou DFG : les fréquences de résonance (ω_{eo}) et les largeurs à mi-hauteur ($2\Gamma_0$) sont identiques ; les forces d'oscillateurs φ_{ijk} sont légèrement différentes comme nous l'avons expliqué auparavant.

Munis de ces considérations physiques et mathématiques sur la susceptibilité non linéaire des interfaces entre métaux et molécules organiques, nous pouvons désormais développer un modèle expérimental simple d'interprétation des résultats.

4.3 Modélisation expérimentale

Maintenant que nous avons bien décrit ce qui se cachait derrière la susceptibilité non linéaire du second ordre, nous sommes en mesure de caractériser les intensités SFG et DFG qui dépendent de cette grandeur physique intrinsèque à l'interface étudiée.

4.3.1 Caractérisation vibrationnelle des interfaces

Les signaux SFG et DFG sont proportionnels au carré du module des susceptibilités non linéaires de l'interface étudiée :

$$\begin{aligned}I_{\text{SFG}}(\omega_{ir}) &\div \left| \chi_{\text{SFG}}^{(2)}(\omega_{ir}) \right|^2 \\ I_{\text{DFG}}(\omega_{ir}) &\div \left| \chi_{\text{DFG}}^{(2)}(\omega_{ir}) \right|^2\end{aligned}\quad (4.17)$$

Dans ces expressions, nous avons vu que la **partie résonnante** (adsorbat) variait rapidement avec la fréquence infrarouge tandis que la

partie non résonnante (substrat + contribution de l'adsorbat due aux excitations éloignées du domaine de fréquence étudié que nous négligerons) variait lentement avec la fréquence infrarouge. C'est pourquoi, pour des mesures *ex-situ*, nous considérerons que la contribution non résonnante est constante ou dépend de la fréquence infrarouge de façon polynomiale, habituellement limité à l'ordre 2, pour un métal déterminé. Pour des mesures *in-situ* dépendant du moment de la mesure, les interférences entre substrat et adsorbat sont telles que la susceptibilité non résonnante dépend du taux de recouvrement du substrat et introduit des problèmes plus complexes de déphasage au fur et à mesure que la monocouche organique se construit comme illustré dans l'exemple de mesures SFG sur la nitroaniline adsorbée sur substrat d'or [29].

En toute généralité, pour l'interface métal/molécules, nous pouvons écrire, tant pour la SFG que pour la DFG, la susceptibilité de l'interface :

$$\begin{aligned}\chi_s^{(2)} &= \chi_{nr}^{(2)} + \chi_r^{(2)} \\ &= \text{Re}(\chi_{nr}^{(2)}) + i \cdot \text{Im}(\chi_{nr}^{(2)}) + \chi_r^{(2)}, \\ &\approx \chi_{intra}^{(2)} + \chi_{inter}^{(2)} + \chi_{ads}^{(2)}\end{aligned}\quad (4.18)$$

sachant que les transitions interbandes mettent en jeu des résonances électroniques avec les ondes visible ou SFG et constituent donc la partie imaginaire de χ_{nr} tandis que les électrons libres du métal constituent la partie réelle de celle-ci. Pour la contribution résonnante de l'adsorbat, nous avons supposé un élargissement homogène, c'est-à-dire une forme Lorentzienne de son expression. En toute généralité, nous tenons compte de toutes les vibrations possibles telles que :

$$\chi_r^{(2)}(\omega_{ir}) = \sum_j \frac{n_j \varphi_j}{(\omega_{ir} - \omega_j + i\Gamma_j \xi)}, \quad (4.19)$$

où chaque vibration est caractérisée par sa fréquence (pulsation) de résonance ω_j , sa demi-largeur à mi-hauteur Γ_j et sa force d'oscillateur φ_j , ces dernières étant des grandeurs réelles positives, à l'exception de φ_j qui est complexe comme peuvent en témoigner les expressions (4.12), (4.13), (4.14). Le facteur $n_j = \pm 1$ fixe le signe de la Lorentzienne. En effet, pour

des raisons de symétrie géométrique, la susceptibilité d'une molécule est inversée si celle-ci est retournée à la surface de telle sorte que pour deux molécules identiques orientées (anti)parallèlement (une indicée "j", l'autre indicée "k") le produit des deux termes ($n_j \cdot n_k$) vaut -1. De même, en nous basant sur les considérations développées dans le chapitre 3, nous poserons $\xi = +1$ ou -1 selon que nous soyons respectivement en SFG ou DFG.

En bref, la susceptibilité non linéaire de l'interface s'écrit dans notre modèle :

$$\chi_s^{(2)}(\omega_r) = \left| \chi_{nr}^{(2)} \right| e^{i\theta} + \sum_j \frac{n_j \varphi_j}{\left(\omega_r - \omega_j + i\Gamma_j \xi \right)} \quad (4.20)$$

Dans (4.20), la contribution non résonnante complexe est écrite sous la forme d'un module et d'une phase. Cette expression générale est valable en SFG et DFG. Celle-ci sera à la base de l'interprétation de nos mesures comme nous aurons maintes occasions de le voir.

4.3.2 Le facteur d'interférence

Nous référant aux équations (4.17) et (4.18) nous constatons que le signal SFG/DFG proportionnel au module au carré des susceptibilités n'est pas une simple somme scalaire mais bien une expression comportant à la fois des interférences entre les différentes contributions résonnantes et des interférences entre contributions résonnantes et non résonnantes. Ceci est prévisible en optique ondulatoire puisque nous faisons intervenir deux sources différentes focalisées au même endroit d'une surface. Ainsi, si nous nous intéressons à l'interférence entre partie résonnante et non résonnante :

$$\begin{aligned} I_{\text{SFG/DFG}} &= \left| \chi_s^{(2)} \right|^2 \\ &= \left| \chi_{nr}^{(2)} + \chi_r^{(2)} \right|^2 \\ &= \left| \chi_{nr}^{(2)} \right|^2 + \left| \chi_r^{(2)} \right|^2 + \chi_{nr}^{(2)} \chi_r^{(2)*} + \chi_r^{(2)} \chi_{nr}^{(2)*} \\ &= \left| \chi_{nr}^{(2)} \right|^2 + \left| \chi_r^{(2)} \right|^2 + 2 \left| \chi_{nr}^{(2)} \right| \cdot \left| \chi_r^{(2)} \right| \cos \left[\arg(\chi_{nr}^{(2)}) - \arg(\chi_r^{(2)}) \right] \end{aligned} \quad , (4.21)$$

où nous constatons :

L'interférence sera constructive si les arguments respectifs sont en phase :

$$\cos\left[\arg(\chi_{nr}^{(2)}) - \arg(\chi_r^{(2)})\right] = 1.$$

L'interférence sera destructive si les arguments respectifs sont en opposition

$$\text{de phase : } \cos\left[\arg(\chi_{nr}^{(2)}) - \arg(\chi_r^{(2)})\right] = -1.$$

L'interférence sera nulle si les arguments respectifs sont en quadrature de

$$\text{phase : } \cos\left[\arg(\chi_{nr}^{(2)}) - \arg(\chi_r^{(2)})\right] = 0.$$

De plus, lorsque la fréquence infrarouge est égale à la fréquence de résonance d'un mode de vibration de la molécule, les contributions à la susceptibilité s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \chi_{nr}^{(2)} &= |\chi_{nr}^{(2)}| e^{i\theta} \\ \chi_r^{(2)} &= -i \frac{\varphi_j}{\xi \Gamma_j} \end{aligned} \quad (4.22)$$

puisque nous avons remplacé ω_j par ω_r dans l'équation (4.19). Nous constatons que les courbes d'intensité SFG/DFG peuvent présenter des formes assez différentes à cause du changement de signe de ξ dans (4.22) : elles dépendent des valeurs du rapport φ_j/Γ_j du signal résonnant, du module et de la phase θ du fond non résonnant. Ainsi, deux cas principaux se présentent :

1) Le signal résonnant est largement supérieur au fond non résonnant :

$$\left| \chi_{nr}^{(2)} \right| \gg \left| \frac{\varphi_j}{\Gamma_j} \right|. \quad (4.23)$$

Dans ce cas, quelle que soit la phase θ du fond non résonnant, nous aurons toujours le même type de spectres où la contribution résonnante domine.

2) Le signal non résonnant devient de l'ordre de grandeur du signal résonnant (ou supérieur) :

$$|\chi_{nr}^{(2)}| \geq \left| \frac{\varphi_j}{\Gamma_j} \right|. \quad (4.24)$$

Dans ce cas, la forme du spectre SFG/DFG va principalement dépendre de la différence de phase entre les deux contributions et spécifiquement de θ , ce qui donne trois types de courbes d'intensité possibles. Une représentation du phénomène d'interférence entre chacun de ces substrats et une vibration est dessinée à la **figure 4.4**. Selon la valeur de θ , nous pouvons avoir un pic vers le haut si les deux contributions sont en phase (substrat en platine), ou bien un creux à la résonance si elles sont en opposition de phase (substrat en or), ou encore avoir des pics asymétriques dans d'autres cas intermédiaires si elles sont en quadrature de phase (substrat en argent).

En résumé, les intensités non linéaires dépendent de deux paramètres importants : la susceptibilité non linéaire du substrat et la susceptibilité non linéaire de l'adsorbat. La somme de ces deux termes donne la susceptibilité totale de l'interface étudiée. L'intensité SFG/DFG est proportionnelle au carré de la norme de la susceptibilité non linéaire de l'interface. Pour une résonance infrarouge active, la forme de la courbe d'intensité SFG/DFG dépend d'un phénomène d'interférence induit ou non par le substrat si ses propriétés électroniques sont sensibles aux longueurs d'onde visible ou SFG présentes. Pour plusieurs résonances infrarouges actives dans un intervalle spectral étudié, il faut tenir compte en plus d'un phénomène d'interférence entre les modes de vibration, provenant de la somme dans l'équation (4.19). Ce dernier phénomène n'est significatif que pour des vibrations très proches en fréquences.

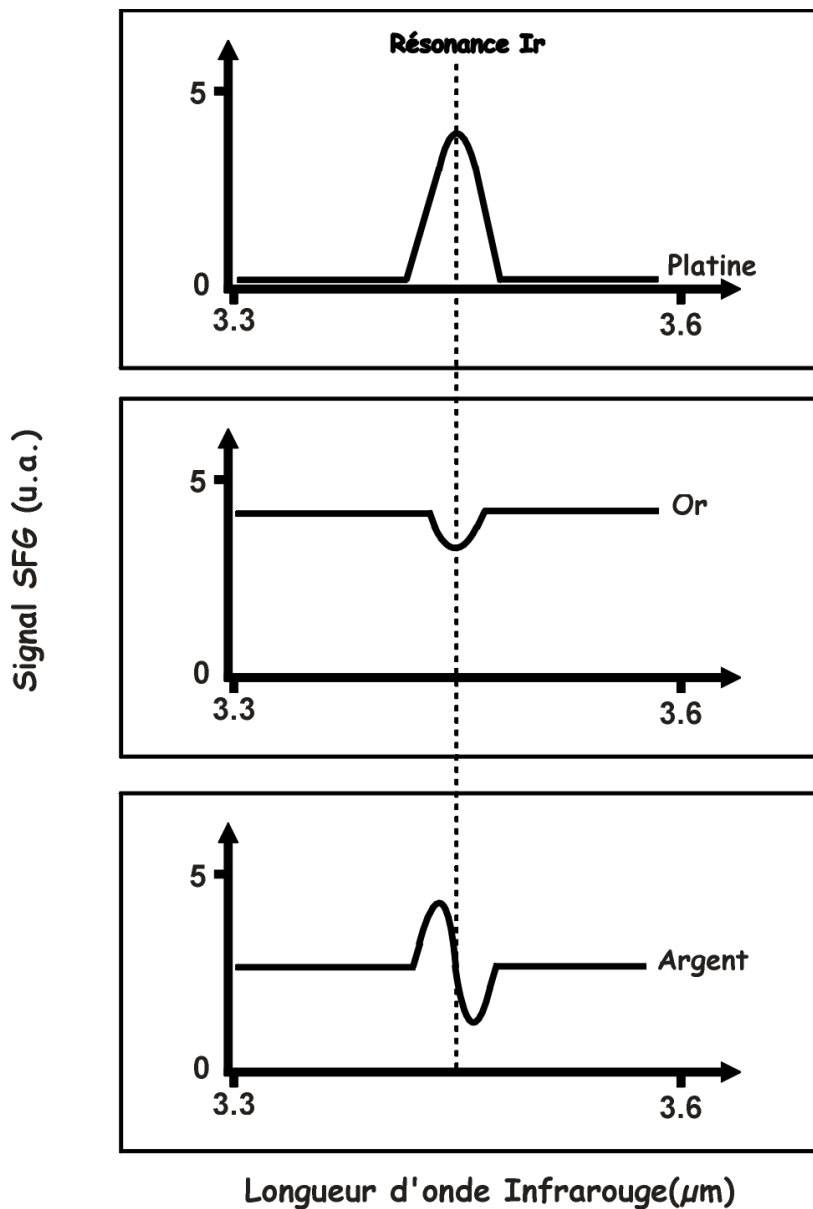


Figure 4.4 : Schéma de principe du phénomène d'interférence entre une résonance moléculaire et le fond non résonant dû à différents substrats métalliques dans le cas de la SFG classique pour un faisceau laser visible incident à 532 nm.

4.4 Génération de fréquence-somme doublement résonnante : limite des spectroscopies non linéaires à trois photons ?

Après la description des idées physiques et de la modélisation des spectres SFG, nous allons maintenant nous attaquer aux principes qui régissent *la spectroscopie par génération de fréquence-somme à deux couleurs ou doublement résonnante*. Dans un premier temps, nous basant sur les principes de la spectroscopie de génération de fréquence-somme simplement résonnante, nous décrirons comment l'intensité SFG dépend de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 et comment peut apparaître le phénomène de *couplage "électron-phonon" ou "vibronique"*. Dans une deuxième étape, nous nous attarderons brièvement à décrire le poids des autres paramètres que nous avons provisoirement mis de côté dans le calcul de l'intensité SFG jusqu'ici : les facteurs de Fresnel et la dépendance quadratique à la fréquence SFG (ω_{sfg})². Nous aurons alors toutes les bases physiques nécessaires à l'interprétation de nos résultats.

4.4.1 Principes Physiques

Comme nous venons de le voir pour la description de la spectroscopie par génération de fréquence-somme (SFG), la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 est le paramètre physique qui recèle toute l'information apportée par les moments de transition dipolaire et les polarisabilités Raman qui peuvent être exaltés par les faisceaux infrarouge et visible focalisés en un point de l'interface. La SFG n'est en fait qu'un cas particulier envisagé dans les processus d'activation de toutes les combinaisons possibles de transitions entre niveaux comme illustré dans les schémas de la **figure 4.3**. Considérons toutes les combinaisons possibles pour un schéma à trois niveaux énergétiques réels avec nos deux photons incidents de couleur différente. C'est ce qu'illustrent les schémas de la **figure 4.5**. Quatre combinaisons sont possibles [30]:

(A) Résonnant - Non Résonnant :

SFG "vibrationnelle" simplement résonnante (classique).

(B) Non Résonnant - Résonnant :

SFG "électronique" simplement résonnante.

(C) Résonnant - Résonnant :

SFG doublement résonnante ou deux couleurs (DR-SFG).

(D) Non Résonnant - Non Résonnant :

SFG non résonnante : pas d'intérêt physique à ce stade car indétectable expérimentalement vu son rendement très défavorable.

Dans ce travail, nous avons réussi à mettre en évidence expérimentalement l'existence des trois premières combinaisons citées et nous présenterons des résultats pour chacune de ces possibilités de transitions électroniques. A notre connaissance, les cas (B) et (C) n'ont pas encore été démontrés avant la réalisation de nos premières mesures.

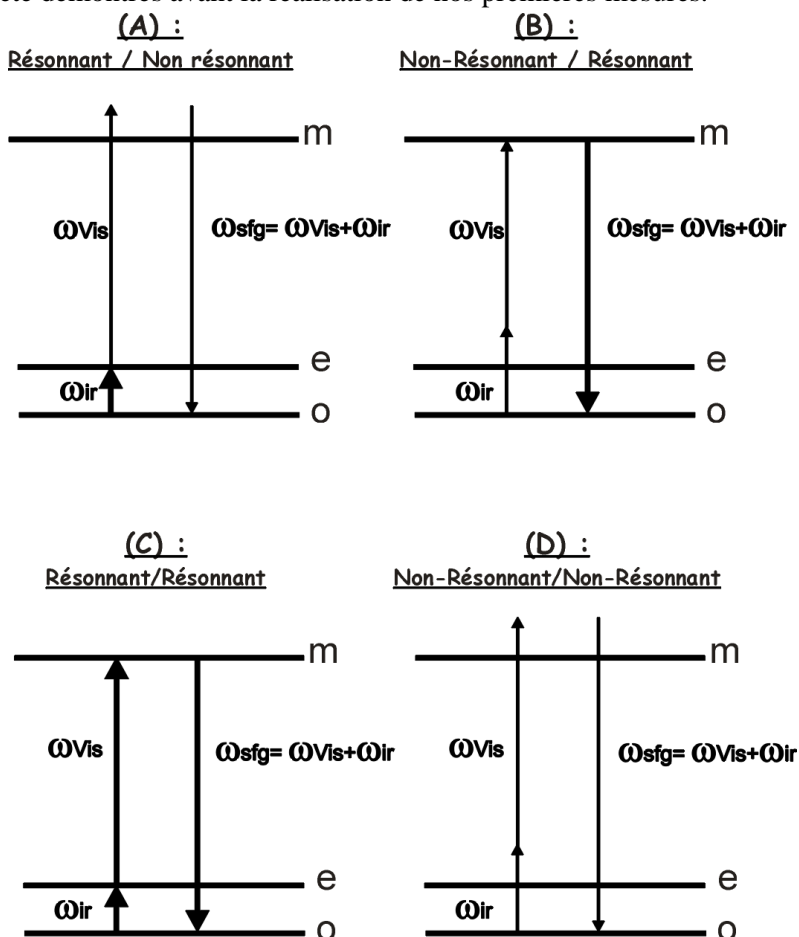


Figure 4.5 : Schémas représentant les différentes possibilités d'existence du processus de génération de fréquence-somme dans une molécule à 3 niveaux énergétiques. (A) : SFG classique; (B) : SFG résonnante électronique; (C) : SFG doublement résonnante; (D) : SFG non résonnante .

Nous avons précédemment développé de façon complète le premier cas (**A**) de la SFG. En SFG simplement résonnante vibrationnelle, le faisceau incident visible possède une énergie qui ne permet pas d'exalter une transition électronique entre deux niveaux moléculaires électroniques réels (d'où le terme de niveau virtuel employé à la **figure 4.3**) et *la contribution résonnante* ne peut provenir que de *transitions vibrationnelles* entre niveaux réels mises en évidence par l'évolution de la longueur d'onde du faisceau infrarouge incident. Il est cependant utile de rappeler que la réponse SFG ne sera générée que si les modes de vibration sondés sont actifs en infrarouge *et* en Raman. On peut faire une bonne analogie en disant que ce type de SFG dévoile la forme de la réponse infrarouge de la molécule.

Le second cas (**B**) est plus complexe à représenter. On voit que l'on ne peut plus négliger le terme (4.7) de la polarisabilité car la contribution en ω_3 (ou SFG), dépendante de la variation de l'énergie ω_1 (ou visible) peut être résonnante et effectuer une transition entre les deux niveaux électroniques. Toutefois, l'intensité du signal SFG ne sera plus conditionnée par les propriétés vibrationnelles de la molécule. En effet, c'est le changement de longueur d'onde visible qui conditionne la forme du signal SFG. A ces énergies on ne peut exalter que des *transitions* entre niveaux *électroniques*. Dans ce cas, la SFG dévoile la forme de la réponse électronique de la molécule, c'est-à-dire qu'on sonde *le fond non résonnant moléculaire* de la molécule elle-même. Cette dernière considération est à rapprocher mais également à bien distinguer de ce qui se passe quand on décrit le fond non résonnant SFG provenant des métaux que nous avons défini dans la première partie de ce chapitre. Les phénomènes d'interférence qui se produisent entre signaux SFG du métal et des molécules n'ont pas la même origine physique que ceux qui pourraient se produire dans la molécule elle-même. Il est également important de noter que par rapport à la SFG classique (**A**), les transitions entre états électroniques dans le cas (**B**) ont une étendue énergétique plus importante qu'une transition entre deux niveaux vibrationnels, c'est-à-dire que les oscillateurs décrivant une transition électronique ont des largeurs à mi-hauteur beaucoup plus larges que celles décrivant une transition vibrationnelle, du moins pour la majorité des édifices moléculaires rencontrés en chimie organique. Attachons-nous maintenant à comprendre plus en détail ce qui se passe dans le cas (**C**), doublement résonnant.

4.4.2 Nouvelle information physique : couplage électron-phonon ou vibronique

Jusqu'ici, nous avons bien pris la peine de séparer les deux contributions principales (infrarouge et Raman) qui interviennent dans la description de l'intensité SFG proportionnelle au carré de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux.

Cette distinction systématique entre information physique vibrationnelle et électronique n'est autre que l'expression de *l'approximation de Born-Oppenheimer (B-O)* pour laquelle une fonction d'onde moléculaire peut être écrite sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde électronique avec une fonction d'onde vibrationnelle. Considérons de façon plus détaillée un schéma de principe décrivant l'énergie pour une molécule donnée où se produit le phénomène de double résonance SFG comme à la **figure 4.6** ci-dessous.

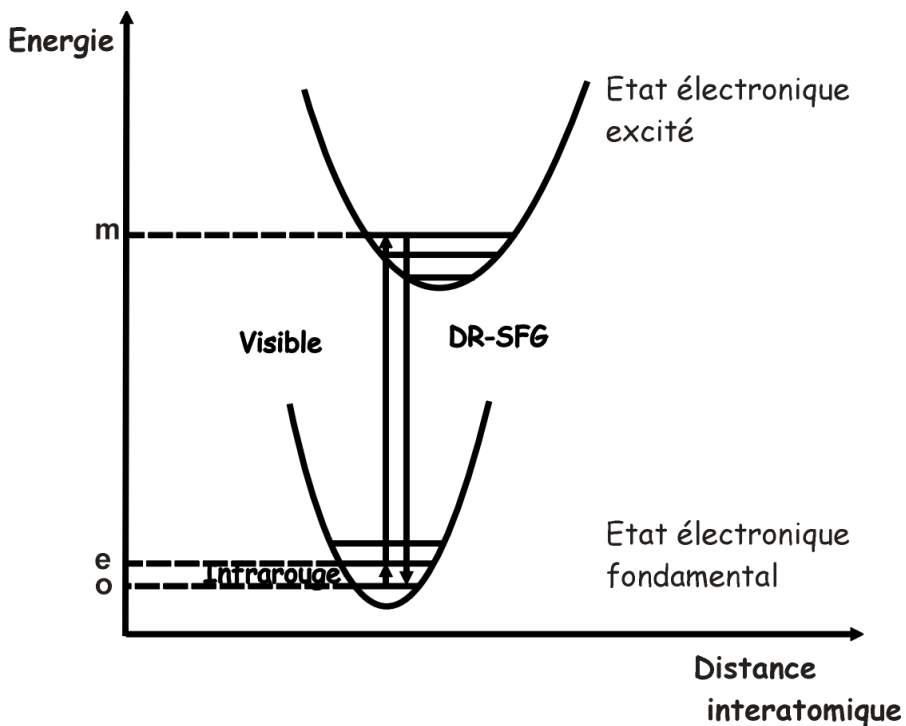


Figure 4.6 : Schéma de principe des courbes de Morse décrivant l'énergie d'un système moléculaire. On y voit bien la différence entre transition électronique et vibrationnelle dans le cadre de la DR-SFG.

La DR-SFG est donc similaire à la spectroscopie Raman résonnante car l'augmentation de la réponse SFG se produit uniquement quand les transitions vibrationnelles et électroniques sondées sont couplées. Ceci ne peut se produire que moyennant des règles de sélection strictes pour les moments de transition dipolaire et polarisabilités Raman, propres à chaque molécule. L'avantage de la SFG est qu'elle peut être spécifique aux surfaces et appliquée aux molécules fluorescentes car sa contribution énergétique se situe bien en-dessous de la longueur d'onde visible excitatrice, ce qui la rend facilement détectable (comme nous l'expliquerons en détail dans le chapitre 6 présentant le système de détection SFG). Les transitions entre les différents niveaux énergétiques ne sont rien d'autre qu'une représentation des transitions de type Franck-Condon [31]. Dans ce type de transition, nous mesurons des transitions électroniques entre un niveau électronique fondamental et un niveau électronique excité. Les niveaux vibrationnels mis en jeu dans cette transition sont d'autant plus probables qu'ils ont des fonctions d'onde possédant un maximum de recouvrement (règles de sélection). Cependant, des niveaux énergétiques proches de cet état plus probable dans l'état excité ne sont pas à exclure systématiquement. Ainsi, dans le cadre de l'approximation de B-O, on peut définir une fonction d'onde moléculaire pour chaque niveau énergétique telle que :

$$\begin{aligned}\Phi_{go} &\propto \varphi_g \cdot \theta_{go} \\ \Phi_{ge} &\propto \varphi_g \cdot \theta_{ge} \quad , \\ \Phi_{km} &\propto \varphi_k \cdot \theta_{km}\end{aligned}\tag{4.25}$$

c'est-à-dire la fonction d'onde moléculaire Φ peut s'écrire sous la forme d'un produit entre la fonction d'onde électronique φ et la fonction d'onde vibrationnelle θ . Pour ce qui est de la notation des indices dans les relations (4.25), on peut faire la correspondance avec le schéma de la **figure 4.6** en posant les équivalences suivantes :

$$\begin{aligned}o &\leftrightarrow go \\ e &\leftrightarrow ge \quad . \\ m &\leftrightarrow km\end{aligned}\tag{4.26}$$

A ce niveau, il est nécessaire de faire appel à des méthodes de calcul numérique *ab initio* pour déterminer de façon détaillée la valeur des

moments de transition dipolaire et polarisabilités Raman comme commence à le faire notamment le groupe de S. H. Lin [32]. Nous n'entrerons pas dans le calcul des moments de transition dipolaire et des polarisabilités Raman qui à notre avis nécessite également un travail de thèse à lui tout seul, fonction de la complexité de la molécule choisie. Par contre, nous allons donner une forme plus générale de la polarisabilité non linéaire d'ordre deux qui peut être retenue dans le cas doublement résonnant. Elle présente comme avantage de simplifier significativement l'expression de départ (4.5) de la polarisabilité non linéaire de la molécule.

Le maximum du phénomène de double résonance ne peut se produire que pour des longueurs d'onde visibles et infrarouges spécifiques. Ainsi, il suffit de reconsidérer les équations (4.5) à (4.11). Dans le cas de la DR-SFG, on ne garde simplement que les termes résonnants simultanément en infrarouge et en Raman qui donnent l'expression suivante pour la polarisabilité non linéaire d'ordre 2, en tenant compte de l'approximation de B-O pour la notation :

$$\alpha_{ijk}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}}) = \frac{Ne^3 \rho_{(0)}}{\hbar^2} \sum_{\{o\}} \sum_{\{e\}} \frac{(r_k)_{ge,go}}{(\omega_{ir} - \omega_{ge,go} + i\Gamma_{ge,go})} \sum_{\{m\}} \frac{(r_i)_{go,km} (r_j)_{km,ge}}{(\omega_{\text{SFG}} - \omega_{km,go} + i\Gamma_{km,go})}. \quad (4.27)$$

Cette expression est valable dans le cas général d'une molécule réelle possédant plusieurs modes de vibration et plusieurs niveaux d'excitation électronique. Le carré du terme que représente la somme sur {m} correspond au profil d'excitation Raman résonnant. Telle est donc la relation qui illustre le fait qu'en DR-SFG un mode de vibration doit être actif en infrarouge et que la résonance SFG elle-même doit être active en Raman. Ce phénomène de *couplage "électron-phonon" ou "vibronique"* permet d'obtenir une information spectroscopique très sélective vu le degré de liberté supplémentaire qu'offre le laser visible accordable. Cela permet également de mieux assigner les modes de vibration puisqu'on va moduler l'intensité du signal SFG avec la précision que l'on souhaite en faisant varier la section efficace Raman.

Une dernière remarque importante est que tout ce qui vient d'être dit pour la spectroscopie DR-SFG peut être également transposé pour la spectroscopie DR-DFG, moyennant les corrections nécessaires pour les

équations constitutives. Toutefois, la DR-DFG présente d'autres intérêts spécifiques en théorie comme notamment celui montré par J. Y. Huang : suppression de phénomènes d'élargissement inhomogène dû à l'environnement de la molécule [33]. Le problème déjà signalé pour cette spectroscopie est qu'elle est assez difficile à mettre en œuvre expérimentalement. Intéressons-nous maintenant à l'influence sur la réponse SFG des autres facteurs ne dépendant pas des propriétés physiques de la molécule regroupées dans la susceptibilité non linéaire .

4.4.3 Influence des facteurs de Fresnel

Nous avons vu dans le chapitre trois que l'intensité du signal émis par l'interface était également fonction de grandeurs physiques appelées tenseurs de Fresnel, qui dépendaient des conditions géométriques à l'interface des faisceaux incidents. Nous avons aussi expliqué pourquoi ces grandeurs étaient négligeables en spectroscopie SFG classique. Voyons maintenant ce qu'il en est en spectroscopie SFG deux couleurs. Dans un premier temps, si on garde une configuration expérimentale SFG où les faisceaux incidents arrivent du même côté de la normale à l'interface, la seule différence avec la SFG classique est que le faisceau visible est aussi accordable et que l'on peut donc effectuer des balayages en fréquence infrarouge pour différentes longueurs d'onde visible fixées. Nous savons par les quatre équations (3.47) à (3.50) que les tenseurs de Fresnel ne dépendent que des vecteurs d'ondes des faisceaux et des constantes diélectriques incidentes aux fréquences étudiées. Pratiquement, comme les angles ne bougent pas du tout en SFG classique et très peu en géométrie de contre-propagation grâce à un ingénieux algorithme développé dans le chapitre 6 sur le dispositif expérimental SFG, les tenseurs de Fresnel n'évoluent pas de façon significative quand on change la longueur d'onde visible. Toutefois, pour des interfaces métalliques, ceci n'est plus tout à fait correct en ce qui concerne l'évolution des constantes diélectriques lorsque les longueurs d'onde visible ou SFG s'approchent de la fréquence plasma du métal. Néanmoins, nous travaillons principalement dans des gammes d'énergie et surtout des configurations géométriques qui ne font pas intervenir d'oscillations plasma de surface ou de volume quand on détecte le signal SFG réfléchi (indice R). Au cours de ce travail, nous préciserons si nécessaire dans quel cas de figure il n'est plus possible de négliger l'évolution des tenseurs de Fresnel pour certains types d'expériences en

configuration de réflexion totale atténuée (dite ATR, en anglais) ou lorsqu'on étudie le signal SFG en transmission (indice T) à travers le substrat. Gardons néanmoins à l'esprit que ce type d'expérience où l'on veut mettre en évidence des effets liés à la fréquence plasma des métaux n'entre pas dans le cadre de cette thèse pour des raisons physiques développées de façon détaillée dans le chapitre 9 pour les *spectroscopies SFG deux couleurs ou doublement résonnante*. En effet, l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la longueur d'onde est un phénomène confiné à l'optique linéaire (ou du premier ordre) habituelle.

4.4.4 Influence de $(\omega_{\text{sfg}})^2$

Nous avons vu dans le chapitre exposant la formule de l'intensité SFG que la réponse non linéaire de l'interface était quadratique par rapport à la fréquence SFG. En SFG classique, on néglige facilement ce terme car il ne dépend que des variations de fréquence infrarouge qui ont peu de poids par rapport à la fréquence visible fixée. Cette approximation n'est plus correcte en DR-SFG car la fréquence visible varie de façon significative et les spectres doivent être normalisés par ce paramètre si on souhaite discuter des amplitudes absolues des contributions SFG non résonnantes (substrat) et résonnantes (molécules). Notons toutefois que si on discute de l'évolution des rapports d'intensité entre ces deux dernières grandeurs, d'une longueur d'onde visible à l'autre, cette correction n'est plus nécessaire. Des exemples avec et sans normalisation sont donnés dans les résultats du chapitre neuf. Un graphe d'évolution de ce paramètre est donné à la **figure 4.7** ci-après. On voit immédiatement sur ce schéma que le terme quadratique en fréquence SFG suit une évolution monotone en fonction de la longueur d'onde infrarouge. L'effet de courbure se marque un peu plus entre 2.5 et 4 μm mais n'est pas significatif lorsqu'on normalise l'intensité SFG par ces valeurs. L'aspect vibrationnel d'un spectre SFG n'est que très peu affecté par l'évolution dans ce sens de sonde infrarouge. Toutefois, on constate que l'évolution de $(\omega_{\text{sfg}})^2$ subit des changements drastiques en fonction de la longueur d'onde visible. L'effet le plus remarquable est que le poids de la normalisation par ce paramètre des spectres SFG augmente quand la longueur d'onde visible passe du rouge au bleu. Il faut absolument tenir compte de ce paramètre lors de la normalisation des spectres SFG. En effet, il module la contribution SFG de l'interface : ceci est important lorsqu'on veut caractériser l'amplitude *absolue* des contributions résonnantes des

vibrations et non résonnantes du substrat en passant d'une longueur d'onde visible à l'autre. Ceci est d'autant plus vrai si la contribution non résonnante est nulle et qu'on veut observer un effet doublement résonant sur une vibration (lié à la susceptibilité non linéaire de la molécule) qui ne soit pas dépendant de ce paramètre.

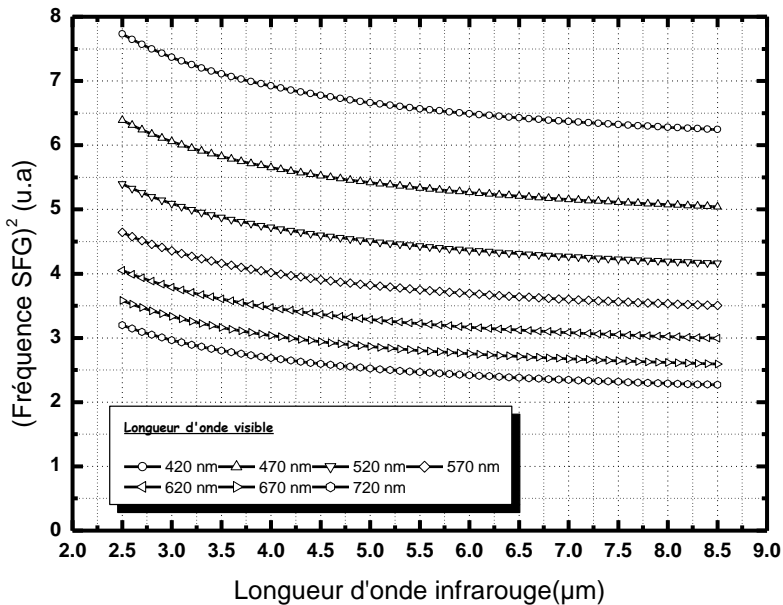


Figure 4.7 : Evolution de $(\omega_{sfg})^2$ en fonction de la longueur d'onde infrarouge pour différentes longueurs d'onde visibles.

Ceci clôt ce chapitre essentiel de la description des processus physiques en *spectroscopie SFG deux couleurs*. Nous avons vu que le signal SFG dépendait de trois grandeurs physiques dont les plus importantes sont la susceptibilité non linéaire du second ordre et la fréquence SFG elle-même lorsque nous essayons de donner un modèle simple de description des résultats. Bien que l'information comprise dans l'intensité SFG puisse paraître dense, nous avons montré qu'il était possible de bien distinguer les

différentes informations apportées pour autant qu'on mette en œuvre un dispositif expérimental adéquat. Sa richesse et sa diversité font de cette spectroscopie non linéaire celle qui est la mieux adaptée à l'étude et la caractérisation complète de n'importe quelle interface.

Nous allons maintenant dans les chapitres qui suivent voir quels sont les moyens expérimentaux développés dans notre laboratoire qui ont permis la réalisation des premières mesures SFG à deux couleurs tant au niveau des lasers accordables en fréquence qu'au niveau des configurations expérimentales de détection SFG.

Chapitre 5 : Les sources de lumière utilisées en optique non linéaire

5.1 Le laser « tout solide » : une nouvelle technologie propre

Comme nous l'avons déjà signalé, la mise en œuvre de la spectroscopie SFG à deux couleurs nécessite l'utilisation de deux oscillateurs paramétriques optiques (ou OPO pour **O**ptical **P**arametric **O**scillator) accordables dans les gammes de longueurs d'onde infrarouge et visible. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la description de base de tout ce montage qui fait partie intégrante du travail réalisé au laboratoire LASMOS durant la réalisation de cette thèse. Le schéma de principe du système de génération des faisceaux lasers accordables est représenté à la **figure 5.1**. Ce schéma peut être décomposé en quatre parties principales :

- I. Le laser entièrement "état solide"**
- II. L'étage d'amplification**
- III. L'OPO infrarouge accordable de 2 à 10 μm**
- IV. L'OPO visible accordable de 410 à 750 nm**

5.1.1 Le laser entièrement "état solide"

Nous avons tout d'abord développé un laser à train d'impulsions picosecondes utilisé comme source de pompage des OPOs. Dans un premier temps, nous avons utilisé un laser de configuration classique, basé sur une cellule à colorant pour le blocage de modes, afin de générer des trains impulsions de l'ordre de ~ 15 picosecondes. La difficulté d'utilisation d'un tel système est liée aux propriétés chimiques du colorant qui se dégradent rapidement avec le temps. Ceci n'est évidemment pas sans effet sur la qualité spatiale et temporelle du faisceau laser qui va servir de pompage optique pour les étapes suivantes de génération de faisceaux accordables comme nous l'avons constaté. De plus, l'utilisation d'un colorant et de son solvant nécessite des précautions particulières tant pour leurs propriétés chimiques (toxicité élevée) que pour leurs propriétés physiques (risques importants d'explosion) vis-à-vis de l'environnement et des utilisateurs dans leur travail quotidien. A l'initiative du Dr. André

Peremans, un travail de recherche a été confié à A. A. Mani pour résoudre ce problème. La solution originale mise en place au laboratoire LASMOS est d'avoir pu intégrer une technologie dite « *tout à état solide* » basée sur des concepts...*d'optique non linéaire* dès le premier stade de développement.

Ce montage, qui possède en plus l'avantage non négligeable d'être bon marché, est même devenu plus performant que les systèmes équivalents à cellule à colorant et a été récompensé par le *Prix Economique de la Province de Namur 1999* [34].

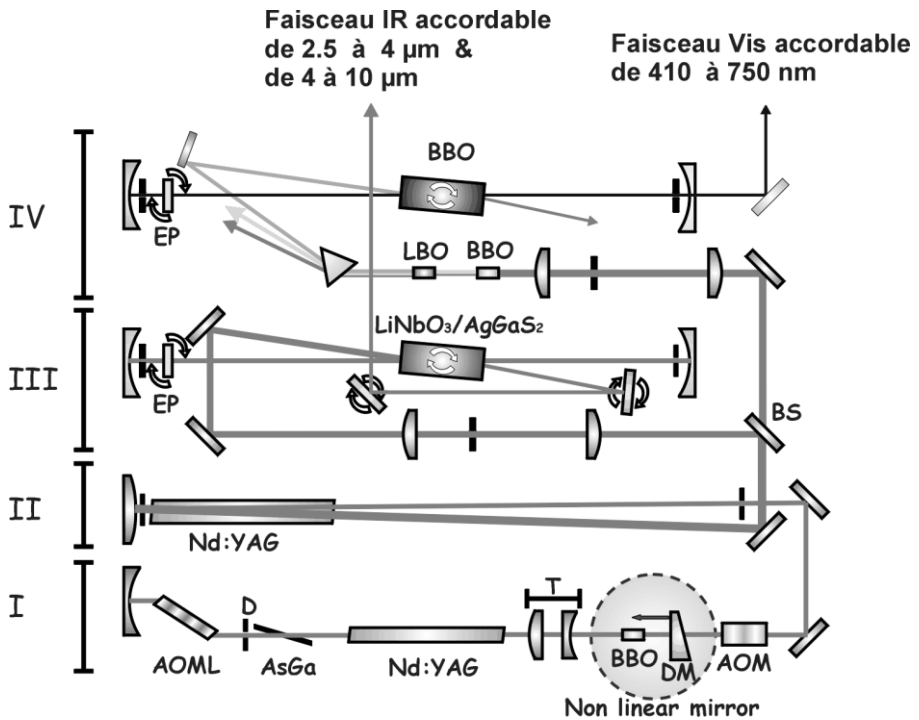


Figure 5.1 : Schéma de principe du système laser à deux couleurs composé de 4 niveaux ; **I**) Oscillateur, **II**) Amplificateur, **III**) OPO Infrarouge accordable, **IV**) OPO Visible accordable.

La cavité de *l'oscillateur* représentée dans la partie inférieure **I** de la **figure 5.1** est composée d'un barreau YAG Quantel caréné comme élément actif principal. Celui-ci est excité par des lampes flashes dont le taux de

répétition est de 25 Hz et génère un faisceau laser infrarouge de longueur d'onde 1,064 μm . Le refroidissement de la tête YAG est assuré par une circulation d'eau de ville. Le faisceau pompe ainsi délivré en train d'impulsions (une centaine par train) peut être injecté dans un oscillateur paramétrique optique (OPO) comme nous le verrons par après. La durée du train d'impulsions est de l'ordre de la microseconde et les impulsions ont une largeur de l'ordre d'une dizaine de picosecondes. La cavité est fermée d'un côté par un miroir dichroïque (DM) dont le rôle est expliqué un peu plus loin.

Parmi les autres éléments constitutifs de la cavité, ceux qui permettent le blocage actif des modes sont un modulateur acousto-optique intra-cavité (AOML) et un autre extra-cavité (AOM). Ce second modulateur acousto-optique (AOM) placé hors de la cavité laser sert à couper le début du train d'impulsions. Le lecteur intéressé par les premiers stades de développement de notre système laser, les aspects techniques du blocage de mode et de la modulation acousto-optique sont invités à se référer à la thèse du Dr. Philippe Hollander [35].

Les autres éléments constitutifs de la cavité oscillante sont une lame d'AsGa placée après le modulateur intra-cavité, un télescope (T) et un cristal non linéaire (BBO). L'utilité de ces pièces réside dans la possibilité d'obtenir des impulsions lasers intenses et stables de 8 ps (en fin de train) dans l'enveloppe constituée par le train d'impulsions. Ceci est réalisé grâce à la mise en œuvre d'un phénomène de génération du second harmonique (SHG) lorsque le faisceau infrarouge passe dans le cristal BBO. Ensuite, sur le miroir dichroïque, le second harmonique est totalement réfléchi, tout comme une partie du faisceau fondamental. La recombinaison de ces deux faisceaux dans le cristal avec un déphasage adéquat peut permettre une amplification paramétrique optique dans le cristal non linéaire. Celle-ci augmente l'intensité du faisceau fondamental au détriment du second harmonique. Ainsi, au fur et à mesure des passages successifs dans le cristal non linéaire, le coefficient de réflexion du miroir dichroïque devient de plus en plus important pour la partie la plus intense de l'impulsion du faisceau fondamental, ce qui réduit drastiquement la largeur de cette impulsion gigantesque. Cette technique dite du *miroir non linéaire* à doublage de fréquence (FDNLM) démontrée par Stankov [36] possède un facteur

limitant important : le nombre d'allers-retours dans la cavité. Ce dernier ne permet pas d'atteindre des impulsions de largeur à la limite de la transformée de Fourier car le seuil de saturation énergétique de la cavité est rapidement atteint. L'originalité de notre système au laboratoire consiste à résoudre ce problème en utilisant un mécanisme de rétroaction passif-négatif basé sur l'utilisation d'un système limiteur d'intensité dont le fonctionnement est lié à un processus d'absorption à deux photons : il s'agit de la fine plaque d'AsGa du schéma. C'est grâce à cet élément supplémentaire que l'on obtient des impulsions si étroites. Pour obtenir plus de détails sur les principes physiques de fonctionnement de cette cavité spécifique, nous renvoyons le lecteur aux références bibliographiques [37-38] de cette partie et pour une description détaillée du fonctionnement de cet oscillateur particulier à la future thèse d' A. A. Mani [39]. La puissance moyenne délivrée par l'oscillateur et mesurée par un détecteur thermique est de ~16 mW.

5.1.2 L'étage d'amplification

Avant d'effectuer son double passage (aller-retour) dans *l'amplificateur* (partie **II** de la **figure 5.1**) composé également d'un barreau YAG Quantel caréné, mais de diamètre un peu plus grand, le faisceau laser infrarouge passe à travers un isolateur optique qui empêche tout retour du faisceau pompe vers la cavité de l'oscillateur. La puissance moyenne délivrée à la sortie de l'amplification et mesurée par un détecteur thermique est de l'ordre d'un Watt. Le faisceau est ensuite séparé en deux parties par une lame séparatrice. Une partie (~ 40% de sa puissance moyenne) du faisceau est envoyée comme faisceau pompe vers l'oscillateur paramétrique optique infrarouge (partie **III** de la **figure 5.1**). La partie transmise (~ 60% de sa puissance moyenne) est renvoyée après plusieurs étapes de conversion fréquentielle vers l'oscillateur paramétrique optique visible (partie **IV** de la **figure 5.1**).

5.2 Comment nous avons généré une infinité de lasers à partir d'une seule source cohérente...

Le mouvement des éléments optiques principaux contenus dans les deux cavités oscillantes (OPO) décrites dans ce chapitre est entièrement contrôlé par une interface de programmation développée par le Dr. André

Peremans via le logiciel "Labview". Le développement mécanique et électronique sous-jacent de contrôle a été entièrement conçu au laboratoire LASMOS et sous-traité à différentes entreprises.

Avant d'arriver à l'OPO lui-même, chaque ligne de pompage est filtrée spatialement grâce à une fine plaque cuivrée placée dans un montage télescopique : ceci est destiné à ajuster la forme spatiale du faisceau laser pour obtenir le meilleur rendement énergétique possible des cristaux qui entrent en jeu dans le processus de conversion de fréquence.

5.2.1 L'oscillateur paramétrique optique infrarouge (OPO-Ir)

L'oscillateur paramétrique optique (partie **III** de la **figure 5.1**) est une cavité laser fermée par deux miroirs en or dans laquelle est placé un cristal non linéaire (LiNbO_3 ou AgGaS_2). Le premier cristal permet d'avoir une puissance infrarouge suffisante de 2,5 à 4 μm tandis que le second a un meilleur rendement entre 4 et 9,2 μm . Le faisceau pompe envoyé à travers le cristal va générer une onde oscillante ("signal") dans la cavité. Pour certaines conditions d'accord de phase, l'interaction du faisceau pompe et du "signal" dans le cristal va générer un troisième faisceau infrarouge accordable en fréquence ("idler") qui servira pour la spectroscopie SFG. La fréquence du faisceau "signal" récupéré par deux miroirs en or, calibrés en fonction de la position angulaire du cristal, peut être déterminée au moyen d'un monochromateur. La lame étalon (EP) présente dans la cavité agit comme un Fabry-Perot : le faisceau "signal" n'oscillera à une certaine fréquence dans la cavité OPO que pour une certaine position du cristal par rapport à la lame étalon. Cela permet de stabiliser l'OPO en puissance et d'avoir un faisceau infrarouge accordable à fréquence bien déterminée. De plus, nous avons pu déterminer que la résolution spectrale imposée au faisceau infrarouge par la lame étalon est de $\sim 1.8 \text{ cm}^{-1}$. En général, derrière la lame étalon, on place dans la cavité OPO un "shutter" qui peut empêcher l'oscillation paramétrique et donc la génération de puissance infrarouge. Ceci est particulièrement utile pour avoir une mesure régulière sur différents points du bruit de fond enregistré par les photomultiplicateurs durant toute la détection des spectres SFG.

5.2.2 L'oscillateur paramétrique optique visible (OPO-Vis)

Nous avons vu qu'après l'oscillateur, il y avait une séparation en deux faisceaux infrarouges à 1,064 μm . Un de ces faisceaux ($\sim 40\%$) va vers l'OPO infrarouge, l'autre ($\sim 60\%$) est renvoyé vers un cristal non linéaire de type BBO (partie **IV** de la **figure 5.1**) : c'est un cristal qui double la fréquence (et donc divise par deux la longueur d'onde incidente) de telle sorte que nous obtenons en sortie un faisceau vert à 532 nm. Ensuite, nous triplons la fréquence en faisant interagir ces deux derniers dans un autre cristal non linéaire pour obtenir un faisceau à 355 nm dans l'ultraviolet qui peut servir de pompe pour un OPO accordable dans la gamme spectrale qui s'étend du rouge au violet (750 nm à 410 nm). Ce dernier processus n'est rien d'autre qu'un phénomène de génération de fréquence-somme (SFG) de volume entre le fondamental à 1064 nm et son harmonique à 532 nm. Toutefois, comme nous avons trois faisceaux lasers colinéaires (le fondamental et ses deux premières harmoniques) après les étapes de doublage et triplage, il est nécessaire de les séparer pour ne renvoyer que l'U.V. comme faisceau pompe. Ceci est réalisé au moyen d'un prisme (optique linéaire) pour la séparation angulaire. Un miroir dichroïque spécialement traité pour le 355 nm renvoie un maximum de faisceau pompe vers le BBO de la cavité OPO visible. Les miroirs utilisés dans la cavité sont soit en argent, soit dichroïque à transmission partielle. La différence majeure avec l'OPO-Ir est l'utilisation dans cet OPO-Vis non plus de "l'idler" mais bien du faisceau "signal" qui oscille dans la cavité pour la spectroscopie. En effet, c'est le faisceau "signal" qui est dans la gamme de fréquence visible accordable pour ce type de montage. Notons que l'on peut avoir avec cet OPO un faisceau laser accordable jusqu'à 2600 nm si on utilise "l'idler" à la place du "signal" pour faire de la spectroscopie. Grâce à cet OPO-Vis, nous avons accès à la **spectroscopie par génération de fréquence-somme à deux couleurs ou doublement résonnante (DR-SFG)** [40-41]. Remarquons encore que le faisceau visible peut noyer le signal SFG (d'intensité $\sim 10^6$ fois plus faible) et DFG par la diffusion Rayleigh et la fluorescence des matériaux traversés. Cela signifie qu'il faudra trouver un moyen convenable pour séparer spatialement et spectralement le faisceau SFG étudié, soit au moyen de diaphragmes et de filtres adéquats, soit en adaptant la géométrie des faisceaux incidents comme nous le verrons dans le chapitre 6 par après.

Nous pouvons voir sur la **figure 5.2** une photographie du dispositif laser complet en ordre de marche et en train de fonctionner. Sur la droite de cette image, on reconnaît les éléments actifs principaux du laser que sont les 2 barreaux YAG Quantel, l'un situé dans la cavité oscillante (le plus à droite sur la table), l'autre (à l'avant plan) situé dans l'étage d'amplification. On peut également repérer à l'avant les éléments optiques (miroirs, lame étalon) et mécaniques (platines de rotation) qui définissent respectivement les deux OPOs contigus accordables dans l'infrarouge et le visible. Le niveau de l'OPO visible est facilement repérable par la lumière verte (532 nm, seconde harmonique du YAG) avant la génération de l'ultraviolet de pompage et le cristal de BBO bleuté intracavité. On voit d'ailleurs dans l'axe de ce cristal, à l'arrière-plan, le spot laser bleu correspondant utilisé en spectroscopie SFG à deux couleurs. Pour repérer l'OPO infrarouge, on regarde à droite de la platine où se trouve le cristal bleuté et on voit une autre platine sur laquelle est posé un dispositif de régulation thermique entourant le cristal de LiNbO_3 dont on peut deviner la face avant transparente entourée des éléments de régulation en cuivre.

Ceci termine la description complète des éléments fondamentaux nécessaires à la génération de sources lasers intenses pulsées, continûment accordables du proche infrarouge à l'U.V. De telles sources sont indispensables pour la mise en évidence expérimentale des phénomènes d'optiques non linéaires. Nous allons maintenant poursuivre la description complète du système expérimental du laboratoire en nous attachant sur les différentes configurations envisageables pour la chaîne de détection des spectres SFG, de l'échantillon à l'interface informatique d'acquisition des données.



Figure 5.2 : Photographie de tout le dispositif laser décrit à la **figure 5.1** en fonctionnement. Le point bleu dans le fond de l'image est le faisceau laser généré par l'OPO visible accordable.

Chapitre 6 : Dispositif expérimental pour l'étude des propriétés non linéaires de la matière

6.1 Montage spectroscopique classique

La spectroscopie non linéaire SFG de surface requiert donc l'utilisation de deux faisceaux lasers que nous venons de décrire. Le schéma de principe du montage SFG classique est représenté à la **figure 6.1**. Les deux faisceaux lasers infrarouge et visible sont focalisés en un point de la surface que l'on souhaite étudier. Une condition importante est exigée pour que la SFG soit générée : les deux faisceaux lasers doivent interagir sur le même point de l'échantillon en étant synchronisés spatialement et temporellement. Si on travaille à l'air avec une interface composée par exemple d'un substrat métallique, sur laquelle on a déposé un adsorbat formé de molécules organiques, les angles d'incidence mesurés par rapport à la normale à la surface des faisceaux visible et infrarouge sont respectivement de 55° et 65° . Ceci, déjà signalé dans les chapitres précédents, dépend du fait que ces angles sont les plus favorables au niveau du calcul des facteurs de Fresnel qui interviennent dans la détermination du champ électrique à fréquence-somme pour les métaux [19,22].

6.2 Chaîne de détection de la lumière cohérente : mesure et interprétation

Dans le cas du montage spectroscopique SFG classique, si on se réfère au chapitre trois consacré au calcul des angles SFG (**figure 3.3**), on voit immédiatement que l'angle du faisceau SFG généré sera très proche de l'angle du faisceau visible réfléchi. Il est dès lors nécessaire de filtrer spatialement (diaphragmes avec iris) et spectralement (filtre de type supernotch à bande coupante très étroite ~ 10 nm à la longueur d'onde visible correspondante). Il est à noter que ces moyens nécessitent une mise au point rigoureuse pour tenir compte, soit de la dispersion angulaire des faisceaux visible et SFG à cause des lentilles utilisées sur les lignes incidentes et SFG, soit à cause de la diffusion due tant aux éléments optiques qu'à la qualité variable du polissage des surfaces métalliques utilisées. En effet, tout photon parasite entrant dans le spectromètre SFG risque d'être amplifié par les photomultiplicateurs qui sont utilisés au

maximum de leurs possibilités pour détecter le peu de photons générés en regard de la quantité importante fournie pour générer les phénomènes non linéaires. Les photons SFG sont donc envoyés dans un spectromètre à double voie, conçu au laboratoire en collaboration avec l'entreprise "WOW Company", où après un filtrage optimal par deux réseaux "blazés" ils sont collectés sur des photomultiplicateurs supportant une tension de fonctionnement maximale de 1200V.

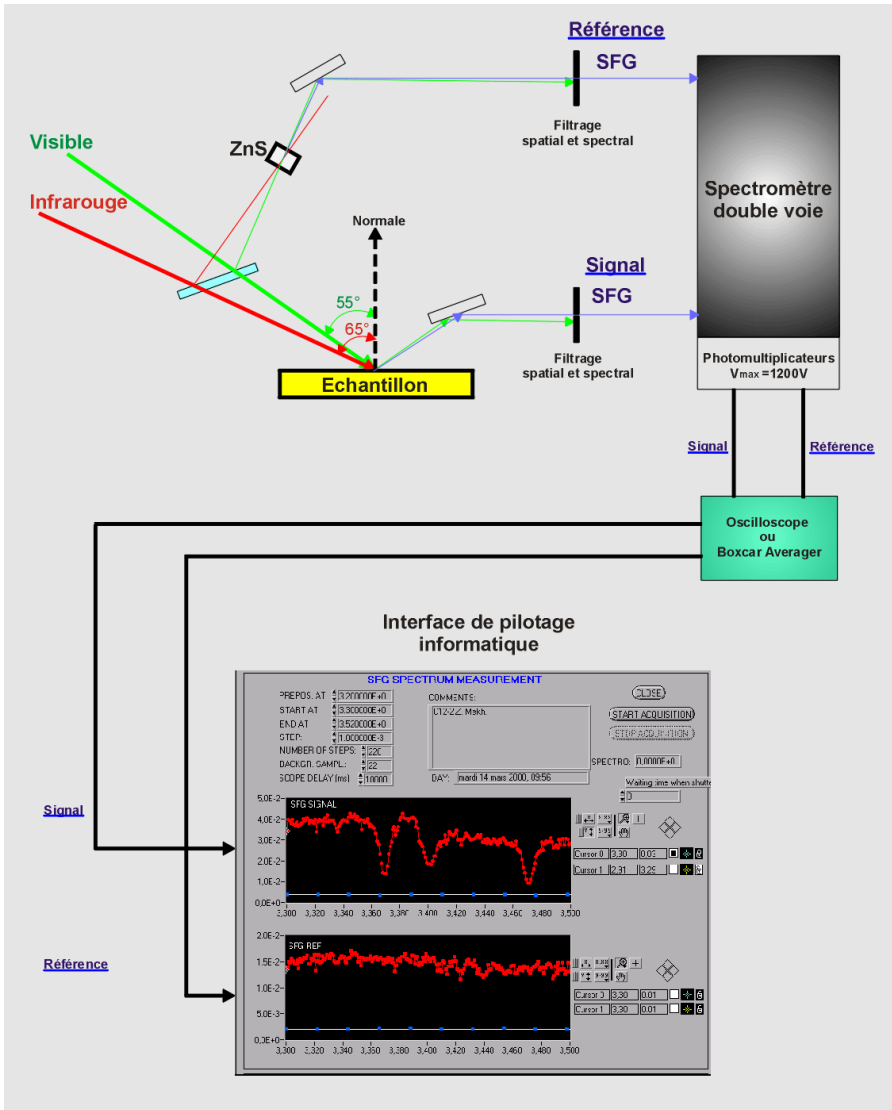


Figure 6.1 : Schéma de principe du montage classique de détection des signaux SFG développé au laboratoire LASMOS.

Le courant électrique qui en résulte devient ainsi suffisamment important pour être mesurable soit sur un oscilloscope "Tektronix", soit sur une "Boxcar Averager" [42], mise en trigger externe sur le signal de déclenchement du laser de pompe de l'oscillateur. En effet, le faisceau laser SFG généré possède les caractéristiques temporelles des faisceaux incidents focalisés en un même point de l'échantillon. L'oscilloscope communique via un port RS232 avec un ordinateur afin de collecter l'information. Ceci est réalisé grâce à une interface de programmation pour l'acquisition des données développée par le Dr. André Peremans sous le logiciel "Labview". On constate également sur la **figure 6.1** que nous avons monté deux lignes SFG : une pour l'échantillon étudié décrite ci-dessus et une pour un échantillon de référence. Concrètement, il existe une lame séparatrice en BaF₂ qui permet de renvoyer environ 5% des deux faisceaux lasers incidents vers un échantillon semi-conducteur polycristallin et non centrosymétrique : il possède donc une réponse SFG *de volume* extrêmement élevée. Le faisceau généré par cette référence ne dépend pas beaucoup de la polarisation et des angles des faisceaux incidents. Par contre, sa réponse non linéaire sera très sensible aux fluctuations éventuelles de puissance des faisceaux laser générés par les OPOs, tout comme la réponse de l'échantillon. L'intérêt est alors de normaliser le signal SFG de l'échantillon par le signal SFG de la référence pour s'affranchir de tout problème lié au laser durant la mesure ou encore de toute absorption par le milieu où circulent les faisceaux lasers (vapeur d'eau, dioxyde de carbone,...). Habituellement, on utilise un échantillon de ZnSe (couleur orange) pour générer la SFG car il est transparent à 532 nm vu que nous sommes loin de toute transition électronique intrabande et interbande dans les gammes d'énergie utilisées comme le montre la **figure 6.2**. Malheureusement, ceci n'est plus vrai pour la SFG deux couleurs lorsqu'on va vers le bleu avec le faisceau visible. La solution réside dans l'utilisation d'un autre échantillon de référence en ZnS (couleur transparente) dont la bande interdite électronique se situe plus bas dans l'UV (en longueur d'onde) et donc hors de notre champ d'investigation (**figure 6.3**). Pratiquement, l'intensité de chaque ligne SFG est donc définie par [19]:

$$\begin{aligned} I_{\text{référence}} &\propto \left| \chi_{\text{référence}}^{(2)} \right|^2 P_{Ir} P_{Vis} \\ I_{\text{signal}} &\propto \left| \chi_{\text{interface}}^{(2)} \right|^2 P_{Ir} P_{Vis} \end{aligned} \quad (6.1)$$

avec P_{Ir} et P_{vis} correspondant aux puissances infrarouges et visibles constantes en moyenne, générées par chaque oscillateur paramétrique optique respectivement. Après normalisation de l'un par l'autre, nous obtenons donc :

$$I_{SFG} = \frac{I_{\text{signal}}}{I_{\text{référence}}} = \frac{|\chi_{\text{interface}}^{(2)}|^2}{|\chi_{\text{référence}}^{(2)}|^2}. \quad (6.2)$$

On mesure donc toujours un signal SFG relatif. Il est important de noter que le terme de référence sera constant en intensité SFG sur les gammes énergétiques sondées. Ces échantillons de référence ne présentent pas de caractéristiques vibrationnelles dans les gammes spectrales étudiées. Cela signifie qu'en SFG classique à une couleur, on normalise sans problème tous les signaux de l'échantillon par les signaux de référence comme on le voit dans la littérature. Cependant, si on change la longueur d'onde visible comme on le fait dans ce travail, il y a lieu de prendre de nouvelles précautions car les propriétés électroniques de ces semi-conducteurs changent rapidement, ce qui se reflète dans leur intensité SFG moyenne. Bien que l'on puisse toujours normaliser le signal de l'échantillon par celui de la référence pour éliminer les fluctuations dues au laser, il est en plus nécessaire de normaliser par une valeur moyenne commune tous les spectres SFG traités si l'on s'intéresse, non plus à l'intensité relative des vibrations par rapport à l'intensité du fond non résonnant d'une longueur d'onde visible à l'autre, mais bien à la valeur absolue d'une vibration d'une couleur à l'autre. Concrètement, on prend la valeur moyenne du signal SFG de référence pour une longueur d'onde visible à 532 nm. Ceci est faisable dans un montage spectroscopique SFG classique pour quelques longueurs d'onde visible bien déterminées. Cela devient impossible dans le cas d'un montage en contre-propagation utilisé dans le cas où l'on fait varier de façon continue la longueur d'onde visible. En effet, cette géométrie bien que possible théoriquement pour l'échantillon de référence nécessite, à ce stade de développement, des changements trop importants au niveau du contrôle de la table SFG tant dans la mise en place des éléments optiques et mécaniques que dans l'interface de programmation. Nous reparlerons de la géométrie contre-propagative ultérieurement.

Nous avons pu résoudre ce problème en modifiant la procédure de normalisation des spectres SFG. En effet, nous ne normalisons plus par rapport à un spectre SFG de référence pris simultanément mais bien par rapport à la puissance infrarouge mesurée en temps réel et à la puissance moyenne délivrée par l'OPO visible à la longueur d'onde fixée. Dans ce travail, des mesures SFG ont été normalisées de ces deux façons pour des expériences différentes, selon le choix des longueurs d'onde visibles. Ceci ne pose aucun problème puisqu'on ne s'intéresse principalement qu'à des mesures relatives.

Comme on peut le voir, le traitement des données SFG nécessite quelques précautions dues à la nature même de l'intensité SFG dont on a vu le développement dans le chapitre 3. Nous reviendrons plus en détail sur la façon d'interpréter et traiter les données SFG dans les chapitres huit et neuf des résultats afin de mettre en évidence l'influence des différents paramètres disponibles sur l'information physique recherchée.

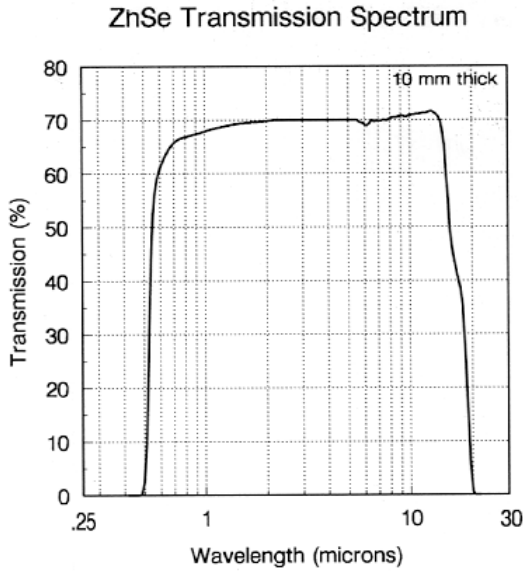


Figure 6.2: Spectre de transmission du Séléniure de Zinc (ZnSe). La transmission n'est plus que de 50 % à partir de 550 nm.

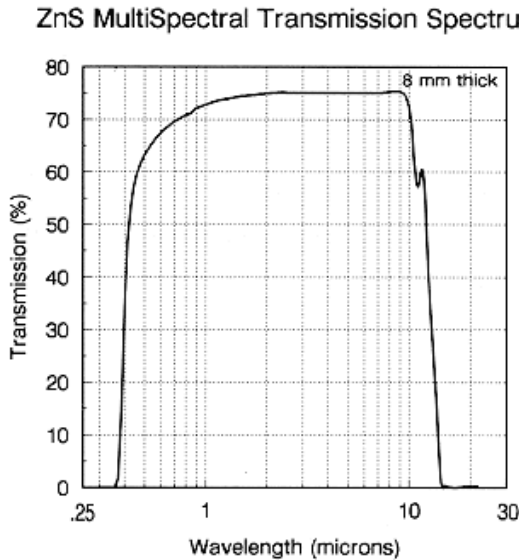


Figure 6.3 : Spectre de transmission du Sulfure de Zinc (ZnS). La transmission n'est plus que de 50 % à partir de 400 nm.

6.3 Montage spectroscopique en réflexion totale atténuée (ATR)

Une variante au schéma habituel de la configuration SFG classique est représentée à la **figure 6.4** : ce dernier permet de réaliser des mesures SFG en condition ATR (Attenuated Total Reflection) par analogie avec la spectroscopie infrarouge. Ce schéma est bien adapté à l'étude des solutions organiques en contact avec la base du prisme et permet notamment d'étudier par SFG l'interaction entre un polymère et de l'eau [43] quand il ne s'agit pas d'acides gras ou des solvants eux-mêmes [44]. Si le prisme utilisé est en CaF_2 (matériau isolant), le signal SFG ne proviendra que des molécules en contact avec la base du prisme, ce qui a l'avantage de simplifier l'interprétation des spectres SFG où l'on ne doit plus tenir compte de phénomènes d'interférence entre substrat et adsorbat. De plus, le signal est beaucoup plus important que si la surface d'eau ou du corps organique était étudiée directement à l'air. Enfin, le prisme atténue drastiquement les phénomènes d'agitation thermique de la surface des liquides. Concrètement, pour tenir compte des phénomènes de réfraction des faisceaux lasers dans le prisme, on est obligé de travailler généralement avec des angles d'incidence proches de ceux utilisés dans le montage classique de telle sorte que le faisceau visible soit en réflexion totale pour avoir un rendement SFG optimal. Ceci semble lié au fait que plus on se rapproche de l'angle de réflexion totale, plus l'onde évanescente générée à l'interface possède une profondeur de pénétration importante et semble favoriser le processus de génération de fréquence-somme. En fait, un calcul rapide basé sur les lois de Snell et les angles limites de réflexion totale montre que les faisceaux visible et infrarouge arrivent sur la base du prisme à des angles suffisamment supérieurs aux angles limites calculés. Les faisceaux lasers sont donc en réflexion totale et des ondes évanescentes sont générées à l'interface. La profondeur de pénétration de ces ondes varie sensiblement d'un faisceau laser à l'autre.

Ainsi, grâce à ces mesures préliminaires décrites ailleurs [45], nous avons développé progressivement un support d'analyse SFG avec la possibilité de fermer une cellule (électro)chimique, utilisée en condition ATR ou non, ce qui met à disposition un réservoir de molécules dont on peut contrôler les propriétés physico-chimiques. Cela nous a permis d'effectuer différents types de mesures d'interfaces métal-molécule avec

contrôle (électro)chimique [29,46-48] afin de voir l'évolution de la couche d'extrême surface et même de l'eau en fonction du potentiel électrique appliqué au métal [49]. Nous présenterons les résultats les plus récents et significatifs dans le chapitre huit. La puissance de la spectroscopie SFG de surface se révèle dans toute sa splendeur dans ce type d'expérience. En ATR, ce type de configuration mettant en jeu des ondes évanescentes permet également la génération d'une onde plasma dans le métal déposé sur la surface et le couplage de cette onde avec le processus de génération de fréquence-somme exalte le rendement SFG pour des raisons physiques encore mal comprises. Dans ce cas, c'est évidemment le faisceau laser visible qui conditionne principalement l'évolution des propriétés électroniques du métal, notamment dans le cas des substrats d'or. On perçoit dès lors tout l'intérêt d'utiliser un laser accordable dans le visible pour favoriser ou non des processus de couplages électroniques.

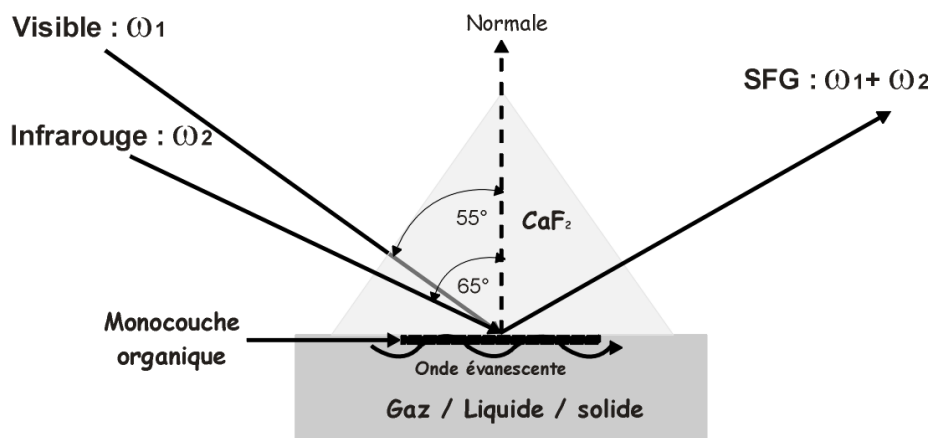


Figure 6.4 : Configuration géométrique ATR pour la spectroscopie SFG. Le prisme qui ferme la cellule (électro)chimique permet la génération d'ondes évanescentes à l'interface.

6.4 Montage spectroscopique à deux couleurs

Nous venons de dire que pour certains types d'expérience, le changement de la longueur d'onde visible était nécessaire pour exalter des phénomènes électroniques particuliers en spectroscopie par génération de fréquence-somme. Le but de ce travail étant de montrer l'intérêt et l'importance du changement de fréquence pour avoir une spectroscopie non linéaire à deux couleurs, il a fallu imaginer une nouvelle configuration expérimentale qui tienne compte de l'importante évolution dans les relations de dispersion du signal SFG. En effet, la quantité de mouvement du faisceau laser visible est beaucoup plus importante que celle de l'infrarouge et tout changement de fréquence dans cette gamme spectrale modifie considérablement la direction dans laquelle le faisceau SFG est généré. Concrètement, cela signifie que détecter le faisceau SFG n'est plus une affaire triviale. Si on se base sur un montage SFG classique comme décrit plus haut, on se rend compte que la SFG peut cependant être facilement récupérée en modifiant le premier miroir de renvoi car l'évolution angulaire n'est pas très grande dans ce cas. Toutefois, cela nécessite de changer de filtre spectral à chaque longueur d'onde visible. Ceci est une solution financièrement très onéreuse (d'autant plus qu'il faut doubler ce chiffre si on tient compte d'une ligne de référence) et nécessite des réglages entre chaque couleur pour scanner étroitement sur plusieurs gammes spectrales, ce qui induit une perte de temps considérable et risque de modifier trop de paramètres durant l'expérience.

Nous avons développé une solution originale au laboratoire LASMOS pour résoudre ce problème. Notre schéma expérimental modélisé à la **figure 6.5** est basé sur les propriétés "magiques" de la spectroscopie SFG en géométrie de contre-propagation comme nous en avons eu un aperçu dans le chapitre 3. Se basant donc sur la géométrie de la **figure 6.5**, on peut déduire la relation de dispersion des 3 ondes suivantes, analogue à celle de l'équation (3.32) au signe près :

$$\omega_{SFG} \sin \theta_{SFG} = \omega_{vis} \sin \theta_{vis} - \omega_{Ir} \sin \theta_{Ir} \quad (6.3)$$

Nous avons montré dans le chapitre trois que ce type de géométrie avait toujours une solution réelle pour l'angle SFG. De plus, nous avons

constaté que la séparation angulaire entre la SFG et le faisceau visible réfléchi était beaucoup plus importante que dans le montage classique. Cela signifie simplement que l'on va pouvoir se dispenser de filtrage spectral car le faisceau visible réfléchi n'arrivera plus sur le miroir de renvoi de la SFG comme auparavant. Toutefois, il est indispensable que le faisceau SFG puisse être toujours récupéré dans la même direction, quelle que soit la fréquence visible et infrarouge, car le (dés)avantage de la contre-propagation est que l'angle SFG varie rapidement quand on change la fréquence et l'on ne souhaite évidemment pas toucher à un des éléments de la chaîne de détection au cours de l'expérience. La solution est de laisser un degré de liberté à la rotation de l'échantillon autour du point de focalisation des faisceaux lasers comme l'illustrent les schémas des **figures 6.5 et 6.6**. Nous allons maintenant calculer les valeurs que peut prendre cet angle de rotation pour notre système.

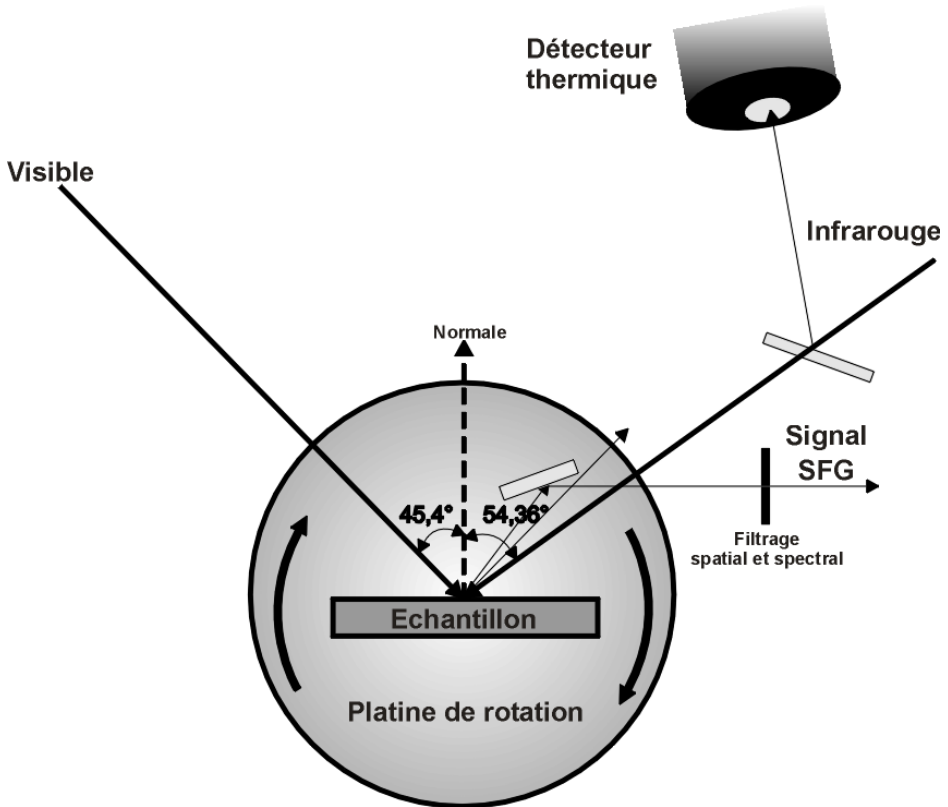
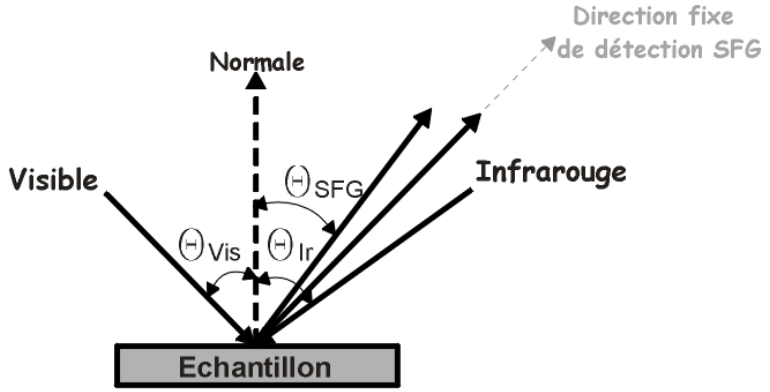
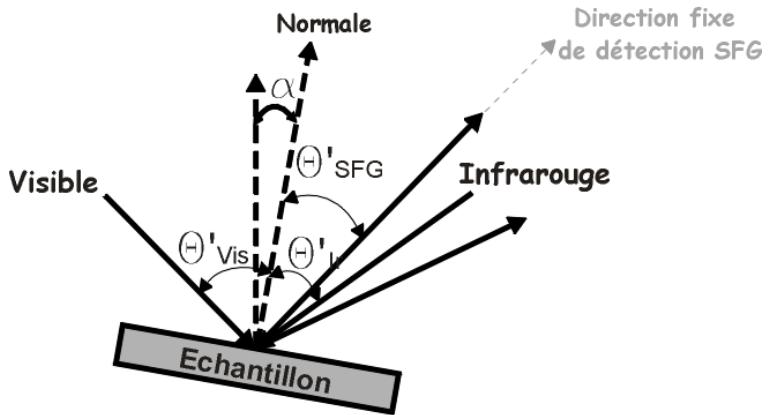


Figure 6.5 : Vue par dessus du schéma expérimental de principe du montage SFG en géométrie contre-propagative.



(A): Avant rotation de l'échantillon



(B): Après rotation de l'échantillon

$$\begin{aligned} \theta'_{\text{Vis}} &= \theta_{\text{Vis}} + \alpha \\ \theta'_{\text{Ir}} &= \theta_{\text{Ir}} - \alpha \\ \theta'_{\text{SFG}} &= \theta_{\text{Vis}} - \alpha \end{aligned}$$

Figure 6.6 : Représentation de l'évolution géométrique des faisceaux en SFG contre-propagative.

Ainsi, si on se base sur l'équation (6.3) réécrite sous la forme :

$$\frac{\sin \theta_{SFG}}{\lambda_{SFG}} = \frac{\sin \theta_{vis}}{\lambda_{vis}} - \frac{\sin \theta_{Ir}}{\lambda_{Ir}}, \quad (6.4)$$

et que l'on impose les relations géométriques suivantes comme on peut le voir sur les schémas de la **figure 6.6**, à savoir que le faisceau SFG dans la partie **(B)** sort dans la direction du faisceau visible réfléchi dans les conditions initiales, avant rotation, visibles dans la partie **(A)** du schéma :

$$\begin{aligned} \theta_{SFG}' &= \theta_{vis} - \alpha \\ \theta_{vis}' &= \theta_{vis} + \alpha, \\ \theta_{Ir}' &= \theta_{Ir} - \alpha \end{aligned} \quad (6.5)$$

où α , grandeur inconnue, est l'angle de rotation mesuré par rapport à la normale à l'échantillon au point de focalisation des faisceaux lasers sur l'échantillon. Il s'ensuit immédiatement la relation suivante :

$$\frac{\sin(\theta_{vis}' - \alpha)}{\lambda_{SFG}} = \frac{\sin(\theta_{vis}' + \alpha)}{\lambda_{vis}} - \frac{\sin(\theta_{Ir}' - \alpha)}{\lambda_{Ir}}. \quad (6.6)$$

On peut réécrire l'équation précédente en utilisant les formules trigonométriques d'addition pour le sinus et en mettant en évidence les termes en $\cos \alpha$ et $\sin \alpha$:

$$\begin{aligned} &\cos \alpha \left[\left(\frac{1}{\lambda_{vis}} - \frac{1}{\lambda_{SFG}} \right) \sin \theta_{vis}' - \frac{1}{\lambda_{vis}} \sin \theta_{Ir}' \right] \\ &+ \sin \alpha \left[\left(\frac{1}{\lambda_{vis}} + \frac{1}{\lambda_{SFG}} \right) \cos \theta_{vis}' + \frac{1}{\lambda_{Ir}} \cos \theta_{Ir}' \right] = 0 \end{aligned}, \quad (6.7)$$

ou encore :

$$\tan \alpha = \frac{\left(\frac{1}{\lambda_{vis}} - \frac{1}{\lambda_{SFG}} \right) \sin \theta_{vis} - \frac{1}{\lambda_{vis}} \sin \theta_{Ir}}{\left(\frac{1}{\lambda_{vis}} + \frac{1}{\lambda_{SFG}} \right) \cos \theta_{vis} + \frac{1}{\lambda_{Ir}} \cos \theta_{Ir}}, \quad (6.8)$$

Sachant que :

$$\frac{1}{\lambda_{SFG}} = \frac{1}{\lambda_{vis}} + \frac{1}{\lambda_{Ir}}, \quad (6.9)$$

que l'on injecte dans (6.8), cela nous donne finalement pour α :

$$\alpha = \arctan \left[\frac{\sin \theta_{vis} + \sin \theta_{Ir}}{\left(2 \frac{\lambda_{Ir}}{\lambda_{vis}} + 1 \right) \cos \theta_{vis} + \cos \theta_{Ir}} \right] \quad (6.10)$$

On peut voir sur la **figure 6.7** l'évolution de l'angle α pour garder constante la direction du faisceau SFG en fonction des longueurs d'onde infrarouge et visible pour des angles d'incidence prédéfinis dans les expériences (54.4°: 2^{ème} quadrant et 45.36°: 1^{er} quadrant, respectivement). On notera que le choix de ces angles permet de replacer l'échantillon, après rotation, dans les conditions les plus favorables pour les facteurs de Fresnel. On voit dès lors immédiatement qu'à longueur d'onde visible fixée, l'angle α ne varie pas beaucoup pour les grandes longueurs d'ondes infrarouges. De plus, à longueur d'onde infrarouge fixée, la gamme angulaire change sensiblement d'un degré tous les 50 nm de longueur d'onde visible.

Ceci clôt le chapitre consacré à la description des conditions expérimentales que nous avons définies au laboratoire pour la mise en œuvre des expériences non linéaires pour les processus spectroscopiques à trois photons telle que la génération de fréquence-somme. Comme on peut le voir, le montage SFG classique atteint rapidement ses limites lorsque l'on cherche à mettre en évidence, en condition électrochimique ou en spectroscopie à deux couleurs, des propriétés électroniques spécifiques couplées à l'information vibrationnelle habituelle. Heureusement, *la SFG*

deux couleurs ou doublement résonnante vient rapidement nous dévoiler toutes ses nouvelles propriétés cachées jusque-là. Nous allons pouvoir illustrer tout ce qui vient d'être décrit et annoncé dans les précédents chapitres, dans ceux qui suivent, entièrement consacrés aux résultats obtenus durant cette thèse.

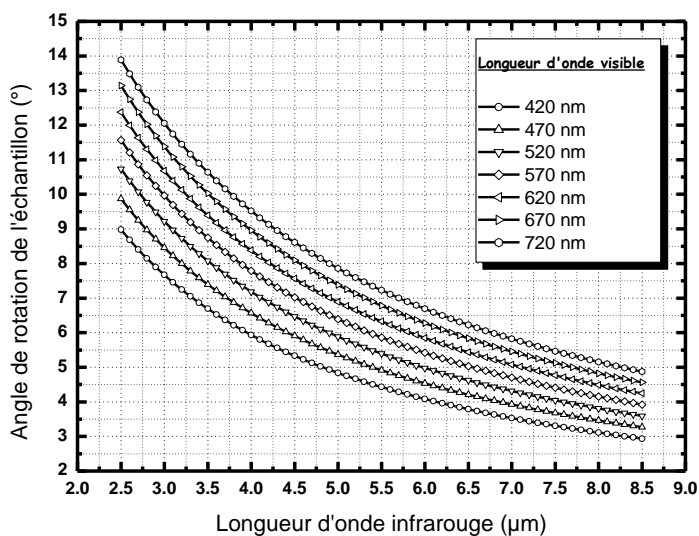


Figure 6.7 : Evolution de l'angle de rotation de l'échantillon en spectroscopie SFG pour la géométrie de contre-propagation.

Angles d'incidence : Infrarouge = $-54,4^\circ$

Visible = $45,36^\circ$

**Génération de fréquence-somme
simplement
et
doublement résonnante**

Chapitre 7 : Méthodologie de présentation des résultats

Tout au long des pages qui vont suivre, nous allons présenter différents résultats de mesure SFG classique (faisceau visible fixé à la longueur d'onde de référence de 532 nm) et SFG deux couleurs (faisceau visible accordable en longueur d'onde). Toutes ces mesures originales ont été effectuées sur des systèmes choisis tant pour leur intérêt au niveau appliqué que fondamental. Ceci sera précisé pour chaque type d'interface présentée au cours de ce chapitre de mesures. Dans un premier temps, nous nous consacrerons à illustrer les différentes contributions au signal SFG classique. Nous montrerons donc des spectres SFG où seules les molécules adsorbées donnent une réponse non linéaire, modulée en fonction de son environnement. C'est le cas d'un polymère particulier (polyéthylène glycol 400) déposé sur une surface isolante (CaF_2) en condition de réflexion totale atténuée ou ATR, configuration décrite dans le chapitre 6. Nous enchaînerons ensuite sur le cas de l'interface métal-molécules organiques, décrit théoriquement auparavant dans le chapitre quatre. Il s'agit de différentes chaînes alcanes (notées X) à groupement terminal modifié (X- CH_3 , X-OH, X-COOH), déposées sur des substrats métalliques d'or qui illustreront les phénomènes d'interférence qui apparaissent dans les spectres SFG.

Après avoir bien compris par ces exemples représentatifs les fondements de l'interprétation des spectres SFG et l'information que l'on peut en tirer, nous serons en mesure de nous atteler à poser les bases de la spectroscopie SFG deux couleurs. Pour réaliser cela, nous présenterons cinq types de mesures SFG spécifiques afin d'en dégager la nouvelle information physique apportée par rapport à la SFG classique. Les deux premiers exemples (Biphényl-3 et dodécane-thiol) illustreront de façon détaillée l'interaction électronique des métaux avec les molécules adsorbées à l'interface. Les mesures suivantes illustreront l'effet important sur la réponse SFG des propriétés électroniques variables des molécules (porphyrine) adsorbées sur du platine, dans la gamme spectrale visible. Des mesures ont également été effectuées sur des fullerènes de C_{60} en vue de révéler des processus de couplage électron-phonon (doublement résonnant). Les dernières mesures décrites dans la thèse sur des biomolécules présentant

des transitions électroniques couplées particulières sont de l'ordre des perspectives futures.

Le choix de tous ces résultats, tant par leur originalité que par leur diversité, vise à donner une description exhaustive de tout ce qu'il est possible d'obtenir comme information spectroscopique vibrationnelle et électronique sur n'importe quelle interface via les processus non linéaires que la SFG révèle lorsqu'elle est exploitée au maximum de ses possibilités.

La démarche suivie est d'amener progressivement le lecteur familier de concepts physiques et chimiques simples à comprendre des phénomènes de plus en plus riches et complexes au fur et à mesure que nous passerons des résultats de SFG classique à des résultats de SFG doublement résonnante (DR-SFG). Ce passage en douceur de la SFG simplement résonnante à la SFG doublement résonnante mettra donc en évidence les différents types d'influence sur la réponse non linéaire que peuvent avoir les propriétés électroniques des interfaces étudiées tant au niveau du substrat que de l'adsorbat. Comme déjà expliqué dans la théorie des chapitres trois et quatre, le nouveau degré de liberté expérimental apporté par le faisceau laser visible accordable va nous amener à décrire de façon différente et neuve les termes de susceptibilités non linéaires du second ordre du substrat et de l'adsorbat.

Chapitre 8 : Spectroscopie SFG simplement résonnante

8.1 Les molécules ou caractérisation de l'adsorbat

Le premier exemple choisi vise à illustrer le cas des interfaces composées d'un substrat "isolant", c'est-à-dire sans activité non linéaire, et d'un adsorbat susceptible de posséder une activité non linéaire vu la rupture de symétrie imposée par la surface. Ce type de mesure de SFG classique fournit des spectres où le fond non résonnant est nul, ce qui donne un signal de la molécule caractérisé par la présence de pics SFG dont l'origine ne peut être que celle des molécules déposées. Puisqu'il ne faut pas tenir compte de la susceptibilité non résonnante du substrat, l'interprétation de ce type de spectre est plus aisée car il n'existe plus de phénomènes d'interférence comme ceux décrits dans l'équation (4.21). Nous allons maintenant nous attarder à la description d'un système particulier par SFG. Ce système est constitué d'un polymère en interaction avec un environnement dans les conditions atmosphériques et modifié par la présence d'un liquide redouté en spectroscopie infrarouge, à savoir l'eau (H_2O), molécule majoritairement présente dans de nombreux phénomènes chimiques et biologiques. La SFG va nous permettre de caractériser entièrement ce qui va se passer à la surface du polymère soumis à ces différentes contraintes.

8.2 Etude par SFG de l'interface d'un polymère en contact avec de l'eau

8.2.1 Introduction

Beaucoup de surfaces de polymères sont sujettes à des modifications structurales en réponse à un changement de leur environnement. Plus spécifiquement, l'interaction entre de l'eau et un polymère est d'un grand intérêt car beaucoup d'applications biologiques et médicales doivent tenir compte d'un contact avec des milieux aqueux [50]. De plus, l'étude de l'interface eau/polymère peut nous aider dans la compréhension de phénomènes tels que la mouillabilité ou la biocompatibilité qui doivent être contrôlés pour adapter le polymère à un rôle bien défini, tenant compte de son environnement immédiat. L'étude de ces phénomènes requiert un

système expérimental qui est sensible à l'interface entre deux matériaux et qui permet une identification de la composition de cette interface. La spectroscopie SFG satisfait ces exigences comme nous l'avons expliqué dans toute la partie théorique qui précède.

Des travaux antérieurs ont démontré l'adéquation de la spectroscopie SFG pour sonder la structure superficielle des polymères. La SFG sur des groupements terminaux méthyl (CH_3) dans la gamme spectrale de 2800 à 3000 cm^{-1} permet de distinguer les différentes espèces de polymères [51], de différencier la structure de surface de la composition de volume dans les mélanges de polymères [52], de suivre *in situ* le lent changement de la conformation d'un film de polymère en contact avec de l'eau [53] et de déterminer l'orientation de la chaîne d'un polymère après frottement [54].

Dans cette partie, nous montrons que la spectroscopie SFG de l'interface eau/polymère dans les deux gammes spectrales s'étendant de 3000 à 3800 cm^{-1} et de 2800 à 3000 cm^{-1} , recouvrant respectivement les modes de vibration d'élongation OH et CH, permet de mettre en évidence de nouveaux phénomènes dans les interactions moléculaires entre ces deux composés. Pour cette étude, nous avons sélectionné le polyéthylène glycol 400 (PEG 400), dont la formule est $[\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_8-\text{OH}]$, représenté à la **figure 8.1** pour son intérêt dans les applications médicales [55-56] et biologiques [57-58]. Plus particulièrement, son intérêt biologique provient de sa possibilité de résister à l'absorption par les protéines [59]. Des monocouches auto-assemblées (SAMs en anglais) contenant des brins éthylène glycol ont été également étudiées tant aussi bien théoriquement [60-61] qu'expérimentalement [62-64], en lien avec cette propriété intéressante.

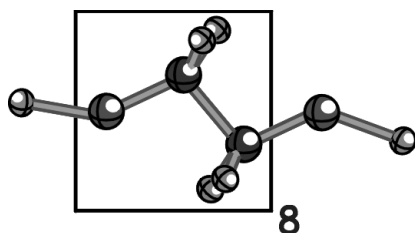


Figure 8.1 : Représentation de la molécule de polyéthylène glycol 400. La partie encadrée est le brin éthylène glycol caractéristique ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) qui doit être reproduit huit fois sur la longueur de la chaîne pour avoir une masse moléculaire de ~ 400 a.m.u (unités de masse atomique).

8.2.2 Conditions expérimentales

Nous allons ici travailler dans le cadre de la configuration SFG en réflexion totale atténuée (ATR) décrite à la **figure 6.4**. La longueur d'onde infrarouge varie entre 2,5 et 4 μm (puissance moyenne du faisceau = 30 mW) pour sonder les régions spectroscopiques définies au point précédent. La longueur d'onde visible fixe utilisée dans toute l'expérience est de 532 nm (puissance moyenne du faisceau = 8 mW). Les faisceaux infrarouge et visible sont polarisés **P** et mélangés au même endroit de la surface sondée sur une aire de 1 mm de diamètre. Les angles incidents sont respectivement de 65° et 55° . Les faisceaux incidents définissent un plan d'incidence incluant également la normale à l'échantillon (**figure 8.2**). Comme nous l'avons déjà expliqué auparavant, tous les spectres SFG sont normalisés par un spectre SFG de référence pris sur un cristal en ZnSe pour compenser les fluctuations d'intensité laser et l'absorption atmosphérique (notamment dans la région des vibrations OH). De plus, une absorption spécifique (**figure 8.3**) dans le cristal de LiNbO₃ empêche occasionnellement une mesure exacte entre 3480 et 3540 cm^{-1} . Cela se reflète dans certains spectres SFG présentés où des points expérimentaux manquants ont été remplacés par des tirets.

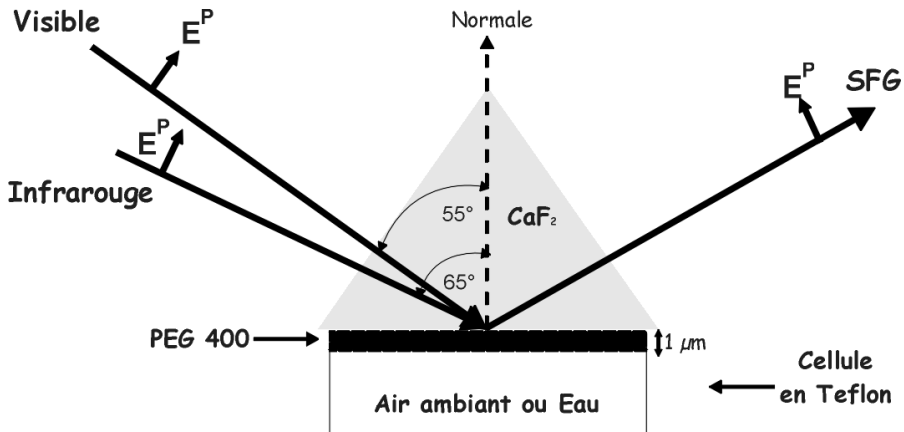


Figure 8.2 : Configuration ATR pour les mesures SFG à l'interface PEG400/Air ou PEG400/Eau pour des faisceaux laser polarisés **P**.

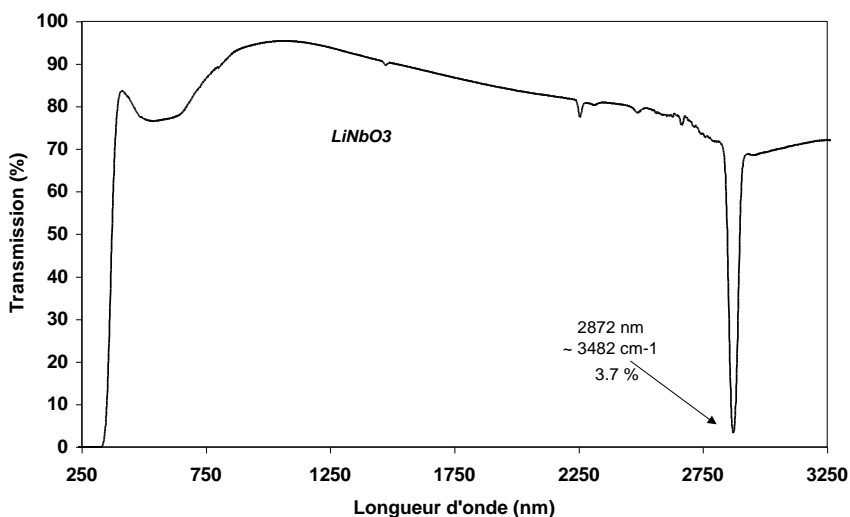


Figure 8.3 : Courbe de transmission de LiNbO₃ en fonction de la longueur d'onde montrant l'importante absorption spécifique dans la région des vibrations des groupements OH.

Les échantillons sont préparés en déposant une gouttelette de PEG 400 sur une des faces d'un prisme à base triangulaire équilatérale en CaF₂. L'épaisseur du film organique est réduite à 1 μm quand la surface du prisme est orientée en position verticale pour que le polymère la recouvre entièrement. Le prisme ferme alors une cellule en Teflon que l'on remplira ou non avec de l'eau bidistillée (résistivité > 18 M Ω .cm) ou du PEG 400. Les **figures 8.4B** et **8.6B**, **8.4C** et **8.6C** sont enregistrées avant et après le remplissage de la cellule avec l'eau ultra-pure. Les **figures 8.4D** et **8.6D** sont obtenues après évacuation de cette eau de la cellule. Les **figures 8.4A** et **8.6A** sont mesurées avec la cellule entièrement remplie de PEG 400.

8.2.3 Résultats et discussion

Sachant par les équations (4.1) et (4.2) que l'intensité SFG est fonction des susceptibilités non linéaires du second ordre du CaF₂ et du PEG400, on peut alors l'écrire sous la forme suivante :

$$I_{\text{SFG}} = \left| \chi_{\text{PEG400}}^{(2)} \right|^2, \quad (8.1)$$

où l'on voit immédiatement qu'il n'y aura aucun phénomène d'interférence entre substrat (signal non résonnant) et adsorbat (signal résonnant). Le fait que l'activité non linéaire du CaF₂ soit nulle dans la gamme spectrale étudiée se traduit dans tous les graphes de cette section par une base non résonnante nulle et des modes de vibration ayant une forme de pic. Pratiquement, il suffit de modéliser chacune des vibrations par un oscillateur Lorentzien comme dans l'équation (4.20). De façon générale, pour tous les spectres SFG présentant de telles caractéristiques, il est inutile de tenir compte des propriétés non linéaires du substrat dans la modélisation de l'interface étudiée.

Lorsque la cellule est complètement remplie avec le PEG, aucun signal SFG n'est détecté à l'interface avec le prisme comme on peut le voir sur les **figures 8.4A** et **8.6A**. Ceci indique clairement que les résonances observées dans les **figures 8.4B** et **8.6B** sont dues aux espèces moléculaires présentes à l'interface air/PEG, derrière le prisme (**figure 8.2**).

La **figure 8.4B** est dominée par cinq bandes qui sont caractéristiques des modes de vibration des groupements de type méthylène (CH₂) dans les molécules de PEG. En regardant dans des travaux antérieurs sur des SAMs contenant des entités éthylène glycol [63-64], les résonances à ~2872 cm⁻¹ et ~2930 cm⁻¹ sont assignées respectivement aux élongations symétrique et asymétrique des groupements méthylène présents dans les brins éthylène glycol. Les bandes à ~2860 cm⁻¹ et ~2912 cm⁻¹, caractéristiques des vibrations CH₂ dans les chaînes alcanes [65-66], sont imputées respectivement aux modes d'élongation symétrique et asymétrique des groupements CH₂ adjacents aux groupements terminaux OH. Un schéma de principe distinguant les quatre modes possibles de vibration d'élongation des ces groupements méthylène, en fonction de leur position

dans le polyéthylène glycol, est donné à la **figure 8.5**. Le pic à 2970 cm^{-1} peut être assigné à une vibration méthylène asymétrique provenant d'une conformation particulière de la terminaison du groupement terminal de l'éthylène glycol. Cette interprétation particulière vient de calculs théoriques effectués par le Dr. M. Buck (Université de Saint-Andrews, Ecosse) sur nos résultats. Sans entrer dans les détails, via des méthodes de calculs *ab initio*, ce dernier est parvenu à montrer que le groupement méthylène (CH_2) terminal près du groupement OH pouvait avoir un mode de vibration d'élongation asymétrique à haute fréquence à cause de la conformation du polymère qui peut induire des défauts gauches sur la terminaison de la chaîne.

Pour la gamme des fréquences entre 3000 et 3800 cm^{-1} (domaines des vibrations OH), le spectre SFG (**figure 8.6B**) de l'interface air/PEG 400 est dominé par une large structure centrée autour de 3300 cm^{-1} et un pic étroit à 3650 cm^{-1} . Ce dernier pic est caractéristique de l'interface et est attribué au mode d'élongation des groupements terminaux OH : il n'est pas observable en spectroscopie infrarouge classique. Ceci indique que la plupart des groupements OH pointent en dehors de l'interface air/PEG 400 [67]. La structure large couvre la gamme fréquentielle des OH liés (observable en spectroscopie infrarouge classique) et démontre la présence de liaisons hydrogènes entre les molécules de polyéthylène glycol.

Modes de vibration	Méthylène (CH ₂) (chaîne PEG 400)	Méthylène (CH ₂) (terminal)
Elongation symétrique	2872 cm ⁻¹	2860 cm ⁻¹
Elongation asymétrique	2930 cm ⁻¹	2912 cm ⁻¹
Elongation asymétrique due à un défaut gauche	Néant	2970 cm ⁻¹

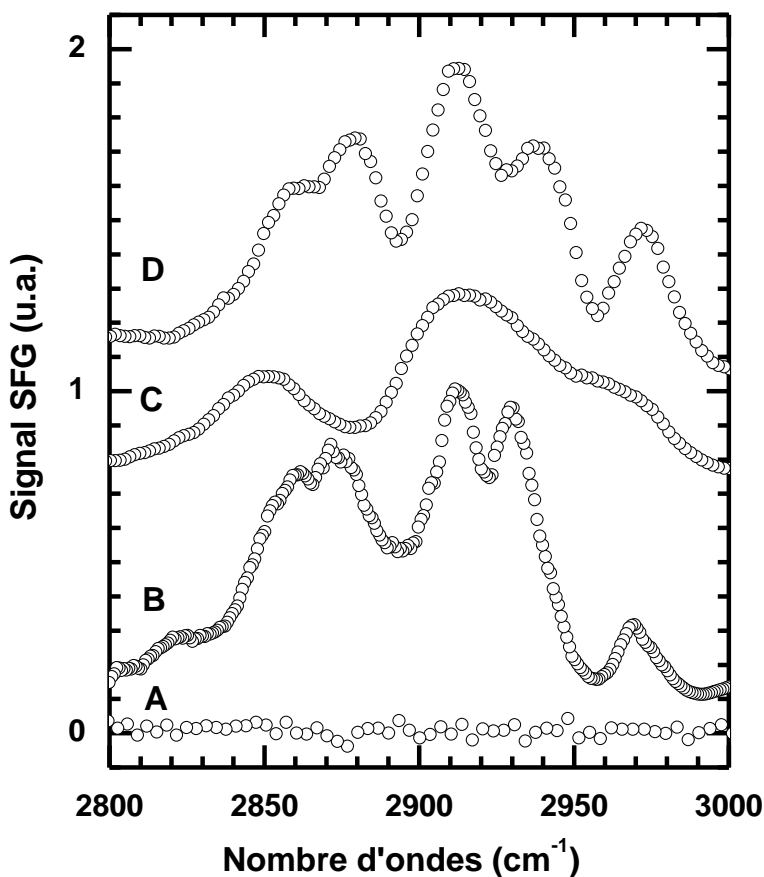


Figure 8.4 : Spectres SFG des interfaces du PEG 400 pour des fréquences IR entre 2800 cm⁻¹ et 3000cm⁻¹. (A) Interface PEG 400/ CaF₂ mesurée quand la cellule est remplie avec le PEG. (B) et (C) PEG 400 film avant (interface PEG/air) et après (interface PEG/eau) remplissage de la cellule avec l'eau. (D) idem que B après évacuation de l'eau. Les courbes B, C et D sont décalées respectivement d'un facteur 0.1, 0.75 et 1.

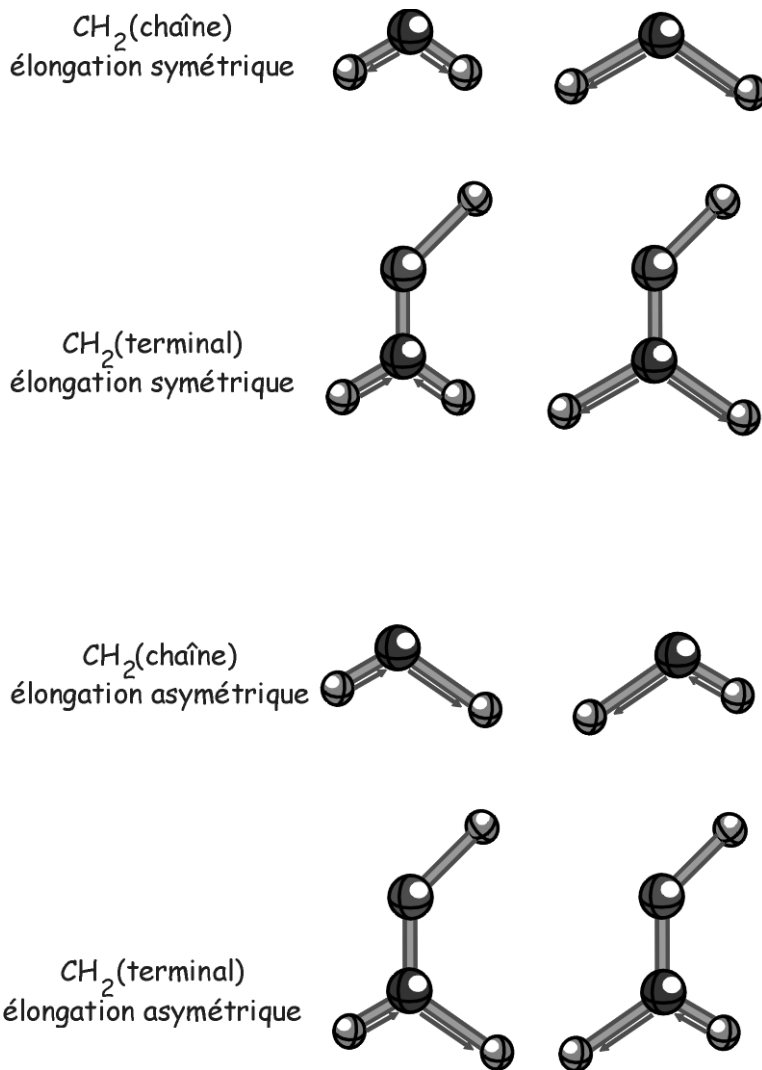


Figure 8.5 : Représentation des différents modes de vibration possibles du groupement CH_2 selon sa position dans le PEG400.

La surface du polymère est profondément affectée par la présence des molécules d'eau comme nous pouvons l'observer dans les **figures 8.4C** et **8.6C**. Dans la région des vibrations CH, le spectre SFG est dominé par trois larges bandes localisées aux environs de 2850, 2912 et 2960 cm^{-1} . Comme ces fréquences sont proches de celles associées aux modes d'élongations des groupements CH_2 adjacents aux OH terminaux observés pour l'interface air/PEG, nous conservons les mêmes affectations. Nous voyons en plus que les deux modes de vibrations associés aux groupements méthylène des brins d'éthylène glycol semblent disparaître en présence de l'eau. Cet effet, autant que l'élargissement des pics, reflète un désordre conformationnel dans l'arrangement moléculaire du PEG. Des effets similaires ont été aussi observés sur des SAMs contenant des unités éthylène glycol quand le film est en contact avec de l'eau [62,64,68]. Dans ces travaux précédents, les caractéristiques spectrales sont expliquées par la pénétration des molécules d'eau dans le film à cause de leur forte affinité pour les atomes d'oxygène des unités éthylène glycol.

Dans la région de vibration des OH, le spectre est également profondément modifié quand la cellule est remplie d'eau (**figure 8.6C**), reflétant des changements majeurs dans les liaisons hydrogènes des molécules de PEG. Maintenant, nous observons trois résonances à 3200, 3450 et 3670 cm^{-1} . Les deux bandes aux plus hautes fréquences ressemblent en forme, position et intensité relative aux deux résonances proéminentes observées pour l'interface eau/ CaF_2 présentées dans le spectre SFG de la **figure 8.7**. Bien qu'il soit impossible d'exclure une contribution venant du PEG 400 dans les résonances de la **figure 8.6C**, nous sommes tentés d'imputer les bandes à 3450 et 3670 cm^{-1} observées sur ces deux dernières figures à l'eau. En regardant d'autres travaux sur des interfaces en présence d'eau [69-70], la résonance à 3670 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration des OH libres (**figure 8.8**) de l'eau tandis que le pic à 3450 cm^{-1} est caractéristique soit des vibrations de molécules d'eau liées de façon asymétrique par ponts hydrogènes, soit des vibrations de molécules d'eau à liaisons hydrogènes bifurquées entre elles (**figure 8.9**). En tout cas, il s'agit d'un signal SFG provenant des couches proches de la couche extrême de l'interface entre le PEG et l'eau.

Modes de vibration	OH (PEG 400)	OH (Eau)
OH libre	3650 cm^{-1}	3670 cm^{-1}
OH lié type "eau"	3300 cm^{-1}	3450 cm^{-1}
OH lié type "glace"	Néant	3200 cm^{-1}

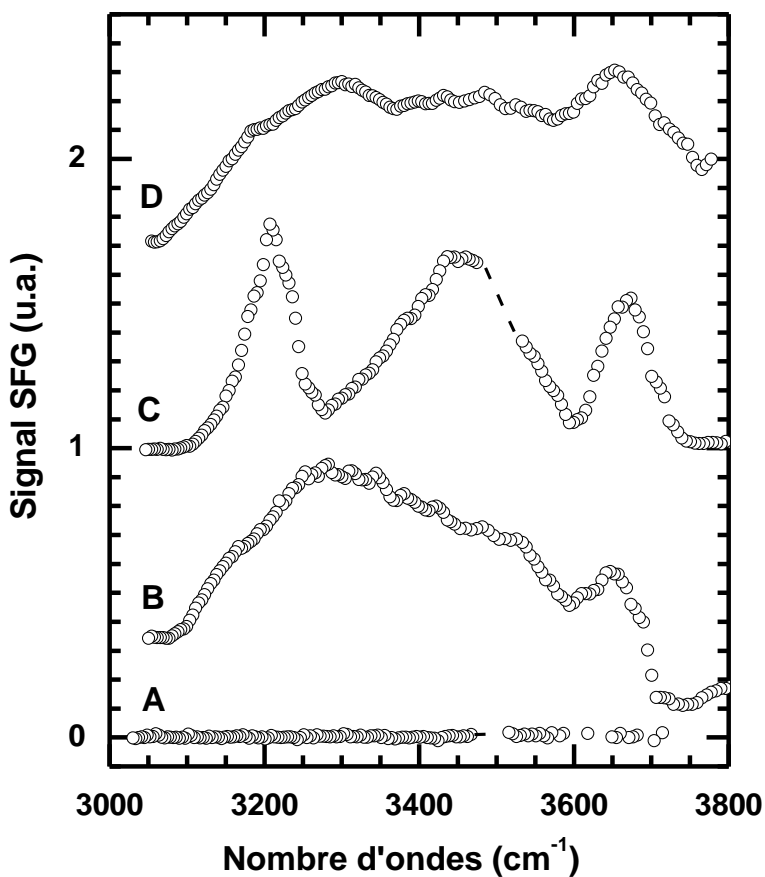


Figure 8.6 : Idem que la figure 8.4 mais pour la gamme spectrale entre 3000 et 3800 cm^{-1} . Les courbes B, C et D sont décalées de 0.1, 1 et 1.6.

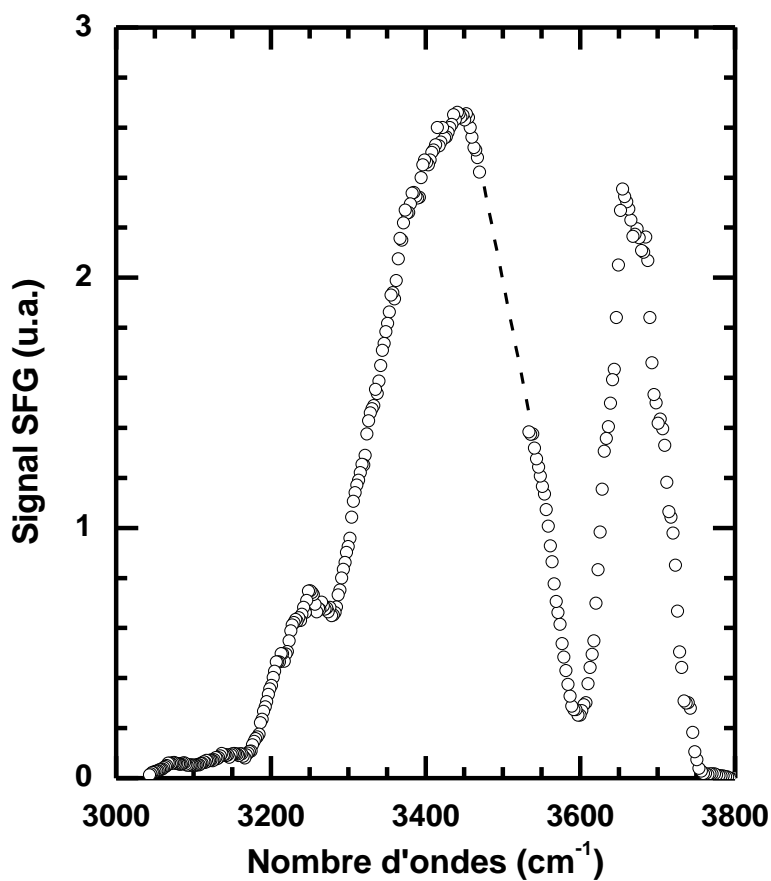


Figure 8.7 : Spectre SFG de l'interface Eau/CaF₂ pour les fréquences IR entre 3000 et 3800 cm⁻¹.

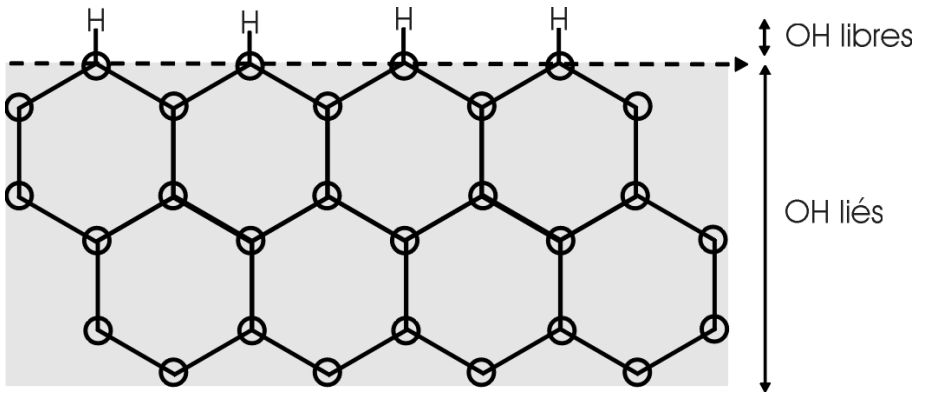


Figure 8.8 : Représentation de la structure géométrique des molécules d'eau : cette représentation en réseau hexagonal compact est obtenue par une projection du réseau 3D tétraédrique sur le plan de la feuille. En effet, les molécules d'eau ont tendance à établir des liaisons de type pont hydrogène avec leurs voisins les plus proches (OH liés) dans une conformation tétraédrique (non visible ici).

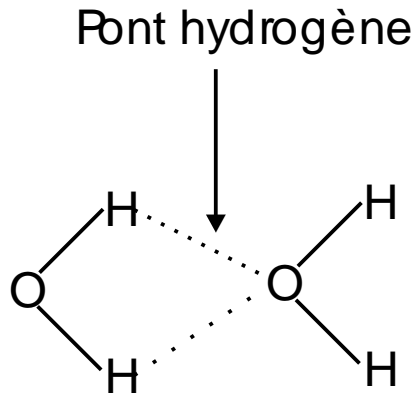


Figure 8.9 : Représentation des liaisons hydrogènes bifurquées.

Le spectre SFG de l'eau/PEG 400 (**figure 8.6C**) diffère de celui de l'air/PEG 400 et de celui de l'eau/CaF₂ par la présence d'un pic dominant à 3200 cm⁻¹. Ce pic est la caractéristique la plus frappante démontrant l'interaction de l'eau avec le film de PEG 400. Sa fréquence est typique d'un groupement OH impliqué dans une forte liaison hydrogène tandis que sa finesse et son intensité indiquent des molécules d'eau bien orientées. Bien que les données spectroscopiques présentes ne permettent pas une attribution claire de cette bande, deux origines sont envisageables. La première est celle de vibrations de molécules d'eau enfouies, fortement liées aux atomes d'oxygène des brins d'éthylène glycol, hypothèse déjà suggérée dans d'autres travaux [60,62]. Cela signifie que les molécules d'eau peuvent diffuser dans le film de PEG 400 vers le prisme. La seconde est celle de vibrations d'espèces aqueuses localisées dans les environs de la surface du PEG et organisées comme un film ayant une "structure de type glace". En effet, le mode d'élongation symétrique OH des molécules d'eau coordonnées de façon tétraédrique montre une bande à 3200 cm⁻¹ : la force de cette dernière vibration est une indication de l'organisation des liaisons dans le réseau moléculaire de l'eau [69-70].

Quand la cellule est vidée, les spectres SFG, montrés sur les **figures 8.4D** et **8.6D**, sont semblables à ceux présentés aux **figures 8.4B** et **8.6B**. Ceci signifie que le système retourne à son état initial, ou encore que la modification de la structure du film de PEG 400 en présence d'eau est réversible.

8.2.4 Conclusions

Grâce à la spectroscopie SFG classique, nous avons étudié l'effet de l'environnement sur la surface du polyéthylène glycol 400. A l'air, la surface de PEG consiste en des groupements OH qui pointent en dehors de cette dernière tandis que les molécules de PEG sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes. L'utilisation de routines de calculs *ab initio* permet de mettre en route des calculs de conformations énergétiques stables de ces molécules comme cela a été fait sur nos résultats par le Dr. M. Buck [71], ce qui lui a permis de suggérer l'attribution précise du pic à haute énergie (~2970 cm⁻¹) comme nous l'avons expliqué précédemment.

L'eau affecte profondément la surface du PEG en dégradant l'arrangement moléculaire relativement bien ordonné. De plus, de nouvelles espèces OH sont identifiées, démontrant la forte interaction de l'eau avec le polymère. Nous avons également montré que les effets sont réversibles : la structure de surface du PEG retourne à sa conformation initiale quand l'eau est évacuée.

Nous venons de constater par ce résultat que la SFG classique est particulièrement bien adaptée à la caractérisation d'interfaces en contact avec des liquides, très difficiles à étudier par des spectroscopies classiques surtout en présence d'eau. La SFG surmonte cette difficulté par la nature de ses principes physiques. Il est toutefois important de noter que l'eau est un mauvais conducteur de chaleur et la dissipation d'une énergie aussi importante (requis pour la génération de phénomènes non linéaires cohérents spatialement et temporellement) apportée par le laser en trains de ~ 100 impulsions larges de ~ 12 ps est permise par la présence du prisme en CaF_2 que les faisceaux laser incidents doivent traverser. Une solution pour s'affranchir de cette contrainte thermique (qui génère de l'ébullition et brise l'arrangement moléculaire de la surface) est de générer des impulsions lasers uniques très intenses et bien séparées temporellement pour que les molécules aient suffisamment de temps pour se relaxer. Ce type de laser est en cours de développement au laboratoire LASMOS.

8.3 Monocouches autoassemblées sur substrat métallique

8.3.1 Introduction

Après avoir illustré les capacités de la SFG classique dans la caractérisation d'interfaces où des molécules complexes (polymères) interagissent avec un environnement variable (air, eau), nous allons maintenant montrer par d'autres mesures que la SFG peut caractériser différents types de molécules adsorbées sur des substrats conducteurs (métalliques). En fait, nous allons voir que cette technique spectroscopique permet de distinguer la nature des monocouches autoassemblées que l'on peut former sur les métaux. L'intérêt principal de l'étude des monocouches autoassemblées est que les molécules forment des films très minces (de l'ordre de la monocouche moléculaire) et s'orientent dans une direction préférentielle. Ceci dépend bien évidemment de la nature du substrat (paramètre de maille) et de la longueur des chaînes moléculaires. En effet, une molécule dans une monocouche est habituellement constituée de trois parties distinctes, comme l'illustrent les schémas de la **figure 8.10**. Le groupement de greffage à l'interface métallique est composé la plupart du temps d'une terminaison thiol (SH) pour les surfaces non oxydantes (Or, Platine) ou d'une fonction carboxylique (COOH) pour les surfaces qui peuvent être "oxydées" plus facilement (Argent, SiO₂). Le groupement intermédiaire, appelé aussi le squelette de la molécule, est constitué d'une chaîne alcane (groupements CH₂) de longueur plus ou moins importante (une dizaine d'atomes de carbone en moyenne). Le groupement terminal utilisé est en général un groupement fonctionnel permettant de faire un lien sélectif avec d'autres fonctions chimiques pour des applications précises. En fait, ce type d'*interface métal/monocouches autoassemblées* est le chaînon qui permet de faire le lien entre le domaine de la matière solide inerte et celui de la matière organique vivante : il s'agit d'une *passerelle entre la physique et la biologie*. Le médiateur d'informations entre ces deux mondes est une particule élémentaire bien connue appelée l'**électron**. Comme on le voit, ces ponts très minces que sont les interfaces ne sont constitués que par quelques couches atomiques. La SFG est par nature particulièrement bien adaptée à la caractérisation de ces systèmes. De plus, comme la SFG est une spectroscopie à champ lointain, l'ordonnement

élevé de ces assemblages moléculaires génère du signal cohérent relativement intéressant à analyser et permettant une caractérisation géométrique complète de l'interface comme l'illustrent les nombreux travaux antérieurs et leurs références associées repris jusqu'ici.

8.3.2 Spectroscopie SFG à l'interface métal/molécule

Au cours des expériences qui suivent, nous avons étudié trois types de chaînes alcanes adsorbées sur des substrats d'or, différant uniquement par leur groupement terminal comme nous pouvons le voir à la **figure 8.10**. Le mécanisme d'auto-assemblage des groupements thiols sur l'or, tout comme le traitement de la surface des substrats (films minces évaporés ou monocristaux) est décrit dans les chapitres suivants. Dans le premier cas, il s'agit de chaînes de 1-dodécane thiols classiques : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SH}$. Les deux autres à squelette identique et de nature similaire ont les formules suivantes: $\text{OH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SH}$ et $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SH}$. Les mesures ont été effectuées dans la région des vibrations des groupements CH et plus précisément dans la gamme spectrale s'étendant de 2800 à 3000 cm^{-1} . Le but de ces mesures est d'illustrer l'influence de la présence d'un substrat ayant une activité non linéaire importante sur la forme des spectres SFG de l'interface.

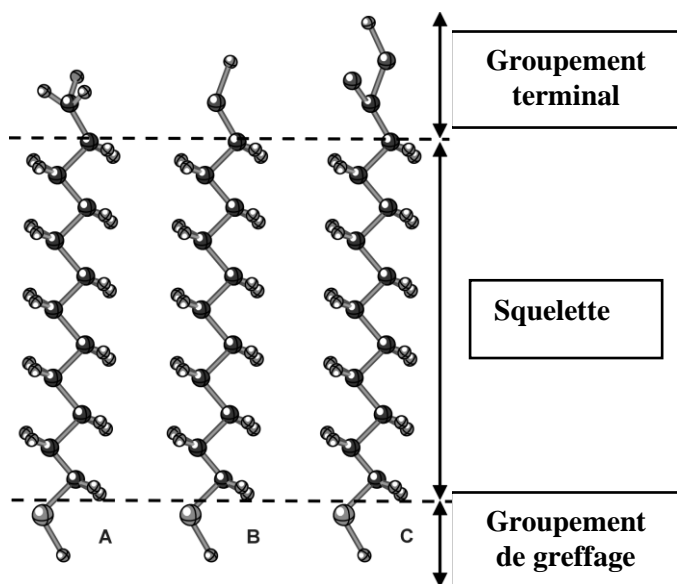


Figure 8.10 : Représentation de chaînes alcanes à groupement terminal modifié.

(A) : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$; (B) : $\text{OH}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$; (C) : $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$.

Nous avons effectué deux types de mesures SFG sur ces monocouches autoassemblées sur un substrat d'or spécifique, l'Au(111) possédant une surface où les atomes sont disposés dans une configuration hexagonale compacte : une mesure SFG a été réalisée en configuration de polarisation **PPP**, l'autre en configuration de polarisation **SSP** pour, respectivement, les faisceaux **SFG, visible** et **infrarouge**. Le dispositif expérimental SFG est celui de la **figure 6.1**. Les angles d'incidence sont de 55° et 65° par rapport à la normale à la surface pour les faisceaux visible et infrarouge. Les deux configurations de polarisation (**PPP** et **SSP**) sont représentées à la **figure 8.11** ci-dessous.

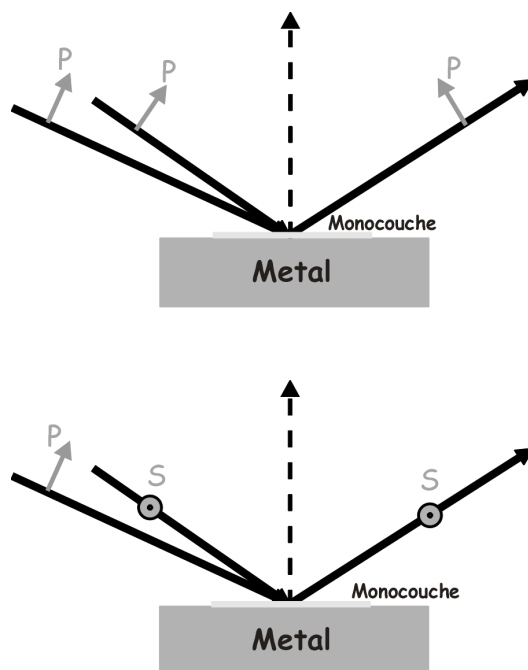


Figure 8.11 : Schéma de principe de la configuration des polarisation **PPP** et **SSP** à l'interface monocouche organique/métal

Il est important de noter que ce dernier schéma représente une situation idéale pour la détection d'un signal SFG à la polarisation souhaitée. Pratiquement, la mise en œuvre expérimentale est plus compliquée. La polarisation du faisceau laser infrarouge par rapport à la

surface de l'échantillon est définie par l'oscillateur à état solide et l'OPO infrarouge. Elle sortira toujours **S** dans notre système. Ceci est également le cas pour l'OPO visible qui génère un faisceau laser polarisé **S** par rapport à la surface de l'échantillon. Pour récupérer une polarisation **P** des deux faisceaux incidents directement à la sortie des deux OPOs, nous avons monté un système de deux miroirs, l'un au-dessus de l'autre (un à 50 mm de hauteur, l'autre à 75 mm de hauteur) en or (faisceau infrarouge) ou en argent (faisceau visible), de telle sorte que chaque faisceau arrive avec un angle d'incidence de 45° sur le centre des miroirs afin de pouvoir tourner leur plan de polarisation de 90° . Pour que cela soit effectif, il est bien entendu indispensable que le faisceau de sortie du montage se propage dans un plan parallèle à celui du faisceau d'entrée avec une direction de propagation ayant un angle de 90° par rapport à la direction de propagation initiale. Par la suite, si nous voulons changer la polarisation des faisceaux, il suffit de faire tourner leur plan de polarisation avec une lame dite demi-onde (c'est-à-dire qu'il faut la faire tourner de 45° pour faire passer la polarisation de **S** à **P** et inversement) adaptée à la couleur du faisceau utilisé. L'utilisation d'une telle lame, dans les faisceaux incidents, implique cependant de travailler à longueur d'onde visible fixe puisque son rendement dépend de la longueur d'onde et cela va moduler la transmission de la puissance du faisceau polarisé. Cela ne pose pas de problème en SFG simplement résonnante où la longueur d'onde visible est fixée à 532 nm. Seule la longueur d'onde infrarouge varie ($2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$) mais nous ne changeons pas non plus sa polarisation **P** par rapport à la surface de l'échantillon pendant les expériences présentées dans cette thèse. Le problème de détection d'un faisceau laser avec la polarisation souhaitée se complique au niveau du signal SFG. En effet, nous avons vu dans l'équation (3.40) que le champ électrique total à la fréquence-somme dépendait directement de la polarisation non linéaire du second ordre du matériau, laquelle contient un produit tensoriel des champs électriques incidents et de la susceptibilité définis dans l'équation (2.5) : c'est pourquoi il faut isoler la polarisation correcte du faisceau SFG qui doit entrer dans le spectromètre si on veut une information physique interprétable. On conçoit aisément que pour des faisceaux incidents polarisés **P**, la réponse SFG la plus favorable sera de polarisation **P**. En fait, l'activité dipolaire de la molécule est évidemment la plus importante dans la direction parallèle au vecteur polarisation des champs électriques excitateurs. Pour favoriser cette

composante P , il suffit donc d'utiliser une lame demi-onde à l'entrée du spectromètre tournée en accord avec la position des réseaux de telle sorte que la réponse SFG soit maximale à la polarisation souhaitée.

Polarisation : PPP (SFG, visible , infrarouge)

On peut immédiatement constater que, sur chaque type de molécule adsorbée de la **figure 8.12**, l'activité non linéaire du second ordre du métal joue un rôle prédominant. En effet, sa valeur moyenne est très élevée par rapport à l'intensité des vibrations des molécules organiques de la surface. Ces dernières ont une intensité relative de l'ordre de 30% par rapport à la valeur de la SFG du signal de l'Au(111). De plus, une autre observation importante est à faire : les vibrations n'ont plus la forme de pics comme dans le cas de l'interface PEG 400/CaF₂ mais bien celle de vallées ou creux. Ceci est la preuve expérimentale du phénomène d'interférence spécifique à la spectroscopie non linéaire du second ordre annoncé à l'équation (4.21). Dans ce cas-ci, l'interférence entre le signal du substrat et de l'adsorbat est destructive. Il faut alors modéliser l'intensité SFG de ce système en se basant sur la formule (4.2) :

$$\begin{aligned}
 I_{SFG} &= \left| \chi_{Substrat}^{(2)} + \chi_{Adsorbat}^{(2)} \right|^2 \\
 &\square \left| \chi_{Au(111)}^{(2)} + \chi_{Alcanes}^{(2)} \right|^2 \cdot \\
 &\square \left| \chi_{nr}^{(2)} + \chi_r^{(2)} \right|^2
 \end{aligned} \tag{8.2}$$

Cette formule contient des notations toutes équivalentes où la nature physique et la forme mathématique des susceptibilités non linéaires du second ordre ont été définies en détail dans les équations (4.16). On constate que la norme au carré de ces grandeurs complexes va faire apparaître le facteur d'interférence de telle sorte que les arguments des susceptibilités doivent être en opposition de phase pour modéliser ce type de courbes expérimentales où les vibrations infrarouges ont la forme de creux. Pour le lecteur intéressé, ce travail de modélisation est fait en détail pour quelques systèmes interfaciaux présentés dans les mesures SFG deux couleurs qui suivent ou dans d'autres travaux. C'est pourquoi nous ne nous y attarderons pas à ce stade de la discussion.

Il est très intéressant de noter que pour les molécules se terminant par un groupement autre que méthyl (CH_3), à savoir COOH ou OH , nous retrouvons à 2970 cm^{-1} le même type de mode d'élongation asymétrique particulier du groupement terminal méthylène (CH_2) que celle déjà observée pour le polyéthylène glycol 400. Ces observations répétées d'un mode de vibration particulier sur deux interfaces solides différentes en plus de celles effectuées sur le polymère montrent bien que la sensibilité de la SFG à l'extrême surface est un atout considérable dans la caractérisation précise de la conformation des monocouches organiques adsorbées tant sur les métaux que sur les isolants.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Modes de vibration
2855	Elongation symétrique du CH ₂ de chaîne (A, B ,C)
2880	Elongation symétrique du CH ₃ terminal (A)
2915	Elongation asymétrique du CH ₂ de chaîne (A, B, C)
2940	Résonance de Fermi du CH ₃ terminal (A)
2968	Elongation asymétrique 2x dégénérée du CH ₃ terminal (A) ou Elongation asymétrique du CH ₂ terminal due à un défaut gauche (B, C)

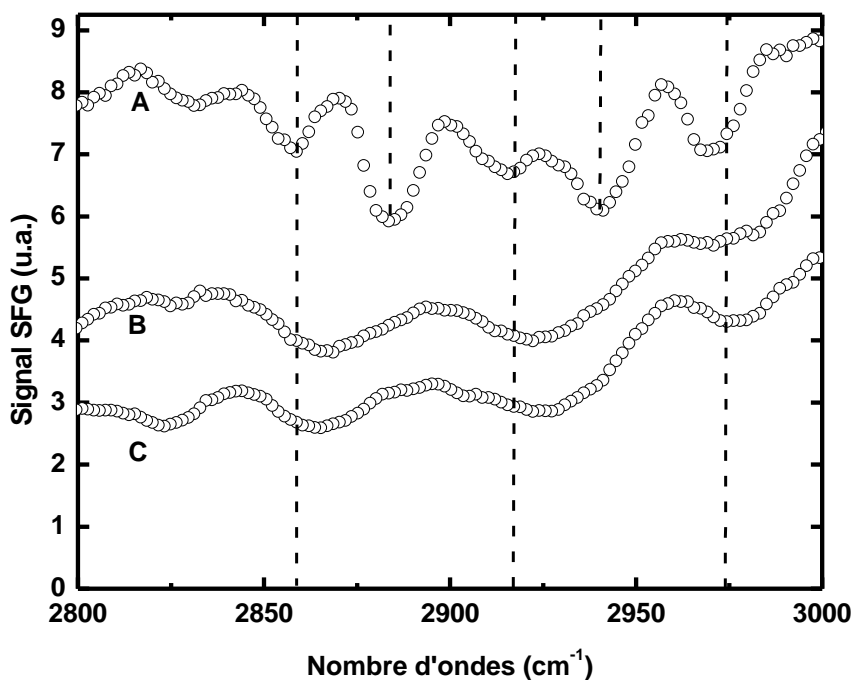


Figure 8.12 : Spectres SFG des monouches autoassemblées sur Au(111) en polarisation *PPP*.

(A):CH₃(CH₂)₁₁SH ;(B):OH(CH₂)₁₁SH ;(C) :COOH(CH₂)₁₁SH.

Les traits pointillés indiquent les fréquences communes des différents modes de vibration définis dans le tableau ci-dessus.

En plus, on voit dans le cas du 1-dodécane-thiol que l'intensité des vibrations liées aux groupements terminaux CH_3 est plus importante que celle des groupements CH_2 de la chaîne. Ceci s'explique par le fait que la SFG est plus sensible à une terminaison de chaîne qu'à la chaîne elle-même lorsque cette dernière possède un haut degré de centrosymétrie dans son squelette principal comme on peut le voir à la **figure 8.10**. Compte tenu de ceci et de nos observations pour le PEG 400, nous pouvons donc en déduire que l'intensité relative des vibrations CH_2 est une bonne mesure du caractère gauche ou droit des chaînes alcanes.

Attardons-nous maintenant brièvement sur l'évolution du spectre SFG de ces monocouches lorsqu'on modifie comme paramètre la polarisation des faisceaux visible et SFG et voyons l'information supplémentaire qu'est susceptible de nous fournir ce changement.

Polarisation : SSP (SFG, visible , infrarouge)

Pour effectuer ces mesures, nous avons tourné les plans de polarisation des faisceaux visible et SFG de 90° au moyen d'une lame demi-onde. Nous constatons peu de différences dans le spectre SFG de la **figure 8.13** par rapport à celui de la **figure 8.12**. L'intensité relative des vibrations de la molécule est globalement identique. Toutefois, une différence majeure apparaît. L'intensité SFG globale du système diminue d'environ un facteur dix dans cette configuration de polarisation. En fait, c'est la réponse non linéaire de l'or qui a brutalement chuté. La raison physique se trouve dans les facteurs de Fresnel des formules (3.48) et (3.49) dont le poids sur la réponse SFG dépend de la polarisation des champs électriques impliqués. Comme dans le cas d'un métal il ne peut exister que des composantes du champ électrique perpendiculaires à la surface, on comprend évidemment qu'une polarisation parallèle à la surface (*S*) des faisceaux ne peut générer qu'une réponse SFG très faible de l'or. Elle n'est cependant pas nulle car le phénomène d'interférence entre le signal du substrat et de la molécule existe toujours. Cela signifie que le signal SFG détecté propre à ce type de molécule n'est pas très important non plus en polarisation *S*.

Une autre différence semble être la disparition du pic à haute fréquence (2970 cm^{-1}) pour ces polarisations. Ce mode ne semble donc plus

avoir d'activité Raman dans ces conditions. Le fait que des modes apparaissent ou disparaissent en fonction de la polarisation des faisceaux laser est un élément très utile dans la détermination de l'arrangement moléculaire de la monocouche.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
2855	Elongation symétrique du CH ₂ de chaîne (A, B, C)
2880	Elongation symétrique du CH ₃ terminal (A)
2915	Elongation asymétrique du CH ₂ de chaîne (A, B, C)
2940	Résonance de Fermi du CH ₃ terminal (A)
2968	Elongation asymétrique 2x dégénérée du CH ₃ terminal (A) ou Elongation asymétrique du CH ₂ terminal due à un défaut gauche (B, C)

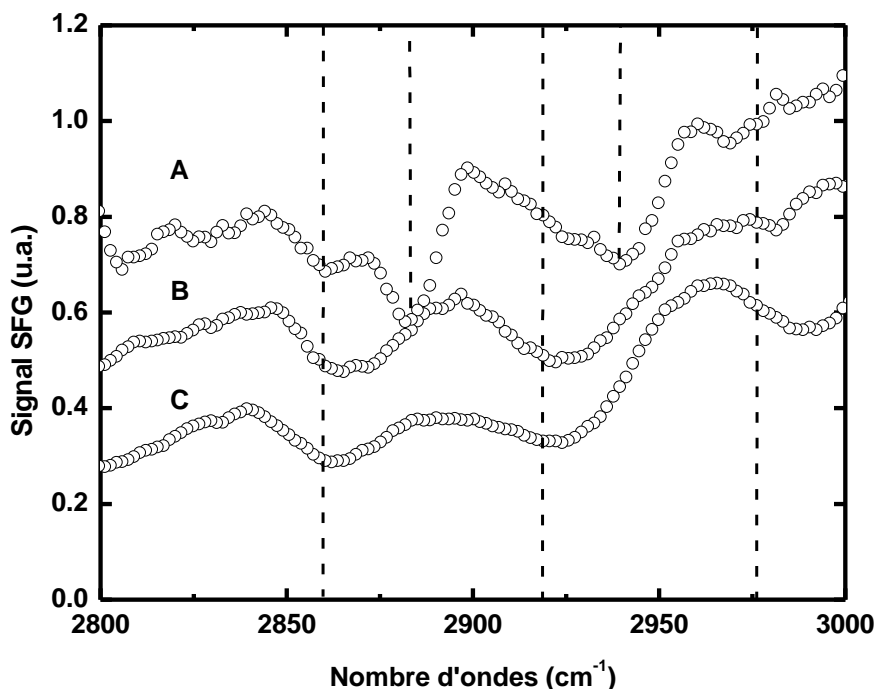


Figure 8.13 : idem que la **figure 8.12** mais pour une configuration de polarisation *SSP*. (A) : X-CH₃ ; (B) : X-OH ; (C) : X-COOH.

En effet, ce phénomène est directement relié à la susceptibilité non linéaire de la molécule dont les différentes composantes peuvent être sondées en changeant la polarisation des champs électriques incidents. Il est dès lors possible de trouver l'orientation des moments de transition dipolaires ou de caractériser les tenseurs de polarisabilité Raman des différents groupements constitutifs de la molécule inclus dans la formulation des susceptibilités non linéaires étudiées par SFG. Dans notre cas, les chaînes alcanes sont préférentiellement orientées dans une direction perpendiculaire à la surface puisque le signal SFG est le plus important en polarisation *P*.

8.4 Conclusions sur la SFG simplement résonnante

Au cours de ces pages présentant une partie des premiers résultats expérimentaux significatifs que nous avons obtenus au laboratoire LASMOS en spectroscopie par génération de fréquence-somme (SFG) simplement résonnante, nous avons eu l'occasion de montrer que cette technique optique était particulièrement bien adaptée à l'étude des couches moléculaires organisées présentes à la surface de matériaux isolants et conducteurs, tant en phase solide qu'en phase liquide ou gazeuse. L'avantage principal de ce dispositif est qu'il ne requiert pas la mise en œuvre d'un environnement à ultra-haut vide (UHV) comme pour les spectroscopies électroniques. Résumons ici les atouts dévoilés par la SFG lors de nos expériences. Tout d'abord, elle permet la caractérisation complète de la nature de n'importe quel composé chimique, la distinction entre contribution de volume et de surface des échantillons, l'étude non destructive des surfaces de polymères en contact avec des milieux aqueux, l'influence des changements d'environnement sur les fonctions chimiques des molécules, la détermination de l'orientation polaire et azimutale des molécules adsorbées sur les métaux. Ensuite, elle est en mesure de mettre en évidence l'influence des propriétés électroniques du substrat sur les molécules adsorbées. Ceci est réalisable en SFG classique où l'on change le potentiel électrique du métal en travaillant en condition électrochimique [72-75]. Pour rappel, l'information apportée par cette SFG est principalement de type vibrationnel, question à laquelle s'attache à rendre compte la grande majorité des expériences publiées dans la littérature scientifique.

Toutefois, il existe un domaine de propriétés électroniques intéressant pour lequel la SFG classique est limitée expérimentalement. Il s'agit de la caractérisation précise des propriétés électroniques, moléculaires ou métalliques, actives sur un large intervalle énergétique s'étendant de l'U.V. proche à l'infrarouge proche, c'est-à-dire le spectre des couleurs visibles. Pour résoudre ce problème, nous avons donc construit un OPO visible accordable. Les premiers résultats de cette nouvelle spectroscopie SFG deux couleurs (DRSFG) ont pu ainsi mettre en évidence au laboratoire LASMOS les propriétés électroniques des métaux et des molécules, couplées ou non. Ces mesures constituent l'objet principal des pages suivantes de notre travail.

Chapitre 9 : Spectroscopie SFG doublement résonnante

9.1 Molécules de biphényl auto-assemblées sur substrats métalliques

Après avoir illustré par différents types de mesures les fondements de la spectroscopie SFG vibrationnelle à une couleur, nous allons maintenant caractériser explicitement par des mesures originales la nouvelle information physique qu'apporte la spectroscopie SFG lorsque l'on fait également varier la fréquence du faisceau laser visible, c'est-à-dire quand on réalise de la SFG à deux couleurs ou doublement résonnante. Comme expliqué dans la théorie, nous allons voir que l'information supplémentaire apportée est de nature électronique et différents phénomènes de couplages vibroniques peuvent intervenir entre le substrat et les molécules adsorbées ou dans les molécules elles-mêmes directement.

9.1.1 Introduction

Nous venons de voir dans les deux exemples de mesures SFG précédentes que les substrats métalliques ou isolants pouvaient conditionner ou non la forme du spectre SFG détecté. En parcourant la littérature, nous constatons que les propriétés optiques des métaux jouent un rôle majeur dans les spectroscopies non linéaires sensibles aux interfaces telles la génération du second harmonique (SHG) et la génération de fréquence-somme (SFG) [9,10,14,27]. De précédents travaux en SHG et SFG [12,76] illustrent les effets électroniques du substrat en comparant la susceptibilité non linéaire de différents métaux (tels que Ag, Au, Pt, Cu, ...) à la longueur d'onde SHG fixe de 532 nm. D'autres travaux utilisent l'électrochimie [77-80] pour modifier les propriétés électroniques des substrats métalliques et montrer les modifications sur le signal SHG à 532 nm.

Plusieurs travaux théoriques [26,81-82] ont montré la potentialité des mesures SHG et SFG pour l'étude de la structure électronique de surface des métaux. Toutefois, des mesures SHG en fonction de la longueur d'onde pompe ont été limitées à deux cas pour une observation de transition électronique : une pour l'interface isolant/semiconducteur [83] et l'autre dans une monocouche moléculaire [84]. Dans cette partie de notre travail de

thèse, nous utilisons donc notre système laser à deux couleurs pour mesurer la dépendance des spectres SFG en fonction de la longueur d'onde visible et comparons ces mesures SFG effectuées sur des molécules de Biphényl-3 [$\text{CH}_3\text{-(C}_6\text{H}_4)_2\text{-(CH}_2)_3\text{-S-H}$] (**figure 9.1**) adsorbées sur de l'or et de l'argent. Ces deux surfaces métalliques nobles présentent des transitions interbandes à ~ 480 nm et ~ 315 nm. Leurs susceptibilités du second ordre sont donc éventuellement en mesure de présenter une dépendance en fréquence différente lorsque l'on fait varier la longueur d'onde visible excitatrice du faisceau laser incident.

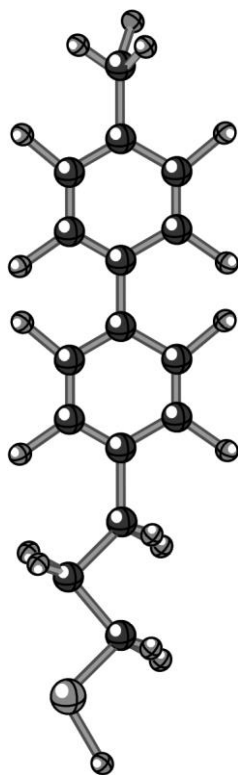


Figure 9.1 : Représentation de la molécule de Biphényl-3 (BP3) : $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CH}_2)_3\text{SH}$.

9.1.2 Configuration expérimentale

La configuration géométrique utilisée est celle décrite à la **figure 6.5**. Comme expliqué à cet endroit, il s'agit de travailler en configuration contre-propagative pour pouvoir mesurer n'importe quel spectre SFG, quelle que soit la longueur d'onde visible. Les angles d'incidence sont donc à $\sim 55^\circ$ et $\sim -45^\circ$ par rapport à la normale à la surface pour l'infrarouge et le visible. Les deux faisceaux appartiennent au même plan d'incidence. Dans ce schéma, la séparation angulaire entre les faisceaux visible et SFG est très large ($\sim 15^\circ$) comme cela a été calculé dans le chapitre 3 et représenté à la **figure 3.4**. Ceci rend le filtrage spatial des photons SFG par rapport aux photons visibles réfléchis très efficace. Les deux faisceaux lasers incidents sont polarisés **P** par rapport à la surface de l'échantillon.

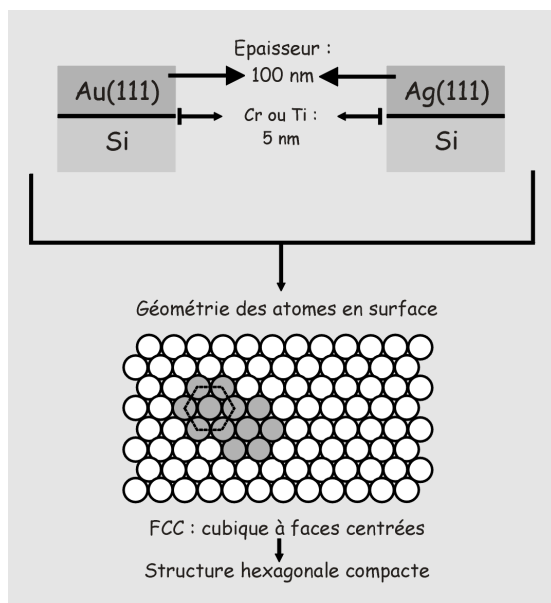


Figure 9.2 : Représentation des films minces d'Or et d'Argent utilisés pour l'adsorption du BP3.

Une technique de préparation des échantillons organiques est décrite ailleurs en détails [85]. Pour ce qui est des substrats métalliques (**figure 9.2**), on évapore des films d'or (~ 100 nm) sur des substrats polis en silicium avec une couche d'adhérence de 5 nm de chrome ou de titane entre les deux. Leur surface utile est de ~ 1 cm² et la face d'or utilisée est d'orientation (111). Une fois rincés à l'éthanol absolu, ils sont trempés dans une solution

de biphénylthiol (1mM)/éthanol absolu à température ambiante pendant environ 24h. Après leur enlèvement de la solution thiolée, les échantillons sont rincés avec du chloroforme, de l'éthanol absolu et séchés à l'argon. Conservées en milieu inerte au niveau gazeux, les monocouches ainsi préparées restent longtemps stables.

9.1.3 Résultats et discussion

Les spectres SFG des bandes CH des molécules de Biphényl-3 (BP3) adsorbées sur l'Au(111) et l'Ag(111), enregistrés à huit longueurs d'onde visibles croissantes de 450 nm à 700 nm, sont montrés aux **figures 9.3** et **9.4**. La seule différence expérimentale entre les deux séries de mesures est donc la nature de la couche métallique de surface. Les spectres SFG représentés sous la forme de cercles noirs vides sont les données expérimentales. Les courbes SFG en noir sont obtenues par une procédure de modélisation expliquée plus loin. Chaque spectre SFG expérimental a été normalisé par un spectre de puissance infrarouge réalisé simultanément comme en SFG classique. Une première nouveauté due à la SFG deux couleurs est de normaliser également chaque spectre SFG par la puissance du faisceau laser visible correspondant pour tenir compte de ses fluctuations éventuelles. Les spectres SFG obtenus montrent deux résonances SFG dominantes localisées à des fréquences voisines de 2860 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} . En accord avec de précédents travaux sur des systèmes équivalents de SAMs [64,86], ces deux vibrations caractéristiques doivent être assignées aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique des trois groupements méthylènes (CH_2) de la chaîne (**figure 9.1**). Dans le cas du substrat d'argent, nous observons que les spectres SFG diffèrent légèrement par la valeur de l'intensité moyenne de la contribution non résonnante. En effet, cette dernière augmente légèrement avec la longueur d'onde visible. Pour le substrat d'or, nous observons que la figure d'interférence entre contribution non résonnante et résonnante est drastiquement modifiée quand la longueur d'onde visible est changée. Contrairement au cas de l'or, cette figure d'interférence ne dépend pas de la longueur d'onde visible dans le cas de l'argent.

Cette dernière observation suggère que le signal SFG résonnant des molécules de biphényl-3 autant que la contribution non résonnante de l'argent ne dépendent pas de la longueur d'onde visible dans la région

spectrale investiguée. De plus, nous interprétons les différentes figures d'interférence observées pour l'or comme une conséquence de la dépendance de la réponse non linéaire de l'or vis-à-vis de la longueur d'onde du faisceau visible. Cet effet résulte d'une transition interbande de type *s-d*. Cette transition électronique est responsable de l'exaltation de la susceptibilité non linéaire de l'or pour une longueur d'onde SFG correspondante de 480 nm. C'est ce que nous allons détailler maintenant.

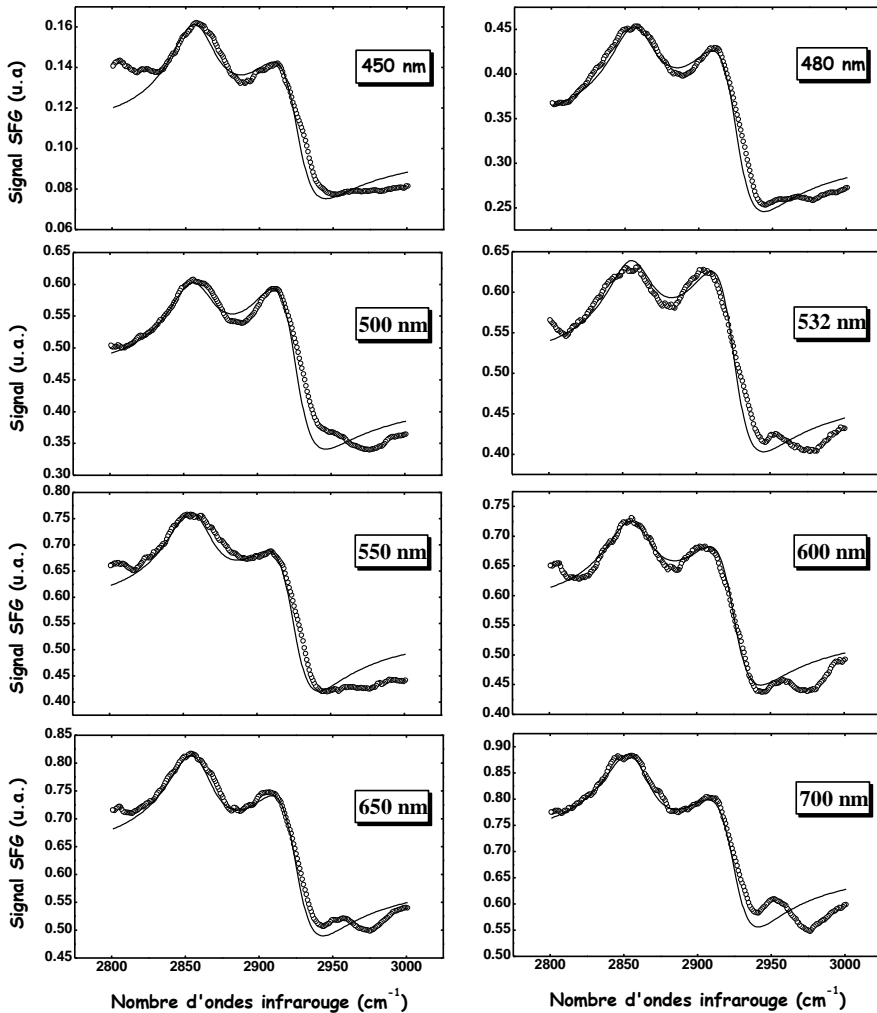


Figure 9.3 : Spectres SFG deux couleurs de l'interface BP3/Ag(111) pour 8 longueurs d'ondes visibles différentes.

- Cercles : courbes expérimentales.
- Ligne : courbes de modélisation.

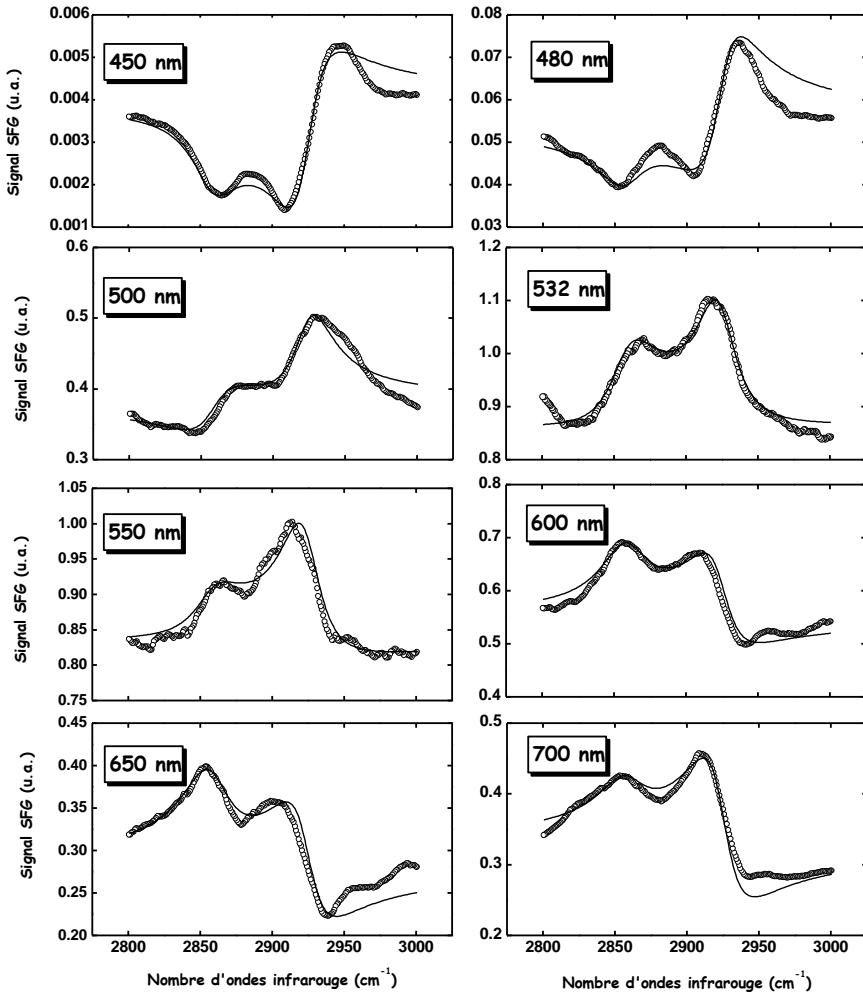


Figure 9.4 : Spectres SFG deux couleurs de l'interface BP3/Au(111) pour 8 longueurs d'ondes visibles différentes.

- Cercles : courbes expérimentales.
- Ligne : courbes de modélisation.

Les spectres SFG peuvent être modélisés en utilisant les relations bien connues déjà expliquées dans les chapitres théoriques. Nous basant sur les équations (4.1), (4.2) et (4.20), nous pouvons successivement écrire [87]:

$$I_{\text{SFG}}(\omega_{\text{ir}}) \approx \left| \chi_{\text{nr}}^{(2)} + \chi_{\text{r}}^{(2)} \right|^2, \quad (9.1)$$

où, bien évidemment, $\chi_{\text{nr}}^{(2)}$ et $\chi_{\text{r}}^{(2)}$ sont les contributions non résonnante (métal) et résonnante (molécule) aux susceptibilités non linéaires de l'interface. Introduisant conventionnellement deux oscillateurs lorentziens interférant avec le fond non résonnant, l'équation (9.1) s'écrit :

$$I_{\text{SFG}}(\omega_{\text{ir}}) \approx \left| \chi_{\text{nr}}^{(2)} e^{i\phi} + \sum_{q=1}^2 \frac{a_q}{(\omega_q - \omega_{\text{ir}} - i\Gamma_q)} \right|^2, \quad (9.2)$$

où $|\chi_{\text{nr}}^{(2)}|$ et ϕ sont le module et la phase de la contribution non résonnante. a_q , ω_q , Γ_q et ω_{ir} sont les forces d'oscillateur, la fréquence de résonance, la constante d'atténuation du q^{ème} mode de vibration et la fréquence infrarouge du faisceau incident. Chaque force d'oscillateur est une grandeur complexe et peut être décomposée en module et facteur de phase tel que :

$$a_q = |a_q| e^{i\phi_q}. \quad (9.3)$$

En effet, la réponse SFG dépend simultanément des sections efficaces Raman et Infrarouge des systèmes adsorbat-substrat. Le terme de l'oscillateur doit donc tenir compte de l'activité Raman pour chaque mode de vibration dépendant des propriétés électroniques reliées aux longueurs d'onde visible et SFG, comme décrit dans des travaux antérieurs [11,22,23,66]. Donc, dans notre cas, nous dérivons une expression complète tenant compte de la dépendance du faisceau visible dans la force d'oscillateur pour chaque mode de vibration du méthylène et réécrivons l'équation (9.2) sous la forme suivante :

$$I_{\text{SFG}}(\omega_{\text{ir}}) \approx \left| \chi_{\text{nr}}^{(2)} e^{i\phi} + \frac{|a_1| e^{i\phi_1}}{(\omega_1 - \omega_{\text{ir}} - i\Gamma_1)} + \frac{|a_2| e^{i\phi_2}}{(\omega_2 - \omega_{\text{ir}} - i\Gamma_2)} \right|^2. \quad (9.4)$$

La présence des facteurs de phase relatifs ϕ , φ_1 , φ_2 , dépendant uniquement de l'activité Raman, dans chaque terme non-résonnant et résonnant de l'équation (9.4) permet la simplification de la procédure de modélisation en fixant φ_1 à 0. Cette condition pose simplement les conditions initiales pour la procédure de calcul. De plus, φ_2 n'est pas égal à φ_1 car chaque mode de vibration du méthylène possède une activité Raman différente pour des raisons de symétrie évidentes [11,22,23,66]. L'équation (9.4) se réécrit donc sous la forme suivante :

$$I_{\text{SFG}}(\omega_{\text{ir}}) \approx \left| \frac{|\chi_{\text{nr}}^{(2)}|}{|a_1|} e^{i\phi} + \frac{1}{(\omega_1 - \omega_{\text{ir}} - i\Gamma_1)} + \frac{|a_2|}{|a_1|} \frac{e^{i\varphi_2}}{(\omega_2 - \omega_{\text{ir}} - i\Gamma_2)} \right|^2, \quad (9.5)$$

où l'évolution des paramètres de simulation, repris dans les expressions (9.6) et (9.7) qui suivent, est représentée dans les **figures 9.5, 9.6** et **9.7**.

Plusieurs autres hypothèses physiques permettent de réduire la variabilité des paramètres de l'équation (9.4). Supposons que le signal résonnant des molécules est indépendant de la longueur visible et des propriétés électroniques du substrat. Cela signifie que toutes les données des **figures 9.3** et **9.4** peuvent être modélisées avec le même groupe de paramètres de fréquences et de constantes d'atténuation : ω_1 , ω_2 , Γ_1 et Γ_2 . Les valeurs de ces paramètres constants sont données dans le **tableau I**. De plus, en l'absence de couplage vibronique ou de transfert de charge électronique, le déphasage $\varphi_2 - \varphi_1$ et le rapport des amplitudes des forces d'oscillateur $|a_2|/|a_1|$ ne doivent pas beaucoup varier en fonction de la longueur d'onde visible pour un même substrat. Toutefois, ces deux derniers paramètres peuvent varier d'un substrat à l'autre pour tenir compte des légères différences possibles de l'orientation des molécules de BP3. Finalement, $|\chi_{\text{nr}}^{(2)}|$ et ϕ peuvent différer pour chaque spectre SFG afin de tenir compte de la dépendance de la réponse non-linéaire du substrat en fonction de la longueur d'onde visible et de la nature du substrat.

	CH₂ s-élongation	CH₂ a-élongation
ω_q (cm ⁻¹)	2858	2924
Γ_q (cm ⁻¹)	20	17

Tableau I : Paramètres indépendants de la longueur d'onde visible.

Les deux fréquences vibrationnelles $\omega_1 = 2858 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_2 = 2924 \text{ cm}^{-1}$ et les constantes d'atténuation $\Gamma_1 = 20 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma_2 = 17 \text{ cm}^{-1}$ sont en bon accord avec des mesures infrarouges antérieures sur des SAMs de Biphényl [85,88] et, de manière plus générale, en bon accord avec les mesures SFG (à 532 nm de longueur d'onde visible excitatrice) sur des SAMs d'alcanethiols [12] contenant des CH_2 .

Les figures des trois pages suivantes montrent l'évolution des autres paramètres de la formule (9.5). Nous voyons donc sur les graphes (A) et (B) des **figures 9.5** et **9.6** la faible évolution des paramètres de simulation SFG associés aux molécules de BP3 adsorbées sur l'argent et l'or :

$$\begin{aligned} & |a_2|/|a_1| \\ & \varphi_2 = \varphi_2 - \varphi_1 \quad (\varphi_1 = 0) \end{aligned} \quad (9.6)$$

grandeurs correspondant respectivement au rapport des amplitudes des deux modes de vibration et au déphasage entre ces deux modes de vibration. Comme on peut l'observer, ces grandeurs relatives n'évoluent pas de manière significative en fonction de la longueur d'onde visible. Toutefois, les rapports d'amplitudes n'évoluent pas de la même façon entre les deux substrats : il y a un peu plus de fluctuations sur l'or. Ceci est probablement dû au fait que la réponse non linéaire de l'or est beaucoup plus importante que pour l'argent et que l'évolution remarquable des propriétés électroniques du métal dans ce domaine énergétique n'est pas sans conséquence sur l'activité SFG de la molécule. Après avoir déterminé les déphasages entre modes de vibrations sur l'argent en fonction de la longueur d'onde visible, on prend les mêmes valeurs pour les simulations sur l'or. Le déphasage nous informe sur la stabilité de l'activité Raman des deux modes en fonction de la longueur d'onde visible. Dès lors, le fait d'avoir réalisé des simulations correctes corrobore bien nos hypothèses de départ, à savoir qu'il n'existe pas de couplage vibronique dans ce système dans la gamme spectrale étudiée.

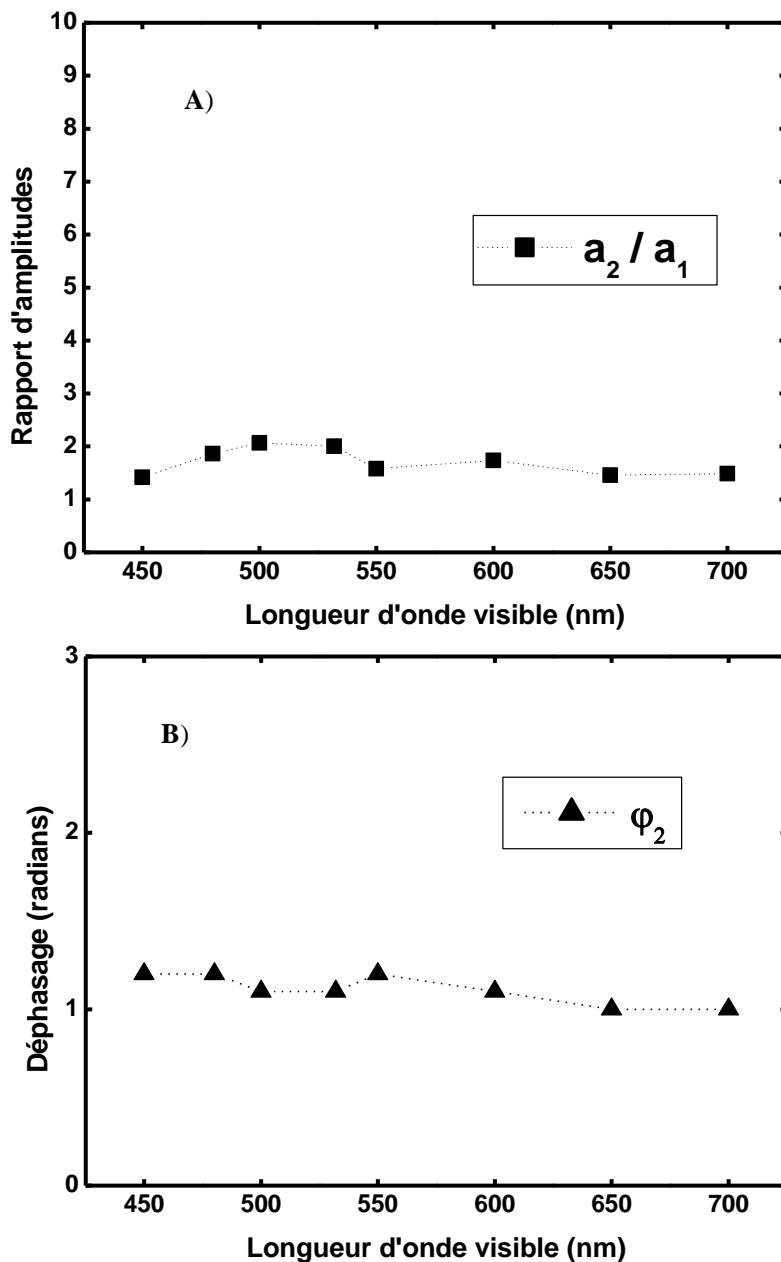


Figure 9.5 : Evolution des paramètres de modélisation des forces d'oscillateurs des modes de vibration des CH₂ sur l'Ag(111).
 (A) : Rapport des amplitudes des modes de vibration moléculaires ;
 (B) : Déphasage entre modes de vibration moléculaires.

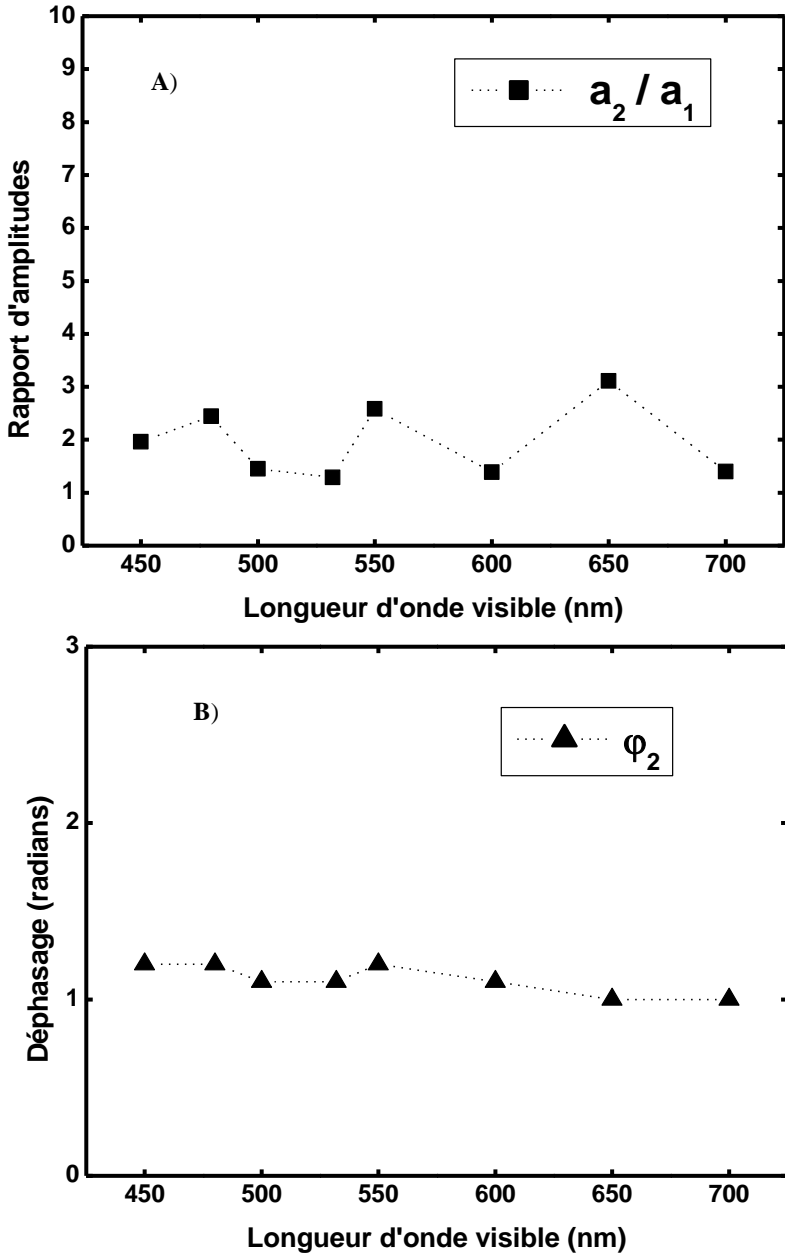


Figure 9.6 : Evolution des paramètres de modélisation des forces d'oscillateurs des modes de vibration des CH₂ sur l'Au(111). (A) : Rapport des amplitudes des modes de vibration moléculaires ; (B) : Déphasage entre modes de vibration moléculaires.

Sur les graphes (A) et (B) de la **figure 9.7**, nous avons représenté l'évolution des deux paramètres de simulation associés aux substrats d'argent et d'or :

$$\phi \text{ et } \frac{|\chi_{nr}^{(2)}|}{|a_1|}, \quad (9.7)$$

grandeurs correspondant l'une au déphasage entre l'activité non linéaire non résonnante du métal et résonnante des molécules et l'autre au rapport des amplitudes du signal du métal sur le signal d'un mode de vibration, respectivement.

Pour le substrat d'Ag (**figure 9.7A**), nous n'observons pas de variation significative de ϕ en fonction des différentes longueurs d'onde visibles. Ceci indique que la contribution non résonnante du substrat n'évolue pas significativement dans la gamme spectrale investiguée. Le rapport $|\chi_{nr}^{(2)}|/a_1$ montre une légère augmentation aux plus grandes longueurs d'onde visibles. Toutefois, l'écart maximal ne dépasse pas le facteur ~ 2 entre deux longueurs d'onde visibles extrêmes (450 nm et 700 nm). Un tel comportement peut être relié aux propriétés de la densité d'états de l'argent qui augmente légèrement avec l'énergie (ou la fréquence) [23,89] et ne montre aucune transition interbande électronique entre 450 nm et 700 nm. Nous en reparlerons plus loin. En tous cas, ceci est suffisant pour expliquer l'absence de dépendance vis-à-vis de la longueur d'onde visible des phénomènes d'interférence entre les signaux SFG du substrat et de l'adsorbat.

Pour l'or, nous avons effectué exactement la même procédure de modélisation que pour l'argent et gardé constants les mêmes paramètres du **tableau I** lors des calculs. Toutefois, pour ce substrat, nous observons une inversion du déphasage ϕ de l'ordre de π entre 450 nm et 700 nm (**figure 9.7B**). Nous observons également une exaltation drastique du rapport $|\chi_{nr}^{(2)}|/a_1$ pour la longueur d'onde visible incidente située autour de 550 nm. En effet, d'une part on constate une augmentation d'un facteur ~ 7 entre 450 nm et 550 nm, d'autre part, une diminution d'un facteur ~ 5 entre 550 nm et 700 nm. Nous passons bien par un rapport d'amplitude maximum vers 550

nm. Le comportement de $|\chi_{nr}^{(2)}|/|a_1|$ et ϕ , c'est-à-dire de la susceptibilité non linéaire du second ordre du métal, semble indiquer que cette transition électronique est responsable d'une large résonance, centrée autour de 480 nm, en correspondance directe avec **la longueur d'onde du signal SFG**. En effet, cette valeur correspond bien à celle obtenue en SFG pour une longueur d'onde infrarouge autour de 3,3 μm . Cette observation peut être également comprise en regardant la densité d'états électroniques de l'or. En effet, l'or présente une transition interbande pour une longueur d'onde proche de 480 nm due à une transition interbande de type **s-d** [23,90]. De plus, le fait que, comme pour l'argent, le rapport $|\chi_{nr}^{(2)}|/a_1$ soit plus élevé dans le rouge que dans le bleu est également lié aux propriétés de la densité d'états électroniques qui diminue vers les grandes longueurs d'onde (c'est-à-dire quand l'énergie ou la fréquence augmente). Nous détaillons ceci dans les pages qui suivent.

A ce stade de l'exposé, il est nécessaire de donner quelques précisions sur la manière de simuler les résultats expérimentaux. Ceux-ci ont été normalisés par rapport aux puissances infrarouge et visible correspondantes. Toutefois, si on regarde l'équation (3.46) de l'intensité SFG, on se rend compte que les signaux dépendent de ω_{SFG}^2 . Comme expliqué à la **figure 4.7**, ce terme n'est pas négligeable si on souhaite discuter des valeurs **absolues** des amplitudes. Son principal effet d'une longueur d'onde infrarouge à l'autre est cependant peu significatif. Son poids n'est plus sans conséquence si on passe d'une longueur d'onde visible à l'autre : les valeurs des spectres SFG pris dans le bleu vont être encore abaissées plus fortement que dans le rouge mais le comportement est monotone avec la longueur d'onde. Cette contrainte a donc été évitée en discutant toujours en amplitudes et phases **relatives**. Une autre contrainte subsiste cependant dans la formule SFG : l'évolution des facteurs de Fresnel. En fait, l'impact de ces derniers est négligeable. Nous le verrons dans d'autres résultats SFG deux couleurs obtenus sur des chaînes alcanes de dodécane-thiol adsorbées sur de l'argent, de l'or et du platine.

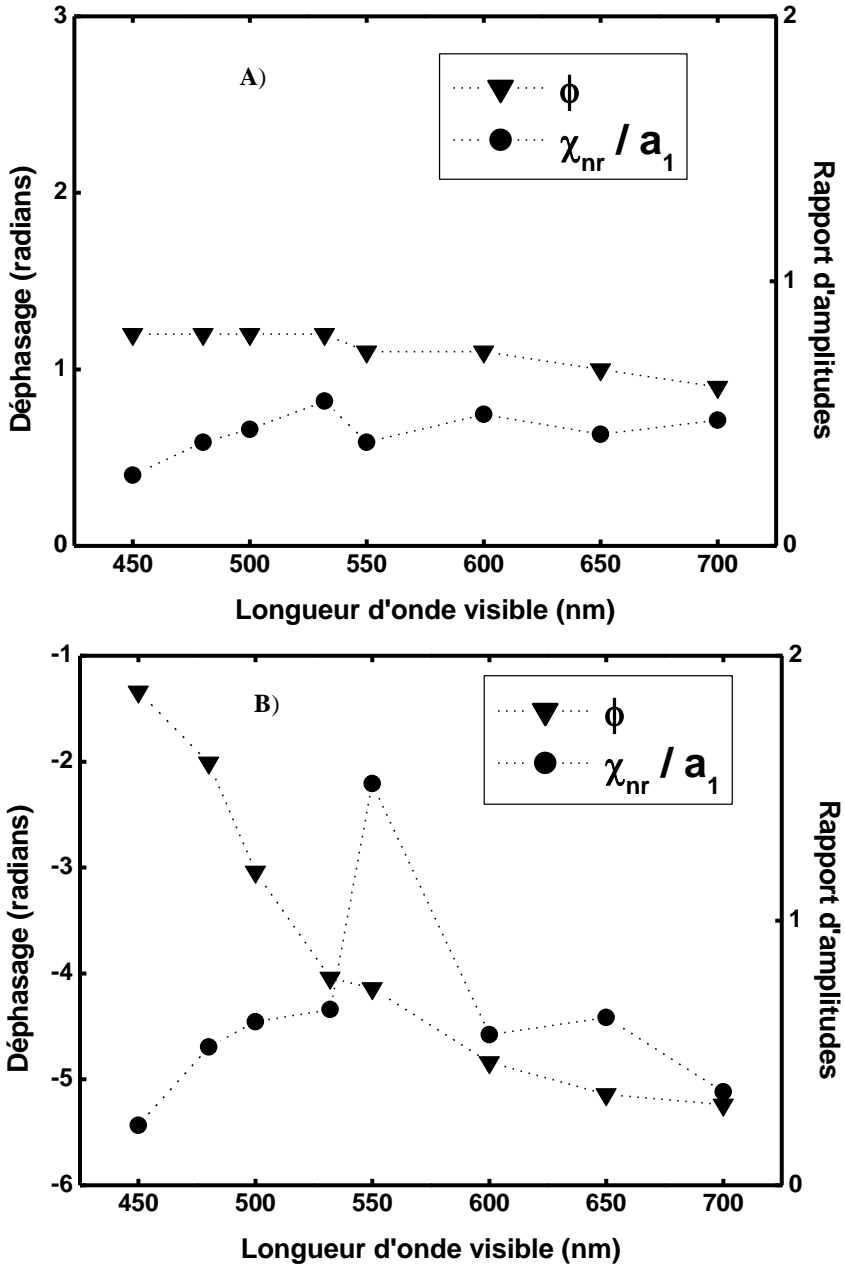


Figure 9.7 : Evolution des paramètres de modélisation du signal SFG non résonnant des substrats métalliques.

(A) : Ag(111)

(B) : Au(111).

9.1.4 Nature des transitions interbandes sur les métaux nobles

Voyons de façon un peu plus détaillée la nature physique de cette transition en comparant les propriétés optiques de l'argent et l'or. Pour cela, considérons les graphes (A) et (B) des **figures 9.8** et **9.9**. Ces courbes sont tirées des articles de référence de H. Enrhenreich [89] pour l'argent et B. R. Cooper [90] pour l'or. Elles présentent la réflectance et les parties réelles (ϵ_1) et imaginaires (ϵ_2) des constantes diélectriques de ces deux métaux nobles, c'est-à-dire les propriétés optiques. Nous pouvons constater que la courbe de réflectance de l'argent est profondément modifiée pour une énergie de 3,9 eV (~315 nm). Elle passe de 100% à pratiquement 0%. Ceci est dû à la présence de deux phénomènes physiques de nature différente dans cette région, à savoir une importante résonance plasmon et une transition interbande de type *s-d*. En ce qui concerne les transitions interbandes, les effets électroniques se reflètent évidemment dans l'évolution des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique représentées à la **figure 9.8(B)**. On voit que ϵ_1 présente un pic à cette énergie tandis que ϵ_2 montre une remontée abrupte dans son évolution. En fait, ϵ_2 décrit des transitions optiques réelles permises si elles dépassent un seuil énergétique fixé. Ainsi, ces transitions sont associées à des transferts d'énergie entre, soit la surface de Fermi du métal et le premier niveau rempli situé au-dessus, soit le premier niveau vide situé en-dessous et la surface de Fermi du métal. En théorie des bandes d'énergie et des densités d'états, la probabilité la plus élevée de telles transitions se trouve près des points critiques à haute symétrie dans la zone de Brillouin (**L, X**).

On peut décomposer la constante diélectrique de la façon suivante pour faire ressortir les phénomènes électroniques principaux [90]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^f(\omega) + \partial\epsilon^b(\omega), \quad (9.8)$$

où le terme d'indice *f* réfère à la contribution des électrons libres (basses énergies) et est décrit par le modèle de Drude. C'est dans ce terme que l'on peut trouver les résonances plasmons. Le terme d'indice *b* fait lui référence à la contribution des électrons liés. C'est dans cette dernière grandeur que l'on pourra trouver la contribution interbande dont les énergies de transition sont généralement plus élevées que pour les plasmons. Notons que l'on

peut trouver aussi des oscillations collectives dans tout le domaine énergétique. Ces dernières sont caractérisées par des valeurs élevées de la fonction de perte d'énergie définie ci-après :

$$-\text{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (9.9)$$

où les valeurs de ε_1 et ε_2 sont alors très petites, contrairement à ce qui se passe pour les transitions interbandes. Cependant, le domaine énergétique sondé à l'aide de notre système SFG deux couleurs actuel se situe entre 2 eV et 3 eV, et l'on peut voir sur la **figure 9.8(A)** que les propriétés électroniques de l'argent n'y sont pas modifiées de façon remarquable. Donc, que l'on considère l'énergie du faisceau laser visible incident ou SFG généré, nous ne pouvons pas sonder ces propriétés électroniques et cela se voit très bien sur les spectres SFG de la **figure 9.3**. La conséquence directe est que la figure d'interférence entre le signal du métal et celui des molécules n'évolue pas en fonction de la longueur d'onde visible et les rapports d'intensité entre signal SFG non résonnant et résonnant ne changent pas. On observera tout au plus une légère augmentation de la valeur moyenne du signal non résonnant avec la longueur d'onde (ou si l'énergie diminue), comportement que l'on retrouve dans l'évolution de la courbe de réflectance de l'argent. Dans la gamme spectrale visible, l'argent est un bon substrat pour l'étude DRSFG des propriétés vibroniques des molécules que l'on peut découpler entièrement des propriétés électroniques du substrat s'il n'y a pas de transfert de charge à l'interface. Nous verrons dans d'autres résultats qu'il existe un substrat encore plus intéressant à ce niveau : le platine (métal de transition).

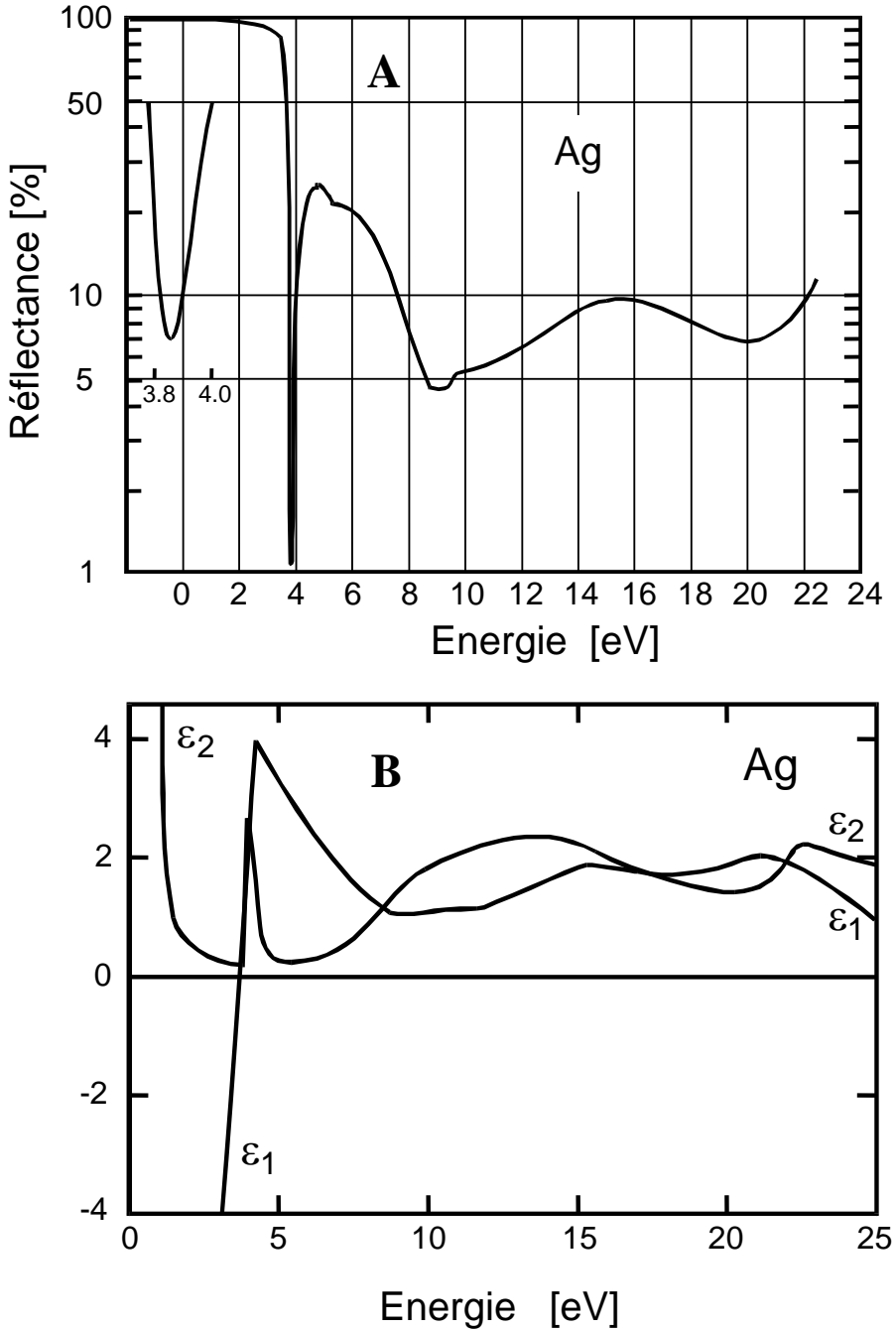


Figure 9.8 : Propriétés électroniques de l'argent.
 (A) : Evolution de la réflectance.
 (B) : Evolution des parties réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la constante diélectrique.

Considérons maintenant le substrat d'or en appliquant pour ce métal noble un raisonnement similaire à celui de l'argent. Regardons les graphes (A) et (B) de la **figure 9.9**. Notons que ces mesures effectuées sur l'or sont présentées pour un domaine énergétique presque trois fois plus étendu que pour l'argent. On observe que, dans ce cas-ci, une chute importante de la réflectance se produit pour une énergie voisine de 2,6 eV (~ 480 nm). Elle passe de 100% à moins de 50%. De plus, comme pour l'argent, on observe un changement dans l'évolution des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de l'or. Elles passent par un maximum et se comportent donc comme des oscillateurs par analogie au cas des vibrations moléculaires. Ici, il s'agit d'une « vibration » électronique à grande constante d'atténuation. Ceci provient du fait qu'à cette énergie, il existe une transition interbande de type *s-d*, correspondant à la longueur d'onde SFG de 480 nm (550 nm de longueur d'onde visible incidente). C'est à cette énergie qu'est observé le maximum d'intensité de tous les spectres SFG deux couleurs obtenus à la **figure 9.4**. Il semble donc que la SFG induit dans les premières couches atomiques du métal une transition directe d'un électron lié d'une bande de valence à une bande de conduction, c'est-à-dire une transition électronique interbande. Cependant, la question de savoir s'il s'agit réellement d'une telle transition est posée. Pourquoi ne pourrait-il pas s'agir d'un phénomène de résonance de plasmon de surface ? L'objection physique majeure à cette interprétation est la suivante : une résonance plasmon de surface ne peut pas être excitée par des ondes électromagnétiques incidentes *transverses* dans la configuration géométrique de notre expérience où l'indice de réfraction des substrats est le plus important. En effet, une résonance plasmon est un mouvement collectif d'électrons libres décrit par une onde *longitudinale* de surface dont l'intensité décroît de façon exponentielle avec la profondeur.

De plus, pour l'or, la fonction de perte d'énergie ne montre pas de pic d'amplitude élevée comme dans le cas de l'argent. En effet, dans le cas de l'argent, la résonance plasmon est située près de la transition interbande. Ce comportement n'est pas observé dans le cas de l'or où le caractère de transition interbande domine pour une énergie située à 2,6 eV (longueur d'onde SFG : 480 nm).

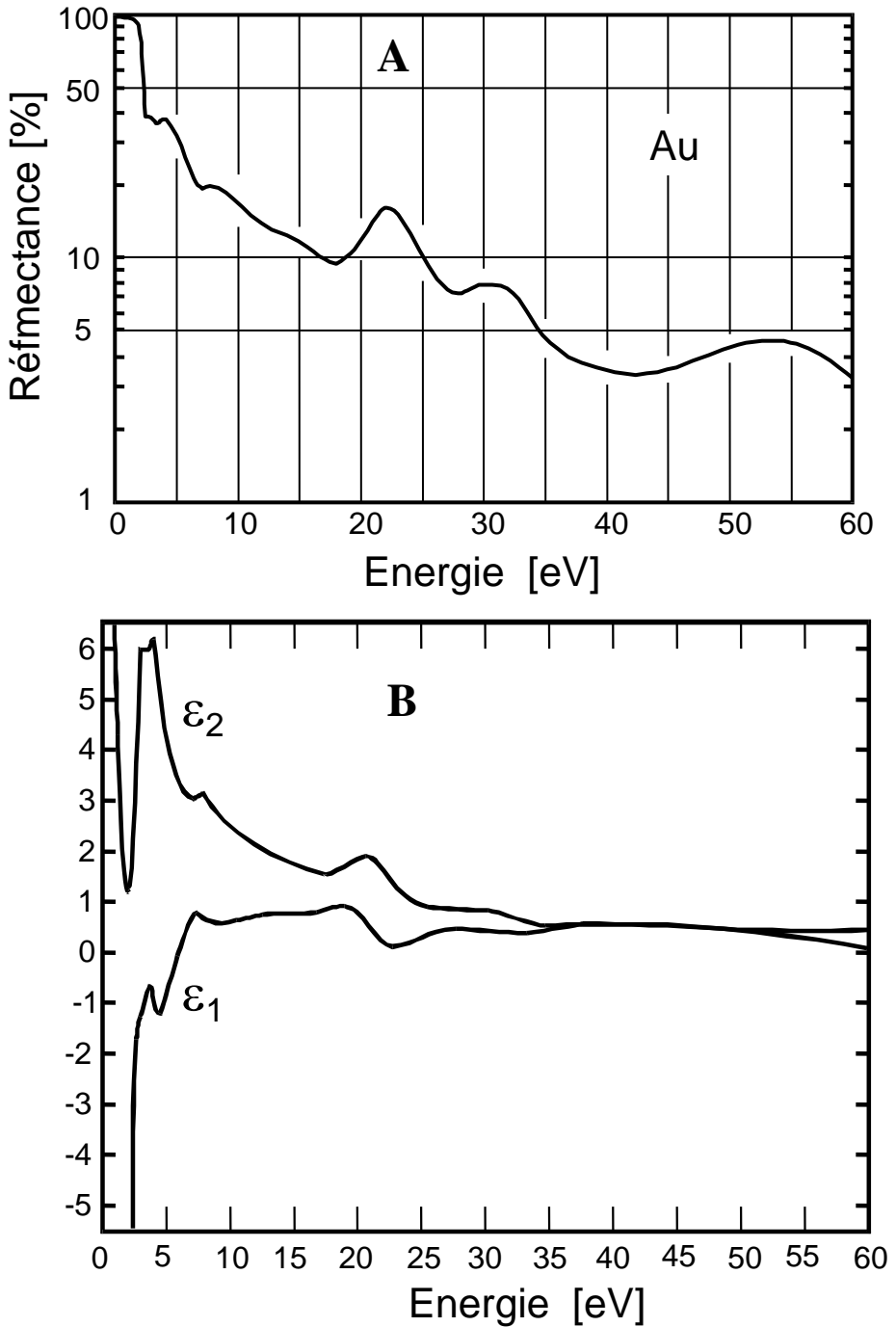


Figure 9.9 : Propriétés électroniques de l'or.

(A) : Evolution de la réflectance.

(B) : Evolution des parties réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la constante diélectrique.

De telles transitions électroniques interbandes pour l'argent et l'or peuvent être expliquées en considérant la structure de bandes des métaux nobles. C'est ce qui est représenté sur le graphe (A) de la **figure (9.10)**. Regardons près du niveau de Fermi au point **L**. Il existe une transition directe permise ($\hbar\omega_0$) entre les niveaux **L₃₂** et **L₂** où passent deux bandes différentes. Ceci réfère directement à la transition électronique *s-d* bien connue et déjà citée comme responsable des changements observés dans les spectres SFG deux couleurs effectués sur l'or. Cette transition possède une énergie de 2,6 eV pour l'or et de 3,9 eV pour l'argent. Elle est également responsable de la couleur caractéristique de l'or. Le travail de calcul des schémas de bandes et la représentation des surfaces de Fermi pour l'or et l'argent (avec le cuivre entre autres) ont été effectués par le groupe de Cooper [90]. Considérant les graphes (B) et (C) de la **figure 9.10** qui illustrent l'évolution de la contribution interbande à la partie imaginaire de la constante diélectrique, nous voyons bien la correspondance entre énergie de transition et longueur d'onde SFG : c'est à cette valeur que l'intensité SFG est maximale et que le paramètre de déphasage du fond non résonnant atteint sa valeur limite, pour l'or. Ceci n'est pas observé pour l'argent dans la même gamme d'énergie.

Sur la **figure 9.10C**, on notera pour l'or la présence d'un second pic vers 4 eV. Ceci fait référence à une autre transition interbande pour le point de symétrie **X** de la zone de Brillouin. Cette transition n'est pas accessible à notre dispositif expérimental SFG et ne joue donc aucun rôle dans l'interprétation de nos données.

9.1.5 Conclusion

Ces observations remarquables, liées directement aux propriétés électroniques d'un des matériaux constituant l'interface, à savoir le substrat, sont donc la première preuve expérimentale que la SFG deux couleurs peut révéler simultanément les propriétés vibrationnelles et électroniques des interfaces organo-métalliques. Nous avons mesuré les spectres SFG de monocouches auto-assemblées sur deux substrats métalliques différents et pour différentes valeurs de la longueur du faisceau visible incident. Nous en avons déduit que, dans le cas du substrat d'argent, la contribution non résonnante à la SFG ne montre pas de dépendance significative avec la fréquence visible. Ceci contraste avec le cas du substrat d'or pour lequel on

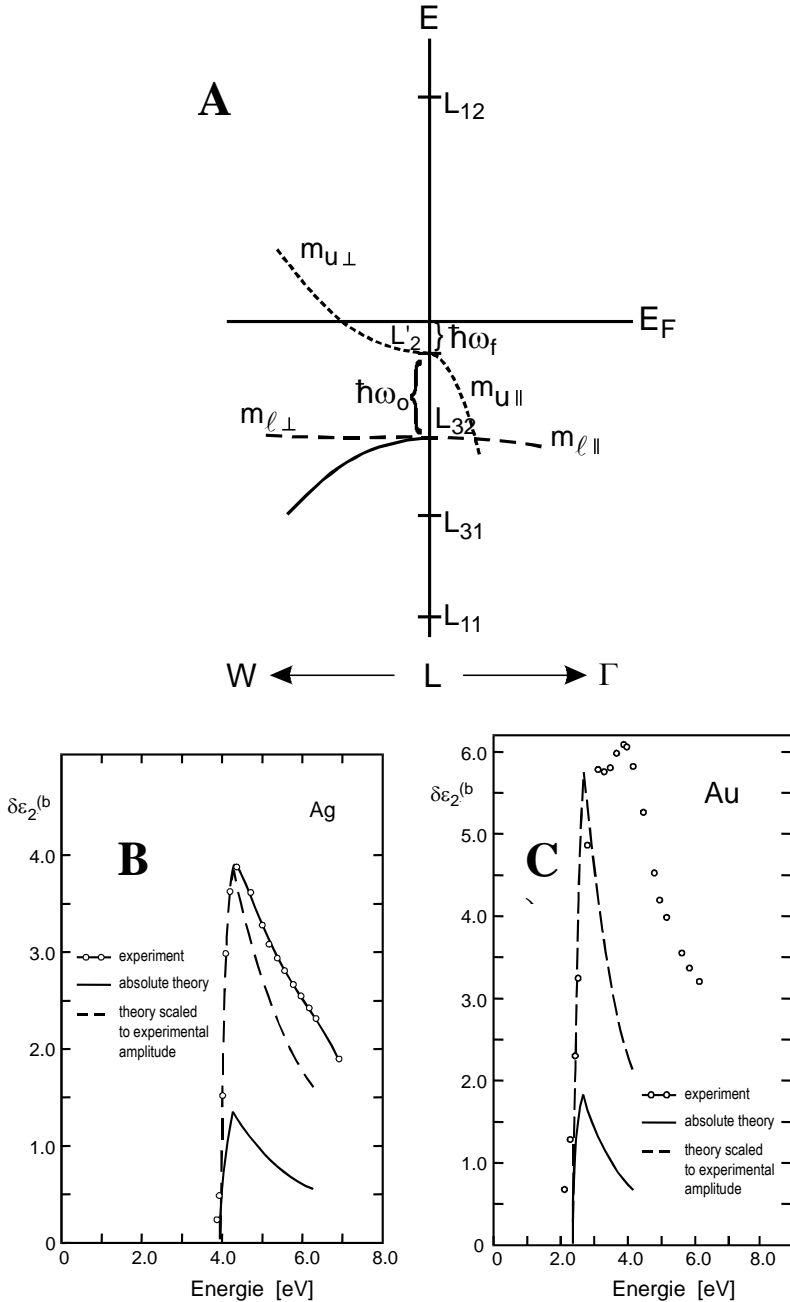


Figure 9.10 : Nature physique des transitions interbandes

(A) : Schéma de bandes des métaux nobles : transition interbande $s-d$.

(B) : Evolution de ε_2 dans le domaine des transitions interbandes pour l'argent.

(C) : Idem que (B) mais pour l'or.

a observé une inversion de la phase en plus d'une exaltation du rapport d'amplitude du signal SFG substrat/adsorbat autour de ~ 480 nm, longueur d'onde SFG correspondant à une longueur d'onde visible excitatrice située autour de 550 nm. Cette valeur expérimentale importante de la longueur d'onde du signal SFG est en accord avec l'énergie de la transition interbande directe *s-d* de l'or. Ces deux comportements différents du signal SFG non résonnant doivent être comparés avec la différence existant entre les densités d'états électroniques de l'or et de l'argent. En effet, l'argent ne possède pas de transition électronique interbande dans le domaine spectral 450–700 nm. Si on veut étudier telle ou telle propriété optique de la molécule uniquement, l'avantage de travailler avec une surface d'argent est que l'on ne doit pas trop tenir compte des propriétés électroniques de ce dernier dans la gamme d'énergie correspondant aux longueurs d'ondes visibles. Dans le cas de l'or, ses propriétés optiques variant radicalement dans la gamme spectrale visible, il est intéressant de travailler à une longueur d'onde visible incidente située dans le bleu si on veut s'affranchir des phénomènes d'interférence entre propriétés électroniques du substrat et vibrationnelles de la molécule. Ces résultats ont permis de déterminer les conditions expérimentales à appliquer dans le cas de mesures récentes effectuées à l'interface or/eau en condition électrochimique pour observer via la SFG deux couleurs l'arrangement moléculaire des molécules en fonction du potentiel appliqué [91]. En effet, dans le bleu, le signal SFG de l'or (film mince) est quasi nul et ne masque pas le relativement faible signal des molécules d'eau présentes derrière l'or. Travailler en spectroscopie infrarouge classique dans ces conditions est impossible : l'eau absorbe toute la puissance infrarouge. La SFG a l'avantage intrinsèque d'être un processus de *génération* de photons qui, dans le cadre de cette expérience, ont une énergie indépendante des propriétés optiques de l'or.

9.2 Molécules de dodécane-thiol autoassemblées sur substrat métallique

9.2.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de compléter et corroborer les résultats précédents par l'étude de monocouches autoassemblées de 1-dodécane-thiol (DDT) sur différents métaux (Au, Ag, Pt), ces derniers présentant des propriétés électroniques différentes dans la gamme spectrale visible accessible (415–720nm). L'or et l'argent sont des métaux nobles avec une transition interbande à 480 et 315 nm, respectivement. Le platine est un métal de transition. Nous pouvons déduire de l'information, non seulement sur l'amplitude de la susceptibilité du second ordre du métal, mais également sur le déphasage entre les susceptibilités non linéaires de l'adsorbat et du substrat. De plus, nous allons également voir que la forme de la figure d'interférence entre signaux SFG non résonnant et résonnant est corrélée aux propriétés électroniques propres à chaque métal.

9.2.2 Expérimental

Les conditions expérimentales sur les faisceaux lasers et le système de détection sont exactement les mêmes que celles décrites avant pour le Biphényl. On travaille toujours en géométrie contre-propagative avec des faisceaux polarisés *P*.

Les échantillons consistent en des monocouches autoassemblées de 1-dodécane-thiol (notées DDT) [CH₃-(CH₂)₁₁-SH] (**figure 9.11**) adsorbées sur des monocristaux d'Au(111), d'Ag(111) et de Pt(111). Après un polissage mécanique jusqu'à obtention d'une surface réfléchissante de qualité miroir, le platine est recuit à la flamme, l'or est nettoyé chimiquement dans une solution (3:1) H₂SO₄ : H₂O, tandis que l'argent ne subit aucun traitement supplémentaire. Les monocouches autoassemblées de DDT sont préparées en immergeant les cristaux métalliques dans une solution 1mM de DDT dans de l'éthanol absolu pendant 18h.

9.2.3 Résultats et discussion

Les **figures 9.12, 9.13 et 9.14** montrent les spectres SFG des monocouches autoassemblées de dodécane-thiol (DDT) adsorbées sur Ag(111), Au(111) et Pt(111), respectivement, pour des longueurs d'onde visible de 450 nm, 500 nm, 550 nm et 650 nm. Les spectres enregistrés près de 550 nm, c'est-à-dire près de la longueur d'onde habituellement utilisée en SFG (532 nm), reproduisent les résultats obtenus sur des chaînes alcanethiols similaires comme on peut le constater dans la littérature [12,80] ou sur les mesures effectuées dans cette thèse au chapitre 8 traitant de la SFG classique sur le dodécane-thiol adsorbé sur l'or en polarisation **PPP** et **SSP**. Sur les échantillons de platine et d'or, les résonances apparaissent comme des 'pics', ce qui signifie qu'une interférence constructive se produit entre les susceptibilités non linéaires du métal et de l'adsorbat, responsables de l'activité SFG. A contrario, les spectres SFG du DDT/Ag présentent essentiellement des 'vallées'. Dans le cas des interfaces DDT/Ag et DDT/Au, les trois fortes résonances dominantes observées dans chaque spectre viennent des groupements terminaux méthyle (CH_3). En effet, pour ces systèmes, les molécules forment des monocouches autoassemblées sous formes de paquets de molécules rapprochés de telle sorte que la configuration est dite *all-trans* sur toute la longueur de la chaîne comme on peut le voir à la **figure 9.11(A)**. Plus précisément, les bandes à 2877 et 2967 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration d'élongation symétrique ($\text{CH}_3\text{-SS}$) et asymétrique dégénéré ($\text{CH}_3\text{-DS}$). Le mode à 2937 cm^{-1} est attribué à une résonance de Fermi ($\text{CH}_3\text{-FR}$) entre le mode d'élongation symétrique et une harmonique d'un mode de bending du méthyle. Pour les spectres DDT/Pt, nous pouvons distinguer deux bandes supplémentaires à 2853 et 2915 cm^{-1} qui sont difficilement observables sur l'or et l'argent. Celles-ci correspondent aux modes de vibration d'élongation symétrique ($\text{CH}_2\text{-SS}$) et asymétrique ($\text{CH}_2\text{-AS}$) du groupement méthylène (CH_2). Dans ce cas, ils sont une indication de défauts de type 'gauche' [12] près du groupement terminal, qui sont habituellement observés sur des SAMs d'alcanethiol adsorbés sur Pt comme on le voit sur la **figure 9.11(B)**. En effet, de telles conformations brisent la centrosymétrie locale de la chaîne hydrocarbonée et donnent donc naissance à de la SFG comme expliqué en [12] ou en début de thèse.

Les échantillons sont affectés différemment quand la longueur d'onde visible est accordée de 450 nm à 650 nm. Pour le DDT adsorbé sur les substrats Pt et Ag, les figures d'interférences entre signaux SFG du fond non résonnant et résonnant n'évoluent pas. Les signaux SFG non résonnants dépendent également légèrement de la longueur d'onde visible. Les changements les plus spectaculaires se produisent pour les SAMs adsorbées sur l'or. A 450 nm, les résonances apparaissent comme des pics tandis qu'ils deviennent des vallées à 650 nm. Une autre caractéristique intéressante est l'évolution de l'intensité du signal SFG du fond non résonnant avec la longueur d'onde visible. Sur l'argent, elle est faible, évolue de façon monotone, ne présente aucun maximum ou minimum. Pour l'or, elle est beaucoup plus élevée et varie de façon plus conséquente en présentant un maximum à 550 nm de longueur d'onde visible incidente (SFG ~ 480 nm). Pour le platine, elle est quasiment nulle et n'évolue pratiquement pas. Pourtant, les phénomènes d'interférence diffèrent de ceux rencontrés sur l'argent. Ceci s'explique par le fait que l'intensité du signal SFG non résonnant du platine est tellement faible que ses propriétés électroniques ne jouent absolument aucun rôle dans la forme des spectres SFG : pour notre gamme énergétique, le platine joue un rôle analogue à celui d'un 'isolant', comme le CaF₂ dans l'exemple du PEG 400, et peut être négligé dans l'interprétation des spectres SFG comme le montrent les simulations qui suivent.

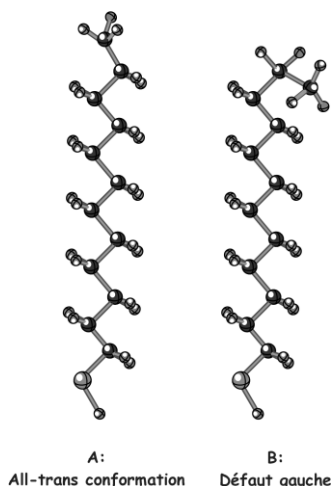


Figure 9.11 : Conformation géométrique des molécules de dodécane-thiol sur les substrats métalliques.

(A) : Au(111) et Ag(111).

(B) : Pt(111).

		CH ₃ -SS	CH ₃ -FR	CH ₃ -DS	CH ₂ -SS	CH ₂ -AS
		a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅
DDT/Ag	ω_q (cm ⁻¹)	2876	2940	2969	-	-
	Γ_q (cm ⁻¹)	9	9	9	-	-
	φ_q	-0.87	0	0	-	-
	(radians)					

Tableau II : Paramètres indépendants de la longueur d'onde visible DDT/Ag

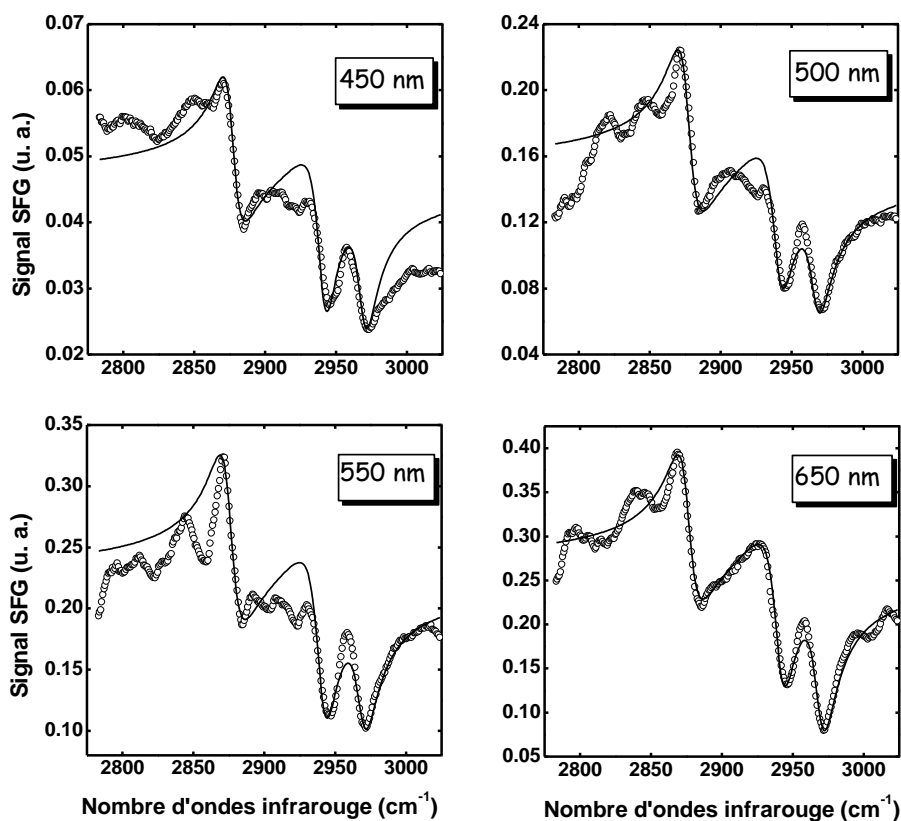


Figure 9.12 : Spectres SFG deux couleurs de l'interface DDT/Ag(111) pour 4 longueurs d'onde visibles différentes.

- Cercles : courbes expérimentales.
- Lignes : courbes de modélisation.

		CH ₃ -SS a ₁	CH ₃ -FR a ₂	CH ₃ -DS a ₃	CH ₂ -SS a ₄	CH ₂ - AS a ₅
DDT/Au	ω_q (cm ⁻¹)	2875	2936	2963	-	-
	Γ_q (cm ⁻¹)	9	6.5	6.5	-	-
	φ_q (radians)	0	0	0	-	-

Tableau III : Paramètres indépendants de la longueur d'onde visible DDT/Au

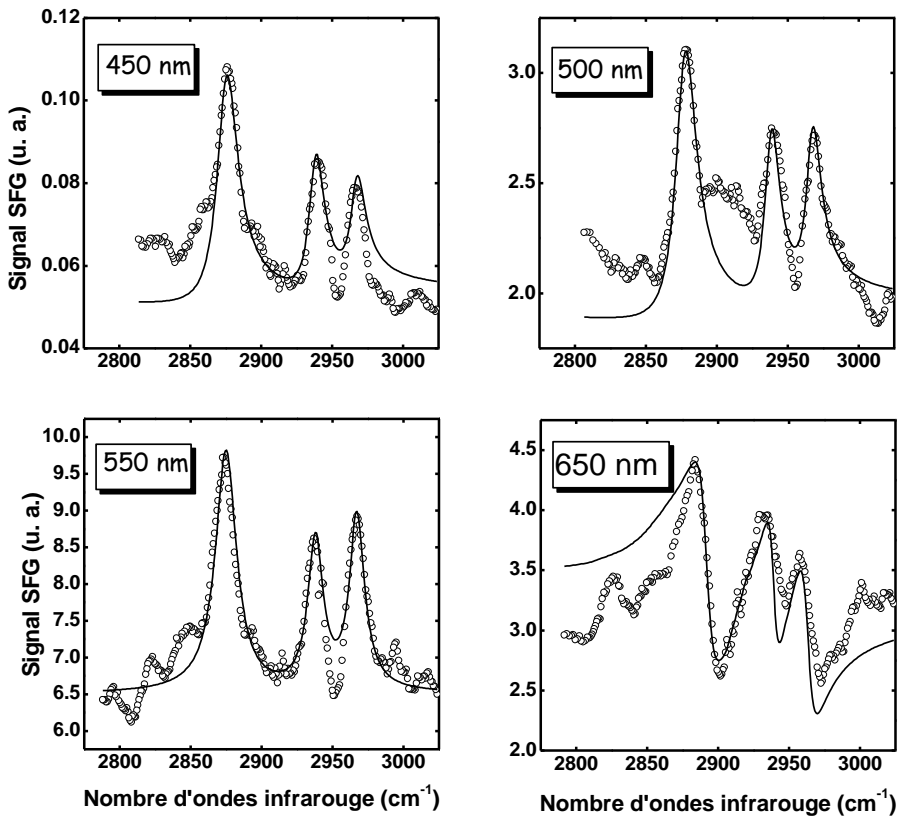


Figure 9.13 : Spectres SFG deux couleurs de l'interface DDT/Au(111) pour 4 longueurs d'onde visibles différentes.

- Cercles : courbes expérimentales.
- Lignes : courbes de modélisation.

		CH ₃ -SS a ₁	CH ₃ -FR a ₂	CH ₃ -DS a ₃	CH ₂ -SS a ₄	CH ₂ - AS a ₅
DDT/Pt	ω_q (cm ⁻¹)	2876	2937	2967	2850	2915
	Γ_q (cm ⁻¹)	7	7	7	16	16
	φ_q (radians)	0	0	0	0	0

Tableau IV : Paramètres indépendants de la longueur d'onde visible DDT/Pt

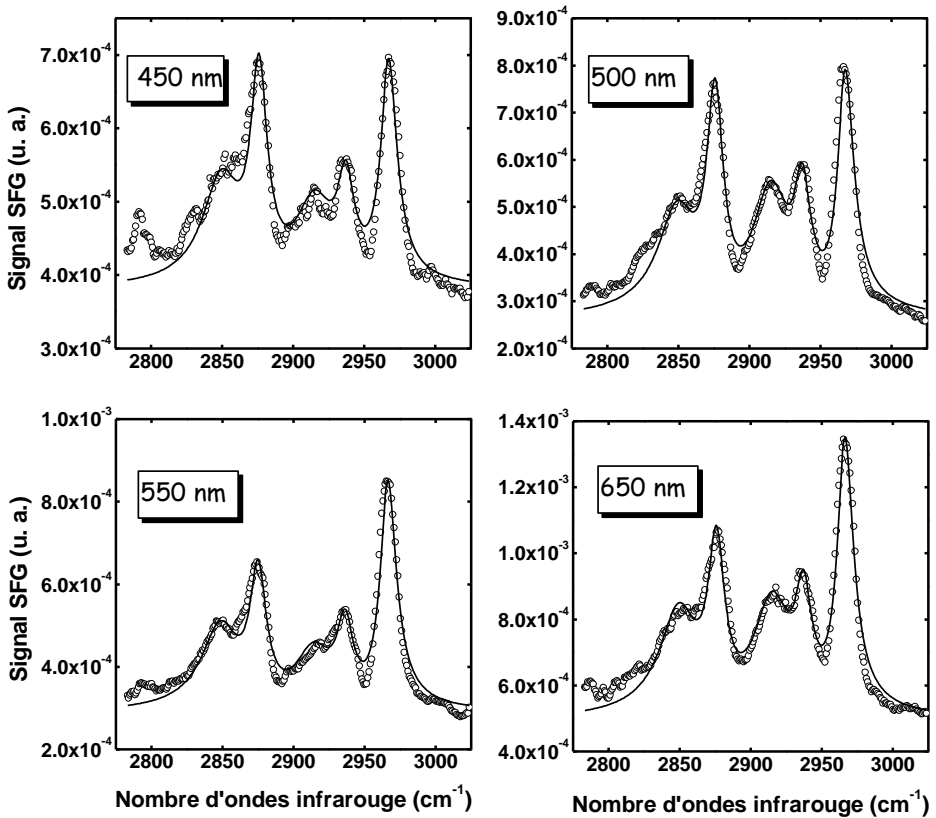


Figure 9.14 : Spectres SFG deux couleurs de l'interface DDT/Pt(111) pour 4 longueurs d'onde visibles différentes.

- Cercles : courbes expérimentales.
- Lignes : courbes de modélisation.

Nous utilisons donc une procédure analogue à celle utilisée pour le BP3. Nous basant sur la même équation que celle écrite en (9.2) [66,87]:

$$I_{\text{SFG}}(\omega_{\text{ir}}) \approx \left| \chi_{\text{nr}}^{(2)} e^{i\phi} + \sum_q \frac{|a_q| e^{i\phi_q}}{(\omega_q - \omega_{\text{ir}} - i\Gamma_q)} \right|^2, \quad (9.10)$$

utilisée pour la simulation des données SFG. L'indice 'q' aura des valeurs allant de 1 à 3 pour le substrat d'argent et d'or afin de modéliser les trois vibrations dominantes associées au groupement terminal CH₃. Dans le cas du platine, 'q' pourra aller de 1 à 5 pour tenir compte des deux vibrations CH₂ qui sont très bien marquées pour des raisons déjà expliquées plus haut. Différentes hypothèses physiques analogues au cas du BP3 sont donc choisies pour limiter la variabilité des paramètres de cette équation. Vu la complexité supérieure des spectres SFG à modéliser, on peut permettre aux fréquences de résonances de varier légèrement avec la nature métallique du substrat autour des valeurs connues de la littérature. Γ_q est constant avec la longueur d'onde visible pour chaque métal mais peut également légèrement varier avec la nature métallique du substrat pour refléter différentes conformations des chaînes alcanes. En effet, dans le cas du BP3, les groupements actifs SFG sont les groupements méthylènes (vibrations très faibles) dans la petite chaîne alcane située sous les cycles et ont une géométrie similaire tant pour le substrat d'or que pour le substrat d'argent. Dans le cas du DDT, il s'agit de groupements méthyles terminaux d'une longue chaîne alcane dont l'orientation est beaucoup plus sensible aux paramètres de maille des réseaux d'atomes constituant la surface. L'hypothèse suivante formulée est une conséquence de la première : les phases ϕ_q sont indépendantes de la longueur d'onde visible pour chaque échantillon mais peuvent évoluer avec le substrat métallique pour tenir compte aussi des différentes orientations des chaînes alcanes. Ainsi, on fixe les conditions initiales en mettant ces paramètres de phase à zéro pour l'or et le platine. Seul l'argent présente une différence comme on peut le voir au **tableau II** pour permettre une simulation correcte. Finalement, $|a_q|/|a_1|$, $|\chi_{\text{nr}}^{(2)}|/|a_1|$ et ϕ peuvent varier avec la longueur d'onde visible et avec le métal sur lequel les molécules sont adsorbées. Avec ces hypothèses, le groupe de paramètres indépendants de la longueur d'onde visible donnant les

meilleures simulations est donné dans les différents **tableaux II, III, IV** accompagnant les spectres SFG deux couleurs sur chaque substrat.

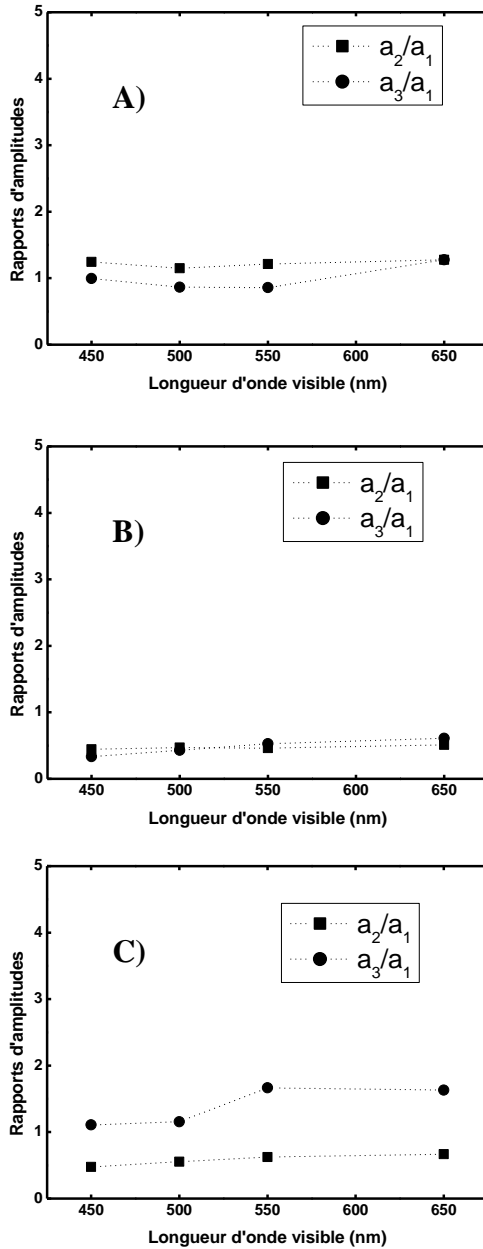


Figure 9.15 : Evolution des rapports d'amplitudes des trois modes de vibration CH₃ sur chaque substrat. (A) : Ag(111) ; (B) : Au(111) ; (C) : Pt(111).

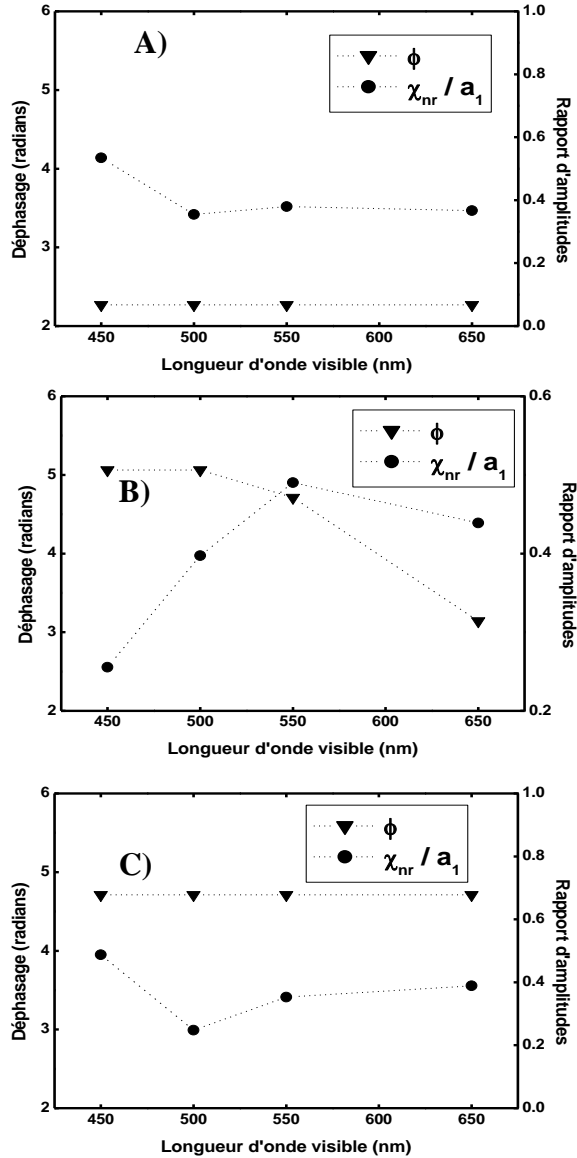


Figure 9.16 : Evolution des paramètres de modélisation d'amplitude et de déphasage du fond non résonnant métallique. (A) : Ag(111) ; (B) : Au(111) ; (C) : Pt(111).

Les paramètres fournis dans les différents tableaux sont en excellent accord avec d'autres résultats sur des échantillons similaires [12,80]. L'évolution des paramètres de rapport d'amplitudes $|a_q|/|a_1|$ des vibrations, celle du substrat $|\chi_{nr}^{(2)}|/|a_1|$ et son déphasage ϕ par rapport à ces dernières, est donnée dans les **figures 9.15 et 9.16**. Comme observé à la **figure 9.16(B)**, ϕ dépend aussi grandement de la nature du substrat métallique. Pour le Pt et l'Ag, ϕ évolue lentement avec ω_{SFG} tandis que pour le substrat d'Au, ϕ se comporte comme pour l'exemple précédent du BP3 en se déphasant complètement quand la longueur d'onde visible passe de 450 à 650 nm. L'évolution des paramètres associés aux substrats, représentés aux **figures 9.16(A) et 9.16(B)**, peut être reliée à la densité d'états du métal et à la nature des électrons impliqués dans la transition optique. L'interprétation est exactement la même que pour le cas du BP3 selon que l'on est proche ou loin de la transition électronique interbande de type *s-d*.

Finalement, pour synthétiser tout ce qui a été dit jusqu'ici sur l'évolution des propriétés électroniques des métaux tant pour le BP3 que pour le DDT, il suffit de considérer les densités d'états électroniques (DOS) de nos trois métaux schématiquement représentées à la **figure 4.2** du chapitre 4 de modélisation de l'interface organo-métallique, reprise plus loin. Dans cette figure, les symboles E_F et E_d indiquent le niveau de Fermi et l'énergie, par rapport au niveau de Fermi, du maximum de densité d'états de la bande *d*. Pour un métal de transition tel que le platine, le niveau de Fermi est situé dans la bande *d* et, avec les longueurs d'ondes infrarouge et visible utilisées dans nos expériences, les électrons peuvent seulement être excités optiquement à partir de la bande *s* vers la bande *d* durant le processus SFG, comme montré dans la **figure 4.2**. Ceci n'est évidemment pas possible dans notre configuration énergétique : il faudrait des longueurs d'onde SFG qui se situent dans la gamme infrarouge. Pour les métaux nobles, la bande *d* est complètement remplie et située sous le niveau de Fermi. Plus précisément, E_d est égal à 3,93 eV (longueur d'onde = 315 nm) et 2,58 eV (longueur d'onde = 480 nm) pour l'argent et l'or, respectivement [89-90]. Pour le substrat d'argent, la bande *d* est complètement remplie et située trop loin en énergie (ultraviolet) pour être atteinte avec notre dispositif expérimental. Les longueurs d'onde infrarouge et visible disponibles permettent seulement des transitions de bande *s* à bande *s*,

comme cela est représenté à la **figure 4.2**. Sur les échantillons d'or, la situation est complètement différente car la bande **d** peut maintenant être sondée par le processus SFG. Les électrons peuvent être optiquement excités dans la bande **s** mais également des bandes **d** à **s**. En effet, E_d est dans la gamme des énergies accessibles à nos lasers accordables. De nos mesures, il est clair que l'évolution du signal SFG de l'Or en fonction de la ω_{SFG} est directement corrélée à la densité d'états du métal, qui pour l'Or présente un maximum à $E_d = 2,58$ eV (longueur d'onde = 480 nm) par rapport au niveau de Fermi. De plus, on peut montrer que, pour une longueur d'onde SFG donnée de 480 nm, l'intensité SFG $\sim |\chi_{\text{nr}}^{(2)}|^2$ de l'Or est plus grande que celle de l'argent, cette dernière étant elle-même supérieure à celle du platine. Il suffit de représenter l'évolution de la susceptibilité non linéaire du second ordre de l'Or puisque nous disposons des paramètres et de leur évolution en fonction de la longueur d'onde visible grâce à nos courbes de modélisation.

Ces courbes d'évolution d'intensité du fond non résonnant sont présentées plus loin dans ce chapitre aux **figures 9.17, 9.18 et 9.19**. Un tel comportement de $|\chi_{\text{nr}}^{(2)}|^2$ est directement lié à l'évolution de la densité d'états. En effet, la DOS de l'Or [92] est plus élevée que celle de l'Ag [93] et la DOS du Pt [94] est plus faible que celle de l'Ag dans toute la gamme spectrale SFG investiguée.

Les évolutions de phase du substrat avec la longueur d'onde SFG sont également liées aux propriétés électroniques du métal. Quand les électrons sont optiquement excités des bandes **s** à **d** (Pt) ou **s** à **s** (Ag), la phase n'évolue pas avec la longueur d'onde SFG, tandis que pour une transition électronique d'une bande **d** à une bande **s** (Au), la phase est drastiquement modifiée, comme observé à la **figure 9.16(B)**.

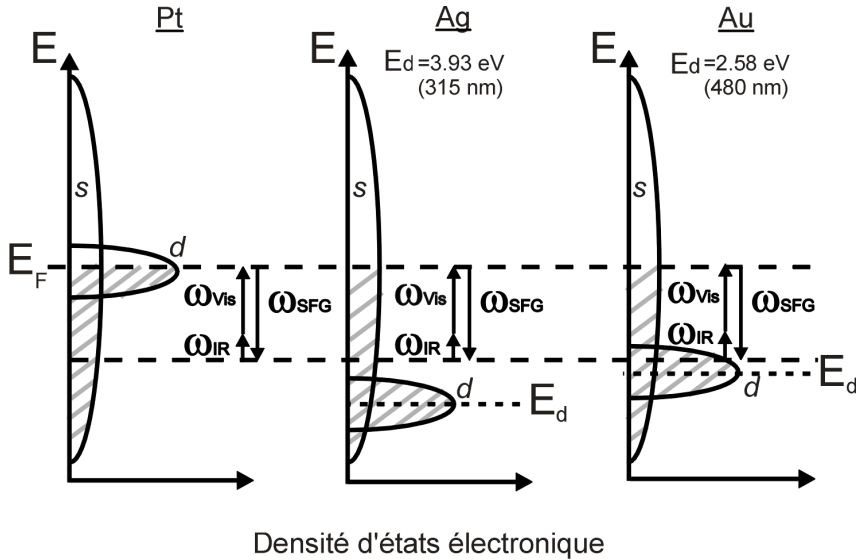


Figure 4.2 extraite du chapitre 4 : Schéma de densité d'états électroniques des métaux : Platine, Argent, or. Les traits grisés illustrent le remplissage des niveaux électroniques jusqu'à l'énergie de Fermi (E_F).

9.2.4 Les Facteurs de Fresnel

Dans les mesures DRSFG présentées jusqu'ici, nous avons supposé que l'influence des facteurs de Fresnel était négligeable par rapport aux propriétés électroniques du métal dans l'évolution de la forme des spectres SFG lorsqu'on changeait la longueur d'onde du faisceau visible incident. Nous montrons pourquoi maintenant. Si on reprend la formule de l'intensité SFG (équation 3.46 du chapitre 3), nous constatons qu'elle dépend du produit des carrés des modules des facteurs de Fresnel pour les trois gammes de longueurs d'onde mises en jeu dans le processus SFG : infrarouge, visible, fréquence-somme. Si on s'intéresse à l'évolution de ces facteurs en fonction de la longueur d'onde visible pour les métaux, on peut déjà se dire que la longueur d'onde infrarouge n'aura pas de grande influence sur l'angle SFG qui sera constant dans la gamme spectrale étudiée. On a déjà expliqué dans la partie théorique que la quantité de mouvement du faisceau visible était prépondérante dans les calculs de conservation

d'énergie et de quantité de mouvement de ce processus à trois photons. Il nous faut donc calculer l'activité Fresnel suivante pour les interfaces Air/Ag, Air/Au et Air/Pt :

$$A_{\text{Fresnel}} = \left| F_{\omega_{\text{SFG}}} \right|^2 \left| F_{\omega_{\text{vis}}} \right|^2 \left| F_{\omega_{\text{r}}} \right|^2, \quad (9.11)$$

et la comparer à l'intensité SFG du fond non résonnant de l'équation (9.10) par exemple. Le calcul de A_{Fresnel} a été effectué numériquement grâce à la collaboration du Dr. Y. Caudano et les résultats sont présentés ci-après pour chaque métal, à savoir respectivement l'argent, l'or, le platine aux **figures 9.17, 9.18 et 9.19**. Il est à noter que le calcul de l'intensité du fond non résonnant de chaque métal est effectué à partir des paramètres d'amplitude et de phase obtenus lors des simulations effectuées sur les différentes interfaces DDT/métal (**figures 9.16A,B,C**). Les résultats et la discussion qui suivent sont également valables pour les interfaces BP3/métal étudiées auparavant car les conséquences physiques observées sur les spectres SFG sont identiques et ne dépendent que des propriétés électroniques de chaque substrat. Voyons tout d'abord ce qui se passe avec le substrat d'argent à la **figure 9.17**.

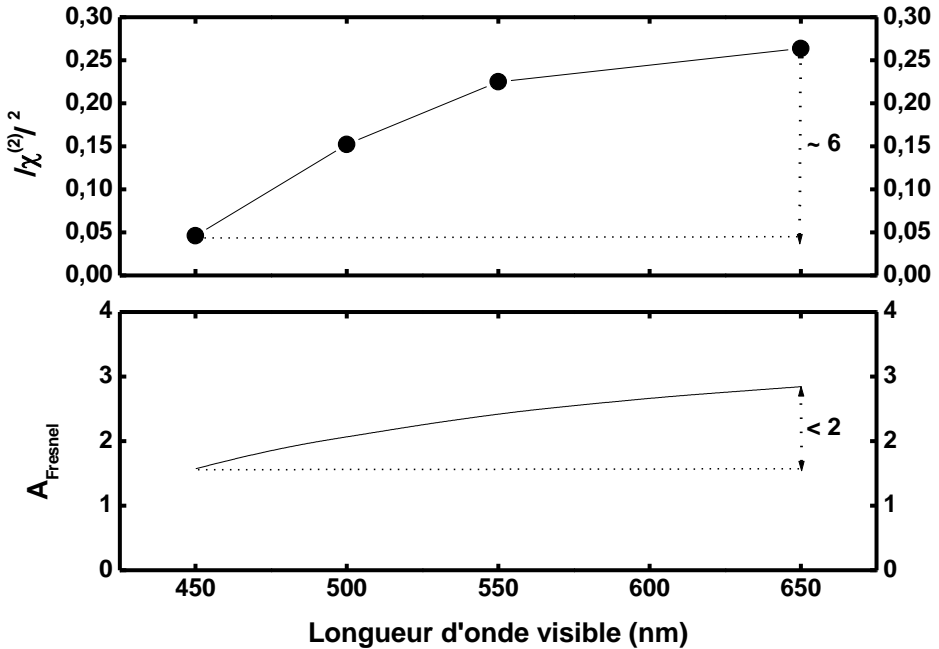


Figure 9.17 : Comparaison de l'évolution des propriétés non linéaires du substrat d'Ag(111) par rapport à son activité Fresnel.

On voit bien sur la **figure 9.17** que l'intensité SFG et l'activité Fresnel du substrat augmentent avec la longueur d'onde visible. Toutefois, nous noterons que les propriétés d'origine physique non linéaire ($|\chi_{nr}^{(2)}|^2$) augmentent trois à quatre fois plus vite que les propriétés physiques liées à des phénomènes linéaires (A_{Fresnel}) dans le même domaine étudié. C'est pourquoi nous avons directement supposé que des effets liés aux propriétés électroniques du substrat entraînent en jeu dans l'évolution des spectres SFG adsorbés sur les métaux, en corrélation directe avec les courbes des densités d'états électroniques, de réflectance, et ce déjà dans le cas du BP3. Ces effets sont présents de manière remarquable lorsqu'on compare les activités SFG et Fresnel des substrats d'or comme on peut le constater à la **figure 9.18** ci-après.

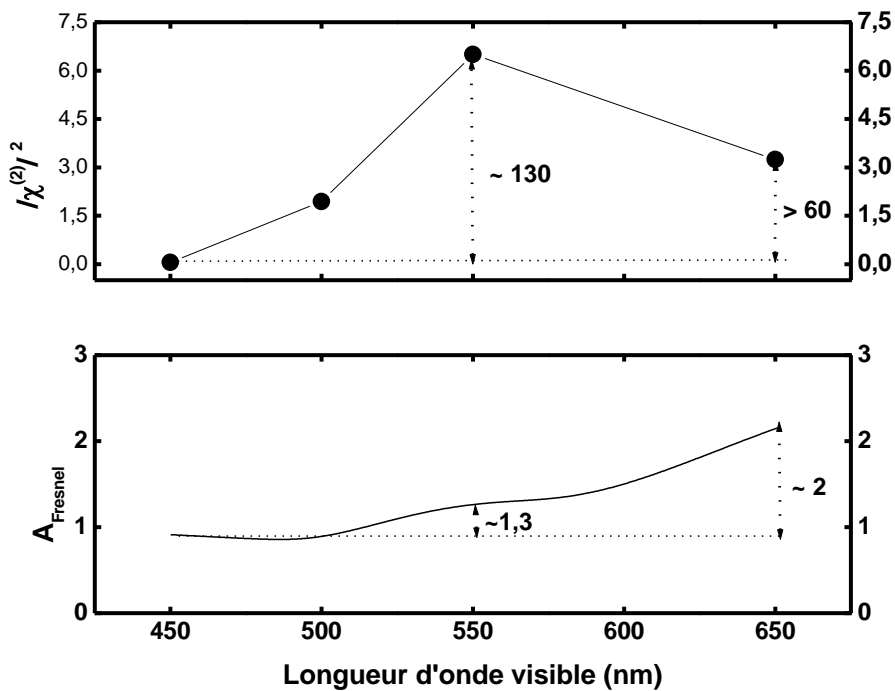


Figure 9.18 : Comparaison de l'évolution de l'intensité des propriétés non linéaires du substrat d'Au(111) par rapport à son activité Fresnel.

L'évolution de l'activité SFG est drastiquement différente de celle de l'activité Fresnel. En effet, on constate qu'il existe un facteur soixante entre les deux valeurs extrêmes de la gamme de longueur d'onde visible dans l'évolution du signal non linéaire de l'or alors que l'activité Fresnel change d'un facteur deux à peine. De plus, cette dernière évolue de façon monotone tandis que le signal SFG présente un maximum à la longueur d'onde visible de 550 nm, c'est-à-dire là où la DOS est maximale pour la longueur d'onde SFG associée de 480 nm. Ce comportement est expliqué en long et en large dans les pages précédentes par l'exaltation de la transition interbande $s-d$ de l'or. On notera que le rapport d'intensité SFG est de ~ 130 entre 450 et 550 nm alors qu'il est de $\sim 1,3$ pour l'activité Fresnel. En ce qui concerne le substrat de platine, l'évolution comparative de ces deux paramètres est donnée ci-dessous à la **figure 9.19**.

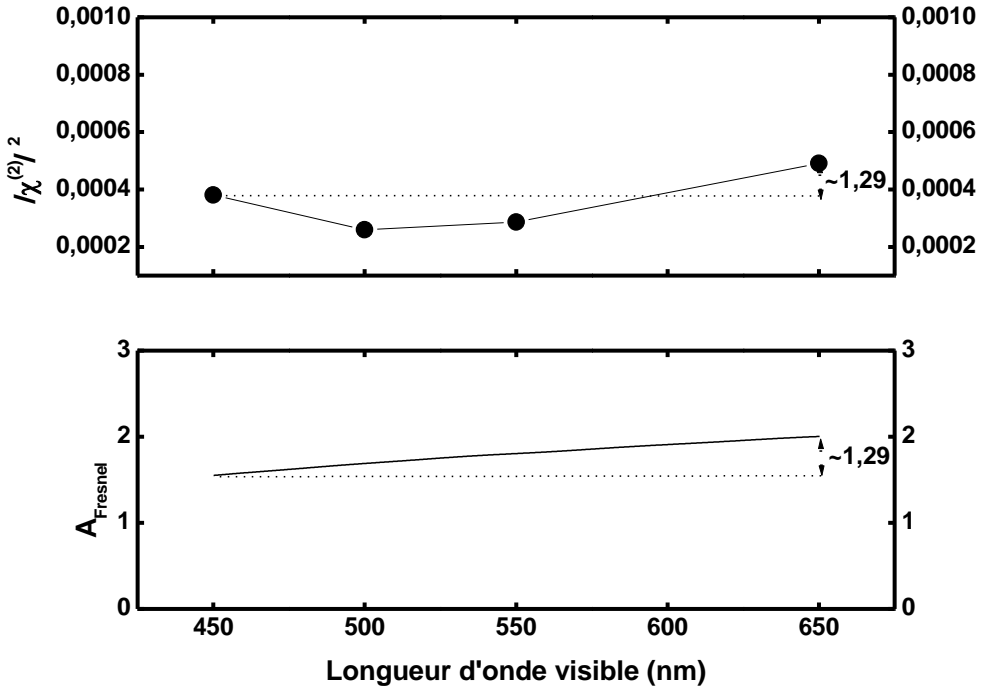


Figure 9.19 : Comparaison de l'évolution de l'intensité des propriétés non linéaires du substrat du Pt(111) par rapport à son activité Fresnel.

Dans le cas du platine, on observe donc très bien que les évolutions des rapports d'intensité sont analogues pour le signal SFG du substrat et l'activité Fresnel. Ceci s'explique très bien par le fait que l'intensité SFG est remarquablement corrélée à la DOS des métaux. Pour le platine, dans la gamme énergétique étudiée, la DOS est extrêmement faible et cela se reflète sur l'intensité non linéaire quasiment nulle du signal de platine dans les spectres SFG. Cela explique notamment l'absence de phénomène d'interférence contrairement au substrat d'argent où la densité d'états électroniques bien que faible n'est pas nulle.

9.2.5 Réflexions supplémentaires sur le déphasage

Les phénomènes d'interférence jouent un rôle important dans la forme des spectres SFG détectés. Ceux-ci dépendent tant des propriétés électroniques du substrat que de l'adsorbat. Nous avons pu constater que les propriétés électroniques des métaux jouaient un rôle important dans ce processus en comparant différents substrats pour des molécules identiques grâce aux mesures SFG deux couleurs. Nous nous rendons compte que le paramètre de déphasage joue donc un rôle fondamental dans la caractérisation des spectres SFG. En effet, contrairement aux autres spectroscopies infrarouge et Raman classiques, la SFG est un processus cohérent de génération de photons, c'est pourquoi on peut caractériser les forces d'oscillateurs des vibrations par une amplitude et, surtout, une phase. Une observation que l'on peut mettre en avant vient de la comparaison des spectres SFG classiques du DDT à 532-550 nm (chapitre 8) avec ceux du DDT à 532-550 nm pris en SFG deux couleurs. On voit que dans nos mesures classiques les vibrations méthyles ont la forme de 'creux' ou 'vallées' (interférence destructive) tandis que dans nos mesures deux couleurs les vibrations méthyles ont la forme de 'pics'. Or, les interfaces sont identiques. D'où peut venir une telle différence de comportement ? Son origine physique provient tout simplement de la configuration expérimentale SFG mise en place. Pour rappel, les mesures en SFG classique sont effectuées en co-propagation, celles en DRSFG en contre-propagation. Concrètement cela signifie qu'une composante du champ électrique incident change de signe : dans notre géométrie, il s'agit de la composante en "x" parallèle à la surface. La conséquence observée est qu'un phénomène d'inversion de phase va apparaître pour la caractérisation de l'intensité SFG de l'interface. D'où provient son origine physique ? Des molécules comme le DDT sont orientées de façon préférentielle perpendiculairement à la surface, ce qui signifie que la composante en "z" du moment dipolaire des modes de vibration CH_3 n'est pas affectée par ce changement comme on peut le voir sur la **figure 9.20**. Cela implique que les facteurs de Fresnel associés aux susceptibilités non linéaires dominantes de la molécules (χ_{zzz} et χ_{xxz}) gardent le même signe dans les deux configurations géométriques expérimentales [80]. Ce n'est plus le cas pour les facteurs de Fresnel associés aux susceptibilités non linéaires dominantes du substrat d'or (χ_{xxz} et χ_{xxx}) dont le signe est inversé. Ceci explique pourquoi on observe une différence importante entre la géométrie co-

propagative et contre-propagative dans les spectres SFG des molécules adsorbées sur l'or.

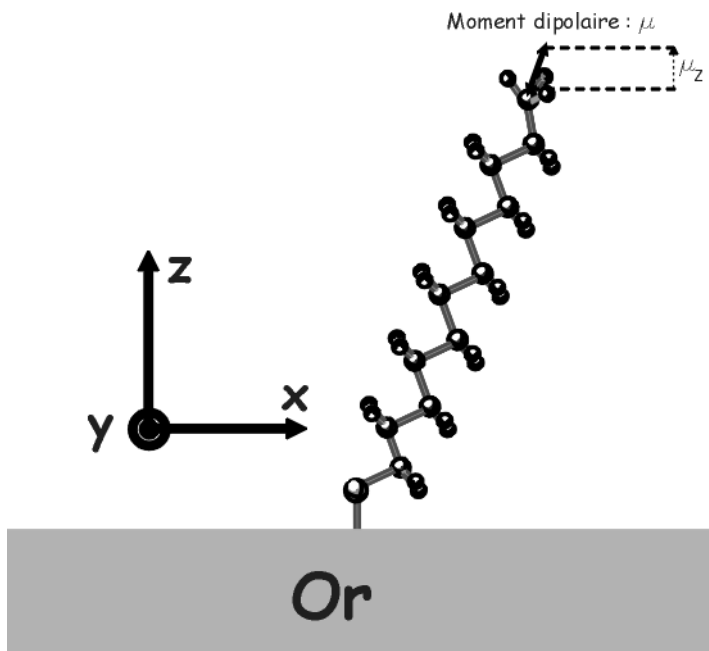


Figure 9.20 : Représentation des conventions géométriques utilisées pour le calcul des différentes composantes des susceptibilités non linéaires. On voit que la composante en Z du moment dipolaire de la molécule ne peut pas être affectée par le passage de la géométrie co-propagative à contre-propagative. Ce n'est pas le cas des composantes des facteurs de Fresnel en X du substrat d'or sensible à la géométrie des faisceaux incidents.

9.2.6 Conclusion

Nous avons donc mesuré les spectres SFG de monocouches autoassemblées de dodécane-thiol adsorbées sur un métal de transition (Pt) et deux métaux nobles (Ag et Au) pour différentes longueurs d'onde visibles entre 450 et 650 nm. Nous avons montré que la contribution SFG du métal était directement corrélée à la densité d'états métallique et à la structure de

bandes. Pour Pt et Ag, les électrons sont optiquement excités des bandes *s* à *d* et *s* à *s* respectivement et la susceptibilité du second ordre du métal montre une légère variation avec la longueur d'onde SFG dans la gamme spectrale investiguée, surtout pour l'argent. C'est un comportement différent de ce que l'on observe sur l'or, où apparaissent d'importantes modifications du paramètre de déphasage en plus d'une amplification du signal SFG du métal quand la longueur d'onde à la fréquence-somme est proche de 480 nm. Cette dernière valeur correspond au maximum de la densité d'états de la bande *d* de l'or par rapport au niveau de Fermi. Ces résultats expérimentaux et les simulations théoriques effectuées sont en parfaite corrélation avec ceux obtenus dans des conditions similaires sur les molécules de Biphényl.

Ceci clôt ce long chapitre de mesures SFG deux couleurs où l'on a montré l'influence des propriétés électroniques des métaux sur l'activité non linéaire des interfaces organo-métalliques. Nous allons maintenant nous consacrer dans la section suivante à montrer que l'influence des propriétés électroniques des molécules joue également un rôle prépondérant dans l'évolution des spectres DRSFG. En effet, nous allons faire apparaître un nouveau paramètre physique lié à l'activité non linéaire propre aux molécules adsorbées. Ceci sera mis en évidence expérimentalement par nos toutes premières mesures SFG deux couleurs originales destinées à sonder l'activité électronique moléculaire de façon isolée.

9.3 Molécules de porphyrine autoassemblées

Nous avons jusqu'ici présenté des mesures expérimentales SFG deux couleurs pour lesquelles nous avons suggéré via des calculs théoriques que l'effet de la longueur d'onde visible sur la forme des signaux non linéaires trouvait son origine physique dans les propriétés du substrat métallique. Dans les pages qui suivent, nous allons nous intéresser à mettre en évidence les propriétés électroniques de monocouches autoassemblées adsorbées sur des substrats de telle sorte que les modifications éventuelles observées en fonction de la longueur d'onde visible soient corrélées aux molécules présentes à l'interface elles-mêmes. Le but de cette section est donc de montrer que l'on peut également caractériser directement les adsorbats minces via leurs propriétés électroniques et vibrationnelles couplées ou non.

9.3.1 Introduction

La spectroscopie SFG deux couleurs semble particulièrement bien adaptée à l'étude de certaines transitions électroniques se produisant à l'interface métal/molécule comme nous venons de le voir. Toutefois, ne mettre en évidence que les propriétés électroniques d'une monocouche adsorbée nécessite une condition expérimentale importante découlant des mesures précédentes. Il faut utiliser un substrat qui ne présente pas de modifications de son activité non linéaire dans les gammes spectrales infrarouge et visible étudiées et sur lequel les molécules puissent s'autoassembler. Un substrat idéal présentant ces caractéristiques déduites des résultats précédents est certainement le platine. Son activité SFG est quasiment nulle par rapport à celle de l'argent et plus encore par rapport à celle de l'or pour des raisons physiques démontrées précédemment. Il faut également une molécule qui présente des propriétés électroniques bien spécifiques à mettre en évidence. Il existe de nombreuses molécules présentant de telles propriétés optiques mais celles-ci sont majoritairement confinées à la gamme de longueur d'onde ultraviolette. Toutefois, certaines molécules modifiées ou non peuvent présenter des propriétés optiques dans la gamme visible accessible à notre configuration expérimentale. C'est notamment le cas de la porphyrine. La porphyrine (qui veut dire "pourpre" en grec) est très colorée et sensible à la lumière : il s'agit d'un bon candidat pour mettre en évidence des phénomènes de transitions électroniques

intramoléculaires via un laser visible accordable. Il existe évidemment un nombre important de types de porphyrine selon la longueur de la chaîne alcane que l'on lui adjoint ou la nature des groupements terminaux que l'on y greffe. Certaines propriétés électroniques et les mécanismes d'autoassemblage de cette dernière ont été étudiés en SHG, en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [95-96], par XPS [97], STM [98]. Ses propriétés photoélectrochimiques sur des électrodes en or en fonction de la longueur de chaîne ont également été caractérisées par spectroscopie d'absorption UV-visible [99-100]. Dans ces références, caractériser simultanément les propriétés infrarouges et électroniques nécessite l'utilisation de plusieurs types de spectroscopies optiques et électroniques en plus de l'utilisation de l'électrochimie. Dans le travail ci-après, la SFG deux couleurs permet de s'affranchir de ces nombreux paramètres expérimentaux grâce à l'utilisation des deux faisceaux laser accordables simultanément. Le but de ces mesures, en référence aux quatre types possibles de SFG décrits dans la partie théorique de la thèse, est d'illustrer un phénomène non linéaire à trois photons où les propriétés physiques de la molécule changent drastiquement avec la longueur d'onde visible, ce que nous n'avons pas constaté pour les monocouches de biphenyl et les chaînes alcanes. Notre objectif est donc d'aller une étape plus loin dans la caractérisation des couplages vibroniques ou électron-phonon apparaissant aux interfaces. A ce niveau, nous allons mettre en évidence une transition électronique spécifique appelée la "bande Soret", grâce à des mesures SFG deux couleurs effectuées sur une monocouche de porphyrine adsorbée sur du platine orienté (111).

9.3.2 Expérimental

Une fois de plus, nous utilisons pour effectuer nos mesures SFG la géométrie contre-propagative entièrement décrite précédemment. Les faisceaux sont tous polarisés *P*. La gamme spectrale infrarouge s'étend de 3 à 3,6 μm , la gamme spectrale visible sondée s'étend de 450 à 650 nm. Le substrat utilisé est un monocristal de Pt(111) poli mécaniquement jusqu'à la qualité miroir, recuit à la flamme pendant 10 minutes. Sa surface est alors directement protégée de la contamination au moyen d'une goutte d'eau ultrapure (résistivité > 18 M Ω .cm) juste avant de procéder à son immersion dans la solution organique appropriée. La molécule utilisée est donc un dérivé alcane thiol de la porphyrine à la formule chimique répondant au

doux nom de 5-[p-(6-mercaptohexoxy)-phényl]-10,15,20-triphénylporphine, auquel nous donnerons comme acronyme les lettres TPD. Un schéma représentant cette molécule est donné à la **figure 9.21**. Les monocouches autoassemblées de porphyrine sont préparées par immersion dans une solution 1 mM de porphyrine dans du solvant de dichlorométhane où l'échantillon trempe pendant une douzaine d'heures dans le noir. Une fois l'échantillon sorti de sa solution, il est successivement rincé au dichlorométhane, à l'éthanol, à l'eau ultrapure et finalement séché sous un flux d'argon. Cette porphyrine étant photosensible, nous avons effectué des mesures préliminaires afin de trouver les bonnes conditions de puissance laser et de focalisation des faisceaux qui, tout en n'endommageant pas l'échantillon, fournissent suffisamment de photons SFG à détecter. Il est à noter que nous avons gardé les mêmes conditions de focalisation pour chaque spectre SFG mesuré.

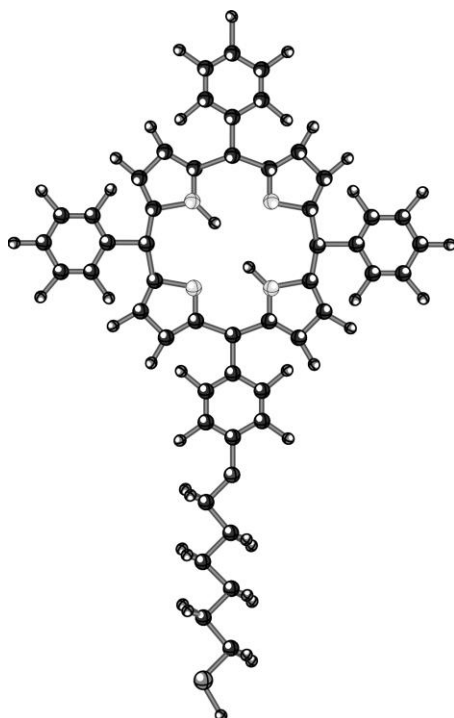


Figure 9.21 : Schéma de la molécule de 5-[p-(6-mercaptohexoxy)-phényl]-10,15,20-triphénylporphine (TPD).

9.3.3 Résultats et discussion

Les spectres SFG de la porphyrine adsorbée sur le platine sont représentés à la **figure 9.22** pour dix couleurs (ou longueurs d'onde) visibles différentes. Avant d'aller plus loin dans la discussion des données expérimentales, il est nécessaire de rappeler la définition de l'intensité SFG :

$$I(\omega_{\text{SFG}}) = \frac{\omega_{\text{SFG}}^2}{c^2} |F|^2 |\chi_s^{(2)}|^2 I(\omega_{\text{Ir}}) I(\omega_{\text{vis}}), \quad (9.12)$$

où F est le facteur complexe décrivant toute l'activité Fresnel du système comme déjà expliqué dans les exemples précédents. " c " est la vitesse de la lumière dans le vide et les autres paramètres sont bien connus du lecteur à ce stade de la thèse. Comme d'habitude, nous normalisons les spectres SFG par rapport aux intensités infrarouge et visible. Les facteurs de Fresnel ne dépendant que de considérations géométriques liées au dispositif SFG et des constantes diélectriques ont été négligés dans le cas des métaux nobles pour les mesures précédentes. Ils sont a fortiori sans influence dans le cas du platine dont le signal SFG est quasi nul dans la gamme énergétique parcourue.

La différence majeure introduite à ce stade d'interprétation des données est que chaque spectre SFG est normalisé par ω_{SFG}^2 . Ce facteur joue un rôle prépondérant dans l'interprétation correcte de nos données comme nous le verrons par après. Ceci nous permet de relier directement les spectres SFG deux couleurs de la **figure 9.22** aux propriétés physiques de l'interface décrites dans la norme au carré de la susceptibilité non linéaire du second ordre :

$$|\chi_s^{(2)}|^2 \approx \frac{I(\omega_{\text{SFG}})}{\omega_{\text{SFG}}^2}. \quad (9.13)$$

Pour un tel système molécule/métal, la susceptibilité est toujours décomposée de la même façon :

$$\chi_s^{(2)} = \chi_{\text{Pt}}^{(2)} + \chi_{\text{mol}}^{(2)}, \quad (9.14)$$

pour les contributions SFG du platine et des molécules. Dans ce cas, comme nous l'avons dit et démontré auparavant, il n'y a pas de contribution significative SFG non résonnante provenant du métal. En d'autres mots, $\chi_{\text{Pt}}^{(2)}$ n'évolue pas avec la longueur d'onde du faisceau visible incident. Nous sommes évidemment hors de la gamme spectrale énergétique des transitions interbandes du platine comme nous l'avons montré dans les mesures sur le dodécane-thiol. C'est la raison pour laquelle les phénomènes d'interférence entre métal et molécule doivent être constructifs, d'où l'observation des résonances vibrationnelles de la porphyrine sous forme de 'pics'.

Intéressons-nous aux différents spectres SFG de l'interface TPD/Pt(111) de la **figure 9.22**. Nous observons trois résonances principales [101]. Le mode de vibration prédominant est situé à 3060 cm^{-1} . Il est attribué au mode d'élongation symétrique des CH des groupements pyrroles (cycles à 4 carbones et 1 azote) formant la cage spécifique de la porphyrine. L'élargissement en fréquence observé de ce pic des CH s'explique par la présence d'un autre mode de vibration CH. Il s'agit du mode d'élongation symétrique des CH des groupements phényl terminaux à 3030 cm^{-1} (cycles à 6 carbones). Les deux modes apparaissant à 2865 cm^{-1} et 2925 cm^{-1} sont attribués aux modes d'élongation symétrique et asymétrique des groupements méthylènes (CH_2) de la chaîne alcane située sous le groupement porphyrine. Le changement le plus spectaculaire est observé dans l'évolution du fond non résonnant du signal SFG en fonction de la longueur d'onde visible. Traçons l'évolution du signal SFG en fonction de la fréquence SFG (ω_{SFG}) dans un domaine où il n'existe pas d'activité infrarouge de la molécule, c'est-à-dire pour une fréquence infrarouge correspondant à 2800 cm^{-1} , par exemple. Sur la **figure 9.23(B)**, on voit donc que le signal SFG est grandement amplifié pour une longueur d'onde SFG située autour de 435 nm ($\sim 500 \text{ nm}$ de longueur d'onde visible). Si on applique le même traitement numérique aux résultats de l'interface DDT/Pt(111) étudiée auparavant, on obtient la courbe de la **figure 9.23 (A)**. On ne voit dans ce cas-ci aucune évolution significative du signal SFG, ni aucun maximum d'intensité pour une longueur d'onde visible déterminée. Ceci est dû au fait qu'il n'existe pas d'activité électronique pour le DDT dans la gamme spectrale sondée. En effet, il semble difficile d'induire des transferts de charge électronique dans une molécule de ce type où les

liaisons atomiques des différents groupements méthyl et méthylène sont saturées. C'est pourquoi nous déduisons que, pour l'interface DDT/Pt(111), en regard de l'équation (9.14), le signal SFG non résonnant provient de la faible activité non linéaire du platine et que, deuxièmement, l'évolution de la susceptibilité non linéaire du second ordre $\chi_{\text{mol}}^{(2)}$ ne dépend que de la longueur d'onde infrarouge. Nous n'avons en effet observé à la **figure 9.14** que des caractéristiques vibrationnelles qui n'évoluent pas en fonction de la longueur d'onde visible.

TPD/Pt(111)	CH (Pyrrole)	CH (Phényl)	CH ₂ -SS	CH ₂ -AS
Fréquence (cm ⁻¹)	3060	3030	2865	2925

Tableau V : Fréquence des différents modes de vibration présents dans le TPD

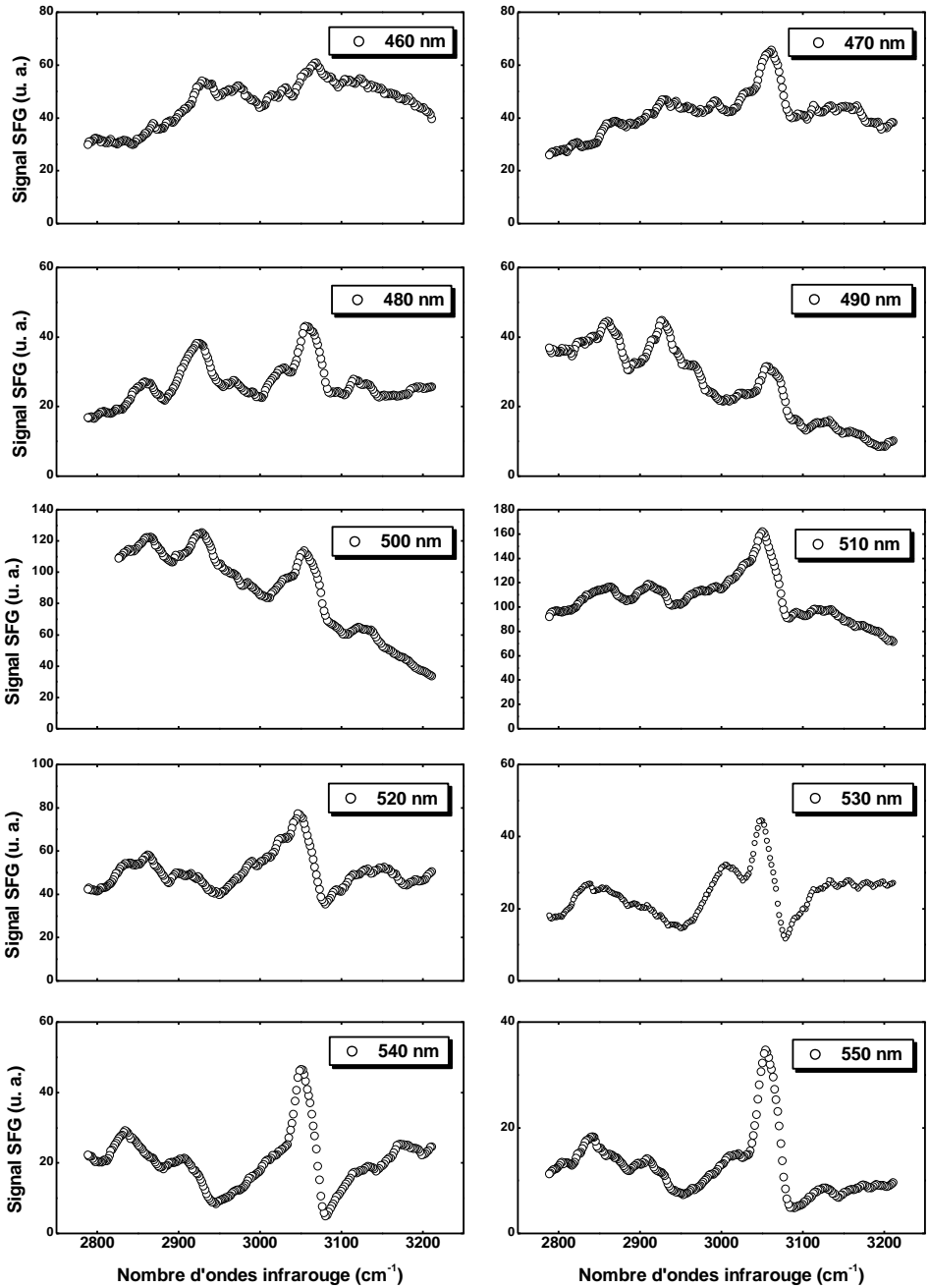


Figure 9.22 : Spectres SFG de l'interface TPD/Pt(111) pour différentes longueurs d'ondes visibles, normalisés par $(\omega_{\text{SFG}})^2$.

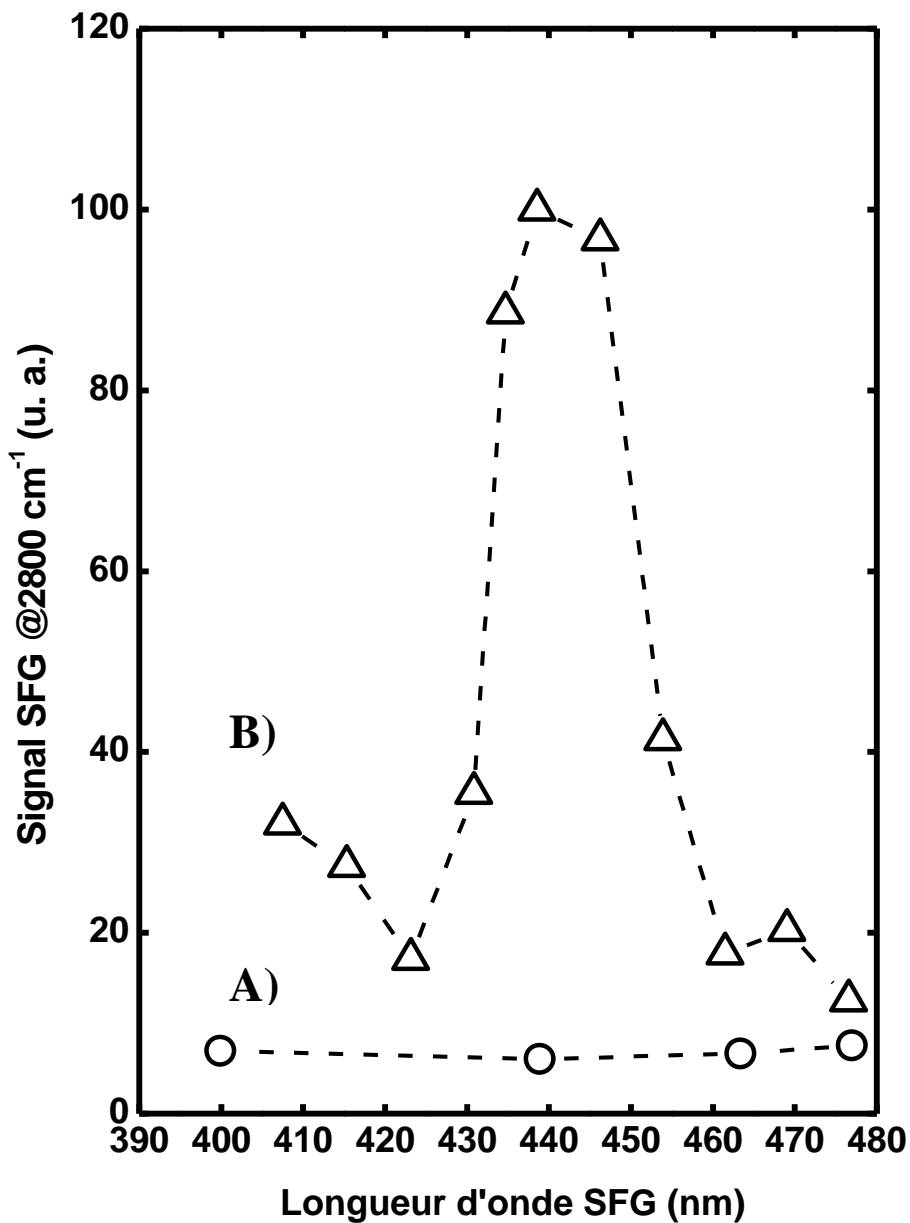


Figure 9.23 : Comparaison des intensités SFG normalisées par $(\omega_{\text{SFG}})^2$. (A) : DDT/Pt(111) ; (B) : TPD/Pt(111). Courbes tracées en fonction de la longueur d'onde SFG.

Ces grandes différences de comportement entre les interfaces DDT/Pt(111) et TPD/Pt(111) ne peuvent donc s'expliquer que par la différence de monocouche organique et non par les propriétés électroniques du platine. C'est une situation radicalement opposée à ce qui se passait lorsqu'on gardait la même monocouche adsorbée sur des métaux aux propriétés électroniques différentes, dans la même gamme énergétique. Ce phénomène spécifique peut être relié à une transition électronique bien connue observée en spectroscopie U.V.-Visible sur des SAMs de porphyrine. Il existe en fait une bande appelée la '**bande Soret ou B'**' [97,101-102] reportée pour de telles interfaces. La nature physique de cette bande provient d'une **transition spécifique π - π^*** [97]. Brièvement, elle consiste en une intense transition électronique $S_0 \rightarrow S_2$ comme on peut le voir sur la **figure 9.24**. Elle provient de deux orbitales π (a_{1u} et a_{2u}) et d'une paire dégénérée d'orbitales π^* (e_{gx} et e_{gy}). Comme a_{1u} et a_{2u} , les deux plus hautes orbitales occupées, ont presque la même énergie, nous pouvons considérer les deux transitions énergétiques presque coïncidentes $a_{1u} \rightarrow e_{gx}$ et $a_{2u} \rightarrow e_{gx}$ pour expliquer le processus. Pratiquement, ces deux transitions se mélangent, ce qui résulte en deux bandes bien séparées en énergie et d'intensité différente. Celle de plus faible intensité à grande longueur d'onde est appelée la bande Q ($S_0 \rightarrow S_1$) tandis que celle de plus forte intensité à petite longueur d'onde est appelée la bande Soret ou B ($S_0 \rightarrow S_2$). En plus, comme cela a été démontré pour les films de type Langmuir-Blodgett (LB), la bande Soret, située à 418 nm en solution, se sépare en deux bandes à cause d'un phénomène d'interaction excitonique [103]. L'une est décalée vers le rouge à ~ 430 nm, l'autre, proche voisine, est décalée vers le bleu à ~ 402 nm. La position exacte de la bande Soret dépend de la nature du groupement porphyrine [98] et de l'ordre des SAMs sur le substrat comme le montrent différents auteurs [95,99].

Revenons à l'expression de $\chi_{\text{mol}}^{(2)}$ dans l'équation (9.14). Pour le TPD, ce paramètre dépend à la fois de la longueur d'onde infrarouge et visible contrairement au DDT qui ne dépend que de l'infrarouge. Nous allons donc séparer $\chi_{\text{mol}}^{(2)}$ en deux contributions :

$$\chi_{\text{mol}}^{(2)} = \chi_e^{(2)} + \chi_r^{(2)}, \quad (9.15)$$

où $\chi_e^{(2)}$, nouvelle grandeur physique définie sondée par la longueur d'onde SFG en fonction de l'évolution de la longueur d'onde visible incidente, et $\chi_r^{(2)}$ sont respectivement les susceptibilités non linéaires du second ordre électronique et vibrationnelle (résonnante infrarouge).

Orbitales moléculaires

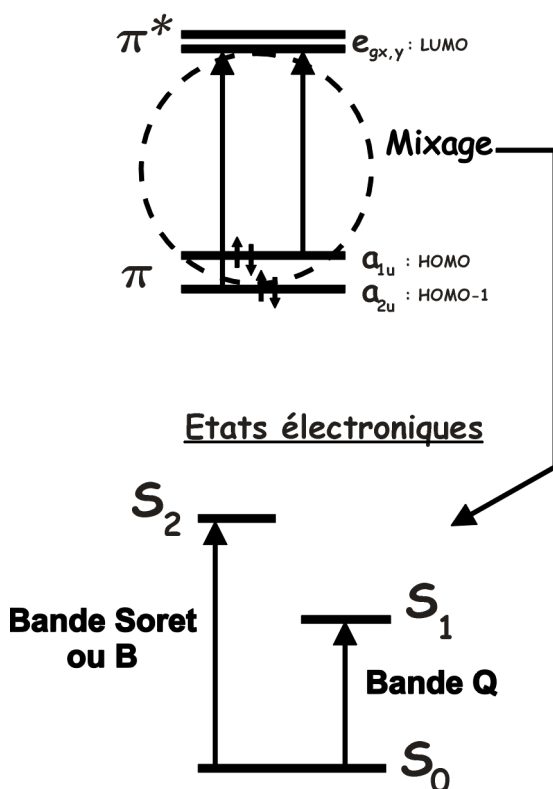


Figure 9.24 : Schéma représentant la transition électronique spécifique des molécules de porphyrine simple.

Une telle séparation entre les susceptibilités non linéaires dans la molécule elle-même est envisagée et détaillée dans un travail théorique assez récent [104] qui développe une théorie moléculaire de la spectroscopie SFG deux couleurs. Une fois encore, il est important d'insister sur le fait que les changements de formes des spectres SFG présentés ici sont dus aux

propriétés moléculaires électroniques de l'adsorbat et à rien d'autre. Cependant, on se rend bien compte en comparant les équations (9.15) et (4.2) que ce comportement peut être mis en parallèle avec ce qui passe dans les mesures SFG deux couleurs des interfaces organo-métalliques précédentes quand les propriétés électroniques des métaux changent (l'or par exemple) [105-106]. En effet, pour le même adsorbat, on a vu que la nature du substrat modulait l'intensité SFG, en fonction de la position d'une transition interbande spécifique. L'aspect commun entre ces résultats et le travail présent sur la porphyrine est que la longueur d'onde SFG peut être directement reliée à l'énergie de transition électronique du métal dans le premier cas et de la molécule dans le second. Il est intéressant de rappeler à ce stade de l'interprétation que ce processus ne peut en aucun cas être relié à un phénomène de fluorescence de la molécule. En effet, l'énergie du faisceau SFG généré est toujours *supérieure* à l'énergie du faisceau visible exciteur incident.

Ce cas de figure semble correspondre à celui de la SFG où apparaît le fameux concept de *fond non résonnant moléculaire*. Par ce nouveau concept, nous sous-entendons que les variations de l'amplitude SFG des signaux proviennent des propriétés électroniques sondées dans la gamme spectrale visible de la molécule comme l'illustre le schéma de principe de la **figure 4.5B**. En d'autres termes, on fait varier l'énergie du faisceau visible incident (et par conséquent le faisceau SFG qui est dans une gamme d'énergie analogue) pour sonder les niveaux électroniques de la molécule. Pour rappel, les variations d'énergie du faisceau incident infrarouge ne permettent de sonder que les niveaux d'énergie vibrationnels d'un même état électronique, ce qui est le principe de la SFG classique de la **figure 4.5A**. Ceci nous permet de présenter les résultats sous une forme encore plus intéressante et susceptible de mettre en évidence plus d'information physique comme nous allons le voir. La possibilité de modifier la longueur d'onde visible nous offre la possibilité d'avoir des représentations en trois dimensions, c'est-à-dire où l'on peut dessiner l'évolution de l'intensité SFG en fonction de la longueur d'onde infrarouge *et* de la longueur d'onde visible. Ceci est réalisé à la **figure 9.25** ci-après.

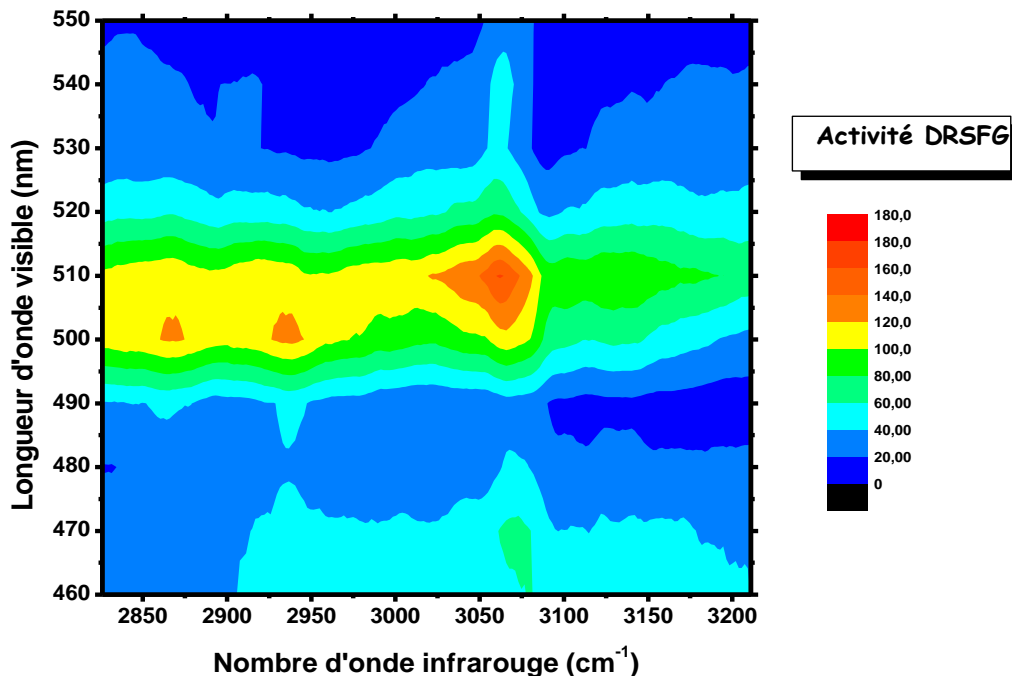


Figure 9.25 : Représentation tridimensionnelle de l'évolution de $|\chi_{\text{mol}}^2|^2$ (intensité SFG normalisée par $(\omega_{\text{SFG}})^2$), en fonction des paramètres des faisceaux infrarouge et visible excitateurs.

La première information majeure est évidemment la présence des trois modes de vibration principaux que l'on distingue très bien dans la gamme des couleurs orange et rouge, ces dernières décrivant l'activité DRSFG la plus intense : élongation des CH des pyrroles à 3060 cm^{-1} , élongation symétrique des CH_2 à 2865 cm^{-1} , élongation asymétrique des CH_2 à 2925 cm^{-1} . On notera que si les vibrations méthylènes sont bien marquées et délimitées, les vibrations des CH ont une dispersion fréquentielle plus importante en fonction de la longueur d'onde infrarouge, c'est-à-dire qu'elle s'étend vers 3030 cm^{-1} . Ceci s'explique par la présence

d'un quatrième mode de vibration attribué à l'élongation des CH des groupements phényles.

La deuxième information majeure se situe au niveau de l'évolution de l'activité DRSFG en fonction de la longueur d'onde visible. On observe que le signal DRSFG augmente de façon importante et atteint un maximum centré autour de 510 nm. Cette augmentation n'est cependant pas confinée à quelques longueurs d'onde infrarouges mais elle se produit sur tout l'intervalle spectral sondé, ce qui permet de voir différentes bandes de couleur bien délimitées et significatives de l'évolution des propriétés électroniques de la molécule dans la gamme énergétique du visible. Ceci est évidemment corrélé avec l'interprétation donnée dans le texte des pages précédentes sur la présence de la transition électronique associée à la bande Soret ou B et expliquée aussi dans les **figures 9.23** et **9.24**.

La troisième information majeure vient du fait que l'activité électronique, maximum autour de 510 nm, est quasi-nulle vers les grandes longueurs d'onde (basses énergies) mais réaugmente de façon non négligeable vers les petites longueurs d'onde (hautes énergies) autour de 465 nm, ce qui correspond à une longueur d'onde SFG située autour de 405 nm. Comme déjà expliqué avant, il s'agit de la contribution décalée vers le bleu de la séparation de la bande Soret qui apparaît dans les films de monocouches autoassemblées de porphyrine. On voit donc bien la séparation de cette bande électronique spécifique à la porphyrine et sondée par la spectroscopie DRSFG.

La quatrième information majeure que peut mettre en évidence un tel schéma de représentation en fonction de la longueur d'onde visible et infrarouge est de l'ordre des phénomènes de couplages entre activité infrarouge et électronique. Une observation capitale est faite dans cette **figure 9.25** et permet d'expliquer l'évolution spectaculaire des spectres SFG de la **figure 9.22** dans la région infrarouge des modes de vibration des méthylènes (CH_2). Si on considère les graphes à 490 nm et 500 nm de longueur d'onde visible, on voit que l'activité SFG des CH_2 est très importante par rapport à celle des CH, en comparaison aux autres longueurs d'ondes visibles où le pic des CH domine. Considérant la **figure 9.25** de façon plus précise, on voit que le maximum d'intensité des vibrations des

modes CH₂ n'est pas atteint pour la même longueur d'onde visible que celle des modes de vibrations CH. Il existe un décalage de 10 nm vers une longueur d'onde visible inférieure (autrement dit, vers une énergie supérieure) située vers 500 nm. Ceci s'explique de la façon suivante. Si on considère la longueur d'onde infrarouge de chaque vibration et la longueur visible où apparaît le maximum d'intensité DRSFG, on constate que la fréquence-somme calculée correspond toujours à la même valeur située à environ ~ 440 nm, c'est-à-dire là où se trouve le maximum de la bande Soret pour nos films de porphyrine adsorbée sur le platine. Il semble donc que les propriétés électroniques de la molécule induisent ce décalage en longueur d'onde visible incidente pour que le maximum de l'intensité DRSFG soit en accord avec la position du maximum de la bande Soret. On peut toutefois supposer en regardant ce schéma de la **figure 9.25** qu'il n'existe pas a priori de couplage vibronique particulier pour ce système vu que l'intensité des signaux augmente sur toute la gamme infrarouge (même hors résonance) et pas uniquement autour d'une zone fréquentielle infrarouge définie. L'éventualité d'un couplage vibronique nécessite toutefois des calculs supplémentaires sur les moments de transition dipolaire et polarisabilités Raman via les méthodes *ab initio* de chimie théorique quantique.

9.3.4 Conclusions

Ce nouveau type de représentation regroupe donc toute l'information vibrationnelle et électronique de l'interface étudiée et apporte un nouveau regard tridimensionnel sur ses propriétés physico-chimiques. L'étude du système TPD/Pt(111) entre parfaitement dans le cadre de la SFG deux couleurs représentée à la **figure 4.5B**. En effet, ce sont les propriétés électroniques de la molécule qui changent en fonction de la longueur d'onde visible qui s'approche où s'éloigne d'un niveau électronique réel susceptible de provoquer une transition électronique particulière. Dans ce cas-ci, cette dernière ne semble pas couplée directement aux modes de vibrations des groupements CH ou CH₂ car tout le signal DRSFG augmente avec la longueur d'onde visible quelle que soit la longueur d'onde infrarouge. Il semble toutefois acquis que le maximum d'intensité pour les vibrations ne soit pas atteint exactement pour la même valeur de longueur d'onde visible incidente à cause de leur différence en longueur d'onde infrarouge. En effet, ce phénomène s'explique par le fait que pour chaque vibration, lorsque son intensité est la plus élevée, **la longueur d'onde SFG** doit correspondre

exactement à la transition électronique sondée. Cette dernière constatation cruciale a déjà été observée dans le cas des métaux mais pour des causes physiques propres à ces derniers, à savoir les transitions électroniques interbandes.

9.4 Buckminsterfullerènes ou C₆₀

9.4.1 Introduction

A ce stade de la thèse, nous avons montré que la spectroscopie SFG doublement résonnante (DRSFG) ou deux couleurs, en plus de son caractère vibrationnel intrinsèque, pouvait mettre en évidence différents types de propriétés électroniques des matériaux, soit celles des métaux (transitions interbandes de type *s-d*), soit celles des molécules (transitions π - π^*). Grâce à ces résultats, nous avons déterminé qu'il était possible, avec cette technique, de caractériser simultanément les propriétés vibrationnelles et électroniques des interfaces d'une épaisseur de l'ordre de la monocouche pour des composés de natures différentes.

Les expériences décrites dans cette section sont destinées à mettre en évidence des phénomènes physiques encore plus complexes que ceux étudiés précédemment. En effet, l'interprétation de mesures DRSFG effectuées sur le C₆₀ semble directement liée à un mécanisme de *couplage électron-phonon ou vibronique*.

Ainsi, au cours de ce chapitre, nous discuterons d'un ensemble de mesures effectuées sur des multicouches et monocouches de Buckminsterfullerènes, communément appelées molécules de C₆₀. Le choix de cette molécule n'est pas anodin. En effet, cette dernière possédant un haut degré de symétrie, présente une corrélation importante entre ses structures électronique et vibrationnelle. Elle est donc susceptible de présenter des couplages électron-phonon qui pourraient être révélés par la DRSFG. Grâce aux spectroscopies optiques de surface, nous pourrions compléter et expliquer de nombreuses mesures effectuées en EELS et HREELS [107]. De plus, la mise en œuvre relativement simple de la spectroscopie DRSFG, tout comme sa meilleure résolution spectrale naturelle, sont des avantages importants, illustrés par la richesse des spectres présentés auparavant et dans les pages qui suivent.

Le C₆₀ est une variété allotropique du carbone solide, à l'instar du diamant et du graphite. Contrairement à ceux-ci, il possède un caractère

moléculaire dû au fait que ses atomes sont assemblés pour former des cages. Dans le cas du C_{60} , la forme de ces cages est identique à celle d'un ballon de football européen : 12 faces pentagonales et 20 faces hexagonales. Les sommets sont occupés par les atomes de carbone, tricoordinés et tous équivalents. Les liaisons entre atomes ne sont cependant pas toutes identiques. Celles entre hexagones sont plus courtes (1.391 Å) que celles entre hexagones et pentagones (1.455 Å).

Le diamètre de la cage est d'environ 7.1.Å. Une représentation de cette molécule est donnée à la **figure 9.26**. Si on s'intéresse à la symétrie moléculaire du C_{60} , on se rend compte que tous les atomes de carbone peuvent être disposés de façon régulière sur les côtés d'un icosaèdre lorsqu'on les groupe deux par deux comme illustré à la **figure 9.27**. Dans le cadre de la théorie des groupes, cela signifie que la molécule de C_{60} appartient au groupe icosaédral régulier (I_h), c'est-à-dire le groupe ponctuel possédant la plus haute symétrie.

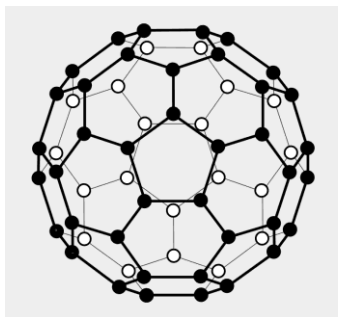


Figure 9.26 : Molécule de C_{60} ou Buckminsterfullerène.

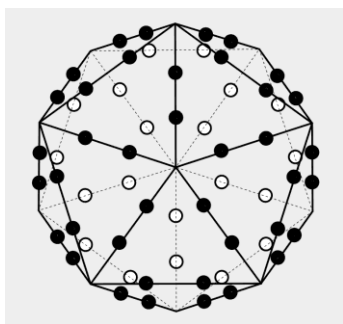


Figure 9.27 : Schéma de la géométrie icosaédrale pour la molécule de C_{60} ou Buckminsterfullerène. (Groupe ponctuel I_h)

En effet, il existe 120 opérations de symétrie pour ce groupe. Nous ne développerons pas ici toute l'artillerie lourde de la théorie des groupes pour calculer les modes propres de vibration (infrarouge et Raman) et la structure électronique des niveaux de valence de cette molécule. Ceci est suffisamment détaillé en long et en large dans la littérature [108] et cela n'apporte rien de neuf à notre travail. Nous ne reprendrons que les résultats intéressants pour l'interprétation de nos spectres DRSFG. Ainsi, on déduit la représentation Γ_{vib} des 46 modes normaux de vibration du C₆₀ :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_g + 3T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u, \quad (9.16)$$

où l'on a retiré les 3 modes de translations pures T_{1u} et les 3 modes de rotation pure T_{1g} . Nous savons par la théorie développée dans la première partie de la thèse qu'un mode de vibration n'est actif en SFG que s'il possède *simultanément* une activité infrarouge et Raman. Les modes actifs en *infrarouge* sont les **4** modes triplement dégénérés de symétrie T_{1u} tandis que les modes actifs en **Raman** sont les **2** modes A_g et les **8** modes H_g . Ils sont tabulés ci-après [109] dans le **tableau VI**.

Comme on s'en aperçoit rapidement, aucun de ces modes n'est simultanément actif en infrarouge et en Raman. Ceci était évidemment prévisible par la symétrie de la molécule. En effet, un bref regard sur le C₆₀ à la **figure 9.26** nous montre qu'il possède un centre d'inversion, synonyme d'un caractère centrosymétrique, ce qui exclut toute résonance SFG. Et pourtant, nous allons voir que cette molécule peut avoir des modes de vibration actifs en spectroscopie SFG lorsqu'elle est adsorbée sur un substrat, c'est-à-dire en phase solide moléculaire. Cette dernière ne possède pas quant à elle de caractère centrosymétrique. Ainsi, l'interaction électronique du C₆₀ avec le substrat, imposant une géométrie particulière aux molécules en surface, est à l'origine de l'activité optique non linéaire de ce type d'interface. Pour ce qui est de l'illustration des modes de vibration du fullerène, nous renvoyons le lecteur à la littérature [109-110]. En ce qui nous concerne, nous ne nous intéresserons qu'à une gamme d'énergie bien précise où ne sont actifs que le mode $T_{1u}(\mathbf{4})$ à 1430 cm⁻¹ et, surtout, le mode $A_g(\mathbf{2})$ à 1468 cm⁻¹. Les fréquences mentionnées ici sont valables pour des molécules isolées ou en phase solide moléculaire sans qu'elles n'aient d'interaction entre elles. Le mode $T_{1u}(\mathbf{4})$ correspond à la contraction d'un

pentagone et à l'extension du pentagone opposé tandis que le mode $A_g(2)$ est défini par un déplacement des atomes tel que les faces pentagonales de la molécule se contractent et s'étendent en phase. Ce dernier est appelé "*Pentagonal Pinch mode*". Il conserve la symétrie icosaédrale de la molécule, tout comme le mode $A_g(1)$, totalement symétrique équivalent au phénomène de respiration et appelé en conséquence le "*Breathing mode*".

Nomenclature des modes de vibration	Fréquence (cm ⁻¹)	Type d'activité
$T_{1u}(1)$	526	Infrarouge
$T_{1u}(2)$	576	Infrarouge
$T_{1u}(3)$	1183	Infrarouge
<u>$T_{1u}(4)$</u>	<u>1430</u>	<u>Infrarouge</u>
$A_g(1)$	495	Raman
<u>$A_g(2)$</u>	<u>1468</u>	<u>Raman</u>
$H_g(1)$	271	Raman
$H_g(2)$	431	Raman
$H_g(3)$	710	Raman
$H_g(4)$	772	Raman
$H_g(5)$	1100	Raman
$H_g(6)$	1250	Raman
$H_g(7)$	1425	Raman
$H_g(8)$	1574	Raman

Tableau VI : Modes normaux de vibration du C_{60} (molécule isolée), actifs en infrarouge ou en Raman. Les modes imprimés en gras soulignés sont ceux détectés en DRSFG dans nos mesures.

Tournons maintenant notre attention vers la structure électronique de la molécule de C₆₀. Là aussi, en appliquant la théorie des groupes, il est possible de déduire la symétrie des niveaux électroniques moléculaires. La base de représentation des orbitales atomiques du C₆₀ est composée de l'ensemble (2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z), par analogie au graphite. Malgré la courbure inhérente des liaisons de la molécule de C₆₀, les orbitales σ (responsables de la stabilité du squelette moléculaire) déduites par LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) proviennent essentiellement des orbitales 2s, 2p_x, 2p_y tandis que les orbitales π dérivent essentiellement des niveaux 2p_z. C'est-à-dire que cela se comporte globalement comme le graphite. On sait que le C₆₀ appartient au groupe de symétrie icosaédral I_h, ce qui implique une importante dégénérescence de ses 240 niveaux électroniques de base, répartis en seulement 48 niveaux σ et 16 niveaux π distincts. Ces derniers, étant situés à plus haute énergie, sont suffisants pour décrire les niveaux électroniques proches du niveau de Fermi et les excitations de faible énergie. On en déduit que le niveau occupé de plus haute énergie est de symétrie **h_u** (**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital) tandis que le premier niveau vide qui suit est de symétrie **t_{1u}** (**LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et peut contenir jusqu'à 6 électrons. La séparation entre ces deux niveaux varie autour de 2,2 eV selon la phase solide du C₆₀, à caractère métallique ou (semi-)conducteur, celui-ci dépendant du remplissage électronique de l'orbitale t_{1u}. Nous nous intéresserons en temps opportun à la valeur exacte de cette bande interdite dans le cadre des *fullerites* (phase solide moléculaire) qui constituent les systèmes étudiés dans cette section.

9.4.2 Expérimental

Contrairement aux mesures SFG deux couleurs précédentes effectuées sur diverses molécules auto-assemblées sur des substrats métalliques, nous travaillons ici dans le cadre d'un dispositif expérimental SFG à géométrie co-propagative. Les 3 faisceaux impliqués dans le processus de génération de fréquence-somme sont toujours polarisés **P** et les faisceaux lasers incidents infrarouge et visible font respectivement un angle de 65° et 55° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. L'interface est constituée d'une multicouche (10 ML) ou d'une monocouche (1 ML) de molécules de C₆₀ adsorbées sur un substrat d'argent Ag(111). Une représentation des configurations expérimentales dans le cas des

multicouches et monocouches de C_{60} est dessinée à la **figure 9.28**. La géométrie co-propagative a été choisie parce que les mesures ont été effectuées à l'air ambiant sur des échantillons réactifs à l'atmosphère comme nous l'expliquerons plus loin. En travaillant à l'air dans la gamme spectrale infrarouge de 6 à 7 μm (utilisation du cristal AgGaS_2 dans l'OPO infrarouge), nous nous trouvons en plein dans les bandes d'absorption de l'eau. Il est indispensable de pouvoir alors normaliser en temps réel notre spectre SFG du C_{60} par celui d'un échantillon de référence, comme le ZnS déjà cité auparavant, pour tenir compte des fluctuations de la puissance infrarouge dues à l'eau. La réactivité du C_{60} à atmosphère ambiante ne permet de réaliser que peu de mesures SFG deux couleurs successives sur un même échantillon. La mise en œuvre d'une chambre à ultra haut vide (UHV) adaptée à la SFG deux couleurs pour de telles interfaces est en cours de réalisation au LASMOS afin d'améliorer la stabilité des échantillons. Nous avons donc restreint notre choix de mesures à quelques longueurs d'onde visible significatives et acheté les filtres Raman nécessaires à la réalisation de cette expérience pour filtrer le faisceau visible incident réfléchi vers le spectromètre. Pratiquement, les échantillons sont préparés sous UHV, caractérisés par LEED et (HR)EELS, puis sortis de l'enceinte UHV pour être ensuite conduits vers le dispositif DRSG où les mesures sont effectuées immédiatement. Les échantillons de $C_{60}/\text{Ag}(111)$ sont fabriqués au laboratoire par C. Silien et le Dr. Y. Caudano. Pour empêcher une réactivité trop rapide des échantillons, il est indispensable de contrôler la puissance du faisceau laser visible lorsqu'on travaille à l'air et de trouver le meilleur compromis possible entre intensité des signaux SFG et cette réactivité de l'échantillon.

Les données SFG présentées dans ce chapitre ont été normalisées de la même façon que pour la porphyrine adsorbée sur le $\text{Pt}(111)$. Le but est d'avoir directement l'évolution de $|\chi_s^{(2)}|^2$ pour éliminer tous les autres facteurs non susceptibles d'expliquer la présence ou non d'importants changements dans les propriétés électroniques et vibrationnelles des matériaux en fonction des énergies appliquées.

9.4.3 Interface C₆₀(10ML)/Ag(111)

La première série de mesures DRSFG présentée a été effectuée sur des multicouches de C₆₀ (10 ML)/Ag(111). Considérant la **figure 9.29**, on constate une grande différence entre les spectres pris à 532 nm et 647 nm de longueur d'onde visible incidente. A 532 nm, nous observons la présence d'un pic très intense situé près de 1450 cm⁻¹. En regard d'anciennes mesures effectuées en SFG classique à 532 nm, comparées aux spectres HREELS [111] de la **figure 9.30**, effectuées pour des multicouches et monocouches de C₆₀, le pic très intense correspond au mode de vibration **A_g(2) de l'interface** avec l'argent. Il s'agit donc d'un signal SFG provenant directement de la première monocouche de C₆₀ en contact avec le substrat métallique. Toutefois, ce mode disparaît lorsqu'on fixe la longueur d'onde visible à 647 nm. Dans ce cas, il semble que l'on observe de faibles signaux SFG correspondant au mode **A_g(2) de volume** vers 1470 cm⁻¹ [112]. On notera de plus la présence du mode de vibration **T_{1u}(4) de volume** à 1430 cm⁻¹ [112] dans ce spectre mesuré à 647 nm. Ces résultats sont rendus possibles grâce à la DRSFG à 647 nm où ces pics apparaissent, contrairement au mode **A_g(2) de l'interface** qui disparaît complètement.

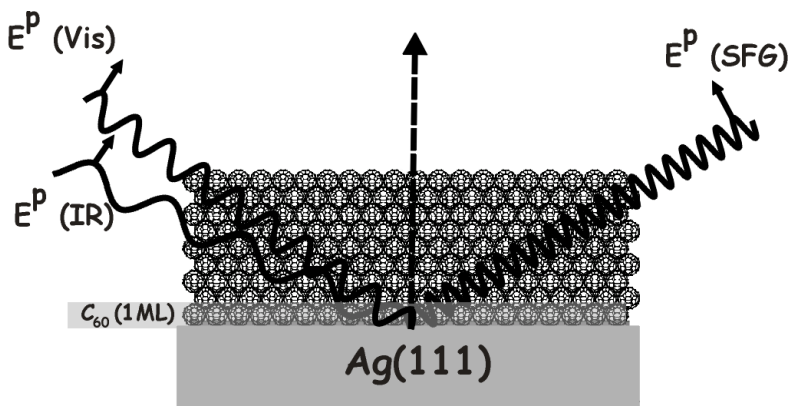


Figure 9.28 : Configuration expérimentale utilisée pour l'étude DRSFG du C₆₀ (1 ML-10 ML) adsorbé sur Ag(111).

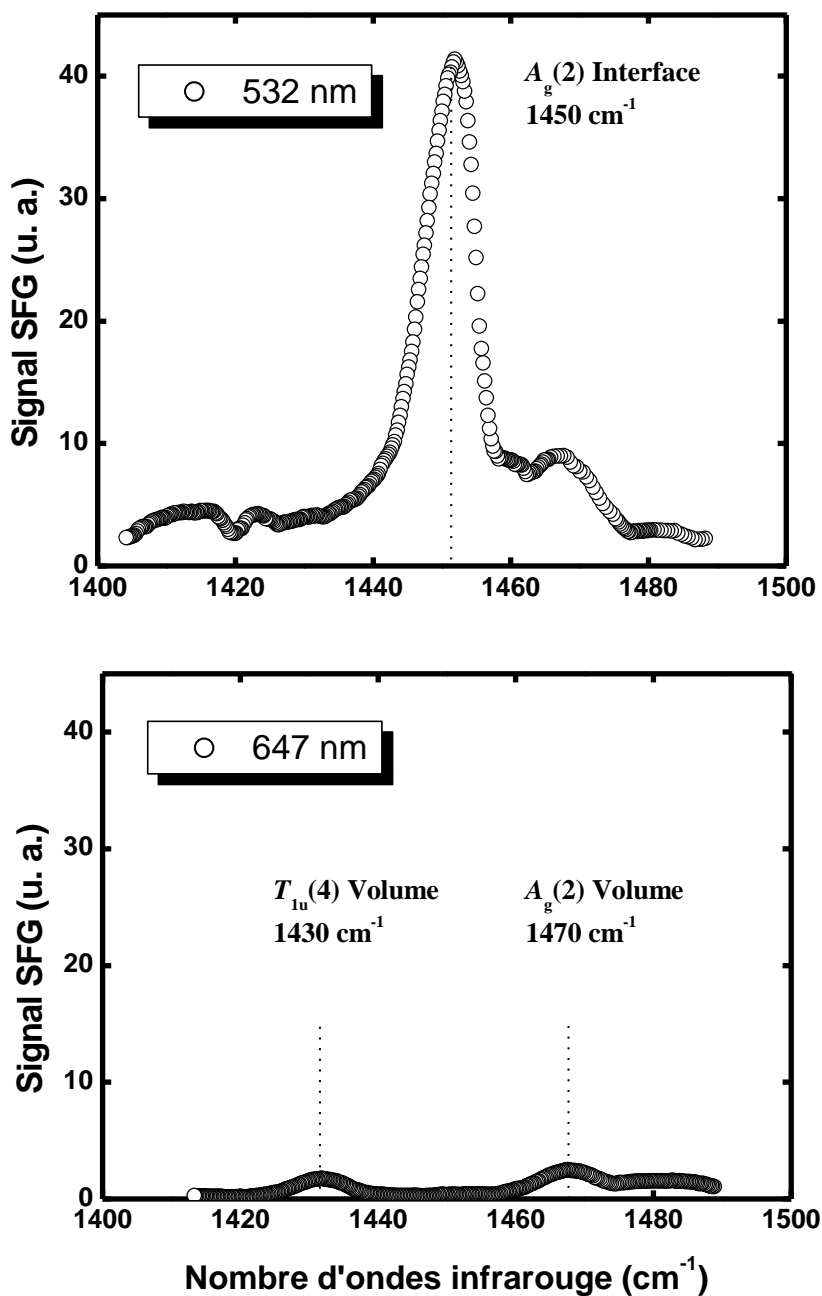


Figure 9.29 : Spectre DRSFG de l'interface $C_{60}(10 \text{ ML})/Ag(111)$. Les échelles d'intensité sont identiques pour faciliter la comparaison de l'activité SFG.

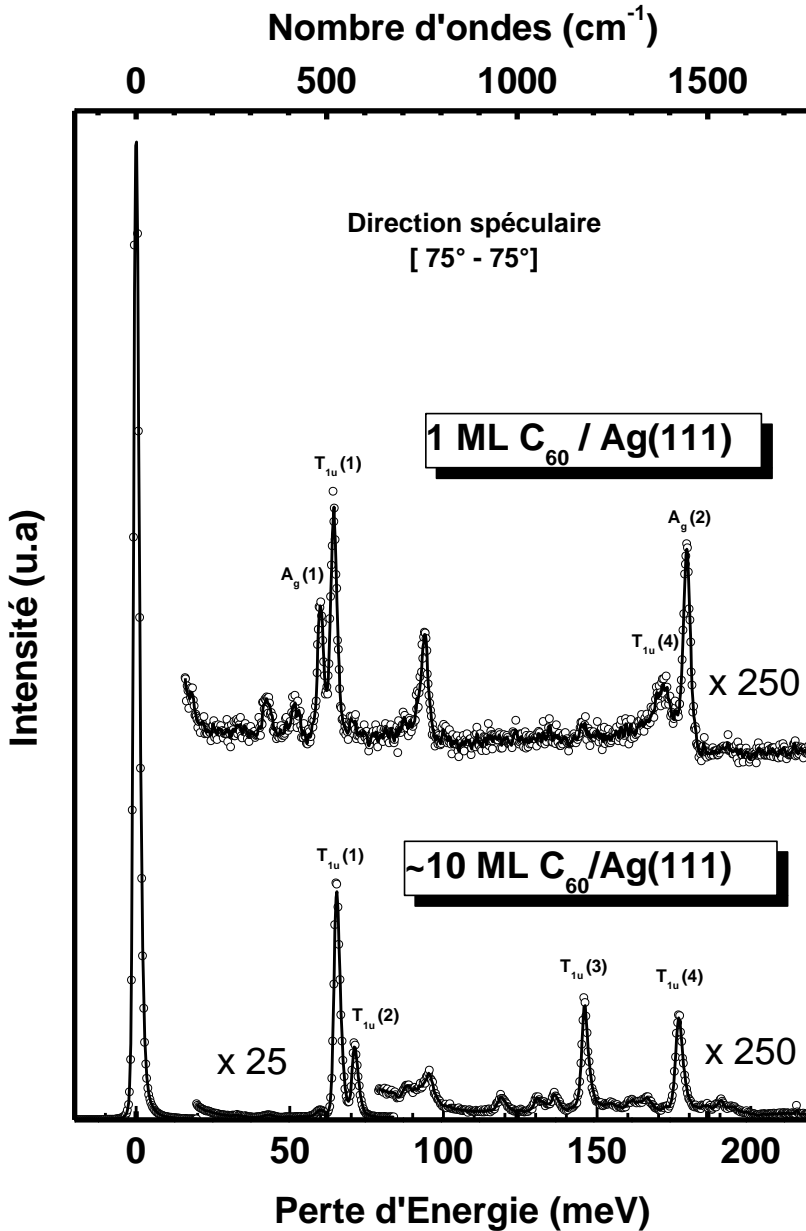


Figure 9.30 : Spectres HREELS de l'interface C₆₀(1ML-10 ML)/Ag(111). Les échelles d'intensité de chaque graphe sont adaptées par rapport au maximum du pic élastique. La courbe noire est un guide pour les yeux.

En comparant les spectres HREELS aux spectres DRSFG, on se rend compte que cette dernière est une technique beaucoup plus sensible à la frontière-même entre le substrat et l'adsorbat. En effet, on voit très bien sur le spectre HREELS de la multicouche qu'il n'y a pas de mode de vibration $A_g(2)$ alors qu'il est présent sur le spectre SFG. Ceci trouve probablement son origine dans un phénomène d'écrantage électronique de l'interface par la multicouche à partir d'un certain nombre de couches. Par contre, les deux techniques montrent bien la présence de ce mode de vibration dans le cas de la monocouche quand on compare les **figures 9.30 et 9.32**.

Comme nous l'avons déjà signalé, il n'est pas évident d'effectuer d'autres mesures DRSFG sur un même échantillon de C_{60} car la multicouche semble ne pas supporter très longtemps la combinaison de l'exposition à l'air et du faisceau laser visible. D'après nos tests, à l'air ambiant, nous avons le temps (~ 30 minutes) d'effectuer successivement deux mesures SFG à deux couleurs visibles différentes avant que les propriétés de la multicouche (et donc de la monocouche) soient modifiées. Après cela, nous ne pouvons plus maintenir les mêmes résultats que ceux observés en UHV pour la SFG classique effectuée précédemment à 532 nm. En effet, dans notre cas, une mesure DRSFG supplémentaire à 532 nm nous a montré que le pic du mode de vibration $A_g(2)$ d'interface perdait progressivement de son intensité et se décalait vers les hautes fréquences (1460 cm^{-1}). Ceci provient du fait que la multicouche ne protège pas très longtemps la monocouche en contact avec le substrat. Ce décalage en fréquence sera confirmé par la suite en étudiant ce qui se passe dans le cas de mesures DRSFG effectuées directement sur une monocouche de C_{60} adsorbée sur Ag(111).

Nous venons de voir que l'interface C_{60} (10 ML)/Ag(111) n'évoluait pas durant le laps de temps nécessaire à deux mesures SFG successives lorsqu'on la mettait à l'air et qu'on la sondait avec des photons visibles. Ce n'est plus le cas pour les mesures suivantes. Citons auparavant quelques hypothèses liées à cette instabilité. La première, la plus directe, est probablement liée à une contamination à l'oxygène [113-115] qui réagit avec les films de C_{60} en venant s'intercaler après un certain temps d'exposition dans les films jusqu'à la monocouche. Ceci modifie sensiblement les propriétés électroniques du système comme nous avons pu le constater avec le décalage en fréquence du mode de vibration d'interface

vers les hautes énergies. A notre avis, ce phénomène de contamination est accentué par le faisceau laser visible. Pour rappel, les champs électriques nécessaires à la génération de phénomènes non linéaires sont très élevés. De plus, le changement de longueur d'onde peut modifier les propriétés électroniques de la monocouche à l'interface adsorbée sur l'argent. Ceci signifie que des phénomènes de photo-polymérisation ne sont pas à exclure après un certain temps d'exposition laser [116-117].

En résumé, pour les multicouches, le résultat le plus significatif est la dépendance en longueur d'onde visible de l'intensité du mode de vibration ***A_g(2) de l'interface*** : très intense dans le vert il disparaît complètement dans le rouge. Ceci est un nouveau phénomène par rapport à ce qu'on a observé pour tous les spectres SFG deux couleurs de monocouches auto-assemblées présentés auparavant. Il semble qu'apparaisse un phénomène de ***couplage*** du mode de vibration ***A_g(2) de l'interface***, dépendant de la structure électronique de la molécule de C₆₀ comme nous l'expliquerons plus loin. De plus, il est clair que dans les conditions expérimentales définies ici, nous arrivons à reproduire un certain temps le même signal SFG qu'en conditions UHV. La multicouche protège complètement pendant environ 30 minutes la monocouche de C₆₀ en contact avec l'argent. Toutefois, cette première observation d'un éventuel ***couplage électron-phonon*** nécessite une confirmation. C'est ce que nous avons réalisé en mesurant des spectres DRSFG directement sur une monocouche de C₆₀ adsorbée sur l'Ag(111). En effet, nous souhaitons un meilleur contrôle de la qualité de nos films pour éviter au maximum les problèmes d'interprétation engendrés par la modification progressive des propriétés électroniques de la monocouche due à l'environnement et l'exposition au faisceau laser. Tout en n'évitant pas complètement ce facteur, nous arrivons toutefois à le contrôler dans les mesures DRSFG qui suivent comme nous allons le constater.

9.4.4 Interface C₆₀(1 ML)/Ag(111)

Nous avons vu que la stabilité à l'air ambiant des multicouches de C₆₀ était assez précaire et n'accordait qu'un temps d'expérience réduit lorsque l'on veut obtenir les mêmes spectres SFG qu'en UHV. Voyons ce qui se passe dans le cas d'une seule monocouche de molécules adsorbées. Nous présentons à la **figure 9.31** la stabilité temporelle de l'interface C₆₀(1ML)/Ag(111) soumise à la procédure expérimentale suivante : nous

avons effectué des mesures de contrôle de la qualité de l'interface pendant différentes expériences DRSFG. Pour réaliser cela, nous avons pris des spectres DRSFG à 532 nm en cours de travail, entre deux mesures à des couleurs différentes. Le résultat de ces contrôles montre que les propriétés de l'interface n'évoluent pas pendant au moins les 24 heures qui suivent la mise à l'air et l'interaction avec différents faisceaux lasers : le seul pic observé ne peut évidemment correspondre qu'à l' $A_g(2)$ *d'interface* et il est situé à 1460 cm^{-1} , soit en décalage d'environ 10 cm^{-1} par rapport à ce qu'on observe en UHV, tant en HREELS qu'en SFG classique sous UHV ou en multicouches à l'air pendant une demi-heure. Ce décalage est présent dès la première mesure DRSFG effectuée directement après la sortie du milieu UHV. Ceci semble corroborer nos hypothèses en ce qui concerne la localisation et la nature du mode de vibration $A_g(2)$ *d'interface* dans le cas des multicouches. La monocouche réagit donc instantanément à l'environnement atmosphérique et au laser mais, par après, les spectres SFG n'évoluent plus pendant au moins 24 heures. Cela va nous permettre d'effectuer plus de mesures DRSFG.

Afin d'étudier plus profondément la nature de ce *couplage électron-phonon* pour cette molécule, nous présentons à la **figure 9.32** les spectres DRSFG de l'interface C_{60} (1ML)/Ag(111) pour quatre longueurs d'onde visibles différentes, à savoir 458 nm, 532 nm, 568 nm, 647 nm, ce qui couvre la majeure partie de la gamme énergétique accessible à notre OPO visible. Nous nous sommes limités à quatre longueurs d'onde pour la simple raison que nous avons travaillé en géométrie co-propagative. En effet, la gamme infrarouge étudiée pour les vibrations du C_{60} est située en plein dans la zone d'absorption des molécules d'eau, d'où la nécessité de normaliser les spectres obtenus par une référence en ZnS comme expliqué dans le cas des multicouches. On voit directement des effets remarquables dans l'évolution de l'intensité du mode de vibration $A_g(2)$ d'interface. Le maximum d'intensité est atteint à 532 nm (dans le vert). La vibration disparaît complètement dans le rouge et perd beaucoup d'intensité dans le jaune et le bleu. Ceci est en parfait accord avec ce qu'on a observé sur la multicouche de C_{60} quand on passe de 532 nm à 647 nm, même si l'effet est un peu moins marqué à cause de l'absence de la multicouche protectrice. Les mesures de la **figure 9.32** semblent donc bien confirmer la présence d'un phénomène de *couplage électron-phonon* dévoilé à la **figure 9.29**. Ce

résultat met en relief un phénomène nouveau, jamais observé auparavant en spectroscopie optique non linéaire SFG que nous allons tenter d'expliquer dans les pages qui suivent.

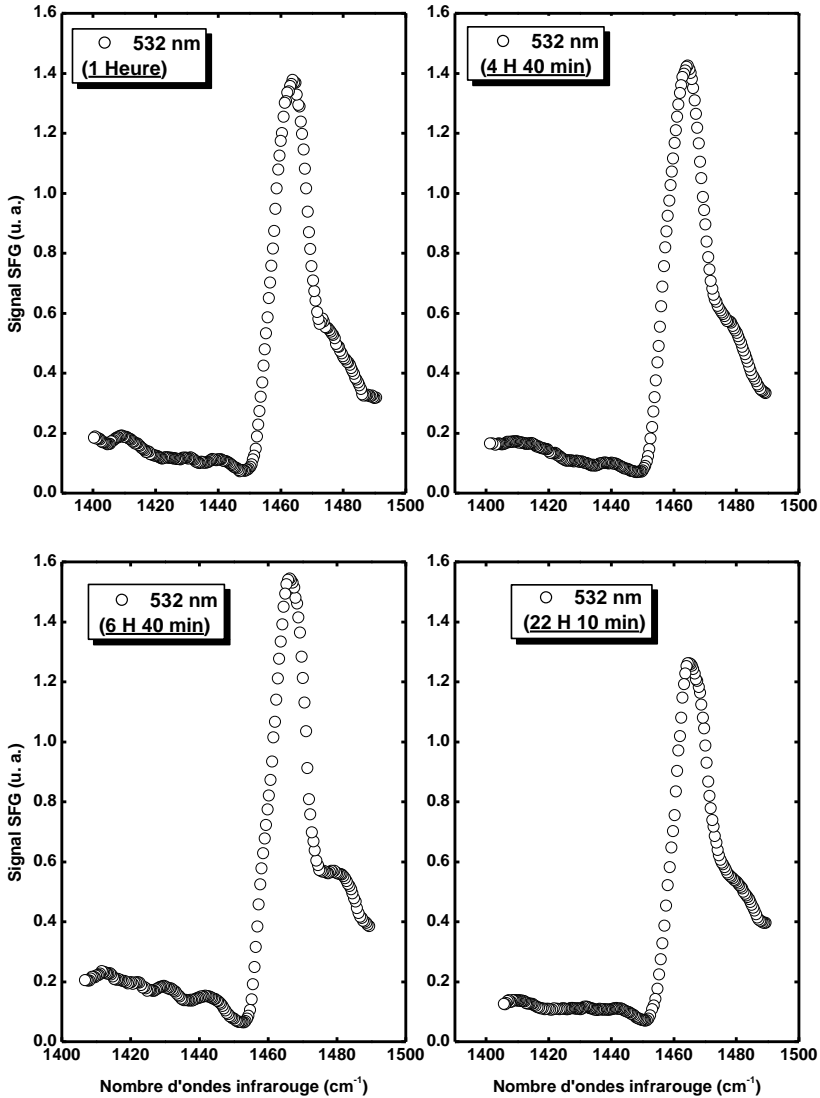


Figure 9.31 : Evolution temporelle du spectre DRSFG de l'interface C₆₀ (1 ML)/Ag(111) pris pour une longueur d'onde visible de 532 nm. Les échelles d'intensité sont identiques pour faciliter la comparaison.

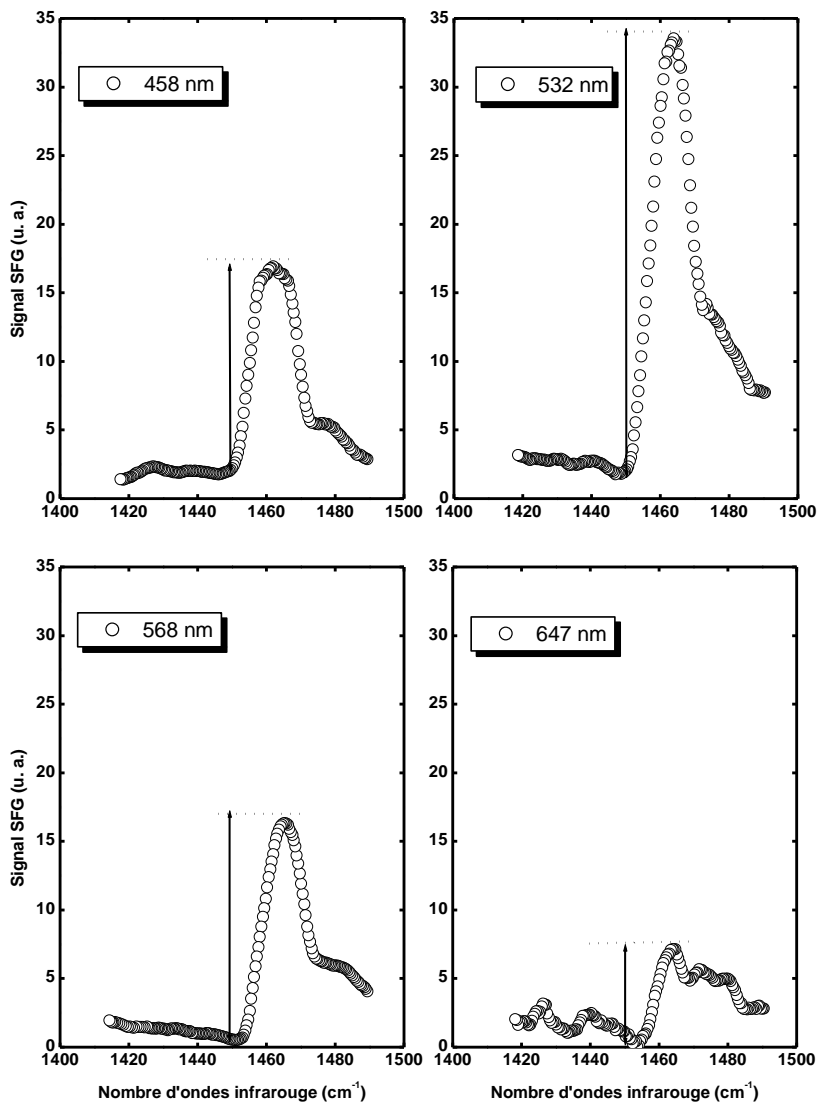


Figure 9.32 : Spectre DRSFG de l'interface C_{60} (1 ML)/Ag(111) pour différentes longueurs d'onde visibles. Les échelles d'intensité sont identiques pour faciliter la comparaison.

9.4.5 Interprétation des résultats

Un couplage vibronique suppose une corrélation entre les propriétés vibrationnelles et électroniques du système étudié. Intéressons-nous tout d'abord aux mécanismes qui justifient la présence d'un tel couplage pour le C₆₀ adsorbé sur Ag(111). Il a été démontré [111] par la photoémission que, à l'interface, les orbitales électroniques du C₆₀ sont hybridées avec celles du substrat. Ce phénomène s'accompagne d'un transfert de charge du métal vers le fullerène, ce qui implique que le niveau moléculaire de la **LUMO** (orbitale t_{1u}) est partiellement rempli. De plus, il a également été démontré [118] que le dopage par des métaux alcalins (potassium) permet de contrôler sa structure électronique via le remplissage progressif de la **LUMO** qui peut accepter jusqu'à 6 électrons. Ainsi, les premières études des **couplages électrons-phonons** effectuées en SFG classique et spectroscopie infrarouge sur des interfaces dopées au Potassium (K) ont montré que le mode Raman **A_g(2)** de la molécule adsorbée sur un métal gagne une activité infrarouge importante suite à son **couplage** à la **LUMO**. Ce couplage donne lieu à un processus de transfert dynamique de charge à l'interface (IDCT) dont l'ampleur est fonction du remplissage de l'orbitale t_{1u}, comme l'ont suggéré A. Peremans *et al* [119]. D'après ce modèle, un dipôle est associé aux vibrations de symétrie **A_g** en raison de leur couplage avec l'orbitale électronique t_{1u} du C₆₀. Plus précisément, vu que les molécules de C₆₀ sont en contact avec le métal, c'est le niveau de Fermi du système qui détermine le remplissage des niveaux électroniques du C₆₀. Dans la situation d'équilibre, un transfert de charge statique est observé et le niveau de Fermi du système se situe dans l'orbitale électronique t_{1u} des molécules comme on le voit à la **figure 9.33**. Le couplage avec un mode de vibration fait osciller cette orbitale électronique autour du niveau de Fermi pendant que la molécule vibre. Ceci implique des variations du remplissage de l'orbitale t_{1u} à la fréquence de ce mode de vibration, d'où un processus de transfert de charge dynamique entre le métal et le C₆₀. Ce phénomène ne correspond à rien d'autre qu'à un dipôle oscillant perpendiculairement à l'interface, responsable du caractère dipolaire des modes de symétrie **A_g**. Ce caractère dipolaire explique pourquoi on observe également en plus des spectroscopies infrarouge et SFG une activité intense du mode **A_g(2)** sur les spectres HREELS des monocouches pris en géométrie spéculaire. Comme montré ailleurs [118], le dopage du niveau électronique t_{1u} module alors l'intensité du mode de vibration couplé à ce processus. Ainsi, la DRSFG

permettrait de sonder le niveau de remplissage de l'orbitale électronique, c'est-à-dire les propriétés électroniques de l'interface et de caractériser le couplage grâce au sondage énergétique de ce niveau à l'aide du faisceau laser visible accordable. Contrairement à la SFG, la DRSFG va permettre de situer précisément l'énergie où le processus de couplage vibronique est le plus efficace. En effet, si en SFG classique on avait travaillé avec une longueur d'onde visible située dans le rouge, on n'aurait jamais observé le mode $A_g(\mathbf{2})$ comme maintenant et il serait impossible de mettre en évidence un quelconque processus de couplage lié à une variation importante de l'intensité de la résonance.

Comme nous l'avons constaté plus haut, la fréquence exacte du mode $A_g(\mathbf{2})$ dépend de différents facteurs et principalement de l'état de charge de la molécule. Sur une surface rugueuse d'argent, la mesure en spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS) le situe vers 1430 cm^{-1} . Après recuit à température ambiante, une nouvelle composante apparaît à 1450 cm^{-1} et est associée au C_{60} adsorbé sur des terrasses planes [111]. C'est la même fréquence que celle que nous avons observée pour le mode $A_g(\mathbf{2})$ d'interface dans le cas de la multicouche jouant temporairement un rôle protecteur de l'extrême surface.

Nous avons vu que l'intensité DRSFG dans le cas d'un couplage électron-phonon s'écrivait d'une façon particulière pour rendre compte simultanément des transitions vibrationnelles et électroniques. Ainsi, en se basant sur l'équation (4.27) du chapitre 4, la susceptibilité non linéaire du second ordre des molécules de C_{60} s'écrit de la façon suivante pour tenir compte du phénomène de *double résonance* :

$$\chi_s^{(2)} \propto \frac{1}{(\omega_{ir} - \omega_{vib} + i\Gamma_{vib})} \times \frac{1}{(\omega_{SFG} - \omega_{el} + i\Gamma_{el})}, \quad (9.17)$$

où ω_{vib} est évidemment la fréquence du mode de vibration $A_g(\mathbf{2})$ d'interface et ω_{el} celle correspondant à la transition électronique couplée dont la nature précise reste à déterminer. Ceci peut être réalisé en calculant les énergies mises en jeu. Le maximum d'intensité apparaît à 532 nm de longueur d'onde visible incidente, ce qui correspond à une énergie de 2,3 eV. Le décalage énergétique infrarouge induit par le mode de vibration infrarouge $A_g(\mathbf{2})$ nous

conduit à une longueur d'onde SFG située vers 494 nm, soit 2,5 eV. Ces valeurs sont très proches de la valeur de la bande interdite de la molécule (2,2 eV) en phase solide moléculaire comme observé en EELS à la **figure 9.34**. Plus précisément, le *couplage vibronique* ici présent pourrait impliquer la *transition HOMO-LUMO* du C₆₀. Le rôle de la **LUMO** dans ce processus n'est pas surprenant puisque l'observation du mode **A_g(2)** à l'interface résulte du couplage de ce dernier avec celle-ci comme expliqué un peu plus haut. Le schéma de la **figure 9.33** basé sur la référence [120] est une illustration de ce processus *de couplage vibronique* particulier. On voit sur ce schéma que les propriétés électroniques de l'argent sont modifiées au-delà de 4 eV et n'interviennent pas dans le processus DRSFG. Cette dernière observation a déjà été expliquée dans les sections précédentes traitant des mesures SFG deux couleurs sur le BP3 et le DDT adsorbés sur l'argent.

On remarquera également que la révélation par nos mesures de ce phénomène à caractère doublement résonnant explique pourquoi l'intensité du mode **A_g(2)** a toujours été extrêmement élevée comparativement à la majorité des systèmes étudiés en SFG classique à 532 nm, puisque nous sommes dans la région du maximum de la résonance électronique. Ceci est d'autant plus vrai que l'on constate dans tous nos spectres sur le C₆₀ que la contribution non linéaire du métal d'argent est très faible comparativement à ce que nous avons pu observer sur les molécules de BP3 et de DDT étudiées dans les sections précédentes. En effet, dans ces mesures, la contribution du métal est telle que les modes de vibration sont déformés à cause de phénomènes d'interférence beaucoup plus importants.

Les arguments en faveur d'une transition **HOMO-LUMO** couplée à la vibration **A_g(2)** sont significatifs. Le modèle IDCT tout comme les mesures spectroscopiques sont de bons arguments de base. Les mesures DRSFG que nous avons effectuées plaident en faveur de cette interprétation. Ainsi, intéressons-nous un peu plus à l'énergie de la transition couplée, c'est-à-dire près de 2,5 eV d'après nos mesures. Si on regarde l'évolution de la susceptibilité non linéaire du second ordre sur les spectres SFG de la **figure 9.32**, on constate que le maximum de la transition électronique modélisée par une simple lorentzienne interpolée se situera dans la gamme d'énergie 2,5 - 2,7 eV. Ceci est compatible avec une largeur apparente de

transition de $\sim 0,6$ eV d'après les données EELS. L'énergie de transition est supérieure aux $\sim 2,2$ eV du gap **HOMO-LUMO** (h_u-t_{1u}) de la molécule pure mais elle est toutefois plus petite que la première transition électronique permise à travers la bande interdite, entre **HOMO** et **LUMO+1** (h_u-t_{1g}) et prédite à 2,85 eV [121]. En conséquence, la **LUMO** est probablement impliquée dans la transition soit comme orbitale initiale, soit comme orbitale finale de l'électron excité. La transition doit donc probablement correspondre au gap h_u-t_{1u} puisque cette dernière présente l'intensité la plus importante dans les spectres EELS du C_{60} à la **figure 9.34**, pour la gamme d'énergie adéquate à nos mesures DRSFG, même si elle est théoriquement interdite pour des raisons de symétrie des orbitales.

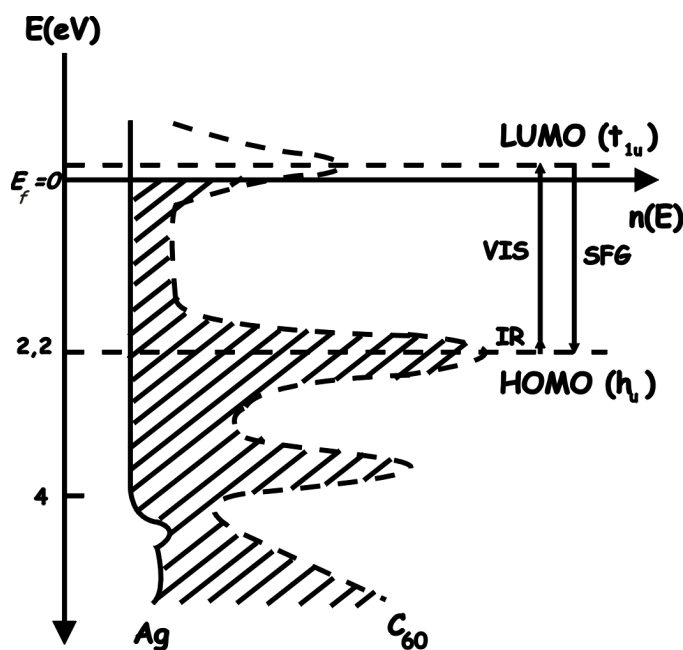


Figure 9.33 : Schéma de la densité d'états $n(E)$ électroniques des fullerites (C_{60} en phase solide) et de l'argent avec le processus DRSFG sondant la transition **HOMO-LUMO**.

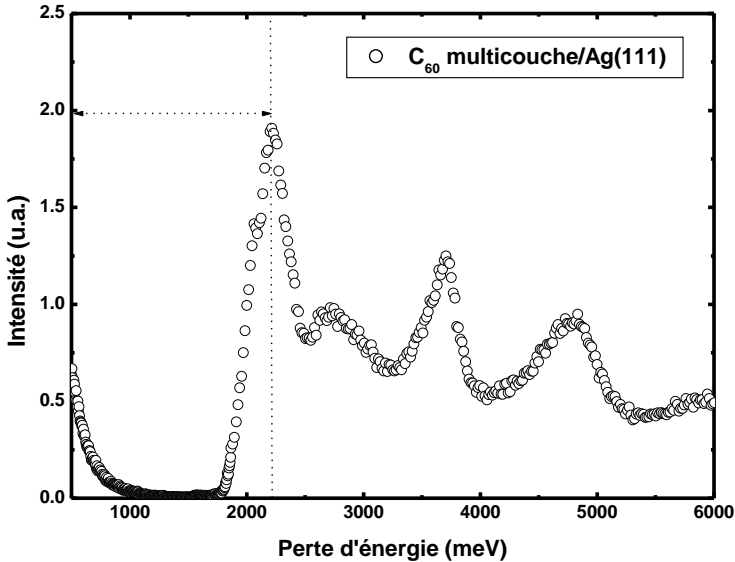


Figure 9.34 : Spectre de perte d'énergie électronique (EELS) d'une multicouche de C₆₀ adsorbée sur Ag(111). On voit bien la présence de la transition électronique HOMO-LUMO située à ~2,2 eV.

9.4.6 Conclusions

Nous avons démontré expérimentalement sur le système C₆₀/Ag(111) que des processus de *couplages vibroniques* à l'interface molécules/métal pouvaient être mis en évidence par la spectroscopie **DRSFG**. Cette sonde optique originale est donc un puissant outil de caractérisation de phénomènes complexes se produisant dans les monocouches adsorbées. Ainsi, nous avons réussi à mettre en évidence le couplage entre le mode de vibration d'interface **A_g(2)** et la transition **HOMO-LUMO** des fullerites. En effet, la détection de ce mode de vibration dépend des longueurs d'onde visible et SFG utilisées dans la caractérisation du système. Il semble donc que l'observation de l'**A_g(2)** n'est optimale que pour une énergie située près de la transition électronique h_u-t_{1u}. Le mode de vibration n'est pas détectable, comme nous avons pu le

constater, si on se situe à une énergie très inférieure à celle de la transition électronique. L'intensité de la vibration est également modulée par la forme de la bande électronique du C_{60} comme semblent le montrer les variations importantes d'amplitude observées lors du changement de longueur d'onde visible incidente. L'énergie exacte à laquelle se situe le maximum de couplage vibronique n'a pas été mesurée. A cette fin, il faudrait pouvoir balayer en fonction de la longueur d'onde visible de façon plus précise tous les nanomètres par exemple. Ceci nécessite quelques aménagements expérimentaux non encore réalisés à l'heure actuelle. Toutefois, d'après nos mesures, il apparaît que le couplage vibronique est le plus fort pour une longueur d'onde visible incidente située dans la gamme entre ~ 532 nm et ~ 500 nm. De plus, nous avons observé un décalage de la fréquence du mode de vibration $A_g(2)$ d'interface vers de plus hautes énergies dû à la modification des propriétés électroniques du matériaux suite à la contamination à l'oxygène et à l'exposition prolongée au faisceau laser.

Cet outil spectroscopique qu'est la **DRSFG** est donc un bel instrument de caractérisation des propriétés *vibroniques* sensibles à l'environnement du système étudié. Toutefois, il est nécessaire pour l'étude et la détermination physique précise de l'origine de ces processus de travailler dans un environnement favorable à la molécule, ce qui est le cas en UHV pour le C_{60} . Nous développons à l'heure actuelle les outils expérimentaux indispensables à la mise en œuvre de la spectroscopie DRSFG pour les systèmes interfaciaux qui requièrent un tel milieu contrôlé. A ce stade, précisons que ce n'est pas la technique spectroscopie optique DRSFG qui nécessite des outils supplémentaires mais bien l'échantillon. Ce genre de problème n'est plus vrai en spectroscopie électronique (XPS, HREELS,...) où l'on est obligé de toujours travailler sous UHV.

9.5 Perspectives : Molécules Biologiques

Dans cette dernière section de résultats expérimentaux, nous allons montrer quelques mesures préliminaires effectuées sur des échantillons biologiques afin de voir ce que peut apporter la DRSFG comme information spécifique. Les mesures présentées ici sont annonciatrices de perspectives futures intéressantes et novatrices dans le domaine de caractérisation des processus biologiques aux interfaces.

Au cours des sections précédentes, nous avons montré que la SFG deux couleurs ou DRSFG pouvait s'appliquer à des composés chimiques plus ou moins complexes. Nous avons également démontré que cette technique était très bien adaptée à la description des différents types de propriétés vibrationnelles et électroniques spécifiques aux monocouches et multicouches étudiées. Dans ce cas, nous avons mis en évidence des processus physico-chimiques plus ou moins complexes. Nous avons également démontré dans nos résultats SFG préliminaires qu'il était possible de caractériser des molécules de masses moléculaires plus importantes comme des polymères tels que le PEG400. L'étape suivante dans notre démarche de présentation de résultats est de montrer que la DRSFG peut également être utilisée pour caractériser des phénomènes biologiques beaucoup plus complexes se produisant dans des *macromolécules* à masse moléculaire très élevée. Il s'agit ici de montrer par quelques mesures DRSFG préliminaires qu'il est possible d'étudier des systèmes incluant des molécules biologiques, molécules que nous appellerons *biomolécules* dans la suite de cette section.

9.5.1 Intérêt de la DRSFG des molécules biologiques

Actuellement, les techniques utilisées pour la caractérisation des biomolécules sont la diffraction de rayons X et la spectroscopie IR. Ces outils spectroscopiques se limitent toutefois à donner des informations sur la structure de volume des biomolécules, telles les *protéines*. La spectroscopie SFG peut apporter une information complémentaire sur les sites moléculaires de surface des protéines responsables de l'activité biologique. De plus, les mesures de résonance plasmon habituellement utilisées afin de détecter l'accrochage des molécules biologiques entre elles impliquent

l'immobilisation des protéines sur des surfaces solides. Cette immobilisation modifie les propriétés superficielles du substrat. La SFG peut éventuellement concurrencer cette technique en obtenant simultanément une mesure de l'efficacité d'accrochage et des informations spectroscopiques permettant de déterminer les sites de surfaces responsables de l'activité biologique des protéines. De plus, grâce à la DRSFG, il est potentiellement possible de corréliser ces informations aux cycles biologiques spécifiques à ces protéines. En effet, ces dernières sont photoréactives et l'utilisation d'un faisceau visible accordable permet de caractériser les transferts de charge couplés ou non aux vibrations des sites moléculaires à l'interface.

9.5.2 Un exemple : Le Système Biotine (vitamine) – Avidine (protéine).

L'intérêt de l'étude de tels systèmes réside dans un projet scientifique plus vaste visant à la réalisation de capteurs biologiques. Ceci repose d'une part sur l'immobilisation d'une couche de molécules fonctionnalisées pour former des couches de capture sur un matériau transducteur et, d'autre part, sur la reconnaissance spécifique de molécules "cibles" (protéines) qui viennent s'accrocher à cette couche. La nature du matériau transducteur (métal, verre, polymère) et son orientation cristallographique sont d'une importance capitale pour l'efficacité du capteur biologique. Ces paramètres vont conditionner certaines propriétés de la couche de capture comme le taux de recouvrement ou l'orientation des molécules à la surface et influencer ainsi le mode d'accrochage des molécules "cibles". Le matériau transducteur le plus souvent utilisé est la surface d'or orientée (111). Nous avons vu par une grande partie de nos mesures précédentes que ce métal était idéal pour l'immobilisation de monocouches autoassemblées attachées par une fonction thiol. Cependant, l'utilisation d'autres métaux et d'autres orientations cristallographiques pourrait améliorer la qualité, la densité et la structure de la couche fonctionnelle, et en définitive l'efficacité du capteur biologique. Le système **biotine** (molécule de capture) – **avidine** (molécule cible) est un modèle simple de très forte affinité, permettant de tester cette hypothèse. La biotine est une vitamine (H ou B8) et l'avidine une protéine ayant une très grande affinité pour la biotine. Elles sont représentées à la **figure 9.35**.

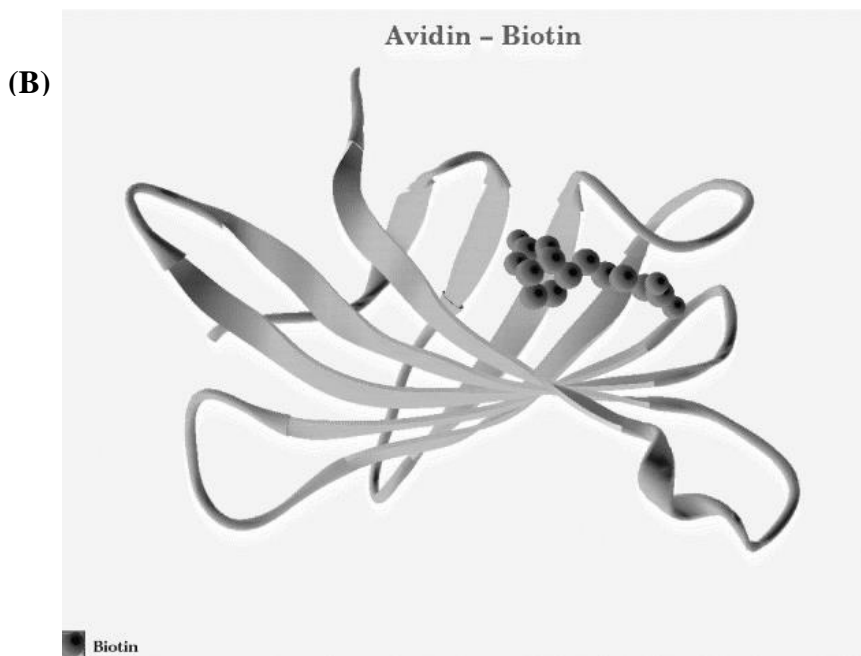
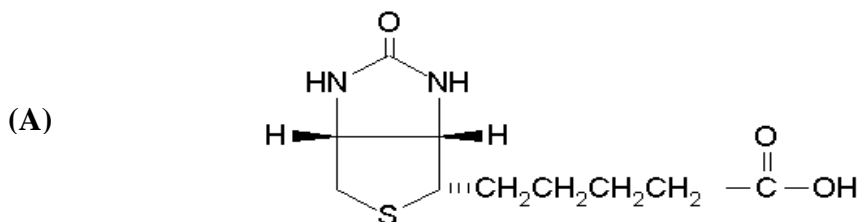


Figure 9.35 :

(A) : Formule de la biotine.

(B) : Schéma du complexe biologique constitué du système biotine-avidine.

Le but de ces expériences préliminaires est d'étudier la possibilité d'effectuer des mesures SFG sur le **système biotine-avidine** [122-123] qui constitue donc l'exemple le plus simple d'un biocapteur. Deux procédures différentes sont envisagées selon la nature des substrats métalliques utilisés.

Pour le monocristal d'Ag(111), on le plonge dans une solution 0,02M de biocytine, une chaîne alcane avec une fonction biotine, avec comme solvant du trifluoroéthanol pendant un certain temps. En effet, la biotine possède une terminaison de type acide carboxylique. Les chaînes alcanes possédant ce type de groupement fonctionnel sont très utilisées pour former des monocouches auto-assemblées sur des substrats d'argent ou de SiO₂. Pour les autres monocristaux d'Au(111) et de Pt(111), cela consiste en la réalisation d'une solution "thiol-biotinée" (solvant : trifluoroéthanol), que nous appellerons BiotineSH, dans laquelle nous plongeons les monocristaux. Après les mesures SFG sur la biotine, chaque échantillon a ensuite été mis en contact avec une solution 10⁻⁶ M d'avidine pendant deux heures.

Les spectres SFG de la couche avant et après immersion dans l'avidine sont repris ci-après à la **figure 9.36** pour Ag(111), à la **figure 9.37** pour Au(111) et à la **figure 9.38** pour Pt(111). Tous les spectres ont été effectués dans la gamme spectrale des vibrations CH (2800–3000 cm⁻¹). Dans le cas Ag(111), la longueur d'onde visible utilisée est de 532 nm. La configuration expérimentale utilisée est co-propagative et les faisceaux sont tous polarisés *P*. Par rapport au signal SFG non résonnant de l'argent (extrapolés par les traits pointillés), nous voyons se dessiner des résonances sous forme de "creux". Celles-ci proviennent des modes de vibration des molécules adsorbées à la surface de l'échantillon. Par rapport au spectre infrarouge classique de la biotine en phase condensée de la **figure 9.39**, le spectre SFG présente un mode de vibration supplémentaire à 2880 cm⁻¹, qui est donc caractéristique de la surface. En ce qui concerne l'influence de la durée d'immersion du métal dans la solution de biotine, aucune différence n'a été observée dans les spectres SFG pris après 2 heures et 24 heures d'immersion.

On observe sur la **figure 9.36** que l'immersion de la couche de biotine dans l'avidine ne semble pas modifier le spectre SFG. Différentes hypothèses expliquent ce comportement. Une première serait que l'avidine ne se fixe pas sur la biotine ou alors se fixe dessus de manière complètement désordonnée. En plus, dans ce cas-ci, le caractère centrosymétrique de la protéine ne favorise pas la génération du phénomène SFG. Le seul effet observable que peut alors avoir la protéine est de modifier la trace spectrale

de la biotine, notamment en atténuant ou en déplaçant fréquemment certains modes de vibration. Toutefois, une autre hypothèse beaucoup plus plausible serait une dégradation de la protéine sous l'action des faisceaux lasers incidents. Nous proposerons en fin de ce chapitre quelques solutions à envisager pour tenter de remédier à ce problème crucial.

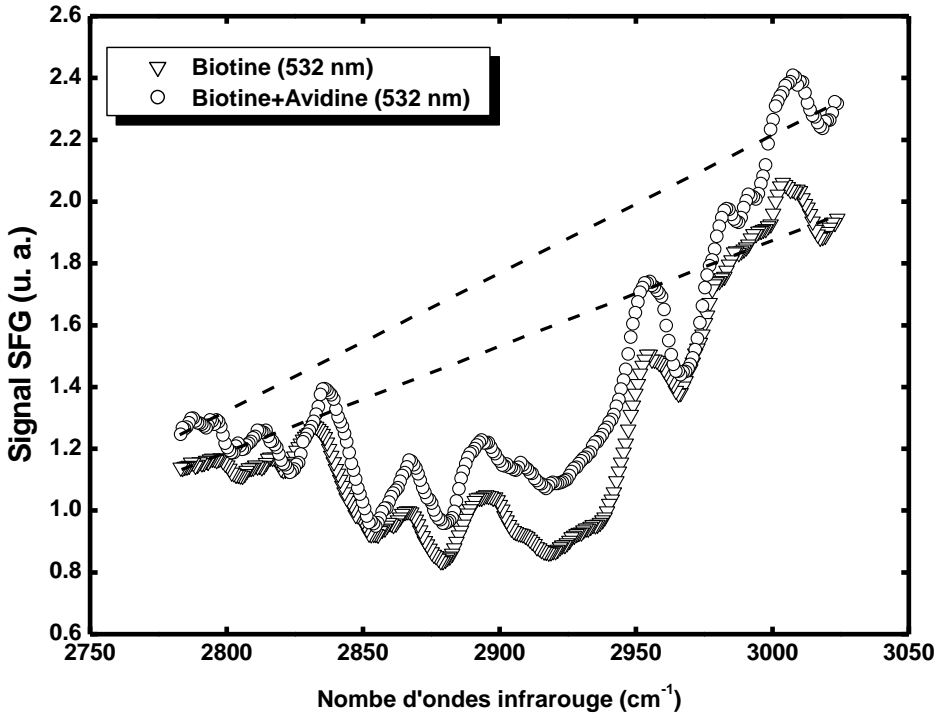


Figure 9.36 : Mesures SFG sur la biotine et le système biotine-avidine /Ag(111) pour une longueur d'onde visible de 532 nm.

Pour le substrat d'Au(111), la monocouche autoassemblée est fixée par une fonction thiol comme expliqué plus haut. Les spectres SFG sont pris dans les mêmes conditions, excepté pour la longueur d'onde du faisceau laser visible incident qui est de 647 nm. Le choix de cette longueur d'onde n'est pas innocent. En effet, l'expérience acquise sur les mesures SFG deux couleurs dans tous les chapitres précédents nous a montré que l'activité non linéaire de l'or était très importante pour les longueurs d'onde visibles vertes. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser une couleur rouge de faisceau incident. Les résultats SFG sont donc représentés à la **figure 9.37** et on voit que par notre choix les spectres SFG sur Au(111) ont une allure équivalente aux spectres SFG pris sur Ag(111). Toutefois, les résonances sont un peu moins bien marquées que pour le substrat d'argent. En effet, la contribution non résonnante de l'or est toujours supérieure à celle de l'argent dans ces conditions expérimentales. L'étude sur l'or est donc toujours aussi difficile et en tout cas moins aisée que sur le substrat d'argent où le rapport des signaux SFG résonnant-non résonnant est plus important. On observe également dans ce cas-ci que le contact avec l'avidine ne modifie pas le spectre SFG.

Pour le Pt(111), la technique de préparation de la monocouche autoassemblée et les conditions expérimentales sur les faisceaux lasers sont les mêmes que pour l'Au(111). Les spectres SFG correspondants sont repris à la **figure 9.38**. Le contraste avec les spectres précédents est très important. Ceci s'explique bien évidemment par le fait que le platine donne un signal SFG extrêmement faible comme l'ont prouvé nos mesures SFG deux couleurs des chapitres précédents. Le phénomène d'interférence est donc constructif, c'est-à-dire que les résonances apparaissent comme des pics, et le rapport des amplitudes des signaux SFG résonnant-non résonnant est beaucoup plus élevé comme on peut facilement l'observer en comparant les trois figures.

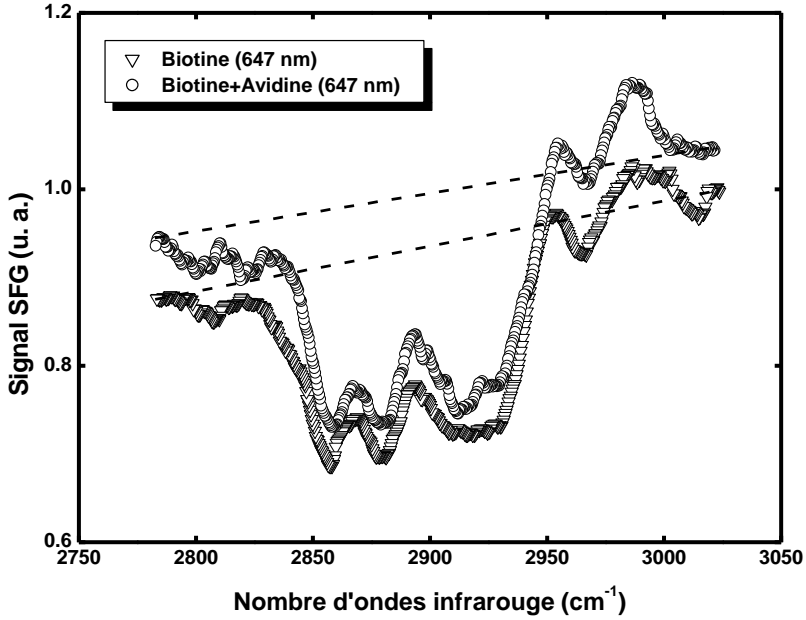


Figure 9.37 : Mesures SFG sur la biotiny et le système biotiny-avidine /Au(111) pour une longueur d'onde visible de 647 nm.

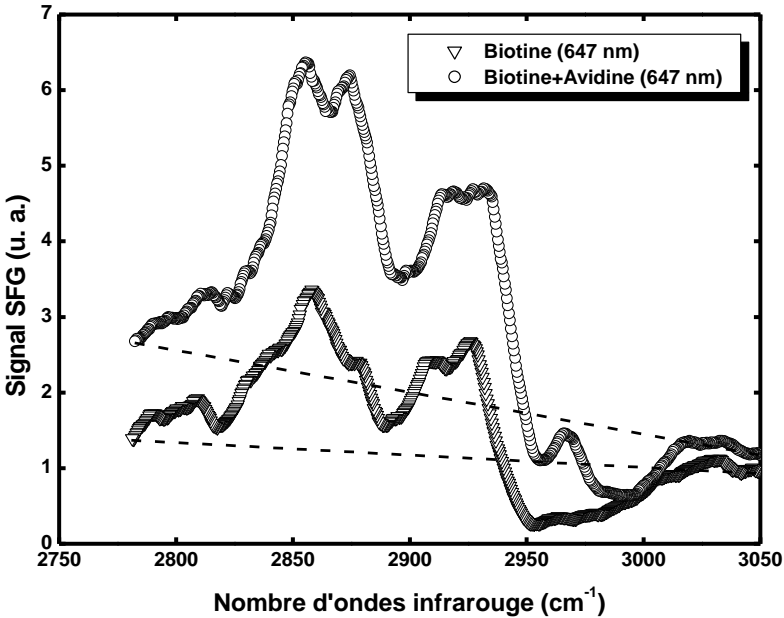


Figure 9.38 : Mesures SFG sur la biotiny et le système biotiny-avidine /Pt(111) pour une longueur d'onde visible de 647 nm.

Ceci nous permet d'observer que sur le substrat de platine, l'avidine semble modifier le spectre SFG. L'amplitude des modes de vibration augmente et un pic supplémentaire (pourtant présent dans le cas de l' Au(111) et l' Ag(111)) est observé à 2965 cm^{-1} . Sans entrer dans les détails de ces mesures préliminaires, on peut en déduire qu'un phénomène de changement de conformation est à l'origine de cette observation. Il est très intéressant de constater la présence du pic à haute fréquence dans le spectre du système Biotine-Avidine (à 647 nm) puisqu'une observation similaire avait déjà été réalisée pour le PEG 400 (à 532 nm) dans les mesures SFG classiques et pouvait donner une indication de l'ordre des molécules dans la couche à l'interface.

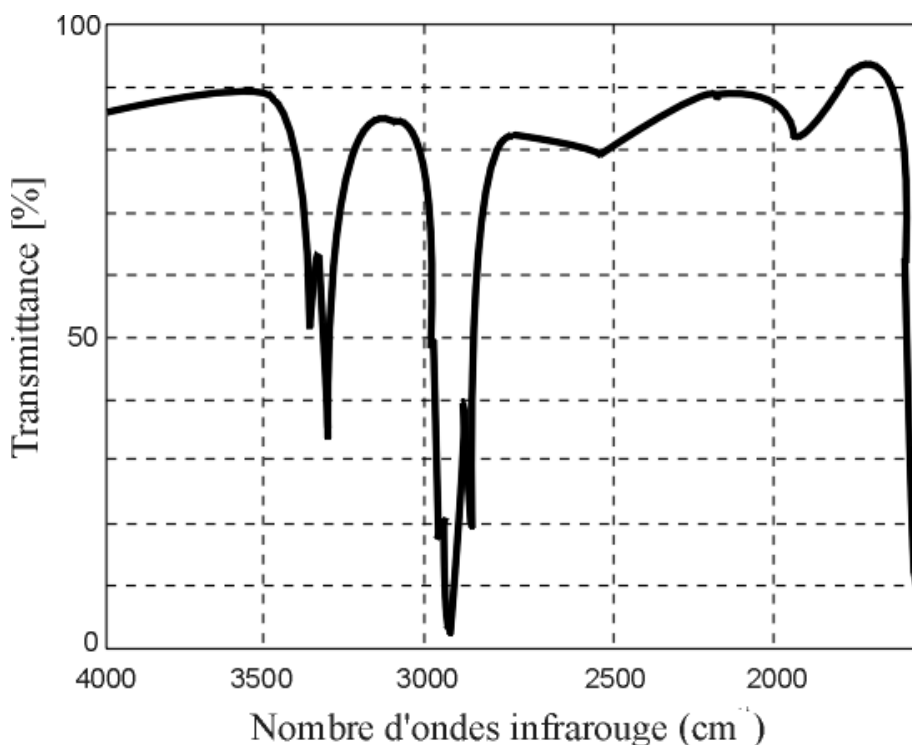


Figure 9.39 : Spectre infrarouge de la biotine en phase condensée dans la gamme spectrale des vibrations CH (Aldrich).

Comme on vient de le voir, la SFG deux couleurs est un outil performant pour l'observation des biomolécules et des changements de conformation des vitamines en contact avec des protéines. Malgré la complexité de l'interface, la grande souplesse offerte par la SFG deux couleurs permet d'adapter le système spectroscopique aux conditions imposées par le système étudié. La présence de macromolécules à masse moléculaire 1000 fois plus élevée que les molécules habituellement utilisées par les chimistes et physiciens est toujours observée lors du passage d'un substrat à un autre quelle que soit sa nature. De plus, cette technique est potentiellement bien adaptée à la caractérisation de la réactivité induite par la mise en contact de différents types de molécules biologiques.

Pour terminer, nous allons maintenant montrer quelques mesures préliminaires SFG deux couleurs réalisées sur une protéine possédant des propriétés électroniques spécifiques.

9.5.3 Un autre exemple : Bactériorhodopsine

Actuellement, la compréhension de la structure et des fonctions des monocouches de protéines membranaires constitue un thème de recherche majeur pour les biochimistes et les biophysiciens. Ces études sont importantes non seulement pour la recherche fondamentale dans les sciences de la vie mais également pour le développement des nanomatériaux. Cette étude est partiellement réalisée en spectroscopies infrarouge et Raman. L'intérêt d'utiliser la SFG pour les protéines membranaires devient évident eu égard à tout le travail précédent présenté dans cette thèse. Dans ce domaine, la SFG n'en est qu'à ses balbutiements et seuls les processus d'adsorption commencent à être étudiés par cette technique d'investigation spectroscopique non linéaire. Toutefois, les fonctions particulières des monocouches de protéines membranaires n'ont pas encore été étudiées en SFG. Ce qui suit ouvre pour la première fois la porte à des applications potentielles énormes de la SFG deux couleurs pour la caractérisation simultanée de la structure et des fonctions de ces protéines membranaires. Les quelques mesures présentées ici ont été réalisées sur une protéine appelée **Bactériorhodopsine (BR)**, et ayant dans les expériences la structure d'une monocouche membranaire de couleur pourpre. Un schéma de cette protéine est donné à la **figure 9.40**. Cette protéine, largement étudiée [124-125], est un système modèle pour la photosynthèse, les pompes

à ions [126] et les récepteurs transmembranaires [127]. Ces processus se produisent lorsque la BR est illuminée par de la lumière visible. L'intérêt de la SFG deux couleurs apparaît directement. En effet, le faisceau laser visible accordable va être en mesure d'initier un processus cyclique durant lequel le BR₅₆₈ (état fondamental) passe par différents états intermédiaires (J, K, L, M, N, O) avant de retourner à son état original en quelques millisecondes. De plus, chaque état intermédiaire représente une conformation géométrique particulière de la protéine. Le cycle photonique est représenté à la **figure 9.41**. On voit sur ce schéma que toutes les longueurs d'ondes sont dans la gamme optique accessible à notre laser. Durant le cycle, le maximum d'absorption visible change avec chaque état intermédiaire. Nous pouvons donc espérer obtenir avec la SFG deux couleurs une information au niveau moléculaire à la fois sur les états vibrationnels et électroniques de ces états intermédiaires. Enfin, le couplage de ces propriétés (*couplage vibronique*) augmente fortement la sensibilité de notre technique, comme nous l'avons montré dans le cas de la porphyrine et plus encore du C₆₀. Ceci est très intéressant car cela permet d'utiliser des puissances de faisceau laser beaucoup moins importantes pour générer les processus non linéaires, ce qui permet de ne pas abîmer la protéine dont la structure est fragile.

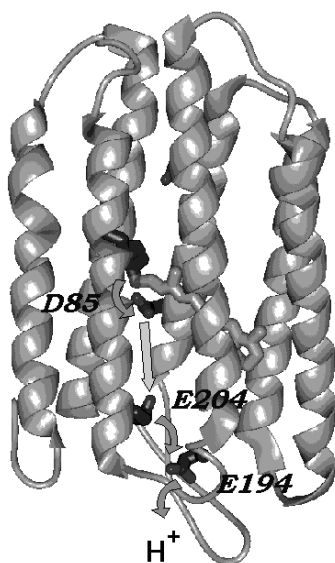


Figure 9.40 : Schéma général de la protéine de Bactériorhodopsine pourpre aux propriétés membranaires.

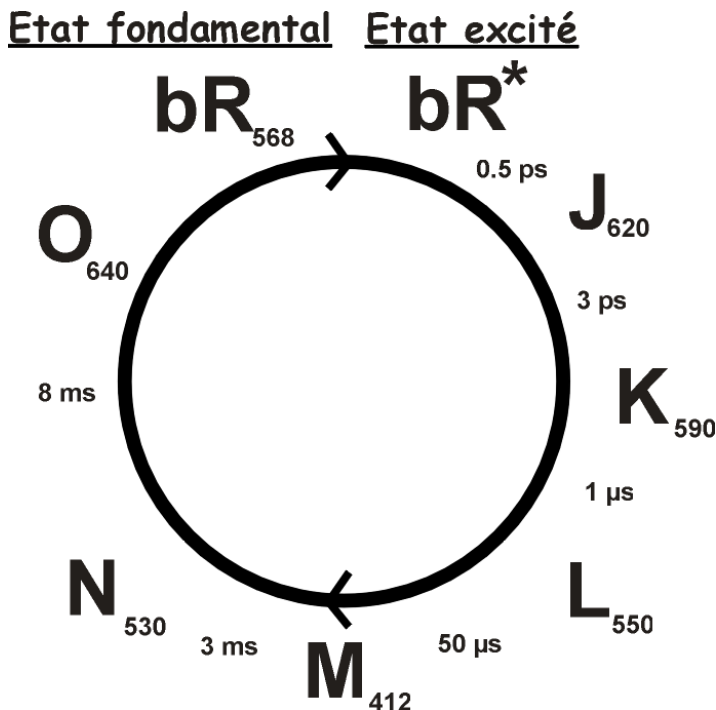


Figure 9.41 : Cycle photonique de la bactériorhodopsine pourpre. Les maxima d'absorption de chaque état intermédiaire sont indiqués pour des longueurs d'onde en nm, tout comme leurs temps de vie. Chaque état représente une conformation différente de la protéine.

- Etat fondamental : BR_{568}
- Etat excité : BR^*

Les mesures présentées ici ont été réalisées en collaboration avec le Dr. K. Ataka avec une configuration SFG deux couleurs ATR et donc co-propagative pour faciliter la détection du signal SFG. Ceci signifie que les mesures n'ont pu être faites que pour quelques longueurs d'ondes visibles correspondant à celles des filtres Raman disponibles. Les films de protéine ont été réalisés par dépôt sur la base d'un prisme en CaF_2 . Ceux-ci ont une couleur pourpre et sont en contact avec l'air ambiant. Les mesures présentées ont été effectuées pour des longueurs d'onde de 568 nm et 647 nm et en configuration de polarisation *SSP* pour les faisceaux SFG, visible et infrarouge. La **figure 9.42** présente le spectre SFG de l'interface BR/CaF_2 à 568 nm et la **figure 9.43** celui à 647 nm. Les deux spectres sont pris pour des puissances de faisceau visible de 1 mW, c'est-à-dire filtrées

par un facteur 10 par rapport aux puissances habituelles utilisées. On voit que les deux spectres sont totalement identiques dans la gamme spectrale de 2750 cm^{-1} à 3050 cm^{-1} .

Un autre point commun entre ces deux spectres SFG est que l'intensité du fond non résonnant du système est quasiment nulle. A priori, ce résultat est assez surprenant car on s'attendrait à une activité électronique non résonnante importante de cette protéine d'après le cycle de la **figure 9.41**. Ceci est d'autant plus vrai qu'une molécule relativement "plus simple" comme la porphyrine présentée auparavant a montré qu'une seule propriété électronique bien précise (la Soret Band) pouvait être mise en évidence dans les spectres SFG deux couleurs. En effet, dans le cas de notre protéine complexe, la longueur d'onde de 568 nm correspond au maximum d'absorption de l'état fondamental de la BR. L'explication de l'absence de phénomène électronique saute rapidement aux yeux au cours de l'expérience. En regardant l'échantillon, nous avons constaté qu'après un certain temps la protéine se décolorait, c'est-à-dire qu'elle passait de la couleur pourpre à une couleur plus claire, dans le jaune.

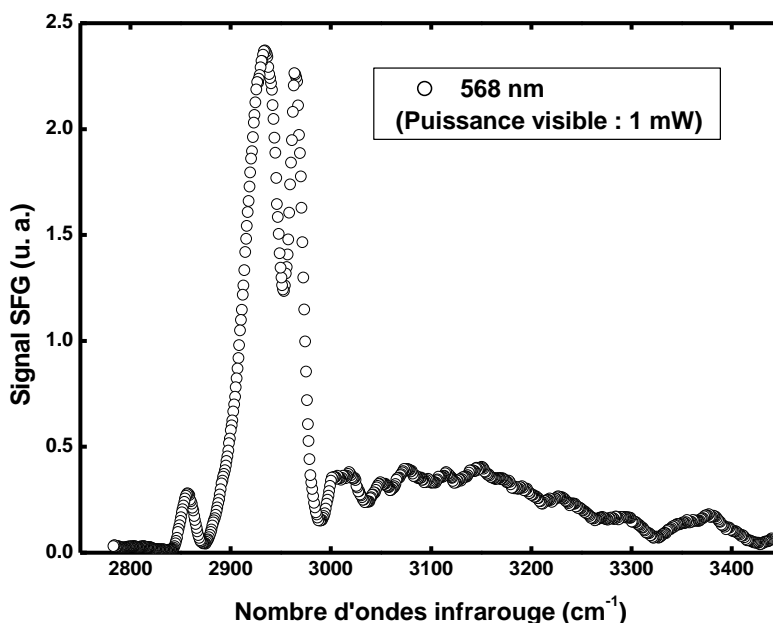


Figure 9.42 : Spectre SFG de l'interface BR/ CaF_2 à 568 nm de longueur d'onde visible incidente.

Ceci s'explique de la façon suivante. L'intensité laser est encore trop importante et elle endommage l'échantillon de façon irréversible. En effet, la couleur pourpre de l'échantillon provient d'un groupement rétinol chromophore attaché à la Lysine 216 de la protéine hôte, l'opsine.

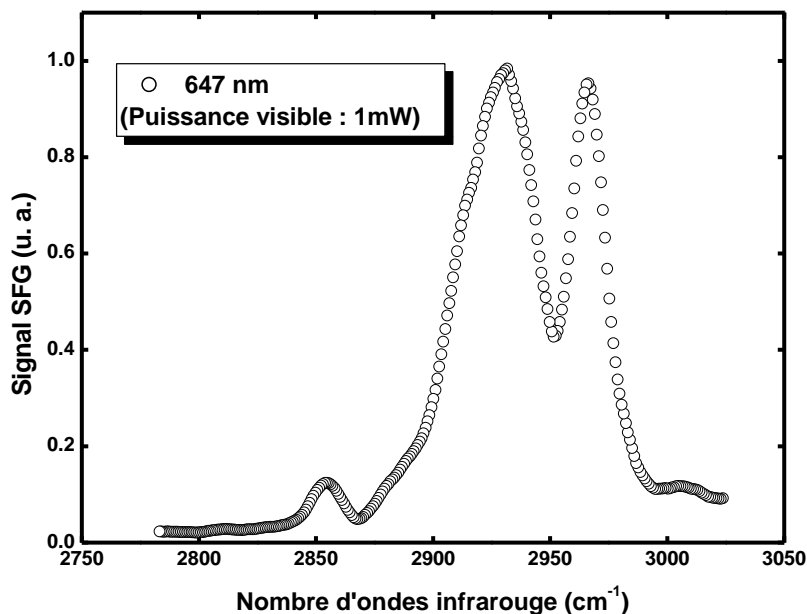


Figure 9.43 : Spectre SFG de l'interface BR/CaF₂ à 647 nm de longueur d'onde visible incidente.

Il est temps de parler un peu plus de la nature du complexe **BR** pour bien comprendre ce qui se passe. Cette protéine intervient dans le processus de vision des mammifères comme l'être humain [128]. Dans l'œil, sur la rétine, se situent les éléments biologiques à la base du processus de vision : les cônes et les bâtonnets. Ces éléments jouent le rôle de photorécepteurs. Ils ont une fonction différente. Les bâtonnets sont plus sensibles à la lumière mais ils ne permettent pas de distinguer les couleurs. Ils autorisent donc la vision nocturne mais seulement en noir et blanc. Pour être stimulés, les cônes nécessitent davantage de lumière et ne permettent pas la vision nocturne. Ils rendent toutefois possible la vision de la couleur pendant la journée. Chaque cône et bâtonnet possède un groupement appelé le **rétinal**, représenté à la **figure 9.44**. Le rétinal se lie donc à une protéine

membranaire citée plus haut, à savoir l'**opsine**. La structure des opsines varie des cônes aux bâtonnets et la capacité d'absorption lumineuse du **rétinal** dépend du type d'opsine avec laquelle il se combine. Dans le cas des bâtonnets, l'**opsine** lorsqu'elle est combinée au **rétinal** s'appelle **rhodopsine** ou **bactériorhodopsine (BR)**. Lorsque la BR absorbe de la lumière, le rétinale change de configuration (**figure 9.44**) et se dissocie de l'opsine. On dit que la BR est décolorée. Le rétinale, possédant deux isomères passe de la forme *cis* à la forme *trans* lors de l'absorption de la lumière. En l'absence de stimulus lumineux, des enzymes ramènent le **rétinal** à l'état *cis*. Cette réaction photochimique, qui modifie la forme du rétinale, change la conformation de l'**opsine**. La conséquence en est que le photorécepteur subit une chaîne de réponses métaboliques qui font varier le potentiel de part et d'autre de la protéine membranaire. Le potentiel ainsi créé permet de générer le transport de charge qui apporte l'information visuelle que le cerveau pourra décoder.

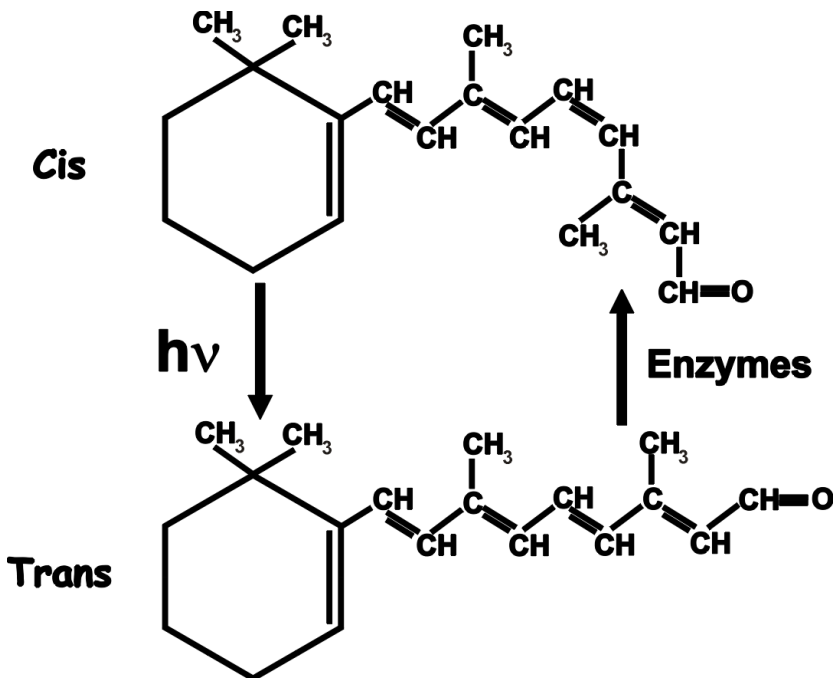


Figure 9.44 : Formules chimiques des isomères du chromophore rétinale qui se fixe à la protéine d'opsine : le passage de la configuration géométrique de l'isomère *cis* à l'isomère *trans* se fait par excitation lumineuse.

Ces précisions nous indiquent bien que c'est le rétinol qui doit moduler la réponse du signal SFG car ses propriétés électroniques dépendent de la longueur d'onde visible dans la gamme optique. L'absence de fond non résonnant nous montre que le rétinol se met donc en configuration *all-trans* sous l'action du laser et ce de façon irréversible, ce qui signifie probablement que la puissance lumineuse du faisceau le fait se détacher de l'opsine. Les caractéristiques vibrationnelles observées sont donc un spectre SFG de l'opsine. Nous n'entrerons pas à ce stade dans l'attribution des différents modes de vibration. Cela nécessite d'autres mesures SFG deux couleurs qui n'ont pas encore été effectuées à ce stade d'étude de la **BR**. Notons également que la longueur d'onde SFG correspondant au faisceau visible incident à 647 nm se situe vers 550 nm, c'est-à-dire pas très loin du maximum d'absorption de l'état fondamental de la **BR** (568 nm). Ceci justifie la similitude des spectres SFG des **figures 9.42** et **9.43**. Dans un cas, c'est la longueur d'onde visible qui agit sur le rétinol tandis que dans l'autre cas, c'est la longueur d'onde SFG à valeur similaire.

Pour essayer de remédier à ce problème, nous avons décidé naturellement de diminuer l'intensité du faisceau visible incident qui conditionne l'action du rétinol. A cette fin, nous présentons à la **figure 9.45** un dernier spectre pris à 647 nm de longueur d'onde visible mais pour une puissance filtrée 100 fois par rapport à celle habituellement utilisée, soit 0,1 mW de puissance moyenne. On observe que dans de telles conditions, le chromophore rétinol n'est plus décoloré. La couleur pourpre est conservée avec le temps, malgré l'exposition au faisceau laser. Toutefois, malgré ce résultat, il n'est pas conseillé de mettre son œil directement dans le faisceau laser ainsi filtré car d'autres éléments, à défaut de la rétine, sont susceptibles d'être endommagés. Dans le spectre SFG, cela se traduit par la présence d'un fond non résonnant important. Celui-ci provient évidemment du système **BR** lui-même puisque le CaF_2 n'a pas d'activité SFG.

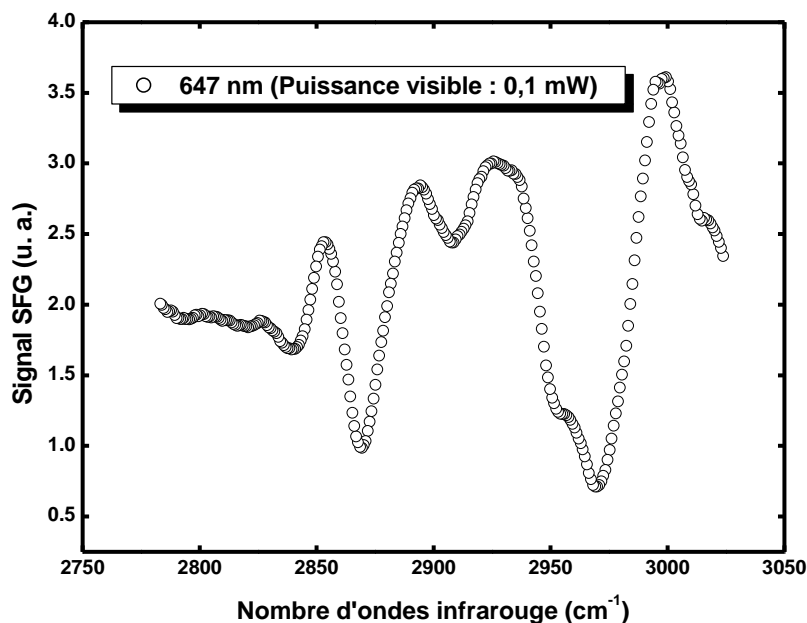


Figure 9.45 : Spectre SFG de l'interface BR/CaF₂ à 647 nm de longueur d'onde visible incidente.

Il s'agit donc d'un *fond non résonnant d'origine moléculaire* analogue à ce qu'on a observé pour la porphyrine adsorbée sur le platine. La différence se situe au niveau des propriétés électroniques qui conditionnent la forme du spectre SFG. On observe également une structure vibrationnelle significative qui interfère avec ce fond non résonnant SFG d'origine électronique. L'intensité remarquable des vibrations suggère sans doute des processus de couplage vibronique. A ce stade d'avancement des mesures, il n'est pas possible de discuter plus en profondeur les spectres SFG deux couleurs présentés. La **figure 9.45** constitue donc le tout dernier résultat expérimental présenté dans cette thèse. Comme on peut le voir, ce dernier spectre combine tous les concepts physiques progressivement développés au cours de ce travail : propriétés vibrationnelles et électroniques interfaciales, activité résonnante de l'adsorbat, et non résonnante du substrat ou des molécules, couplages vibroniques. On voit

bien que l'étude des changements de conformation induits par les propriétés électroniques dans les protéines membranaires peut être réalisée par la SFG deux couleurs. Ces résultats prometteurs n'en sont encore qu'au stade des premiers développements et ouvrent le champ à des perspectives énormes pour les spectroscopies optiques non linéaires dans la caractérisation des conformations et de l'activité des protéines complexes.

Chapitre 10 : Conclusion générale

Au cours de ce travail de doctorat, nous avons développé tous les outils instrumentaux nécessaires à la mise en œuvre d'un nouveau type de spectroscopie optique : *la spectroscopie par génération de fréquence-somme doublement résonnante, appelée également SFG deux couleurs ou DRSFG*. Grâce à cela, nous avons pu réaliser de nombreuses mesures DRSFG sur de multiples échantillons de nature différente pour montrer la souplesse relative de cette technique par rapport aux spectroscopies électroniques qui nécessitent tout l'arsenal à Ultra Haut Vide.

Nous avons tout d'abord pu valider notre système SFG en effectuant des mesures à différentes polarisations à 532 nm de longueur d'onde visible incidente sur des monocouches adsorbées sur de l'or de dodécane-thiol avec différents groupements fonctionnels terminaux. Nous avons également prouvé que la SFG pouvait être effectuée dans des conditions difficiles à l'interface avec des liquides comme dans le cas du polymère PEG 400 en contact avec un environnement variable tantôt d'air ambiant, tantôt d'eau, molécule fortement polaire. Dans ce dernier cas, nous avons pu décrire comment l'interface de contact entre les deux milieux était modifiée et quelles étaient les différences structurales induites par la présence des groupements OH.

Nous nous sommes ensuite intéressés à étudier d'autres monocouches autoassemblées pour des longueurs d'ondes visibles variables, ce qui n'avait jamais été fait en spectroscopie SFG auparavant. Avec les mesures effectuées sur le biphenyl et les dodécane-thiol adsorbés sur différents métaux nobles (Or, Argent) et de transition (Platine), nous avons démontré expérimentalement grâce à la SFG deux couleurs que la susceptibilité non linéaire du second ordre des métaux suivait l'évolution de la densité d'états électroniques. Ces résultats ont également montré dans le cas de l'or que la susceptibilité métallique était résonnante avec la longueur d'onde SFG lorsque cette dernière était au maximum de la transition interbande de type *s-d*. Ceci implique que la DRSFG est bien adaptée à l'étude des propriétés électroniques des métaux. On a également montré qu'il était possible de maximiser le rapport des amplitudes entre signaux SFG de l'adsorbat et du substrat en fonction de la nature de ce dernier pour

des longueurs d'ondes visibles incidentes particulières. Nous avons également observé que le platine était le meilleur substrat métallique pour la détection des monocouches organiques adsorbées. En effet, il n'existe pas pour ce dernier de phénomène d'interférence avec le signal SFG des molécules vu que son activité non linéaire est quasi-nulle dans la gamme visible, contrairement à l'argent et plus encore pour l'or qui y possède une transition interbande : cela résout le problème récurrent rencontré dans toute la littérature SFG classique pour obtenir des spectres à 532 nm de longueur d'onde visible incidente sur toute monocouche organique adsorbée sur l'or. Il suffit en fait de travailler avec une longueur d'onde située hors résonance interbande, soit dans le rouge, soit dans le bleu, avec une préférence pour cette dernière couleur (450 nm) où le signal de l'or est quasi-nul vu que sa densité d'états électroniques chute beaucoup plus rapidement qu'aux plus hautes longueurs d'ondes (720 nm).

Avec les mesures SFG deux couleurs effectuées sur les monocouches de porphyrine adsorbées sur du platine, nous avons aussi démontré expérimentalement que, à l'instar de ce qui se passe pour les métaux, la susceptibilité non linéaire du second ordre des molécules dépendait des propriétés électroniques des molécules. Dans ce cas-ci, le signal SFG était exalté sur toute la gamme infrarouge sondée avec une intensité maximale atteinte lorsque la longueur d'onde SFG entrait en résonance avec celle de la bande Soret située à 440 nm, cette bande électronique ayant pour origine physique une transition électronique moléculaire π - π^* spécifique.

La DRSG des multicouches et plus particulièrement des monocouches de C₆₀ adsorbées sur de l'argent a mis en évidence un résultat expérimental remarquable. Il semble que nous ayons en effet observé un couplage entre propriétés électroniques et vibrationnelles de cette molécule. Ce couplage vibronique ou électron-phonon conditionne l'existence ou non du mode de vibration $A_g(2)$: celui-ci ne peut pas exister pour des hautes longueurs d'ondes visibles incidentes situées dans le rouge (647 nm). Au stade actuel des mesures, son maximum est localisé pour une longueur d'onde visible de 532 nm, correspondant à une énergie SFG de 2,5 eV qui est en excellent accord avec celle de la transition électronique **HOMO-LUMO** (h_u-t_{1u}). Cela explique aussi pourquoi les premières mesures SFG

classiques à 532 nm effectuées par nos collègues Y. Caudano et A. Peremans sur le C₆₀ en 1996 donnaient un mode de vibration A_g(2) très intense et bien résolu : sans qu'ils ne puissent s'en rendre compte à l'époque faute d'un oscillateur paramétrique optique visible disponible, ceux-ci étaient proches du maximum d'exaltation d'un couplage électron-phonon que nos mesures DRSFG effectuées dans cette thèse mettent en évidence expérimentalement.

Nous voyons que grâce à une démarche progressive de recherche, nous avons pu mettre en évidence le couplage des propriétés électroniques et vibrationnelles de monocouches adsorbées sur des substrats métalliques. Nous avons tout d'abord prouvé qu'il était possible de mettre en évidence par SFG classique les propriétés vibrationnelles de n'importe quelle interface, *a priori*. D'autre part, par SFG deux couleurs, nous avons observé séparément les propriétés électroniques des substrats métalliques et des molécules. Après cela, nous avons été en mesure d'observer expérimentalement un véritable phénomène de couplage électron-phonon par spectroscopie par ***génération de fréquence-somme doublement résonante (DRSFG)***.

Fort de ces résultats, nous sommes allés un peu plus loin dans l'exploitation de la technique SFG deux couleurs en effectuant quelques mesures préliminaires sur des molécules beaucoup plus complexes à savoir des molécules biologiques. Nous avons montré qu'il était possible d'entamer des études de caractérisation d'interface de senseurs biologiques avec l'exemple du système biotine-avidine adsorbé sur l'or, l'argent et le platine, en choisissant une longueur d'onde visible incidente adaptée d'après nos résultats précédents. Nous nous sommes également intéressés à montrer que cette nouvelle spectroscopie était adaptée à l'étude de l'influence des cycles photoniques de molécules spécifiques sur la conformation des protéines qui les contiennent. C'est l'exemple de la bactériorhodopsine déposée sur un isolant en CaF₂. Cette protéine, intervenant dans le processus de vision des mammifères, contient un chromophore rétinale présentant des états intermédiaires d'absorption électronique qui déterminent la forme de son isomère, *trans* ou *cis*. Selon l'isomère présent en fonction de la longueur d'onde visible excitatrice ou SFG, l'opsine hôte change de conformation et joue son rôle de photorécepteur. Ceci est déjà observable

dans l'évolution significative des quelques spectres SFG deux couleurs effectués.

Au niveau des perspectives de recherches futures en SFG deux couleurs, il pourrait tout d'abord au niveau fondamental être très utile de caractériser complètement de façon précise les propriétés électroniques de surface de plusieurs métaux pour une gamme de longueurs d'ondes visibles plus exhaustive. Cela pourrait s'avérer très utile pour l'or, l'argent le platine, le cuivre, le nickel, l'aluminium pour n'en citer que quelques uns. On pourrait également, en plus de voir l'effet de leur nature, s'intéresser aux effets des différences d'orientation cristallographiques des faces métalliques étudiées.

Toujours au niveau fondamental, la SFG deux couleurs semble également bien adaptée à la caractérisation des propriétés électroniques des jonctions de semi-conducteurs. On a vu que les échantillons de référence utilisés sont des semi-conducteurs tels que le ZnS, ZnSe, AsGa et que les signaux non linéaires générés par ces derniers sont très importants. L'effet du dopage devrait être répercuté sur l'intensité du signal non linéaire généré. De plus, dans le cas de matériaux semi-conducteurs de nature organique, il serait tout à fait envisageable d'étudier les modifications de la signature vibrationnelle des jonctions par les propriétés électroniques de ces matériaux.

D'autres études DRSFG sont en cours de développement au laboratoire mais les résultats partiels obtenus ne sont pas présentés. Parmi ceux-ci, citons ceux en rapport avec le contrôle électrochimique intégré au système SFG deux couleurs. Contrôler le potentiel électrique de l'électrode métallique pour maîtriser les processus d'oxydo-réduction d'espèces organiques en solution peut se révéler capital pour comprendre les phénomènes de galvanisation et de corrosion présents à la surface des matériaux. Pour une caractérisation spectroscopique vibrationnelle et électronique, il faut arriver à aller chercher l'information dans une cellule électrochimique contrôlée indépendamment par un potentiostat. Des mesures préliminaires sur des interfaces où l'électrode de travail est en or ont déjà été effectuées. La difficulté est que l'on dépose ces films minces sur des prismes ou des lames à faces parallèles en CaF_2 ou en quartz et que

les espèces organiques à caractériser sont derrière l'électrode. En spectroscopie linéaire, il est seulement possible de voir la présence des changements à l'interface par résonance plasmon, sans pouvoir les caractériser. En SFG classique à 532 nm, il est très difficile de récupérer le signal SFG en réflexion vu qu'il faut traverser le métal pour les faisceaux incidents et le faisceau généré à l'interface. En effet, dans ces conditions, le faisceau SFG à 480 nm excite la transition interbande de l'or : cela masque le signal de la molécule et les photons SFG sont absorbés rapidement. Il est toutefois possible de s'affranchir de ce problème grâce à la SFG deux couleurs en utilisant une longueur d'onde visible incidente qui rend le signal SFG transparent aux propriétés électroniques de l'or. Ceci a été réalisé facilement pour des molécules organiques et semble pouvoir fonctionner pour la caractérisation de la couche d'eau adsorbée en surface de l'or dans les processus électrochimiques. Notre outil peut donc permettre de donner une nouvelle vision sur ces processus électroniques complexes.

Enfin, pour terminer, rappelons que nous avons montré que la SFG deux couleurs pouvait nous donner une cartographie vibronique des interfaces (cfr. Porphyrine, voir le C₆₀ s'il y avait plus de mesures). En sondant de façon plus systématique la gamme spectrale visible (de façon analogue à celle de l'infrarouge), ce nouveau type de représentation pourrait se généraliser pour caractériser tout type d'interface. Une perspective encore plus intéressante est également envisageable : celle d'une cartographie spatiale des interfaces par SFG deux couleurs pour avoir une image de la surface. Nous entrerions alors dans un nouveau domaine, celui de la microscopie SFG. Nous verrions la structure des films adsorbés sur un substrat quelconque en récoltant l'intensité SFG en différents points à l'aide d'une caméra CCD sensible à la lumière visible des photons SFG générés.

Ce dernier point, tout comme les précédents, nous permet de conclure que la spectro(micro)scopie SFG deux couleurs est un outil fantastique qui mérite de plus amples développements et devrait s'imposer comme outil majeur de caractérisation en optique des surfaces. Cela permet de faire un lien direct avec l'introduction générale : nous avons mis au point une jolie petite lampe qui va nous donner l'opportunité d'éclairer notre pièce avec une infinité de couleurs différentes pour lui donner différents reliefs à

interpréter au gré de notre imagination et des lois physiques qui la nourrissent.

Bibliographie

Chapitre 2

- [1] J.-P. Maury, "**Galilée , Le Messager des Etoiles**", éditions Découvertes Gallimard Sciences, 1986.
- [2] R. Massain, "**Physique et Physiciens**", éditions Magnard, 5^{ème} édition, 1966.
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, "**Mécanique Quantique**", éditions Hermann, 1994.
- [4] N. Bloembergen et P. S. Pershan, **Phys. Rev.** 128, 1962, 606.
- [5] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing et P. S. Pershan, **Phys. Rev.** 127, 1962, 1918.
- [6] N. Bloembergen, "**Non linear Optics**", Editions Harvard University, 1965.
- [7] T. H. Maiman, **Phys. Rev. Lett.** 4, 1960, 564.
- [8] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, **Phys. Rev. Lett.** 7, 1961, 118.
- [9] P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt, Y. R. Shen, **Phys. Rev. Lett.** 59, 1987, 1597.
- [10] Y. R. Shen, **Nature** 337, 1989, 519.
- [11] Y.R. Shen, **Surface Science** 299/300, 1994, 551.
- [12] C. D. Bain, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** 91, 1995, 1281.
- [13] K. B. Eisenthal, **Chem. Rev.** 96, 1996, 1343.
- [14] R. Braun, B. D. Casson, C. D. Bain, E. W. M. van der Ham, Q.H.F. Vreken, E. R. Eliel, A. M. Briggs, P. B. Davies, **Journal of Chemical Physics** 110, 1999, 4634.
- [15] L. Landau et E. Lifchitz, "**Electrodynamique des milieux continus**", éditions Mir, 1969.
- [16] P. A. Thiry, Présentation orale intitulée : "**Introduction à l'Optique Non Linéaire**", Mullérthal, 1999.

Chapitre 3

- [17] F. Brown, R. E. Parks et A. M. Sleeper, **Phys. Rev. Lett.** 14, 1965, 1029.
- [18] Y. R. Shen, "**The Principles of Nonlinear Optics**", John Wiley & Sons Publications, 1984, pp. 67-85.
- [19] T. F. Heinz, "**NonLinear Surface Electromagnetic Phenomena**", édité par Elsevier Science Publishers B. V. 1991 , chapitre 5 intitulé "**Second Order Nonlinear Optical Effects at Surfaces and Interfaces**".
- [20] A. V. Petukhov, **Phys. Rev. B** 52, 1995, 16901.
- [21] Y. Caudano, Thèse intitulée : "**Contribution à l'étude d'interfaces par spectroscopies vibrationnelles linéaires et non linéaires. Synthèse théorique et analyse expérimentale des interfaces et défauts ponctuels hydrogénés du silicium ainsi que des couplages électron-phonon à l'interface K/C₆₀/Ag**", Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgique, 2000.
- [22] A. Tadjeddine et A. Peremans dans "**Spectroscopy for Surface Science**", édité par R. J. H. Clark et R. E. Hester, John Wiley & Sons, 1998, **Chapitre 4**.

- [23] A. Le Rille, Thèse intitulée : "**Spectroscopie non linéaire de l'interface électrochimique par génération des fréquence-somme et différence**", Université de Paris-Sud, Orsay, France, 1997.

Chapitre 4

- [24] O. Pluchéry, Thèse intitulée : "**Etude par spectroscopie non linéaire SFG et DFG de l'adsorption de la 4-cyanopyridine sur des électrodes d'or**", Université de Paris-Sud, Orsay, France, 2000.
- [25] C. Kittel, "**Physique de l'état solide**", éditions Dunod, 1983.
- [26] A. Liebsch, **Appl. Phys. B** 68, 1999, 301.
- [27] B. S. Mendoza, W. L. Mochan, J. A. Maytorena, **Phys. Rev. B** 60, 1999, 14334.
- [28] R. P. Feynman, **Phys. Rev.** 76, 1949, 769.
- [29] 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, 1999, 129.
- [30] S. H. Lin, M. Hayashi, R. Islampour, J. Yu, D. Y. Yang, G. Y. C. Wu, **Physica B** 222, 1996, 191.
- [31] P. W. Atkins, "**Physical Chemistry**", Oxford University Press, 5^{ème} édition, 1994.
- [32] M. Hayashi, S. H. Lin, M. B. Raschke, Y. R. Shen, **J. Phys. Chem. A** 106, 2002, 2271.
- [33] J. Y. Huang, Y. R. Shen, **Phys. Rev. A** 49, 1994, 3973.

Chapitre 5

- [34] Article intitulé : "**Namur, un outil aux multiples applications**", extrait du journal "**Le Soir**" du 3 avril 2000.
- [35] Ph. Hollander, Thèse intitulée : "**Développement de sources lasers pour la spectroscopie de génération de fréquence-somme**", Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgique, 2001
- [36] K. A. Stankov, **Appl. Phys. B** 45, 1988, 191.
- [37] A. A. Mani, Ph. Hollander, P. A. Thiry and A. Peremans, **Appl. Phys. Letters** 75, 1999, 3066.
- [38] A. A. Mani, L. Dreesen, Ph. Hollander, P. A. Thiry and A. Peremans, **Proceedings of Photomec'99** (European Workshop, Liège, Belgium).
- [39] A. A. Mani, Thèse de Doctorat, rédaction en cours, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgique.
- [40] A. A. Mani, L. Dreesen, Ph. Hollander, C. Humbert, Y. Caudano, P. A. Thiry and A. Peremans, **Appl. Phys. Letters** 79, 2001, 1945.
- [41] A. A. Mani, L. Dreesen, C. Humbert, Ph. Hollander, Y. Caudano, P. A. Thiry and A. Peremans, **Surface Science** 502-503, 2002, 261.

Chapitre 6

- [42] V. Froidbise, Mémoire de fin d'étude intitulé : "**Développement d'une carte Boxcar Averager pour la mesure de signaux SFG**", Institut Supérieur

- Industriel de la Province du Hainaut, Charleroi, Belgique ; Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgique, 2002.
- [43] L. Dreesen, C. Humbert, Ph. Hollander, A. A. Mani, K. Ataka, P. A. Thiry and A. Peremans, **Chem. Phys. Lett.** 333, 2001, 327.
- [44] C. Humbert *et al.*, Poster intitulé : "**Sum-frequency generation characterisation of methanol, pentadecanoic acid and water interfaces**", Réunion de la Société Belge de Physique, Louvain-La-Neuve, 2000.
- [45] C. Humbert, Mémoire de DEA intitulé : "**Modélisation des principales spectroscopies non linéaires simplement et doublement résonnantes et analyse par spectroscopie de génération de fréquence-somme de la surface de composés organiques et de l'eau**", Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgique, 2000.
- [46] C. Humbert, Y. Caudano, Ph. Hollander, A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans, **Promoptica News** 35, 1998, 22.
- [47] F. Vidal, B. Busson, C. Six, A. Tadjeddine, L. Dreesen, C. Humbert, A. Peremans, **Journal de Physique IV** 12(PV), 2002, 241.
- [48] F. Vidal, B. Busson, C. Six, A. Tadjeddine, L. Dreesen, C. Humbert, A. Peremans, Poster intitulé : "**Methanol dissociative adsorption on Pt(hkl) single crystals surfaces : a sum-frequency generation vibrational spectroscopy study**", NOPTI 2001, Nijmegen, Pays-Bas.
- [49] S. Nihonyanagi, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Mani, J-J. Lemaire, K. Uosaki, P. A. Thiry, A. Peremans, Présentation orale intitulée : "**Doubly Resonant Sum-Frequency generation spectroscopy: probing electronic transitions at metallic surfaces and vibrational spectroscopy of admolecules at electrochemical interfaces in attenuated total reflection geometry**", Julich 2002, Allemagne.

Chapitre 8

- [50] T. Tsuruta, "**Biomedical Applications of Polymeric Material**", Mosby-Year Book Europe London, 1993.
- [51] D. Zhang, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, **Chem. Phys. Lett.** 281, 1997, 394.
- [52] Z. Chen, R. Ward, Y. Tian, A. S. Eppler, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, **J. Phys. Chem. B** 103, 1999, 2935.
- [53] D. Zhang, R. S. Ward, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, **J. Phys. Chem. B** 101, 1997, 9060.
- [54] X. Wei, X. Zhuang, S.-C. Hong, T. Goto, Y. R. Shen, **Phys. Rev. Lett.** 82, 1999, 4526.
- [55] D. Badiali, E. Corazziari, **Italian Journal of Gastroenterology and Hepatology** 31, 1999, 242.
- [56] G. Parnaud, S. Tache, G. Peiffer, D. E. Corpet, **Cancer Research** 59, 1999, 5143.
- [57] C. R. Deible, P. Petrosko, P. C. Johnson, E. J. Beckman, A. J. Russel, W. R. Wagner, **Biomaterials** 20, 1999, 101.
- [58] G. Yang, L. N. Zhang, H. Q. Feng, **J. of Membrane Science** 161, 1999, 257.
- [59] J. M. Harris (Ed.), "**Poly(ethylene glycol) chemistry : biotechnical and biomedical applications**", Plenum Press, New York, 1992.

- [60] R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, M. Grunze, **J. Phys. Chem. B** 101, 1997, 9767.
- [61] A. J. Pertsin, M. Grunze, I. A. Garbuzova, **J. Phys. Chem. B** 102, 1998, 4918.
- [62] T. Hui Ong, Paul B. Davies, C. D. Bain, **Langmuir** 9, 1993, 1836.
- [63] P. Harder, M. Grunze, R. Dahint, G. M. Whitesides, **J. Phys. Chem. B** 102, 1998, 426.
- [64] M. Zolk, F. Eisert, J. Piper, S. Herwerth, W. Eck, M. Buck, M. Grunze, **Langmuir** 16, 2000, 5849.
- [65] C. D. Bain, **J. Chem. Faraday Trans.** 91, 1995, 1281.
- [66] M. Himmelfhaus, F. Eisert, M. Buck, M. Grunze, **J. Phys. Chem. B** 104, 2000, 576.
- [67] C. D. Stanners, Q. Du, R. P. Chien, P. Cremer, G. A. Somorjai, Y. R. Shen, **Chem. Phys. Lett.** 232, 1995, 407.
- [68] S. R. Goates, D. A. Schofield, C. D. Bain, **Langmuir** 15, 1999, 1400.
- [69] D. E. Gragson, B. M. McCarty, G. L. Richmond, **J. Am. Chem. Soc.** 119, 1997, 6144.
- [70] Q. Du, E. Freysz, Y. R. Shen, **Phys. Rev. Lett.** 72, 1994, 238.
- [71] M. Buck, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 5, 2003, 18.
- [72] G. E. Poirier, **Chem. Rev.** 97, 1997, 1117.
- [73] A. Ulman, **Chem. Rev.** 96, 1996, 1533.
- [74] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, **Annu. Rev. Phys. Chem.** 43, 1992, 437.
- [75] A. Tadjeddine, A. Peremans, A. le Rille, W. Q. Zheng, M. Tadjeddine, J.-P. Flament, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** 92, 1996, 3823.

Chapitre 9

- [76] F. Eisert, O. Dannenberger and M. Buck, **Phys. Rev. B** 58, 1998, 10860.
- [77] P. Guyot-Sionnest, A. Tadjeddine, **Chem. Phys. Lett.** 172, 1990, 341.
- [78] A. Tadjeddine, O. Pluchery, A. Le Rille, C. Humbert, M. Buck, A. Peremans, W. Q. Zheng, **J. Electroanal. Chem.** 473, 1999, 25.
- [79] A. Le Rille, A. Tadjeddine, **J. Electroanal. Chem.** 467, 1999, 238.
- [80] M. A. Hines, J. A. Todd and P. Guyot-Sionnest, **Langmuir** 11, 1995, 493.
- [81] M.Y. Jiang, G. Pajer, and E. Burstein, **Surf. Sci.** 242, 1991, 306.
- [82] T.A. Luce, and K. H. Bennemann, **Phys. Rev. B** 58, 1998, 15821.
- [83] T.F. Heinz, F.J. Himpsel, and E. Palange, E. Burstein, **Phys. Rev. Lett.** 63, 1989, 644.
- [84] T.F. Heinz, C.K. Chen, D. Ricard, and Y.R. Shen, **Phys. Rev. Lett.** 48, 1982, 478.
- [85] H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, C. Wöll and G. Helmchen, **Langmuir** 17, 2001, 1582.
- [86] J. Y. Huang, R. Superfine and Y. R. Shen, **Phys. Rev. A** 42, 1990, 3660.
- [87] Y. R. Shen, in *Proceedings of the National Academy of Sciences* 93, 1996, 12104.
- [88] Y.-T. Tao, C.-C. Wu, J.-Y. Eu and W.-L. Lin, **Langmuir** 13, 1997, 4018.
- [89] H. Ehrenreich and H. R. Philipp, **Phys. Rev.** 128, 1962, 1622.
- [90] B. R. Cooper, H. Ehrenreich and H. R. Philipp, **Physical Review A** 138, 1965, A494.

- [91] S. Nihonyanagi, S. Ye, K. Uosaki, L. Dreesen, C. Humbert, P. A. Thiry, A. Peremans, **Phys. Rev. Lett.**, 2002, **submitted**.
- [92] W. F. Krokilowski, W. E. Spicer, **Phys. Rev. B** 1, 1970, 478.
- [93] C. Y. Fong, J. P. Walter, M. L. Cohen, **Phys. Rev. B** 11, 1975, 2759.
- [94] A. R. Cholach, V. M. Tapilin, **J. Mol. Catal. Chem. A** 158, 2000, 181.
- [95] D. Q. Li, I. Swanson, J. M. Robinson, M. A. Hofbauer, **J. Am. Chem. Soc.** 115, 1993, 6975.
- [96] K. Shimazu, M. Takechi, H. Fujii, M. Suzuki, H. Saiki, T. Yoshimura, K. Uosaki, **Thin Solid Films** 273, 1996, 250.
- [97] H. Imahori, T. Hasobe, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, S. Fukuzumi, **Langmuir** 17, 2001, 4925.
- [98] M. S. Boeckl, A. L. Bramblett, K. D. Hauch, T. Sasaki, B. D. Ratner, J. W. Rogers Jr., **Langmuir** 16, 2000, 5644.
- [99] H. Imahori, H. Norieda, Y. Nishimura, I. Yamazaki, K. Higuchi, N. Kato, T. Motohiro, H. Yamada, K. Tamaki, M. Arimura, Y. Sakata, **J. Phys. Chem. B** 104, 2000, 1253.
- [100] T. Yamada, T. Hashimoto, S. Kikushima, T. Ohtsuka, M. Nango, **Langmuir** 17, 2001, 4634.
- [101] N. Nishimura, M. Ooi, K. Shimazu, H. Fujii, K. Uosaki, **J. Electr. Chem.** 473, 1999, 75.
- [102] H. L. Anderson, **Chem. Comm.**, 1999, 2323.
- [103] G. A. Schick, I. C. Schreiman, R. W. Wagner, J. S. Lindseyn D. F. Bocian, **J. Am. Chem. Soc.** 111, 1989, 1344.
- [104] M. Hayashi, S. H. Lin, M. B. Raschke, and Y. R. Shen, **J. Phys. Chem. A.** 106, 2002, 2271.
- [105] C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Mani, Y. Caudano, J. J. Lemaire, P. A. Thiry, A. Peremans, **Surface Science** 502-503, 2002, 203.
- [106] L. Dreesen, C. Humbert, M. Celebi, J. J. Lemaire, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans, **Applied Physics B** 74, 2002, 621.
- [107] G. Gensterblum, J.-J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, Ph. Lambin, A. A. Lucas, **Physicalia Mag.** 14, 1992, 239.
- [108] W. E. Pickett, **Solid State Physics** 48, 1994, 226.
- [109] D. E. Weeks, W. G. Harter, **Chem. Phys. Lett.** 144, 1987, 366.
- [110] R. A. Jishi, R. M. Mirie, M. S. Dresselhaus, **Phys. Rev. B** 45, 1992, 13685.
- [111] C. Silien, Mémoire de DEA intitulé : "**Etude par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons à très haute résolution de l'adsorption du C₆₀ sur l'Ag(111) et le Cu(111)**", Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgique, 2000.
- [112] B. Chase, N. Herron, E. Holler, **J. Phys. Chem.** 96, 1992, 4262.
- [113] E. A. Katz, D. Faiman, B. Mishori, Y. Shapira, A. I. Shames, S. Shtutina, S. Goren, **J. Appl. Phys.** 84, 1998, 3333.
- [114] J. L. Sauvajol, F. Brocard, D. Bormann, A. Moreac, A. Girard, **Solid State Communications** 102, 1997, 871.
- [115] K. L. Akers, C. Douketis, T. L. Haslett, M. Moskovits, **J. Phys. Chem.** 98, 1994, 10824.
- [116] T. Pagnier, M. Barral, G. Lucazeau, **J. Phys. Chem. Solids** 58, 1997, 185.
- [117] H. J. Byrne, L. Askelrod, C. thomsen, A. Mittelbach, S. Roth, **Appl. Phys. A** 57, 299.

- [118] C. Silien, Y. Caudano, A. Peremans, P. A. Thiry, **Applied Surface Science** 162-163, 2000, 445.
- [119] A. Peremans, Y. Caudano, P. A. Thiry, P. Dumas, W.-Q. Zheng, A. Le Rille, A. Tadjeddine, **Phys. Rev. Lett.** 78, 1997, 2999.
- [120] B. W. Hoogenboom, R. Hesper, L. H. Tjeng, G. A; Sawatzky, **Phys. Rev. B** 57, 1998, 11939.
- [121] A. Rosén, B. Wätsberg, **J. Chem. Phys.** 90, 1989, 2525.
- [122] C.-M. Yam, C.-M. Pradier, M. Salmain, N. Fischer-Durand, G. Jaouen, **J. Coll. and Int. Sc.** 245, 2002, 204.
- [123] C.-M. Pradier, M. Salmain, L. Zheng, G. Jaouen, **Surface Science** 502-503, 2002, 193.
- [124] J. Heberle, J. Fitter, H. J. Sass, G. Büldt, **Biophysical Chemistry** 85, 2000, 229.
- [125] J. Heberle, **Recent Res. Devel. Applied Spectroscopy** 2, 1999, 147.
- [126] H. Luecke, B. Schobert, H-T. Richter, J.-P. Cartailier, J. K. Lanyi, **Science** 286, 1999, 255.
- [127] H. Luecke, H.-T. Richter, J. K. Lanyi, **Science** 280, 1998, 1934.
- [128] N. A. Campbell, "**Biologie**", éditions DeBoeck-Wesmael, Bruxelles, Belgique, 1995.

