



HAL
open science

Etude statique et dynamique par réflectance linéaire et Génération de Second Harmonique de films de molécules et de nanoparticules métalliques à l'interface air / eau.

Gaëlle Martin-Gassin

► To cite this version:

Gaëlle Martin-Gassin. Etude statique et dynamique par réflectance linéaire et Génération de Second Harmonique de films de molécules et de nanoparticules métalliques à l'interface air / eau.. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00150850

HAL Id: tel-00150850

<https://theses.hal.science/tel-00150850>

Submitted on 31 May 2007

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.

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 25 avril 2002)

présentée et soutenue publiquement le 27 avril 2007

par

Gaëlle GASSIN-MARTIN

**Etude statique et dynamique par réflectance
linéaire et Génération de Second Harmonique de films
de molécules et de nanoparticules métalliques à
l'interface air / eau.**

JURY : Anne-Marie CAZABAT , rapporteur
Sophie BRASSELET , rapporteur
Marie-Claire SCHANNE-KLEIN
Elisabeth CHARLAIX
Hubert GIRAULT
Emmanuel BENICHOU
Pierre-François BREVET , directeur de thèse

Merci !!

J'aimerais remercier par ces quelques lignes toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont permis à cette thèse d'avoir lieu, tant d'un point de vue humain que d'un point de vue scientifique.

Je commencerais par mon cher directeur de thèse... pour sa patience, son sourire et ses conseils constructifs qui resteront gravés dans mon esprit. Je suis très heureuse qu'il m'ait transmis un peu de sa bonne humeur incroyablement positive devant des résultats expérimentaux inextricables!

Ma deuxième pensée ira à Manu, d'une gentillesse et d'une disponibilité absolue... que n'aurais-je jamais pu faire sans lui !

Merci à tous les membres de l'équipe pour leur soutien de tous les jours et pour ces petites choses qui rendent la vie du groupe si agréable. Merci aussi du fond du cœur, d'avoir accueilli mes rondeurs et de m'avoir épaulée si chaleureusement pendant ces 9 mois !

Merci à tous les membres du laboratoire qui m'ont de près ou de loin apporté un soutien spontané et enthousiaste, faisant de ma thèse une étape agréable et constructive.

Merci à tous les thésards de l'équipe que j'ai eu le plus grand plaisir à côtoyer: Merci à Jérôme, petit diable scientifique absolument sympathique et à Guillaume, libre penseur avec qui j'ai discuté des heures ! Merci à Yara, pour sa spontanéité et ses éclats de rire, à Julien et à Chawki. Et merci à Lin pour sa fraîcheur d'esprit...

Merci à mon papa de m'avoir laissé faire mon chemin sans chercher à m'influencer. Ma plus belle récompense fut de lire la fierté dans son regard le jour de la soutenance. Merci à ma maman pour ces si beaux moments de complicité mère- fille, absolument ressourçant dans les moments de doutes! Un grand merci aussi à toute ma famille, et à tous mes amis qui remplissent ma vie de bonne humeur.

Le dernier mot sera pour mon homme, une montagne d'amour, un océan de bonne volonté qui nous a permis ce pari fou et merveilleux, de finir cette thèse qui est la nôtre, et de devenir parents.



TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| MERCI !! | 1 |
| CHAPITRE 1 : INTRODUCTION | 5 |
| 1.1 CONTEXTE ET MOTIVATIONS | 5 |
| 1.2 HISTORIQUE | 6 |
| 1.3 OBJECTIFS | 9 |
| 1.4 BIBLIOGRAPHIE | 10 |
| CHAPITRE 2 : FONDAMENTAUX ET SYSTEMES EXPERIMENTAUX | 13 |
| 2.1 CHROMOPHORES NON LINEAIRES | 13 |
| 2.1.1 <i>Les sondes moléculaires organiques</i> | 13 |
| 2.1.2 <i>Les particules métalliques</i> | 16 |
| 2.1.2.1 Synthèse de nanoparticules solubles | 19 |
| 2.1.2.2 Synthèse de nanoparticules insolubles | 21 |
| 2.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION | 25 |
| 2.2.1 <i>Microscopie électronique à transmission (TEM)</i> | 25 |
| 2.2.2 <i>Spectroscopie de photo absorption UV-Visible</i> | 29 |
| 2.3 LA CUVE DE LANGMUIR | 33 |
| 2.3.1 <i>Le principe</i> | 34 |
| 2.3.2 <i>Thermodynamique des films de Langmuir</i> | 35 |
| 2.3.2.1 Isothermes des films de Langmuir | 35 |
| 2.3.2.2 Isothermes en fonction de la température | 40 |
| 2.3.2.3 Isothermes en fonction du pH | 42 |
| 2.3.2.4 Problèmes et artéfacts | 46 |
| 2.4 ELEMENTS D'OPTIQUE..... | 50 |
| 2.4.1 <i>Rappel d'optique linéaire</i> | 50 |
| 2.4.1.1 Théorie de Mie pour les sphères : | 51 |
| 2.4.1.2 Théorie de Mie pour les ellipsoïdes : | 54 |
| 2.4.2 <i>Rappels d'optique non linéaire</i> | 57 |
| 2.4.2.1 Introduction | 57 |
| 2.4.2.2 Le tenseur de susceptibilité..... | 58 |
| 2.4.2.3 La génération de second harmonique en surface: | 59 |
| 2.4.2.4 Calcul de l'intensité SHG réfléchi : | 60 |
| b) Le champ fondamental..... | 62 |
| c) Les propriétés du tenseur de susceptibilité | 65 |
| d) Le champ harmonique dans l'approximation dipolaire électrique..... | 66 |
| 2.4.3 <i>Montage expérimental</i> | 74 |
| 2.5 BIBLIOGRAPHIE | 79 |
| CHAPITRE 3 : FILMS MOLECULAIRES | 83 |

Table des Matières

| | | |
|---|---|------------|
| 3.1 | ORIENTATION MOLECULAIRE A FAIBLES COMPRESSIONS | 84 |
| 3.1.1 | <i>Théorie microscopique</i> | 86 |
| 3.1.2 | <i>Orientation moléculaire à l'interface air/eau</i> | 90 |
| 3.2 | FILMS MOLECULAIRES FORTEMENT COMPRIMES | 98 |
| 3.2.1 | <i>Analyse des courbes S</i> | 98 |
| 3.2.2 | <i>Chiralité en approximation dipolaire électrique</i> | 102 |
| 3.2.3 | <i>Modèles microscopiques</i> | 106 |
| 3.2.3.1 | Le modèle de W. Kuhn des oscillateurs couplés..... | 108 |
| 3.2.3.2 | Le modèle de W. Kauzmann de l'électron sur une hélice | 111 |
| 3.2.4 | <i>Contributions électriques et magnétiques</i> | 116 |
| 3.3 | RUPTURE DU FILM | 133 |
| 3.4 | FILMS HYBRIDES MOLECULES-PARTICULES | 137 |
| 3.5 | CONCLUSIONS | 140 |
| 3.6 | BIBLIOGRAPHIE..... | 142 |
| CHAPITRE 4 : FILMS DE PARTICULES METALLIQUES | | 145 |
| 4.1 | OPTIQUE LINEAIRE DES FILMS METALLIQUES | 146 |
| 4.1.1 | <i>Réflectance de l'interface pure air/eau</i> | 146 |
| 4.1.2 | <i>Réflectance d'un film insoluble d'argent</i> | 149 |
| 4.1.2.1 | Réflectance en fonction de la compression | 154 |
| 4.1.2.2 | Chute du signal de réflectance à haute densité..... | 159 |
| 4.1.2.3 | Conclusions | 160 |
| 4.1.3 | <i>Réflectance d'un film insoluble d'or</i> | 161 |
| 4.1.4 | <i>Modélisation de la réflectance d'un film de nanoparticules métalliques</i> | 163 |
| 4.1.4.1 | Présentation du modèle..... | 164 |
| 4.1.4.2 | Simulation de la réflectance..... | 167 |
| 4.1.4.3 | Simulation du déplacement de la résonance plasmon en fonction de la densité..... | 168 |
| 4.1.4.4 | Augmentation de la réflectivité à 660 nm : | 170 |
| 4.1.4.5 | Réflectance à très haute densité | 173 |
| 4.2 | OPTIQUE NON LINEAIRE DES FILMS METALLIQUES..... | 174 |
| 4.2.1 | <i>Films insolubles de nanoparticules d'or</i> | 174 |
| 4.2.1.1 | Principe de l'expérience..... | 174 |
| 4.2.1.2 | Analyse de l'interface air/eau pure | 179 |
| 4.2.1.3 | Analyse des films insolubles..... | 181 |
| 4.2.2 | <i>Films solubles de nanoparticules d'argent</i> | 187 |
| 4.2.2.1 | Principe de formation des films solubles | 187 |
| 4.2.2.2 | Isotherme de pression de surface d'un film d'or..... | 188 |
| 4.2.2.3 | Optique non linéaire d'un film d'argent..... | 190 |
| 4.3 | CONCLUSIONS | 200 |
| 4.4 | BIBLIOGRAPHIE..... | 202 |
| CHAPITRE 5 : FLUCTUATIONS D'INTENSITE | | 205 |
| 5.1 | ANALYSE DES FLUCTUATIONS D'INTENSITE | 206 |

Table des Matières

| | | |
|---------|--|------------|
| 5.1.1 | <i>Définition de la fonction d'autocorrélation</i> | 206 |
| 5.1.2 | <i>Exemples de fonctions d'autocorrélation</i> | 207 |
| 5.1.2.1 | Fonction d'autocorrélation d'un bruit blanc..... | 207 |
| 5.1.2.2 | Fonction d'autocorrélation d'une fonction porte..... | 209 |
| 5.1.2.3 | Fonction d'autocorrélation d'une succession de portes..... | 212 |
| 5.1.2.4 | Fonction d'autocorrélation d'une fonction périodique..... | 214 |
| 5.1.3 | <i>Exemples d'autres phénomènes envisageables</i> | 216 |
| 5.1.4 | <i>Artefacts expérimentaux</i> | 218 |
| 5.2 | CORRELATION DES FLUCTUATIONS DE REFLECTANCE | 220 |
| 5.2.1 | <i>Fluctuations de réflectance</i> | 221 |
| 5.2.1.1 | La diffusion Brownienne | 221 |
| 5.2.1.2 | L'écoulement uniforme | 230 |
| 5.2.1.3 | Couplage diffusion brownienne et écoulement uniforme..... | 231 |
| 5.2.2 | <i>Influence de la compression</i> | 234 |
| 5.2.3 | <i>Influence de la longueur d'onde</i> | 241 |
| 5.2.4 | <i>Influence de la température</i> | 250 |
| 5.3 | FLUCTUATIONS SHG..... | 252 |
| 5.3.1 | <i>Films moléculaires</i> | 253 |
| 5.3.2 | <i>Films solubles de particules métalliques</i> | 257 |
| 5.4 | CONCLUSIONS | 258 |
| 5.5 | BIBLIOGRAPHIE | 260 |
| | CHAPITRE 6 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | 263 |

Table des Matières

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Contexte et motivations

Il y a 50 ans, Richard Feynman évoquait les potentialités des toutes petites particules de matière condensée:

« Je suis certain que si nous maîtrisons la structure de la matière à petite échelle, nous accéderons à un beaucoup plus grand nombre de propriétés de la matière » [1].

Avec le développement des techniques de synthèse, de caractérisation et de modélisation, cette remarque s'est largement vérifiée et la recherche sur les nanomatériaux connaît aujourd'hui un essor considérable. Les nanoparticules présentent un intérêt tant fondamental qu'appliqué indéniable. Le rapport du comité national [2] parle de « verrous technologiques ». Située à l'interface de plusieurs disciplines entre la chimie, la physique atomique ou moléculaire et les sciences des matériaux, l'étude des nanoparticules de quelques millions d'atomes ayant un diamètre inférieur à une centaine de nanomètres aide à la compréhension des mécanismes qui régissent les propriétés des solides. Notre objectif dans ce travail est donc de former des structures bidimensionnelles constituées de nanoparticules métalliques et de molécules organiques. L'étude de la réponse optique en fonction de l'organisation de ces structures permet de remonter aux propriétés intrinsèques des systèmes étudiés souvent dominés par des interactions entre particules. L'idée d'utiliser une interface air/liquide a souvent dans le passé été adoptée pour étudier l'organisation et les assemblages de ces très petits objets. Une interface représente une frontière séparant deux milieux de constitutions physiques et chimiques différentes. Celles-ci sont encore mal connues mais sont particulièrement riches à étudier. L'asymétrie des forces qui y règnent ainsi que la géométrie bidirectionnelle sont à l'origine de propriétés très spécifiques tant statiques que dynamiques. Les dispositions, arrangements et orientations des molécules et/ou des particules à une interface liquide sont complètement déterminées par les diverses interactions électroniques et électrostatiques à l'échelle microscopique.

La compréhension des phénomènes qui se produisent au niveau microscopique sur la géométrie et la dynamique particulière de l'interface constitue un intérêt pour de nombreux systèmes, notamment biologiques, en raison de leur fonction. Une interface moléculaire lipidique convient ainsi dans de nombreux cas pour modéliser une membrane cellulaire par

exemple [3]. En chimie et en physique des matériaux, les interfaces sont déjà largement exploitées en relation avec l'électrocatalyse (électrochimie environnementale, piles à combustible), l'électrodialyse et l'élaboration de couches barrières par exemple [4]. En nanotechnologies le transport électronique à l'échelle atomique est encore mal connu mais a été l'objet de recherches intenses [5-7]. La possibilité de réaliser des circuits intégrés de taille nanométrique ouvre de larges champs d'application. L'optique adaptative demande la réalisation de microsystèmes de commande pour des télescopes spatiaux. La nano médecine est également en train de faire son apparition : des accéléromètres sont désormais intégrés aux pacemakers, des micros distributeurs d'insuline sont développés pour être fixés directement sur la peau, les revêtements nano modifiés qui « ne se mouillent pas » sont déjà à l'étude. L'aspect pluridisciplinaire de ce domaine ouvre des perspectives très larges mêlant recherche fondamentale et appliquée motrices de coopérations fructueuses.

1.2 Historique

Depuis les Grecs, on sait qu'un film d'huile, répandu sur l'eau, tend à calmer les vagues. Benjamin Franklin [8] se lance dans l'étude de ce phénomène, et rapporte la première véritable expérience sur les surfaces en 1774. En versant une goutte d'huile dans un étang à Clapham près de Londres, il observe qu'elle s'étale. Il arrive à estimer la surface recouverte par l'huile : elle est d'environ 100 m² ! Cette expérience marque le début des sciences des surfaces. Une centaine d'années plus tard, Agnès Pockel effectue dans sa cuisine la première mesure de tension de surface et détermine la surface occupée par une molécule d'acide gras à 0.2 nm². N'appartenant pas à la communauté scientifique, ses travaux sont négligés en Allemagne mais salués par Lord Rayleigh. Celui-ci réalise dans le même temps des études sur les mouvements erratiques du camphre à l'interface air/eau. Il observe que le camphre se stabilise par ajout d'acide oléique [9]. Ses mesures rejoignent alors parfaitement celles de A. Pockel. Il envoie une lettre à la revue Nature avec le commentaire suivant :

« I shall be obliged if you can find space for the accompanying translation of an interesting letter which I have received from a German lady, who with very homely appliances has arrived at valuable results respecting the behaviour of contaminated water surfaces. The earlier part of Miss Pockel's letter covers nearly the same ground as some of my own recent work and in the main harmonizes with it. » [10].

Nature publie cette lettre le 12 mars 1891. Les travaux de Pockels et de Rayleigh ont introduit les notions de tensions superficielles et de monocouches de molécules amphiphiles

[11]. Au cours du dix-neuvième siècle, J.W.Gibbs développe les bases générales de la thermodynamique de surface. De rapides progrès ont lieu dès 1916. Irving Langmuir est le premier à étudier l'adsorption des gaz en surface. Il développe le concept d'isotherme. Ce type de mesure porte désormais son nom. L'année suivante, il met au point la première cuve munie d'un mesureur de pression pour l'étude des monocouches moléculaires à l'interface air/liquide. Les mesures de potentiel de surface et de viscosité apparaissent. Ces développements permettent l'introduction des principales propriétés macroscopiques de surface comme la chaleur d'adsorption, le taux d'activation de réaction, l'énergie de réaction. En 1935, Katherine Blodgett est la première à montrer que ces couches monomoléculaires peuvent être transférées de l'interface air/eau sur un substrat solide. Dans les années soixante G. L. Gaines généralise les techniques de formation de films insolubles en surface [12]. A cette époque, ces surfaces très minces ne sont pas aisées à étudier. Au cours du vingtième siècle de nombreuses méthodes optiques et spectroscopiques se développent alors mais la plupart sondent également les volumes présents aux abords de l'interface. Des techniques uniquement sensibles aux surfaces sont alors nécessaires. La génération de second harmonique, interdite dans les milieux centrosymétriques (c'est le cas des milieux liquide et gazeux en général) apparaît alors comme un des moyens les plus efficaces dans l'étude de ces processus interfaciaux.

Le phénomène de génération de second harmonique (l'acronyme SHG pour "second harmonic generation" sera utilisé par la suite) a été mis en évidence par P.A. Franken et collaborateurs en 1961 [13]. Il montre qu'un cristal non centrosymétrique de quartz peut générer un signal lumineux à la fréquence double par rapport à la fréquence du champ électromagnétique incident. Ce phénomène non linéaire présente toutefois une efficacité faible par rapport aux effets linéaires, en moyenne un photon à la fréquence harmonique pour 10^{12} photons incidents. Ainsi, le processus de conversion de deux photons à la fréquence ω en un photon à la fréquence 2ω et les techniques liées apparaissent dès l'avènement des premiers lasers au cours des années soixante. Sous l'effet d'un champ électromagnétique incident très intense, des effets non linéaires peuvent être observés. La polarisation du milieu matériel peut être décomposée en une série des puissances de l'amplitude du champ électrique d'excitation. La génération de second harmonique résulte de la partie variant de façon quadratique. En 1962, R.W. Terhune et collaborateurs mirent également en évidence ce phénomène sur un cristal de calcite centrosymétrique soumis à un potentiel électrique [14]. Au cours des années qui suivent de nombreuses expériences sont réalisées sur des milieux métalliques, semi-conducteurs, liquides, isolants. Les premiers développements théoriques

sont effectués par P.S. Pershan, N. Bloembergen et leurs collaborateurs [15, 16] et J.A. Giordmaine [17] à partir de 1962. En 1968, ils dérivent un modèle décrivant la génération de seconde harmonique à la frontière de deux milieux centrosymétriques. Il décrit le signal comme résultant de la polarisation d'un milieu non linéaire d'épaisseur d constituant l'interface entre deux milieux linéaires. Pour pouvoir appliquer ce modèle à la SHG de surface il suffit de faire tendre l'épaisseur d vers zéro. Dans ce modèle, en raison de la symétrie du milieu, la réponse SHG provient essentiellement des termes quadrupolaires de la polarisation non linéaire. En 1969, F. Brown et M. Matsuoka réalisent des expériences sur des films évaporés d'argent et expliquent la nécessité d'introduire un nouveau terme d'origine dipolaire électrique à la polarisation non linéaire [18, 19]. Ce terme est décrit comme étant spécifique de la surface. Ils comblent ainsi les lacunes du modèle de N. Bloembergen et collaborateurs. T.F. Heinz propose alors un nouveau formalisme. La polarisation n'est plus induite dans un milieu d'épaisseur finie, mais dans une feuille de polarisation non linéaire d'épaisseur idéalement nulle. Cette feuille agit comme un terme de source dans les équations de Maxwell non linéaires. L'application de la SHG aux surfaces ne débute réellement que dans les années 1980. J.E. Sipe propose une approche plus phénoménologique [20]. L'idée de la feuille de polarisation non linéaire est conservée mais celle-ci est enveloppée dans un milieu linéaire constituant l'interface, milieu dont les propriétés optiques sont bien définies. Aux moyens des coefficients de Fresnel, on tient compte des réflexions et réfractions qui se produisent aux frontières définissant l'interface. En 1981, Y.R. Chen suit par SHG l'oxydoréduction de l'argent d'une électrode plongée dans une solution électrolytique. Il montre que la SHG dispose effectivement d'une très grande sensibilité pour étudier les interfaces [21]. Une dérivation théorique plus complète est alors réalisée dans les années quatre-vingt dix par P.F. Brevet [22]. Depuis de nombreux travaux expérimentaux relatifs aux propriétés des interfaces ont été effectués. Ils concernent entre autres: l'organisation moléculaire à l'échelle microscopique (Grubb 1983, Eienthal 1987, Y.R. Shen 1986) [23-25], l'ionisation de la monocouche et l'influence du pH de la sousphase (K.B. Eienthal, X. Zhao 1990) [26], les fluctuations d'orientation et les transitions de phase (Zhao 1991) [27], les propriétés thermodynamiques comme l'adsorption de particules, molécules ou d'ions (R.M. Corn, D.A. Higgins, E.V. Stizmann, en 1993) [28], ou des phénomènes de relaxation et de réactions moléculaires (K.B. Eienthal 1996) [29], enfin la rhéologie et l'étude des textures mésoscopiques (Knobler et H. Schwartz 1991) [30]. Plusieurs revues rassemblant les avancées obtenues (Y.R. Chen, R.M. Corn, G.L. Richmond, P.F. Brevet [31] ...) ont été publiées ces dernières années.

1.3 Objectifs

L'objectif de ce travail est donc d'utiliser le processus SHG afin de remonter aux propriétés microscopiques et mésoscopiques des interfaces moléculaires et métalliques étudiées, c'est-à-dire des films de nanoparticules métalliques d'or et d'argent déposés à l'interface air/eau.

Ce premier chapitre d'introduction donne lieu à une revue historique qui positionne le travail réalisé dans son contexte.

Le second chapitre présente les molécules et particules étudiées, les synthèses chimiques effectuées ainsi que la formation des films dans une cuve de Langmuir. Les principes fondamentaux d'optique linéaire et non linéaire sont détaillés dans le cadre des surfaces. A cette occasion, le modèle de la feuille de polarisation est décrit dans l'approximation dipolaire électrique. Les montages expérimentaux sont présentés en fin de chapitre.

Le troisième chapitre est consacré aux films moléculaires de DiA. L'aspect microscopique est abordé dans un premier temps pour des films moléculaires peu denses. L'orientation des molécules en fonction de la compression de la surface γ est détaillée. Le modèle de la feuille de polarisation est développé dans l'approximation dipolaire magnétique. Cette contribution permet d'argumenter sur la présence de structures chirales dans un film compact formées lors de fortes compressions. Enfin une dernière partie est consacrée aux films très denses et à leur rupture lorsque la tension de surface est trop importante.

Les films de nanoparticules sont traités dans le chapitre 4. Le signal SHG récolté est beaucoup plus faible que pour le chromophore DiA étudié précédemment mais les interactions particules-particules étudiées sont mises en évidence. L'objectif est ici de passer par diverses phases où les interactions sont de plus en plus fortes. Une introduction sur des films mixtes particules métalliques/molécules est réalisée dans la dernière partie. Elle atteste une fois de plus, de la grande richesse de cette méthode de formation de films directement à l'interface air/eau, y compris pour des systèmes complexes.

Enfin, dans une dernière partie nous nous intéressons à une étude dynamique des fluctuations du signal linéaire en réflexion et SHG au moyen de l'analyse des corrélations d'intensité. Les bases générales du formalisme d'analyse et les premières conclusions tirées pour ces études sont rapportées. Cette dernière partie est préliminaire car de telles études n'ont pas été réalisées sur de tels systèmes.

1.4 Bibliographie

- [1] R. Feynman, *Discours devant la société américaine de physique*, 1959
- [2] R. d. C. National, *Nanosciences et nanotechnologies*, Chapitre 2, 2004
- [3] G.Revillod, *Diffusion hyper Rayleigh d'assemblages moléculaires*, Université ClaudeBernard, Lyon, 2006
- [4] H. D. Hurwitz and R. Dibiani, *J. Memb. Sc.*, **228** (2004), 17
- [5] J. F. Sampaio, K. C. Beverly and J. R. Heath, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 8797
- [6] G. Markovich, C. P. Collier and J. R. Heath, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, (1998), 3807
- [7] I. Pavel, *A la découverte du nanomonde*, Ministère de la recherche et des nouvelles technologies, 2004
- [8] B. Franklin, *Phil. Trans. Res. Soc.*, **64**, (1774), 445
- [9] A. W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, Wiley & Sons, 1997
- [10] A. Pockels, *Nature*, **43**, (1891), 437
- [11] L. Rayleigh, *Philos. Mag.*, **48** (1899), 321
- [12] G. L. Gaines, *Insoluble monolayers at liquid/gas interfaces*, Intersciences chapitre 1, 1965
- [13] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, **7**, (1961), 118
- [14] R. W. Terhune, P. D. Maker and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, **8**, (1962), 404
- [15] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Benjamin, New York, 1965
- [16] N. Bloembergen and P. S. Pershan, *Phys. Rev.*, **128**, (1962), 606
- [17] J. A. Giordmaine, *Phys. Rev.*, **138**, (1965), 1599
- [18] F. Brown, R. E. Parks and A. M. Slepner, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, (1965), 1029
- [19] F. Brown and M. Matsuoka, *Phys Rev*, **185**, (1969), 985
- [20] J. E. Sipe, V. C. Y. So, M. Fukui and G. I. Stegeman, *Phys. Rev. B*, **21**, (1980), 4389
- [21] Y. R. Shen, *The principle of non linear optics*, John Wiley &sons, 1984
- [22] P. F. Brevet and H. H. Girault, *Progr. Coll. Pol. Sc.*, **103**, (1997), 1
- [23] S. G. Grubb, M. W. kim, T. Rasing and Y. R. Shen, *Langmuir*, **4**, (1987), 452
- [24] J. M. Hicks, K. Kemnitz, K. B. Eisenthal and T. F. Heinz, *J. Phys. Chem.*, **90**, (1985), 560
- [25] Y. R. Shen, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **16**, (1986), 69
- [26] X. Zhao, S. Subrahmanyam and K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.*, **171**, (1990), 558
- [27] X. Zhao, S. Subrahmanyam and K. B. Eisenthal, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, (1991), 2025

- [28] R. M. Corn and D. A. Higgins, *Chem. Rev.*, **94**, (1994), 107
- [29] K. B. Eisenthal, *Chem. Rev.*, **96**, (1996), 1343
- [30] H. Schwartz, Y. Harel and S. Efrima, *Langmuir*, **17**, (2001), 3884
- [31] B. G. McMillan, L. E. A. Berlouis, F. R. Cruickshank, D. Pugh and P.-F. Brevet, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, (2005), 211912

Chapitre 2 : Fondamentaux et systèmes expérimentaux

Ce second chapitre a pour objectif de poser les fondements des travaux menés. Il met également en relief le travail préliminaire à la mise en œuvre d'expériences combinant des techniques différentes et nouvelles dans l'équipe. Ce chapitre fait donc le point sur les systèmes expérimentaux utilisés et reprend les bases théoriques utiles à leur compréhension.

Il débute par la description du DiA, composé moléculaire organique, sonde pour l'optique non linéaire, largement employé dans ce travail. Ce composé amphiphile permet de plus de former des films mono moléculaires organiques à l'interface air/eau et d'en comprendre les propriétés essentielles qui font l'objet du troisième chapitre. La synthèse des particules métalliques de taille nanométrique est ensuite présentée, le but étant ici de les déposer à l'interface air/eau pour former des films minces d'une épaisseur égale au diamètre des particules. Nous avons choisi pour notre part la voie chimique pour réaliser ces synthèses. Les différents protocoles employés sont donnés dans ce chapitre. Les particules métalliques obtenues ont été caractérisées par deux techniques. La première est une méthode optique linéaire, c'est la spectroscopie de photo absorption UV-visible. La seconde méthode est la microscopie électronique en transmission (acronyme anglais TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) qui permet une visualisation directe des particules. Les caractéristiques principales des molécules tensioactives sont aussi décrites. Enfin, les fondements de l'optique linéaire et non linéaire sont rappelés. Le montage expérimental est détaillé et clos le chapitre par la mise en œuvre des manipulations.

2.1 Chromophores non linéaires

2.1.1 Les sondes moléculaires organiques

Deux molécules ont été principalement utilisées au cours de ce travail. La première est le iodure de 4-(4-dihexadecylaminostyryl)-N-méthylpyridinium, appelé ici DiA, qui est, à

l'origine, une sonde de fluorescence (Fluo probes, FP66096). Ce composé comporte aussi une forte réponse SHG.

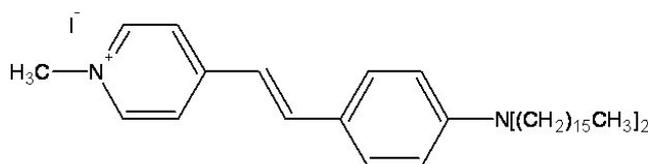


Figure 1: iodure de 4-dihexadecylaminostyryl)-N-méthylpyridinium (DiA)

Cette molécule est insoluble dans l'eau mais soluble dans le méthanol. Le contre ion est l'anion iodure I^- . Le DiA est une molécule amphiphile cationique. Elle possède une tête hydrophile polaire centrée sur la charge positive qui présente une forte affinité pour l'eau. L'autre partie est hydrophobe et formée de deux cycles aromatiques auxquels sont fixées deux chaînes aliphatiques apolaires de 16 carbones. Lorsqu'elles se trouvent à l'interface air/eau, ces molécules de DiA ont tendance à placer préférentiellement leur tête hydrophile dans l'eau, voir schéma Figure 2. Ces molécules sont aussi appelées surfactants ou tensioactifs et forment spontanément une monocouche moléculaire à l'interface air/eau dont nous préciserons les propriétés lors de leur étude détaillée.

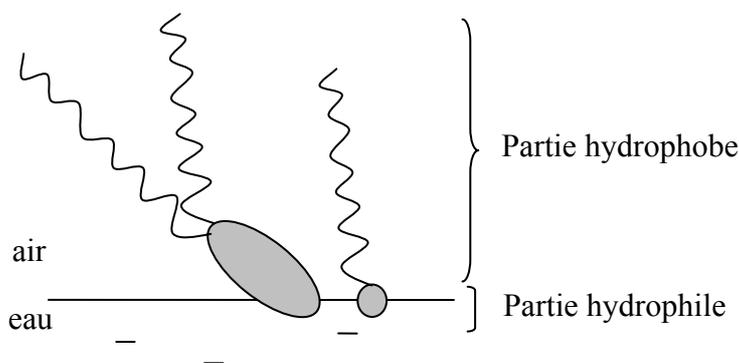


Figure 2 : Schéma simplifié de molécules amphiphiles à tête polaire et à une ou deux chaînes aliphatiques à l'interface air/eau.

Le second surfactant régulièrement utilisé au cours de nos expériences est une amine : l'octadécylamine, appelé ici ODA de formule chimique $CH_3(CH_2)_{17}NH_2$:



Figure 3 : Octadecylamine (ODA)

Si ces deux molécules, DiA et ODA, sont amphiphiles, la molécule de DiA a une seconde propriété utile qui justifie son choix pour nos expériences. Elle possède une forte réponse optique non linéaire en raison de sa structure « donneur - accepteur » [1]. Ces composés, aussi appelés « *push-pull* » de leur dénomination anglaise, possèdent en effet un groupe donneur et un groupe accepteur d'électrons encadrant un système d'électrons π délocalisés. L'atome d'azote possède en effet un doublet électronique non engagé dans une liaison chimique. Dans la forme dite neutre du composé, c'est-à-dire sans transfert de charge, ce doublet électronique est localisé sur l'atome d'azote du groupe amino. Lorsque le transfert a lieu, l'un des deux électrons du doublet est déplacé en direction de l'atome de carbone du cycle aromatique. De proche en proche, en raison de l'alternance des liaisons conjuguées, une charge négative se propage en direction de la charge positive du groupe pyridinium appelé groupe accepteur alors que le groupe donneur est déchargé. Le composé organique prend donc une forme appelée zwitterionique : le composé conserve globalement sa charge initiale positive mais un fort dipôle est établi par séparation de charge.

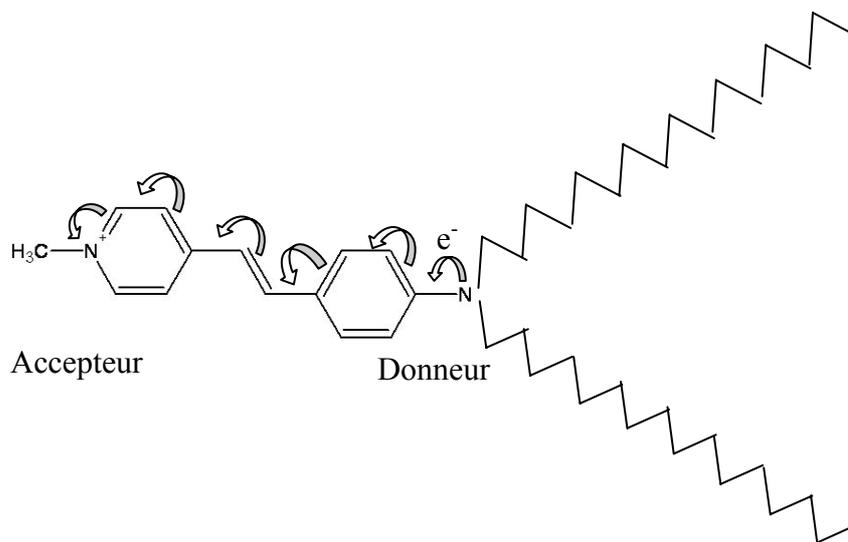


Figure 4 : Transfert de charge par l'intermédiaire des doubles liaisons dans le DiA

L'existence de ces deux formes, neutre et zwitterionique voir Figure 5, confère à ce type de composés « donneur-accepteur » une forte asymétrie conduisant à une forte

hyperpolarisabilité quadratique. La molécule de DiA possédant cette structure, à la fois amphiphile et « push-pull », va permettre de travailler sur des films moléculaires directement à l'interface air/eau en optique non linéaire. La forte valeur de l'hyperpolarisabilité quadratique absolue du DiA dans le méthanol à 800 nm, valant $1800 * 10^{-30} \text{ esu}$ caractérise d'ailleurs bien son efficacité SHG [2]. Les résultats concernant cette molécule sont regroupés dans le troisième chapitre et une partie du cinquième chapitre. Ils constituent une approche préliminaire nécessaire à la compréhension du comportement des films moléculaires et de nano particules métalliques à cette même interface air/eau.

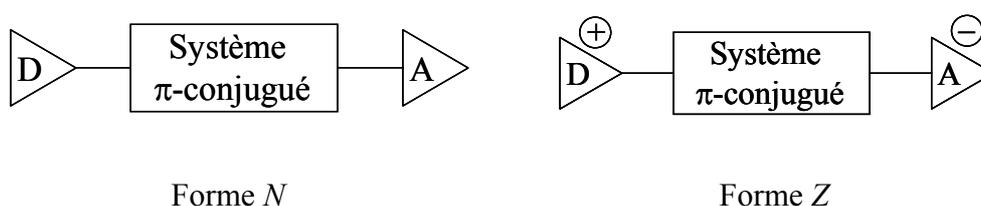


Figure 5 : Représentation schématique des deux formes, neutre (N) et zwitterionique (Z) d'un système "push-pull" linéaire. D est un groupe donneur d'électrons, A est un groupe accepteur d'électrons.

2.1.2 Les particules métalliques

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés optiques linéaires et non linéaires de films bidimensionnels composés de nanoparticules métalliques. Pour cela, il est essentiel de connaître et maîtriser les propriétés physiques des particules utilisées. Synthétiser au sein même de l'équipe ces particules a été un moyen de contrôler les paramètres de fabrication de celles-ci: taille, forme, caractère hydrophobe et solvant utilisé. Ce paragraphe décrit les synthèses chimiques effectuées au sein de l'équipe en collaboration avec l'équipe d'O. Tillement et de S. Roux au LPCML à l'UCB Lyon 1. La majorité des synthèses porte sur des nanoparticules d'Or et d'Argent [3]. Quelques synthèses de nanoparticules de Cuivre ont aussi réalisées mais ce métal reste délicat à manipuler car il s'oxyde rapidement en milieu aqueux non contrôlé et nécessite des précautions supplémentaires.

Les nanoparticules produites, souvent aussi appelées colloïdes, désignent des particules possédant entre 10^2 et 10^7 atomes environ. Le domaine de taille varie donc de quelques nanomètres jusqu'à une centaine de nanomètres. Les plus petites de ces particules possèdent une structure cristalline proche de celle du solide, avec des déviations aux plus

faibles tailles, inférieures à 5 nm par exemple, voir Figure 6. Les plus grandes ont probablement une structure polycristalline.

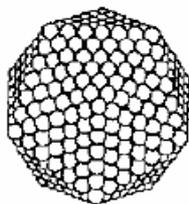
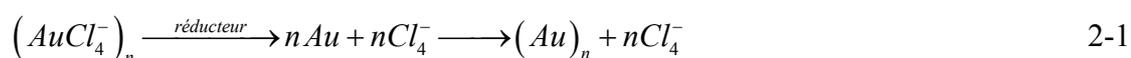


Figure 6 : structure icosaédrique d'une petite nanoparticule métallique

Les synthèses disponibles sont variées et certaines permettent d'obtenir des formes assez irrégulières comme des prismes. Des synthèses spécifiques permettent aussi de fabriquer des particules allongées en bâtonnet dont le rapport entre le grand axe et le petit axe est contrôlé. Les méthodes par voie chimique employées ici reposent sur la réduction d'un sel métallique d'or ou d'argent. La difficulté cependant réside dans l'obtention de distributions de tailles et de formes relativement étroites. En solution, il est effectivement assez difficile de contrôler les processus de nucléation et de croissance. Des valeurs de l'ordre de 10 % sont obtenues usuellement pour le rapport entre le diamètre moyen et la largeur de la distribution. En revanche, par ces méthodes, la gamme de tailles accessibles est très grande, d'environ 3 nm à plus de 100 nm en fonction du réducteur utilisé. La réaction d'oxydoréduction mise en jeu peut-être décrite par la réaction suivante [4]:



La réduction des ions AuCl_4^- , état d'oxydation +III de l'or, en atomes d'or, état d'oxydation 0, est l'étape de formation des particules mais elle peut cacher des étapes intermédiaires comme la complexation de l'ion métallique par l'agent réducteur, c'est le cas pour le citrate et l'or, la nucléation, étape de formation de noyaux métalliques initiaux, et la croissance des particules par réduction des ions à la surface des particules. Différentes gammes de tailles de particules sont obtenues en modifiant la nature du réducteur mais la taille est usuellement contrôlée par stœchiométrie initiale du mélange réactionnel. Nous avons utilisé essentiellement le citrate et le borohydrure, ce dernier réducteur ayant un potentiel oxydoréducteur plus fort favorisant des particules de plus petite taille. Une étape importante de la synthèse consiste à stabiliser les

particules par adsorption d'un composé moléculaire. Ce dernier pourra aussi posséder d'autres fonctions chimiques en vue d'une utilisation précise (hydrophobicité, fluorescence ...). Le plus souvent, pour des particules hydrophiles, le citrate est un excellent agent stabilisant.

Deux synthèses ont été mise en œuvre au laboratoire et sont développées dans les paragraphes suivants. Dans un premier temps, la synthèse de particules métalliques hydrophiles est décrite. De telles particules ont déjà été étudiées en solution aqueuse dans l'équipe mais elles peuvent former des films à l'interface air/eau par dépôt supplémentaire d'un tensioactif chargé. L'adsorption des particules est alors favorisée par les interactions électrostatiques. En effet, les particules stabilisées par le citrate sont chargées négativement et la présence d'une monocouche de surfactants cationiques permet l'adsorption des particules par affinité électrostatique.

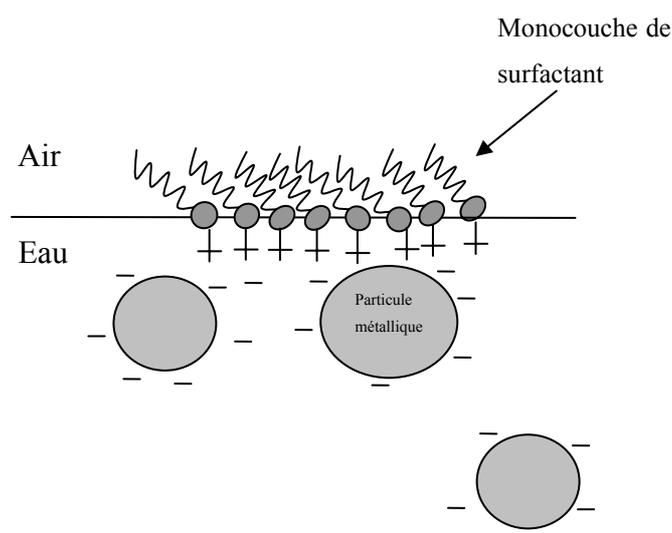


Figure 7 : Schéma de l'adsorption de particules métalliques hydrosolubles chargées négativement en un film bidimensionnel en présence de surfactants cationiques.

Cette classe de films est appelée films solubles en raison de la nature soluble des particules. Les particules présentes dans le film sont donc en équilibre avec les particules présentes dans la sous-phase. Un échange dynamique permanent de particules entre le film et la solution s'établit donc. Dans un second temps, une seconde variété de particules sera décrite : des particules métalliques hydrophobes. Ces particules ne nécessitent aucun ajout de surfactant et ne sont pas chargées. Une charge pourrait être introduite par le contrôle de l'état d'ionisation des surfactant organiques de surface apportant un caractère hydrophobe aux particules. Ces

particules hydrophobes forment des films dits insolubles à l'interface air/eau en raison de l'hydrophobicité des particules. La sous-phase notamment sera exempte de toute particule métallique.

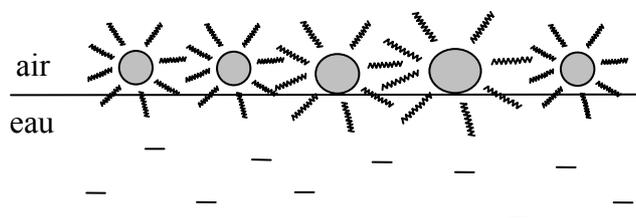


Figure 8 : Film insoluble de particules métalliques hydrophobes

2.1.2.1 Synthèse de nanoparticules solubles

La première méthode de synthèse permet de fabriquer des particules hydrosolubles [5]. Le réducteur utilisé a été le borohydrure BH_4^- qui est adapté à la préparation des particules de petite taille ($NaBH_4$, 90%, Fulka). Nous utilisons cette synthèse en particulier pour préparer des nanosphères métalliques mais nous verrons qu'il est également possible de forcer des géométries variées.

La synthèse se déroule à température ambiante. Un bain de glace est nécessaire car la réaction est exothermique. Une dissolution de 1.9 mg d'un sel d'acide tétrachloroaurique $HAuCl_4$ ($HAuCl_4$, Sigma Aldrich) et de 1.5 mg de citrate de sodium à 1% en poids dans 20 ml d'eau distillée donne une solution jaune pâle de concentration $2.5 \cdot 10^{-4}$ M. Le citrate est ici un agent stabilisant présent en excès. Le réducteur est préparé à partir de 37.8 mg de borohydrure de sodium dissout dans 10 ml d'eau distillée. Un volume de 600 μ L de cette solution est alors ajouté à la solution précédente.

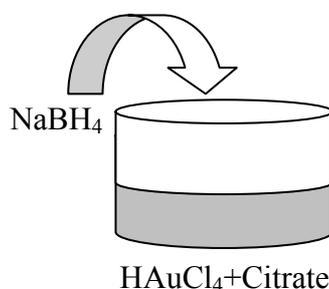


Figure 9 : Synthèse des nanoparticules sphériques hydrosolubles par réduction du sel métallique par le borohydrure.

Dans cette synthèse, le réducteur est en excès pour assurer une consommation complète des ions métalliques. La solution est agitée pendant toute la durée de la synthèse et une couleur rouge-orangée est observée en fin de réaction, caractéristique de la présence de petites particules d'or de 3.5 nm de diamètre en moyenne environ.



Figure 10 : Solution aqueuse de nanoparticules d'or de petite taille, 3 à 5 nm environ

Selon un protocole expérimental identique, des nanoparticules d'argent peuvent être également synthétisées.

A partir de cette étape, il est possible de faire croître ces petites particules, utilisées comme graines, en de plus grosses sphères [6] ou même en bâtonnets [7]. Dans ce dernier cas, le rôle de surfactants introduits alors lors du processus de croissance et de terminaison de la réaction de réduction par compétition avec le réducteur est encore mal connu mais permet de bloquer la croissance sur certains plans cristallins ou profit d'autres plans et de former des particules en forme de bâtonnets. La stabilisation des particules métalliques sphériques est assurée par addition de citrate de sodium en excès alors que pour les bâtonnets le surfactant ajouté est lui-même l'agent stabilisant. Les observations de microscopie électronique à transmission ont montré une certaine inhomogénéité de forme dans la synthèse des bâtonnets avec la présence de particules sphériques ou de prismes dans la solution, voir Figure 18. Cette étape de croissance des graines en particules plus grosses est réalisée avec le protocole suivant. On procède à partir des germes de 3.5 nm fabriqués précédemment. Une solution d'acide ascorbique à 0.1 M est préparée en dissolvant 176 mg d'acide ascorbique dans 10 ml d'eau. Une solution de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB, Sigma Aldrich) est aussi préparée en dissolvant 1.8 g de CTAB dans 50 ml d'eau. Ensuite, une quantité de 4.9 g de HAuCl_4 est ajouté à cette solution de CTAB. La croissance s'effectue ensuite en trois étapes : trois tubes à essais contenant chacun 50 μL de la solution d'acide ascorbique et 9 ml

de la solution de CTAB sont préparés. 1 ml de la solution de germes, c'est-à-dire des particules de 3.5 nm, est ajouté dans le premier tube. Une minute après, 1 ml est prélevé de ce tube et injecté dans le second tube. Enfin, après 30 secondes, à nouveau 1 ml de ce second tube est injecté dans le dernier tube. La réaction se produit alors pendant 2 heures.

Au cours de toutes ces synthèses, le principal problème est l'agrégation des particules entre elles et par conséquent la stabilité des solutions à long terme. Lors de la synthèse, elle résulte des conditions de propreté de la verrerie. Lors du stockage, elle dépend essentiellement de la stabilisation. Travailler avec des solutions métalliques nécessite donc un passage de toute la verrerie à l'eau régale, 2/3 acide nitrique pour 1/3 acide chlorhydrique, avant utilisation pour éviter les effets nocifs sur les parois lors de la synthèse et une bonne maîtrise de l'étape de stabilisation.

2.1.2.2 Synthèse de nanoparticules insolubles

Dans ce paragraphe, les protocoles décrivent des synthèses de nanoparticules spécifiquement hydrophobes. Le but est de pouvoir par simple dépôt à l'interface air/eau, et sans ajout de tout autre surfactant, former un film de Langmuir. Afin d'obtenir le caractère hydrophobe, des molécules hydrophobes sont adsorbées sur les particules métalliques [8]. Les alkanethiols ont été utilisés en raison de l'affinité de la terminaison soufrée avec les métaux nobles, en particulier l'or. La longueur de la chaîne carbonée peut également être variée de 3 à 18 carbones. Ce paramètre détermine alors la distance inter-particule minimale accessible dans les films [9]. Plus la chaîne est courte, plus les particules métalliques seront en mesure d'interagir. Toutefois la stabilité de la particule dans son milieu impose une couche carbonée suffisante afin de prévenir l'agrégation. En effet, pour des chaînes trop courtes, trois carbones par exemple, l'alkanethiol est faiblement adsorbé et peut facilement désorber au cours des expériences.

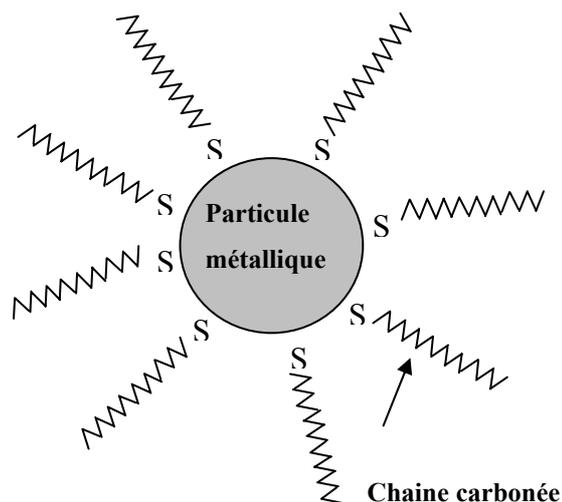


Figure 11 : Représentation schématique d'une nanoparticule métallique fonctionnalisée avec l'octadécane-1-thiol contenant 18 carbones.

- Synthèse dans le chloroforme :

Ce premier protocole [10] a été testé pour fabriquer des particules recouvertes de surfactant dans un solvant organique volatil. La méthode est monophasique. 0.6 g d'octadécane-1-thiol ($(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_2\text{SH}$, Fluka) sont dissout dans 180 ml de chloroforme. Puis sont ajoutés 2.3 mg de HAuCl_4 , ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) dissout dans 20 ml de chloroforme. La solution est passée aux ultrasons au moins deux heures dans le noir afin de disperser au mieux les particules dans la solution car le sel d'or est difficile à dissoudre dans le chloroforme. 77,5 mg de NaBH_4 dans 20 ml d'éthanol donnent une solution à 0.1 M. Ce réducteur est ajouté goutte à goutte en agitant. La solution est à nouveau passée aux ultrasons durant 2 heures.



Figure 12: Solution d'or dans du chloroforme avant la roto évaporation

Le volume de la solution est ensuite réduit de 200 ml à environ 5 ml par roto évaporation. Ce concentré de particules est dissout dans 400 ml d'éthanol anhydre pour permettre la précipitation puis est refroidi à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 20 heures. La solution est ensuite filtrée avec une membrane en téflon de pores $0.45\text{ }\mu\text{m}$ (Fisher Bioblock Scientific). Le dépôt est rincé abondamment avec de l'éthanol. Cette opération permet d'évacuer tous les résidus de produits utilisés lors de la synthèse. Pour finir, le dépôt est séché. La poudre obtenue est pesée afin de pouvoir déterminer la concentration finale de la solution. Il ne reste plus qu'à disperser à nouveau la poudre dans 20 ml de chloroforme. Une ultime étape permet de sélectionner en taille les particules. Le principe est une précipitation fractionnée des grosses particules par ajouts successifs de 2 ml de méthanol. En éliminant le précipité, cette opération répétée plusieurs fois permet de ne conserver qu'une solution homogène ne contenant principalement que des petites particules de petite taille, 3 nm environ. La sélection en taille n'a pas été faite ici car l'objectif était dans un premier temps de synthétiser ces particules ayant un caractère hydrophobe et de former un film, indépendamment des problèmes d'homogénéité de taille. La distribution en taille réalisée plus loin en atteste, voir Figure 19. L'expérience montre que les sels métalliques sont en général plutôt hydrosolubles. Le procédé employé ici avec une seule phase liquide n'est donc pas particulièrement favorable. Il a néanmoins réussi et a permis de réaliser les premiers dépôts sur cuve de Langmuir avec succès. Il a été expérimenté uniquement sur des sels d'or. Délicat à mettre en œuvre, il a été remplacé par la suite par une synthèse bi-phasique décrite dans le paragraphe qui suit.

- Synthèse bi-phasique :

Le protocole est développé ici pour fabriquer des nanoparticules d'argent fonctionnalisées avec des dodécane-thiol mais il peut être généralisé aux particules d'or et à des chaînes de longueurs variables. Les travaux de Brust *et coll.* [11] et Korgel *et coll.* [12] sont à la base de ces synthèses. La particularité de ce protocole est le changement de phase des ions d'or en cours de synthèse. La fabrication débute en milieu aqueux car le sel de nitrate d'argent est hydrosoluble. Le transfert de phase est l'étape clé pour obtenir une solution finale dans un solvant organique. Un agent de transfert, le bromure de tetraoctylammonium ($(C_8H_{17})_4NBr$) permet cette réaction de transfert. Une solution 0.15 g (90×10^{-5} moles) du sel $AgNO_3$ dans 30 ml d'eau pure est mélangée vigoureusement dans 20.4 ml de chloroforme contenant 2.23 g (4.08×10^{-3} moles) de $(C_8H_{17})_4NBr$ pendant une heure. Pendant cette étape, le sel métallique bien dissout en phase aqueuse transfère en phase organique. Cette phase organique est alors récupérée à l'aide d'une ampoule à décanter. 0.189 ml (79.2×10^{-5} moles) de dodécane-thiol sont ajoutés directement. L'ensemble est encore agité 15 minutes. L'étape suivante consiste à ajouter le réducteur, soit 24 ml d'une solution aqueuse de 0.39 g (103×10^{-4} moles) de $NaBH_4$. Le mélange est agité 12 h et rincé 2 fois à l'eau afin d'entraîner tous les résidus hydrosolubles des réactions précédentes.



Figure 13 : Séparation de phase entre la phase organique, le chloroforme et les ions d'argent réduits en particules, et la phase aqueuse située au-dessus. Le caractère colloïdal de la solution déjà bien visible.

La phase organique est finalement extraite dans une ampoule à décanter (Figure 13), puis diluée dans 300 ml d'éthanol. La solution est placée à $-18^\circ C$. La précipitation des

particules se produit pendant quelques heures. La solution est ensuite filtrée et nettoyée avec de l'éthanol et de l'eau toujours afin d'éliminer l'agent de transfert, les composés thiols en excès, et les produits de réactions non désirés. La poudre est récoltée et pesée, et enfin redispersée dans 50 ml de chloroforme. La concentration finale obtenue est alors typiquement de 1.8×10^{17} particules/litre. La synthèse décrites ci-dessus est un exemple pour la fabrication de nanoparticules d'argent fonctionnalisées avec des chaînes de 12 carbones mais plusieurs autres synthèses ont également été réalisées par la suite avec des chaînes de 18, 6 et 3 carbones.

2.2 Techniques de caractérisation

Les deux techniques utilisées pour la caractérisation des solutions de particules synthétisées au laboratoire sont exposées dans ce paragraphe. La première méthode, la microscopie électronique à transmission, permet une caractérisation par particule déterminant la forme et la taille de celles-ci. La seconde méthode disponible est la spectroscopie de photo absorption UV-visible, une méthode optique linéaire mettant en jeu les processus d'absorption et de diffusion de la lumière par les particules. L'étude des spectres d'extinction des solutions de particules permet en particulier d'assurer la qualité de la synthèse et est utile pour les mesures optiques non linéaires, notamment pour localiser spectralement les résonances. L'utilisation faite de ces deux méthodes est donc complémentaire.

2.2.1 Microscopie électronique à transmission (TEM)

La méthode de caractérisation par microscopie électronique à transmission (TEM) permet l'observation individuelle des particules. La microscopie électronique à transmission est souvent utilisée pour remonter aux propriétés structurales des solides, comme l'orientation des plans cristallins, mais à basse résolution la méthode ne permet d'accéder qu'à la surface projetée des particules. C'est cette dernière possibilité que nous utilisons pour caractériser la forme et la taille des particules à partir de l'observation des images de microscopie. Expérimentalement, une petite quantité de solution est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film carboné destinée à être disposée sur le passage du faisceau d'électrons à l'intérieur du microscope électronique. Elle sèche sans autre traitement. Les mesures sont effectuées à basse résolution sur un microscope électronique TOPCON 002B fonctionnant à

120 kV. Pour les solutions de particules sphériques, les images obtenues sont du type de la Figure 14 :

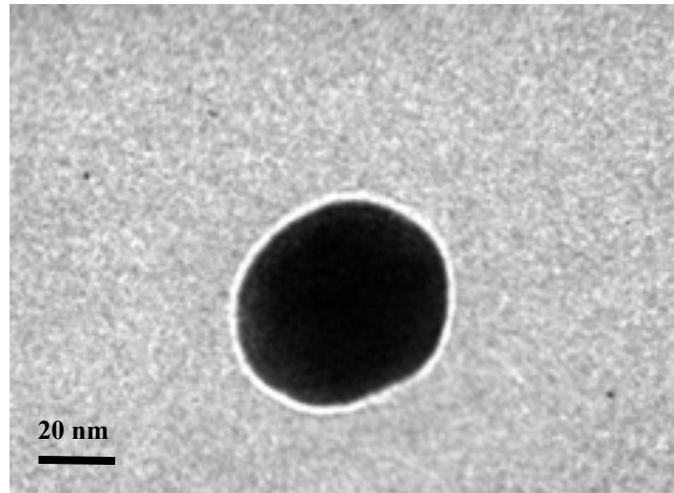


Figure 14 : Image de microscopie électronique à transmission de particule d'or de 50 nm de diamètre issue d'une solution aqueuse.

Une vue plus large des dépôts montre une bonne homogénéité de taille et de forme.

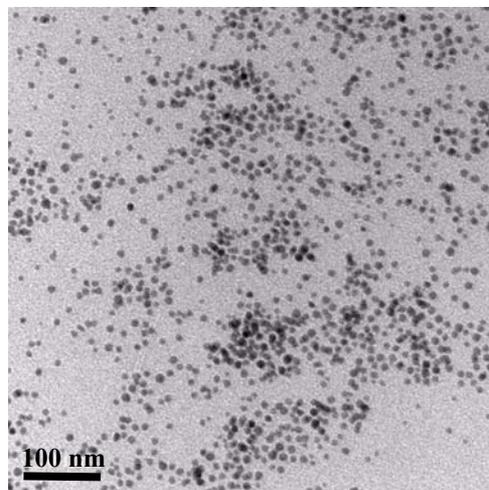


Figure 15 : Particules d'or d'environ 5 nm de diamètre fonctionnalisées avec des chaînes de 3 carbones.

Les solutions de particules fonctionnalisées confirment alors bien leur capacité à s'ordonner naturellement entre elles. Une goutte suffisamment dense séchée sur la plaque carbonée conduit en effet à un réseau fortement organisé [13]. On constate ici, Figure 16, la nécessité d'une distribution étroite en taille et forme afin d'atteindre la formation d'un réseau sans défaut.

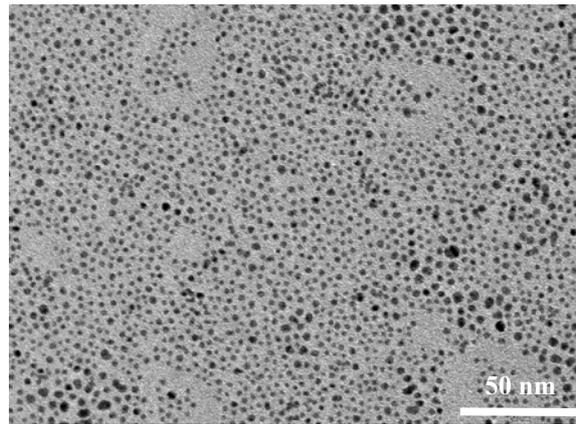


Figure 16 : Goutte de nanoparticules d'or de 3 nm de diamètre fonctionnalisées avec des chaînes carbonées de 12 carbones dans le chloroforme.

Les synthèses précédemment décrites permettent aussi de fabriquer spécifiquement des particules allongées en bâtonnets dont on contrôle le rapport des deux axes. L'étude de ces solutions donne des images caractéristiques.

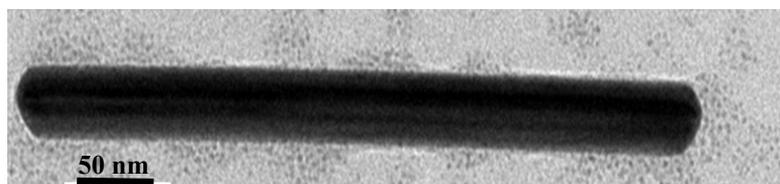


Figure 17 : Particule d'Or de 60 nm de large et 660 nm de longueur hydrophile

Ces synthèses plus complexes et moins bien maîtrisées présentent aussi des formes de particules beaucoup plus irrégulières comme ces prismes.

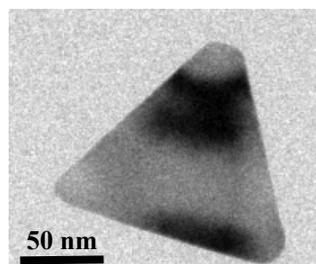


Figure 18 : Particule d'or de diamètre moyen de 100 nm environ hydrophile

L'étude quantitative des images de microscopie TEM est possible, de manière statistique. Pour obtenir une bonne statistique, l'étude doit cependant porter sur un nombre assez grand de particules, ici 2600 particules.

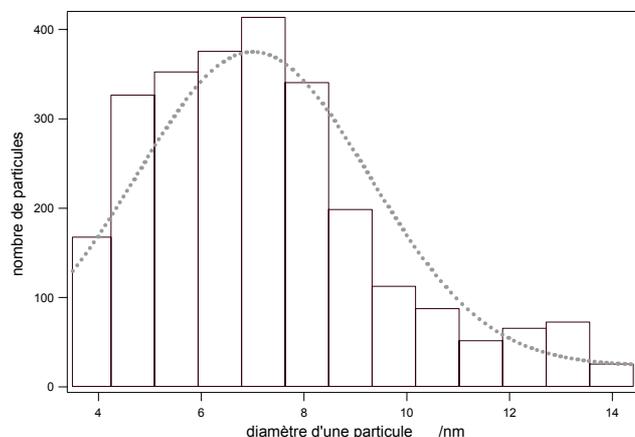


Figure 19 : distribution de taille pour des particules d'or fonctionnalisées par 18 carbones par la méthode monophasique dont la sélection en taille n'a pas été effectuée.

La synthèse ayant conduit à la distribution de taille présentée sur la Figure 19 donne ainsi un diamètre moyen $\langle D \rangle = 6.8$ nm et une déviation standard de $\sigma = 3.1$ nm. La synthèse monophasique vue au paragraphe 2.1.2.2 conduit à des particules non sélectionnées en taille qui explique la déviation standard importante de cette distribution, voir Figure 19.

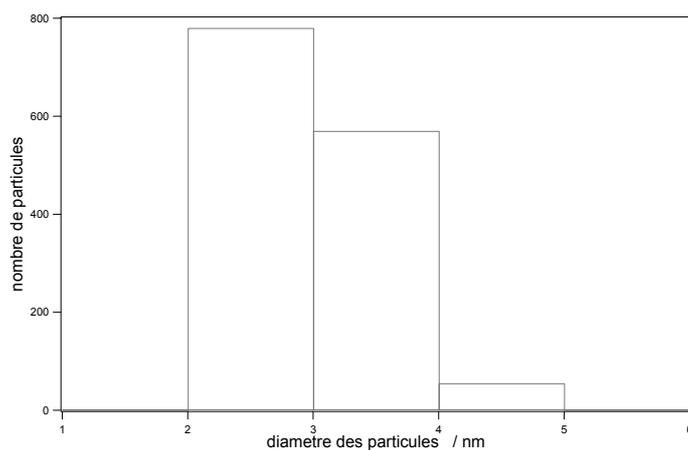


Figure 20: distribution de taille pour des particules d'Ag fonctionnalisées 12 carbones par la méthode bi phasique

Pour la méthode bi-phasique, la distribution de taille donnée sur la Figure 20 est plus étroite puisque 96 % des particules font entre 2 et 3 nm de diamètre. La faible résolution en taille s'explique cependant par le caractère faible en résolution utilisé pour cette mesure.

L'homogénéité de la distribution est toutefois essentielle pour la formation d'assemblage de particules organisées. Un réseau hexagonal compact ne peut effectivement se former que si les objets qui le composent sont réguliers. Sur les images TEM présentées ici, et au vu du simple dépôt réalisé, les particules s'autorganisent dans un arrangement aléatoire. Par ailleurs, la distinction entre les processus d'agrégation ayant eu lieu dans la solution et l'agrégation induite lors du dépôt est difficile à faire. C'est la raison pour laquelle nous avons également recours à la spectroscopie de photo absorption UV-Visible pour caractériser les particules et la qualité de la synthèse, en particulier la bonne dispersion des particules dans la solution.

2.2.2 Spectroscopie de photo absorption UV-Visible

Le principe de la méthode consiste à éclairer la solution de particules par un faisceau lumineux polychromatique et à mesurer l'intensité lumineuse transmise. Ainsi, pour une solution de densité volumique N de particules indépendantes et considérées comme identiques, l'intensité transmise I_t lors de la traversée par un faisceau d'intensité I_0 d'une cellule de longueur d s'exprime en fonction du coefficient d'extinction pour une particule Q_{ext} par la loi de Beer-Lambert :

$$I_t = I_0 e^{-NQ_{ext}d} \quad 2-2$$

L'absorbance de la solution est alors définie par :

$$A = NQ_{ext}d \quad 2-3$$

Le faisceau lumineux est issu d'une lampe de lumière blanche, ayant un spectre couvrant notamment la région 200-800 nm. Celui-ci est amené par une fibre optique jusqu'à la cellule (Quartz Suprasil QS 10 mm, Hellma) contenant la solution. Le faisceau parallèle traverse la

cellule, puis est récolté par une fibre diamétralement disposée par rapport à la première. La mesure du spectre d'absorption de la solution s'effectue ensuite grâce à un spectromètre fibré commercial (USB2000, Ocean Optics). La sensibilité de cet instrument reste faible en raison notamment du détecteur, une barrette de photodiodes nécessitant un flux lumineux suffisant. Mais ce système est largement satisfaisant compte tenu des mesures effectuées. Le spectromètre est directement connecté au PC d'acquisition et le spectre est visualisé en temps réel grâce au logiciel SW5 qui affiche l'intensité du faisceau transmis en fonction de la longueur d'onde. Nous sommes limités par le spectromètre à une gamme de longueurs d'onde allant de 200 nm à 800 nm environ.

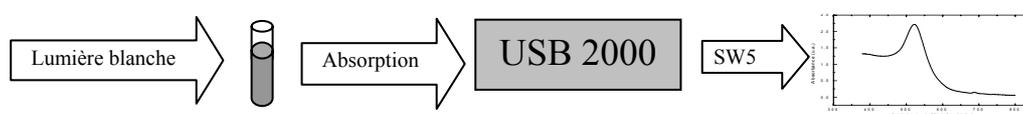


Figure 21 : Schéma du montage de spectrométrie d'absorption UV-Visible.

La mesure de l'absorption des nanoparticules s'effectue en deux étapes. On enregistre dans un premier temps le spectre en longueur d'onde du faisceau transmis pour une cellule remplie d'eau ultra-pure (Millipore, 18,2 M Ω). Cette mesure sert de référence car elle correspond à l'intensité transmise par la cellule en l'absence des nanoparticules. Ensuite, on enregistre le spectre d'absorption de la solution de nanoparticules. On divise enfin ce dernier spectre par le spectre absorption obtenu pour l'eau ultra-pure. Cette mesure permet de s'affranchir en particulier des modulations spectrales du faisceau de la lampe blanche. De même, une procédure de moyennage en temps permet de s'affranchir des fluctuations temporelles. On réalise cette caractérisation pour chacune des solutions qui sont l'objet d'expériences ultérieures. Pour la molécule de DiA, le spectre d'absorption UV-visible est reporté ci-dessous:

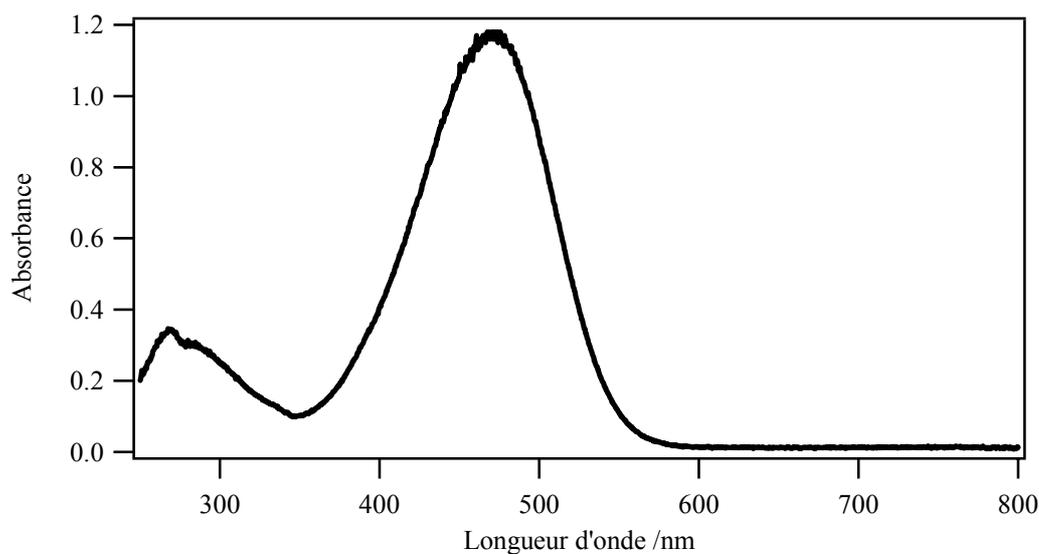


Figure 22 : Spectre d'absorption d'une solution de DiA dans le méthanol

Le maximum d'absorption se situe à 470 nm correspondant à la transition $\pi-\pi^*$ et présente une absorption non négligeable à la longueur d'onde 400 nm. L'absorption à la longueur d'onde de 800 nm est par contre négligeable.

On réalise le même type de spectre pour les particules métalliques qui ont été synthétisées. L'analyse de ces spectres d'absorption par comparaison à des spectres simulés nous renseigne en particulier sur la forme de ces particules, leur état d'agrégation et éventuellement sur la largeur de la distribution à travers l'élargissement inhomogène de la résonance de plasmon de surface. Par contre, peu d'information sur la taille sont obtenues car les propriétés spectrales changent peu dans la gamme de taille synthétisées. L'effet de l'environnement immédiat des particules, stabilisant, couche de fonctionnalisation, ..., est par contre observé à travers le décalage de la résonance de plasmon par rapport à la position attendue pour des particules nues. Ces expériences seront analysées au paragraphe 2.4.1 à l'aide la théorie de Mie.

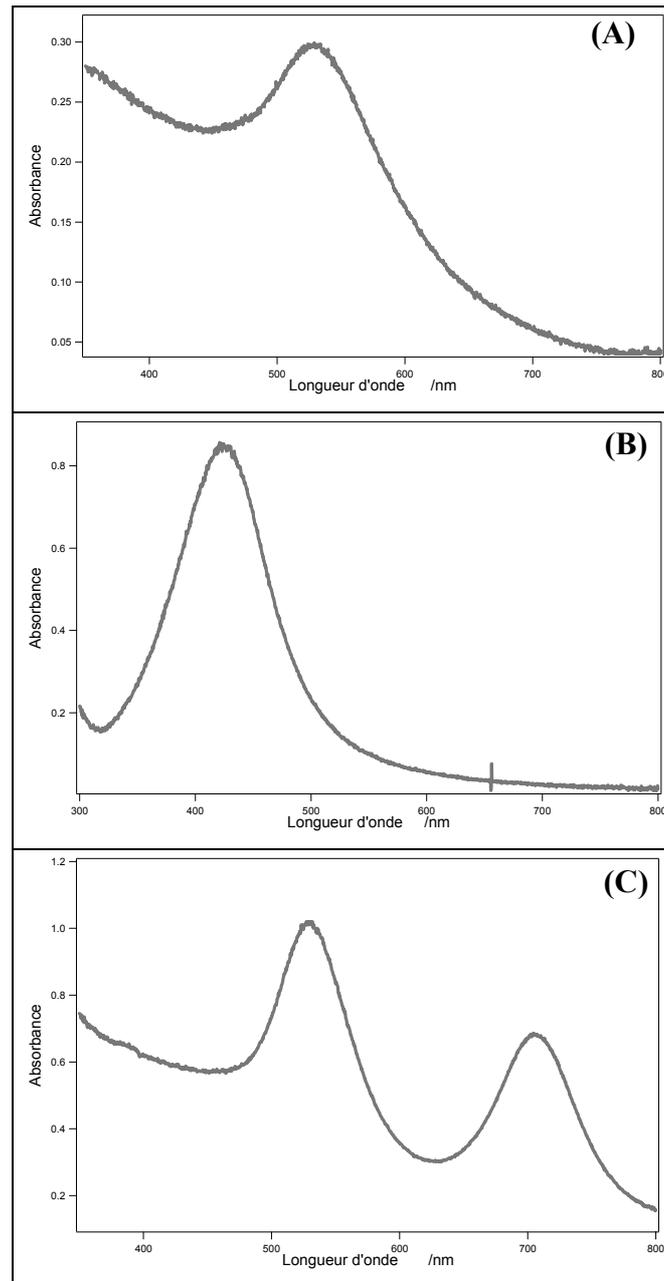


Figure 23 : Spectre expérimentaux de photo absorption UV-vis de nanoparticules sphériques d'or de 3.5 nm (A), sphériques d'argent de 3.5 nm (B) dans du chloroforme et de nanoparticules d'or ellipsoïdales hydrosolubles (C).

Les molécules et les particules présentées ici ont été déposées à l'interface air/eau dans une cuve de Langmuir. Le paragraphe 2.3 en détaille le principe et les caractéristiques essentielles.

2.3 La cuve de Langmuir

Le caractère amphiphile des particules décrites précédemment est essentiel pour la formation de monocouches de Langmuir. La fabrication de ces films bidimensionnels minces est exposée dans ce paragraphe. Il reprend des éléments basiques de formation de films de Langmuir. Ainsi, il retrace la démarche expérimentale initiale qui permet d'appréhender pas à pas cette technique nouvelle. L'intérêt d'étudier ces films à l'interface liquide-gaz est de contrôler un grand nombre de paramètres expérimentaux, tels que la quantité de tensioactifs présents à l'interface, la densité surfacique moyenne de surfactant au cours de la compression, le pH de la sous phase, la température. L'insertion de molécules sondes par exemple fluorescentes constitue aussi une approche potentielle de cette problématique pour des films insolubles très riche d'enseignements. La possibilité de déposer les films sur un substrat solide par la technique de Langmuir-Blodgett ne sera pas développée au cours de ce travail mais constitue un prolongement naturel de ce travail. De nombreuses techniques de caractérisation des films de Langmuir permettent d'appréhender ces systèmes parfois délicats à étudier [14]. Citons les mesures de courants de Maxwell dans les films, la microscopie à angle de Brewster, la microscopie de fluorescence, les spectrométries infrarouge et Raman, les mesures de réflexion et de diffraction des rayons X [15], l'ellipsométrie [16]. Au cours de nos expériences, nous avons utilisé les trois techniques suivantes :

- La mesure de la pression de surface qui apportent les informations thermodynamiques sur la monocouche [17]: la surface occupée par molécule, les différentes phases de la monocouche, la stabilité du film. Tous ces aspects seront largement développés dans le paragraphe 2.3.2.
- La spectroscopie UV visible qui apporte des informations optiques sur les propriétés microscopiques comme l'agrégation en surface, les interactions moléculaires.
- La génération de second harmonique qui apporte des informations microscopiques supplémentaires spécifiques de surface telle l'orientation moléculaire dans la monocouche. Un travail résolu en polarisation permettra d'évoquer la formation de domaines dans le film ainsi que des propriétés de chiralité induite par compression dans des agrégats moléculaires.

Ces deux derniers points seront traités dans le troisième chapitre.

2.3.1 Le principe

La cuve de Langmuir est un système très utilisé pour l'étude de la formation de films sur une surface liquide. Elle est formée d'une cuve en téflon à la surface de laquelle peuvent se déplacer deux barrières. Les barrières font varier la surface disponible pour les molécules présentes à l'interface et par conséquent l'aire occupée par le film ainsi formé.

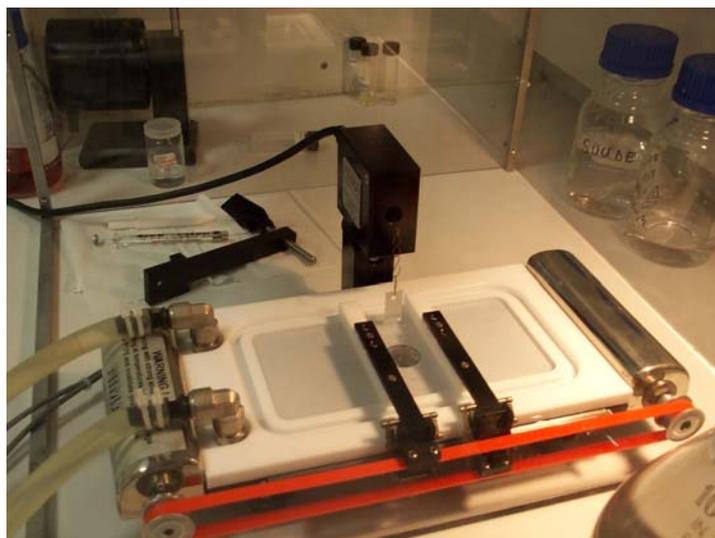


Figure 24 : Cuve de Langmuir munie des barrières latérales motorisées, du mesureur de pression et du système de refroidissement.

La méthode de formation des monocouches consiste d'abord en l'étalement des molécules insolubles. Celles-ci initialement dissoutes dans un solvant volatil non miscible à l'eau sont déposées en surface dans des quantités suffisamment faibles pour permettre un bon étalement avec une aire maximale entre les barrières. Typiquement, les quantités déposées sont de l'ordre de la nanomole. Des seringues contenant 10 à 100 μL sont utilisées pour réaliser ces dépôts. La sous-phase est constituée d'eau ultra pure de résistivité 18 $\text{M}\Omega$. Il est essentiel de travailler dans des conditions de propreté irréprochable afin de minimiser la présence d'impuretés à la surface de l'eau qui entraînerait des erreurs systématiques, par exemple en lecture de pression. Le nettoyage de la cuve est donc une étape importante. Le chloroforme et l'éthanol sont adaptés pour enlever toute trace organique sur le matériel. Le savon, amphiphile par définition est proscrit lors du nettoyage. Un thermostat est également mis en place pour garder la cuve à une température fixée. La plupart du temps, elle est fixée à 15 $^{\circ}\text{C}$ afin de minimiser l'évaporation et permettre à nos instruments optiques de conserver une distance de travail constante au cours de toute l'expérience. L'absence de vibration et de

circulation d'air au dessus de la cuve est indispensable au bon déroulement des manipulations et à la protection contre le dépôt de poussières.

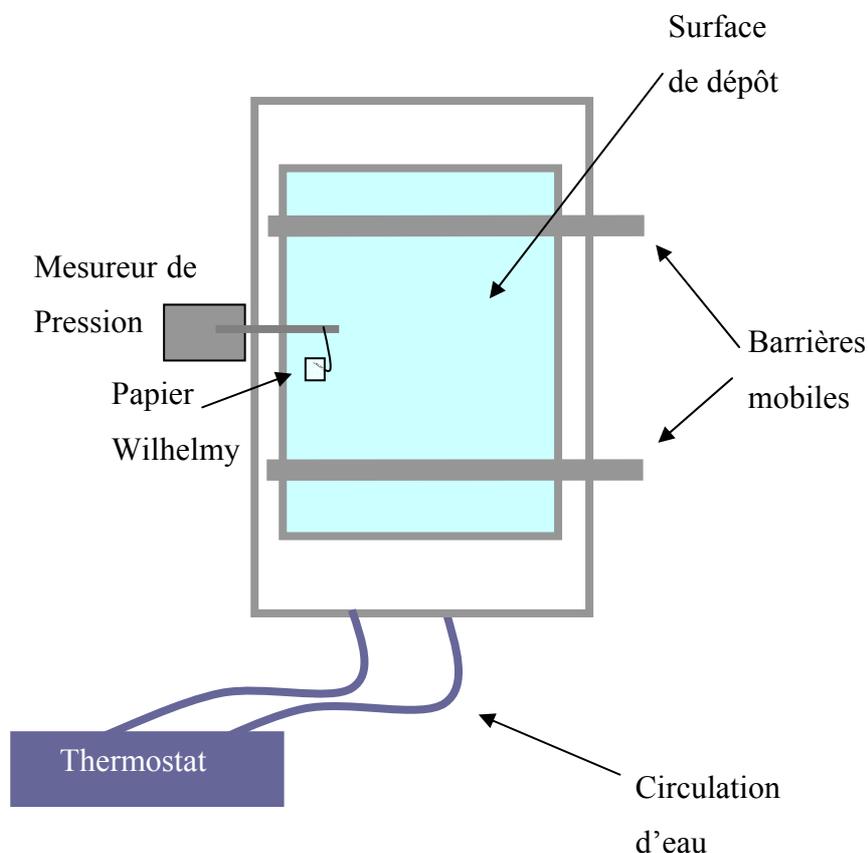


Figure 25 : Schéma général de la cuve de Langmuir

2.3.2 Thermodynamique des films de Langmuir

2.3.2.1 Isothermes des films de Langmuir

Une fois la monocouche formée, son état peut être décrit à l'aide de trois variables thermodynamiques du système [18] :

- La pression de surface, π , mesurée en N/m et son sous-multiple, le mN/m. Cette pression latérale s'exerce au sein du film. Elle correspond à l'abaissement de la tension superficielle de la surface libre du à la présence de la monocouche. Elle est définie par $\pi = \gamma_0 - \gamma$ où γ_0 est la tension superficielle de la surface pure, ici l'eau pure et, γ est la tension superficielle de l'interface en présence du film. Le

capteur de pression de surface utilisé est composé d'un dynamomètre auquel est suspendu un papier Wattman en contact avec le film.

- La surface macroscopique S donnée en cm^2 , délimitée par les barrières motorisées. La cuve possède une surface maximale de 100 cm^2 (Modèle 112D, Nima Technology). La surface minimum possible est 15 cm^2 .
- La température T de la sous-phase est fixée par le réservoir interne de la cuve et le thermostat.

Ces trois paramètres de pression, surface et température sont reliés par une équation d'état du type $\pi = f(S, T)$ [19]. Généralement, l'étude expérimentale conduit à l'enregistrement d'une isotherme $\pi = f(S)$ réalisé à température constante. On peut alors mettre en évidence différentes phases dans l'organisation des molécules à l'interface.

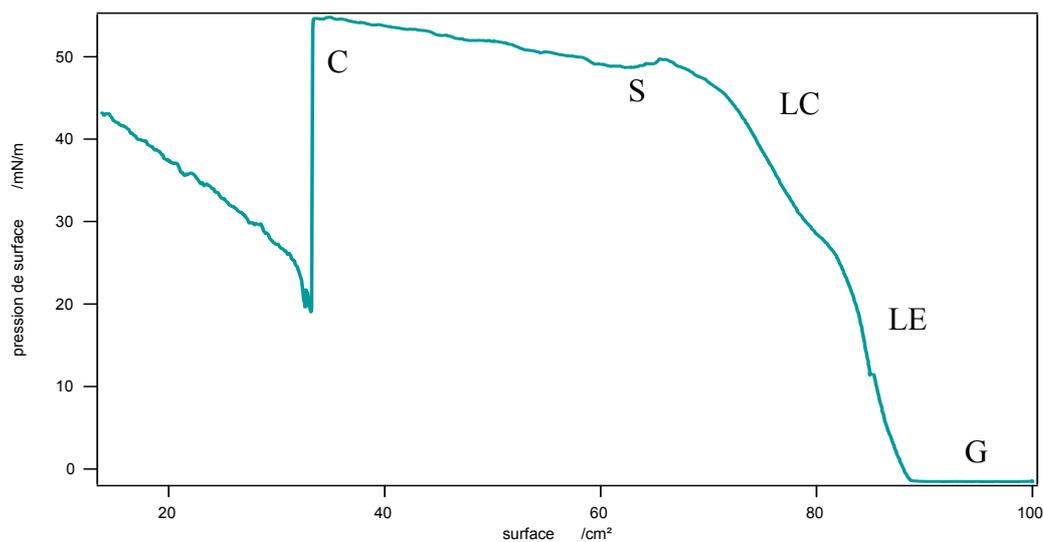


Figure 26 : Isotherme caractéristique d'une monocouche de Langmuir d'ODA. 7,4 nmoles sont déposées en surface lorsque les barrières sont ouvertes. La sous-phase est constituée d'eau pure à $15 \text{ }^\circ\text{C}$. L'évolution passe par différentes phases : G gaz libre, LE liquide expansé, LC Liquide condensé, S solide, C collapse.

Sur l'isotherme ci-dessus, quatre phases se distinguent :

- 1) Pour les grandes aires, la monocouche se comporte comme un gaz parfait ou réel libre bidimensionnel (notation G). L'abaissement de tension de surface est

difficilement détectable, il suit toutefois le régime du gaz parfait ou s'en approche.

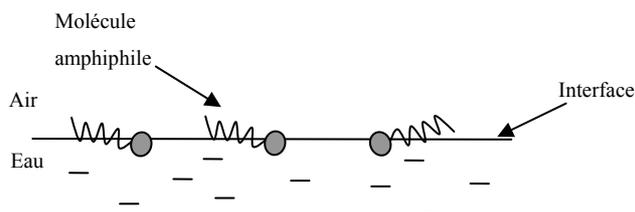


Figure 27 : Schéma d'une monocouche de Langmuir dans l'état de gaz libre atteint pour de faibles densités d'amphiphiles

- 2) Pour des densités plus faibles, on observe une phase liquide, généralement appelée « liquide expansé » (LE). Les molécules commencent à interagir très faiblement et par intermittence mais les chaînes hydrophobes demeurent dans un état désordonné ou « fondu ».

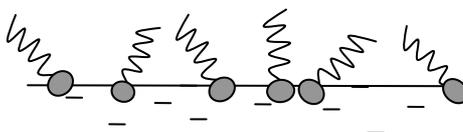


Figure 28 : Schéma d'une monocouche de Langmuir dans l'état de liquide expansé pour des densités plus importantes..

- 3) Pour des valeurs de densités plus élevées, la phase est dite liquide condensé (LC). La surface est régie par les interactions devenues importantes. Les molécules ne sont plus libres. Elles ont cependant encore la possibilité de bouger les unes par rapport aux autres.

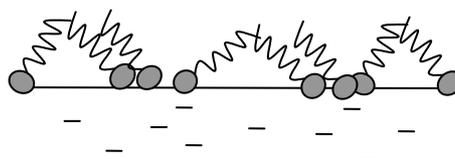


Figure 29 : Schéma d'une monocouche de Langmuir dans l'état de liquide condensé pour des densités élevées.

- 4) La phase cristalline apparaît lorsque le film est figé. C'est un état bidimensionnel bloqué. Les interactions sont très fortes. L'état solide est atteint (S).

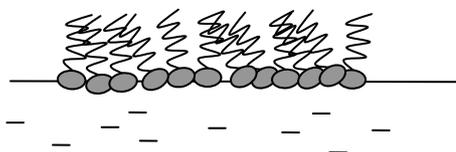


Figure 30 : Schéma d'une monocouche de Langmuir dans l'état de structure ordonnée proche du solide bidimensionnel

- 5) Si la compression est prolongée, la monocouche n'est plus stable : elle s'effondre (ou en anglais « collapse ») (notation C) [20, 21]. Le film forme alors de larges structures tridimensionnelles. On peut, par exemple, former des tricouches fortement désorganisées. Cette étape est irréversible. Les molécules ont aussi la possibilité de partir en solution sous forme d'agrégats micellaires.

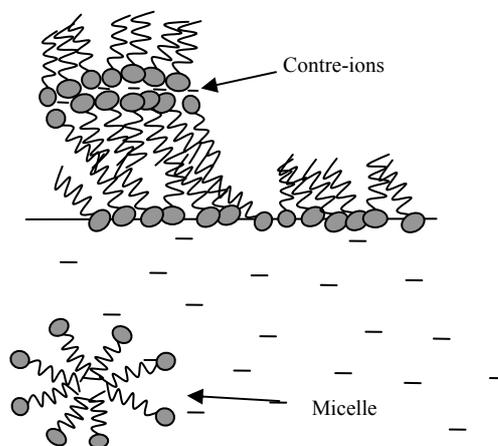


Figure 31 : Schéma d'une monocouche de Langmuir lors de son effondrement (ou Collapse) avec formation de multicouches et de micelles.

La pression d'effondrement ne doit donc pas être dépassée pour espérer obtenir un film homogène et une réversibilité du processus de compression. Les isothermes décrivant les expériences menées seront donc toujours du type :

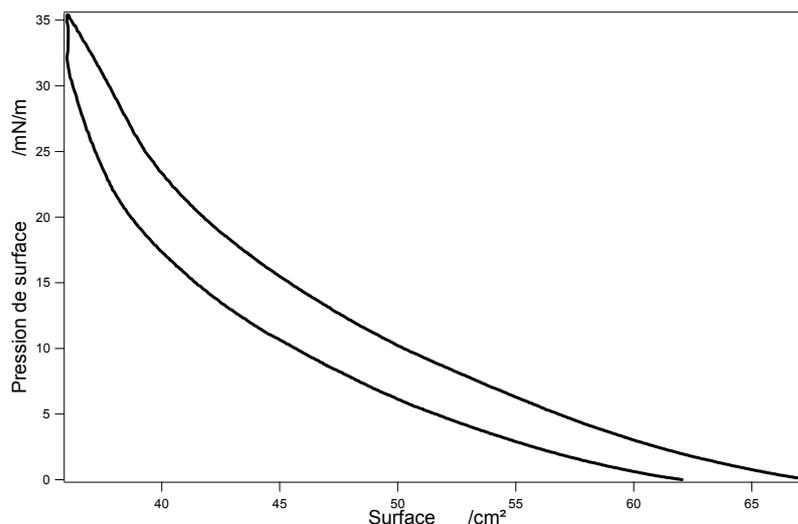


Figure 32 : Isotherme de la pression de surface en fonction de l'aire de la surface au cours d'un cycle compression/décompression d'une monocouche de surfactant ODA. 1.3 nmoles sont déposées en surface lorsque les barrières sont ouvertes. La sous-phase est constituée d'eau pure à 15 °C.

Un coefficient de compactage est alors défini pour mettre en évidence le taux de remplissage de la surface. Ce coefficient est le rapport entre la surface occupée par les molécules et la surface disponible totale. Pour des molécules, du type ODA couchée sur la surface et dont la rotation est, en première approximation, libre, la surface occupée par une molécule est approximativement 1.7 nm^2 . La densité maximale possible est alors 0.1 nmoles/cm^2 . Dans le cas ci-dessus la compression est menée jusqu'à une densité surfacique de $0.043 \text{ nmoles/cm}^2$. Le taux de compactage est alors de 43%. La pression de surface maximale est 35 mN/m corrobore ce résultat, en effet, elle reste inférieure à la pression atteinte dans la phase S de la Figure 26 dépassant 50 mN/m . Le taux de compactage maximal de 100% est alors atteint. Dans une seconde étape, les molécules se redressent et permettent un compactage plus important encore. En effet, la surface occupée par chacune est plus faible que si elles restent couchées. L'angle de redressement des molécules peut être déterminé par des mesures optiques entre autres (cf. Chap. 3).

Les isothermes présentées sont reproductibles. Cela atteste d'une certaine stabilité de la monocouche, même si l'isotherme n'est pas réalisée à l'équilibre thermodynamique car la vitesse de compression ne peut être inférieure à une valeur limite fixée par le constructeur. Pour obtenir les isothermes, il est donc nécessaire de compresser la surface de manière suffisamment lente pour permettre aux molécules de s'organiser et d'atteindre un état de quasi-équilibre. Une hystérésis est par conséquent systématiquement observée lors d'un cycle de compression/décompression. Par ailleurs, lorsque la compression est arrêtée à une pression

de surface élevée, l'organisation de la couche évolue légèrement au cours du temps [22]. Une diminution importante pendant plusieurs heures de la pression de surface témoigne ainsi de la relaxation de la monocouche. Ce phénomène bi-exponentiel possède deux temps caractéristiques de l'ordre de 1 seconde et 40 secondes, voir Figure 33. L'origine de ce phénomène reste relativement floue. Une adsorption des molécules sur les parois de la cuve ou sur la lame de Wilhelmy est toujours possible. L'évaporation progressive du solvant vers sa disparition totale pourrait aussi modifier localement l'organisation des composés amphiphiles. Enfin, une réorganisation de la monocouche sur l'interface par réorganisation des chaînes carbonées constitue aussi un mécanisme plausible [23].

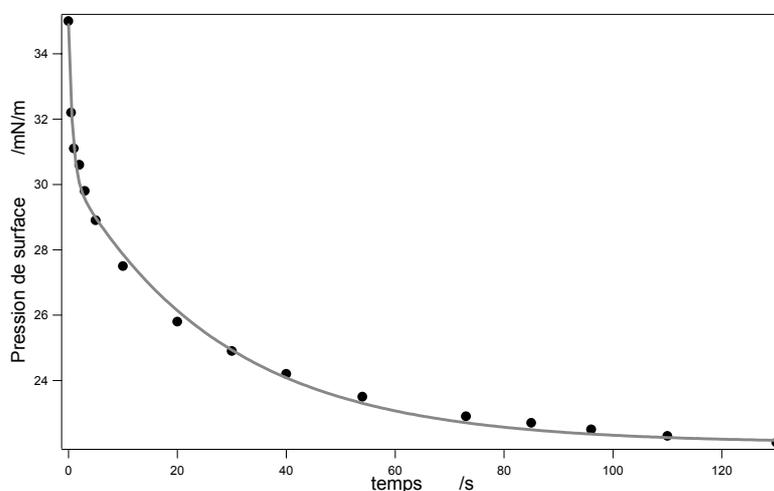


Figure 33 : Chute de la pression de surface en fonction du temps d'une monocouche de surfactant à surface fixée et ajustement par une courbe bi-exponentielle.

2.3.2.2 Isothermes en fonction de la température

Une isotherme de pression de surface est fortement influencée par la température de la sous-phase. Notamment, des paliers peuvent apparaître dans la courbe après modification de la température. Ces changements attestent alors de transitions de phase dans le système [24]. Une étude expérimentale des isothermes en fonction de la température permet d'observer l'impact de ce changement [25]. La température est simplement variée à partir d'un thermostat extérieur relié au réservoir interne de la cuve. La température de la surface est fixée en première approximation par la température de la sous phase déterminée par la température du réservoir. Il est nécessaire d'attendre la stabilisation du système pour chaque température avant de réaliser les mesures. En retour, une sonde donne une mesure de la

température dans la sous phase. Un surfactant, ici l'ODA est déposé sur une surface d'eau pure. Le pH de la sous-phase est gardé neutre de sorte que la fonction amine n'est pas protonée. On effectue 5 mesures pour des températures variant de 10 à 50 °C en se gardant d'augmenter plus encore la température car le téflon de la cuve ne supporte pas de températures plus importantes. La Figure 34 présente les deux isothermes à 10 °C et 50 °C et leurs ajustements par un modèle du gaz parfait.

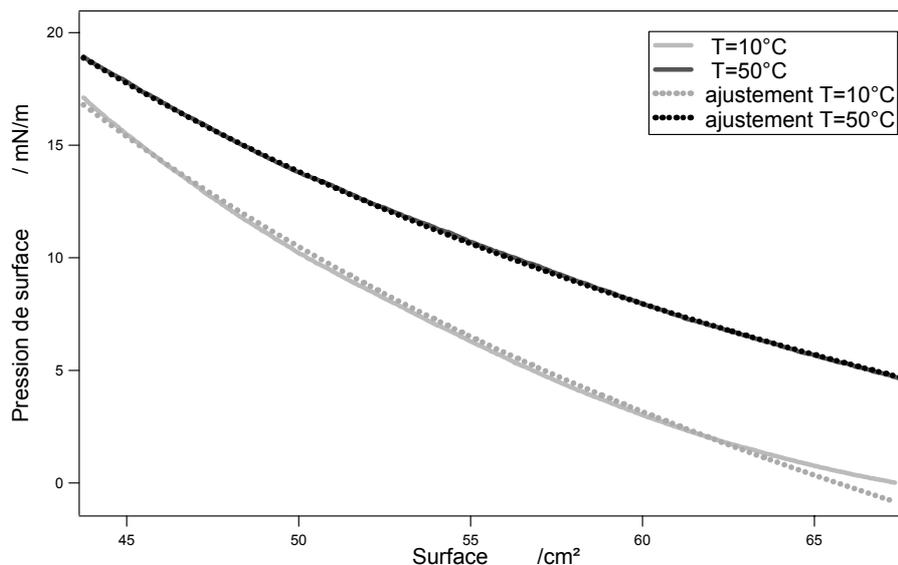


Figure 34 : Isothermes Pression-Surface pour une monocouche de surfactant ODA (15 nmoles déposées en surface) et leurs ajustements pour un gaz parfait en fonction de la température pour 50 °C (noir) et 10 °C (gris clair).

En première approximation, le modèle du gaz parfait conduit à l'équation similaire au problème usuel en volume : $\pi = nkT/S$. La pente du graphe de la pression de surface en fonction de l'inverse de l'aire de la surface est directement reliée à la température. Le modèle du gaz parfait permet un ajustement des courbes dans les domaines des faibles densités de surfactants pour des aires de surface au delà de 45 cm², voir Figure 34.

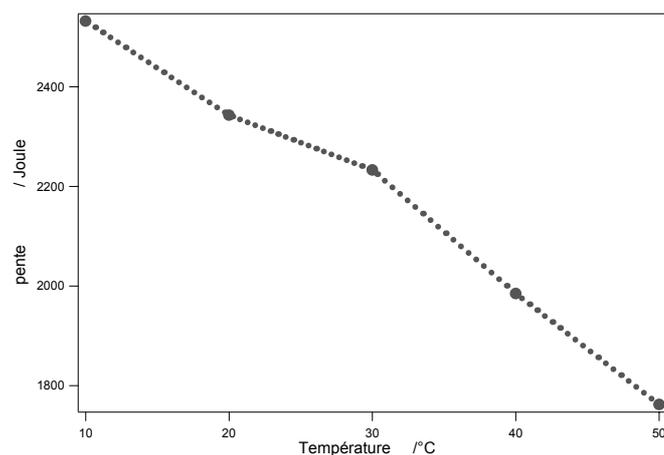


Figure 35 : Graphe des penne des courbes pression-inverse de l'aire de la surface des isothermes d'ODA pour des températures allant de 10°C à 50°C.

Toutefois, il est important de remarquer que les valeurs numériques ainsi que l'évolution des valeurs de la penne kT n'est pas conforme à cette interprétation théorique. La Figure 35 montre d'autre part, une évolution décroissante de ce coefficient directeur avec la température alors que la variation attendue est linéaire croissante. Un calcul théorique de nkT à une température de 293 K pour un nombre de molécules sur le film de $9.6 * 10^{14}$ est approximativement de 39 Joules. On constate que les valeurs expérimentales sont très éloignées de cette valeur théorique. Force est donc de constater que la phase étudiée ici n'est déjà plus un gaz bidimensionnel libre mais déjà une phase liquide expansée pour lesquelles les interactions intermoléculaires ne sont plus négligeables. Cet aspect est décrit plus en détail dans le paragraphe suivant.

2.3.2.3 Isothermes en fonction du pH

Le modèle du gaz parfait évoqué précédemment convient pour des systèmes sans interaction. Pour les systèmes étudiées les plus à même de suivre ce modèle, les conditions ne sont cependant pas remplies. Ce modèle ne convient donc que pour des phases de gaz libre correspondant à des densités surfaciques moyennes excessivement faibles du film. Dès lors que la densité du film augmente et que ces interactions entre molécules sont perceptibles, un modèle plus évolué doit être mis en place. Sur la Figure 36, l'isotherme maintenant est ajustée pour une gamme de concentrations se prolongeant vers des densités plus importantes.

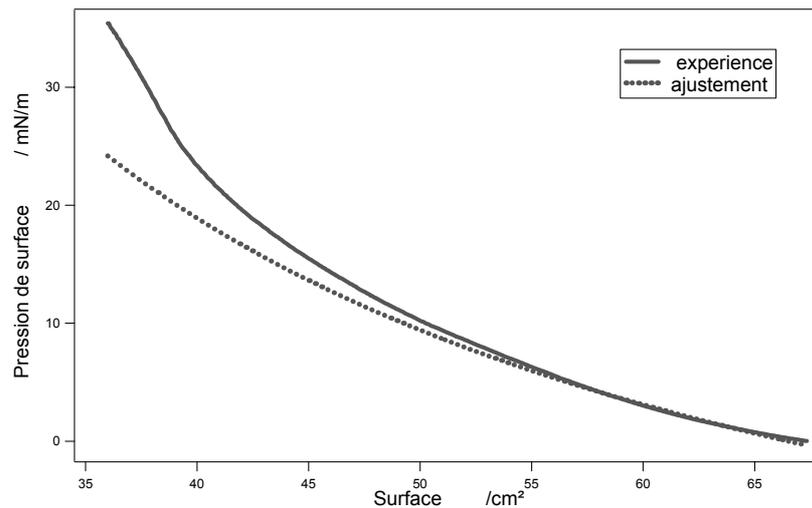


Figure 36 : Ajustement d'une isotherme pression-surface de surfactant ODA (trait plein). 20 nmoles sont déposées en surface lorsque les barrières sont ouvertes. La sous-phase est constituée d'eau pure à 15 °C à pH neutre. La courbe pointillée est un ajustement réalisé avec le modèle du gaz parfait.

On observe en particulier que le modèle du gaz parfait ne peut effectivement convenir que pour des densités de surface moyennes les plus faibles, c'est-à-dire pour les aires de surface les plus grandes. La phase liquide expansée étudiée ici peut être décrite par un modèle qui traduit, d'une part les interactions mutuelles d'attraction et de répulsion entre molécules et d'autres part l'encombrement non nul de chacune des molécules [26]. Ce modèle du gaz réel est une première modification du modèle des gaz parfaits ou un covolume $V_b=nb$ est introduit, un très grand nombre n de molécules occupent chacune un volume propre b . Pour la surface à deux dimensions, l'isotherme dite de Volmer est alors :

$$\pi = \frac{kT}{S - ns} \quad 2-4$$

où s est la surface occupée par une molécule. Une seconde modification liée à l'existence des interactions, attraction en particulier ici, est aussi à prendre en compte car celles-ci diminuent sensiblement la pression de surface. L'équation de Van der Waals du gaz réel donne alors :

$$\pi = \frac{kT}{S - ns} - \pi_0 \quad 2-5$$

Un moyen de faire varier les interactions dans une monocouche est de réaliser des expériences en modifiant la valeur du pH de la sous-phase [18, 27, 28]. L'Octadécylamine est à nouveau utilisée pour ces expériences. Cette molécule est constituée d'une amine NH_2 et d'une longue chaîne carbonée. Le volume de cette molécule est non négligeable et les interactions avec son environnement sont faibles mais nécessairement présentes. Le modèle du gaz réel s'applique à ce type de système. La valeur de son pK_a est $pK_a = 3.4$, c'est une base faible. Cette molécule se protone donc lorsqu'elle est placée en milieu acide de pH inférieur à 3.4 :



La forme chargée ayant accepté un proton supplémentaire interagit de manière plus importante avec ses voisines par interactions coulombiennes à longue portée [29, 30]. Le schéma ci-dessous montre que lorsque les molécules d'ODA sont protonées en milieu acide, elles occupent une surface plus importante que la surface occupée par des molécules d'ODA neutres.

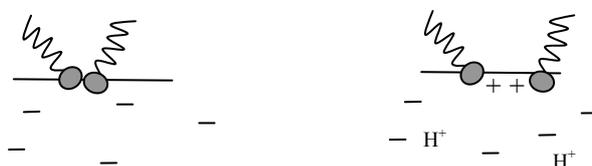


Figure 37 : ODA à l'interface air/eau en milieu basique (à gauche) et en milieu acide (à droite).

L'évolution des isothermes traduit bien ce phénomène [19]. L'expérience est donc réalisée pour une sous-phase dont le pH évolue d'un pH basique à un pH acide. Des volumes de 10 μL de d'acide chlorhydrique HCl sont injectés à l'aide d'une pipette directement dans la sous-phase. Ces ajouts successifs sont effectués à l'extérieur des barrières afin de ne pas endommager le film.

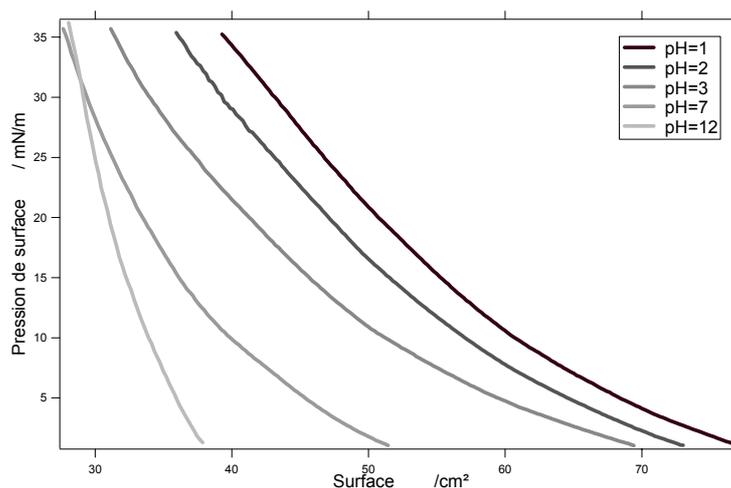


Figure 38 : Isothermes expérimentales pression-surface d'ODA en fonction du pH de la sous-phase. 20 nmoles sont déposées en surface lorsque les barrières sont ouvertes. La sous-phase est initialement constituée d'eau pure à 15 ° à pH = 12 puis le pH est diminué jusqu'à atteindre pH = 1.

Un temps d'attente suffisamment long est respecté afin de laisser le pH de la sous-phase s'homogénéiser. Le pH de la sous-phase est ensuite mesuré toujours à l'extérieur des barrières pour laisser le film intact. Les isothermes d'ODA sont ensuite enregistrées pour chaque valeur de pH. La Figure 38 donne les courbes expérimentales pour 5 valeurs de pH croissantes. L'ajustement ci-dessous est effectué à pH=12 lorsque l'ODA est sous forme non protonée. L'accord est satisfaisant indiquant bien que pour une monocouche d'ODA neutre, le comportement est celui d'un gaz réel et non pas parfait.

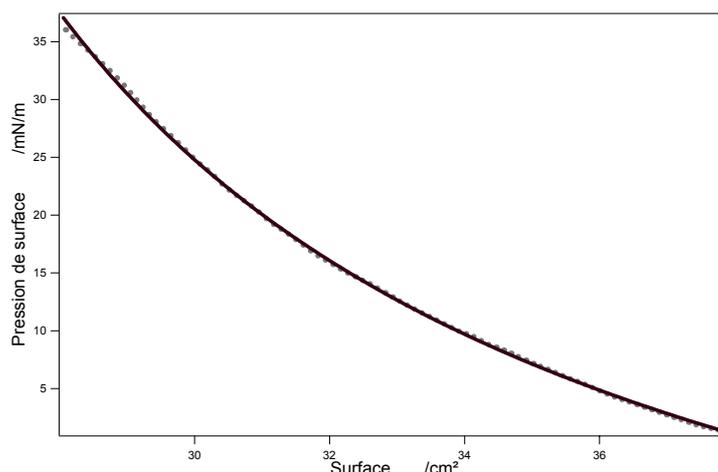


Figure 39 : Ajustement d'une isotherme pression-surface d'ODA (trait plein). 20 nmoles sont déposées en surface lorsque les barrières sont ouvertes. La sous-phase est constituée d'eau pure à 15 °C à pH = 12. La courbe pointillée est un ajustement réalisé avec le modèle du gaz réel.

L'ajustement est effectué ensuite sur une mesure expérimentale enregistrée pour $\text{pH} = 1$ lorsque l'ODA est sous sa forme protonée. La courbe de la Figure 39 en milieu basique montre que l'accord ne convient que lorsque les molécules n'interagissent pas, à densités moyennes faibles. Lorsque la pression de surface augmente au cours de la compression, les interactions augmentent et l'accord précédent à $\text{pH} = 12$ n'est plus conservé en raison des interactions coulombiennes à longue portée, voir Figure 37.

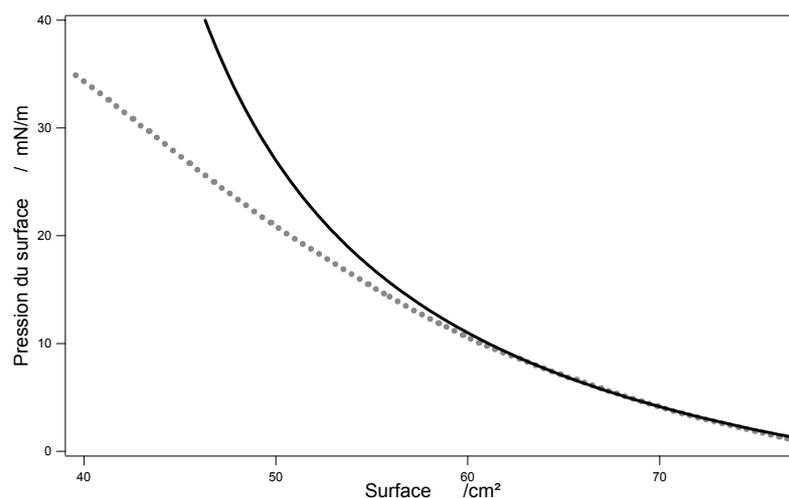


Figure 40: ajustement d'une isotherme pression-surface d'ODA (trait plein). 20 nmoles sont déposées en surface lorsque les barrières sont ouvertes. La sous-phase est constituée d'eau pure à 15 °C à $\text{pH} = 1$. La courbe pointillée est un ajustement réalisé avec le modèle du gaz réel.

2.3.2.4 Problèmes et artéfacts

Le travail sur une surface liquide implique de nombreuses contraintes qui doivent être prises en compte pour un déroulement des mesures dans de bonnes conditions.

- L'évaporation :

Toutes les modifications du niveau de l'eau entraînent une défocalisation du faisceau optique incident et donc une perte de signal importante, de la même façon que Zhang *et coll.* ont relevé un artefact de mesure par effet en température sur le signal SHG [31]. L'évaporation de l'eau de la sous-phase a été le premier problème qui s'est posé. La réduction de moitié du signal en vingt minutes était assez préjudiciable. La réflectance linéaire à 543 nm sur une

surface d'eau pure est par exemple été mesurée et reportée sur la Figure 41 en fonction de la température.

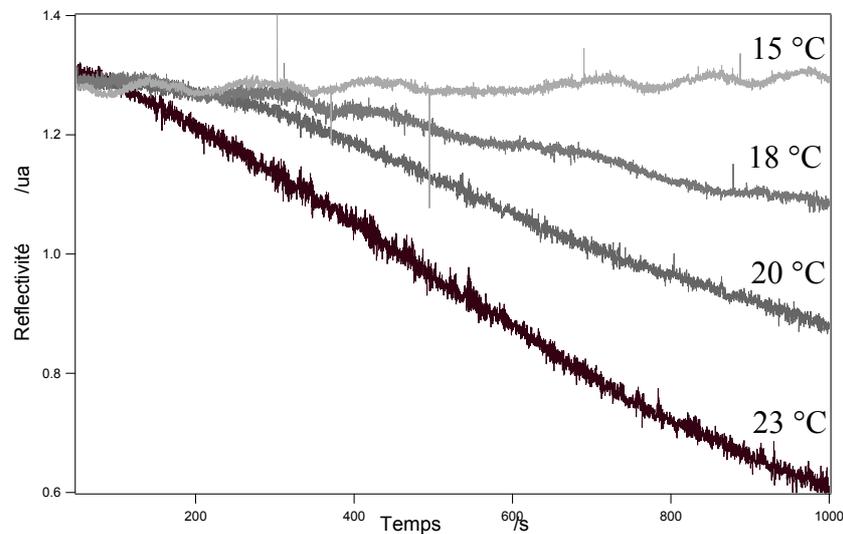


Figure 41 : Perte de signal par défocalisation due à l'évaporation de la surface liquide en fonction du temps pour différentes températures de la sousphase.

Un calcul psychométrique (science qui étudie les propriétés et processus thermodynamiques de l'air humide) [32] donne une chute de $17.4 \mu\text{m}$ du niveau de l'eau en 20 minutes ce qui explique la défocalisation rapide du signal. La solution simple est la thermostatisation de l'ensemble de la sous-phase à 15 °C . Certaines cuves de Langmuir sont aussi munies d'un pointeur de niveau d'eau [18] mais notre modèle en était dépourvu.

- Les vibrations :

Des précautions visant à minimiser les perturbations de l'horizontalité de la surface sont aussi primordiales. Une boîte isolante a été installée sur la cuve pour prévenir les flux d'air sur la surface. L'expérience est montée qu'une table à coussins d'air supprime aussi fortement les vibrations mécaniques liées à l'environnement.

- Rupture et fragmentations :

Les expériences menées sur les films minces doivent tenir compte de la fragilité du film en lui-même. Les ruptures des films sont irréversibles la plupart du temps. Si la pression de surface augmente trop, le film se rompt en divers endroits et cela se traduit sur l'isotherme par une chute abrupte de la pression comme sur la Figure 26. Ci-dessous, la Figure 42

présente un gros plan sur des micro-cassures qui endommagent le film de nanoparticules d'or fonctionnalisées. La sous-phase constituée d'eau pure est à une température de 15 °C. La densité de particules à ce niveau de compression est approximativement de $3.5 \cdot 10^{15}$ particules par m^2 .

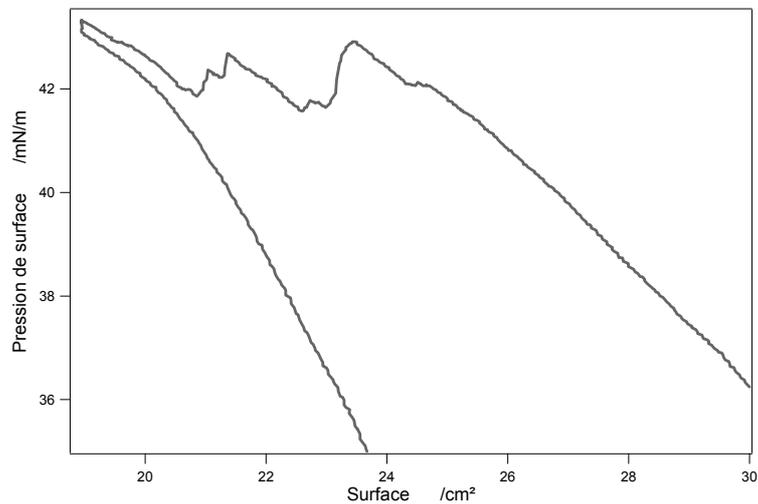


Figure 42 : Isotherme pression-surface pour un film de particules. Gros plan sur la chute de pression associée à une micro-cassure

Un caractère important à souligner concernant les films réalisés est l'inhomogénéité de la monocouche [33]. Les photographies ci-dessous en attestent [34]. Des domaines denses sont formés à partir du dépôt initial [35-37].

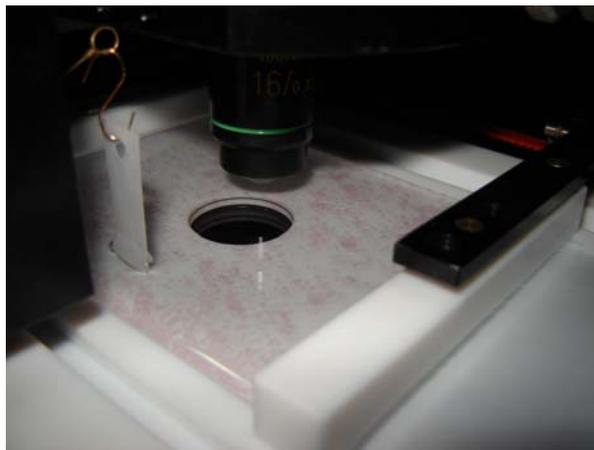


Figure 43 : Photographie de nanoparticules d'argent fonctionnalisées par des thioalkanes à 12 carbones déposées à l'interface air/eau. La température de la sous-phase d'eau pure est de 15 °C. Le dépôt initial est de $14.5 \cdot 10^{13}$ particules.

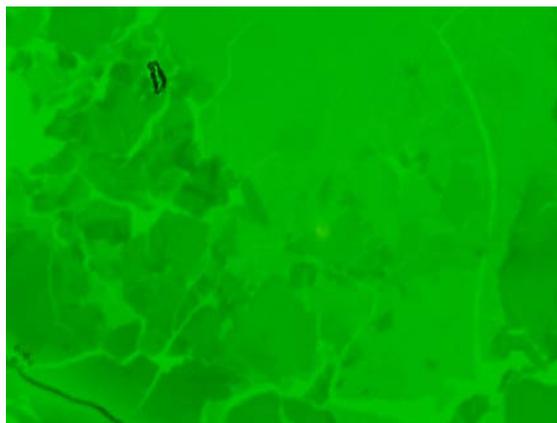


Figure 44 : Domaines dans un film de nanoparticules d'or fonctionnalisées par des thioalkanes à 12 carbones déposées à l'interface air/eau. La température de la sous-phase d'eau pure est de 15 °C. Les dimensions de l'image prise par camera CCD sont de 321 μm * 240 μm .

L'inconvénient principal de ces films étudiés optiquement est l'instabilité et la fluctuation du signal lorsque ces domaines sont en mouvement. Le chapitre 5 présente les analyses effectuées sur ces fluctuations et les informations qui peuvent en être tirées. Un premier aperçu des fluctuations possibles du signal est donné sur la Figure 45. Il s'agit de l'intensité SHG mesurée pour un film de nanoparticules d'or. Les barrières sont stoppées au maximum de compression lorsque la pression de surface atteint 42 mN/m. Pour ce type d'expériences préliminaires, la densité de particules à ce niveau de compression est approximativement de $70 \cdot 10^{15}$ particules par m^2 . La figure ci dessus montre une série de variations du signal SHG passant par des maximums et revenant au niveau du bruit. Ce phénomène, est, d'un prime abord, très incommodant pour réaliser, par exemple des spectres ou toutes autres mesures qui nécessitent un minimum de stabilité du signal. Le Chapitre 5 traite en détails ces fluctuations du signal qui s'avèrent, finalement, riches d'informations.

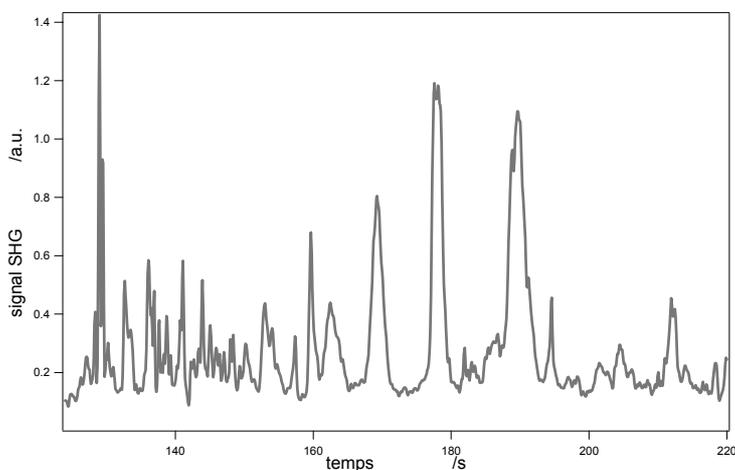


Figure 45 : Fluctuation du signal SHG sur un film de nanoparticules d'or au cours du temps à forte compression.

- Détérioration :

La fragilité du film face au faisceau laser reste le problème le plus difficile à régler lors de l'utilisation de lasers de fortes densités de puissances [38]. La photo ci-dessous montre au centre le faisceau laser qui endommage un film de nano particules métalliques, voir Figure 46.



Figure 46 : Endommagement par le faisceau laser d'un film de nanoparticules d'or fonctionnalisées par des thioalkanes à 12 carbones déposées à l'interface air/eau. La température de la sous-phase d'eau pure est de 15 °C. Les dimensions de l'image prise avec une camera CCD sont 321 μm * 240 μm .

Une camera vidéo permet d'observer des phénomènes violents faisant intervenir aussi la sous phase. Une traînée noire laissée par le point focal du laser est par exemple bien visible sur la Figure 46 car l'ensemble du film observé sous l'objectif est animé d'un mouvement convectif général. De manière générale, ces modifications de la morphologie du film devront être évitées en utilisant des conditions expérimentales situées en-deçà des limites de ces régimes.

2.4 Eléments d'optique

2.4.1 Rappel d'optique linéaire

Le cadre théorique de référence dans lequel sont décrits les spectres d'extinction des solutions diluées de particules métalliques sphériques décrites au paragraphe 2.2.2 est la théorie de Mie. Cette théorie classique de la diffusion et l'absorption d'une onde électromagnétique par des particules est ici un cadre suffisant pour les spectres de photo absorption UV-visible de nos solutions. Deux cas particuliers permettent d'obtenir des

expressions analytiques des sections efficaces de diffusion d'absorptions correspondantes aux particules synthétisées: les formes sphériques et ellipsoïdales. Nous allons rappeler les expressions connues pour la forme sphérique et nous donnerons un peu plus loin des expressions simples obtenues pour des ellipsoïdes lorsque nous décrirons le cas des particules allongées de taille nanométrique.

2.4.1.1 Théorie de Mie pour les sphères :

Le cas le plus simple est l'approximation de la théorie de Mie pour de petites sphères en se restreignant au cadre de l'approximation dipolaire électrique [39]. Cette approximation permet d'obtenir une expression simple pour des particules bien plus petites que la longueur d'onde d'excitation. Par exemple, pour une longueur d'onde λ du domaine visible à 500 nm, on considérera des particules d'un diamètre D inférieur à 50 nm typiquement, c'est-à-dire tel que $D/\lambda \sim 0.1$. Dans ce modèle simple, aucun effet quantique de taille n'est pris en compte, les constantes diélectriques du matériau massif étant utilisées. Cette théorie repose sur la résolution des équations de Laplace à l'intérieur et à l'extérieur de la particule. En appliquant les conditions de continuité aux frontières d'un tel système pour les composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques, on résout complètement le système. Sous l'effet du champ appliqué, le métal se polarise. Un moment dipolaire est induit, proportionnel au champ exciteur et s'exprime alors par :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad 2-7$$

où la polarisabilité s'exprime par:

$$\alpha = 4 \pi \varepsilon_m \left(\frac{D}{2} \right)^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \quad 2-8$$

avec ε_1 la fonction diélectrique du matériau constituant la sphère métallique. Cette quantité est à priori de nature complexe, $\varepsilon_1 = \varepsilon_{1r} + i\varepsilon_{1i}$. ε_m est la constante diélectrique relative du milieu extérieur et D est le diamètre de la particule. L'expression de la polarisabilité devient maximale en particulier pour la condition $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$. La fréquence satisfaisant cette

condition dépend donc fortement du matériau considéré et du milieu environnant, le solvant pour les solutions liquides. La section efficace d'absorption de la sphère en approximation quasi-statique est donné par :

$$Q_{\text{abs}} = \frac{k}{\pi(D/2)^2} \text{Im}(\alpha) \quad 2-9$$

où $k=|k|$ est le nombre d'onde de l'onde incidente et $Q_{\text{ext}} = Q_{\text{abs}} + Q_{\text{sca}} \approx Q_{\text{abs}}$. La section efficace de diffusion est négligeable pour les petites particules, la diffusion étant alors très faible. En reprenant l'expression de la polarisabilité, l'expression de la section efficace d'absorption dans l'approximation quasi statique est :

$$Q_{\text{abs}} = \frac{9V\varepsilon_m^{3/2}\omega\varepsilon_{li}}{\pi(D/2)^2c(\varepsilon_{lr} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{li}^2} \quad 2-10$$

où c est la vitesse de la lumière et V le volume de chaque particules. La section efficace d'absorption est alors reliée à l'absorbance par l'expression 2-3. Les spectres UV-visible tracés sur la Figure 47 montrent les résonances de plasmon de surface attendues à 420 nm pour les particules d'argent et à 522 nm pour des particules d'or en solution aqueuse.

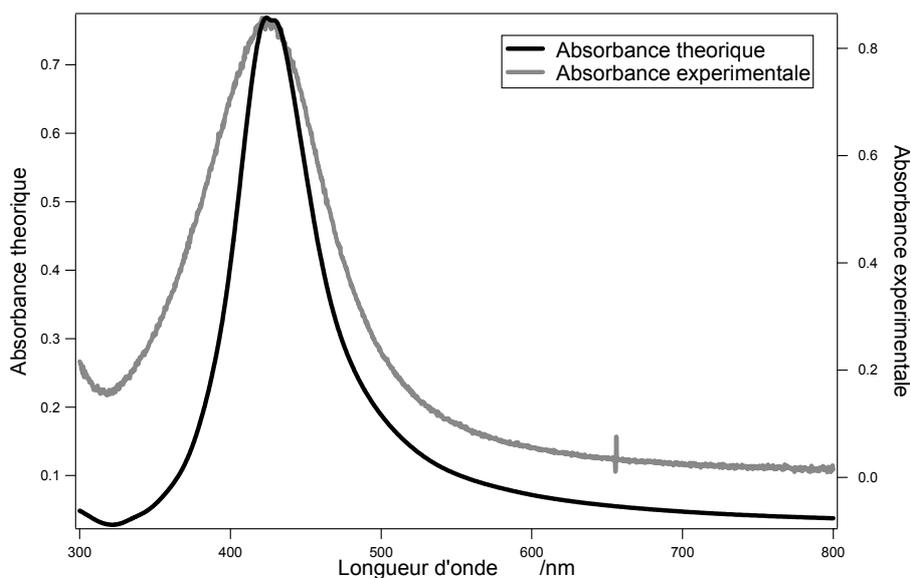


Figure 47 : Spectre d'absorption UV-Vis théorique (courbe noire) et expérimental (courbe grise) d'une solution d'argent de 5 nm de diamètre en moyenne. Les nanoparticules sont fonctionnalisées par des thioalkanes à 12 carbones et le solvant est le chloroforme.

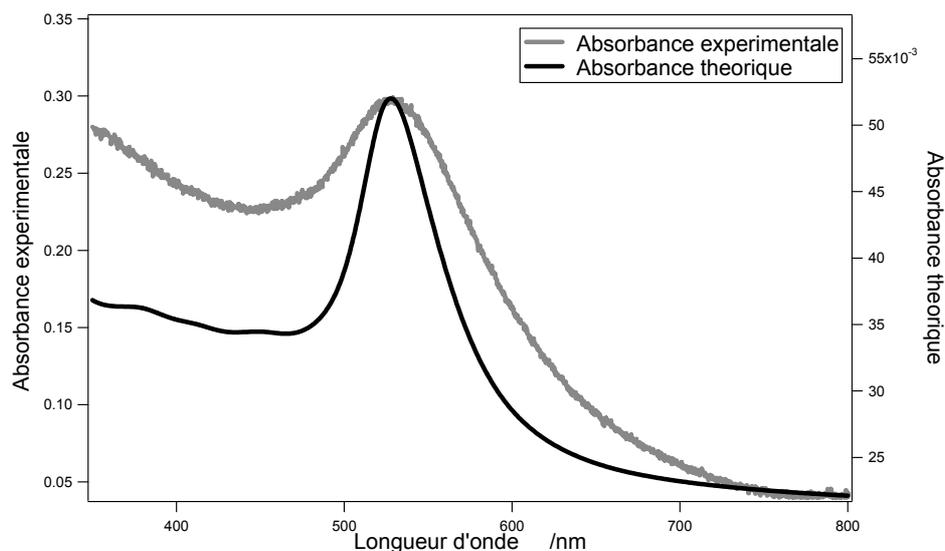


Figure 48 : Spectre d'absorption UV-Vis théorique (courbe noire) et expérimental (courbe grise) d'une solution d'or de 6 nm de diamètre en moyenne. Les nanoparticules sont fonctionnalisées par des thioalkanes à 18 carbones et le solvant est du chloroforme.

La fréquence pour laquelle la résonance a lieu correspond à la fréquence d'oscillation des électrons libres de conduction dans la particule par rapport au réseau ionique chargé positivement et est appelée fréquence de résonance de plasmon de surface. A cette fréquence, le champ interne local dans la particule subit une exaltation de son amplitude. Dans l'approximation dipolaire électrique et pour la gamme de taille utilisée, la position de la résonance de plasmon de surface dans le spectre d'absorption ne dépend pas explicitement de la taille de la particule à travers l'expression donnée ci-dessus. Cependant pour les très petites particules inaccessibles dans ce travail, des effets de la taille due au comportement quantique peuvent être observés sur la position de la résonance.

L'influence du milieu sur la réponse optique d'une particule et en particulier sur la position de la résonance de plasmon de surface est non négligeable. L'adsorption de molécules à la surface des particules peut également être la cause de modification des propriétés électroniques des particules entraînant ainsi la modification de leur réponse optique. C'est d'ailleurs un effet à considérer pour les particules qui ne sont pas produites en phase gazeuse puisque des composés organiques adsorbés assurent la stabilité des particules en solution liquide, aqueuse ou organique. Ainsi, plusieurs facteurs comme la nature du métal, la forme et la taille de la particule et l'environnement de la particule contribuent au

déplacement de la résonance de plasmon de surface. Ce déplacement est donc riche d'enseignement sur les propriétés des particules étudiées. Nous verrons par la suite que pour les tailles de particules étudiées par spectroscopie de photo absorption UV-visible, la constante diélectrique relative du métal massif permet une description correcte des spectres. Nous utiliserons ainsi les constantes diélectriques publiées par P.B. Johnson et R.W. Christy pour l'or et l'argent [40] et tracé ci-dessous :

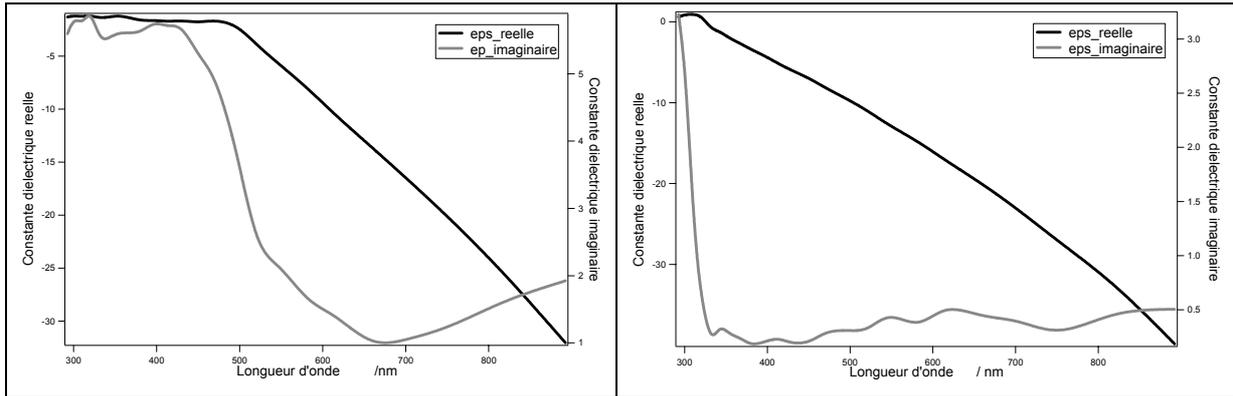


Tableau 1 : Tracé des constantes diélectriques de l'or à gauche et de l'argent à droite publiées par P.B. Johnson et R.W. Christy après interpolation[39].

Aux énergies supérieures à l'énergie de la résonance plasmon de surface, l'absorbance reste forte en raison des transitions interbandes. Ce phénomène est principalement vrai pour l'or, Figure 48, moins pour l'argent, Figure 47, car les transitions interbandes ont une énergie plus importante. On note cependant un élargissement de la résonance aux faibles énergies dans le spectre expérimental en raison de l'élargissement inhomogène en taille et en forme de la distribution des particules. Lorsque l'approximation $D/\lambda \ll 1$ n'est plus valable, l'approximation quadripolaire électrique devient indispensable. C'est l'introduction des effets retards qui conduisent à un déplacement vers le rouge de la résonance de plasmon. Bien entendu, les ordres supérieurs doivent être introduits pour des particules plus importantes.

2.4.1.2 Théorie de Mie pour les ellipsoïdes :

Un second cas de la théorie de Mie peut être abordé, toujours en approximation dipolaire électrique [41], pour décrire le cas des particules ellipsoïdales de taille très inférieure à la longueur d'onde d'excitation. On reprend le formalisme des particules sphériques dans lequel on introduit des facteurs de forme qui traduisent l'anisotropie des particules [39]:

$$L_z = \frac{1-e^2}{e^2} \left(\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right) \quad 2-11(a)$$

$$L_x = L_y = \frac{1-L_z}{2}$$

où le paramètre e est égal à :

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a} \right)^2} \quad 2-11(b)$$

et où $a = c$ et b sont respectivement les petits axes et le grand axe de l'ellipsoïde. L'expression de la polarisabilité pour une telle structure est :

$$\alpha_x = 4\pi\varepsilon_m abc \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_x(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)}$$

$$= \alpha_y \quad 2-12$$

$$\alpha_z = 4\pi\varepsilon_m abc \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_z(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)}$$

En général, et plus particulièrement en solution, l'onde incidente excite les deux modes de résonance de plasmon de surface possibles, suivant le grand et le petit axe de l'ellipsoïde et l'on observe ainsi deux fréquences de résonance bien distinctes. Cependant, ce modèle ne permet pas toujours un bon accord avec le spectre expérimental.

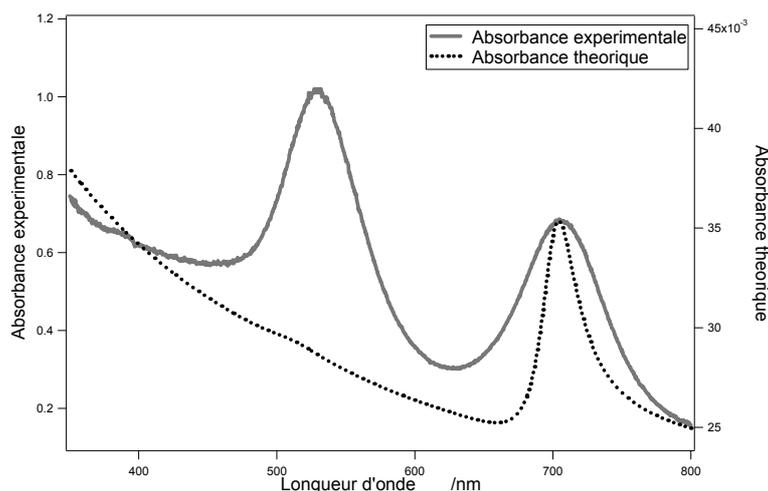


Figure 49 : Spectre d'absorption UV-visible et sa simulation pour une particule ellipsoïdale d'or de longueur 40 nm et de largeur 10 nm.

Le mode longitudinal, correspondant à une excitation selon le grand axe de la particule, de faible d'énergie apparaît beaucoup plus intense que le mode transversal alors que le spectre expérimental indique l'inverse, voir Figure 23 (C). La raison de cette différence est obtenue avec les images TEM qui montrent clairement que la solution ne contient pas seulement des bâtonnets mais aussi un grand nombre de sphères. Lorsque l'existence mixte de sphères et de bâtonnets est prise en compte, le spectre de photo-absorption expérimental peut être correctement interprété. Les différences observées proviennent aussi de la distribution des ellipsoïdes en particules de différents rapports b/a , ce qui n'est pas pris en compte dans la simulation. Enfin, les effets multipolaires qui peuvent aussi intervenir ne sont pas pris en compte. Expérimentalement, afin d'améliorer cette distribution large en taille, une centrifugation modérée de la solution pour séparer les sphères et les bâtonnets pourrait être réalisée.

Le paragraphe qui suit a pour objet d'introduire les notions théoriques d'optique non linéaire permettant d'interpréter une part importante des expériences réalisées dans ce travail.

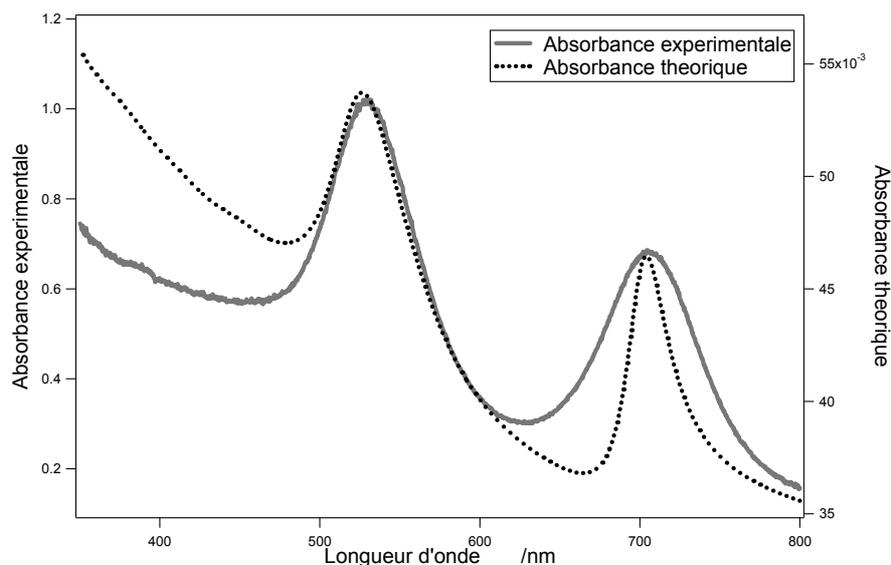


Figure 50 : spectre expérimental en vert confronté au spectre théorique en bleu supposant le fait qu'on aurait 75 % de sphère et 25 % de bâtonnets de rapport 3.23 dans la solution étudiée.

2.4.2 Rappels d'optique non linéaire

2.4.2.1 Introduction

Lorsque le champ électrique d'une onde électromagnétique incidente possède une amplitude suffisante, c'est-à-dire de l'ordre de celui qui lie les électrons au noyau, il est possible de produire des effets non linéaires. L'avènement des lasers pulsés a donc permis d'étendre rapidement l'optique au domaine non linéaire. En se plaçant à l'échelle atomique, un champ électrique extérieur polarise le nuage électronique moléculaire. Un moment dipolaire \vec{p} est induit pour chaque molécule :

$$\vec{p} = \vec{\alpha}\vec{E} + \vec{\beta}\vec{E}\vec{E} + \vec{\gamma}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad 2-13$$

où $\vec{\alpha}$ désigne la polarisabilité linéaire de la molécule, $\vec{\beta}$ l'hyperpolarisabilité du premier ordre non linéaire de la molécule et $\vec{\gamma}$ l'hyperpolarisabilité du second ordre non linéaire de la molécule. La polarisation macroscopique résulte de la moyenne vectorielle sur tous les moments dipolaires contenus dans le volume V et :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad 2-14$$

La polarisation macroscopique qui en résulte est toutefois liée aux susceptibilités électroniques:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} \dots \quad 2-15$$

La polarisation étant formée comme le développement en puissances successives du champ électrique de l'onde incidente, on distingue une partie linéaire et une partie non linéaire:

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \quad 2-16$$

$$\text{où } \vec{P}_{NL} = \vec{P}_{NL}^{(2)} + \vec{P}_{NL}^{(3)} + \dots$$

2.4.2.2 Le tenseur de susceptibilité

La quantité permettant de relier le champ électrique à la polarisation est appelée susceptibilité. $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire. Elle dépend du nombre N de dipôles par unité de volume et prend la forme d'une matrice 3x3. La susceptibilité non linéaire du premier ordre est un tenseur, $\vec{\chi}^{(2)}$, que l'on obtient en sommant les hyperpolarisabilités moléculaires individuelles. Il en résulte une moyenne orientationnelle des hyperpolarisabilités définies dans le repère moléculaire :

$$\vec{\chi}^{(2)} = \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_i N_i \langle \vec{T}_i \rangle \vec{\beta}_i \quad 2-17$$

où le tenseur de transformation T introduit pour chaque molécule i est une transformation du référentiel de la molécule où l'hyperpolarisabilité β est définie, au référentiel du laboratoire. La moyenne $\langle \rangle$ est effectuée sur toutes les orientations possibles de chaque molécule à la surface. Ce tenseur T est simplement :

$$T = \begin{pmatrix} (-\sin \psi \cos \theta \sin \phi & (\cos \psi \cos \theta \sin \phi & \sin \theta \sin \phi) \\ + \cos \psi \cos \phi) & + \sin \psi \cos \phi) & \\ (-\sin \psi \cos \theta \cos \phi & (\cos \psi \cos \theta \cos \phi & \sin \theta \cos \phi) \\ - \cos \psi \sin \phi) & - \sin \psi \sin \phi) & \\ \sin \psi \sin \theta & - \cos \psi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad 2-18$$

où θ , ψ et ϕ sont les trois angles d'Euler qui définissent la transformation. En raison des symétries propres à leur arrangement spatial, seul un nombre fini de composantes bien inférieur aux 27 composantes initiales sont non nulles en général. Ces symétries permettent ainsi de réduire le degré de complexité du problème.

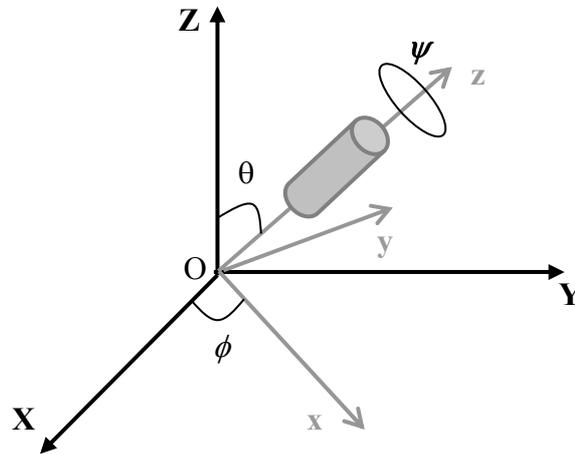


Figure 51 : Angles d'Euler pour le passage entre le référentiel de la molécule (O,x,y,z) au référentiel du laboratoire(O,X,Y,Z)

2.4.2.3 La génération de second harmonique en surface:

Le processus de génération de second harmonique (SHG), processus de conversion de deux photons à la fréquence fondamentale ω en un photon à la fréquence harmonique $\Omega = 2\omega$ ne fait intervenir que la polarisation non linéaire $\vec{P}_{NL}^{(2)}$ dans l'approximation de la non rétroaction sur la pompe. Ce processus est très utilisé pour sonder les surfaces et les interfaces enfouies. Sa sensibilité est spécifique à la surface sondée. En effet, la polarisation non linéaire $\vec{P}_{NL}^{(2)}$ possède des propriétés de symétrie bien particulières conduisant à des restrictions sévères sur l'existence ou non du processus SHG. En effet, ce processus est interdit dans tout milieu

matériel centrosymétrique comme les liquides ou les gaz dans l'approximation dipolaire électrique. Si on considère une transformation correspondant à une symétrie par rapport à l'origine d'un repère (O, x, y, z) , tout point M de coordonnées (x, y, z) est transformé en un point M' de coordonnées $(-x, -y, -z)$.

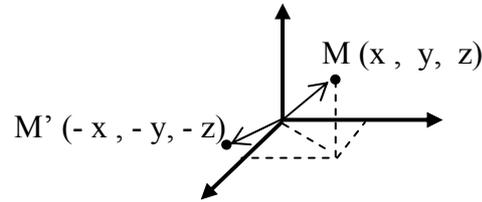


Figure 52 : Transformation par symétrie centrale d'un point $M(x, y, z)$ en un point $M'(-x, -y, -z)$.

L'expression de la polarisation non linéaire \vec{P}_{NL} s'écrit, par cette transformation :

$$\begin{aligned} \mathcal{C}(\vec{P}_{NL}) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-\vec{E})(-\vec{E}) \\ &= +\vec{P}_{NL} \end{aligned} \quad 2-19$$

or $\vec{P}_{NL}^{(2)}$ étant un vecteur, on a aussi

$$\mathcal{C}(\vec{P}_{NL}) = -\vec{P}_{NL} \quad 2-20$$

Par conséquent la seule solution de cette équation est $\vec{\chi}^{(2)} = \vec{0}$ et le processus SHG est bien interdit dans un tel milieu. En raison de l'interdiction du phénomène au sein des milieux centrosymétriques et de la rupture de la centrosymétrie à une interface entre deux milieux centrosymétriques, cette technique est devenue un outil particulièrement adapté à l'étude des interfaces entre de tels milieux. Cette propriété est importante car elle a fait de ce processus SHG une technique optique particulièrement sensible pour l'étude des interfaces, notamment air/liquide.

2.4.2.4 Calcul de l'intensité SHG réfléchi :

- a) Bases du modèle de la feuille de polarisation :

Le calcul de l'intensité du signal SHG réfléchi sur une interface est exposé ici en détail pour l'approximation dipolaire électrique [42]. Le modèle utilisé est celui de la feuille de polarisation et sera approfondi dans le troisième chapitre.

L'interface est représentée par une feuille de polarisation homogène (et non forcément isotrope) non linéaire enveloppée dans un milieu linéaire isotrope. En réponse à l'application du champ électrique d'une onde électromagnétique incidente, cette feuille donne lieu à un signal non linéaire à la fréquence harmonique. Le système est représenté sur la Figure 53.

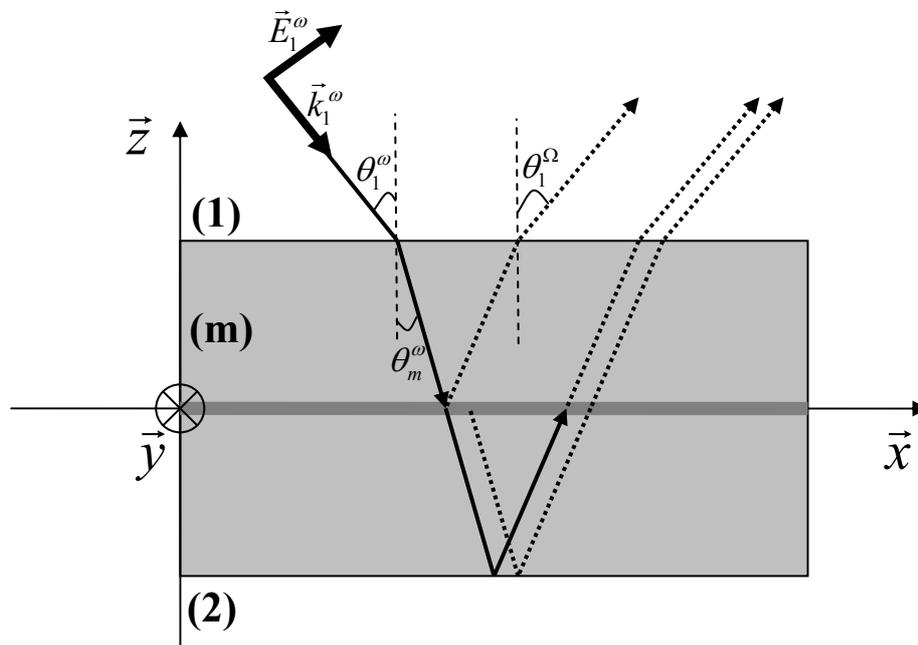


Figure 53: Modélisation de l'interface, la feuille de polarisation est située en $z = 0$ au milieu de la tranche linéaire (m).

La feuille de polarisation située en $z = 0$ est d'épaisseur idéalement nulle. Elle est plongée dans un milieu linéaire d'épaisseur m qui représente l'environnement immédiat de la feuille donnant ainsi à l'interface des propriétés optiques linéaires propres. L'introduction de ces propriétés optiques linéaires est nécessaire si on souhaite calculer les propriétés optiques non linéaires de l'interface. Cette couche m est située entre deux milieux linéaires notés milieu (1) et (2). Les propriétés optiques du système complet sont données par les constantes diélectriques de chaque milieu où se propagent les ondes à ω et Ω : $\epsilon_1^\omega, \epsilon_1^\Omega, \epsilon_2^\omega, \epsilon_2^\Omega$ et pour la tranche non linéaire $\epsilon_m^\omega, \epsilon_m^\Omega$.

b) Le champ fondamental

L'ensemble est pris dans un référentiel cartésien $(\hat{x} \hat{y} \hat{z})$. Les ondes se dirigeant dans le sens de $z < 0$ seront annotée '-' et inversement pour celle dirigée suivant $z > 0$ qui seront notée '+'. On définit \vec{r} le vecteur position dans le référentiel $(\hat{x} \hat{y} \hat{z})$ et $\vec{k}_{i+/-}^\omega$ le vecteur d'onde de l'onde fondamentale dans le milieu i se propageant selon les z positifs ou négatifs. L'expression du champ électrique fondamental total est alors :

$$\vec{E}_{-}^\omega(\vec{r}, t) = E_{1-}^\omega \hat{e}_{1-}^\omega \exp(-i[\omega t - \vec{k}_{1-}^\omega \cdot \vec{r}]) \quad 2-21$$

Le champ électrique est décomposé selon les composantes « s » (sagittal, perpendiculaire au plan d'incidence) et « p » (parallèle au plan d'incidence) selon :

$$E_{1-}^\omega \hat{e}_{1-}^\omega = E_{1s-}^\omega \hat{s}_{1-}^\omega + E_{1p-}^\omega \hat{p}_{1-}^\omega \quad 2-22$$

où

$$\hat{e}_{1-}^\omega = \frac{E_{1s-}^\omega}{E_{1-}^\omega} \hat{s}_{1-}^\omega + \frac{E_{1p-}^\omega}{E_{1-}^\omega} \hat{p}_{1-}^\omega \quad 2-23$$

L'angle de polarisation incidente γ définit l'angle que fait le champ électrique avec le vecteur \hat{p}_{1-}^ω .

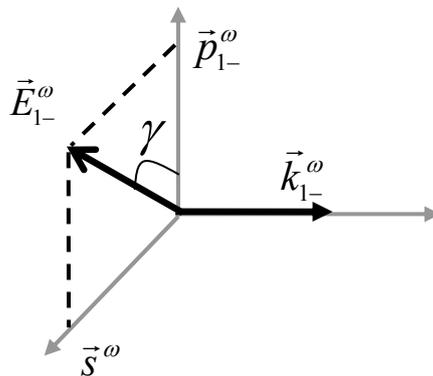


Figure 54 : Champ électrique dans le repère (s, p) avec l'angle de polarisation incident

Un éventuel déphasage entre l'onde p et l'onde s est pris en compte avec un facteur exponentiel. On a ainsi :

$$\begin{aligned}\hat{s} \cdot \hat{e}_{1-}^{\omega} &= \sin \gamma \\ \hat{p}_{1-} \cdot \hat{e}_{1-}^{\omega} &= \cos \gamma \cdot e^{i\delta} \\ \hat{s} &= -y\end{aligned}\tag{2-24}$$

Si l'onde est polarisée rectilignement, $\delta = 0$. Il est utile de définir pour la suite des vecteurs qui mettent en évidence le caractère singulier de l'axe Oz. On pose ainsi:

$$\vec{k}_{1-}^{\omega} = k_{\parallel 1-}^{\omega} \hat{x} - k_{\perp 1-}^{\omega} \hat{z}\tag{2-25}$$

\vec{k}_{1-}^{ω} n'ayant pas de composante suivant \hat{y} . Les coefficients de Fresnel permettent de traduire les phénomènes de réflexion et réfraction sur les diverses interfaces. Les réflexions multiples devraient, en toute rigueur être prises en compte mais elles seront négligées ici en raison de la faiblesse de l'épaisseur de la zone m . Seules deux contributions du champ fondamental à la génération de second harmonique seront considérées: une première contribution du champ fondamental directement incident sur la feuille de polarisation et une seconde contribution du champ fondamental transmis dans le milieu (m) puis réfléchi à l'interface (m/2) vers la feuille de polarisation. Dans les deux cas l'onde incidente est d'abord transmise à travers l'interface (1/m). On définit alors les angles d'incidence θ_1^{ω} , et de réfraction θ_m^{ω} . Les coefficients de Fresnel s'écrivent de manière traditionnelle entre deux milieux 1 et 2 [43]:

$$\begin{aligned}r_{12}^{s\omega} &= \left(\frac{E_{s1+}^{\omega}}{E_{s1-}^{\omega}} \right) = \frac{n_1^{\omega} \cos \theta_1^{\omega} - n_2^{\omega} \cos \theta_2^{\omega}}{n_1^{\omega} \cos \theta_1^{\omega} + n_2^{\omega} \cos \theta_2^{\omega}} \\ r_{12}^{p\omega} &= \left(\frac{E_{p1+}^{\omega}}{E_{p1-}^{\omega}} \right) = \frac{n_2^{\omega} \cos \theta_1^{\omega} - n_1^{\omega} \cos \theta_2^{\omega}}{n_2^{\omega} \cos \theta_1^{\omega} + n_1^{\omega} \cos \theta_2^{\omega}} \\ t_{12}^{s\omega} &= \left(\frac{E_{s2-}^{\omega}}{E_{s1-}^{\omega}} \right) = \frac{2n_1^{\omega} \cos \theta_1^{\omega}}{n_1^{\omega} \cos \theta_1^{\omega} + n_2^{\omega} \cos \theta_2^{\omega}} \\ t_{12}^{p\omega} &= \left(\frac{E_{p2-}^{\omega}}{E_{p1-}^{\omega}} \right) = \frac{2n_2^{\omega} \cos \theta_1^{\omega}}{n_2^{\omega} \cos \theta_1^{\omega} + n_1^{\omega} \cos \theta_2^{\omega}}\end{aligned}\tag{2-26}$$

On peut alors écrire le champ fondamental électromagnétique dans la tranche m à la position $z = 0$ susceptible d'exciter la feuille de polarisation :

$$\begin{aligned} \vec{E}_m^\omega(\vec{r}, t) = & \left[(\hat{s} t_{1m}^{s\omega} \hat{s} + \hat{p}_{m-}^\omega t_{1m}^{p\omega} \hat{p}_{1-}^\omega) \cdot \hat{e}_{1-}^\omega E_{1-}^\omega \exp(-i[\omega t - k_{\parallel m}^\omega \hat{x}]) \right] \\ & + \left[(\hat{s} r_{m2}^{s\omega} t_{1m}^{s\omega} \hat{s} + \hat{p}_{m+}^\omega r_{m2}^{p\omega} t_{1m}^{p\omega} \hat{p}_{1-}^\omega) \cdot \hat{e}_{1-}^\omega E_{1-}^\omega \exp(-i[\omega t - k_{\parallel m}^\omega \hat{x}]) \right] \end{aligned} \quad 2-27$$

Des vecteurs qui contiennent uniquement l'information sur le transport du champ fondamental dans les différents milieux peuvent être définis. Ils permettent d'exprimer un champ électromagnétique à la fréquence ω se propageant dans la couche m en fonction de \hat{e}_{1-}^ω . En reprenant 2-27 et 2-23, on factorise pour donner l'expression :

$$\vec{e}_m^\omega = [\hat{s}(1 + r_{m2}^{s\omega}) t_{1m}^{s\omega} \hat{s} + (\hat{p}_{m-}^\omega + \hat{p}_{m+}^\omega r_{m2}^{p\omega}) t_{1m}^{p\omega} \hat{p}_{1-}^\omega] \cdot \hat{e}_{1-}^\omega \quad 2-28$$

Aucun terme de déphasage entre toutes ces contributions n'est introduit ici car l'épaisseur de la couche m est supposée petite, bien plus petite que la longueur d'onde d'excitation. Cela permet de factoriser l'expression du champ fondamental sur la feuille de polarisation. On a :

$$\vec{E}_m^\omega(\vec{r}, t) = E_{1-}^\omega \vec{e}_m^\omega \exp(-i[\omega t - k_{\parallel m}^\omega \hat{x}]) \quad 2-29$$

En décomposant les différents vecteurs $\vec{p}_{i+/-}$ dans le repère cartésien :

$$\begin{aligned} \hat{p}_{1-} &= \cos \theta_1 \hat{x} + \sin \theta_1 \hat{z} \\ \hat{p}_{m-} &= \cos \theta_m \hat{x} + \sin \theta_m \hat{z} \\ \hat{p}_{m+} &= -\cos \theta_m \hat{x} + \sin \theta_m \hat{z} \\ \hat{s} &= -\hat{y} \end{aligned} \quad 2-30$$

le champ \vec{e}_m^ω s'exprime dans ce repère:

$$\begin{aligned}
\vec{e}_m^\omega &= (1 + r_{2m}^{s\omega}) t_{1m}^{s\omega} \sin \gamma \hat{y} \\
&+ (r_{2m}^{p\omega} + 1) t_{1m}^{p\omega} \sin \theta_m \cos \gamma e^{i\delta} \hat{z} \\
&+ (r_{2m}^{p\omega} - 1) t_{1m}^{p\omega} \cos \theta_m \cos \gamma e^{i\delta} \hat{x}
\end{aligned}
\tag{2-31}$$

c) Les propriétés du tenseur de susceptibilité

Le tenseur de susceptibilité $\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega)$ de rang 3 est constitué de 27 éléments complexes qui traduisent les propriétés optiques non linéaires du premier ordre de la surface considérée. Les indices i, j et k correspondent aux composantes cartésiennes du référentiel attaché à la surface étudiée. Enfin, les termes entre parenthèses indiquent que le champ récolté est à la fréquence harmonique double 2ω alors que le champ incident est à la fréquence ω . La détermination du nombre de composantes non nulles repose sur plusieurs propriétés de symétrie du tenseur [44-46].

- Symétrie intrinsèque : Le tenseur reste inchangé par permutation de j et k car les champs excitateurs électriques jouent le même rôle :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$$

- Symétrie pour les milieux transparents :

Dans les milieux transparents et dans la limite des fréquences loin de la résonance, les tenseurs de susceptibilité électriques deviennent réels car les champs rayonnés sont en phase avec le champ incident. Les susceptibilités d'origine magnétiques sont dans cette approximation imaginaires pures car les champs rayonnés sont en quadrature de phase avec le champ incident. J. Maki *et coll.* [47] rappelle que proche d'une résonance les tenseurs de susceptibilité redeviennent des quantités complexes. Une entité est complexe au sens mathématique du terme, ce qui traduit le déphasage des polarisations du champ électrique. Cela se produit lorsque l'absorption qui a lieu proche de la résonance ne peut plus être négligée. Les mesures expérimentales se situent dans les conditions proches de la résonance. Le caractère complexe du tenseur $\chi^{(2)}$ sera discuté.

- Symétrie de Kleinmann :

Par extension, on applique cette symétrie hors des résonances. Elle est très utile car elle diminue beaucoup le nombre de composantes du tenseur. Elle traduit le fait que les fréquences optiques des champs incidents sont très inférieures aux fréquences propres du système. Elle implique alors l'indépendance entre les fréquences et les composantes cartésiennes du tenseur [31]. On a donc :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} \quad 2-32$$

- Symétrie du milieu :

Les propriétés de symétries usuelles énoncées ci-dessus nous permettent de réduire le nombre de composantes du tenseur de susceptibilité. D'autres réductions importantes peuvent être apportées en considérant la symétrie du milieu étudié: les phénomènes se produisant dans le plan xOy sont indépendants de l'orientation de la surface selon x et y. En d'autres termes, les surfaces liquides sont isotropes. Dans ce cas : $\chi_{xx} = \chi_{yy}$. Chacune des composantes du tenseur de susceptibilité est une caractéristique macroscopique du milieu et doit aussi satisfaire ses propriétés de symétrie. Ainsi, le nombre des composantes est très restreint.

| |
|--|
| Symétrie $C_{\infty V}$ |
| Surface isotrope |
| χ_{zzz} $\chi_{zxx} = \chi_{zyy}$ $\chi_{xxz} = \chi_{yyz} = \chi_{xzx} = \chi_{yzy}$ |

Tableau 2 : Tableau des composantes des tenseurs de susceptibilité non nulles pour un système isotrope achiral.

d) Le champ harmonique dans l'approximation dipolaire électrique

Sous l'effet d'un fort champ lumineux incident, l'interface représentée par la feuille de polarisation est polarisée à la fréquence harmonique. La polarisation non linéaire induite dans le milieu est donc de la forme :

$$\vec{P}_{s,i}^{(2)}(2\omega) = \tilde{\chi}_{s,ijk}^{(2)} \vec{E}_j(\omega) \vec{E}_k(\omega) \quad 2-33$$

Cette polarisation à la fréquence 2ω est la source d'une onde plane progressive définie par les équations de Maxwell. Le champ harmonique produit subit les lois de réflexion et réfraction de Fresnel comme le champ fondamental aux différentes interfaces. Les coefficients sont réécrits pour ce champ à la fréquence 2ω .

$$\begin{aligned}
 r_{12}^{s\Omega} &= \left(\frac{E_{s2-}^{\Omega}}{E_{s1-}^{\Omega}} \right) = \frac{n_1^{\Omega} \cos \theta_1^{\Omega} - n_2^{\Omega} \cos \theta_2^{\Omega}}{n_1^{\Omega} \cos \theta_1^{\Omega} + n_2^{\Omega} \cos \theta_2^{\Omega}} \\
 r_{12}^{p\Omega} &= \left(\frac{E_{p1+}^{\Omega}}{E_{p1-}^{\Omega}} \right) = \frac{n_2^{\Omega} \cos \theta_1^{\Omega} - n_1^{\Omega} \cos \theta_2^{\Omega}}{n_2^{\Omega} \cos \theta_1^{\Omega} + n_1^{\Omega} \cos \theta_2^{\Omega}} \\
 t_{12}^{s\Omega} &= \left(\frac{E_{s2-}^{\Omega}}{E_{s1-}^{\Omega}} \right) = \frac{2n_1^{\Omega} \cos \theta_1^{\Omega}}{n_1^{\Omega} \cos \theta_1^{\Omega} + n_2^{\Omega} \cos \theta_2^{\Omega}} \\
 t_{12}^{p\Omega} &= \left(\frac{E_{p2-}^{\Omega}}{E_{p1-}^{\Omega}} \right) = \frac{2n_2^{\Omega} \cos \theta_1^{\Omega}}{n_2^{\Omega} \cos \theta_1^{\Omega} + n_1^{\Omega} \cos \theta_2^{\Omega}}
 \end{aligned} \tag{2-34}$$

L'onde harmonique produite en $z = 0$ se propage dans le milieu m . Comme pour le champ fondamental, seules deux contributions sont prises en compte: la première directement issue de la feuille de polarisation et la seconde réfléchiée sur l'interface $m/2$. Ces deux ondes sont ensuite transmises à travers l'interface $m/1$ vers le milieu (1). L'introduction des coefficients de Fresnel donne une onde harmonique transmise dans le milieu (1).

Le champ harmonique est aussi décomposé selon les composantes « S » (sagittal, perpendiculaire au plan d'incidence) et « P » (parallèle au plan d'incidence) selon :

$$E_{1+}^{\Omega} \hat{e}_{1+}^{\Omega} = E_{1s+}^{\Omega} \hat{s}^{\Omega} + E_{1p+}^{\Omega} \hat{p}_{1+}^{\Omega} \tag{2-35}$$

Les vecteurs unitaires du champ harmonique dans le milieu 1 dirigés selon z croissant : \hat{p}_{1+}^{Ω} , et \hat{e}_{1+}^{Ω} sont introduits comme pour le champ fondamental. L'angle de polarisation harmonique Γ définit l'angle que fait le champ électrique avec le vecteur de polarisation \hat{p}_{1+}^{Ω} . Δ est le déphasage éventuel entre la composante parallèle et la composante perpendiculaire du champ électrique. On a comme pour le champ fondamental avec les expressions 2-24:

$$\hat{P}_{1+}^{\Omega} \cdot \hat{e}_{1+}^{\Omega} = \hat{P}_{2-}^{\Omega} \cdot \hat{e}_{2-}^{\Omega} = \cos \Gamma e^{i\Delta} \quad 2-36$$

$$\hat{S} \cdot \hat{e}_{1+}^{\Omega} = \hat{S} \cdot \hat{e}_{2-}^{\Omega} = \sin \Gamma \quad 2-37$$

Dans le reste des calculs, δ et Δ seront pris nuls en considérant qu'il n'y a pas de déphasage entre les composantes parallèles et perpendiculaires des champs. On peut introduire le tenseur de propagation \vec{H} exprimant le passage des ondes harmoniques sur les différentes interfaces :

$$\begin{aligned} \vec{H}_R &= \hat{p}_{1+}^{\Omega} t_{m1}^{p\Omega} (r_{m2}^{p\Omega} - 1) \cos \theta_m^{\Omega} \hat{x} \\ &+ \hat{y} t_{m1}^{s\Omega} (r_{m2}^{s\Omega} + 1) \hat{y} \\ &+ \hat{p}_{1+}^{\Omega} t_{m1}^{p\Omega} (r_{m2}^{p\Omega} + 1) \sin \theta_m^{\Omega} \hat{z} \end{aligned} \quad 2-38$$

Alors dans ce cas :

$$\begin{aligned} \hat{e}_{1+}^{\Omega} \vec{H}_R^{\Omega} &= (r_{m2}^{p\Omega} - 1) t_{m1}^{p\Omega} \cos \theta_m^{\Omega} \cos \Gamma \hat{x} \\ &- (1 + r_{m2}^{s\Omega}) t_{m1}^{s\Omega} \sin \Gamma \hat{y} \\ &+ (r_{m2}^{p\Omega} + 1) t_{m1}^{p\Omega} \sin \theta_m^{\Omega} \cos \Gamma \hat{z} \end{aligned} \quad 2-39$$

Le champ harmonique réfléchi dans le milieu (1) est donné par la résolution des équations de Maxwell, nous ne le développerons pas, ici, dans les détails. L'expression obtenue, est, avec les quantités calculées, donnée ci dessous.

$$E_{1+}^{\Omega} = \frac{1}{2} i \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\Omega^2}{k_{\perp m}^{\Omega}} (\hat{e}_{1+}^{\Omega} \cdot \vec{H} \cdot \vec{\chi}_s^{(2)} : \vec{e}_m^{\omega} \vec{e}_m^{\omega}) \Big| E_{1-}^{\omega} \Big|^2 \quad 2-40$$

où ε_0 est la permittivité électrique du vide, μ_0 est la permittivité magnétique du vide, Ω est la fréquence harmonique, $k_{\perp m}^{\Omega}$ est la projection du nombre d'onde harmonique dans le milieu m sur \hat{z} . L'intensité de l'onde harmonique est finalement reliée à son champ électrique par la formule suivante :

$$I_1^{\Omega} = \frac{\omega^2 \kappa \operatorname{Re}(\sqrt{\varepsilon_1^{\Omega}})}{2 \varepsilon_0 c^2 (\operatorname{Re} \sqrt{\varepsilon_1^{\omega}})^2} \frac{|\hat{e}_{1+}^{\Omega} \cdot \vec{H} \cdot \vec{\chi}_s^{(2)} : \vec{e}_m^{\omega} \vec{e}_m^{\omega}|^2}{|\sqrt{\varepsilon_m^{\Omega}} \cos \theta_m^{\Omega}|} (I_1^{\omega})^2 \quad 2-41$$

e) Calcul de $\vec{e}_m^\omega \vec{e}_m^\omega$:

On commence par calculer la dyade (produit de deux vecteurs non commutatifs) formée par les deux vecteurs du champ électrique fondamental. Ce tenseur est formé de 9 composantes que l'on peut réécrire en introduisant l'angle de polarisation γ et l'angle de réfraction θ_m^ω de l'onde fondamentale dans la tranche (m). On définit alors les expressions suivantes qui ne comportent que les coefficients de Fresnel et les angles d'incidence:

$$\begin{aligned}\tilde{e}_x^\omega &= (r_{m2}^{p\omega} - 1)t_{1m}^{p\omega} \cos \theta_m^\omega \\ \tilde{e}_y^\omega &= (1 + r_{m2}^{s\omega})t_{1m}^{s\omega} \\ \tilde{e}_z^\omega &= (r_{m2}^{p\omega} + 1)t_{1m}^{p\omega} \sin \theta_m^\omega\end{aligned}\tag{2-42}$$

avec les dyades intermédiaires suivantes :

$$\begin{aligned}\hat{p}_{m-}^\omega \hat{s} &= -\cos \theta_m^\omega \hat{x}\hat{y} - \sin \theta_m^\omega \hat{z}\hat{y} \\ \hat{p}_{m+}^\omega \hat{s} &= \cos \theta_m^\omega \hat{x}\hat{y} - \sin \theta_m^\omega \hat{z}\hat{y} \\ \hat{p}_{m-}^\omega \hat{p}_{m-}^\omega &= \cos^2 \theta_m^\omega \hat{x}\hat{x} + \sin^2 \theta_m^\omega \hat{z}\hat{z} + 2 \sin \theta_m^\omega \cos \theta_m^\omega \hat{x}\hat{z} \\ \hat{p}_{m+}^\omega \hat{p}_{m+}^\omega &= \cos^2 \theta_m^\omega \hat{x}\hat{x} + \sin^2 \theta_m^\omega \hat{z}\hat{z} - 2 \sin \theta_m^\omega \cos \theta_m^\omega \hat{x}\hat{z} \\ \hat{p}_{m+}^\omega \hat{p}_{m-}^\omega &= -\cos^2 \theta_m^\omega \hat{x}\hat{x} + \sin^2 \theta_m^\omega \hat{z}\hat{z} \\ \hat{s}\hat{s} &= +\hat{y}\hat{y}\end{aligned}\tag{2-43}$$

alors

$$\begin{aligned}
\vec{e}_m^\omega \vec{e}_m^\omega &= (1 + r_{m2}^{s\omega})^2 (t_{1m}^{s\omega})^2 \sin^2 \gamma \hat{y}\hat{y} \\
&\quad - 2(1 + r_{m2}^{s\omega})(1 + r_{m2}^{p\omega}) t_{1m}^{s\omega} t_{1m}^{p\omega} \sin \gamma \cos \gamma \sin \theta_m^\omega \hat{y}\hat{z} \\
&\quad + 2(1 + r_{m2}^{s\omega})(r_{m2}^{p\omega} - 1) t_{1m}^{s\omega} t_{1m}^{p\omega} \sin \gamma \cos \gamma \cos \theta_m^\omega \hat{y}\hat{x} \\
&\quad + (t_{1m}^{p\omega})^2 (1 + r_{m2}^{p\omega})^2 \cos^2 \gamma \sin^2 \theta_m^\omega \hat{z}\hat{z} \\
&\quad - 2(t_{1m}^{p\omega})^2 (1 + r_{m2}^{p\omega})(r_{m2}^{p\omega} - 1) \cos^2 \gamma \sin \theta_m^\omega \cos \theta_m^\omega \hat{z}\hat{x} \\
&\quad + (t_{1m}^{p\omega})^2 (r_{m2}^{p\omega} - 1)^2 \cos^2 \gamma \cos^2 \theta_m^\omega \hat{x}\hat{x}
\end{aligned} \tag{2-44}$$

f) Calcul de $\underline{\tilde{\chi}^{(2)} : \vec{e}_m^\omega \vec{e}_m^\omega} :$

Le tenseur de susceptibilité $\tilde{\chi}^{(2)}$ est introduit à cette étape du calcul en sélectionnant uniquement les composantes non nulles pour les raisons de symétries vues précédemment.

Ainsi :

$$\begin{aligned}
\tilde{\chi}_s^{(2)} : \vec{e}_m^\omega \vec{e}_m^\omega &= -2\chi_{s,xxz}^{(2)} \tilde{e}_{mx}^\omega \tilde{e}_{mz}^\omega \cos^2 \gamma \hat{x} \\
&\quad - 2\chi_{s,yyz}^{(2)} \tilde{e}_{my}^\omega \tilde{e}_{mz}^\omega \sin \gamma \cos \gamma \hat{y} \\
&\quad + \left[(\chi_{s,zxx}^{(2)} \tilde{e}_{mx}^\omega \tilde{e}_{mx}^\omega + \chi_{s,zzz}^{(2)} \tilde{e}_{mz}^\omega \tilde{e}_{mz}^\omega) \cos^2 \gamma + \chi_{s,zxz}^{(2)} \tilde{e}_{my}^\omega \tilde{e}_{my}^\omega \sin^2 \gamma \right] \hat{z}
\end{aligned} \tag{2-45}$$

g) Calcul de $\underline{\hat{e}_{-1}^\Omega : \vec{H}_R^\Omega \tilde{\chi} \vec{e}_m^\omega \vec{e}_m^\omega} :$

Finalement :

$$\begin{aligned}
\hat{e}_{-1}^\Omega : \vec{H}_R^\Omega \tilde{\chi} \vec{e}_m^\omega \vec{e}_m^\omega &= \\
&\quad - 2\chi_{xxz}^{(2)} (r_{2m}^{p\omega} - 1)(r_{2m}^{p\omega} + 1)(t_{1m}^{p\omega})^2 \cos \theta^\omega \sin \theta^\omega \cos^2 \gamma (r_{m2}^{p\Omega} - 1) t_{m1}^{p\Omega} \cos \theta^\Omega \cos \Gamma \\
&\quad + 2\chi_{yyz}^{(2)} (1 + r_{2m}^{s\omega})(1 + r_{2m}^{p\omega}) t_{1m}^{s\omega} t_{1m}^{p\omega} \sin \theta^\omega \sin \gamma \cos \gamma (1 + r_{m2}^{p\Omega}) t_{m1}^{s\Omega} \sin \Gamma \\
&\quad + 2\chi_{zzz}^{(2)} (r_{2m}^{p\omega} + 1)^2 (t_{1m}^{p\omega})^2 \sin^2 \theta^\omega \cos^2 \gamma (r_{m2}^{p\Omega} + 1) t_{m1}^{p\Omega} \sin \theta_m^\Omega \cos \Gamma \\
&\quad + 2\chi_{zxx}^{(2)} (r_{2m}^{p\omega} - 1)^2 (t_{1m}^{p\omega})^2 \cos^2 \theta^\omega \cos^2 \gamma (r_{m2}^{p\Omega} + 1) t_{m1}^{p\Omega} \sin \theta_m^\Omega \cos \Gamma \\
&\quad + 2\chi_{zyy}^{(2)} (1 + r_{2m}^{s\omega})^2 (t_{1m}^{s\omega})^2 \sin^2 \gamma (r_{m2}^{p\Omega} + 1) t_{m1}^{p\Omega} \sin \theta_m^\Omega \cos \Gamma
\end{aligned} \tag{2-46}$$

Alors on introduit la notation comme pour 2.42:

$$\begin{aligned}
\tilde{e}_x^\Omega &= (r_{m2}^{p\Omega} - 1) t_{1m}^{p\Omega} \cos \theta_m^\Omega \\
\tilde{e}_y^\Omega &= (1 + r_{m2}^{s\Omega}) t_{1m}^{s\Omega} \\
\tilde{e}_z^\Omega &= (r_{m2}^{p\Omega} + 1) t_{1m}^{p\Omega} \sin \theta_m^\Omega
\end{aligned} \tag{2-47}$$

Les coefficients appelés a_i traduisent les effets de réflexion et de réfraction et sont introduits afin de rendre l'expression plus lisible. Finalement, avec :

$$\begin{aligned}
 a_1 &= \tilde{e}_y^\omega \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_y^\Omega \\
 a_2 &= -2\tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_x^\omega \tilde{e}_x^\Omega \\
 a_3 &= \tilde{e}_x^\omega \tilde{e}_x^\omega \tilde{e}_z^\Omega \\
 a_4 &= \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_z^\Omega \\
 a_5 &= \tilde{e}_y^\omega \tilde{e}_y^\omega \tilde{e}_z^\Omega
 \end{aligned} \tag{2-48}$$

L'expression de l'intensité selon la polarisation de sortie est alors donnée par :

$$I_s^{DE} \propto |a_1 \chi_{yyz} \sin(2\gamma)|^2 \tag{2-49}$$

$$I_p^{DE} \propto \left| \begin{array}{l} (a_2 \chi_{xxz} + a_3 \chi_{zxx} + a_4 \chi_{zzz}) \cos^2 \gamma \\ + a_5 \chi_{zxx} \sin^2 \gamma \end{array} \right|^2 \tag{2-50}$$

Afin d'appliquer de façon directe ces calculs aux expériences que l'on a réalisé, voila un exemple concret concernant une monocouche de DiA réalisé dans une cuve de Langmuir. La sous-phase est de l'eau pure parfaitement nettoyée à 15 °C et dont le pH est neutre. La densité surfacique est de 0.5 nmoles/cm². Cette valeur de densité représente un taux de remplissage maximal pour la molécule de DiA sous forme non agrégée [48]. Une lame demi-onde permet de faire tourner l'angle de la polarisation du champ électrique incident γ à la fréquence ω . Le champ harmonique à la fréquence 2ω est mesuré suivant sa polarisation Γ , « S » ou « P ». On trace ci-dessous les points expérimentaux ainsi que les courbes d'ajustement du signal harmonique mesuré en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente de 0 à 360°. Les deux courbes du Tableau 3 sont données suivant la polarisation harmonique « S » en gris et « P » en noir.

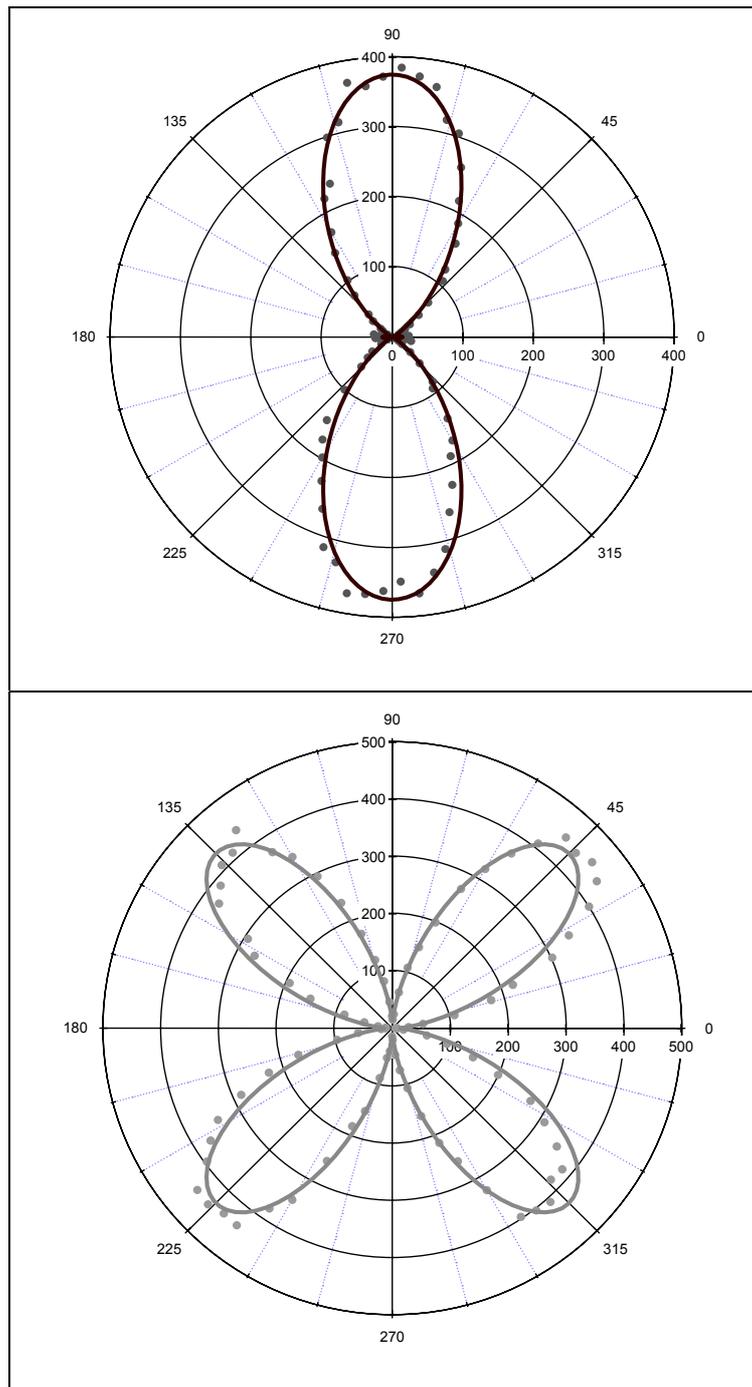


Tableau 3 : Mesure expérimentale résolue en polarisation d'une monocouche de DiA pour une densité de 0.5 nmoles/cm^2 . La courbe en noir est la mesure pour une polarisation harmonique P et la courbe en gris pour une polarisation harmonique en S. Les ajustements sont effectués d'après le modèle vu précédemment.

Un cas simple d'application de ce modèle à une interface air/eau nous permet de tabuler les coefficients a_1 . Cette interface pourtant courante a très peu été étudiée. H. Wang *et*

coll. [49] ont fait quelques études concernant ce solvant fondamental qu'est l'eau et indiquent que sa polarité est étonnamment proche de celle du tétrachlorure de carbone CCl_4 . Leur principale conclusion est que la polarité de l'interface est simplement la demie-somme des polarités de chacun des milieux constituant l'interface. C'est cette hypothèse que nous utiliserons afin de déterminer l'indice optique de l'interface. On applique donc le modèle développé précédemment sur une interface considérée nue. Deux cas sont traités successivement. Premièrement, l'indice de l'eau est pris constant $n_{\text{eau}} \approx 1.336$. C'est le cas si l'eau est considérée comme un milieu non dispersif. Dans ce cas, l'indice optique ne varie pas avec la longueur d'onde. Il reste alors identique à la longueur d'onde fondamentale, ici 800 nm, et à la longueur d'onde harmonique, ici par conséquent 400 nm. L'indice de l'air est pris égal à 1. Le tableau ci-dessous récapitule les coefficients selon cette approximation.

| <i>Coefficient</i> | Valeur si l'indice de l'eau est non dispersif |
|--------------------|---|
| a_1 | 0.342 |
| a_2 | -0.384 |
| a_3 | 0.192 |
| a_4 | 0.322 |
| a_5 | 0.342 |

Tableau 4 : Valeur des coefficients a_i du modèle développé au paragraphe 2.4.2d) dans l'hypothèse d'une interface air/eau nue. L'eau est prise en première approximation comme un milieu non dispersif.

En reprenant les expressions de l'intensité vu ci-dessus, l'intensité I_s est maximum si $\gamma = 45^\circ$ et ne dépend plus que de a_1 . L'intensité I_p est alors égale à l'intensité I_s pour $\gamma = 90^\circ$ si de plus l'approximation de Kleinmann est valide. On a en effet aussi $a_1 = a_5$ dans un système non dispersif. En seconde approximation, l'eau est considérée comme étant un milieu dispersif donc la valeur de l'indice optique à la fréquence ω est différente de sa valeur à la fréquence 2ω [50]. On choisit $n_{\text{eau}}^\omega \approx 1.329$ et $n_{\text{eau}}^{2\omega} \approx 1.345$. On résume à nouveau les valeurs des coefficients a_i modifiés dans le tableau qui suit.

| <i>Coefficient</i> | Valeur si l'indice de l'eau est dispersif |
|--------------------|---|
| a_1 | 0.346 |
| a_2 | -0.390 |
| a_3 | 0.193 |
| a_4 | 0.327 |
| a_5 | 0.347 |

Tableau 5 : Valeur des coefficients a_i du modèle développé au paragraphe 2.4.2d) dans l'hypothèse d'une interface air/eau nue. L'eau est prise comme étant un milieu dispersif.

La conséquence la plus notable est alors la non-égalité entre les coefficients a_1 et a_5 qui restent cependant proches.

2.4.3 Montage expérimental

Les mesures en réflexion sur une interface liquide nécessitent que le faisceau arrive par dessus la surface. Deux configurations sont développées au cours de ces travaux : un montage en incidence normale et un montage en incidence oblique.

a) Montage en incidence oblique :

Dans une première configuration, le faisceau laser arrive sur le film avec un angle d'incidence donné. Le faisceau réfléchi est collecté avec un angle très proche. A l'interface air/liquide, on a en effet la loi de Descartes généralisée suivante.

$$n_1^{\circ} \sin \theta_1^{\circ} = n_1^{\Omega} \sin \theta_1^{\Omega} \quad 2-51$$

Rigoureusement $\theta_1^{\circ} \neq \theta_1^{\Omega}$ en raison de la dispersion dans l'air. Toutefois, ces deux angles sont très proches si on prend n_1° et n_1^{Ω} identiques. Le modèle de la couche de polarisation permet de calculer l'intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence. La valeur maximale de l'intensité de réflexion est donnée pour un angle de 66° à l'interface air/eau.

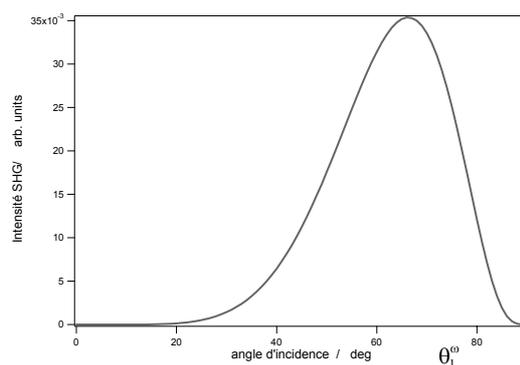


Figure 55 : Intensité théorique du signal SHG en fonction de l'angle d'incidence pour un cas simple où des molécules sont orientées perpendiculairement sur la surface. Seul $\chi_{ZZZ}^{(2)}$ domine dans cette configuration qui reste très représentative d'un cas réel.

L'intérêt d'une telle configuration, est d'étudier l'intensité du signal généré en fonction de la polarisation du faisceau incident. Ce type d'expériences est réalisé dans le troisième et le quatrième chapitre. Le montage consiste à focaliser un laser femto-seconde sur le film monomoléculaire à l'interface air/eau et à étudier le signal de génération de second harmonique en fonction de la compression du film dans la cuve de Langmuir. Le principe du montage est présenté sur la Figure 56.

Le laser utilisé est un oscillateur Titane-Saphir (Mira 900, Coherent) pompé par un laser continu (Verdi 5W, Cohérent) délivrant une puissance de 5 W à 532 nm. En sortie de l'oscillateur, les impulsions de 180 fs sont cadencées à 80 MHz. La longueur d'onde est ajustable dans la gamme 700-900 nm. La polarisation de ce faisceau est contrôlée par une lame demi-onde. Cette lame est montée sur une platine de rotation motorisée et automatisée avec une précision au dixième de degré. Le faisceau traverse ensuite un filtre passe-bas qui stoppe tout signal à la fréquence 2ω éventuellement généré par des optiques situées avant la surface, notamment la lame demi-onde de quartz, et les résidus de la pompe à 532 nm. Un hacheur optique placé sur la trajectoire du laser permet d'éliminer en temps réel le bruit de fond par une détection à porte synchronisée. La focalisation du faisceau laser est réalisée à l'aide d'une lentille de courte distance focale, 5 cm, avec un angle d'incidence à 70° par rapport à la normale afin d'obtenir le maximum de signal SHG par réflexion.

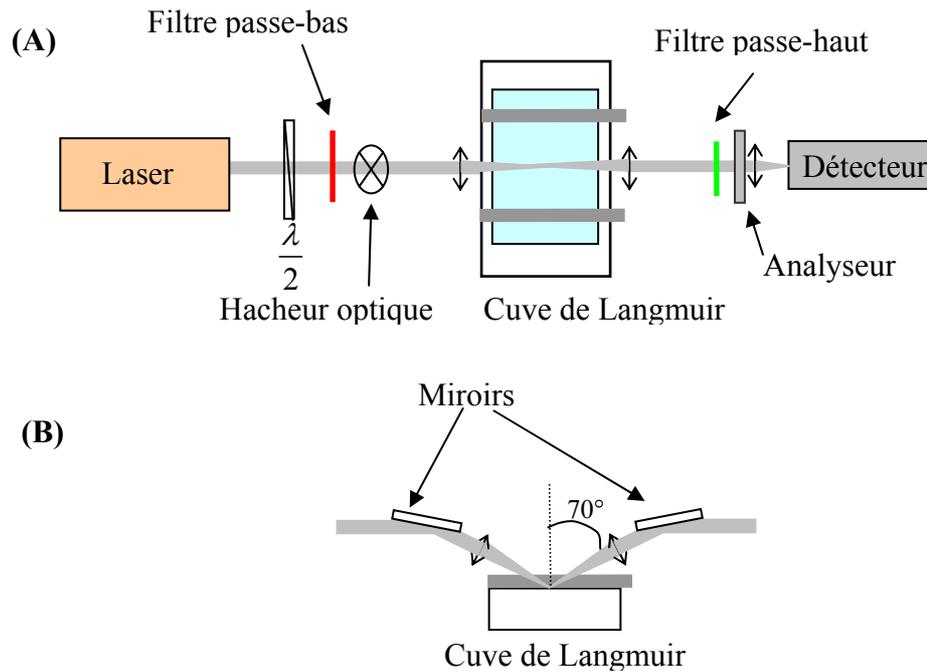


Figure 56 : Vue de dessus (A) et de côté (B) du montage expérimental en incidence oblique

Le film mono moléculaire est formé dans la cuve de Langmuir sur lequel se réfléchit le faisceau. Le signal harmonique généré à 2ω , soit à $\lambda = 400$ nm, est collecté après focalisation sur l'entrée du détecteur par une lentille de focale 200 mm. Ce dispositif est composé d'un monochromateur et d'un compteur de photons refroidi. Le monochromateur (SP150, Acton) est composé d'un réseau blasé à 500 nm et gravé de 1200 traits/mm, sa résolution maximum est de 0.1 nm et son domaine spectral s'étend de 350 à 850 nm. Le signal récolté à la longueur d'onde sélectionnée est détecté par un photomultiplicateur refroidi (R943/02, Hamamastu) puis envoyé à un compteur de photons (SR 400, Stanford Research Systems). Ce montage permet d'étudier l'intensité du signal récolté en fonction de la polarisation incidente pour les deux composantes du champ harmonique, verticalement (P) et horizontalement (S).

b) Montage en incidence normale :

La seconde configuration utilise un faisceau sous incidence normale focalisé par un objectif de microscope. Cette approche présente l'avantage d'une focalisation plus forte, ce qui augmente de façon notable l'intensité du faisceau et donc le signal collecté. Cependant il ne permet pas de mesurer une variation de signal avec l'angle de polarisation incident. Les vecteurs \hat{s} et \hat{p} décrits auparavant se trouvent tous les deux dans le plan de la surface.

Le montage est similaire à celui décrit en incidence oblique. Un laser Titane-Saphir fournissant des impulsions d'une durée de 70 fs à un taux de répétition de 80 MHz (Tsunami, Spectra Physics) a cependant été également utilisé. La puissance moyenne sur l'échantillon est alors de 50 mW pour la longueur d'onde du faisceau incident à 800 nm. Le faisceau fondamental est monté sur un portique par l'intermédiaire de miroirs. Il est réfléchi par un miroir dichroïque qui envoie le faisceau verticalement vers le bas perpendiculairement à la surface. Il est focalisé dans un objectif Nikon $\times 20$ d'ouverture numérique 0.5. Le signal en réflexion est collecté par l'objectif et transmis vers un monochromateur couplé à un photomultiplicateur. Les filtres colorés sont placés comme pour le montage précédent sur le trajet du faisceau ainsi que des lentilles de focalisation.

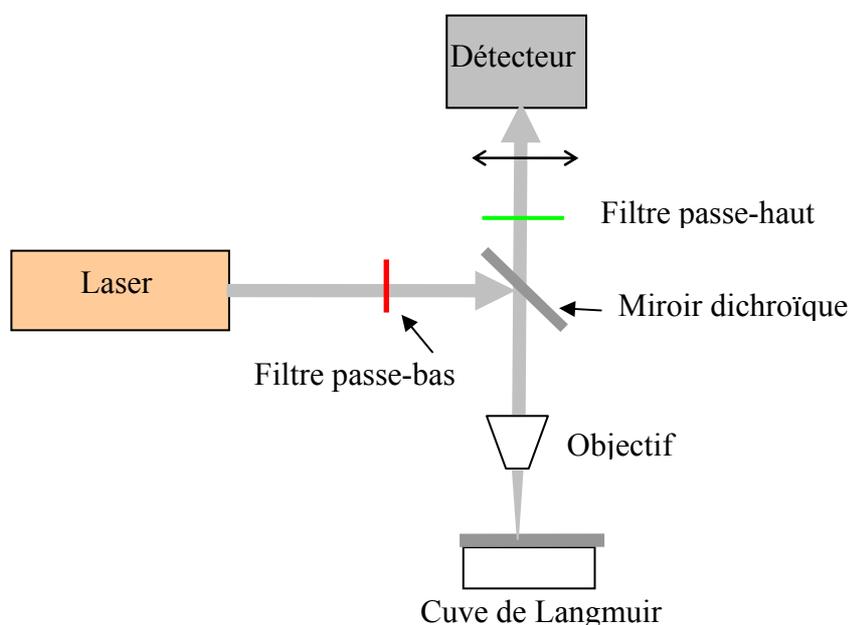


Figure 57 : Vue de côté du montage expérimental en incidence normale pour les mesures de réflexion SHG

Ce montage expérimental est valable en réflexion linéaire. Une lampe blanche halogène-deutérium fibrée achemine le faisceau à travers le miroir dichroïque. Le faisceau est focalisé par un objectif $\times 16$ d'ouverture numérique 0.32. La lumière récoltée en réflexion sur la couche de Langmuir est réfléchie à travers le miroir dichroïque puis fibrée vers un spectromètre UV visible (SD2000, Ocean Optics).

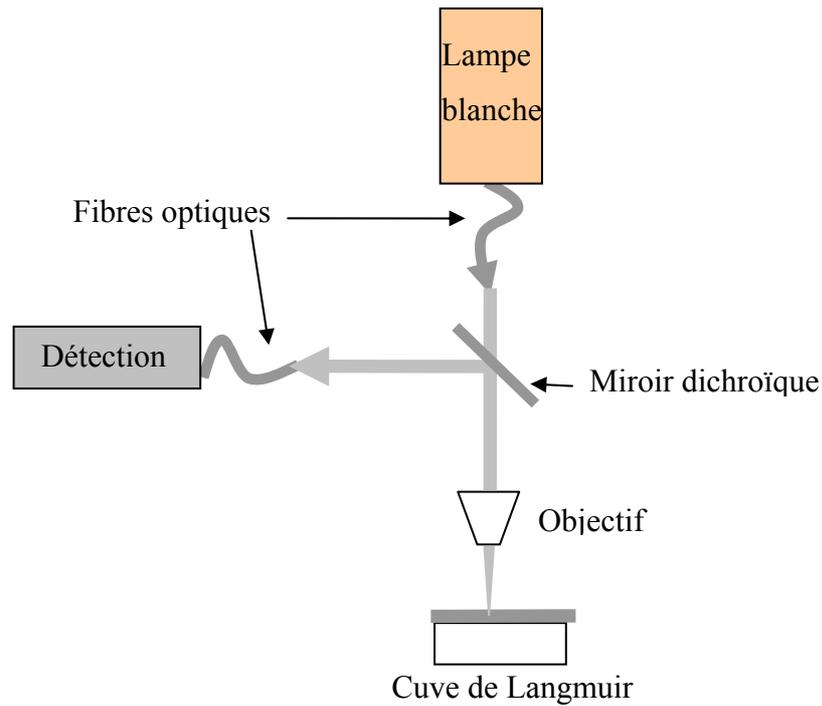


Figure 58 : Vue de coté du montage expérimental en incidence normale pour les mesures de réflexion linéaire.

Dans cette configuration, la distance de travail définie est de l'ordre de quelques millimètres. Enfin, une camera vidéo peut être utilisée pour obtenir des images des films et de la surface en temps réel. L'éclairage est obtenu à l'aide d'un laser HeNe à 533 nm afin d'éviter un éclairage par lampe qui pourrait chauffer la surface. Cette visualisation permet une vision rapide et macroscopique de l'interface et de ces mouvements.

2.5 Bibliographie

- [1] J. L. Oudar, J. Zyss, *Phys. Rev. A*, **26**, (1982), 2016
- [2] G. Revillod, *Diffusion hyper Rayleigh d'assemblages moléculaires*, Université Claude Bernard, Lyon, 2006
- [3] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, **104**, (2004), 293
- [4] J. P. Abid, *Laser induced synthesis and nonlinear optical properties of metal nanoparticles*, EPFL, lausanne, 2003
- [5] M. A. Hayat, *Colloidal gold: principles, methods and applications*, Academic press, New Jersey, 1989
- [6] J. Park, V. Privman, E. Matijevic, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 11630
- [7] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 4065
- [8] L. D. Feldheim and C. A. Foss, *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterisation and Applications*, Marcel Dekker, New York, 2002
- [9] K. Abe, T. Hanada, Y. Yoshida, N. Tanigaki, H. Takiguchi, H. Nagasawa, M. Nakamoto, T. Yamaguchi, K. Yase, *Th. Sol. Films*, **327**, (1998), 524
- [10] X. Chen, J. LI and L. Jiang, *Chin. Sc. Bull.*, **45**, (2000), 1850
- [11] M. Brust, M. Walker, D. B. D. J. Schiffrin and R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994), 801
- [12] B. A. Korgel, S. Fullam, S. Connolly, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998), 8379
- [13] T. P. Bigioni, X. M. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, H. M. Jaeger, *Nat. Lett.*, **5**, (2006), 265
- [14] P. Dynarowicz-Latka, A. Dhanabalan and O. N. Oliveira, *Adv. Coll. Interf. Sc.*, **91**, (2001), 221
- [15] M. Fukuto, R. K. Heilmann and P. S. Pershan, *J. Chem. Phys.*, **120**, (2004), 3446
- [16] H. Wormeester, A. I. Henry, E. S. Kooij and B. Poelsema, *J. Chem. Phys.*, **124**, (2006), 204713
- [17] A. Pockels, *Nature*, **43**, (1891), 437
- [18] A. W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, Wiley & Sons, 1997
- [19] M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett films: An introduction*, Cambridge university press, Durham, 2004
- [20] C. McFate, D. Ward and J. Olmsted, *Langmuir*, **9**, (1993), 1036

- [21] E. Hatta, *Langmuir*, **20**, (2004), 4059
- [22] Y. L. Lee and K. L. Liu, *Langmuir*, **20**, (2004), 3180
- [23] A. V. Zakharov, A. A. Vakulenko and M. Iwamoto, *Phys. rev. B*, **68**, (2003), 031603
- [24] D. Vollhardt and V. Fainerman, *Coll. and Surf.*, **176**, (2001), 117
- [25] M. K. Durbin, A. Malik, A. G. Richter, R. Ghaskadvi and P. Dutta, *J. Chem. Phys.*, **106**, (1997), 8216
- [26] R. Aveyard and D. A. Haydon, *An introduction to the principles of surface chemistry*, university press, Cambridge, 1973
- [27] S. Yamada and T. Nakano, *Anal. Sciences*, **16**, (2000), 1233
- [28] R. A. Hall, P. J. Thistlethwaite, F. Grieser, N. Kimizuka and T. Kunitake, *Langmuir*, **10**, (1994), 3743
- [29] M. Ruiz-Dominguez, I. Gonzalez-Navarez and J. M. Rodriguez-Patino, *Mat. and interfaces*, **37**, (1998), 936
- [30] Y. L. Lee, *Langmuir*, **15**, (1999), 1796
- [31] W. K. Zhang, D. Zheng, X. Y. Xu, H. Bian, Y. Guo and H. Wang, *J. Chem. Phys.*, **123**, (2005), 224713
- [32] ThermExcel, <http://www.thermexcel.com/french/program/psychrom.htm>, 2006
- [33] K. J. Stine, C. M. Knobler and R. C. Desai, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, (1990), 1004
- [34] J. Xu, X. Ji, C. Wang and R. M. Leblanc, *Coll. Surf.*, **284**, (2006), 35
- [35] M. R. Mazloff and J. Yang, *Langmuir*, **17**, (2001), 2727
- [36] R. P. Sear, S. W. Chung, G. Marovich, W. M. Gelbart and J. R. Heath, *Phys. Rev. E*, **59**, (1999), 6255
- [37] A. L. Lusk and P. W. Bohn, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 462
- [38] C. S. Ah, H. S. Han, k. Kim and D.-J. Jang, *Pure Appl. Chem*, **72**, (2000), 91
- [39] C. F. Bohren and D.P.Huffman, *Absorption and scattering of light by small particule*, Wiley and Sons, New York, 1983
- [40] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, **6**, (1972), 4370
- [41] S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999), 8410
- [42] P. F. Brevet and H. H. Girault, *Progr. Coll. Pol. Sc.*, **103**, (1997), 1
- [43] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley and Sons, New York, 1975
- [44] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, 1992
- [45] Y. R. Shen, *The principle of non linear optics*, John Wiley &sons, 1984
- [46] P.F.Brevet, *Surface second harmonic generation*, Presse polytechniques et universitaires romandes, 1997

- [47] J. Maki, M. Kauranen and A. Persoons, *Phys. Rev. B*, **51**, (1995), 1425
- [48] C. E. Evans and P. W. Bohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993), 3306
- [49] H. Wang, E. Borguet and K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem.*, **102**, (1998), 4927
- [50] D. R. Lide, *CRC Handbook of chemistry and Physics*, (2000), 80 th edition

Chapitre 3 : Films moléculaires

Ce chapitre a pour objet l'analyse des expériences menées sur des films mono moléculaires organiques à l'interface air/eau. Une large gamme de conditions de compression a été visitée, l'objectif étant toutefois de déterminer la réponse optique non linéaire SHG de la monocouche moléculaire à l'interface air/eau aux fortes compressions. Nous verrons en effet au cours de cette étude que l'état de compression élevé du film peut conduire à des états très surprenants comme la transition d'un film isotrope à un film chiral. Dans ce cas, la réponse optique non linéaire SHG est un outil très sensible.

L'aspect microscopique du problème est abordé à travers différents paramètres, les principaux étant la densité moléculaire surfacique et l'orientation moléculaire, deux observables régulièrement explorées dans ce type d'études dans la littérature. Toutefois, nous verrons que l'homogénéité du film à l'interface air/eau joue un rôle prépondérant, rôle qui fera l'objet du dernier chapitre. Dans l'analyse que nous ferons, il faudra distinguer le chromophore optique non linéaire et les chaînes aliphatiques hydrophobes. En effet, le chromophore non linéaire, la partie de la molécule qui est sondée lors des mesures, est centré sur les cycles aromatiques alors que les chaînes aliphatiques hydrophobes s'étendent au-delà. Pour des films peu denses, de compression modeste, les interactions intermoléculaires existent mais restent faibles. Les mesures SHG permettent alors de suivre principalement les effets de changement d'orientation des molécules à l'interface, c'est-à-dire le changement d'orientation moyenne d'une position relativement couchée sur l'interface à une position plus verticale, lorsque le film est comprimé. Cette transition de phase orientationnelle a déjà été discutée par le passé en de nombreuses occasions et ne fera pas ici l'objet de discussion. Elle a toutefois bien été observée dans des régimes de faibles compressions ou faibles densités moléculaires moyennes. Pour cette raison, nous avons porté notre étude sur des films très compacts. L'aire disponible pour chaque molécule est alors réduite au minimum et les interactions sont très importantes. Des phénomènes d'agrégaions moléculaires sont observés, les propriétés de l'état de polarisation du signal SHG collecté étant alors fortement modifiées, allant jusqu'à la rupture du film qui fera l'objet d'un paragraphe particulier. La description de ces expériences est réalisée dans le cadre du modèle de la feuille de polarisation décrit au chapitre précédent. L'origine du comportement peu ordinaire du film à forte compression est discutée en détail et il apparaît que seul l'ajout d'un terme supplémentaire d'origine dipolaire magnétique dans la

polarisation non linéaire est concluant pour interpréter les résultats. Deux modèles microscopiques sont présentés et comparés afin de discuter la notion d'architecture chirale des agrégats moléculaires.

3.1 Orientation moléculaire à faibles compressions

L'approche microscopique du processus de génération de second harmonique est abordée à travers la molécule de DiA dans toutes les expériences dans ce chapitre.

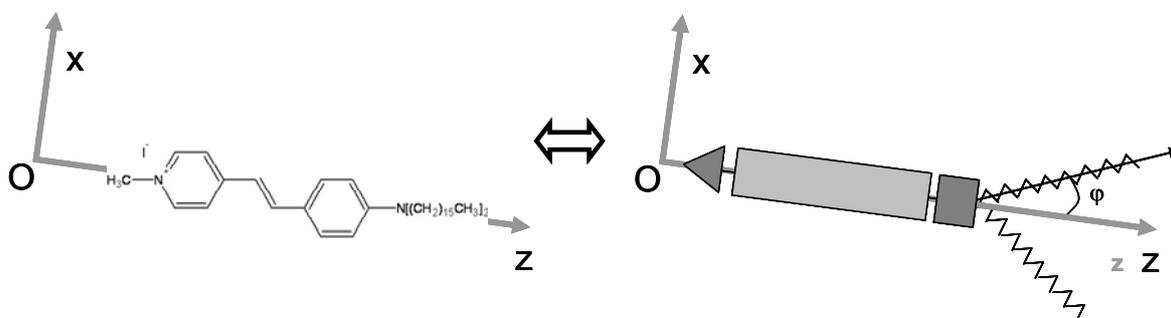


Figure 59: Représentation schématique du iodure de 4-dihexadécylaminostyryl)-N-méthylpyridinium (DiA). Compte tenu de la structure plane et d'un axe principal selon Oz, la molécule peut être modélisée par son moment de transition $\pi - \pi^*$ le long de la délocalisation et son angle φ d'orientation des chaînes carbonées hydrophobes par rapport à l'axe Oz.

Cette molécule est un chromophore, tant linéaire que non linéaire, (voir le chapitre 2). Elle appartient globalement au groupe de symétrie C_{2v} si on néglige la structure exacte des groupes accepteurs et donateurs: l'axe moléculaire principal est orienté selon Oz et les cycles aromatiques sont supposés coplanaires dans le plan xOz. Le formalisme de la mécanique quantique pour l'hyperpolarisabilité quadratique permet de ramener celle-ci à quelques composantes principales [1, 2]. Le moment de la transition $\pi - \pi^*$ important pour l'exaltation du signal SHG est établi essentiellement selon l'axe Oz moléculaire. Le nombre d'éléments non nuls et indépendants du tenseur d'hyperpolarisabilité $\vec{\beta}$ est donc réduit aux seules composantes non nulles β_{xxz} , β_{zxx} et β_{zzz} , où β_{zzz} domine largement compte tenu de la symétrie de la molécule [3]. Une formulation quantique complète [4] du tenseur d'hyperpolarisabilité nécessite l'utilisation de la théorie des perturbations et de la matrice

densité. Le modèle peut cependant être réduit à deux niveaux dans le cas quasi-résonant des expériences menées au cours de ce travail. L'état fondamental est noté $|0\rangle$ et l'état excité $|1\rangle$. L'hamiltonien d'interaction dipolaire électrique est du type $H = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ où $\vec{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire électrique.

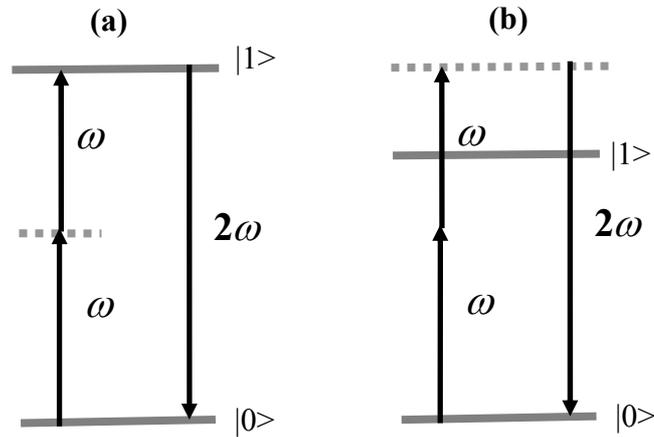


Figure 60 : Schéma à deux niveaux prépondérant de l'hyperpolarisabilité quadratique dans les cas résonnant (a) et non résonnant (b).

Notons $\mu_{pq}^i = \langle p | \mu_i | q \rangle$ la composante selon i de l'opérateur dipolaire électrique entre les états p et q . La différence de moments dipolaires permanents entre les niveaux fondamental et excité selon la direction i est exprimé par $\delta_i = \mu_{11}^i - \mu_{00}^i$ pour un système à deux niveaux. Avec de plus, $m_i = \mu_{01}^i$ le moment de transition dipolaire selon la direction i entre les deux états p et q , alors les composantes du tenseur $\vec{\beta}$ sont exprimées par [4]:

$$\beta_{ijk}^{2\omega} = \frac{1}{2\hbar^2} \frac{\delta_i m_j m_k}{\omega_1^2 - \omega^2} + m_i (m_j \delta_k + \delta_j m_k) \frac{\omega_1^2 + 2\omega^2}{(\omega_1^2 - 4\omega^2)(\omega_1^2 - \omega^2)} \quad 3-1$$

en posant aussi $\hbar\omega_1 = E_1 - E_0$ pour l'énergie. Les indices i, j et k représentent les coordonnées cartésiennes dans le référentiel moléculaire. Il ressort de cette expression que les composantes de l'hyperpolarisabilité présentent deux résonances. La première est observée à la fréquence harmonique $2\omega_1$ et la seconde à la fréquence fondamentale ω_1 . D'autre part, si

$\vec{\delta}$ et \vec{m} sont parallèles, ce qui est le cas pour le DiA à proximité de la résonance, alors $\vec{\beta}$ n'a qu'une composante non nulle β_{zz} :

$$\beta_{zz}^{2\omega} = \frac{3\delta_z m_z^2}{2\hbar^2} \frac{\omega_1^2}{(\omega_1^2 - 4\omega^2)(\omega_1^2 - \omega^2)} \quad 3-2$$

Nous allons tout d'abord nous intéresser à l'orientation des molécules de DiA à l'interface air/eau. Nous verrons que l'état de polarisation de la réponse SHG est sensible à l'orientation des molécules sur la surface [5].

3.1.1 Théorie microscopique

Le tenseur de susceptibilité quadratique $\vec{\chi}_s^{(2)}$ d'une interface dépend des tenseurs d'hyperpolarisabilité quadratique $\vec{\beta}_i$ de chaque molécule. On obtient, en sommant les hyperpolarisabilités individuelles, la relation :

$$\vec{\chi}_s^{(2)} = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_i N_i \langle \vec{T}_i \rangle \vec{\beta}_i \quad 3-3$$

où le tenseur de transformation \vec{T} introduit pour chaque molécule i correspond à une transformation depuis le référentiel de la molécule où l'hyperpolarisabilité quadratique $\vec{\beta}_i$ est déterminée d'après la symétrie moléculaire au référentiel macroscopique lié à la surface. Cette somme peut être restreinte le plus souvent aux seules molécules ayant une hyperpolarisabilité quadratique suffisante. Ainsi, les molécules de solvant sont négligées dans la plupart des cas. Avec l'expression du tenseur donnée au chapitre 2, on introduit les trois angles d'Euler θ , ψ et ϕ selon la figure ci-dessous :

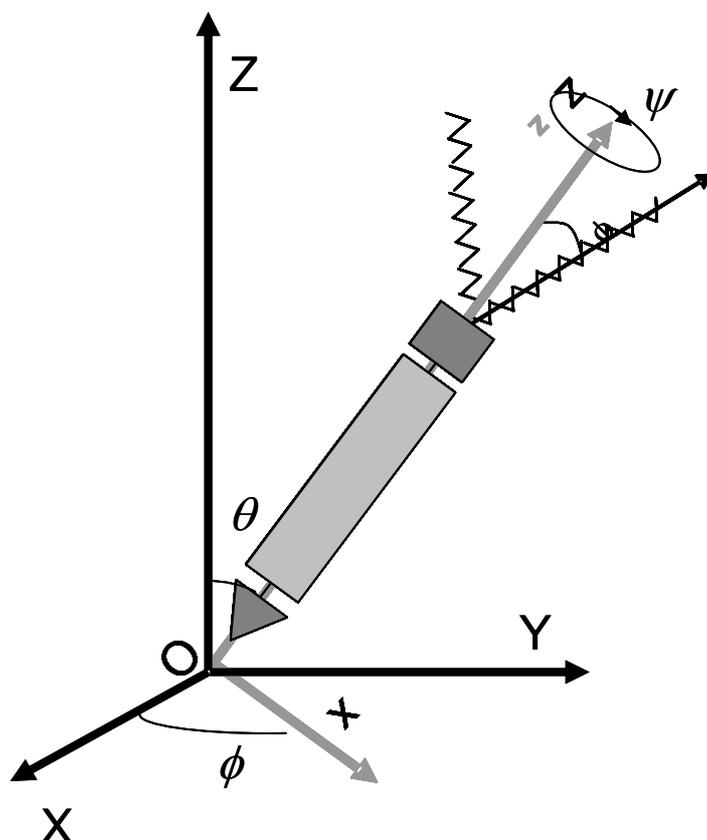


Figure 61 : Angles d'Euler pour le passage entre le référentiel de la molécule (O, x, y, z) au référentiel du lié à la surface (O, X, Y, Z)

On notera au passage que pour des composés comme le DiA, il faut distinguer l'angle du chromophore avec la direction normale à la surface, c'est-à-dire l'angle θ , et l'angle des chaînes alcanes avec cette normale. Cette partie hydrophobe peut en effet adopter *a priori* un angle différent de l'angle adopté par le chromophore. Si en outre la surface est considérée comme isotrope, une moyenne sur les valeurs prises par l'angle ϕ dans le plan (XOY) de la surface doit être effectuée. Dans ce cas, le tenseur $\tilde{\chi}_s^{(2)}$ ne dépend plus que des trois composantes non nulles et indépendantes de l'hyperpolarisabilité moléculaire, β_{zzz} , β_{zzx} et β_{xxz} , des angles θ, ψ et du nombre N_s de molécules à l'interface. En considérant uniquement les éléments du tenseur de susceptibilité nécessaires à la description de la surface, dans l'approximation dipolaire électrique, il ne reste que :

$$\chi_{s,XXZ}^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{N_s}{\epsilon_0} \left[\langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \beta_{zzz} - \langle \cos \theta \sin^2 \theta \sin^2 \psi \rangle (\beta_{zzx} + 2\beta_{xxz}) + \langle \cos \theta \rangle \beta_{xxz} \right]$$

$$\chi_{s,ZXX}^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{N_s}{\epsilon_0} \left[\langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \beta_{zzz} - \langle \cos \theta \sin^2 \theta \sin^2 \psi \rangle (\beta_{zxx} + 2\beta_{xxz}) + \langle \cos \theta \rangle \beta_{zxx} \right] \quad 3-4$$

$$\chi_{s,ZZZ}^{(2)} = \frac{N_s}{\epsilon_0} \left[\langle \cos^3 \theta \rangle \beta_{zzz} + \langle \cos \theta \sin^2 \theta \sin^2 \psi \rangle (\beta_{zxx} + 2\beta_{xxz}) \right]$$

Dans la plupart des calculs, vue la configuration de la molécule, nous négligerons l'influence de l'angle ψ pour la réponse optique et en fixerons sa valeur à 90° .

Si β_{zzz} est supposé largement dominer tous les autres éléments, les expressions du tenseur de susceptibilité quadratique se réduisent à :

$$\begin{aligned} \chi_{s,ZXX}^{(2)} = \chi_{s,XXZ}^{(2)} &= \frac{1}{2} \frac{N_s}{\epsilon_0} \langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \beta_{zzz} \\ \chi_{s,ZZZ}^{(2)} &= \frac{N_s}{\epsilon_0} \langle \cos^3 \theta \rangle \beta_{zzz} \end{aligned} \quad 3-5$$

On note en particulier que pour $\theta = 0$, c'est-à-dire le chromophore en position verticale, $\chi_{s,ZZZ}^{(2)} \neq 0$ alors que $\chi_{s,ZXX}^{(2)} = \chi_{s,XXZ}^{(2)} = 0$. Par la mesure de l'état de polarisation du signal SHG, il est donc possible de connaître l'orientation des molécules. Dans ce but, on introduit le paramètre D appelé paramètre d'orientation donné par une combinaison linéaire des éléments du tenseur de susceptibilité:

$$D = \frac{\chi_{s,ZZZ}^{(2)}}{\chi_{s,ZZZ}^{(2)} + 2\chi_{s,ZXX}^{(2)}} \quad 3-6$$

Les éléments du tenseur de susceptibilité sont accessibles par l'expérience compte tenu des expressions de l'intensité SHG donné au Chapitre 2 en fonction des deux angles de polarisation des ondes fondamentale et harmonique. Toutefois, si l'approximation d'un élément β_{zzz} largement dominant n'est plus valable, par exemple lorsque l'une des deux autres composantes peut prendre une amplitude aussi importante voire supérieure à celle de β_{zzz} , on introduit souvent le rapport R des deux composantes dominantes. Lorsque les deux composantes β_{zxx} et β_{zzz} dominant, par exemple, on peut écrire :

$$R = \frac{\beta_{zxx}}{\beta_{zzz}} = 2 \left(\frac{\chi_{s,ZXX} - \chi_{s,XXZ}}{\chi_{s,ZZZ} + 2\chi_{s,XXZ}} \right) \quad 3-7$$

$$D = \frac{\langle \cos^3 \theta \rangle}{\langle \cos \theta \rangle} = \frac{\chi_{s,ZZZ} - \chi_{s,ZXX} + \chi_{s,XXZ}}{\chi_{s,ZZZ} - \chi_{s,ZXX} + 3\chi_{s,XXZ}}$$

alors que lorsque les composantes β_{xxz} et β_{zzz} dominent, on peut écrire :

$$R = \frac{\beta_{xxz}}{\beta_{zzz}} = 2 \left(\frac{\chi_{s,XXZ} - \chi_{s,ZXX}}{\chi_{s,ZZZ} + 2\chi_{s,ZXX}} \right) \quad 3-8$$

$$D = \frac{\langle \cos^3 \theta \rangle}{\langle \cos \theta \rangle} = \frac{\chi_{s,ZZZ} - 4\chi_{s,XXZ} + 4\chi_{s,ZXX}}{\chi_{s,ZZZ} - 2\chi_{s,XXZ} + 4\chi_{s,ZXX}}$$

Cette dernière approximation n'est pas acceptable dans notre cas compte tenue de la symétrie de la molécule de DiA et de la proximité de la transition électronique $\pi-\pi^*$ dont le moment est situé selon l'axe moléculaire Oz. Cette transition est résonnante à 470 nm (cf. figure 22). β_{xxz} intervient par un autre niveau résonnant polarisé selon x qui se trouve plus loin énergétiquement. Les éléments dominants de l'hyperpolarisabilité, proche d'une résonance sont donc β_{zzz} et β_{zxx} . Les règles de permutations de Kleinmann ne sont pas valables dans ce cas. La détermination de l'angle d'orientation à partir du paramètre D nécessite toutefois l'introduction d'une fonction de distribution pour le calcul des valeurs moyennes comme l'indique les symboles \langle et \rangle dans les expressions (3-7) et (3-8) :

$$\langle \cos \theta \rangle = \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) \cos \theta d\theta / \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) d\theta \quad 3-9$$

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) \cos^3 \theta d\theta / \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) d\theta$$

où $f(\theta)$ est la fonction de distribution. La connaissance de cette distribution $f(\theta)$ est impérative pour aller au-delà des formes intégrales des équations (3.9). L'intégration est effectuée entre 0 et $\pi/2$, les angles correspondant aux orientations extrêmes des molécules, verticale ou horizontale. La partie hydrophobe de la molécule ne peut en effet pas entrer dans

la phase aqueuse. Une des approches les plus courantes de la littérature consiste à prendre une distribution de Dirac, $f(\theta) = \delta(\theta - \theta_0)$. Cette hypothèse drastique qui signifie que toutes les molécules sont orientées selon un même angle θ_0 est simpliste. C'est une approximation violente qui permet toutefois de prédire l'influence du paramètre d'orientation D en fonction de l'angle le plus probable. Une description plus réaliste consiste à utiliser une distribution Gaussienne, par exemple :

$$f(\theta, \Delta\theta) = C \exp \left[- \left(\frac{\theta - \theta_0}{\Delta\theta} \right)^2 \right] \quad 3-10$$

où C est une constante de normalisation. Cette approche introduit cependant un paramètre supplémentaire, en l'occurrence la largeur à mi-hauteur $\Delta\theta$ de la distribution, que les expériences ne sont souvent pas en mesure de déterminer en raison du trop grand nombre d'inconnues. La restriction du calcul à une distribution de Dirac permet de contourner le problème sans vraiment le résoudre. En effet, sous réserve d'une distribution dont la largeur n'est pas modifiée, l'évolution de l'angle d'orientation θ_0 est significative mais pas sa valeur. Pour cette distribution $f(\theta) = \delta(\theta - \theta_0)$, qui correspond au cas d'une distribution dont la largeur tend vers 0, le paramètre d'orientation est donné simplement par [6] :

$$D = \cos^2 \theta_0 \quad 3-11$$

3.1.2 Orientation moléculaire à l'interface air/eau

L'orientation des molécules a été déterminée en mesurant l'intensité SHG pour différentes polarisations pour une compression donnée du film moléculaire [7]. Le dépôt moléculaire est effectué selon le protocole habituel. Pour toutes les expériences, la sous-phase est constituée d'une solution eau ultra pure maintenue à 15 °C et dont le pH est neutre. La surface est systématiquement nettoyée et on vérifie par mesure d'une isotherme que la surface est libre de toute impureté avant le dépôt. Le dépôt s'effectue ensuite à l'aide d'une seringue microlitre. La densité moyenne de molécules est maintenue faible initialement afin de privilégier le comportement liquide sans interaction forte entre les molécules. Ainsi, 1.6 nmoles de DiA sont déposées à l'interface air/eau, soient 9.6×10^{14} molécules sur une surface de 100 cm² initialement. L'intensité SHG est ensuite enregistrée au cours de la compression dans une configuration expérimentale en incidence normale. Les Figure 62 (A) et (B)

présentent les résultats de cette expérience. L'axe des abscisses de la Figure 62 (A) est transformé connaissant la vitesse de fermeture des barrières de la cuve de Langmuir afin de représenter l'intensité SHG en fonction du carré de la densité moléculaire moyenne. La Figure 62 (B) est un agrandissement aux très faibles densités moléculaires moyennes du graphe Figure 62 (A).

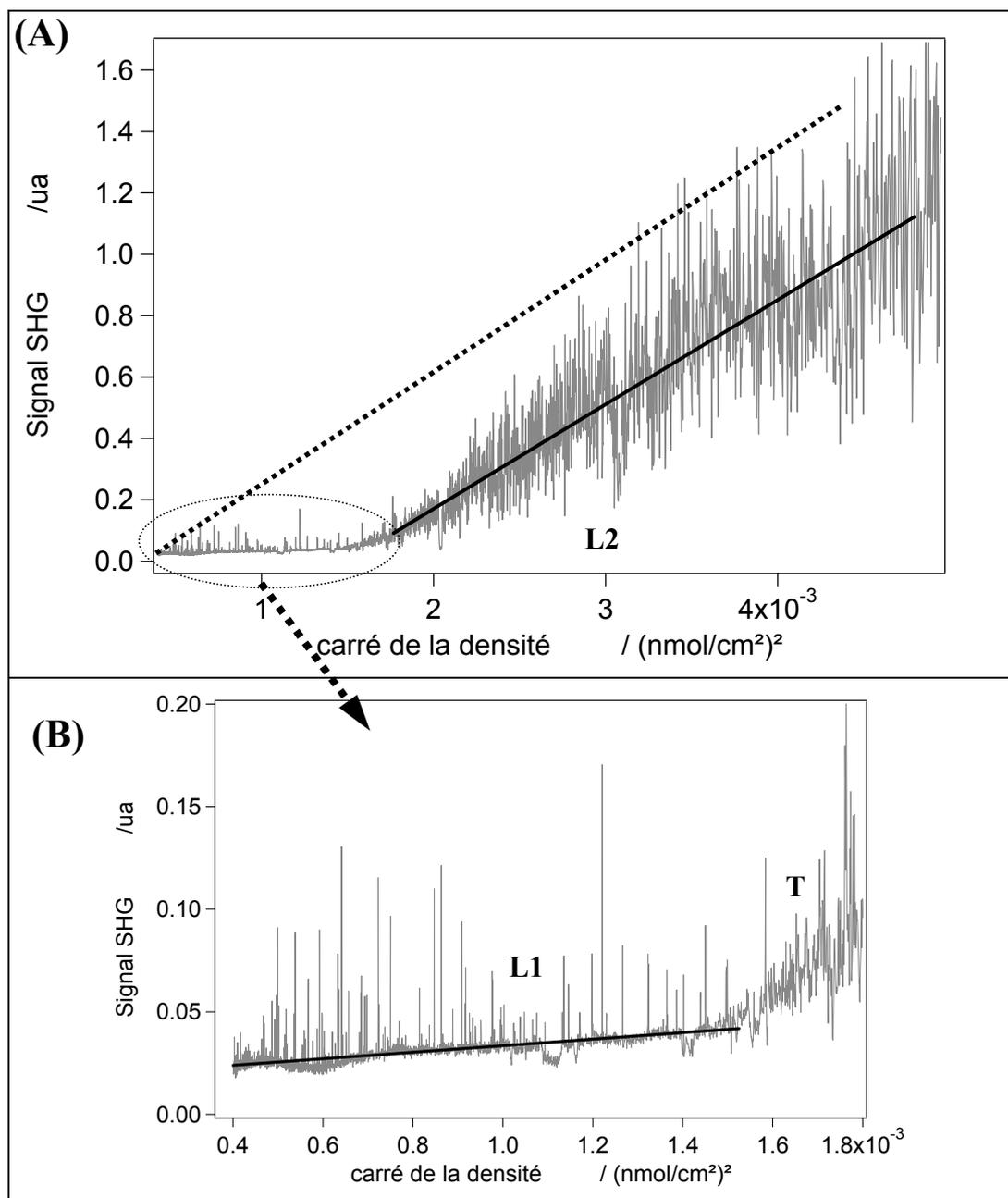


Figure 62: Intensité SHG en fonction du carré de la densité moyenne de molécules de DiA (A) et agrandissement aux faibles densités moléculaires moyennes (B). L1 : domaine de très faible densité moléculaire, T : seuil du changement d'orientation moléculaire, L2 : domaine de densité moléculaire moyenne. Les données expérimentales sont en gris et les ajustements théoriques en noir. En pointillés est indiquée la droite de pente identique à la droite du domaine L2 passant par l'origine.

Le graphe de la Figure 62 (A) de l'intensité SHG en fonction du carré de la densité moléculaire moyenne est marqué par un seuil à 0.04 nmoles/cm^2 indiquant l'apparition d'une transition de phase orientationnelle. D'après l'expression de l'intensité SHG en fonction du carré de la densité moyenne de molécules participant au processus SHG, la courbe ne devrait pas avoir de seuil. En effet, si on admet que les éléments du tenseur de susceptibilité de l'interface restent constants, alors l'intensité SHG est simplement proportionnelle au carré de la densité moléculaire moyenne. La courbe $I_{SHG} = f(N^2)$ devrait être une droite passant par l'origine. Il faut donc admettre que ce seuil correspond à un changement de la susceptibilité quadratique de l'interface donc soit à un changement de l'orientation moyenne des molécules soit à une modification du module de l'hyperpolarisabilité quadratique des molécules. Compte tenu de la faiblesse de la densité moléculaire moyenne considérée, l'hypothèse d'une réorientation moléculaire dans le film est la plus probable. De plus, il est vraisemblable qu'un changement du module de l'hyperpolarisabilité quadratique conduirait à une évolution régulière en fonction de la densité moléculaire moyenne. Dans ce cas, nous ne devrions pas observer le passage d'une droite à une autre mais plutôt une évolution monotone non linéaire de l'intensité SHG. La Figure 62 (B) donne un agrandissement de cette région aux très faibles intensités SHG, domaine noté **L1** sur le graphe. Le signal est caractérisé par de fortes fluctuations et possède une valeur moyenne très faible. Il croît cependant légèrement avec le carré de la densité moléculaire de façon linéaire. Des fortes fluctuations, on peut déjà conclure que le film n'est pas homogène mais présente des domaines qui diffusent à la surface liquide. Des effets convectifs peuvent aussi participer à la mobilité des domaines. Ces aspects seront discutés plus en détail dans le dernier chapitre.

En ce qui concerne l'orientation moléculaire, il est important d'observer tout d'abord que l'intensité SHG est théoriquement nulle en incidence normale, voir chapitre 2. C'est donc en raison de l'ouverture numérique non nulle de l'objectif que l'on peut collecter le signal. Cependant cette géométrie rend difficile l'analyse des paramètres moléculaires et il est donc nécessaire d'avoir recours à une géométrie en incidence oblique pour déterminer cette orientation. La polarisation incidente est alors mieux définie et l'analyse microscopique permet de déterminer le paramètre d'orientation. La mesure SHG résolue en polarisation doit toutefois être réalisée pour une densité moyenne de molécules suffisante. La faiblesse du signal ne permet pas en effet d'obtenir une courbe résolue en polarisation pour des densités aussi faibles que celles explorées dans la Figure 62. La densité moléculaire moyenne utilisée est de 0.43 nmoles/cm^2 , soit une valeur près de dix fois supérieure à la densité maximale

observée sur la Figure 62. Il n'est donc pas sûr non plus que la mesure corresponde à l'orientation des molécules en régime **L2**. Une telle différence de densité nécessaire pour réaliser l'expérience de mesure d'orientation moléculaire peut paraître surprenante au premier abord. En fait, elle s'explique par les deux montages expérimentaux qui ont été utilisés. En incidence normale, le faisceau est focalisé au moyen d'un objectif de microscope d'ouverture numérique $NA = 0.32$. Le col du faisceau sur la surface est donc minimal. En incidence oblique, le montage ne permet pas d'utiliser cet objectif et nous avons eu recours à une lentille. Il en résulte donc une différence de focalisation importante, qui ne pouvait pas être compensée par une augmentation de l'intensité d'excitation. On notera en particulier que l'intensité SHG varie avec le carré de l'intensité incidente à la longueur d'onde fondamentale.

Sur la Figure 63, l'angle de polarisation de l'onde fondamentale est varié de 0 à 360° et l'intensité SHG est enregistrée pour les deux états de polarisation S et P.

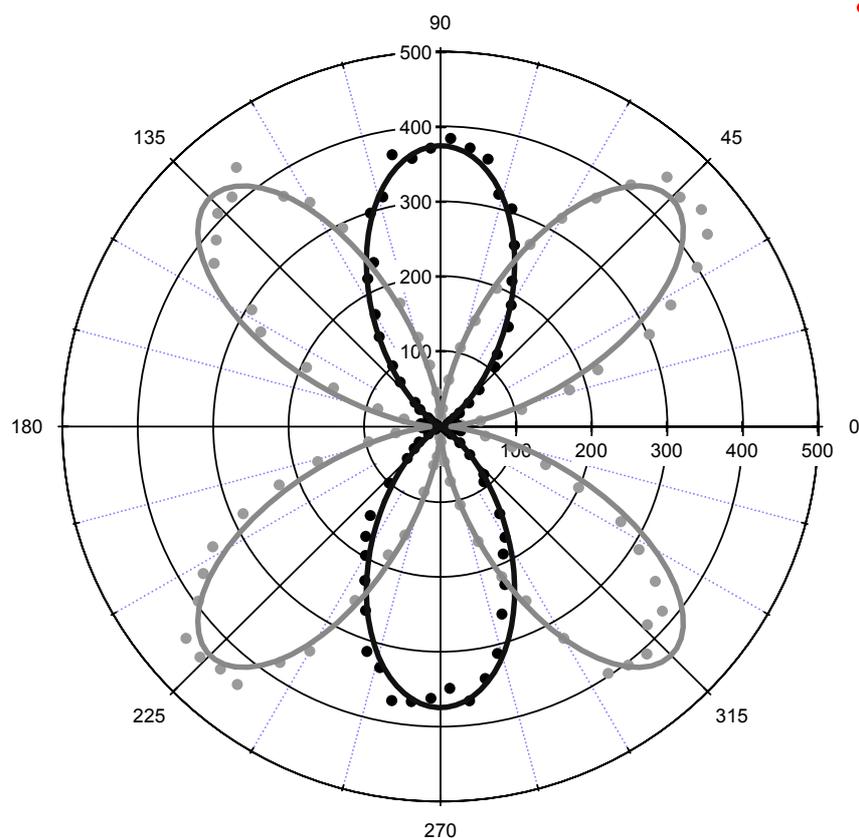


Figure 63 : Graphe polaire de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation incidente pour une monocouche de DiA dans le domaine L2. La courbe noire est la mesure pour une polarisation harmonique P et la courbe grise pour une polarisation harmonique en S.

La courbe est dite « S » lorsque l'intensité harmonique est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, en gris sur la Figure 63 et « P » lorsque l'intensité harmonique est polarisée parallèlement au plan d'incidence, en noir sur la Figure 63. On observe très clairement les quatre lobes attendus pour la courbe polarisée S alors que nous obtenons deux lobes pour la courbe polarisée P. Ces deux graphes permettent de déterminer les éléments du tenseur de susceptibilité macroscopique de la surface : $\chi_{s,ZZZ}^{(2)}$, $\chi_{s,XXZ}^{(2)}$ et $\chi_{s,ZXX}^{(2)}$. A l'aide des formules 3-7 et 3-8, les paramètres D , R et enfin θ_0 sont obtenus. Les valeurs de ces paramètres dans le cas où seul l'élément β_{zzz} domine et dans le cas où les deux éléments β_{zzz} et β_{zxx} sont supposés de amplitude similaire sont donnés dans le Tableau 6. On constate en particulier que l'introduction d'un second élément dans la description de l'hyperpolarisabilité permet une meilleure description du problème en libérant la contrainte d'égalité entre les deux éléments $\chi_{s,XXZ}^{(2)}$ et $\chi_{s,ZXX}^{(2)}$ du tenseur de susceptibilité macroscopique. Les deux modèles restent cependant assez semblables. La valeur faible du rapport des deux éléments de l'hyperpolarisabilité indique bien la prépondérance de l'axe Oz moléculaire à cette longueur d'onde harmonique. La valeur négative du rapport $R = -0.08$ indique un déphasage de π entre ces deux quantités. Notons toutefois que le calcul a été implicitement fait pour des éléments de tenseurs purement réelles compte tenu de la proximité de la résonance. Le cas général pour des éléments complexes du tenseur de susceptibilité introduit un nombre de paramètres trop élevé et rend le problème indéterminé. Enfin, ajoutons que la phase absolue des éléments du tenseur de susceptibilité est inaccessible au cours de cette expérience.

| | β_{zzz} dominant | β_{zxx} et β_{zzz} dominants |
|----------------|------------------------|--|
| $\chi_{s,XXZ}$ | 1 | 1 |
| $\chi_{s,ZXX}$ | 1 | 0.9 |
| $\chi_{s,ZZZ}$ | 0.37 | 0.54 |
| D | 0.16 | 0.24 |
| R | × | - 0.08 |
| θ_0 | 66.7 | 60.5 |

Tableau 6 : Éléments du tenseur de susceptibilité macroscopique de l'interface extraits des ajustements des points expérimentaux de la Figure 63 et paramètres moléculaires qui en sont déduits (le paramètre R ne peut être calculé dans le premier modèle à un seul élément du tenseur de l'hyperpolarisabilité).

L'angle moyen de l'orientation du chromophore avec l'axe OZ normal à la surface est 60.5° avec une distribution $f(\theta) = \delta(\theta - \theta_0)$ (cf. début du paragraphe 3.1.2).

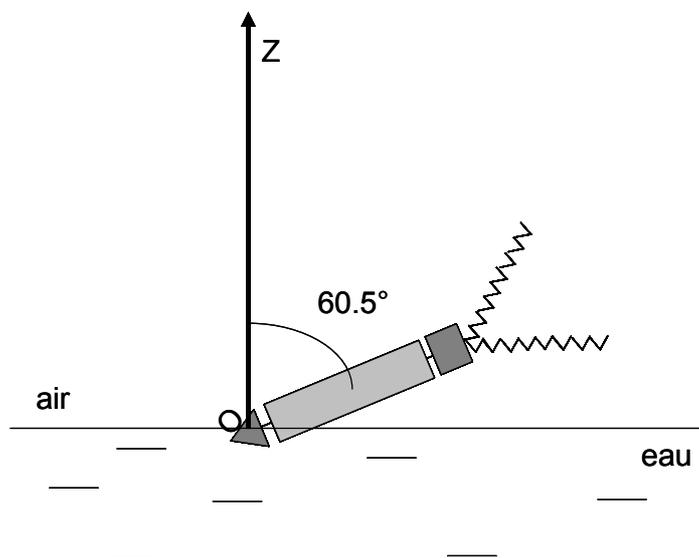


Figure 64 : Représentation schématique de la molécule de DiA dans le domaine L2. Le chromophore optique non linéaire fait au minimum un angle de 60.5° avec l'axe Oz. La position de la chaîne alcane reste indéterminée.

D'autres valeurs absolues pourraient être obtenues en prenant une largeur $\Delta\theta$ plus importante pour la distribution. Dans tous les cas cependant, la valeur de D impose une valeur de θ_0 supérieure ou égale à 60.5° . Les valeurs inférieures sont exclues d'après la Figure 65. L'approximation gaussienne de la distribution angulaire de la molécule (équations 3-9 et 3-10) permet de calculer numériquement la valeur du paramètre D en fonction de l'angle θ_0 pour une valeur de la largeur $\Delta\theta$ déterminée. Quelques courbes sont reportées sur la Figure 65 pour plusieurs valeurs de largeur de la distribution $\Delta\theta$. La courbe gris clair extrême, donne la valeur du paramètre D pour une distribution angulaire de Dirac alors que la droite noire donne la valeur du paramètre pour une distribution angulaire équiprobable. La droite pointillée donne la valeur expérimentale de D déterminée ci dessus. Connaissant la valeur expérimentale de D , ainsi que l'angle θ_0 , il est possible de déterminer quelle largeur de la distribution est envisageable.

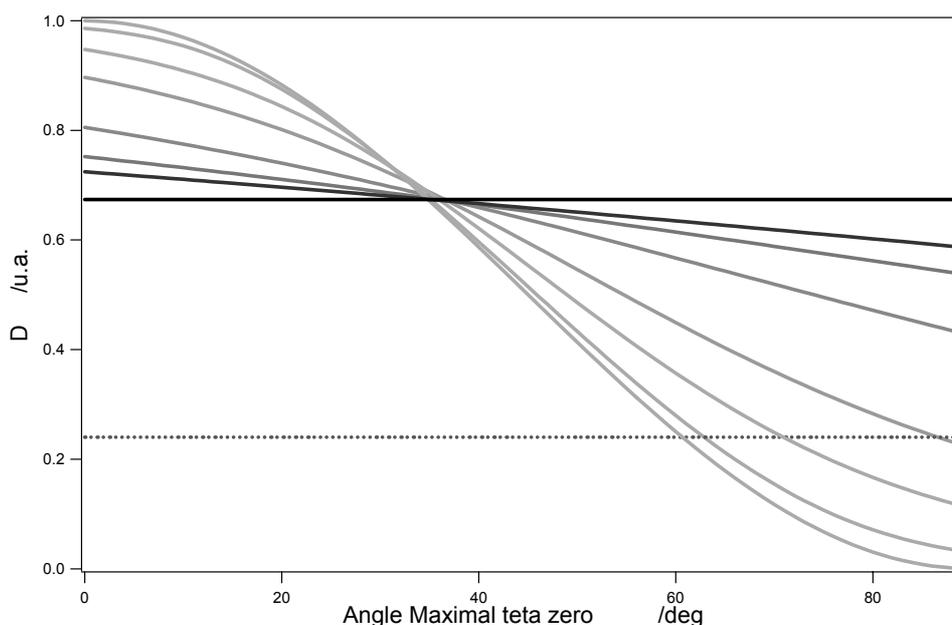


Figure 65 : Evolution du paramètre D en fonction de l'angle maximal. Les valeurs théoriques sont tracées en lignes continues pour diverses valeurs de largeurs de la distribution gaussienne. La droite pointillée donne la valeur expérimentale de D.

Il est manifeste que la seule possibilité de placer le couple ($D=0.24$, $\theta_0=60.5^\circ$) est de prendre une largeur de la distribution angulaire de la molécule très faible. La distribution de Dirac utilisée dans les calculs ci dessus, est finalement une bonne approximation dans la modélisation de l'orientation de la molécule. Cette valeur de l'angle θ_0 indique donc que le chromophore moléculaire est faiblement incliné sur la surface liquide à ces densités moléculaires moyennes. Les mesures optiques non linéaires ne permettent pas toutefois d'extraire une information sur l'orientation des chaînes alcanes.

Il est intéressant de réaliser un calcul simple d'encombrement spatial à l'échelle microscopique pour obtenir une idée plus précise des densités moyennes pour les différents domaines évoqués. La longueur L de la molécule totalement détendue est approximativement de 2 nm, le chromophore et les chaînes alcanes ayant une longueur de 1 nm. L'encombrement de la molécule est alors maximal en position couchée, pour un angle $\theta_0 = 90^\circ$. La surface moléculaire occupée a donc une aire théorique de πL^2 soit environ 12.5 nm². La densité moyenne maximale de molécules dans cette configuration est donc de 8×10^{12} molécules/cm² soit 0.013 nmoles/cm². Cette valeur est très faible, plus faible que la valeur du seuil **T** observé sur la Figure 62 (B) qui correspond à une densité moléculaire moyenne de 0.04 nmoles/cm².

Cette approche est aussi assez grossière. En effet, le film n'est pas homogène, d'où l'utilisation de valeurs moyennes, les seules accessibles par l'expérience.

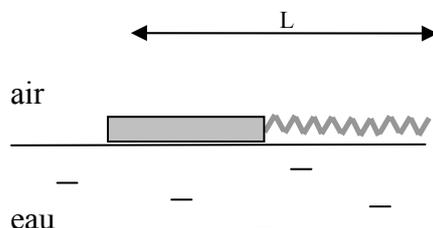


Figure 66: Représentation schématique de la molécule de DiA en position totalement couchée sur la surface liquide et totalement détendue.

De plus, les chaînes alcanes hydrophobes peuvent observer une orientation moyenne différente de celle adoptée par le chromophore. Par exemple, pour la densité moléculaire moyenne de 0.04 nmoles/cm^2 observée à la transition **T**, si le chromophore reste en position couchée $\theta_0 = 90^\circ$, alors l'angle adoptée par les chaînes alcanes est environ de 10° soit une position presque verticale par rapport à l'interface, voir Figure 66.

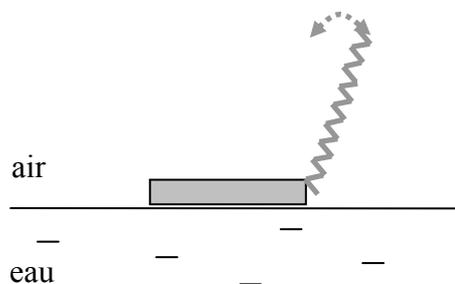


Figure 67: Représentation schématique de la molécule de DiA avec le chromophore totalement couchée sur la surface liquide et les chaînes alcanes fortement dressées.

Pour le chromophore adoptant une orientation telle que $\theta_0 = 60^\circ$, la densité moléculaire moyenne correspondante est de 0.07 nmoles/cm^2 . Cette valeur de densité moléculaire moyenne est trop faible par rapport à la densité moyenne de 0.4 nmoles/cm^2 obtenue à partir du nombre de molécules dispersées initialement au début de l'expérience et pour laquelle la mesure d'orientation a été réalisée. Cette densité moyenne de 0.4 nmoles/cm^2 correspond en

effet à une orientation moyenne de 15° par rapport à la normale à l'interface du chromophore. Il faut donc conclure que le film moléculaire est inhomogène, formé de domaines ayant une orientation très relevée et de domaines ayant une orientation plus couchée et que l'expérience ne peut extraire que des valeurs moléculaires moyennes dont la signification physique doit être discutée avec précautions.

3.2 Films moléculaires fortement comprimés

3.2.1 Analyse des courbes S

Nous allons chercher à étudier le film moléculaire précédent pour des densités moléculaires moyennes très fortes. Expérimentalement, une telle mesure ne peut être réalisée que dans une cuve de Langmuir. En effet, il est impossible de former un film moléculaire monocouche à partir d'un dépôt à barrières ouvertes. Au-delà de la densité moyenne maximale du film monocouche, le film adopte une structure en couche multiple. De même, les fortes densités ne peuvent être obtenues pour des films solubles car l'encombrement moléculaire maximal à l'interface fixe la densité maximale accessible. Cependant, la littérature est très pauvre en étude sur film de Langmuir par SHG, probablement en raison des fortes fluctuations qui gênent considérablement l'analyse, comme nous l'avons au paragraphe précédent.

Afin de mettre en évidence le comportement très particulier du film de DiA à fortes compressions, nous avons étudié le système pour une onde harmonique SHG polarisée S en sortie. Cette configuration permet sans ambiguïté de mettre en évidence l'apparition d'une contribution chirale dans la réponse SHG du film. Le montage expérimental est en incidence oblique à 70° de la normale à la surface. Un analyseur sélectionne la polarisation S de l'onde harmonique SHG et une lame $\lambda/2$ permet de varier la polarisation de l'onde incidente sur 360° . La Figure 68 présente alors la courbe S obtenue précédemment en Figure 63 dans une représentation non polaire. Cette représentation graphique permet de mieux mettre en évidence et discuter les différences observées au cours des compressions. A cette densité moléculaire moyenne de 0.43 nmoles/cm^2 , l'ajustement est réalisé selon le modèle développé dans le chapitre 2 en approximation dipolaire électrique. Cet ajustement est satisfaisant et les paramètres ont été discuté un peu plus haut avec la courbe P. On observe clairement quatre lobes identiques et le signal SHG est nul aux angles de polarisation de 0° , 90° , 180° et 270° .

Ces quatre lobes identiques sont effectivement attendus ainsi que le signal nul aux angles de 0° , 90° , 180° et 270° en raison de la forme en $\sin^2(2\gamma)$ de l'intensité SHG pour la courbe S (cf. fin du Chapitre 2).

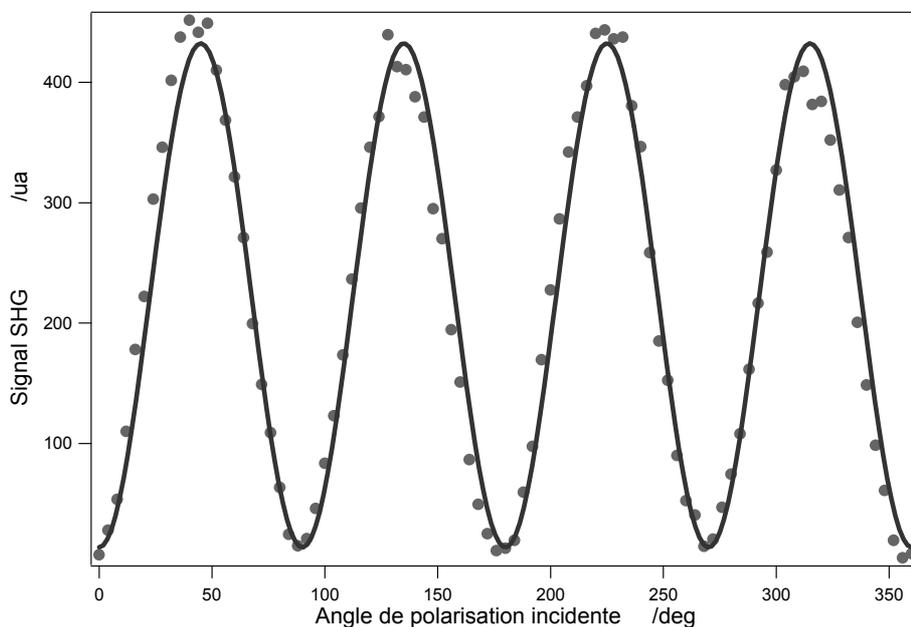


Figure 68: Intensité SHG polarisée en S en fonction de l'angle de polarisation incidente pour une densité moléculaire de DiA de 0.43 nmoles/cm^2 .

Lorsque la densité moléculaire moyenne augmente lors de la compression du film moléculaire, la courbe de l'intensité SHG en polarisation S en fonction de l'angle de polarisation incidente montre que la symétrie d'ordre 4 est brisée au profit d'une symétrie d'ordre 2, voir Figure 68. En particulier, pour les angles de polarisation $\gamma = 90^\circ$ et $\gamma = 270^\circ$, l'intensité n'est plus nulle et pour les angles de polarisation de 180° et 315° l'intensité décroît légèrement. La Figure 69 présente le signal pour une valeur de la densité moléculaire surfacique de 0.77 nmoles/cm^2 .

Afin de déterminer l'origine de ce comportement anormal, on peut tout d'abord vérifier que la perte de l'isotropie de la surface liquide au cours de la compression n'est pas due à la direction de la compression qui est opérée selon la longueur de la cuve. [8-11]. En effet, le film à faible densité est totalement isotrope et donne au système une symétrie $C_{\infty V}$. La compression selon l'axe OX amène une contrainte selon cet axe qui pourrait se traduire par des repliements du film perpendiculairement à cette direction. La surface devient anisotrope. Dans ce cas, la symétrie $C_{\infty V}$ est perdue et l'axe OX se différencie de l'axe OY. De nouveaux

éléments du tenseur de susceptibilité $\chi_s^{(2)}$ doivent être pris en compte. Ce sont toujours des tenseurs d'ordre deux, surfaciques que nous noterons pour alléger les notations :

$$\chi_{ZZL}, \chi_{ZXX}, \chi_{XZX} = \chi_{XXZ} \text{ et } \chi_{ZYY}, \chi_{YZY} = \chi_{YYZ}.$$

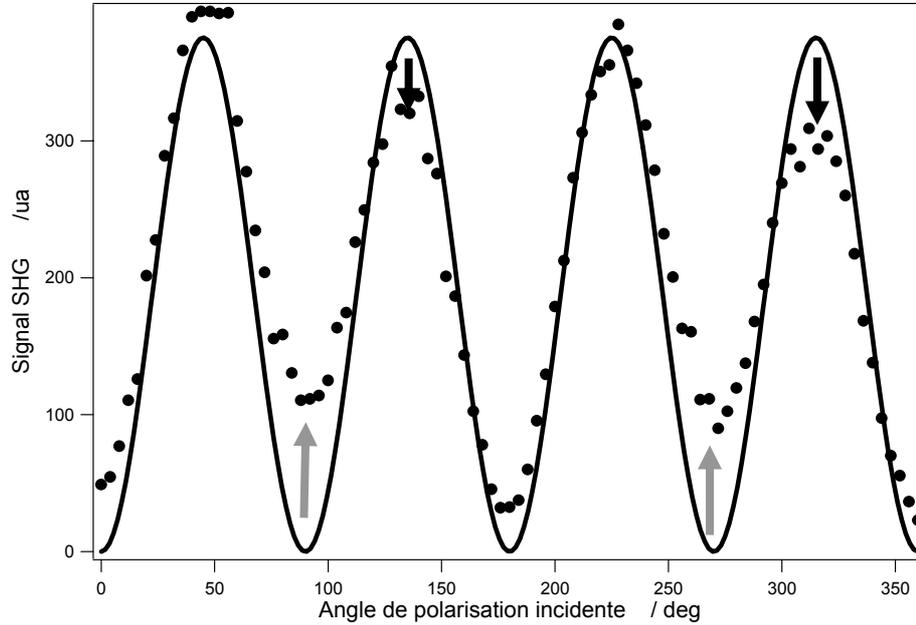


Figure 69 : Signal Intensité SHG polarisée S en fonction de l'angle de polarisation incidente pour une densité moléculaire de DiA de 0.77 nmoles/cm². Ajustement réalisé avec un modèle dipolaire électrique pour une surface achirale isotrope. Les flèches indiquent les écarts théorie - expérience.

Afin de donner un degré de liberté supplémentaire à l'ajustement des données expérimentales, la direction de l'axe de la contrainte est laissée libre en utilisant une opération de rotation d'angle Ω par rapport à l'axe OZ normal à la surface, voir la Figure 70.

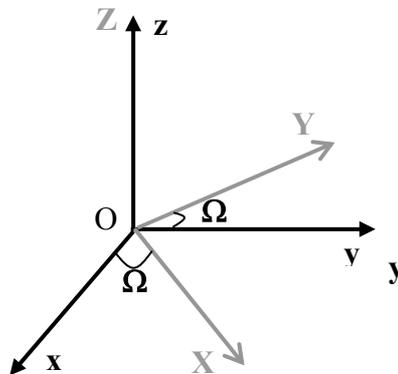


Figure 70 : Rotation d'un angle Ω du référentiel lié à la surface par rapport au référentiel du laboratoire

Le tenseur de susceptibilité χ_{ijk}^{Labo} de la surface dans le référentiel du laboratoire s'écrit donc à partir du tenseur χ_{IJK}^{surf} dans le référentiel de la surface à partir des paramètres microscopiques. On a :

$$\chi_{ijk}^{Labo} = \sum_{IJK} R_{iI}(\Omega) R_{jJ}(\Omega) R_{kK}(\Omega) \chi_{IJK}^{surf} \quad 3-12$$

où

$$R(\Omega) = \begin{pmatrix} \cos \Omega & \sin \Omega & 0 \\ -\sin \Omega & \cos \Omega & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 3-13$$

est la matrice de rotation de l'opération de rotation selon d'axe OZ. Les éléments du tenseur de susceptibilité exprimés dans le référentiel du laboratoire s'écrivent donc:

$$\chi_{ijk}^{Labo} = \sum_{IJK} R_{iI}(\Omega) R_{jJ}(\Omega) R_{kK}(\Omega) \chi_{IJK}^{Surf} \quad 3-14$$

Il est par exemple immédiat de vérifier que :

$$\begin{aligned} \chi_{zzz}^{Labo} &= \sum_{IJK} R_{zI}(\Omega) R_{zJ}(\Omega) R_{zK}(\Omega) \chi_{IJK}^{surf} \\ &= \chi_{ZZZ}^{surf} \end{aligned} \quad 3-15$$

Pour les autres éléments du tenseur de susceptibilité dans le référentiel du laboratoire, on obtient:

$$\begin{aligned}
\chi_{zxx}^{Labo} &= \cos^2 \Omega \chi_{ZXX}^{surf} + \sin^2 \Omega \chi_{ZYY}^{surf} \\
\chi_{xxz}^{Labo} &= \cos^2 \Omega \chi_{XXZ}^{surf} + \sin^2 \Omega \chi_{YYZ}^{surf} \\
&= \chi_{xzx}^{Labo} \\
\chi_{zyy}^{Labo} &= \cos^2 \Omega \chi_{ZXX}^{surf} + \sin^2 \Omega \chi_{ZYY}^{surf} \\
\chi_{yyz}^{Labo} &= \sin^2 \Omega \chi_{XXZ}^{surf} + \cos^2 \Omega \chi_{YYZ}^{surf} \\
&= \chi_{yzy}^{Labo}
\end{aligned} \tag{3-16}$$

De façon similaire à l'expression 2-49, l'intensité SHG polarisée S s'exprime alors par :

$$I_s^{DE} \propto \left| a_1 (\cos^2 \Omega \chi_{YYZ}^{surf} + \sin^2 \Omega \chi_{XXZ}^{surf}) \sin(2\gamma) \right|^2 \tag{3-17}$$

Cette anisotropie induite par la compression du film à la surface liquide selon l'axe OX ne permet cependant pas de décrire correctement la brisure de symétrie observée sur la Figure 69, quelque soit l'angle Ω choisi. Il faut donc en conclure que la surface conserve son isotropie au cours de cette phase de la compression, probablement en raison du caractère liquide du film, y compris dans ces régimes de compressions élevées. Une analyse fine de la courbe sur la Figure 69 montre que seuls des termes en $\cos^2 \gamma$ et $\sin^2 \gamma$ peuvent introduire cette brisure. Nous sommes donc conduits à introduire des éléments de tenseur de susceptibilité, par essence de nature chirale.

3.2.2 Chiralité en approximation dipolaire électrique

La chiralité est une propriété d'une grande variété de systèmes et revêt une importance capitale, en particulier en milieu biologique. Un objet est dit chiral s'il ne se superpose pas à son image formée par un miroir. L'origine du mot provient du grec « kheir » signifiant « main », la main étant l'archétype d'un objet chiral. Les molécules chirales sont courantes dans la nature, en particulier les biomolécules chirales. On citera ainsi les acides aminés ou les sucres comme le glucose par exemple. Une espèce chirale est alors constituée de deux énantiomères, S et R, qui ont une composition chimique identique mais dont l'arrangement moléculaire diffère dans l'espace. Les propriétés de deux énantiomères peuvent être très différentes. L'exemple dramatique de la thalidomide le montre bien. Cette molécule

administrée par le passé aux femmes enceintes pour réguler leurs nausées en début de grossesse est chirale. L'énantiomère *S* est un calmant doux alors que l'énantiomère *R* n'a aucun effet calmant mais est par contre tératogène (il conduit à des malformations du fœtus). Le médicament était par le passé administré sous forme d'un mélange racémique (50% de forme *S* et 50 % de forme *R*). A cette époque, ses effets secondaires irréversibles n'étaient pas connus. Les composés chiraux possèdent une propriété optique un peu particulière: ils ont un pouvoir rotatoire, c'est-à-dire qu'ils ont la capacité de faire tourner le plan de polarisation d'une onde polarisée rectilignement [12]. Nous allons montrer que la surface liquide aux fortes compressions possède une nature chirale bien qu'elle ne possède aucun élément microscopique chirale.

Tout en restant en approximation dipolaire électrique, la chiralité macroscopique de l'interface peut être introduite à travers l'élément χ_{xyz} du tenseur de susceptibilité. Une surface achirale et isotrope est invariante par symétrie $C_{\infty V}$. Une surface chirale ne l'est plus, la surface perdant un plan de symétrie comme dans le cas d'une surface anisotrope. Elle reste cependant invariante par symétrie C_{∞} . Des éléments additionnels non nuls du tenseur de susceptibilité doivent être ajoutés [13]. L'expression de la polarisation non linéaire d'ordre 2 dans l'approximation dipolaire électrique s'écrit en effet :

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \chi_{ijk}^{eee} E_j(\omega) E_k(\omega) \quad 3-18$$

où nous avons introduit aussi les indices *eee* pour indiquer la nature purement dipolaire électrique de ces éléments. Les éléments non nuls du tenseur de susceptibilité sont donnés dans le Tableau 7 :

| Eléments du tenseur de susceptibilité pour une symétrie $C_{\infty V}$ Surface isotrope achirale | Eléments du tenseur de susceptibilité pour une symétrie C_{∞} Surface isotrope chirale |
|--|---|
| χ_{zzz}^{eee} $\chi_{zxx}^{eee} = \chi_{zyy}^{eee}$ $\chi_{xxx}^{eee} = \chi_{yyz}^{eee} = \chi_{zxx}^{eee} = \chi_{zyz}^{eee}$ | χ_{zzz}^{eee} $\chi_{zxx}^{eee} = \chi_{zyy}^{eee}$ $\chi_{xxx}^{eee} = \chi_{yyz}^{eee} = \chi_{zxx}^{eee} = \chi_{zyz}^{eee}$ $\chi_{xyz}^{eee} = \chi_{xzy}^{eee} = -\chi_{yxz}^{eee} = -\chi_{yzx}^{eee}$ |

Tableau 7 : Eléments non nuls du tenseur de susceptibilité.

Le développement des calculs précédents en présence des nouveaux éléments fait apparaître des termes supplémentaires dans l'expression du champ harmonique. Si on reprend l'expression 2-45 $\vec{\chi}^{eee} : \vec{e}_m^\omega \vec{e}_m^\omega$ avec ces nouveaux termes, il vient :

$$\begin{aligned} \vec{\chi}^{eee} : \vec{e}_m^\omega \vec{e}_m^\omega &= (-2\chi_{xxz} e_x^\omega e_z^\omega \cos^2 \gamma - 2\chi_{xzy} e_y^\omega e_z^\omega \sin \gamma \cos \gamma) \hat{x} \\ &+ (-2\chi_{xxz} e_y^\omega e_z^\omega \sin \gamma \cos \gamma - 2\chi_{xyz} e_x^\omega e_z^\omega \cos^2 \gamma) \hat{y} \\ &+ \left[(\chi_{zxx} e_x^\omega e_x^\omega + \chi_{zzz} e_z^\omega e_z^\omega) \cos^2 \gamma + \chi_{zxx} e_y^\omega e_y^\omega \sin^2 \gamma \right] \hat{z} \end{aligned} \quad 3-19$$

Puis comme pour 2-46, on calcule l'intensité SHG réfléchie selon:

$$\begin{aligned} \hat{e}_{-1}^\Omega : \vec{H}_R^\Omega \vec{\chi}^{eee} : \vec{e}_m^\omega \vec{e}_m^\omega &= \\ &- 2\chi_{xxz}^{eee} (r_{2m}^{p\omega} - 1)(r_{2m}^{p\omega} + 1)(t_{1m}^{p\omega})^2 \cos \theta^\omega \sin \theta^\omega \cos^2 \gamma (r_{m2}^{p\Omega} - 1)t_{m1}^{p\Omega} \cos \theta^\Omega \cos \Gamma \\ &- 2\chi_{xyz}^{eee} (1 + r_{2m}^{s\omega})(1 + r_{2m}^{p\omega})t_{1m}^{s\omega}t_{1m}^{p\omega} \sin \theta^\omega \sin \gamma \cos \gamma (r_{m2}^{p\Omega} - 1)t_{m1}^{p\Omega} \cos \theta^\Omega \cos \Gamma \\ &+ 2\chi_{yyz}^{eee} (1 + r_{2m}^{s\omega})(1 + r_{2m}^{p\omega})t_{1m}^{s\omega}t_{1m}^{p\omega} \sin \theta^\omega \sin \gamma \cos \gamma (1 + r_m^{s\Omega})t_{m1}^{s\Omega} \sin \Gamma \\ &- 2\chi_{xyz}^{eee} (r_{2m}^{p\omega} - 1)(1 + r_{2m}^{p\omega})(t_{1m}^{p\omega})^2 \cos \theta^\omega \sin \theta^\omega \cos^2 \gamma (1 + r_m^{s\Omega})t_{m1}^{s\Omega} \sin \Gamma \\ &+ 2\chi_{zzz}^{eee} (r_{2m}^{p\omega} + 1)^2 (t_{1m}^{p\omega})^2 \sin^2 \theta^\omega \cos^2 \gamma (r_{m2}^{p\Omega} + 1)t_{m1}^{p\Omega} \sin \theta_m^\Omega \cos \Gamma \\ &+ 2\chi_{zxx}^{eee} (r_{2m}^{p\omega} - 1)^2 (t_{1m}^{p\omega})^2 \cos^2 \theta^\omega \cos^2 \gamma (r_{m2}^{p\Omega} + 1)t_{m1}^{p\Omega} \sin \theta_m^\Omega \cos \Gamma \\ &+ 2\chi_{zyy}^{eee} (1 + r_{2m}^{s\omega})^2 (t_{1m}^{s\omega})^2 \sin^2 \gamma (r_{m2}^{p\Omega} + 1)t_{m1}^{p\Omega} \sin \theta_m^\Omega \cos \Gamma \end{aligned} \quad 3-20$$

En reprenant les vecteurs contenant les coefficients de Fresnel et les angles d'incidence et de sortie des champs électriques fondamental et harmonique, équations 2-42 et 2-47 donnant \tilde{e}^ω et \tilde{e}^Ω , on observe que deux nouveaux coefficients apparaissent notés a_6 et a_7 . Leur expression est :

$$\begin{aligned} a_6 &= -\tilde{e}_y^\omega \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_x^\Omega \\ a_7 &= -2\tilde{e}_x^\omega \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_y^\Omega \end{aligned} \quad 3-20$$

L'expression de l'intensité selon la polarisation de sortie est alors donnée par :

$$I_s^{DE} \propto \left| \begin{array}{l} a_1 \chi_{yyz}^{eee} \sin(2\gamma) \\ + a_7 \chi_{yxz}^{eee} \cos^2 \gamma \end{array} \right|^2 \quad 3-21$$

et

$$I_p^{DE} \propto \left| \begin{array}{l} (a_2 \chi_{xxz}^{eee} + a_3 \chi_{zxx}^{eee} + a_4 \chi_{zzz}^{eee}) \cos^2 \gamma \\ + a_5 \chi_{zxx}^{eee} \sin^2 \gamma \\ + a_6 \chi_{xyz}^{eee} \sin 2\gamma \end{array} \right|^2 \quad 3-22$$

L'élément χ_{yxz}^{eee} apparaît donc maintenant dans l'expression I_s^{DE} et permet de tenir compte d'une contribution chirale macroscopique de la surface liquide. Manaka *et coll.* [14] ont ainsi décrit leurs résultats avec ce modèle, leur travail portant sur des molécules chirales à l'interface air/eau. L'intensité SHG en polarisation S que nous avons mesurée expérimentalement, voir Figure 71, n'est cependant pas en accord avec la forme modifiée (3-22). En effet, l'amplitude des lobes pour $\gamma = 135^\circ$ et $\gamma = 315^\circ$ est bien correctement décrites mais pas pour les positions $\gamma = 90^\circ$ et $\gamma = 270^\circ$. Une chiralité macroscopique d'origine dipolaire électrique ne peut donc être responsable, du moins totalement, des effets observés.

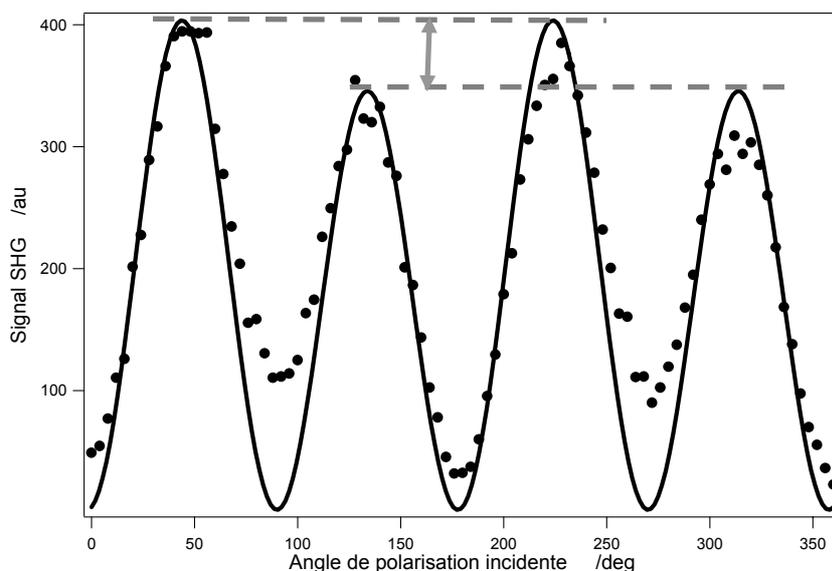


Figure 71 : Intensité SHG polarisée S en fonction de l'angle de polarisation incidente pour une densité moléculaire de DiA de 0.77 nano moles/cm². L'ajustement est obtenu avec un modèle décrivant une surface chirale isotrope.

Les mesures expérimentales effectuées pour des densités plus élevées montrent en fait, nous le verrons plus loin, que la déformation de ce graphe de l'intensité SHG polarisée S en fonction de l'angle de polarisation incidente s'amplifie pour $\gamma = 90^\circ$ et $\gamma = 270^\circ$. Du point de vue des repères, il est donc possible de distinguer les repères OXYZ direct et indirect. Cette distinction ne peut être réalisée pour une surface achirale. En effet, si l'axe X est bien orienté par la direction de propagation du laser et l'axe Z par l'orientation de la surface liquide, l'axe Y reste sans sens défini pour une surface liquide, voir la Figure 72. Il devient orienté si la surface présente une chiralité. Celle-ci peut apparaître dès lors que des agrégats moléculaires chiraux se forment à la surface.

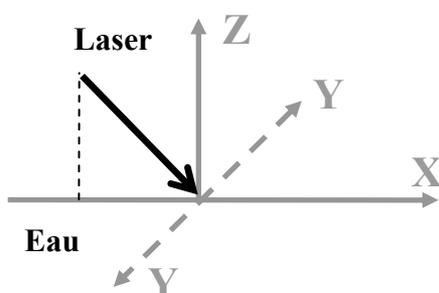


Figure 72 : Axes OX et OZ orientés, indétermination sur OY

Une approche microscopique du problème devient nécessaire pour comprendre l'origine de la réponse non linéaire de ces molécules en forte compression.

3.2.3 Modèles microscopiques

Le processus de SHG à la surface liquide est produit par des molécules de DiA déposées qui ne sont pas chirale, d'après leur structure moléculaire. Toutefois ces composés sont susceptibles de former des agrégats moléculaires en raison des interactions entre les systèmes électroniques délocalisés. Ces édifices ont la particularité de pouvoir s'organiser spatialement éventuellement en adoptant une organisation chirale [15-17]. En régime de faibles compressions, proche du film moléculaire monocouche compact, ces composés organiques comme le DiA forment des agrégats moléculaires de type H dits « têtes à têtes » [18]. Une autre classe d'agrégats moléculaires est celle des agrégats J dits « têtes à queues »

comme les cyanines et leurs dérivées [18] mais les composés de la famille des styryls sont connus pour prendre une architecture en agrégats H.

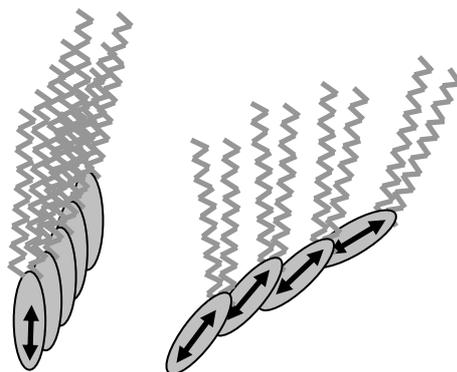


Figure 73: schéma de l'organisation des agrégats H et J.

Le DiA, appartenant à la famille des styryls a été étudié par Z. Xu *et coll.* [19] et est connu pour favoriser plutôt une agrégation spontanée de type H. Cette agrégation entraîne un décalage vers les petites longueurs d'onde de la résonance $\pi-\pi^*$ en spectroscopie d'absorption linéaire [20]. Leurs études en optique non linéaires ont par ailleurs conclu à l'importance des effets électroniques dans ces agrégats. Il s'agit dans la plupart des cas d'une interaction entre les électrons π . Le rôle du contre-ion Γ serait également à prendre en compte. Une description microscopique de l'interface est donc nécessaire dans ce paragraphe afin de proposer différents mécanismes conduisant à l'apparition de la chiralité dans nos mesures. Plusieurs modèles sont usuellement évoqués dans la littérature: celui de W. Kuhn (1929) traitant d'oscillateurs couplés et ceux de W. Kausmann (1957) pour deux électrons en mouvement sur des hélices imbriquées ou d'un unique électron sur une hélice, ce dernier modèle étant inspiré du modèle de Drude en optique linéaire. Ces modèles introduisent la chiralité dans les systèmes microscopiques étudiés en optique non linéaire par une approche classique. Ils permettent de relier simplement les paramètres moléculaires géométriques aux éléments du tenseur de susceptibilité de l'interface. Les deux modèles choisis dans ce travail sont celui de W. Kuhn des oscillateurs couplés et celui de l'électron sur une hélice. Par simplicité, nous n'avons pas traité du modèle à deux électrons sur des hélices imbriquées mais il n'apporte rien de supplémentaire à la description microscopique. Les deux modèles sont cohérents avec les règles générales de symétrie pour les structures chirales: les composantes chirales changent de signe lors du passage d'un énantiomère à l'autre alors que les composantes achirales n'en changent pas.

3.2.3.1 Le modèle de W. Kuhn des oscillateurs couplés

Le premier modèle étudié est le modèle de W. Kuhn. Dans ce modèle, l'influence de l'interaction électrostatique joue un rôle prépondérant [21]. On considère ainsi deux chromophores non chiraux. Dans notre cas, ce chromophore est le groupe styryl du DiA. Les deux chromophores sont représentés dans ce modèle par deux électrons qui oscillent, appelés A et B. Ces deux oscillateurs sont couplés par une interaction coulombienne de type dipôle-dipôle, voir schéma Figure 73.

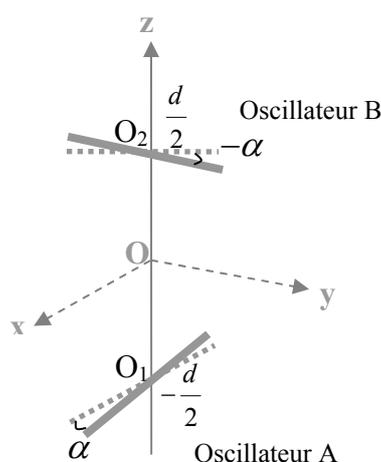


Figure 74 : Modèle des oscillateurs couplés de W. Kuhn. L'oscillateur A est dans le plan (xOz) et l'oscillateur B est dans le plan (yOz). Chaque oscillateur représente un chromophore achiral.

L'oscillateur A au repos est au point O_A de coordonnées $(0, 0, -d/2)$ et est orienté selon la direction Ox. Il oscille d'un angle α avec la direction Ox dans le plan xOz. L'oscillateur B au repos est au point O_B de coordonnées $(0, 0, +d/2)$ selon l'axe Oy. Il oscille d'un angle $-\alpha$ avec la direction Oy dans le plan yOz. Chaque oscillateur est donc dans un plan différent. L'introduction de l'angle α est importante pour obtenir une réponse chirale. En effet, le système constitué des deux oscillateurs est chiral, sauf pour les valeurs $\alpha = 0$ ou 90° . On peut noter, par ailleurs qu'il suffit de changer de signe l'angle d'un des deux oscillateurs pour obtenir un énantiomère. Ce système est excité par une onde monochromatique $Ee^{i\omega t}$ qui met en mouvement les électrons de chaque chromophore. On appelle respectivement $a(t)$ et $b(t)$ les écarts aux positions d'équilibres pour chacun des oscillateurs A et B (lié à α). La

fréquence propre ω_0 ainsi que le coefficient de friction γ sont les mêmes pour les deux oscillateurs. La force de rappel des oscillateurs est anharmonique. Elle s'écrit :

$$F_{rappelA} = -m\beta_{rappel}a^2 \quad 3-23$$

$$F_{rappelB} = -m\beta_{rappel}b^2 \quad 3-24$$

pour les oscillateurs A et B où β_{rappel} est le coefficient de la force de rappel et m la masse de l'électron. La séparation spatiale des deux oscillateurs nécessite la prise en compte de la dispersion spatiale du champ électrique. On exprime donc le champ électrique appliqué sur un oscillateur au premier ordre en fonction de sa valeur en ce point et de son gradient. Ainsi, autour du centre du repère, on a la relation suivante:

$$\vec{E} = \vec{E}(0) + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \vec{E} \quad 3-25$$

Les deux électrons sont faiblement couplés entre eux par la constante de couplage κ . Cette constante de couplage linéaire traduit l'effet du potentiel électrostatique entre les deux électrons lors de l'élongation de chaque oscillateur sur son axe de mouvement. La constante de couplage κ est associée à l'angle α . Elle change donc de signe selon l'énantiomère considéré.

On rappelle les relations de dispersion optique :

$$D_{\omega} = \omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma \quad 3-26$$

$$D_{2\omega} = \omega_0^2 - (2\omega)^2 - 2i(2\omega)\gamma \quad 3-27$$

Les éléments de l'hyperpolarisabilité moléculaire sont déduits à l'aide de deux approximations importantes qui permettent de simplifier le problème. La première approximation admet que, loin d'une résonance, le terme de couplage κ est faible devant D_{ω} .

Les termes non linéaires en κ^2 sont donc négligés. La seconde approximation, plus complexe et développée par F. Hache [21] permet de ne conserver que les termes linéaire en β_{rappel} , prépondérant dans les expressions obtenues. Les éléments de l'hyperpolarisabilité moléculaire

β^{eee} se réduisent à 6 éléments indépendants non nuls, 24 éléments non nuls et par conséquent 3 éléments nuls.

$$\begin{aligned}
\beta_{xxx}^{eee} &= \beta_{yyy}^{eee} = \frac{\beta_{rappel} e^3 \cos^3 \alpha}{\varepsilon_0 m^2 D_\omega^2 D_{2\omega}} \\
\beta_{xxy}^{eee} &= \beta_{xyx}^{eee} = \beta_{yyx}^{eee} = \beta_{yxx}^{eee} = -\frac{\beta_{rappel} e^3 \kappa \cos^3 \alpha}{\varepsilon_0 m^2 D_\omega^3 D_{2\omega}} \\
\beta_{xxz}^{eee} &= \beta_{zxx}^{eee} = -\beta_{yyz}^{eee} = -\beta_{zyy}^{eee} = \beta_{zxx}^{eee} = -\beta_{zyy}^{eee} = -\frac{\beta_{rappel} e^3 \sin^2 \alpha \cos \alpha}{\varepsilon_0 m^2 D_\omega^2 D_{2\omega}} \\
\beta_{xzz}^{eee} &= \beta_{zxx}^{eee} = \beta_{zxx}^{eee} = \beta_{yzz}^{eee} = \beta_{zyz}^{eee} = \beta_{zzy}^{eee} = \frac{\beta_{rappel} e^3 \cos^2 \alpha \sin \alpha}{\varepsilon_0 m^2 D_\omega^2 D_{2\omega}} \\
\beta_{xyy}^{eee} &= \beta_{yxx}^{eee} = -\frac{\beta_{rappel} e^3 \kappa \cos^3 \alpha}{\varepsilon_0 m^2 D_\omega^2 D_{2\omega}} \\
\beta_{xyz}^{eee} &= \beta_{xzy}^{eee} = -\beta_{yxz}^{eee} = -\beta_{zyx}^{eee} = \frac{\beta_{rappel} e^3 \kappa \cos^2 \alpha \sin \alpha}{\varepsilon_0 m^2 D_\omega^3 D_{2\omega}^2} (D_{2\omega} - D_\omega) \\
\beta_{xxy}^{eee} &= \beta_{zyx}^{eee} = \beta_{zzz}^{eee} = 0
\end{aligned} \tag{3-28}$$

Un calcul similaire mène aux éléments de tenseur d'hyperpolarisabilité d'origine dipolaire magnétique: β^{eem} . Lorsque l'on effectue le calcul des éléments du tenseur de susceptibilité non linéaire (voir le chapitre 2), la plupart des termes s'annulent en raison du degré élevé de symétrie de la surface et des molécules. Il ne reste que deux éléments du tenseur de susceptibilité dipolaire :

$$\begin{aligned}
\chi_{xyz}^{eee} &= \frac{Ne^3 \beta_{rappel}}{4\varepsilon_0 m^2} \cos^2 \alpha \sin \alpha (1 + 3 \cos 2\theta) \frac{\kappa(D_{2\omega} - D_\omega)}{D_\omega^3 D_{2\omega}^2} \\
\chi_{xzy}^{eem} &= \chi_{zyx}^{eem} = \frac{i\omega Ne^3 \beta_{rappel} d}{8\varepsilon_0 m^2} \cos^2 \alpha \sin \alpha (1 + 3 \cos 2\theta) \frac{1}{D_\omega^2 D_{2\omega}}
\end{aligned} \tag{3-29}$$

Les termes eem , ne sont pas encore introduits à ce stade du calcul. Il s'agit d'élément de tenseur de susceptibilité ayant une origine dipolaire magnétique. Nous reviendrons sur ces termes dans la suite du chapitre. La présence de la constante de couplage κ dans l'expression 3-29 indique bien que la chiralité de ce système microscopique apparaît en raison du couplage des deux oscillateurs sur le terme dipolaire électrique.

Cette contribution de la chiralité en termes dipolaire électrique est envisageable ou non selon les molécules. Par exemple, la base de Tröger utilisée par M.C. Schanne-Klein *et coll.* suit ce

modèle microscopique [17, 22, 23]. Cette approche microscopique introduit une chiralité de la surface due à la chiralité moléculaire, la surface étant considérée comme isotrope. Dans la littérature, un formalisme légèrement différent, introduit par Kauranen *et coll.* [10] est fréquemment utilisé [24, 25]. Le champ électrique SHG est décomposé dans ce modèle sur la base des polarisations P et S liées à l'onde harmonique et à l'onde fondamentale. Les coefficients f , g , h sont alors introduits pour obtenir une nouvelle expression de la forme:

$$E_j(2\omega) = \frac{i4\pi\omega}{cn \cos \theta_{inc}} \left[f_j E_p^2(\omega) + g_j E_s^2(\omega) + h_j E_s(\omega) E_p(\omega) \right] \quad 3-30$$

Les coefficients f , g , et h sont ainsi des combinaisons linéaires de plusieurs éléments du tenseur de susceptibilité associés à des coefficients géométriques. Il est possible de passer assez simplement de ce formalisme au formalisme introduit au chapitre 2. On définit des composantes chirales comme étant les composantes qui sont non nulles pour des éléments chiraux du tenseur. Cependant, la symétrie C_∞ de la surface conduit à une restriction sur ces paramètres. Les paramètres f_s , g_s , et h_p sont des paramètres chiraux alors que les paramètres f_p , g_p et h_s sont des paramètres achiraux [24]. Pour conclure, notons que ce modèle microscopique de W. Kuhn n'introduit pas de terme supplémentaire à ceux discutés dans le modèle macroscopique précédent. Les courbes expérimentales de l'intensité SHG polarisée S en fonction de la polarisation incidente aux fortes densités moléculaires moyennes ne seront donc pas mieux ajustées. Nous avons en effet indiqué que le terme χ_{xyz}^{eee} ne permet pas de résoudre intégralement le problème posé. D'autre part, nous verrons par la suite dans le développement du modèle macroscopique pour les composantes magnétiques (c.f. 3.2.4) que les termes χ_{xzy}^{eem} et χ_{zyx}^{eem} ne satisfont pas non plus au problème. Il est par conséquent nécessaire de se tourner vers un second modèle.

3.2.3.2 Le modèle de W. Kauzmann de l'électron sur une hélice

Dans ce modèle, l'hélice est l'objet chiral utilisé dans la description du mouvement de l'électron. Le modèle présenté ici est repris d'un développement de J.J. Maki *et coll.* [26]. Celui-ci l'applique à un composé moléculaire alors que nous associerons ce système chiral à

l'agrégat entier. Dans notre système, l'hélice décrit donc en fait le squelette de l'arrangement moléculaire chiral. Ce modèle ne considère qu'un seul électron qui, perturbé par son environnement, adopte un mouvement d'hélicité naturelle. Ce modèle permet un mouvement de translation et de rotation qui induit simultanément un dipôle électrique et un dipôle magnétique microscopique.

Dans ce modèle, on définit le rayon de l'hélice ρ et son pas ζ . ζ est un paramètre important dans ce modèle car c'est l'un des deux paramètres qui décrit la chiralité du système. Les deux énantiomères ont une hélice dont le pas est ζ ou $-\zeta$. Le mouvement de l'électron est décrit à l'aide d'un unique paramètre φ . On définit la position, la vitesse et l'accélération de l'électron sur l'hélice:

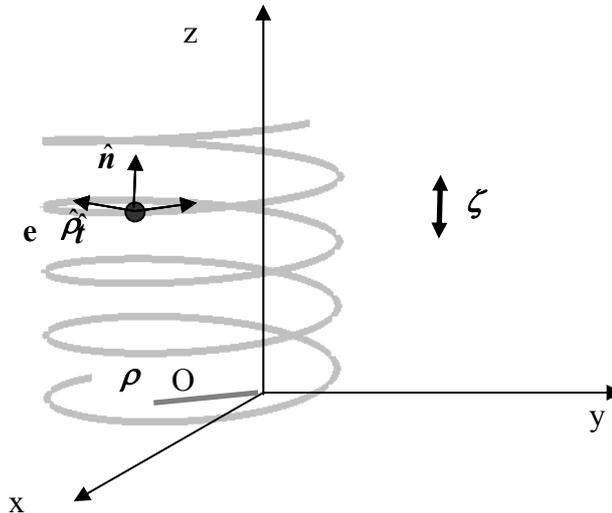


Figure 75 : Schéma du modèle de l'électron sur une hélice.

$$\vec{r} = \rho \cos \varphi \hat{x} + \rho \sin \varphi \hat{y} + \zeta \frac{\varphi}{2\pi} \hat{z} \quad 3-31$$

$$\dot{\vec{r}} = \dot{\varphi} (-\rho \sin \varphi \hat{x} + \rho \cos \varphi \hat{y} + \frac{\zeta}{2\pi} \hat{z}) \quad 3-32$$

$$\ddot{\vec{r}} = -\rho (\ddot{\varphi} \sin \varphi + \dot{\varphi}^2 \cos \varphi) \hat{x} + \rho (\ddot{\varphi} \cos \varphi - \dot{\varphi}^2 \sin \varphi) \hat{y} + \frac{\zeta}{2\pi} \ddot{\varphi} \hat{z} \quad 3-33$$

Un repère lié à l'électron peut être défini en chaque point le long de la trajectoire, en introduisant le vecteur tangentiel noté \hat{t} , le rayon vecteur $\hat{\rho}$ et le vecteur normal \hat{n} :

$$\begin{cases} \hat{t} = \frac{1}{L} \frac{d\vec{r}}{d\varphi} = -\frac{\rho}{L} \sin \varphi \hat{x} + \frac{\rho}{L} \cos \varphi \hat{y} + \frac{\zeta}{2\pi L} \hat{z} \\ \hat{\rho} = \cos \varphi \hat{x} + \sin \varphi \hat{y} \\ \hat{n} = \hat{\rho} \times \hat{t} = \frac{\zeta}{2\pi L} \sin \varphi \hat{x} - \frac{\zeta}{2\pi L} \cos \varphi \hat{y} + \frac{\rho}{L} \hat{z} \end{cases} \quad 3-34$$

où $L = (\rho^2 + \zeta^2 / 4\pi)^{1/2}$. L'électron de charge e et de masse m est alors soumis au champ électrique incident et subit donc une force de Lorentz. Il est également soumis à une force de frottement proportionnelle à sa vitesse. Enfin une force de rappel anharmonique ajoutée à la force de rappel linéaire usuelle contraint l'électron sur l'hélice. Ces forces s'expriment simplement par:

$$\begin{aligned} \vec{F}_{Lorentz} &= -e (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \\ \vec{F}_{frottement} &= -2 m \gamma \dot{\vec{r}} \\ \vec{F}_{rappel} &= -m \omega_0^2 \vec{r} - m a . (\vec{r} . \vec{t}) . \vec{r} \end{aligned} \quad 3-35$$

On introduit enfin les paramètres :

$$\begin{aligned} \omega_0' &= \frac{\omega_0 \zeta}{2\pi L} \\ b &= \frac{a \zeta^4}{16\pi^4 L^3} \end{aligned} \quad 3-36$$

Le paramètre b contient a , le paramètre d'anharmonicité de la force. a possède un signe fixé par l'énantiomère choisi. En conséquence, b est le second élément qui traduit la chiralité de la structure. Le moment dipolaire de l'électron se décompose en deux contributions, électrique et magnétique. A la différence du calcul effectué pour le modèle de W. Kuhn, l'ensemble des termes électriques et magnétiques sont développées. En effet, et comme la suite du calcul le prouve, le paramètre qui introduit la chiralité dans ce modèle est présent dans les contributions magnétiques du moment dipolaire. L'expression du moment dipolaire en fonction des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité est rappelée ci-dessous :

$$p_i^{(2)}(2\omega) = \beta_{ijk}^{eee} E_j(\omega) E_k(\omega) + \beta_{ijk}^{eem} E_j(\omega) B_k(\omega) \quad 3-37$$

On peut donc en déduire les expressions des différents éléments de l'hyperpolarisabilité moléculaire. Les éléments intéressants pour la suite du travail sont développés ici. J.J. Maki *et coll.* les détaillent de façon plus complète par ailleurs [24]. Les éléments de l'hyperpolarisabilité dipolaire électrique essentiels à la suite du calcul sont:

$$\begin{aligned}
\beta_{yyz}^{eee} &= \frac{be^3 \rho^2 \zeta}{2\pi m^2 L^4 D^2(\omega) D(2\omega)} \\
\beta_{zyy}^{eee} &= \frac{be^3 \rho^2 \zeta}{2\pi m^2 L^4 D^2(\omega) D(2\omega)} \\
\beta_{zzz}^{eee} &= \frac{be^3 \zeta^3}{8\pi^3 m^2 L^4 D^2(\omega) D(2\omega)} \\
\beta_{yxz}^{eee} &= \frac{e^3 \rho^2 \zeta}{4\pi m^2 L^4 D(\omega) D(2\omega)} \\
\beta_{xyz}^{eee} &= \frac{e^3 \rho^2 \zeta}{4\pi m^2 L^4 D^2(\omega)}
\end{aligned} \tag{3-38}$$

Les éléments de l'hyperpolarisabilité d'origine dipolaire magnétique sont les suivants:

$$\begin{aligned}
\beta_{yyz}^{eem} &= \frac{i\omega b e^3 \rho^4}{cm^2 L^4 D^2(\omega) D(2\omega)} & \beta_{xyz}^{eem} &= \frac{i\omega e^3 \rho^4}{2cm^2 L^4 D^2(\omega)} \\
\beta_{zyy}^{eem} &= \frac{-i\omega b e^3 \rho^2 \zeta^2}{4\pi^2 cm^2 L^4 D^2(\omega) D(2\omega)} & \beta_{yxz}^{eem} &= \frac{i\omega e^3 \rho^4}{2cm^2 L^4 D^2(\omega) D(2\omega)} \\
\beta_{zzy}^{eem} &= \frac{-i\omega b e^3 \rho^2 \zeta^2}{4\pi^2 cm^2 L^4 D^2(\omega) D(2\omega)} & \beta_{yzx}^{eem} &= \frac{-i\omega e^3 \rho^2 \zeta^2}{8\pi^2 cm^2 L^4 D^2(\omega) D(2\omega)} \\
\beta_{zzz}^{eem} &= \frac{i\omega b e^3 \rho^2 \zeta^2}{4\pi^2 cm^2 L^4 D^2(\omega) D(2\omega)} & \beta_{zxy}^{eem} &= \frac{-i\omega e^3 \rho^4 \zeta^2}{8\pi^2 cm^2 L^4 D^2(\omega) D(2\omega)} \\
\beta_{xzy}^{eem} &= \frac{-i\omega e^3 \rho^2 \zeta^2}{4\pi cm^2 L^4 D^2(\omega)} & \beta_{zyx}^{eem} &= \frac{-i\omega e^3 \rho^2 \zeta^2}{8\pi^2 cm^2 L^4 D^2(\omega) D(2\omega)}
\end{aligned} \tag{3-39}$$

Le paramètre de la chiralité b apparaît dans certains éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité électrique moléculaire β^{eee} mais toujours avec une puissance impaire alors que le pas apparaît avec une puissance paire. L'effet d'un changement de signe lors du changement d'énantiomère est donc compensé. Le plus important à remarquer est qu'à la différence du modèle de W. Kuhn, ce paramètre b apparaît aussi dans les éléments du tenseur β^{eem} . Le pas ζ apparaît également sous des puissances paires, les changements de signe de ce paramètre n'ayant donc aucune conséquence. Les expressions des éléments des tenseurs de susceptibilités sont calculées à partir de ces paramètres microscopiques et, logiquement, les éléments du tenseur de susceptibilité χ^{eem} apparaissent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{yyz}^{eee} = \frac{N_s \cos \theta}{4\epsilon_0} \left[2 \cos^2 \theta \beta_{yyz}^{eee} - \sin^2 \theta (\beta_{zyy}^{eee} - 2\beta_{zzz}^{eee}) \right] \\ \chi_{zyy}^{eee} = \frac{N_s \cos \theta}{4\epsilon_0} \left[2 \sin^2 \theta (-\beta_{yyz}^{eee} + \beta_{zzz}^{eee}) + (1 + \cos^2 \theta) \beta_{zyy}^{eee} \right] \\ \chi_{zzz}^{eee} = \frac{N_s \cos \theta}{2\epsilon_0} \left[\sin^2 \theta (2\beta_{yyz}^{eee} + \beta_{zyy}^{eee}) + 2 \cos^2 \theta \beta_{zzz}^{eee} \right] \\ \chi_{xyz}^{eee} = \frac{N_s}{4\epsilon_0} (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) (\beta_{xyz}^{eee} - \beta_{yxz}^{eee}) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 3-40 \\ \\ 3-41 \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{yyz}^{eem} = \frac{N_s \cos \theta}{4\epsilon_0} \left[(1 + \cos^2 \theta) \beta_{yyz}^{eem} - \sin^2 \theta (\beta_{yzy}^{eem} + \beta_{zyy}^{eem} - 2\beta_{zzz}^{eem}) \right] \\ \chi_{zyy}^{eem} = \frac{N_s \cos \theta}{4\epsilon_0} \left[(1 + \cos^2 \theta) \beta_{zyy}^{eem} - \sin^2 \theta (\beta_{yyz}^{eem} + \beta_{yzy}^{eem} - 2\beta_{zzz}^{eem}) \right] \\ \chi_{yzy}^{eem} = \frac{N_s \cos \theta}{4\epsilon_0} \left[(1 + \cos^2 \theta) \beta_{yzy}^{eem} - \sin^2 \theta (\beta_{yyz}^{eem} + \beta_{zyy}^{eem} - 2\beta_{zzz}^{eem}) \right] \\ \chi_{zzz}^{eem} = \frac{N_s \cos \theta}{2\epsilon_0} \left[\sin^2 \theta (\beta_{yyz}^{eem} + \beta_{yzy}^{eem} + \beta_{zyy}^{eem}) + \cos^2 \theta \beta_{zzz}^{eem} \right] \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 3-42 \\ \\ 3-43 \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{xyz}^{eem} = \frac{N_s}{4\epsilon_0} \left[2 \cos^2 \theta (\beta_{xzy}^{eem} - \beta_{yzx}^{eem}) - \sin^2 \theta (\beta_{xzy}^{eem} - \beta_{yzx}^{eem} - \beta_{zxy}^{eem} + \beta_{zyx}^{eem}) \right] \\ \chi_{xzy}^{eem} = \frac{N_s}{4\epsilon_0} \left[2 \cos^2 \theta (\beta_{xzy}^{eem} - \beta_{yzx}^{eem}) - \sin^2 \theta (\beta_{xyz}^{eem} - \beta_{yxz}^{eem} + \beta_{zxy}^{eem} - \beta_{zyx}^{eem}) \right] \\ \chi_{zxy}^{eem} = \frac{N_s}{4\epsilon_0} \left[2 \cos^2 \theta (\beta_{zxy}^{eem} - \beta_{zyx}^{eem}) + \sin^2 \theta (\beta_{xyz}^{eem} - \beta_{xzy}^{eem} - \beta_{yxz}^{eem} - \beta_{zyx}^{eem}) \right] \end{array} \right. \quad 3-44$$

Contrairement aux éléments microscopiques χ_{xyz}^{eem} et χ_{xzy}^{eem} , χ_{zyy}^{eem} qui ne contiennent pas b , témoin de la chiralité, les éléments χ_{yyz}^{eee} , χ_{zyy}^{eem} , χ_{yzy}^{eem} et χ_{zzz}^{eem} sont chiraux. Le modèle à un électron décrit dans ce paragraphe donne donc une origine supplémentaire de la chiralité à l'interface à travers les éléments d'hyperpolarisabilité d'origine dipolaire magnétique.

Un troisième modèle microscopique, très souvent proposé est celui de W. Kauzmann pour deux électrons [21]. Ce modèle est proche du modèle à un seul électron sur une hélice présenté ici. Il couple le mouvement de l'électron avec celui d'un second électron qui évolue sur une hélice imbriquée dans la première. Ce modèle est également développé dans les travaux de M.A. Schanne-Klein *et coll.* et permet de traduire la chiralité de la molécule de stilbène par exemple. Les symétries du problème ne permettent de calculer que le moment dipolaire suivant l'axe \hat{z} et donc de n'extraire que les éléments moléculaires β_{zzz}^{eee} et β_{zzz}^{eem} .

Nous n'avons pas considéré ce modèle plus en détail, l'origine supplémentaire introduite par le modèle simple à seul électron étant suffisante.

3.2.4 Contributions électriques et magnétiques

Le modèle microscopique de l'électron sur une hélice introduit des contributions dipolaire magnétique et quadripolaire électrique [24, 25]. Le formalisme quantique [27] nous permet d'introduire ces éléments de nouveaux tenseurs de susceptibilités et d'en discuter leur origine. Les différentes transitions entre les niveaux d'énergie sont régies par des règles de sélection précises. Par exemple, l'opérateur dipolaire électrique $H_{DE}(t)$ est un opérateur impair alors que les opérateurs dipolaires magnétiques et quadripolaires électriques $H_{DM}(t)$, et $H_{QE}(t)$ sont des opérateurs pairs. En conséquence, on retrouve bien que $H_{DE}(t)$ est nul dans les milieux centrosymétriques alors que ce n'est pas le cas de $H_{DM}(t)$, et $H_{QE}(t)$. D'autre part, les transitions quadripolaires électriques et dipolaires magnétiques, si elles peuvent dans certaines conditions être distinguées, sont souvent expérimentalement indiscernables. La contribution quadripolaire électrique est donc usuellement traitée sous le terme générique incluant la contribution dipolaire magnétique [21, 28]. La Figure 76 donne les schémas des différents processus élémentaires.

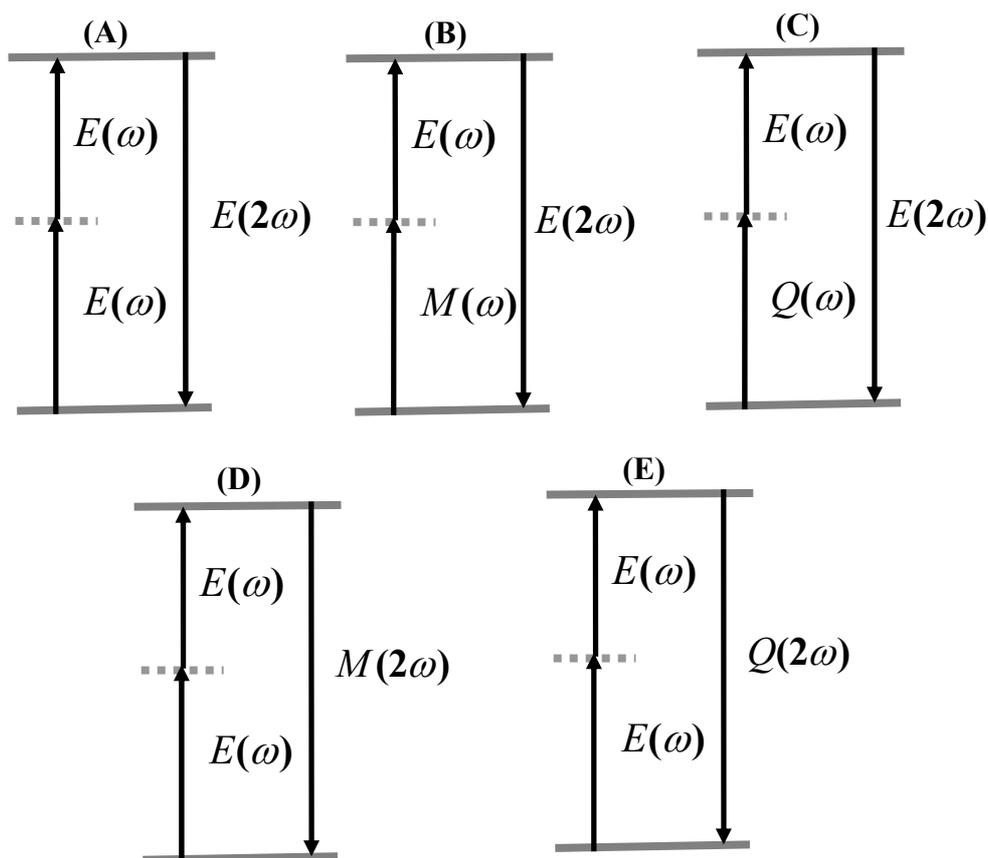


Figure 76: Processus élémentaires envisagés : transition dipolaire électrique (E), transition dipolaire magnétique (M), transition quadripolaire électrique (Q).

Dans la molécule DiA, à proximité de la résonance, la transition résonante prépondérante est d'origine dipolaire électrique. C'est une transition $\pi-\pi^*$. Par conséquent, toutes les contributions dominantes devront inclure le moment de transition dipolaire électrique pour le processus à la fréquence harmonique. A la fréquence fondamentale, les processus sont non résonants. Les moments de transition dipolaire magnétique et quadripolaire électrique peuvent donc être du même ordre de grandeur que le moment de transition dipolaire électrique si la structure moléculaire favorise les effets chiraux. Les différents processus prépondérants envisagés sont donc donnés sur la Figure 76 par les mécanismes A, B et C.

En reprenant la modélisation macroscopique selon les approximations essentielles retenues précédemment, la polarisation non linéaire induite dans le milieu est de la forme générale :

$$\begin{aligned}
P_i^{(2)}(2\omega) &= \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{eee} E_j(\omega) E_k(\omega) + \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{eem} E_j(\omega) B_k(\omega) + \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{eeq} E_j(\omega) \nabla_k E_l(\omega) \\
&\equiv \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{eee} E_j(\omega) E_k(\omega) + \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{eem} E_j(\omega) B_k(\omega)
\end{aligned} \tag{3-45}$$

Au chapitre 2, nous avons présenté un modèle donnant l'expression de la polarisation en approximation dipolaire électrique. Le calcul est donc maintenant repris ici en le complétant avec l'approximation dipolaire magnétique. On reprend les notations du chapitre précédent. \vec{b}_m^ω est le vecteur qui décrit le champ magnétique à la fréquence fondamentale dans le milieu m de l'interface après transmission et réflexion respectivement sur les interfaces ($1m$) et ($m2$), où 1 est l'air et 2 est l'eau.

$$\vec{B}_m^\omega(\vec{r}, t) = B_{1-}^\omega \vec{b}_m^\omega \exp(-i[\omega t - k_{\parallel m}^\omega \hat{x}]) \tag{3-46}$$

L'expression du champ harmonique réfléchi dans le milieu (1), est maintenant:

$$E_{1+}^\Omega = \frac{1}{2} i \varepsilon_0 \mu_0 K^{(2)} \frac{\Omega^2}{W_m^\Omega} (\hat{e}_{1+}^\Omega \cdot \vec{H} \cdot \vec{\chi}^{eee} : \vec{e}_m^\omega \vec{e}_m^\omega + \hat{e}_{1+}^\Omega \cdot \vec{H} \cdot \vec{\chi}^{eem} : \vec{e}_m^\omega \vec{b}_m^\omega) |E_{1-}^\omega|^2 \tag{3-47}$$

et l'intensité de l'onde harmonique est :

$$I_1^\Omega = \frac{\omega^2 \kappa}{2 \varepsilon_0 c^2} \frac{\text{Re}(\sqrt{\varepsilon_1^\Omega})}{(\text{Re} \sqrt{\varepsilon_1^\omega})^2} \frac{|\hat{e}_{1+}^\Omega \cdot \vec{H} \cdot \vec{\chi}^{eee} : \vec{e}_m^\omega \vec{e}_m^\omega + \hat{e}_{1+}^\Omega \cdot \vec{H} \cdot \vec{\chi}^{eem} : \vec{e}_m^\omega \vec{b}_m^\omega|^2}{|\sqrt{\varepsilon_m^\Omega} \cos \theta_m^\Omega|} (I_1^\omega)^2 \tag{3-48}$$

On remarque que la symétrie intrinsèque qui autorisait la permutation des indices j et k dans le cas du tenseur χ^{eee} n'est plus valable maintenant. Pour le tenseur χ^{eem} , \vec{E} et \vec{B} proviennent de la même onde électromagnétique mais sont distincts. Par conséquent, les tenseurs χ^{eem} et χ^{eme} sont identiques mais la permutation des deux derniers indices est interdite : $\chi_{ijk}^{eem} \neq \chi_{ikj}^{eem}$. De plus, de nouveaux éléments non nuls doivent être introduits pour ce tenseur :

| Eléments du tenseur de susceptibilité pour une symétrie $C_{\infty V}$ Surface isotrope achirale | Eléments du tenseur de susceptibilité pour une symétrie C_{∞} Surface isotrope chirale |
|--|---|
| χ_{zzz}^{eee} $\chi_{zxx}^{eee} = \chi_{zyy}^{eee}$ $\chi_{xxz}^{eee} = \chi_{yyz}^{eee} = \chi_{xzx}^{eee} = \chi_{yzy}^{eee}$ | χ_{zzz}^{eee} $\chi_{zxx}^{eee} = \chi_{zyy}^{eee}$ $\chi_{xxz}^{eee} = \chi_{yyz}^{eee} = \chi_{xzx}^{eee} = \chi_{yzy}^{eee}$ $\chi_{xyz}^{eee} = \chi_{xzy}^{eee} = -\chi_{yxz}^{eee} = -\chi_{yzx}^{eee}$ |
| $\chi_{xyz}^{eem} = -\chi_{yzx}^{eem}$ $\chi_{xzy}^{eem} = -\chi_{zyx}^{eem}$ $\chi_{zxy}^{eem} = -\chi_{zyx}^{eem}$ | $\chi_{xyz}^{eem} = -\chi_{yzx}^{eem}$ $\chi_{xzy}^{eem} = -\chi_{zyx}^{eem}$ $\chi_{zxy}^{eem} = -\chi_{zyx}^{eem}$ χ_{zzz}^{eem} $\chi_{zxx}^{eem} = \chi_{zyy}^{eem}$ $\chi_{xxz}^{eem} = \chi_{yyz}^{eem}$ $\chi_{xzx}^{eem} = \chi_{yzy}^{eem}$ |

Tableau 8: Tableau des éléments non nuls du tenseur de susceptibilité.

Il est important de noter qu'une hypothèse additionnelle permet d'imposer que proche de la résonance, les composantes magnétiques et électrique du tenseur de susceptibilité sont déphasés d'une phase relative de $\pi/2$. Nous prendrons arbitrairement les composantes électriques du tenseur de susceptibilité purement réelles et, les composantes magnétiques purement imaginaires [25]. Cette hypothèse de proximité d'une résonance est raisonnable dans la configuration du DiA pour une excitation à 800 nm. Cependant ces propriétés ne sont plus valables loin de la résonance.

Afin de calculer l'intensité SHG d'origine dipolaire magnétique, il faut tout d'abord calculer le terme $\vec{e}_m^\omega \vec{b}_m^\omega$. Ce calcul est identique à celui de la contribution dipolaire électrique présenté au chapitre 2. Le produit dyadique des deux vecteurs du champ électrique et magnétique fondamental est exprimé en introduisant l'angle de polarisation γ et l'angle de réfraction θ_m^ω de l'onde fondamentale dans le milieu (m) formant l'interface. Le développement de l'expression $\vec{e}_m^\omega \vec{b}_m^\omega$ conduit à :

$$\begin{aligned}
\vec{e}_m^{\omega} \vec{b}_m^{\omega} = & (1 + r_{2m}^{s\omega}) t_{1m}^{s\omega} (1 + r_{2m}^{p\omega}) t_{1m}^{p\omega} \sin \gamma \cos \gamma \hat{y} \hat{y} \\
& + t_{1m}^{s\omega} t_{1m}^{p\omega} (1 - r_{2m}^{s\omega}) (1 - r_{2m}^{p\omega}) \cos^2 \theta_m^{\omega} (-\sin \gamma \cos \gamma) \hat{x} \hat{x} \\
& + t_{1m}^{s\omega} t_{1m}^{p\omega} (1 + r_{2m}^{s\omega}) (1 + r_{2m}^{p\omega}) \sin^2 \theta_m^{\omega} (-\sin \gamma \cos \gamma) \hat{z} \hat{z} \\
& + (t_{1m}^{s\omega})^2 (1 + r_{2m}^{s\omega})^2 (-\sin \theta_m^{\omega}) (-\sin^2 \gamma) \hat{y} \hat{z} \\
& + (t_{1m}^{p\omega})^2 (1 + r_{2m}^{p\omega})^2 (-\sin \theta_m^{\omega}) (\cos^2 \gamma) \hat{z} \hat{y} \\
& + (t_{1m}^{p\omega})^2 (1 + r_{2m}^{p\omega}) (1 - r_{2m}^{p\omega}) \cos \theta_m^{\omega} \cos^2 \gamma \hat{x} \hat{y} \\
& + (t_{1m}^{s\omega})^2 (1 + r_{2m}^{s\omega}) (1 - r_{2m}^{p\omega}) \cos \theta_m^{\omega} \sin^2 \gamma \hat{y} \hat{x} \\
& + t_{1m}^{s\omega} t_{1m}^{p\omega} (1 + r_{2m}^{s\omega}) (1 - r_{2m}^{p\omega}) \cos \theta_m^{\omega} \sin \theta_m^{\omega} (-\sin \gamma \cos \gamma) \hat{x} \hat{z} \\
& + t_{1m}^{s\omega} t_{1m}^{p\omega} (1 - r_{2m}^{s\omega}) (1 + r_{2m}^{p\omega}) \cos \theta_m^{\omega} \sin \theta_m^{\omega} (-\sin \gamma \cos \gamma) \hat{z} \hat{x}
\end{aligned} \tag{3-49}$$

Avec la prise en compte des éléments non nuls du tenseur de susceptibilité χ^{em} données dans le Tableau 8, le calcul du produit de la dyade (3-49) et du tenseur donne :

$$\begin{aligned}
\vec{\chi}^{em} \hat{e}_m^{\omega} \hat{b}_m^{\omega} = & (\chi_{xxz}^{em} \hat{e}_{mx}^{\omega} \hat{b}_{mz}^{\omega} + \chi_{xzx}^{em} \hat{e}_{mz}^{\omega} \hat{b}_{mx}^{\omega} + \chi_{xyz}^{em} \hat{e}_{my}^{\omega} \hat{b}_{mz}^{\omega} + \chi_{xzy}^{em} \hat{e}_{mz}^{\omega} \hat{b}_{my}^{\omega}) \hat{x} \\
& + (\chi_{yyz}^{em} \hat{e}_{my}^{\omega} \hat{b}_{mz}^{\omega} + \chi_{yzy}^{em} \hat{e}_{mz}^{\omega} \hat{b}_{my}^{\omega} + \chi_{yxz}^{em} \hat{e}_{mx}^{\omega} \hat{b}_{mz}^{\omega} + \chi_{yzx}^{em} \hat{e}_{mz}^{\omega} \hat{b}_{mx}^{\omega}) \hat{y} \\
& + (\chi_{zzz}^{em} \hat{e}_{mz}^{\omega} \hat{b}_{mz}^{\omega} + \chi_{zxx}^{em} \hat{e}_{mx}^{\omega} \hat{b}_{mx}^{\omega} + \chi_{zyy}^{em} \hat{e}_{my}^{\omega} \hat{b}_{my}^{\omega} + \chi_{zxy}^{em} \hat{e}_{mx}^{\omega} \hat{b}_{my}^{\omega} + \chi_{zyx}^{em} \hat{e}_{my}^{\omega} \hat{b}_{mx}^{\omega}) \hat{z}
\end{aligned} \tag{3-50}$$

Enfin, l'expression complète du champ à la fréquence harmonique conduit à :

$$\begin{aligned}
& \hat{e}_{1+}^{\Omega} \vec{H} \vec{\chi}^{eem} \vec{e}_m^{\omega} \vec{b}_m^{\omega} = \\
& \chi_{xxz}^{eem} t_{1m}^{p\omega} t_{1m}^{s\omega} (1+r_{2m}^{s\omega})(1-r_{2m}^{p\omega}) \cos \theta^{\omega} \sin \theta^{\omega} (-\cos \gamma \sin \gamma) t_{m1}^{p\Omega} (r_{m2}^{p\Omega} - 1) \cos \theta_m^{\Omega} \cos \Gamma \\
& + \chi_{xzz}^{eem} t_{1m}^{p\omega} t_{1m}^{s\omega} (1-r_{2m}^{s\omega})(1+r_{2m}^{p\omega}) \cos \theta^{\omega} \sin \theta^{\omega} (-\cos \gamma \sin \gamma) t_{m1}^{p\Omega} (r_{m2}^{p\Omega} - 1) \cos \theta_m^{\Omega} \cos \Gamma \\
& + \chi_{xyz}^{eem} (t_{1m}^{s\omega})^2 (1+r_{2m}^{s\omega})^2 (-\sin \theta^{\omega})(-\sin^2 \gamma) t_{m1}^{p\Omega} (r_{m2}^{p\Omega} - 1) \cos \theta_m^{\Omega} \cos \Gamma \\
& + \chi_{xzy}^{eem} (t_{1m}^{p\omega})^2 (1+r_{2m}^{p\omega})^2 (-\sin \theta^{\omega})(\cos^2 \gamma) t_{m1}^{p\Omega} (r_{m2}^{p\Omega} - 1) \cos \theta_m^{\Omega} \cos \Gamma \\
& + \chi_{yyz}^{eem} (t_{1m}^{s\omega})^2 (1+r_{2m}^{s\omega})^2 (-\sin \theta^{\omega})(-\sin^2 \gamma)(-t_{m1}^{s\Omega})(r_{m2}^{s\Omega} + 1) \sin \Gamma \\
& + \chi_{yzy}^{eem} (t_{1m}^{p\omega})^2 (1+r_{2m}^{p\omega})^2 (-\sin \theta^{\omega})(\cos^2 \gamma)(-t_{m1}^{s\Omega})(r_{m2}^{s\Omega} + 1) \sin \Gamma \\
& + \chi_{yxz}^{eem} t_{1m}^{p\omega} t_{1m}^{s\omega} (1+r_{2m}^{s\omega})(1-r_{2m}^{p\omega}) \cos \theta^{\omega} \sin \theta^{\omega} (-\cos \gamma \sin \gamma)(-t_{m1}^{s\Omega})(r_{m2}^{s\Omega} + 1) \sin \Gamma \\
& + \chi_{yzx}^{eem} t_{1m}^{p\omega} t_{1m}^{s\omega} (1-r_{2m}^{s\omega})(1+r_{2m}^{p\omega}) \cos \theta^{\omega} \sin \theta^{\omega} (-\cos \gamma \sin \gamma)(-t_{m1}^{s\Omega})(r_{m2}^{s\Omega} + 1) \sin \Gamma \\
& + \chi_{zzz}^{eem} t_{1m}^{p\omega} t_{1m}^{s\omega} (1+r_{2m}^{s\omega})(1+r_{2m}^{p\omega}) \sin^2 \theta^{\omega} (-\cos \gamma \sin \gamma) t_{m1}^{p\Omega} (r_{m2}^{p\Omega} + 1) \sin \theta_m^{\Omega} \cos \Gamma \\
& + \chi_{zyy}^{eem} t_{1m}^{p\omega} t_{1m}^{s\omega} (1+r_{2m}^{s\omega})(1+r_{2m}^{p\omega}) \cos \gamma \sin \gamma t_{m1}^{p\Omega} (r_{m2}^{p\Omega} + 1) \sin \theta_m^{\Omega} \cos \Gamma \\
& + \chi_{zxy}^{eem} (t_{1m}^{p\omega})^2 (1-r_{2m}^{p\omega})(1+r_{2m}^{p\omega}) \cos \theta^{\omega} \cos^2 \gamma t_{m1}^{p\Omega} (r_{m2}^{p\Omega} + 1) \sin \theta_m^{\Omega} \cos \Gamma \\
& + \chi_{zyx}^{eem} (t_{1m}^{s\omega})^2 (1-r_{2m}^{s\omega})(1+r_{2m}^{s\omega}) \cos \theta^{\omega} (-\sin^2 \gamma) t_{m1}^{p\Omega} (r_{m2}^{p\Omega} + 1) \sin \theta_m^{\Omega} \cos \Gamma \\
& + \chi_{zxx}^{eem} t_{1m}^{p\omega} t_{1m}^{s\omega} (1-r_{2m}^{s\omega})(1-r_{2m}^{p\omega}) \cos^2 \theta^{\omega} (-\sin \gamma \cos \gamma) t_{m1}^{p\Omega} (r_{m2}^{p\Omega} + 1) \sin \theta_m^{\Omega} \cos \Gamma
\end{aligned} \tag{3-51}$$

Finalement, les termes d'intensité SHG rajoutés dans l'approximation dipolaire magnétique sont :

$$I_s^{DM} \propto \begin{vmatrix} +(a_{10} \chi_{yxz}^{eem} + a_{11} \chi_{yzx}^{eem}) \sin 2\gamma \\ a_8 \chi_{yyz}^{eem} & \sin^2 \gamma \\ +a_9 \chi_{zyy}^{eem} & \cos^2 \gamma \end{vmatrix}^2 \tag{3-52}$$

$$I_p^{DM} \propto \begin{vmatrix} (a_{12} \chi_{xxz}^{eem} + a_{13} \chi_{zxx}^{eem} + a_{14} \chi_{zzz}^{eem} + a_{15} \chi_{zyy}^{eem} + a_{16} \chi_{zxx}^{eem}) \sin 2\gamma \\ +(a_{17} \chi_{xzy}^{eem} + a_{18} \chi_{zxy}^{eem}) & \cos^2 \gamma \\ +(a_{19} \chi_{xyz}^{eem} + a_{20} \chi_{zyx}^{eem}) & \sin^2 \gamma \end{vmatrix}^2 \tag{3-53}$$

L'intensité SHG totale comporte donc une partie dipolaire électrique calculée au chapitre 2 et une partie dipolaire magnétique. L'intensité SHG totale mesurée en polarisation S sera donc de la forme :

$$I_s^{DE+DM} \propto \begin{vmatrix} a_1 \chi_{yyz}^{eee} + (a_{10} \chi_{yxz}^{eem} + a_{11} \chi_{yzx}^{eem}) \sin 2\gamma \\ +a_7 \chi_{yxz}^{eee} + a_9 \chi_{zyy}^{eem} & \cos^2 \gamma \\ +a_8 \chi_{yyz}^{eem} & \sin^2 \gamma \end{vmatrix}^2 \tag{3-54}$$

Dans cette expression et selon l'hypothèse que l'on travaille proche de la résonance, les éléments χ_{yyz}^{eee} , χ_{yxz}^{eee} sont supposés purement réels alors que χ_{zyy}^{eem} , χ_{yyz}^{eem} , χ_{yxz}^{eem} , χ_{yzx}^{eem} sont purement imaginaires.

En plus du terme usuel purement dipolaire électrique et achiral, apparait le terme dipolaire électrique chiral χ_{yxz}^{eee} ainsi que les termes dipolaires magnétiques chiraux χ_{zyy}^{eem} , χ_{yyz}^{eem} . Cette nouvelle expression (3-55) permet maintenant l'ajustement complet des courbes expérimentales.

Cette expression peut se mettre sous une forme similaire avec la notation en f , g et h introduite à la fin du paragraphe 3.2.3.1.

$$I_{s/p}(2\omega) = \left| f_{s/p} E_p^2(\omega) + g_{s/p} E_s^2(\omega) + h_{s/p} E_p(\omega) g E_s(\omega) \right|^2 \quad 3-55$$

Soit, en reprenant l'équation 3-55 :

$$I_s^{DE+DM} \propto \begin{vmatrix} h_s \sin 2\gamma \\ f_s \cos^2 \gamma \\ g_s \sin^2 \gamma \end{vmatrix}^2 \quad 3-56$$

où f , g et h sont des quantités complexes. Le paramètre h_s est alors un terme achiral alors que les paramètres f_s et g_s décrivent la chiralité [24].

Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs numériques des coefficients a_i supplémentaires introduits dans les expressions de l'intensité SHG, et calculés pour un angle d'incidence de 70° , les indices n_m^ω et n_m^Ω sont fixés respectivement à 1.165 et 1.215.

Les expressions des coefficients a_i traduisant les effets de réflexion et de réfraction sont donnés, en reprenant les notations "tildes" 2-42 et 2-47 par:

$$\begin{aligned} a_8 &= -\tilde{e}_y^\omega \tilde{b}_z^\omega \tilde{e}_y^\Omega & a_9 &= \tilde{e}_z^\omega \tilde{b}_y^\omega \tilde{e}_y^\Omega & a_{10} &= \frac{1}{2} \tilde{e}_x^\omega \tilde{b}_z^\omega \tilde{e}_y^\Omega & a_{11} &= \frac{1}{2} \tilde{e}_z^\omega \tilde{b}_x^\omega \tilde{e}_y^\Omega & a_{12} &= \frac{1}{2} \tilde{e}_x^\omega \tilde{b}_z^\omega \tilde{e}_x^\Omega \\ a_{13} &= \frac{1}{2} \tilde{e}_z^\omega \tilde{b}_x^\omega \tilde{e}_x^\Omega & a_{14} &= -\frac{1}{2} \tilde{e}_z^\omega \tilde{b}_z^\omega \tilde{e}_z^\Omega & a_{15} &= \frac{1}{2} \tilde{e}_y^\omega \tilde{b}_y^\omega \tilde{e}_z^\Omega & a_{16} &= -\frac{1}{2} \tilde{e}_x^\omega \tilde{b}_x^\omega \tilde{e}_z^\Omega & a_{17} &= -\tilde{e}_z^\omega \tilde{b}_y^\omega \tilde{e}_x^\Omega \\ a_{18} &= -\tilde{e}_x^\omega \tilde{b}_y^\omega \tilde{e}_z^\Omega & a_{19} &= \tilde{e}_y^\omega \tilde{b}_z^\omega \tilde{e}_x^\Omega & a_{20} &= -\tilde{e}_y^\omega \tilde{b}_x^\omega \tilde{e}_z^\Omega \end{aligned}$$

| <i>Coefficient</i> | Valeur numérique |
|--------------------|------------------|
| a_8 | -0.293 |
| a_9 | 0.424 |
| a_{10} | -0.109 |
| a_{11} | -0.142 |
| a_{12} | 0.0885 |
| a_{13} | 0.115 |
| a_{14} | -0.139 |
| a_{15} | 0.214 |
| a_{16} | -0.107 |
| a_{17} | 0.344 |
| a_{18} | 0.319 |
| a_{19} | -0.237 |
| a_{20} | 0.287 |

Tableau 9 : Valeurs des coefficients a_i des ajustements.

La connaissance de ces valeurs permet d'ajuster les courbes expérimentales de polarisation et de déduire les valeurs des coefficients de susceptibilité.

Pour atteindre le régime des fortes compressions, l'expérience a été réalisée à partir d'un dépôt initial de 20 nmoles pour l'aire initiale de 100 cm². La sous-phase est constituée d'eau ultra pure à 15°C à pH neutre. La densité moléculaire surfacique moyenne est croissante, variant de 0.20 nmoles/cm² à 1.33 nmoles/cm². La compression est effectuée en une seule étape au cours de laquelle toutes les mesures optiques non linéaires sont effectuées afin d'éviter de casser le film et de créer des multicouches. La cuve est vidée et un nouveau film formé pour réaliser une nouvelle expérience. Lors de ces expériences en incidence oblique, le montage expérimental n'a pas permis pour des questions d'encombrement de mesurer à la fois le signal optique non linéaire et la pression de surface. L'isotherme pression-surface a donc été obtenue indépendamment mais dans des conditions strictement identiques. Sur la Figure 77, l'isotherme enregistrée indique clairement la pression du film pour chaque mesure SHG résolue en polarisation.

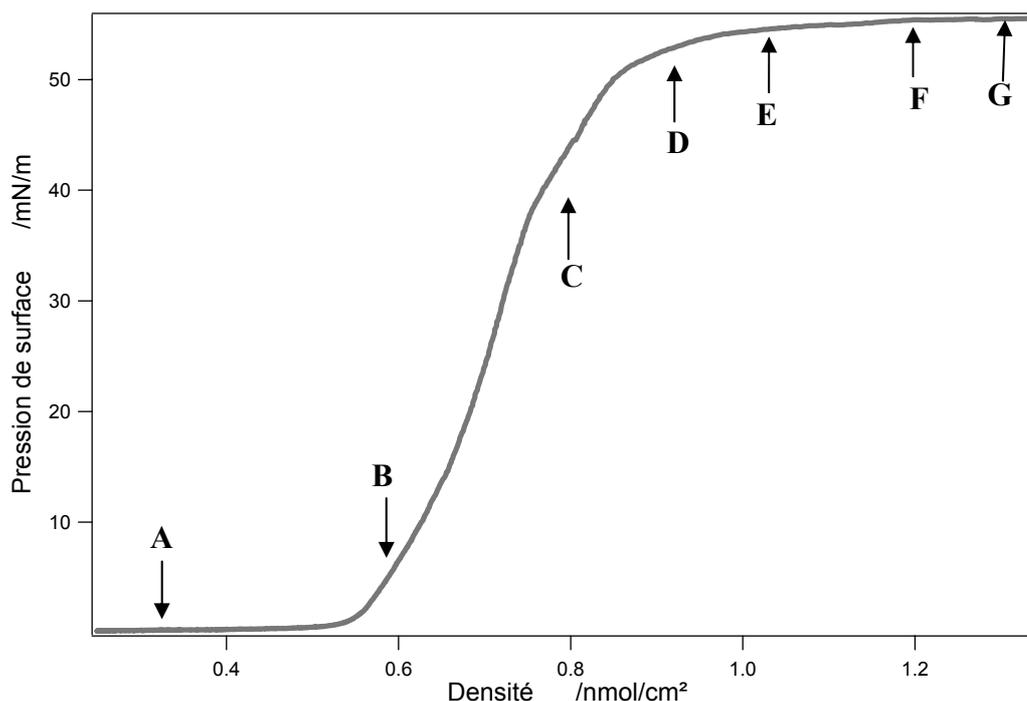


Figure 77: Isotherme d'un film de DiA pour un dépôt initial de 20 nmoles. Les flèches indiquent une mesure SHG résolue polarisation.

Les courbes reproduites ci-dessous, sur la Figure 77 correspondent toutes à l'intensité SHG en fonction de la polarisation de l'onde incidente fondamentale pour une onde harmonique polarisée S. Pour une densité de 0.27 nmoles/cm² de DiA, la mesure résolue en polarisation A ne montre pas de déviation par rapport à la courbe obtenue à 0.43 nmoles/cm². Dans ce régime, le film est isotrope et achiral et la réponse SHG purement dipolaire électrique. Dès que la densité moléculaire moyenne augmente, les écarts deviennent très visibles et l'introduction d'une contribution dipolaire magnétique chirale est nécessaire. Il en est ainsi pour les graphes B et C obtenus à 0.61 et 0.8 nmoles/cm² respectivement. K. Fujiwara *et coll.* [29] ont réalisés des expériences un peu similaires pour des molécules achirales formant des agrégats J à l'interface heptane-eau. Les courbes de l'intensité SHG résolues en polarisation qu'ils présentent montrent un comportement similaire lorsque que le champ incident est polarisé à 90° et 270°. Ils proposent une structure hélicoïdale pour ces agrégats et attribuent l'origine de la réponse chirale aux contributions dipolaires magnétiques.

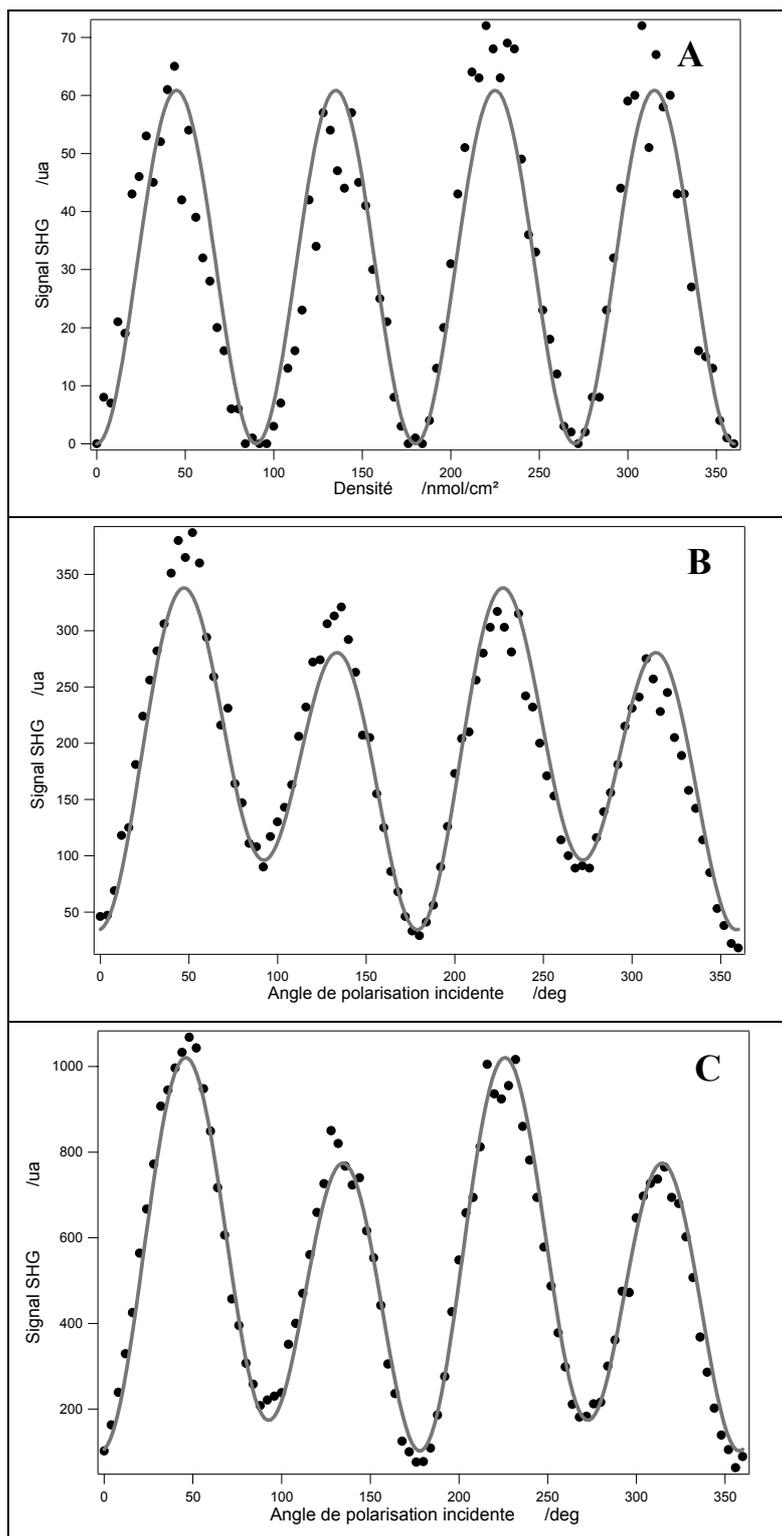


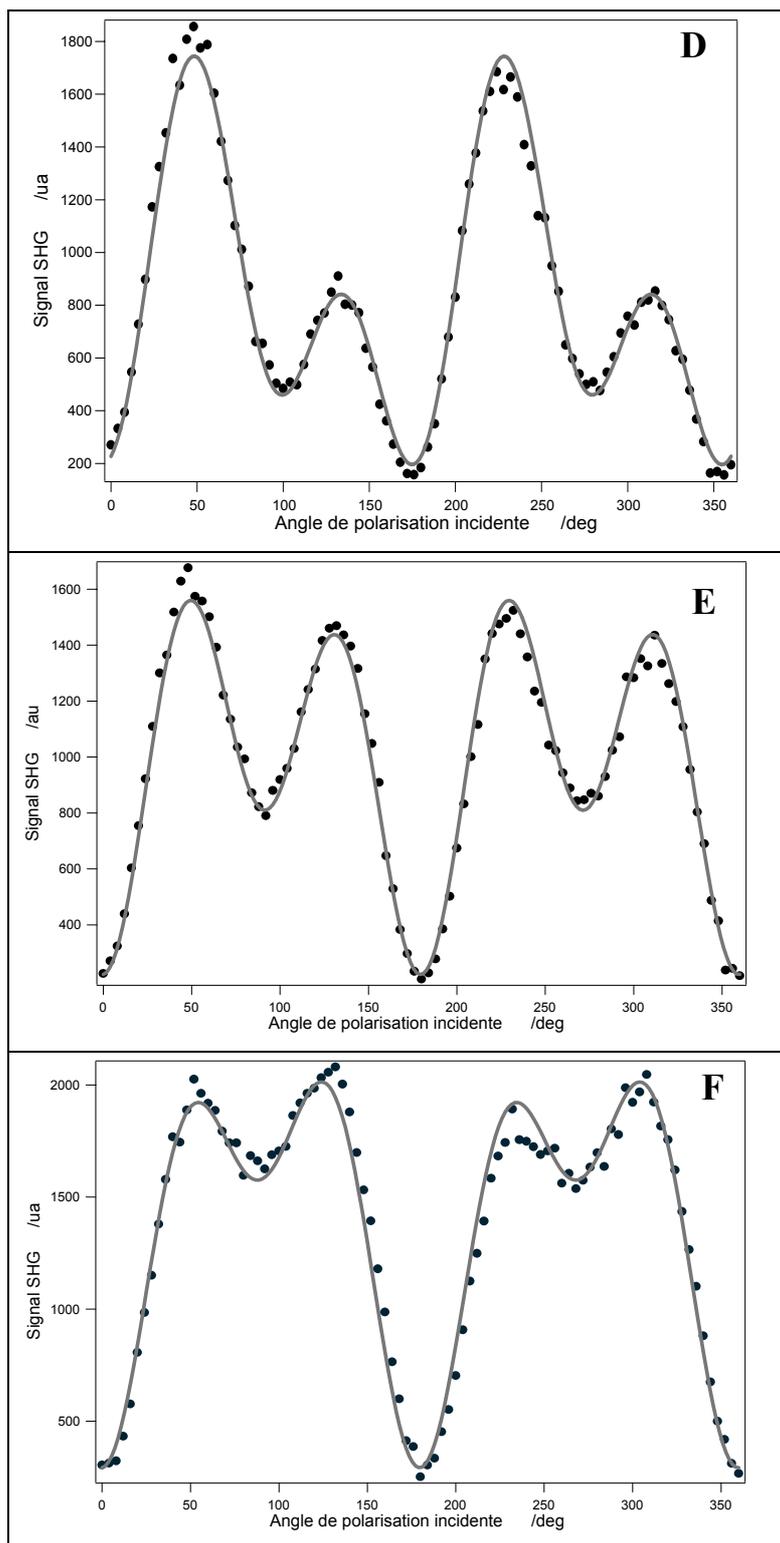
Figure 78: Intensité SHG polarisée S en fonction de l'angle de polarisation incidente pour un film de DiA de densité moléculaire moyenne de DiA de (A) 0.27, (B) 0.61 et (C) 0.8 nmoles/cm². L'ajustement avec obtenu avec le modèle complet.

Cette interprétation correspond naturellement pour des agrégats hélicoïdaux au modèle microscopique de l'électron sur une hélice. H. Takezoe *et coll.* [25] ont également étudiés des

films de molécules non chirales s'organisant spontanément en structure chirale. Afin de décrire la contribution chirale à la réponse SHG, ils incorporent également une contribution dipolaire magnétique. Dans ces deux travaux, il est conclu que le terme chiral χ_{yyz}^{eem} peut atteindre le même ordre de grandeur que le terme habituellement prépondérant χ_{zzz}^{eee} . Nos résultats démontrent clairement que la pression de surface est un paramètre extérieur qui permet de manipuler la contribution dipolaire magnétique.

La pression de surface peut encore être augmentée sans rupture du film, voir Figure 79 et courbes **D**, **E**, **F** et **G**. L'amplitude de la déformation des graphes par rapport au cas purement dipolaire électrique augmente fortement, notamment entre les courbes **C** et **D** et entre les courbes **F** et **G** avec une inversion des pics primaires et secondaires entre les graphes **F** et **G** en particulier. Cette dernière observation est à rapprocher du travail de T. Manaka *et coll.* [30]. Ceux-ci ont en effet étudié deux énantiomères d'un composé chiral afin de montrer que l'intensité SHG dont la polarisation incidente est s permet de distinguer les deux composés. Dans notre étude, un seul composé est présent à l'interface et la déformation par compression est monotone. Mais il est fort probable que le caractère inhomogène du film soit conservé, d'une certaine manière. Dans ce cas, il est possible que les agrégats de DiA puissent prendre un arrangement de chiralité soit gauche soit droite. La question qui reste ouverte est donc de savoir si le film peut être formé de domaines mobiles de chiralité gauche ou droite à la surface liquide ou bien si sous l'effet de la compression il est possible de convertir la chiralité gauche en chiralité droite et inversement. X. Chen *et coll.* [18] ont ainsi décrit la formation d'agrégats H à faible densité moléculaire et d'agrégats J à densité plus élevée, cette dernière espèce étant métastable et sa structure pouvant retrouver une forme d'agrégats H sous de multiples conditions. Il est toutefois intéressant de noter que, expérimentalement, les graphes de type **D** sont plus fréquents que les graphes de type **G**. Est-ce le résultat d'un biais expérimental ou bien d'un effet intrinsèque propre au système sous compression ? Les travaux actuels présentés ne permettent pas de répondre.

Afin de quantifier tous ces résultats, les valeurs des éléments des différents tenseurs de susceptibilité obtenues par ajustement sont récapitulées dans le Tableau 4. Par ailleurs, l'évolution de certains de ces éléments en fonction de la compression, en particulier χ_{yyz}^{eee} , χ_{yyz}^{eem} et χ_{yzy}^{eem} , sont données sur les Figure 80, Figure 81 et Figure 82.



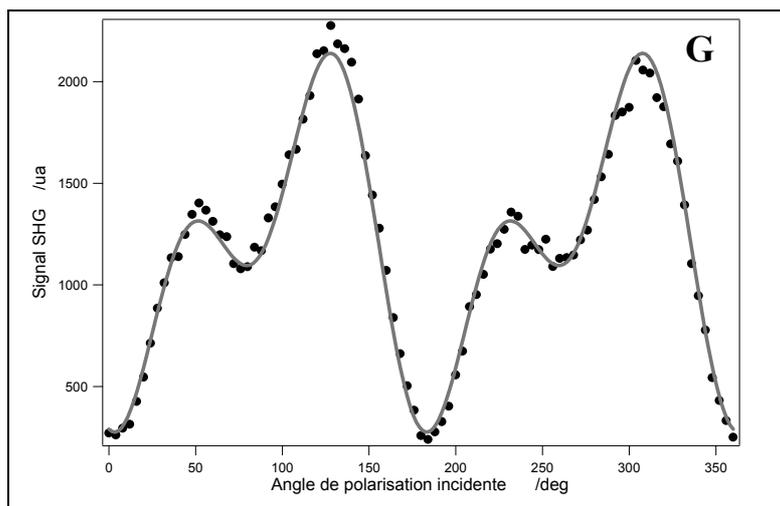


Figure 79 :Signal Intensité SHG polarisée S en fonction de l'angle de polarisation du champ incident sur un film de densité moléculaire de DiA de 0.9 , 1 , 1.14 et 1.33 nano moles/cm², Ajustement avec un modèle décrivant une surface chirale isotrope en approximation dipolaire électrique et magnétique.

L'évolution de l'élément χ_{yyz}^{eee} du tenseur de susceptibilité dipolaire électrique est donnée sur la Figure 80. Il est indispensable aux ajustements. Aux plus faibles compressions, il est d'ailleurs le seul élément nécessaire. Cet élément est proportionnel, comme tous les éléments du tenseur de susceptibilité, au carré de la densité moléculaire moyenne.

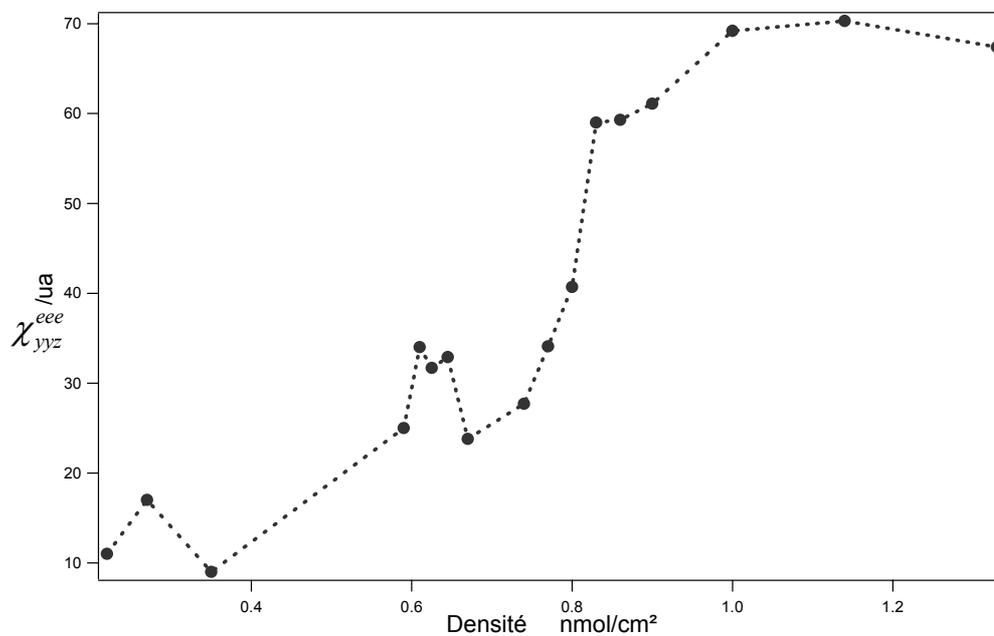


Figure 80 : Evolution de la valeur de l'élément χ_{yyz}^{eee} du tenseur de susceptibilité dipolaire électrique en fonction de la densité moléculaire moyenne.

Il augmente donc lors de la compression. Les mesures expérimentales ne montrent pas de comportement monotone en raison des inhomogénéités du film. Toutefois, l'augmentation est clairement non linéaire, proche d'une variation avec le carré de la densité moyenne en dessous de 0.8 nmoles/cm^2 . Au-delà, la valeur de cet élément sature en accord avec la saturation de la valeur de la pression de surface du film. Ainsi, dans ce régime de forte compression, les interactions entre molécules de DiA, probablement dans des structures denses comme les agrégats, conduisent à de fortes modifications de l'hyperpolarisabilité moléculaire. Il est même permis de se poser la question de la validité de l'hyperpolarisabilité par molécule plutôt que par agrégat.

L'élément χ_{yyz}^{em} du tenseur de susceptibilité dipolaire magnétique est donné sur la Figure 81. Il apparaît comme un élément déterminant dans l'ajustement des courbes de polarisation.

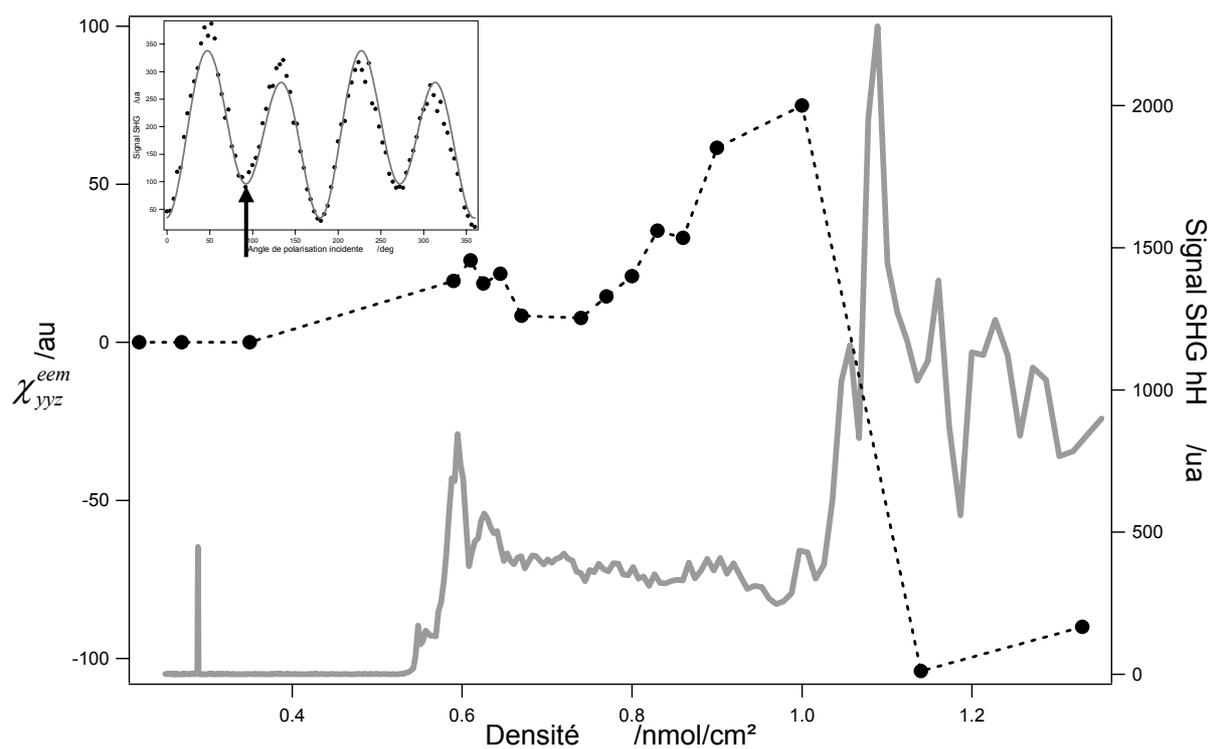


Figure 81 : Evolution de l'élément χ_{yyz}^{em} du tenseur de susceptibilité dipolaire magnétique en fonction de la densité moléculaire moyenne. (Noir) valeurs extraites des ajustements, (gris) Mesure de l'intensité SHG lors d'une compression en polarisation d'entrée et de sortie S (cf. insert).

D'après l'équation (3-55), cet élément définit l'intensité SHG mesurée pour la polarisation incidente $\gamma = 90^\circ$ (et par conséquent, symétriquement $\gamma = 270^\circ$). Afin de corroborer les

ajustements des graphes, l'évolution de cet élément a été obtenue de façon continue en enregistrant de manière continue durant la compression des barrières l'intensité SHG en polarisation s en entrée et S en sortie, voir Figure 81. Une valeur non nulle de cet élément indique clairement l'apparition d'une contribution chirale dans la réponse optique non linéaire du film. La formation de structure chirale apparaît donc pour une densité moléculaire moyenne de 0.55 nmoles/cm² environ. Les deux dernières mesures négatives proviennent de l'ajustement de deux courbes dont l'amplitude des lobes à 45 et 135 ° s'est inversée (comme sur la courbe **G** Figure 79). Ce comportement reste encore globalement mal compris.

L'élément χ_{zy}^{em} du tenseur de susceptibilité dipolaire magnétique contribue également à l'ajustement des courbes d'intensité SHG aux fortes compressions. Il permet en particulier l'ajustement de l'intensité SHG des lobes situés à 0° et 180°. La valeur absolue de cet élément augmente avec la densité moléculaire moyenne avec une saturation aux densités les plus élevées, voir Figure 82. Cet élément possède aussi une nature chirale et apparaît pour la même densité moyenne de 0.55 nmoles/cm².

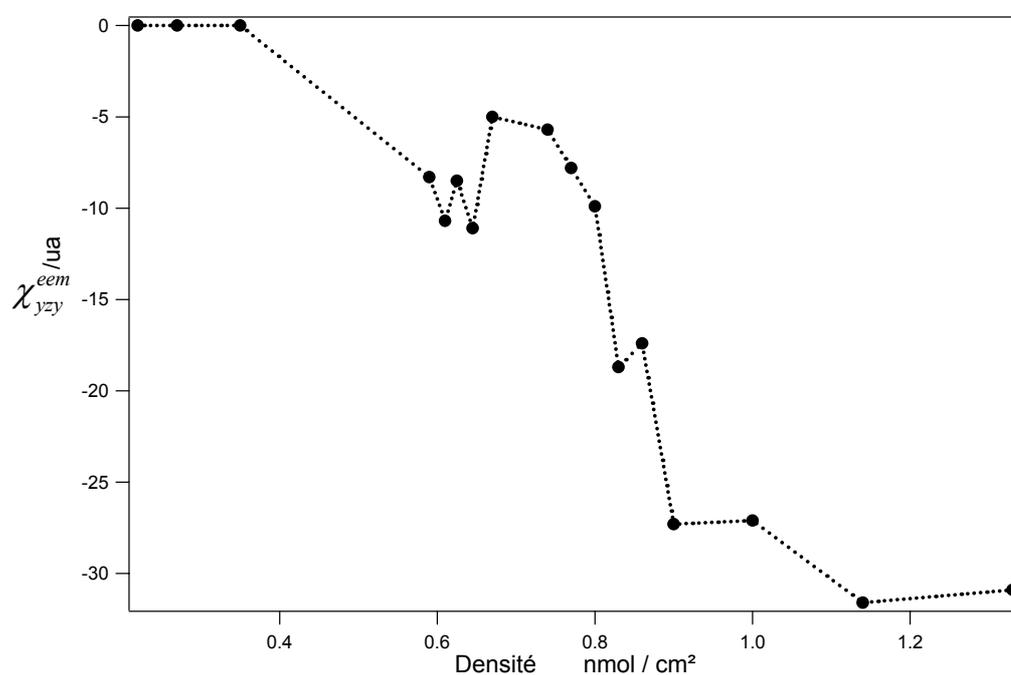


Figure 82 : Evolution de l'élément χ_{zy}^{em} du tenseur de susceptibilité dipolaire magnétique en fonction de la densité moléculaire moyenne.

L'ajustement des graphes peut être améliorés avec les éléments χ_{jxz}^{em} et χ_{yzx}^{em} du tenseur de susceptibilité dipolaire magnétique, voir Figure 83. Ces deux éléments ne peuvent être

obtenus indépendamment et c'est donc la somme pondérée des coefficients a_{10} et a_{11} qui est présentée. Si la présence de ces deux éléments est logique compte tenu de l'apparition des éléments chiraux précédents, l'interprétation microscopique de ces coefficients est difficile. Le graphe de la Figure 83 montre que les fluctuations sont fortes cependant en accord avec l'inhomogénéité du film.

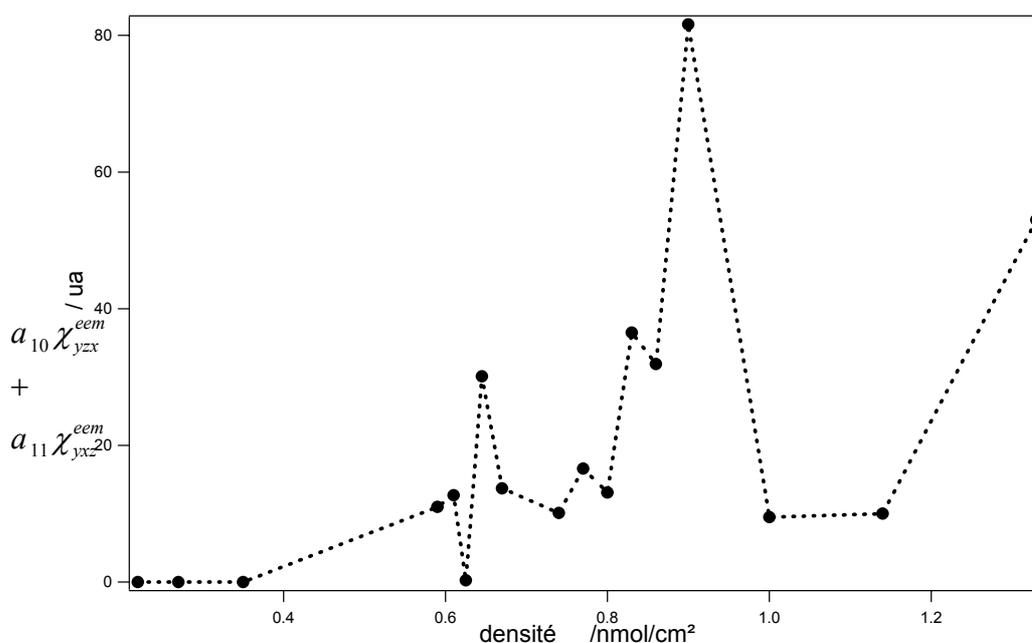


Figure 83: Evolution de la somme des éléments χ_{yzx}^{eem} et χ_{yxz}^{eem} du tenseur de susceptibilité dipolaire magnétique en fonction de la densité moléculaire moyenne.

L'élément chiral du tenseur de susceptibilité dipolaire électrique χ_{xyz}^{eee} ne corrige que très peu les ajustements précédents. Cet élément n'apparaît d'ailleurs pas si l'on considère le modèle de l'électron sur l'hélice. J. Maki *et coll.* ont publié une étude sur les choix expérimentaux nécessaire a une bonne extraction des différentes contributions [31], en particulier en proposant l'utilisation d'une lame $\lambda/4$ plutôt que $\lambda/2$. En effet, il est important de noter que le jeu de paramètres extrait ici n'est pas unique. En particulier, la phase absolue des différents éléments n'est pas accessible.

Le tableau ci dessous récapitule les valeurs numériques des divers éléments des tenseurs de susceptibilité évoqués précédents.

| densité | χ_{yyz}^{eee} | χ_{yyz}^{eem} | χ_{yzy}^{eem} | $a_{10}\chi_{yzx}^{eem} +$ $a_{11}\chi_{yxz}^{eem}$ |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--|
| 0.22 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 0.27 | 17 | 0 | 0 | 0 |
| 0.35 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 0.59 | 25 | 19 | -8 | 11 |
| 0.61 | 34 | 26 | -11 | 13 |
| 0.625 | 32 | 19 | -9 | 0.3 |
| 0.645 | 33 | 22 | -11 | 30 |
| 0.67 | 24 | 8 | -5 | 14 |
| 0.74 | 28 | 8 | -6 | 10 |
| 0.77 | 34 | 15 | -8 | 17 |
| 0.8 | 41 | 21 | -10 | 13 |
| 0.83 | 59 | 35 | -19 | 37 |
| 0.86 | 59 | 33 | -17 | 32 |
| 0.9 | 61 | 62 | -27 | 82 |
| 1 | 69 | 75 | -27 | 10 |
| 1.14 | 70 | -104 | -32 | 10 |
| 1.33 | 68 | -90 | -31 | 53 |

Tableau 10 : valeurs numériques issues des ajustements des éléments de tenseur de susceptibilité en fonction de la densité de surface du film.

Par ailleurs, plusieurs séries d'expériences ont été réalisées à des concentrations similaires afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures, au-delà du problème de l'inhomogénéité du film. Une série s'est notamment attachée aux densités moléculaires les plus élevées. Les paramètres d'ajustement évoluent bien selon les graphes présentés. La tendance à se déformer selon le graphe **H** ou selon le graphe **I** est bien réelle avec une probabilité plus forte d'observer le cas **I**. Enfin, pour ajuster au mieux ces graphes **H** et **I**, il est préférable de bien conserver le paramètre de chiralité dipolaire électrique χ_{xyz}^{eee} . Il n'est pas impossible qu'à ce stade de la compression, des effets très complexes apparaissent pour lesquels le modèle de l'électron sur une hélice soit insuffisant pour la description.

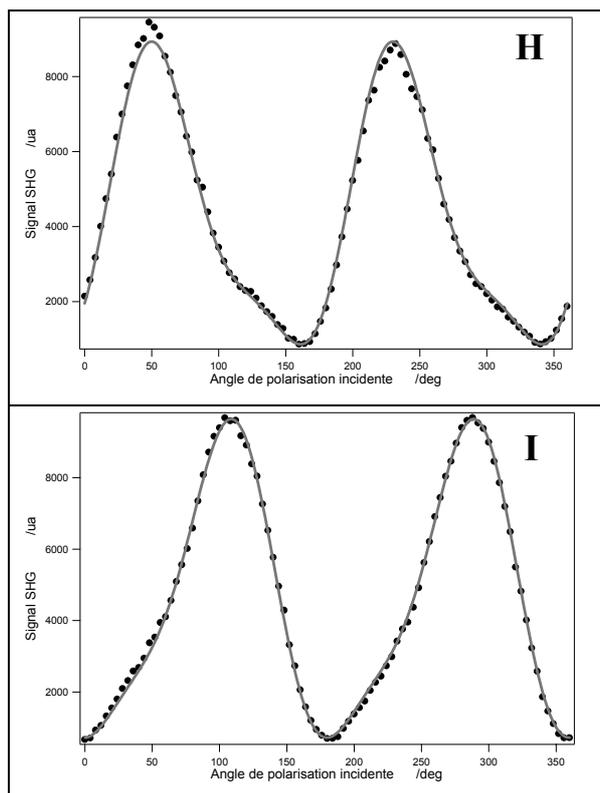


Figure 84 : Intensité SHG polarisée S en fonction de l'angle de polarisation incidente pour une densité moléculaire moyenne de 1.2 et 2 nmoles/cm². Ajustement avec un modèle décrivant une surface chirale isotrope en approximation dipolaire électrique et magnétique

3.3 Rupture du film

Au-delà d'une densité moyenne critique, la densité moléculaire ne peut plus être augmentée sans détruire le film. La densité moyenne critique a été observée autour de 2 nmoles/cm², aux inhomogénéités du film près. L'encombrement moléculaire moyen disponible est alors moins de 0.1 nm² par molécule. Il devient évident que le film ne peut rester sous forme de monocouche et que des plissements et des chevauchements, voire des empilements multicouches, doivent se former. Une isotherme est présentée sur la Figure 85 et confirme ces hypothèses. La pression de surface monte à plus de 50 mN/m et des paliers irréguliers et inhabituels sont présents. Toutefois, le film conserve un caractère liquide fort car aucune chute brutale de la pression de surface n'est observée. Il devient ainsi très difficile d'indiquer plus précisément la densité moyenne critique.

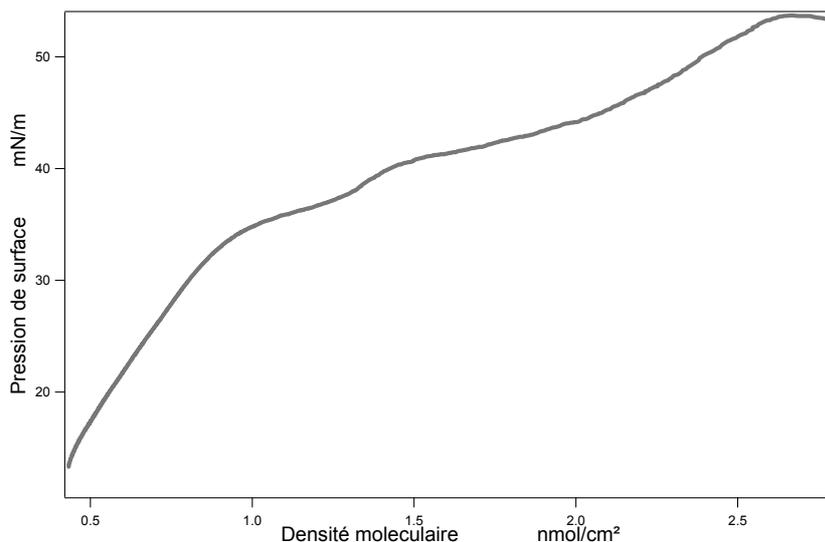


Figure 85 : Isotherme d'un film moléculaire de DiA très dense. Le dépôt initial est de 50 nmoles de DiA sur une surface de 100 cm².

L'intérêt étant d'étudier la rupture de tels films, on se place en incidence normale pour accroître la sensibilité. Des courbes dites de « monochromaticité » sont alors effectuées en faisant varier la longueur d'onde de collection entre 385 à 405 nm, voir Figure 86, alors que la longueur d'onde fondamentale reste fixée à 790 nm.

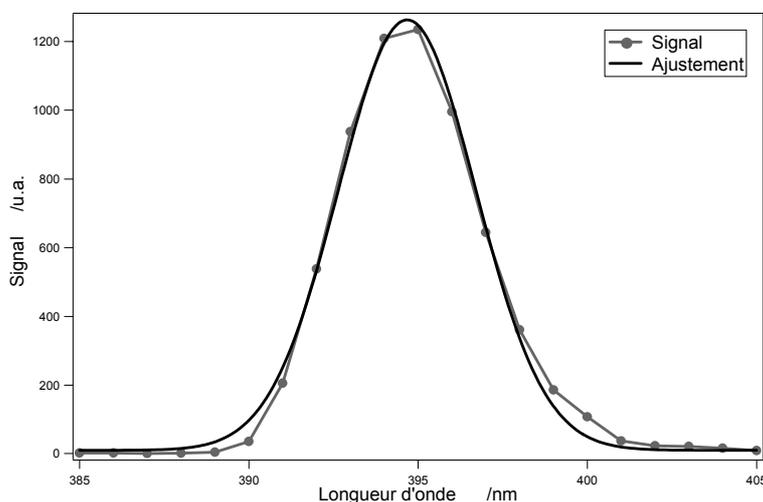


Figure 86 : Monochromaticité de l'intensité SHG pour un film de DiA de densité moyenne 2.2 nmol/cm².

Le signal mesuré peut être simplement ajusté par une fonction gaussienne dont le maximum correspond à la longueur d'onde fondamentale divisée par deux, soit ici 395 nm. La demi-largeur à mi-hauteur de cette courbe est de 2.8 nm en accord avec la durée de l'impulsion de

170 fs correspondant à une largeur de 6 nm environ. L'expérience est alors répétée pour différentes compression et l'intensité maximale de l'ajustement de la monochromaticité est systématiquement reportée sur la Figure 87 en fonction de la densité moléculaire.

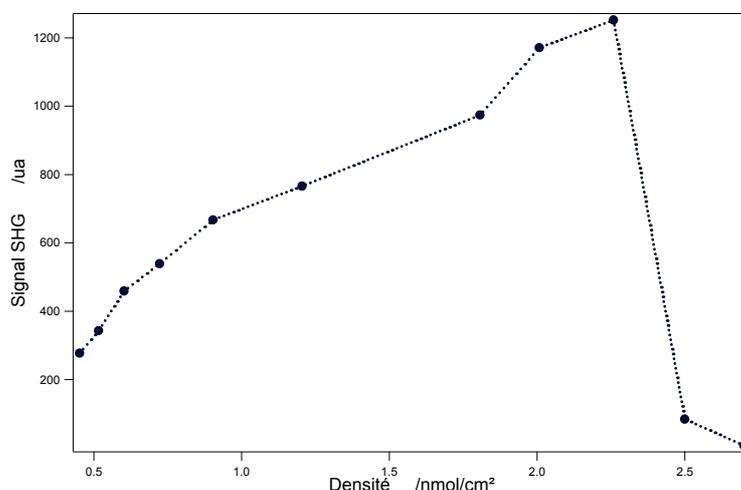


Figure 87: Intensité SHG en fonction de la densité moléculaire moyenne de DiA en incidence normale.

Ces expériences sont très reproductibles. On observe une perte brutale de l'intensité SHG lorsque la densité moyenne dépasse 2.2 nmoles/cm². C'est la valeur de la densité moyenne critique pour laquelle le film se rompt [32, 33]. La perte d'intensité est alors associée à la formation de multicouches centrosymétriques à l'interface en raison du caractère amphiphile du DiA, [34]. Une structure en tri-couche est, par exemple, envisageable dans la mesure où le système constitué des deux couches supérieures conserve un caractère centrosymétrique alors que la troisième couche a perdu sa capacité à générer du signal de second harmonique. Les molécules de cette troisième couche peuvent être fortement inclinées sur la surface (par exemple). Une forte désorganisation dans ces couches est probable. Une partie de la monocouche peut également diffuser en phase liquide sous forme de micelles. L'interface possède par conséquent une réponse SHG beaucoup plus faible.

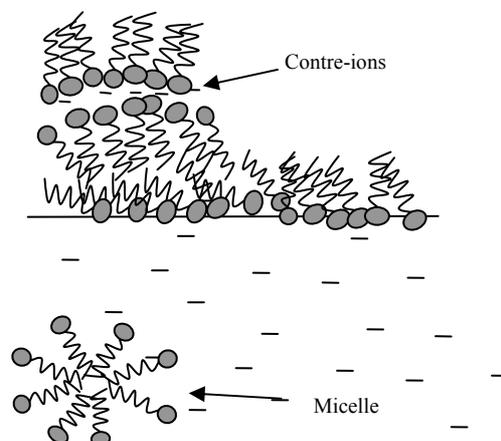


Figure 88: Effondrement de la monocouche de DiA avec formation de multicouches ou de micelles.

Pour observer les éléments des tenseurs dipolaire magnétique et électrique, par exemple l'élément indicatif de chiralité, χ_{yyz}^{em} , il est nécessaire de reprendre l'étude en incidence oblique avec les faisceaux fondamental et harmonique polarisés S. La Figure 89 présente ainsi l'intensité SHG ainsi que la pression de surface en fonction de la densité moyenne moléculaire. La densité moyenne de DiA s'étend de 2 à 12 nmoles/cm².

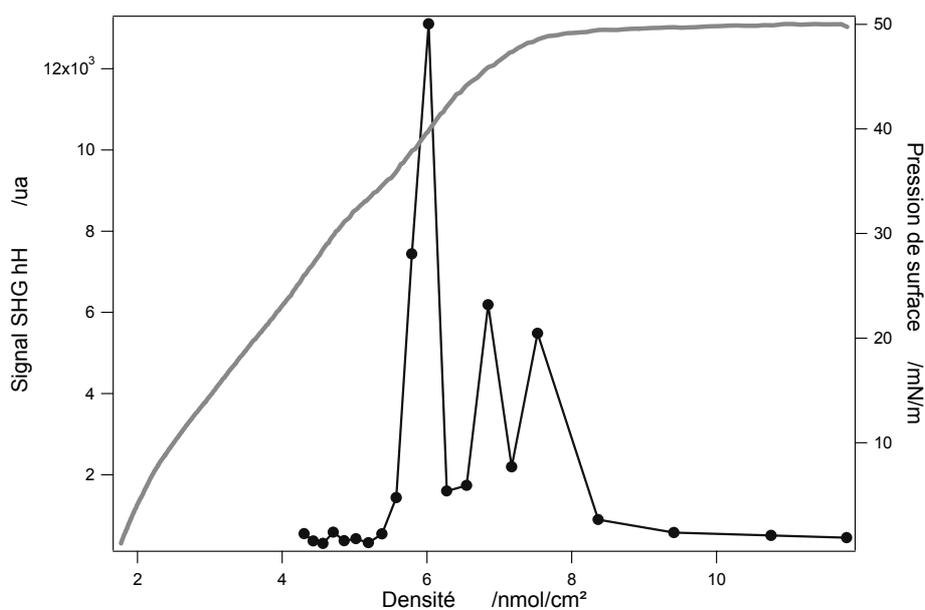


Figure 89 : Isotherme (tracé gris) et intensité SHG (tracé noir) polarisée sS en fonction de la densité moléculaire moyenne.

On observe bien tout d'abord une région de faible chiralité pour les densités faibles. Elle est suivie d'une région marquée par de fortes fluctuations de l'intensité où on peut sonder une chiralité importante. Enfin, une chute brutale de l'intensité SHG polarisée sS est observée, toutefois sans perte complète de la chiralité puisque le signal ne vient pas à zéro, alors que la pression de surface n'évolue plus. Ainsi, pour ce film de DiA qui reste très liquide, la pression de surface ne permet pas d'observer la rupture du film. Par contre, la réponse SHG est très sensible à la rupture et au désordre introduit qui conduit à une forte chute de l'intensité. Ces phénomènes catastrophiques peuvent donc tout à fait être suivis par optique non linéaire.

3.4 Films hybrides molécules-particules

Dans cette dernière partie, nous abordons l'étude de films hybrides ne comportant pas exclusivement des molécules de DiA. Ce film est dit hybride parce qu'il est formé de composés de deux natures différentes, ici des composés organiques et des nano particules métalliques d'or. C.J. Kiely *et coll.* [35] ont montré par exemple que de tels films hybrides qui de plus comportaient des nanoparticules d'or de deux tailles distinctes possédaient des propriétés optiques qui restent encore inexplorées. De notre point de vue, l'intérêt d'insérer des nano particules métalliques d'or dans le film organique de molécules de DiA a été principalement d'observer s'il était possible d'introduire des défauts pouvant rompre l'organisation en agrégats des molécules de DiA et éventuellement de supprimer la chiralité du film. Il a par ailleurs été constaté que la réponse des nano particules seules n'était pas détectable dans les conditions expérimentales présentes ce qui simplifiera la discussion à propos de l'analyse des données.

L'expérience réalisée ici a consisté à former un film de DiA de 50 nmoles pour l'aire initiale de 100 cm^2 , et comme précédemment, à atteindre le palier de rupture du film. La solution de nano particules métalliques d'or hydrophobes issues de la synthèse monophasique avait une concentration de $0.2 \text{ } \mu\text{M}$. En ajout au film de DiA préformé, $10 \text{ } \mu\text{L}$ de cette solution de particules, soient 1.2×10^{12} particules, ont été ajoutées. Une attention particulière a été portée à l'homogénéisation du film lors du dépôt dans le but d'obtenir une organisation en surface du type présenté sur la Figure 90.

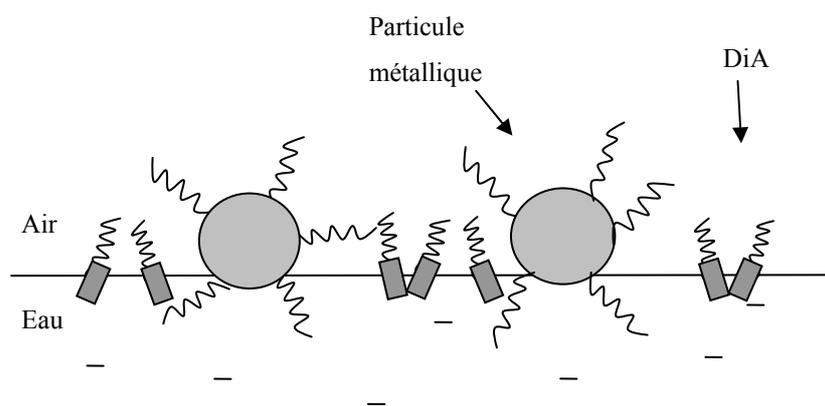


Figure 90 : Représentation schématique d'un film hybride, DiA/nano particules d'or, insoluble à l'interface air/ liquide.

Des assemblages irréguliers et variés sont envisageables lors de cette expérience. Dans ce sens, une analyse plus fine, par exemple à l'aide d'une observation TEM serait souhaitable. Dans le cadre de ces expériences préliminaires, les études TEM par dépôt Langmuir-Blodgett n'ont pas encore été réalisées. Les isothermes permettent cependant une première étude de la surface air-eau en présence de DiA et de nano particules métalliques, voir Figure 91.

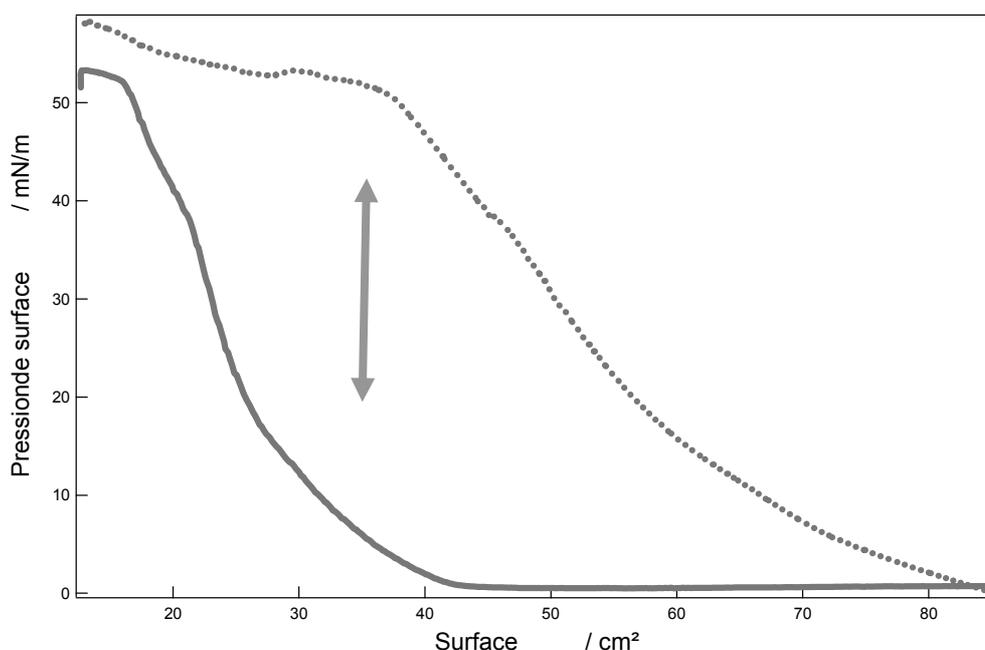


Figure 91 : Isotherme d'un film de DiA seul (trait plein) et d'un film hybride de nano particules d'or et de DiA (trait pointillé). La flèche indique l'aire de la surface pour laquelle les mesures SHG résolues en polarisation ont été effectuées, soit à 35 cm².

L'isotherme en trait plein sur la Figure 91 donne la pression de surface du film de DiA pur. Le tracé pointillé correspond à la pression de surface du film hybride DiA/nano particules métalliques. Le palier de saturation est atteint pour une aire de 40 cm². Cette différence atteste du fait que les deux espèces sont bien présentes dans le film. Le nombre de molécules de DiA est de 3×10^{16} molécules pour 100 cm². L'encombrement correspondant, pour une molécule de DiA plus ou moins couchée est variable suivant l'hypothèse faite sur l'orientation de la molécule sur la surface, cf. 3.1.2. Les nano particules fonctionnalisées par leur surfactant ont un diamètre de 11 nm approximativement. Les 1.2×10^{12} particules occupent donc une surface totale de 1.5 cm². Il ne reste donc qu'une surface de 83.5 nm² disponible pour la molécule organique de DiA. L'encombrement est proche de l'encombrement maximal en accord avec l'isotherme enregistré. Pour une telle densité du film, l'observation d'une réponse chirale en

SHG est attendue. Sur la Figure 92 l'intensité SHG est enregistrée en fonction de la polarisation incidente pour les polarisations S et P en l'absence de particules métalliques.

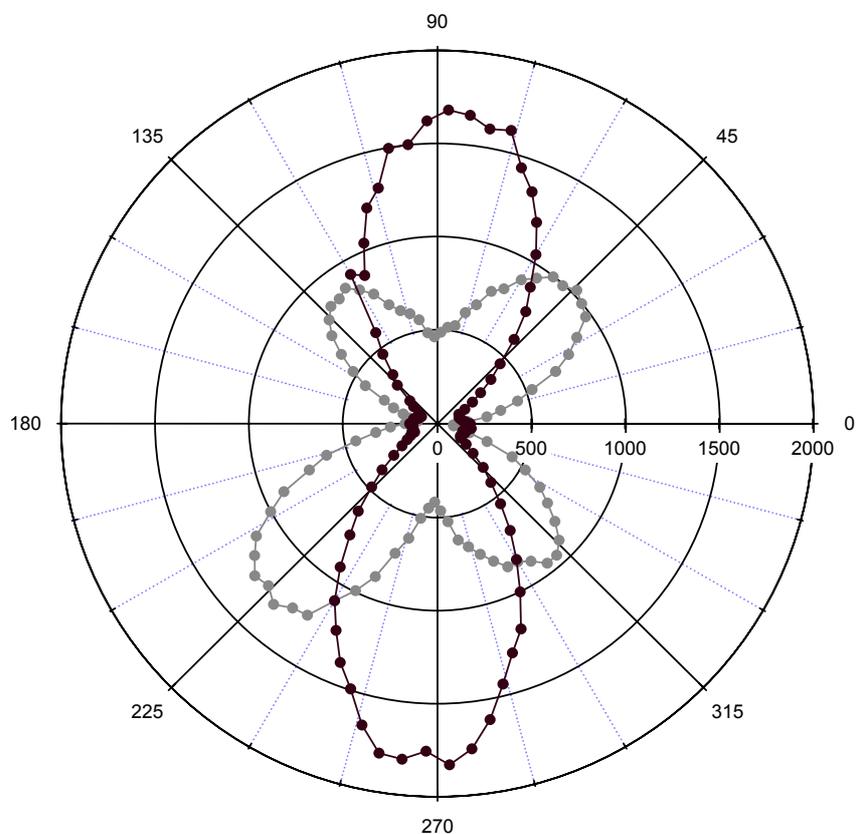


Figure 92 : intensité SHG (noir polarisation P et gris polarisation S) en fonction de la polarisation incidente pour une densité moyenne moléculaire de 0.50 nmoles/cm^2 d'un film pur de DiA.

Pour cette densité moyenne moléculaire de composés de DiA, la chiralité largement étudiée au paragraphe 3.2 est clairement visible à travers les déformations de la courbe polarisée S en particulier qui ne présente pas quatre lobes réguliers. Avec l'ajout des nano particules métalliques dans le film de DiA, la chiralité a disparu, voir Figure 93.

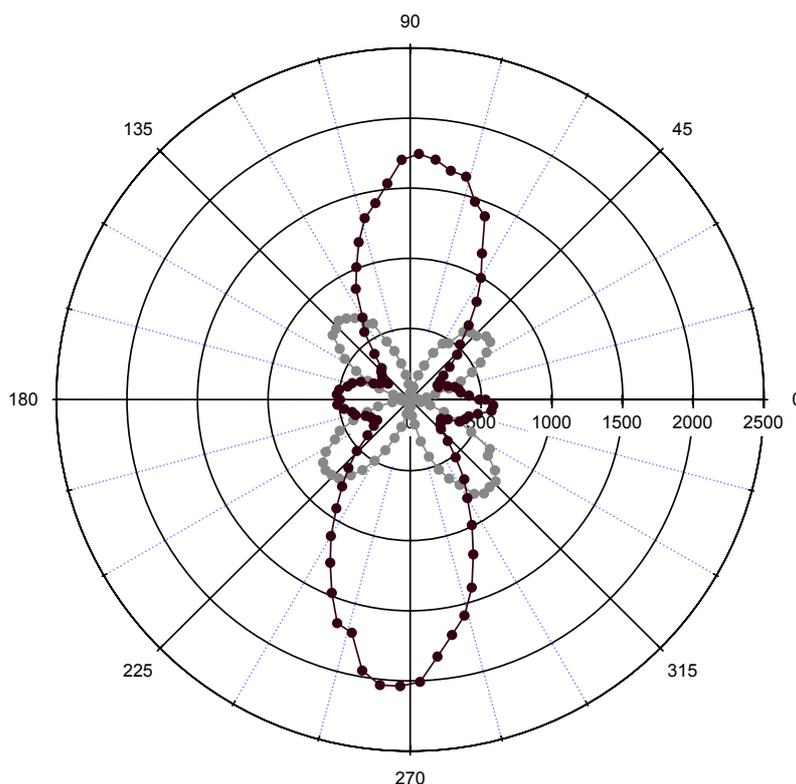


Figure 93 : intensité SHG (noir polarisation P et gris polarisation S) en fonction de la polarisation incidente pour une densité moyenne moléculaire de 0.50 nmoles/cm^2 d'un film hybride.

Une explication que l'on peut avancer pour ce comportement est une modification de l'organisation moléculaire avec l'introduction de défauts supprimant la formation des agrégats ou bien des domaines de chiralité définie. Sous l'action des particules métalliques, les assemblages moléculaires évoluent peut être vers un type d'agrégats différent ne permettant pas l'apparition de la chiralité. De même, les particules pourraient empêcher la formation de domaines chiraux de taille suffisante pour que l'observation expérimentale soit possible.

3.5 Conclusions

Les expériences sur les films de molécules de DiA, supposées initialement être de simples observations préliminaires, ont été fructueuses. La diversité des sujets abordés dans ce chapitre en atteste et permet de mieux comprendre le comportement de ces films organiques aux interfaces liquides. L'aspect le plus important de ces études est la démonstration de l'efficacité des mesures optiques non linéaires SHG sur de tels systèmes. En effet, dans un premier temps, l'étude de la pression de surface permet de caractériser le film et

de nous renseigner sur des paramètres très importants comme, entre autres, les transitions de phases orientationnelles, les seuils d'effondrements, etc.... Cette mesure est invasive et peut perturber les comportements moléculaires lors de la formation de dépôts ou lors de l'agrégation. Le travail en optique non linéaire a permis un approfondissement considérable avec une approche microscopique. De nombreuses informations ont été déduites sur l'orientation des molécules, la formation d'agrégats moléculaires ou les interactions entre molécules. De plus il a permis de mettre en évidence une chiralité induite par compression du film dans un film initialement sans chiralité. L'analyse a pu être poussée relativement loin afin d'obtenir des informations quantitatives sur les systèmes.

3.6 Bibliographie

- [1] Y. R. Shen, *The principle of non linear optics*, John Wiley & sons, 1984
- [2] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, 1992
- [3] A. Leray, D. Rouède, C. Odin, Y. L. Grand, O. Mongin and M. Blanchard-Desce, *Opt. Commun.*, **247**, (2005), 213
- [4] J. L. Oudar and J. Zyss, *Phys. Rev. A*, **26**, (1982), 2016
- [5] S. G. Grubb, M. W. kim, T. Rasing and Y. R. Shen, *Langmuir*, **4**, (1987), 452
- [6] G. J. Simpson, S. G. Westerbuhr and K. L. Rowlen, *Anal. Chem.*, **72**, (2000), 887
- [7] M. Iwamoto, T. Manaka and Z. C. Ou-Yang, *Coll. and Surf.*, **257**, (2005), 155
- [8] B. J. Burke, A. J. Moad, M. A. Polizzi and G. J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 9111
- [9] T. Verbiest, M. Kauranen and A. Persoons, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, (1998), 451
- [10] M. Kauranen, T. Verbiest and A. Persoons, *J. Mod. Opt.*, **45**, (1998), 403
- [11] T. Verbiest, Y. V. Rompaey, M. Kauranen and A. Persoons, *Chem. Phys. Lett.*, **257**, (1996), 285
- [12] H. Mesnil, *Etude théorique et expérimentale des propriétés d'optique non linéaire dans une solution de molécules chirales : dichroïsme circulaire non linéaire*, Paris XI, Orsay, 2001
- [13] J. A. Giordmaine, *Phys. Rev.*, **138**, (1965), 1599
- [14] T. Manaka, H. Fujimaki, H. Ohtake and M. Iwamoto, *Colloids and Surfaces A*, **257**, (2005), 79
- [15] P. Guo and M. Liu, *Coll. and Surf.*, **284**, (2006), 70
- [16] M. K. Durbin, A. Malik, A. G. Richter, R. Ghaskadvi and P. Dutta, *J. Chem. Phys.*, **106**, (1997), 8216
- [17] T. Boulesteix, *Microscopie non lineaire : Chiralité et SHG*, Paris XI, Orsay, 2004
- [18] H. Chen, K. Y. Law and D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 5949
- [19] J. Xu, X. Ji, C. Wang and R. M. Leblanc, *Coll. and surf.*, **284**, (2006), 35
- [20] Z. Xu, W. Lu and P. W. Bohn, *J. Phys. Chem.* . **99**, (1995), 7154
- [21] F. Hache, H. Mesnil and M. C. Schanne-Klein, *J. Chem. Phys.*, **115**, (2001), 6707
- [22] A. M. Pena, T. Boulesteix, T. Dartigalongue and M. C. Schanne-Klein, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 10314
- [23] M. C. Schanne-Klein, H. Mesnil, T. Boulesteix and F. Hache, *Rec. Res. Dev. Chem. Phys.*, **4**, (2003), 487
- [24] J. Maki, M. Kauranen and A. Persoons, *Phys. Rev. B*, **51**, (1995), 1425
- [25] F. Araoka, N. Y. Ha, Y. Kinoshita, B. Park, J. W. Wu and H. Takezoe, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, (2005), 137801
- [26] J. J. Maki and A. Persoons, *J. Chem. Phys.*, **104**, (1996), 9340

- [27] X. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloe, *Mecanique quantique*, Editeurs des sciences et des arts, Orleans, 1973
- [28] N. Bloembergen and P. S. Pershan, *Phys. Rev.*, **128**, (1962), 606
- [29] K. Fujiwara, H. Monjushiro and H. Watarai, *Chem. Phys. Lett.*, **394**, (2004), 349
- [30] T. Manaka, R. tamura and M. Iwamoto, *Coll. and surf.*, **284**, (2006), 409
- [31] J. J. Maki, M. Kauranen, T. Verbiest and A. Persoons, *Phys. Rev. B*, **55**, (1997), 5021
- [32] M. Iwamoto, C.-X. Wu and O.-Y. Zhong-can, *Chem. Phys. Lett.*, **325**, (2000), 545
- [33] C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs and J. R. Heath, *Science*, **277**, (1997), 1978
- [34] A. W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, Wiley & Sons, 1997
- [35] C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell and D. J. Schiffrin, *Nature*, **396**, (1998), 444

Chapitre 4 : Films de particules métalliques

Les films bidimensionnels (*dits 2D*) formés par des nanoparticules métalliques font l'objet de ce chapitre. A la différence des films moléculaires, ces films sont susceptibles d'effectuer la transition d'un état isolant à un état métallique lors de la compression en raison des délocalisations électroniques sur plusieurs particules pour des distances inter-particules faibles [1-6]. Des applications futures dans le domaine de la « nano-optoélectronique » peuvent être envisagées à partir de cette propriété, comme la constitution de miroirs liquides pour l'optique adaptative (cf. Chapitre 1). Les études effectuées ici ont un caractère fondamental visant à comprendre les propriétés électroniques de ces structures par des observations optiques tant dans le domaine linéaire que non linéaire. Les nano particules métalliques ont été synthétisées à partir de métaux nobles : l'or et l'argent. Outre la simplicité de leurs synthèses chimiques, ces particules possèdent une excellente stabilité chimique. Par ailleurs, du point de vue optique, leurs solutions aqueuses présentent une résonance de plasmon de surface dans le domaine spectral visible, autour de 400 nm pour des particules d'argent et 520 nm pour des particules d'or. Dans tous les cas, le régime des effets quantiques de taille ne sera pas abordé et les propriétés de ces particules et de leurs structures pourront être décrites par la constante diélectrique du métal massif.

Nous avons étudié ces films bidimensionnels monocouches à l'interface air/eau. Il est possible de les former par deux procédés. Dans le premier, les films sont dits solubles car ils sont formés à partir de particules solubles dispersées dans la sous-phase aqueuse par adsorption à l'interface. Les particules métalliques étant chargées négativement en raison de la synthèse utilisée, cette adsorption peut être favorisée par un dépôt préalable à l'interface air/liquide d'une monocouche de surfactants chargés positivement. Nous avons utilisé l'ODA (voir chapitre 2), composé chargé positif à l'interface au pH neutre utilisé. La charge portée par l'ODA étant de signe opposé à celle des particules, les interactions électrostatiques favorisent la formation du film à l'interface [7]. Ce processus est réversible si la charge de l'ODA est neutralisée et les nanoparticules se dispersent dans la sous-phase aqueuse. Le second procédé est plus direct et consiste à fonctionnaliser les particules métalliques par greffage à leur surface d'une couche de molécules hydrophobes. Les nanoparticules hydrophobes et non plus hydrophiles comme dans le cas précédent sont ensuite directement

déposées à la surface pour former le film. On parle dans ce cas de films insolubles car les particules, de part leur caractère hydrophobe, ne peuvent pas se retrouver dans la sous-phase aqueuse. Rien n'indique alors *a priori* que ces films solubles et insolubles soient similaires du point de vue de leurs propriétés : stabilité, structure, réponse optique ... [8]. De même, le comportement de ces films de particules doit fortement se distinguer des films moléculaires vus au chapitre précédent.

Ce chapitre débute par des études optiques linéaires sur des films métalliques insolubles d'or et d'argent. Nous présentons essentiellement dans cette première partie des mesures de réflectance sur ces films. Nous présentons ensuite le modèle d'indice effectif qui nous a permis de simuler les résultats obtenus. Dans une deuxième partie, nous nous intéressons aux propriétés optiques non linéaires des films insolubles d'or. Dans la dernière partie de ce chapitre, une étude préliminaire des propriétés de polarisation de l'onde de second harmonique est réalisée sur un film soluble de particules d'argent.

4.1 Optique linéaire des films métalliques

La première partie de ce chapitre porte sur des études en optique linéaire d'un film de particules métalliques à l'interface air/eau. Les films traités dans ce paragraphe sont du type insoluble.

4.1.1 Réflectance de l'interface pure air/eau

Dans toutes les mesures effectuées en réflectance, il est essentiel de diviser l'intensité mesurée en réflexion par un signal de référence. Ce signal est nécessaire pour supprimer la réponse spectrale de la détection et l'intensité spectrale de la source de lumière et ne faire apparaître que les changements dus à la présence des particules. C'est pourquoi nous avons tout d'abord étudié la réponse de la surface air/eau libre car c'est ce système qui a été choisi comme référence.

Le but de cette expérience est donc d'obtenir *in situ* la réflectance de la surface libre dans le domaine UV-visible, c'est-à-dire de 400 à 800 nm. La sous-phase n'absorbe donc pas dans cette région spectrale et n'interfère pas avec l'analyse spectrale de la monocouche

étudiée. En effet, la réflectance théorique d'une interface air/eau peut être calculée à partir des coefficients de Fresnel. En incidence normale, on a:

$$R = \left| \frac{n_{eau} - n_{air}}{n_{eau} + n_{air}} \right|^2 \quad 4-1$$

Où l'indice optique de l'air est pris égal à 1 et l'indice de l'eau n_{eau} est tabulé [9]. La variation de la valeur de la réflectance dans le domaine UV-visible est par conséquent relativement faible, de l'ordre de 6 %, comme on le voit sur la Figure 94. On notera en particulier l'échelle de la réflectance.

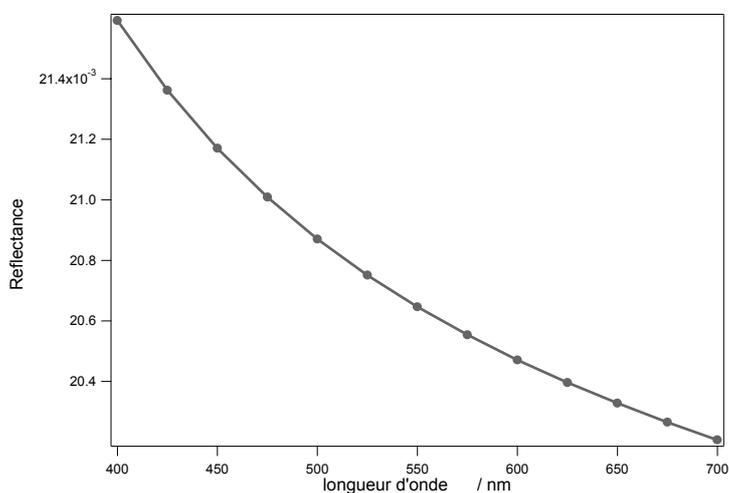


Figure 94: Réflectance calculée à partir des coefficients de Fresnel d'une interface air/eau.

Dans ces conditions, elle sera prise égale à une valeur moyenne constante de $R = 0.0207$ sur le domaine spectral 400 - 700 nm en prenant l'indice de réfraction moyen de l'eau pure à 550 nm dont la valeur est $n_{eau} = 1.33560$ [9]. La partie imaginaire de cet indice, responsable de l'absorption, est donc totalement négligée. L'eau pure constituant donc la référence pour toutes les expériences présentées dans cette partie, il est essentiel, avant toutes choses, d'enregistrer un spectre de réflexion d'une source lumineuse blanche.

La source de lumière que nous avons utilisée est une lampe Halogène-Deutérium permettant une couverture spectrale large dans le domaine UV et visible. Pour amener la lumière jusqu'à la surface de l'eau dans la cuve de Langmuir, la lumière est injectée dans une fibre multimode puis passe à travers un cube séparateur 50/50 pour illuminer la surface en

incidence normale. La cuve de Langmuir est remplie d'eau ultra pure, thermostatée à 15 °C et le pH est neutre. La surface est parfaitement nettoyée. L'intensité en réflexion est renvoyée par le même trajet, puis réfléchi par le cube séparateur. Elle est enfin fibrée vers un spectromètre compact dont le détecteur est une barrette de photodiodes (voir Chapitre 2 pour plus détails). Un spectre de la lampe blanche en réflexion sur l'eau pure a été enregistré dans ces conditions et servira de référence par la suite, voir Figure 95.

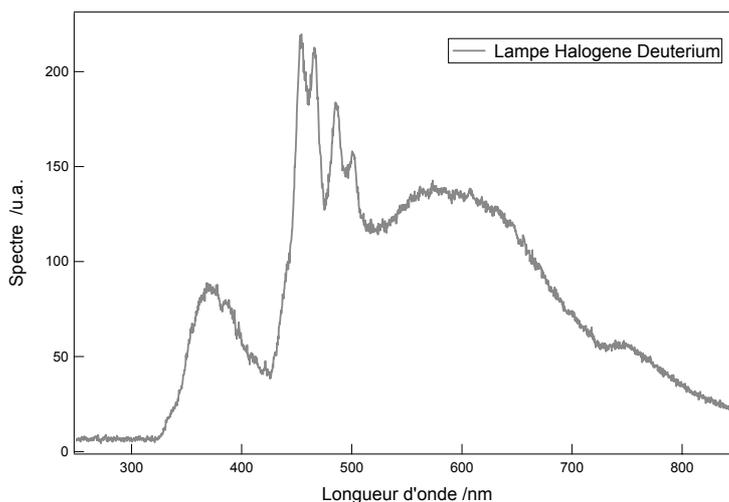


Figure 95 : Spectre de la lampe blanche Halogène-Deutérium en réflexion sur une surface d'eau pure.

On peut constater que le spectre est moins intense dans la région spectrale 320-420 nm (partie Deutérium) et est coupé en dessous de 320 nm. Ce spectre résulte d'une part de l'intensité de l'ampoule de deutérium moins forte que l'intensité délivrée par l'ampoule halogène et d'autre part par la faible transmission du cube séparateur et de l'objectif de microscope en dessous de 400 nm. Cependant, ce problème ne sera pas critique pour les expériences car la zone spectrale d'intérêt se situe dans la gamme 350-800 nm. Cette faible intensité sur les bords du spectre a toutefois engendré un bruit plus important sur les bords des spectres de réflectance comme nous le verrons par la suite.

La réflectance d'un film de nanoparticules métalliques déposé à la surface air/eau est obtenu alors par enregistrement du spectre de réflexion de la lampe sur ce film. Le spectre ainsi obtenu est ensuite divisé par le spectre de référence obtenu pour l'interface air/eau pure, voir Figure 95. Cette mesure est très semblable à toute mesure opérée en transmission lors de la prise d'un spectre d'absorption à la différence qu'ici, la mesure est prise en réflexion. La réflectance du film est alors la suivante :

$$R_{film} = R_{ref} \frac{I_{film}}{I_{ref}} \quad 4-2$$

avec $R_{ref} = 0.0207$.

4.1.2 Réflectance d'un film insoluble d'argent

Les expériences de réflectance des films insolubles de nano particules métalliques d'argent ont ensuite été effectuées. Le principe repose sur la formation d'un film très dilué, c'est-à-dire d'une densité moyenne surfacique de particules faible pour les barrières de la cuve de Langmuir totalement ouvertes. Pour former un film compact avec des nanoparticules de 7 nm de diamètre, sur une surface de 15 cm², une quantité de 3.9x10¹³ particules est nécessaire. La densité de ce film compact est dans ce cas égale à 2.6x10¹⁶ particules/m². Les particules utilisées sont issues d'une synthèse bi-phasique eau/chloroforme incorporant une fonctionnalisation avec des molécules d'octadecanethiol (voir chapitre 2). On dépose ainsi à l'interface air/eau un volume de 25 µL d'une solution Ag@C₁₈. Cette quantité a été déterminée expérimentalement de manière à obtenir une pression de surface variant de 0 mN/m pour une aire de 100 cm² à 35 mN/m pour l'aire minimale de 15 cm². La concentration exacte de la solution était initialement déterminée au cours de la dernière étape de la synthèse. A l'issue de cette dernière étape de filtration, le filtrat sous forme de poudre de nano particules est récupéré. Cette poudre est pesée puis redispersée dans du chloroforme. La mesure de la masse du filtrat a permis de déterminer une concentration de 7x10¹⁸ particules/litre. Le nombre de particules déposées devrait alors être de 1.8x10¹⁴ particules. Cette valeur est en fait erronée car elle conduit à une densité maximale de 1.2x10¹⁷ particules/m², pour les barrières fermées soit près de 10 fois la valeur maximale possible obtenue en calculant l'encombrement des particules pour un film compact.

Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer ce paradoxe. La première hypothèse est que le filtrat obtenu à l'issue de la synthèse ne contient pas forcément que des particules. Il peut en effet contenir des restes de thiols libres et surtout une quantité de solvant difficile à évaluée. Ce solvant est abondamment utilisé pour le lavage du filtrat avant le séchage afin de retirer au mieux les surfactants thiolés. La deuxième hypothèse est une

mauvaise dispersion du filtrat dans le chloroforme avec une tendance à la sédimentation. Même si la redispersion est aisée, il semble que la solution ne soit pas homogène. La quantité idéale de solvant serait trop importante pour obtenir une solution non sédimentée. Cette dernière hypothèse est la plus probable. Pour vérifier cette hypothèse, une mesure d'absorption UV-visible a été réalisée à partir d'un échantillon pris dans la partie supérieure de la solution, selon le même procédé que celui utilisé pour la prise de l'échantillon dispersé à la surface liquide. Le spectre d'absorption UV-visible de cet échantillon après dilution par un facteur 100 est donné sur la Figure 96. Ce spectre présente une forte résonance à 400 nm attribuée à la résonance de plasmon de surface de ces particules, voir Figure 96.

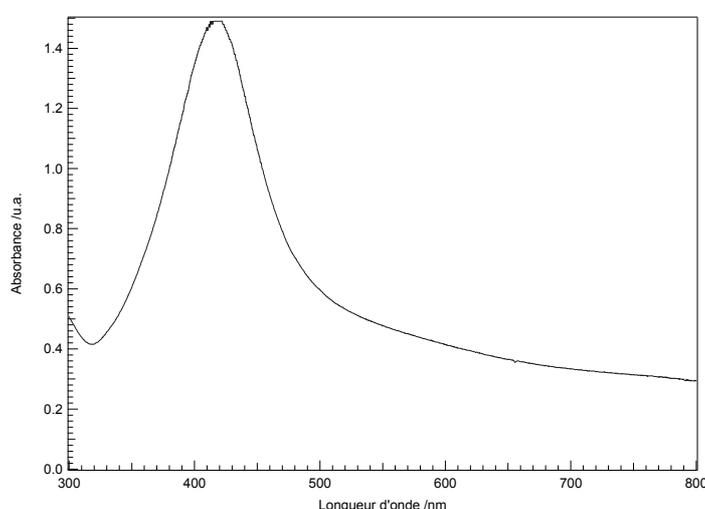


Figure 96 : Spectre d'absorption UV-visible de la solution de nanoparticules d'argent fonctionnalisées avec de l'octadecanethiol diluée 100 fois.

Au maximum de cette résonance, l'absorbance est égale à 1.44. A partir de cette valeur, le diamètre moyen des particules de 7 nm étant déterminé par microscopie électronique à transmission, la concentration de la solution peut être obtenue. Pour cela, il est nécessaire de connaître la section efficace σ d'une nanoparticule d'argent d'un diamètre de 7 nm. Nous avons utilisé les travaux du groupe de F. Vallée *et coll.* [10] indiquant que la section efficace d'une nanoparticule d'argent de 30 nm est de $1 \times 10^4 \text{ nm}^2$ soit $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2$. La section efficace d'absorption variant avec le volume de la particule, nous avons estimé la section efficace d'une particule de 7 nm de diamètre à $1.3 \times 10^{-16} \text{ m}^2$. L'absorbance A obtenue par spectroscopie d'absorption UV-visible est donnée par $A = N\sigma d$, où d est la longueur du chemin optique de la cellule. Dans notre mesure, $d = 1 \text{ cm}$. On obtient alors une densité de 1.1×10^{15} particules /L pour l'échantillon 100 fois dilué et 1.1×10^{17} particules/L pour la

solution mère du filtrat redispersée. Le dépôt ayant pour volume 25 μL , nous pouvons considérer que c'est en fait seulement 2.75×10^{12} particules qui ont été déposées soit une densité surfacique moyenne de 2.75×10^{14} particules/ m^2 pour les barrières ouvertes à 100 cm^2 et 1.4×10^{15} particules/ m^2 pour les barrières fermées à 20 cm^2 . Cette dernière valeur est alors en accord avec la valeur maximale de 2.6×10^{16} particules/ m^2 accessible pour un film totalement compact. En effet, les films formés ont une morphologie structurée en grands domaines denses séparés par des régions peu denses. Il en résulte une structure qui ne peut atteindre le taux de remplissage maximal et la densité moyenne surfacique ne peut excéder sa valeur maximale.

L'expérience de spectroscopie d'absorption UV-visible est donc bien nécessaire pour déterminer le nombre de particules réellement déposées à la surface liquide, la solution initiale ayant bien tendance à sédimenter en raison d'une concentration trop importante. Par ailleurs, il est important de noter que des mesures plus fines et plus systématiques sont nécessaires pour réduire l'incertitude sur ce nombre de particules déposées. En effet, nous avons par exemple utilisé une valeur de section efficace dont l'application aux particules fonctionnalisées à notre disposition pourrait être discutée. Enfin, nous avons admis que la section efficace d'extinction pouvait être assimilée à celle d'absorption dans le domaine de taille considéré. Toutes ces approximations conduisent à une incertitude importante sur la densité moyenne surfacique. Elle ne remet cependant pas en cause les mesures et les conclusions effectuées dans ce travail. Ainsi, dans la suite des expériences, nous utiliserons donc la concentration déterminée par la spectroscopie UV-visible.

Après le dépôt des particules d'argent, l'isotherme de la pression de surface en fonction de l'aire de la surface a été enregistrée. Cette isotherme est présentée sur la figure suivante, Figure 97.

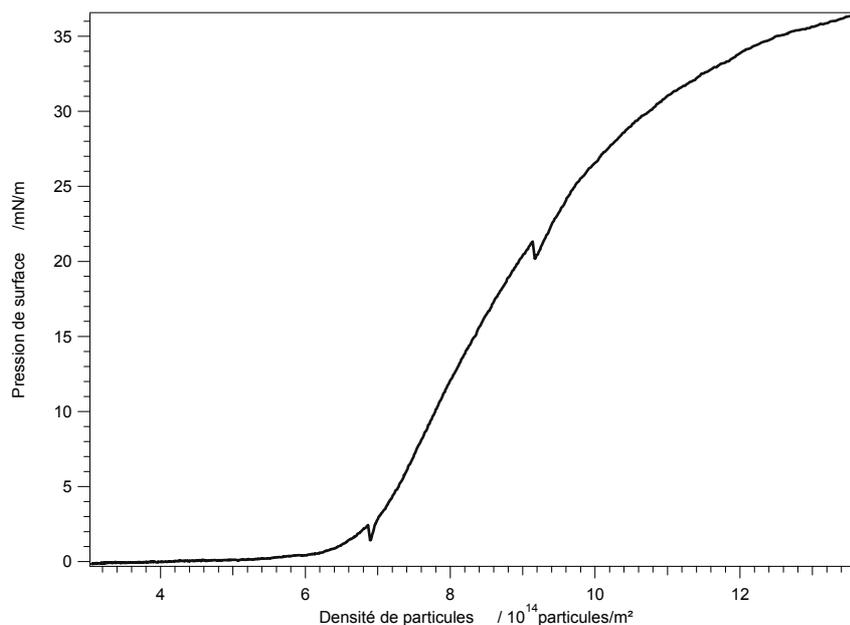


Figure 97 : Isotherme de la pression de surface en fonction de la densité moyenne surfacique d'un film de nanoparticules d'argent fonctionnalisées avec de l'octadecanethiol. Le dépôt initial est de 2.75×10^{12} particules.

Cette mesure est simultanée aux mesures de réflectance réalisées alors que les barrières sont stoppées. Ceci explique les petites discontinuités observées. Sur cette Figure 97, la pression de surface est donnée en fonction de la densité moyenne surfacique qui varie de 2.75×10^{14} particules/m² à 1.4×10^{15} particules/m². L'isotherme atteint la pression de 35 mN/m. Cette valeur indique bien qu'un film se forme. Cette pression de 35 mN/m n'est pas maximale car le palier d'effondrement n'est pas atteint. Des mesures ont montré que la valeur d'effondrement de la pression de surface est proche de 45 mN/m. Ces mesures assurent que la densité moyenne surfacique est cependant adaptée aux études optiques de la formation d'une monocouche.

Les spectres de réflexion ont été enregistrés en incidence normale sur la surface en variant la densité de nanoparticules par compression régulières des barrières. A chaque arrêt des barrières, plusieurs spectres ont été enregistrés car le signal est très fluctuant, particularités récurrentes pour ces systèmes liquides. Statistiques et moyennes sont donc nécessaires. Par exemple, un spectre de réflectance caractéristique obtenu pour une surface d'aire 40 cm², donc pour une compression moyenne du film correspondant à une densité de 6.9×10^{14} particules/m² est présenté sur la Figure 98 suivante.

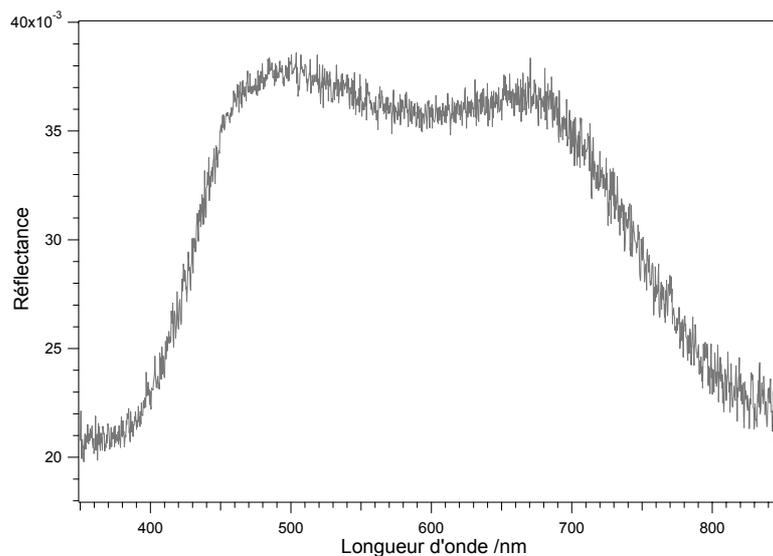


Figure 98: Spectre de réflectance d'un film de nanoparticules d'argent fonctionnalisées par l'octadécane-thiol obtenu pour une aire de 40 cm^2 soit une densité moyenne surfacique de 6.9×10^{14} particules/ m^2 .

On peut constater sur cette figure que la réflectance de ce film s'écarte très notablement de la réflectance d'une interface air/eau dont la valeur de référence est $R_{ref} = 0.0207$. Deux bandes spectrales très larges sont bien visibles sur ce spectre : une première bande autour de 470 nm et une deuxième bande à peine moins intense autour de 660 nm. La première bande à 470 nm correspond très clairement à la résonance de plasmon de surface des particules sphériques d'argent. Cette résonance est par contre fortement déplacée par rapport à la résonance observée dans le spectre d'absorption UV-Vis présenté sur la Figure 96. Ce déplacement de la résonance est dû à l'environnement des particules, celles-ci n'étant plus dispersées dans leur solvant, le chloroforme, mais étant dispersées à l'interface air/eau. La deuxième bande à 660 nm peut être attribuée à une seconde résonance apparaissant en raison des interactions entre particules à la surface. Il est à ce stade difficile de distinguer le cas de la formation de structures assez denses en volume avant dispersion du cas d'une agrégation ayant lieu à la surface. Dans tous les cas, les mesures montrent une structure suffisamment compacte pour que les interactions puissent avoir lieu entre les particules. La réponse optique en réflexion de ce film a été simulée par un modèle de milieu effectif et est décrite au paragraphe 4.1.4. On peut constater cependant l'aspect très bruité de ces spectres de réflectance malgré la procédure de moyennage des spectres. Deux raisons principales conduisent à ces spectres. La première est bien entendu la réalisation d'une expérience et d'une mesure sur une interface air/liquide très sensible aux multiples vibrations. La seconde vient du mode de normalisation, la

réflectance étant obtenue par division de deux spectres, le spectre de référence et le spectre mesuré. On peut en effet constater que les fluctuations du signal sont plus importantes sur les bords du spectre, dans les régions spectrales où l'intensité lumineuse atteignant le détecteur est faible.

4.1.2.1 Réflectance en fonction de la compression

L'évolution des spectres de réflectance en fonction de la compression fait l'objet de ce paragraphe. Nous nous attachons à étudier l'évolution des spectres en fonction de la densité moyenne surfacique du point de vue des observables suivantes: la valeur absolue de la réflectance, l'augmentation relative de la réflectance à 470 et 660 nm, les fluctuations de la réflectance ... Une attention particulière a été portée à la mesure de la réflectance à très haute densité dans la région où la nature du film est susceptible de fortement varier entre un état isolant et un état métallique.

Sur la Figure 99 sont reportés trois spectres de réflectance de la monocouche de particules d'argent lorsque les barrières sont très ouvertes c'est-à-dire pour une surface de 90 cm². Ces spectres nous informent sur l'importance des fluctuations.

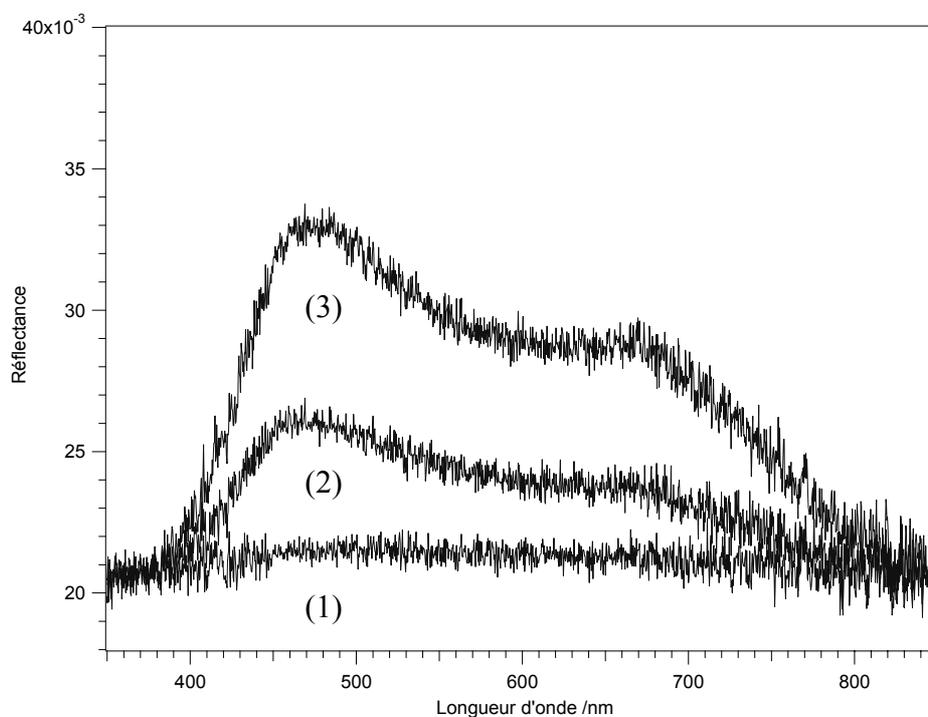


Figure 99 : Réflectance d'un film de nanoparticules d'argent. L'aire de la surface est fixée à 90 cm² soit une densité moyenne surfacique de 3.0×10^{14} particules/m². Le signal fluctue de manière importante des positions (1) à (3).

Le spectre passe de l'état (1) à l'état (3) en quelques dixièmes secondes, la résolution temporelle étant de l'ordre de la milliseconde en diminuant fortement la procédure de moyennage. Ces fluctuations sont associées à la structure en domaines du film, ces domaines étant mobile à la surface de la cuve. Ces domaines peuvent en effet diffuser mais aussi se déplacer sous l'effet du transport par convection. Le chapitre suivant apportera des indications claires sur l'existence de ces mécanismes. Ces domaines, déjà évoqués dans le chapitre précédent pour des films moléculaires, existent donc également pour des films de nanoparticules. La mobilité de ces domaines est fortement réduite à fortes compressions. La mobilité la plus importante est, sans surprise, observée lorsque les barrières sont très ouvertes. Par contre lorsque la surface disponible diminue, les domaines se rapprochant les uns des autres jusqu'au blocage complet, les fluctuations diminuent. A la limite, lorsque toutes ces structures sont immobiles, la réflectance est stable, limitée par d'autres régimes comme le bruit de photons. La Figure 100 présente six spectres pour des aires de surface de 80, 70 et 40 cm² c'est-à-dire deux spectres pour chaque aire.

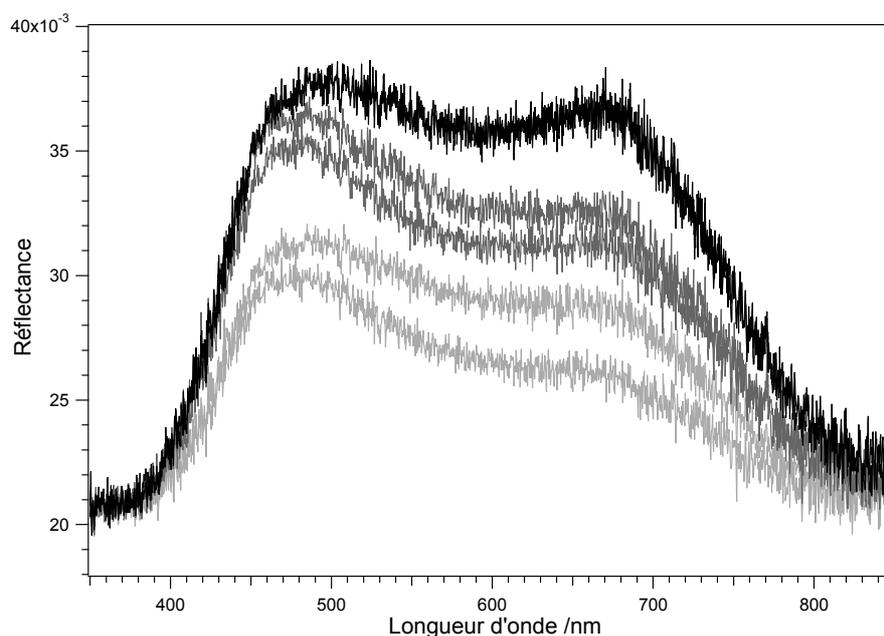


Figure 100: Réflectance d'un film de nanoparticules d'argent pour trois aires de la surface : 80 cm² en gris clair, 70 cm² en gris foncé et 40 cm² en noir. La réflectance augmente globalement alors que les fluctuations diminuent de façon notable avec l'augmentation de la densité moyenne surfacique.

La diminution des fluctuations en fonction de la compression est bien visible. La disparition est totale lorsque la compression est maximale à la résolution de l'expérience. Ce

régime est obtenu dès l'aire de 40 cm². Ainsi, nous constatons que les fluctuations de la réflectance sont très importantes à faible compression et deviennent négligeables pour les films denses. Une étude plus détaillée de ces fluctuations d'intensité, avec les outils adéquats en régime dynamique, est menée plus en détail en Chapitre 5 pour quantifier précisément ces phénomènes.

Sur la Figure 100, on observe par ailleurs que la réflectivité augmente globalement avec la compression. Afin de quantifier cette augmentation de la réflectance en fonction de la densité, nous avons représenté sur la Figure 101 le maximum de chaque spectre de réflectance en fonction de la densité de particules.

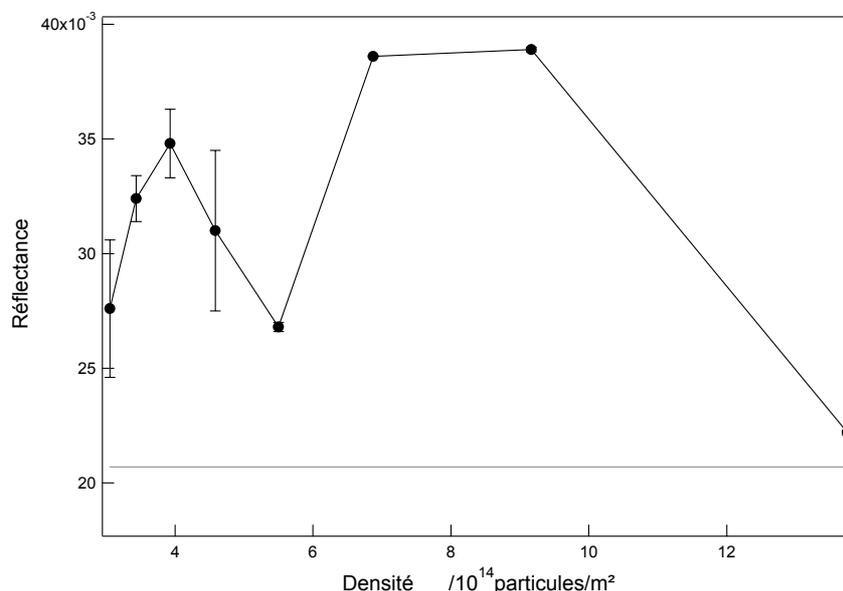


Figure 101: Maxima des spectres de réflectance en fonction de la densité de particules. Le tracé horizontal représente la réflectance de l'eau pure supposée constante dans ce domaine.

Deux remarques peuvent être faites à partir de ce graphe. La première observation confirme que les fluctuations du signal de réflectance sont très fortes aux faibles densités. Les points reportés sur le graphe de la Figure 101 possèdent une barre d'erreur, correspondant à l'écart-type obtenu à partir de plusieurs mesures sur différents spectres, importante aux plus faibles densités surfaciques moyennes. Ainsi, la diminution de la réflectance autour de 6×10^{14} particules/m² est attribuée aux fortes fluctuations observées aux faibles densités plutôt qu'à un phénomène réel. Enfin, la réflectance augmente globalement avec la densité surfacique moyenne, notamment à partir d'une densité égale à 6×10^{14} particules/m², au-delà de la zone

où les fluctuations sont fortes. Au-delà, la réflectance du film chute très fortement pour atteindre la valeur de la réflectance de l'interface air/eau pure. Cette chute est discutée un peu plus loin.

L'évolution des spectres n'est pas uniforme non plus dans tout le domaine spectral. En effet, dans la région 660 - 700 nm, le spectre se déforme fortement avec un épaulement aux plus basses compressions se transformant progressivement en un second pic de résonance, voir Figure 102. Afin de pouvoir mieux observer l'émergence de ce pic, les réflectances ont été préalablement normalisées par rapport à la réflectance maximum du spectre afin de pouvoir comparer les déformations indépendamment de l'amplitude.

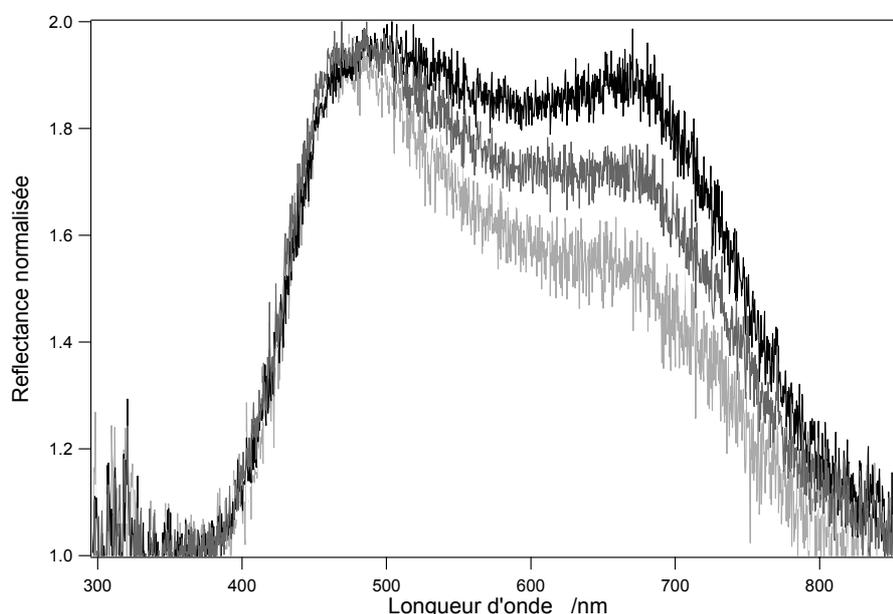


Figure 102 : Réflectance normalisée d'un film de nanoparticule d'argent en fonction de la longueur d'onde pour trois compressions de la surface : 80 cm² en gris clair, 70 cm² en gris foncé et en noir 40 cm². Les spectres sont normalisés pour mieux observer l'émergence de la bande à 660-700 nm.

Cette augmentation de l'amplitude des spectres de réflectance dans la région spectrale 660 - 700 nm avec la densité moyenne surfacique est bien mise en évidence sur la Figure 103 où la réflectance normalisée à la longueur d'onde de 660 nm a été enregistrée en fonction de la densité moyenne surfacique. L'augmentation est forte au-delà de la valeur de 6×10^{14} particules/m² pour la densité moyenne surfacique.

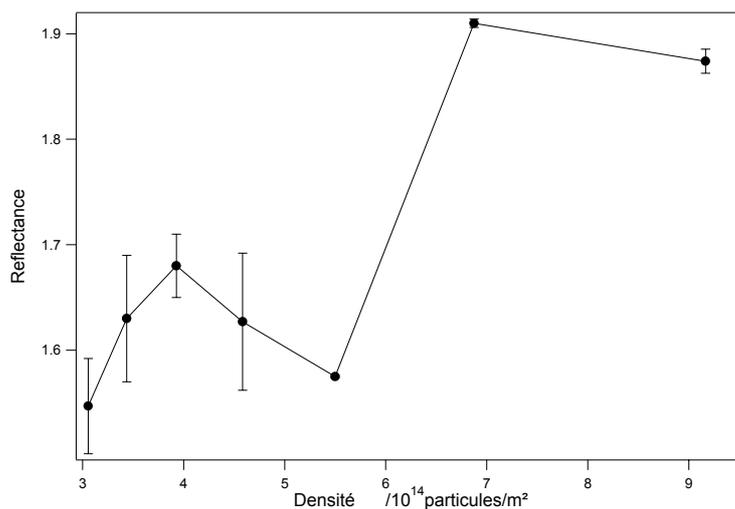


Figure 103 : Evolution de la réflectance à 660 nm en fonction de la densité moyenne surfacique de nanoparticules d'argent.

Simultanément à l'apparition de la résonance à 660 – 700 nm vue ci-dessus, il est intéressant de noter également un décalage progressif en longueur d'onde de la résonance principale de plasmon de 480 nm à 510 nm environ, voir Figure 104. Comme précédemment, la transition se situe vers la densité surfacique moyenne de 6×10^{14} particules/m². La position est fluctuante autour de la position moyenne constante de 480 nm pour les densités inférieures à 6×10^{14} particules/m². La position de la résonance principale de plasmon évolue ensuite, pour des densités supérieures à 6×10^{14} particules/m² vers des valeurs réellement supérieures à 480 nm avec des fluctuations notablement plus faibles.

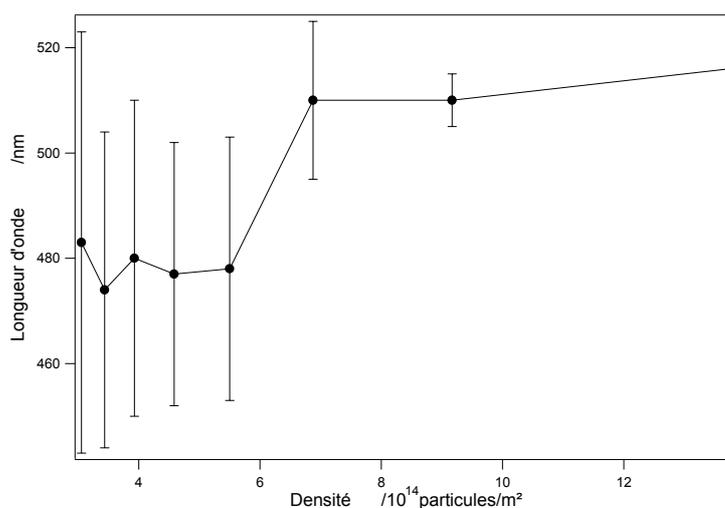


Figure 104 : Décalage en longueur d'onde du maximum de réflectance en fonction de la densité moyenne surfacique.

On constate donc l'existence d'une densité moyenne surfacique critique de 6×10^{14} particules/m², en deçà de laquelle la réflectance est globalement constante mais fluctue fortement. Au-delà, les fluctuations diminuent fortement et le spectre se déforme avec l'apparition d'une résonance autour de 660 – 700 nm. Cette résonance fait l'objet d'une discussion ultérieure détaillée et est modélisée au paragraphe 4.1.4. De même, la résonance initiale à 480 nm est stable en position moyenne en dessous de cette densité mais se décale progressivement vers le rouge au-dessus. Cette densité surfacique critique correspond à une aire par particule d'environ 1700 nm². En admettant un pavage carré de disques, cela correspond à une aire de diamètre 41 nm à comparer au diamètre de 7 nm des particules, hors fonctionnalisation. Cette densité moyenne est donc faible, elle correspond grossièrement à une fraction surfacique de 3% environ, mais l'inhomogénéité du film pourrait être responsable de cette observation. Tant que les domaines de fortes densités ne sont pas comprimés, les effets d'interaction restent faibles et les fluctuations fortes en raison de la forte mobilité à la surface liquides de ces domaines. Il est intéressant de noter cependant que même pour une aire de 80 cm², voir Figure 102, le spectre exhibe clairement la résonance à grande longueur d'onde autour de 660 – 700 nm qui est attribuée aux interactions entre particules. Le déplacement de la résonance principale à 480 nm rend alors compte de la densification du milieu environnant chaque particule lors de la compression. Il est en effet connu qu'une augmentation de la constante diélectrique du milieu environnant participe à un décalage vers le rouge de la résonance de plasmon de surface.

4.1.2.2 Chute du signal de réflectance à haute densité

Un dernier point important à aborder est la chute de la réflectance lorsque la densité surfacique moyenne augmente encore, au delà de 10^{15} particules/m². La Figure 105 représente la réflectance pour deux compressions différentes obtenues pour les aires de 30 cm² et 20 cm² dans la cuve de Langmuir. A ces densités, la réflectance est alors très stable et les mesures très reproductibles. La chute brutale de la réflectance est nette. La réflectance moyenne à ce degré de compression obtenu pour une aire de 20 cm² est similaire à la réflectance mesurée sur la surface d'eau pure. Dans certains domaines du spectre, la réflectance est même inférieure à celle de la surface d'eau pure. La surface est alors moins réfléchissante que l'eau pure alors que le film est plus compact !

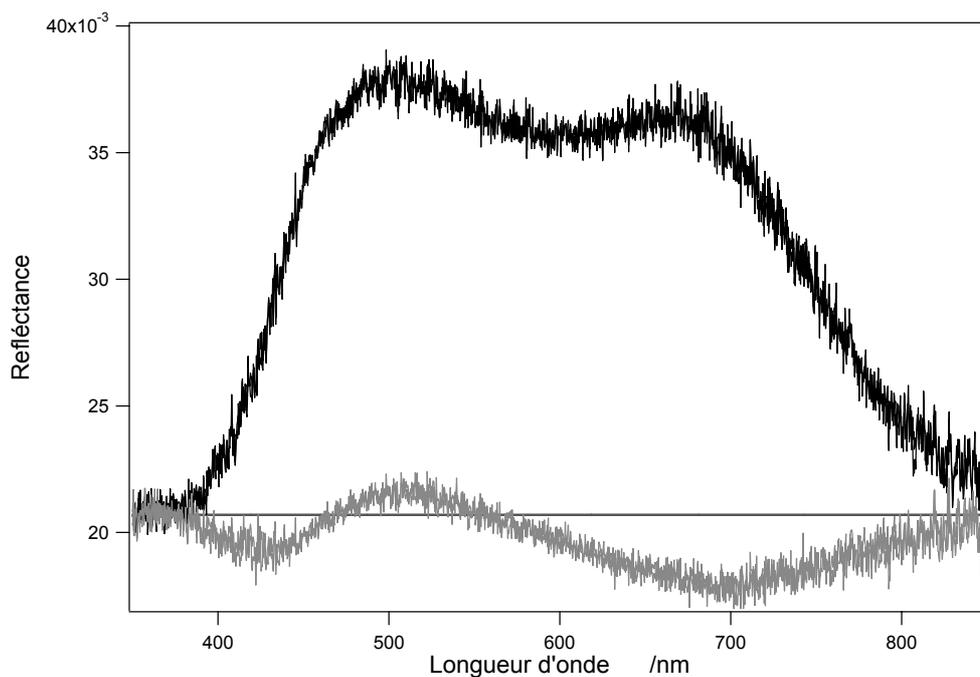


Figure 105 : Réflectance en fonction de la longueur d'onde pour des compressions correspondant aux aires de 30 cm² en noir et 20 cm² en gris. Droite horizontale : réflectance de l'interface air/eau pure.

Deux hypothèses peuvent être explorées à ce stade. La première considère que le film est fortement absorbant. Cette hypothèse n'est pas cependant compatible avec les observations. Compte tenu de la valeur de la partie imaginaire de la constante diélectrique de l'argent, le film devrait avoir une épaisseur bien trop importante, très supérieure au diamètre d'une particule qui est de 7 nm. La seconde hypothèse envisagée est que la monocouche peut devenir très rugueuse à l'échelle du nanomètre ou de la dizaine de nanomètre avec ces grands domaines en compression. Dans ce cas, la diffusion pourrait participer à la perte de l'intensité réfléchie. Un modèle tenant compte de ce dernier aspect n'a pu être développé dans le cadre de ce travail.

4.1.2.3 Conclusions

La réalisation principale de cette partie est la mesure de la réflectance d'un film de nano particules métalliques insolubles supporté à l'interface air/eau au cours de la compression. Cette méthode permet entre autre de déterminer exactement la densité moyenne surfacique, paramètre physique important du film. La modification progressive des propriétés optiques du film avec la compression est alors manifeste. L'inhomogénéité du film et sa

morphologie en grandes structures mésoscopiques de particules agrégées et mobiles sont tout aussi manifestes. Nous avons observé par ailleurs la densification de ce film par compression et observé le décalage de la résonance de plasmon de surface initiale, l'apparition d'une nouvelle résonance dans le domaine 660 – 700 nm et deux régimes de fluctuations : fluctuations fortes en dessous de la densité moyenne surfacique de 6×10^{14} particules/cm et fluctuations faibles au dessus.

Avant de réaliser la modélisation de ces films de nanoparticules, des films insolubles similaires de nanoparticules d'or ont été formés puis étudiés à cette même interface air/eau.

4.1.3 Réflectance d'un film insoluble d'or

La série d'expériences menées sur les particules d'argent a été reproduite pour des nanoparticules d'or. Ces nanoparticules d'or ont également été fonctionnalisées par une couche d'octadecanethiol par une synthèse bi-phasique. Le protocole de synthèse et le montage optique sont rigoureusement identiques à ceux évoqués dans le paragraphe précédent. Dans cette synthèse, la qualité des particules est légèrement moins bonne comme en atteste les images en microscopie électronique. Les particules sont plus petites avec un diamètre moyen de 5 nm et la distribution de taille est plus large. Nous avons également déterminé la concentration de nanoparticules dans la solution après la synthèse et utilisée pour le dépôt par la même méthode. Cette concentration est égale à 3×10^{18} particules/L. Après le dépôt de 1.9×10^{13} particules à l'interface air/eau, nous avons enregistré une isotherme. Cette isotherme est présentée sur la Figure 106. Cette isotherme ressemble fortement à celle obtenue précédemment pour les nanoparticules d'argent. Toutefois, pour une pression de surface similaire, la densité moyenne est nettement supérieure en raison de la taille inférieure des particules. Notons que les interactions entre particules peut aussi affecter l'isotherme ce qui indiquerait des interactions plus faibles dans ce film.

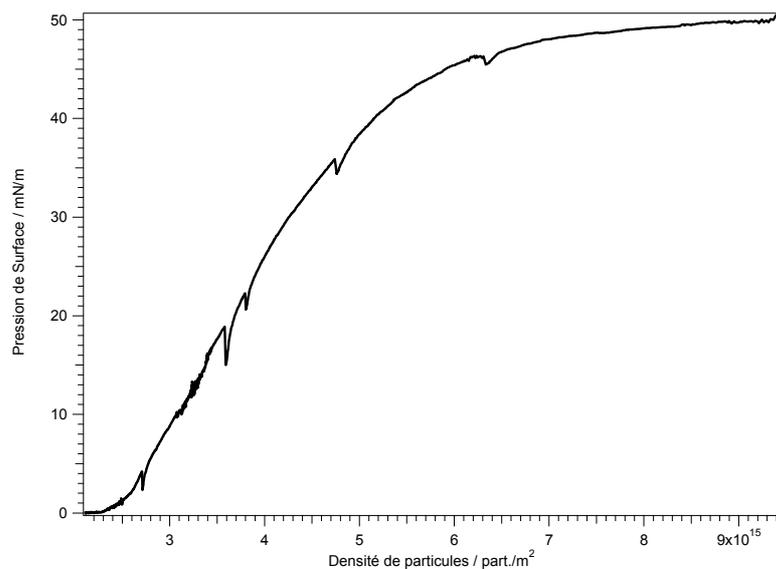


Figure 106: Isotherme de compression pour un film de nanoparticules métalliques Au fonctionnalisées par octadécane-thiol. Le dépôt initial est de 1.9×10^{13} particules. Les différentes chutes de pression dans l'isotherme correspondent aux mesures de réflectance.

Les spectres de réflectance ont été enregistrés pour des densités moyennes surfaciques de nano particules d'or croissantes par compression des barrières de la cuve de Langmuir. La Figure 107 présente les spectres de réflectance pour des compressions de la surface de 80, 70 et 40 cm². Ces courbes se comportent de façon similaire à celles présentées pour les films d'argent : la réflectance augmente et les fluctuations diminuent avec la compression.

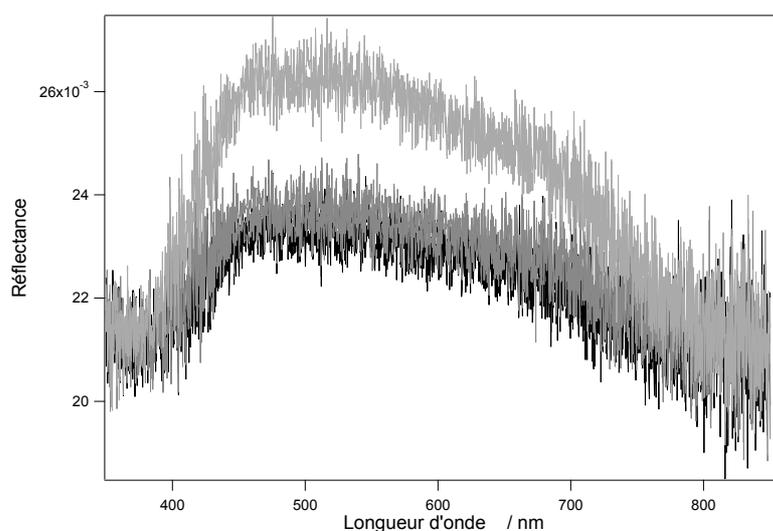


Figure 107 : Réflectance d'un film de nanoparticules d'or en fonction de la longueur d'onde pour trois compressions de la surface : 80 cm² en noir, 70 cm² en gris foncé et 40 cm² en gris clair.

La réflectance est plus faible dans le cas des films de particules d'or par rapport au film de particules d'argent, ce qui rend les spectres assez bruités. Il est également difficile à partir de ces spectres d'observer clairement un épaulement aux grandes longueurs d'onde, signature des interactions entre particules. Le spectre présente plutôt une seule large résonance développée sur tout le domaine spectral. Par contre, comme déjà observé sur la Figure 105, la réflectance chute pour des compressions importantes du film. Ainsi lorsque la surface est comprimée de 40 à 30 cm², puis à 20 cm², le signal de réflectance passe très nettement en dessous du niveau de la réflectance d'une interface air/eau pure à 20x10⁻³.

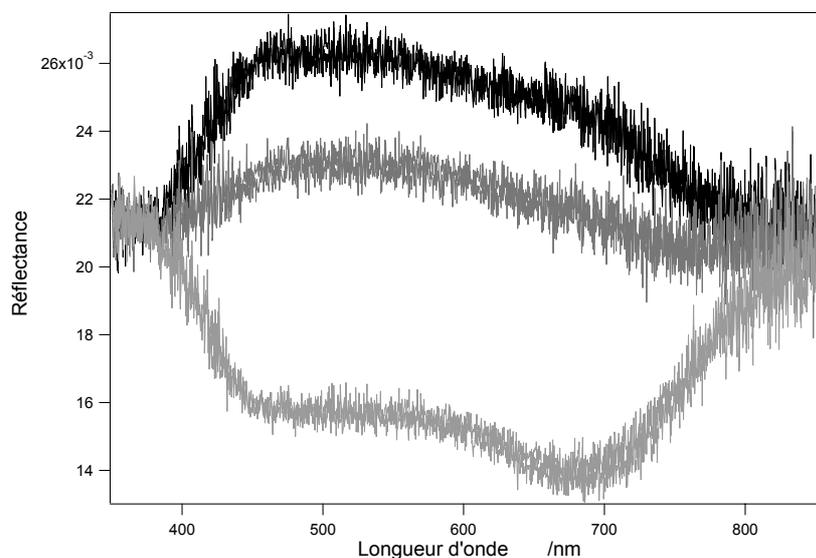


Figure 108 : Réflectance d'un film de nano particules d'or en fonction de la longueur d'onde pour des compressions à 40 cm² en noir, 30 cm² en gris foncé et 20 cm² en gris clair.

Le comportement global de ce film de nano particules d'or est donc identique au film de nano particules d'argent. Nous allons donc maintenant nous attacher à modéliser la réflectance d'une monocouche de nanoparticules métalliques.

4.1.4 Modélisation de la réflectance d'un film de nanoparticules métalliques.

Le but de ce paragraphe est de modéliser les mesures expérimentales de réflectance présentées précédemment. La théorie élaborée par G. Mie rend compte de la diffusion et de l'absorption d'une onde électromagnétique par des nanoparticules métalliques. Le cas d'une

assemblée de particules en suspension dans l'eau et sans interaction a été présentée dans le second chapitre pour des sphères et des ellipsoïdes [11]. Le calcul des expressions des différentes sections efficaces de diffusion, d'absorption et d'extinction permet alors notamment de prédire l'existence de résonances de plasmon de surface pour le cas des particules petites vis-à-vis de la longueur d'onde et bien dispersées dans le solvant [12]. Les théories de milieu effectif représentent alors une des méthodes les plus simples pour modéliser l'indice optique de tels milieux. Plusieurs théories de milieux effectifs sont disponibles [13-15]. Celle développée par Maxwell-Garnett est la plus répandue et reprise dans de nombreux travaux [8, 16-18]. Dans ce modèle, les particules métalliques sont plongées dans une matrice diélectrique [19, 20]. La constante diélectrique effective du milieu est alors déterminée à partir de celles de la matrice et du métal et peut être utilisée pour déterminer les coefficients d'absorption et de réflexion à l'interface entre ce milieu effectif et un second milieu. Quand la densité de particules métalliques devient cependant trop élevée, les interactions dipôles-dipôles entre particules voisines apparaissent et les équations obtenues pour des milieux dilués ne sont plus valables.

4.1.4.1 Présentation du modèle

Le système physique étudié ici est constitué par une monocouche de particules métalliques localisées à l'interface entre deux milieux infinis, l'air et la sous-phase aqueuse. Le concept de milieu effectif permet alors de modéliser ce film dense en lui attribuant une constante diélectrique propre. La Figure 109 propose un schéma décrivant les principales caractéristiques de ce milieu effectif confiné à l'interface.

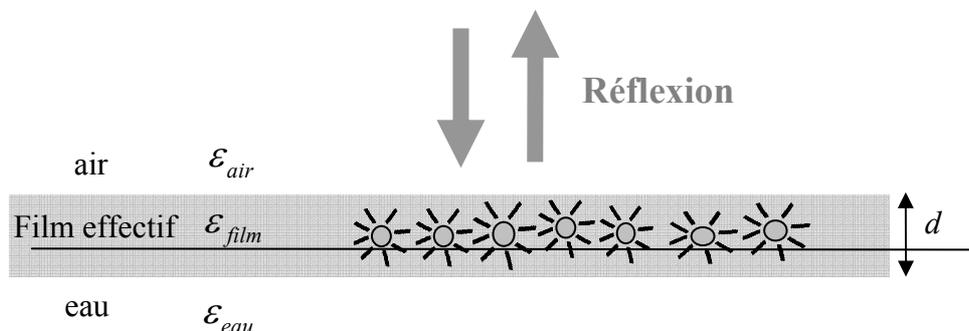


Figure 109 : Représentation schématique d'un film hydrophobe de nano particules métalliques à l'interface air/ liquide. La constante diélectrique du film effectif est déterminée par le modèle de Maxwell-Garnett.

Dans cette description, ϵ_{air} est la constante diélectrique de l'air et est fixée à 1, ϵ_{eau} est la constante diélectrique de l'eau fixée en première approximation à une valeur réelle de 1.78 et l'épaisseur du film effectif prise égale à un diamètre d'une nanoparticule métallique, soit approximativement un dizaine de nanomètre. Enfin ϵ_{film} est la constante diélectrique effective du film calculée ci-après à l'aide de la théorie du film effectif de Maxwell-Garnett. *A priori*, ϵ_{film} est une grandeur complexe. Le milieu effectif, composant le film est ainsi constitué de petites sphères métalliques de rayon d dont la constante diélectrique ϵ_{metal} correspond à celle du métal massif. Ces particules sont plongées dans une matrice de constante diélectrique propre $\epsilon_{matrice}$. Cette constante diélectrique pourra être ajustée selon que l'on considère les particules dans l'air ou bien dans l'eau. La polarisabilité des particules métalliques est exprimée avec le modèle de Clausius-Mossotti, utilisé par J. J. Shiang *et coll.* [18] :

$$\alpha = \frac{\epsilon_{metal} - \epsilon_{matrice}}{\epsilon_{metal} + 2\epsilon_{matrice}} \quad 4-3$$

Plusieurs hypothèses sont donc possibles concernant le choix de la matrice en fonction du caractère hydrophobe attribué aux particules métalliques. En effet, celles-ci peuvent être considérées fortement hydrophobes et donc dans l'air ou bien peu hydrophobes et donc dans l'eau, fortement mouillées. D'autre part, la présence même de la chaîne hydrocarbonées des thioalcanes greffée à la surface des nanoparticules métalliques modifie considérablement la constante diélectrique du milieu effectif que ces particules sondent [18]. Dans la suite des simulations, nous avons choisi une constante diélectrique moyenne plus forte que celle de l'eau en raison de la présence de la couche organique greffée. Ainsi apres ajustement, l'indice optique convenable pour la matrice est donc pris à $n_{matrice} = \sqrt{\epsilon_{matrice}} = 1.65$.

La monocouche, supposée parfaitement uniforme dans ce modèle, est définie par sa fraction volumique f de remplissage en métal. Sans particules en surface, $f = 0$. La fraction volumique de remplissage est donc directement liée aux paramètres physiques du film de particules, en particulier à la distance D entre le centre de deux particules voisines et d le rayon d'une particule, voir Figure 110.

$$\frac{D}{2d} = \sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}f}} \quad 4-4$$

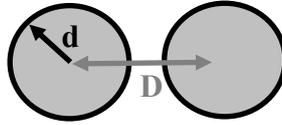


Figure 110 : Schéma de deux particules métalliques de rayon d dans la monocouche. La distance centre à centre est D .

La constante diélectrique effective de la monocouche de particules métalliques dans la matrice est alors déduite avec le modèle de Maxwell-Garnett [21] :

$$\varepsilon_{film} = \varepsilon_{matrice} \left(1 + \frac{3f\alpha}{1-f\alpha} \right) \quad 4-5$$

L'objectif est maintenant de calculer la réflectance spéculaire linéaire à l'interface air-film-eau. La réflexion est ici spéculaire car l'angle d'incidence et l'angle réfléchi sont pris identiques. Le cas de la réflexion diffuse n'est donc pas considéré. Conformément à la géométrie de l'expérience, l'angle d'incidence est pris nul, c'est-à-dire que l'incidence est normale.

Considérons tout d'abord la réflexion de l'onde incidente sur la première interface air/film. Elle est simplement décrite par le coefficient de Fresnel de réflexion:

$$r_{air/film} = \frac{n_{air} - n_{film}}{n_{air} + n_{film}} \quad 4-6$$

où l'indice de réfraction du film est $n_{film} = \sqrt{\varepsilon_{film}}$ et l'indice de réfraction de l'air est $n_{air} = \sqrt{\varepsilon_{air}} = 1$. Le coefficient de réflexion sur le film effectif global doit cependant en principe tenir compte des réflexions multiples dans le film d'épaisseur d . Le coefficient de réflexion total est donc la somme des réflexions et transmissions successives dans le film :

$$r_{total} = r_{air/film} + t_{air/film} e^{i\delta} r_{film/eau} e^{i\delta} t_{film/air} + \dots \quad 4-7$$

où $\delta = \frac{2\pi n_{film} d}{\lambda}$ avec λ la longueur d'onde de l'onde incidente est l'accumulation de phase prise par l'onde lors de la traversée du film. Les coefficients de Fresnel utilisés sont :

$$r_{film/eau} = \frac{n_{film} - n_{eau}}{n_{film} + n_{eau}} \quad 4-8(a)$$

$$t_{air/film} = \frac{2n_{air}}{n_{air} + n_{film}} \quad 4-8(b)$$

$$t_{film/air} = \frac{2n_{film}}{n_{air} + n_{film}} \quad 4-8(c)$$

où l'indice de réfraction de l'eau est $n_{eau} = \sqrt{\epsilon_{eau}}$. La somme infinie de toutes les ondes partielles obtenue en réflexion conduit donc à :

$$r_{total} = \frac{r_{air/film} + r_{film/eau} e^{2i\delta}}{1 + r_{air/film} r_{film/eau} e^{2i\delta}} \quad 4-9$$

La réflectance est enfin le module au carré du coefficient de réflexion d'où :

$$R = |r_{total}|^2 \quad 4-10$$

Dans les simulations, on prendra l'indice de l'eau n_{eau} réel, sans dispersion égal à $n_{eau} = 1.33$ dans tout le domaine UV-visible. L'indice de l'air est fixé à $n_{air} = 1$ lui aussi sans dispersion. Enfin, comme dans le second chapitre, les valeurs de la constante diélectrique métallique ϵ_{metal} pour l'or et l'argent sont extraites des travaux de P.B. Johnson et R.W. Christy [22].

4.1.4.2 Simulation de la réflectance

Des courbes de réflectance linéaire simulées peuvent donc maintenant être comparées à la réflectance expérimentale présentée dans le paragraphe 4.1.2 pour un film de nanoparticules d'argent. La Figure 111 présente les réflectances normalisées simulée et

expérimentale d'un film de nanoparticules d'argent. La taille des nanoparticules est de 7 nm de diamètre. Le film n'est pas compressé ce qui correspond à une aire entre les barrières de 100 cm². La densité de particules en surface est alors de 2.75×10^{14} particules/m². La distance centre à centre est donc de l'ordre de 60 nm. La simulation est donc réalisée dans l'hypothèse de particules sphériques et homogènes sans interactions.

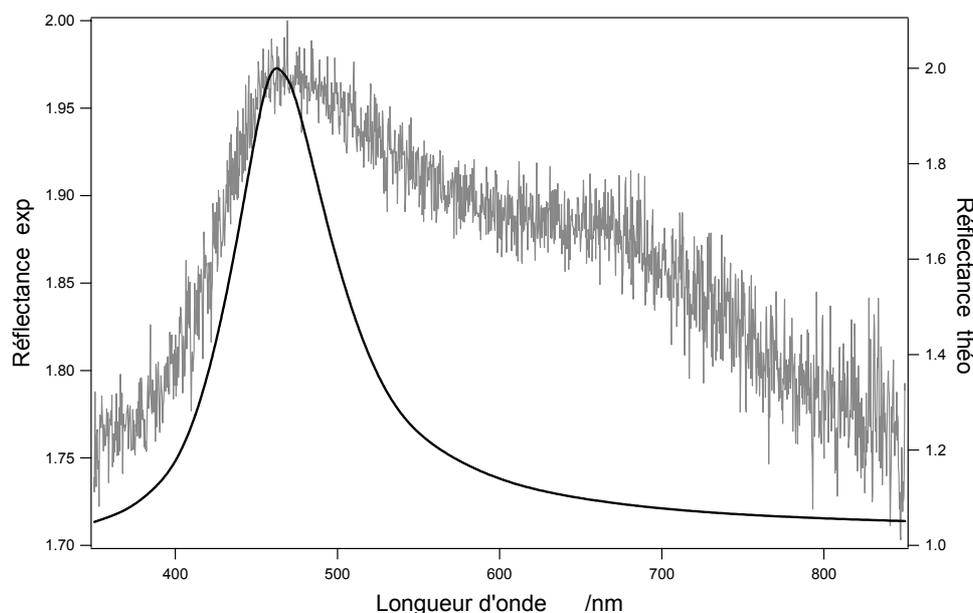


Figure 111: Comparaison des réflectances normalisées simulée et expérimentale pour un film de nanoparticules d'argent de 7 nm de diamètre à une densité de 2.75×10^{14} particules/m².

La fraction surfacique moyenne du film, c'est-à-dire l'inverse de la surface occupée par les particules, est de 0.01. Cette fraction surfacique moyenne est faible alors que le film montre déjà un état assez dense avec des interactions. La réflectance simulée qui ne peut tenir compte de ces interactions ne montre donc qu'une seule résonance de plasmon de surface à 471 nm alors que la courbe expérimentale exhibe très clairement l'épaulement à 660 nm indicatif de fortes interactions. Notons que dans la simulation, en raison de l'utilisation d'une épaisseur de film égale à un diamètre de particule, la fraction volumique f est importante. Elle atteint ici 0.44.

4.1.4.3 Simulation du déplacement de la résonance plasmon en fonction de la densité

Nous avons vu précédemment que la position expérimentale en longueur d'onde de cette la résonance plasmon, situé autour de 471 nm, se décalait vers le rouge, donc vers les

grandes longueurs d'onde, au cours de la compression, c'est-à-dire de l'augmentation de la densité. Nous allons dans ce paragraphe montrer qu'il est possible de rendre compte de ce déplacement avec nos simulations. La Figure 112 reproduit la réflectance normalisée d'un film de nanoparticules d'argent compressé à une surface de 30 cm², soit pour une densité de 9.1×10^{14} particules/m².

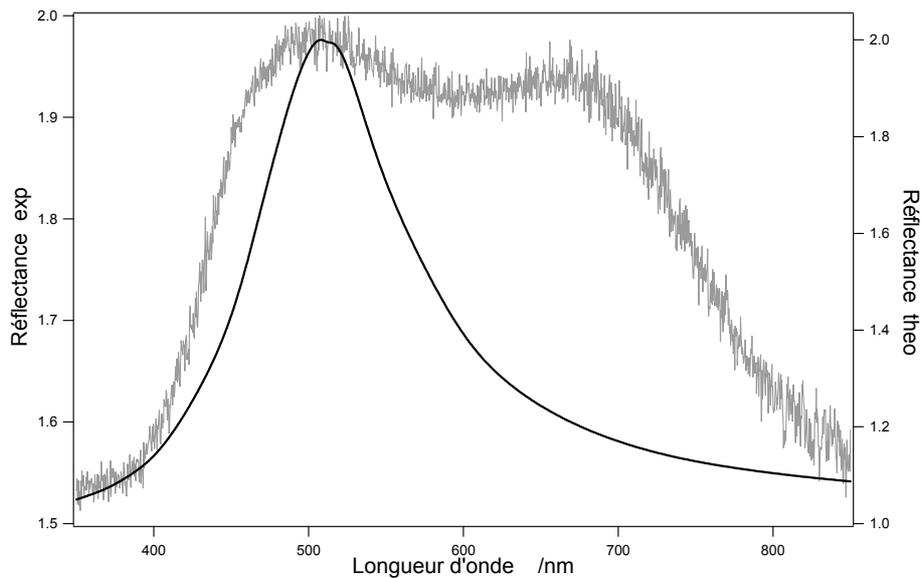


Figure 112 : Comparaison expérience théorie pour la réflectance d'un film de nanoparticules d'argent de 7 nm de diamètre à une densité de 9.1×10^{14} particules/m².

La simulation par le modèle de Maxwell-Garnett dans l'approximation des particules sphériques indique logiquement que la fraction surfacique moyenne du film effectif est plus importante. La résonance se décale alors vers les grandes longueurs d'onde en accord avec l'expérience. Dans la simulation ci-dessus, la fraction surfacique moyenne est évaluée à 0.06, la fraction volumique correspondante est de 0.60 et la résonance a lieu à 505 nm. Ce décalage vers les grandes longueurs d'onde de cette résonance est tracé sur la Figure 113. La réflectance est donnée en fonction de la longueur d'onde pour des valeurs croissantes de la fraction surfacique moyenne, et par conséquent des valeurs croissantes de la fraction volumique.

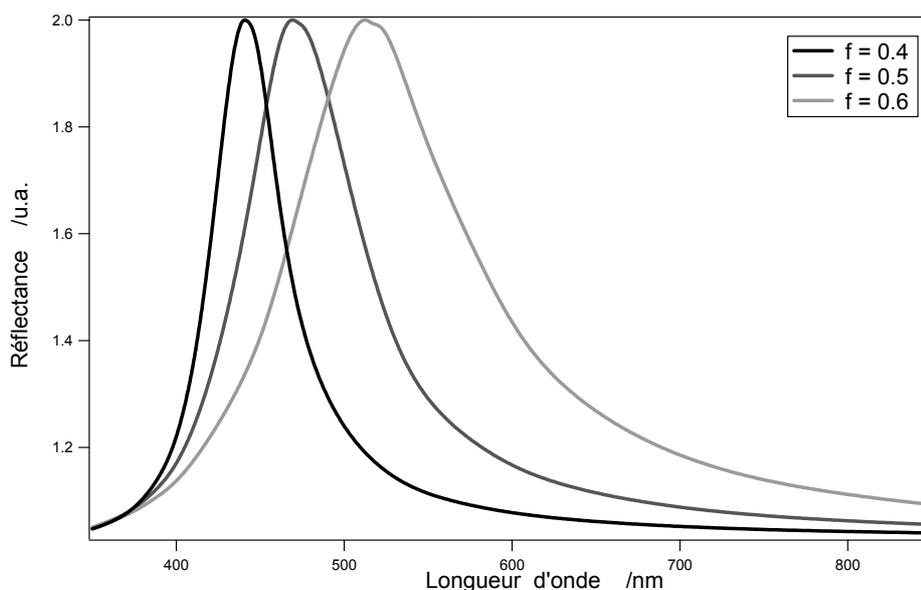


Figure 113: Evolution de la réflectance en fonction de la valeur de la fraction volumique du film effectif ($f = 0.4, 0.5$ et 0.6).

Ce décalage de la résonance de plasmon est donc une signature de l'augmentation de la compacité du film. Ce phénomène de décalage de la résonance vers les grandes longueurs d'onde a été également décrit par W. Cheng *et coll.* [23]. Ces auteurs arrivent aux mêmes conclusions en mesurant l'absorbance de films de nanoparticules d'or à l'interface air/eau. Les particules qu'ils étudient sont recouvertes d'alkylthiol et s'agrègent spontanément, et rapidement, sous forme de structures fractales. La réponse optique résonante de telles structures se déplace alors significativement vers des longueurs d'ondes supérieures à la longueur d'onde obtenues pour les particules en solution. L'effet d'agrégation 2D en surface se traduit donc, en partie, par ce décalage. Celui-ci n'est pas l'indicateur de l'augmentation de la densité moyenne du film en particules. En effet, un épaulement important est observé aux plus grandes longueurs d'onde. Une telle déformation du spectre ne peut pas être simulée à partir des hypothèses introduites dans le modèle ci-dessus.

4.1.4.4 Augmentation de la réflectivité à 660 nm :

L'augmentation du signal de réflectance avec l'augmentation de la densité du film à une longueur d'onde approximative de 660 nm est manifeste sur la Figure 102 et traduit un autre phénomène physique apparaissant lors de l'augmentation de la compression. La théorie du film effectif que nous avons utilisé pour des particules sphériques n'est pas suffisante.

L'hypothèse la plus probable et la plus couramment évoquée est l'apparition à la surface d'un nombre importants d'agrégats de particules. Dans ces agrégats, les particules sont en forte interaction. Le modèle simple de Maxwell-Garnett ne permet pas de rendre compte de ces interactions puisqu'il décrit une assemblée de particules sans interaction. Pour contourner ce problème, nous avons choisi de modéliser ces interactions en partant du principe que les premières étapes de l'agrégation consistent à former à l'interface air/eau des ellipsoïdes par collage de plusieurs particules sphériques en petites chaînes. Bien sûr, cette modélisation est très grossière mais elle a l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre et de permettre d'utiliser le modèle de Maxwell-Garnett adapté à une assemblée de particules indépendantes. Ainsi, deux sphères proches en interaction, fortement couplées à tel point que la délocalisation électronique peut s'opérer sur l'ensemble des deux particules, peuvent être assimilées à un sphéroïde « prolata » [24], voir schéma sur la Figure 114, de petit axe égal au diamètre d'une particule soit environ 7 nm et de grand axe égal à un multiple du diamètre des particules soit 14, 21 ou 28 nm par exemple.



Figure 114 : modélisation de deux particules sphériques accolées en une sphéroïde prolata.

W. Rechberger *et coll.* [25] ont étudié un réseau de paires de nanoparticules d'or, les échantillons ayant été réalisés par lithographie. La distance entre deux particules couplées était fixée suffisamment faible pour que les deux particules puissent interagir. En étudiant la transmission à travers un réseau de ces particules, la modélisation utilisée était celle d'une ellipsoïde oblate en raison de la géométrie. R. Jin *et coll.* [26] ont eux mesuré le signal SHG de particules uniques appartenant à un dépôt constitués de particules sphériques et d'ellipsoïdes. Des comparaisons avec des images de microscopie électronique en transmission leur ont permis d'identifier la configuration dans laquelle se trouvait la particule sondée. Ces résultats attestent du comportement similaire entre un dimère de deux particules accolées et un ellipsoïde. Pour modéliser correctement les mesures de réflectance réalisées, nous avons utilisé la théorie de Mie pour des ellipsoïdes selon les développements du second chapitre. La résonance de plasmon de surface apparaissant aux plus grandes longueurs d'onde est alors attribuée à la géométrie allongée de l'ellipsoïde prolata et dépend notamment du nombre de particules agrégées et donc de la longueur du grand axe. La Figure 115 est une simulation de

la réflectance ainsi obtenue pour un film de nanoparticules d'argent de 7 nm de diamètre. La densité de particules en surface est plus importante que dans les simulations précédentes, 2×10^{16} particules/m² soit une fraction surfacique moyenne proche de l'unité.

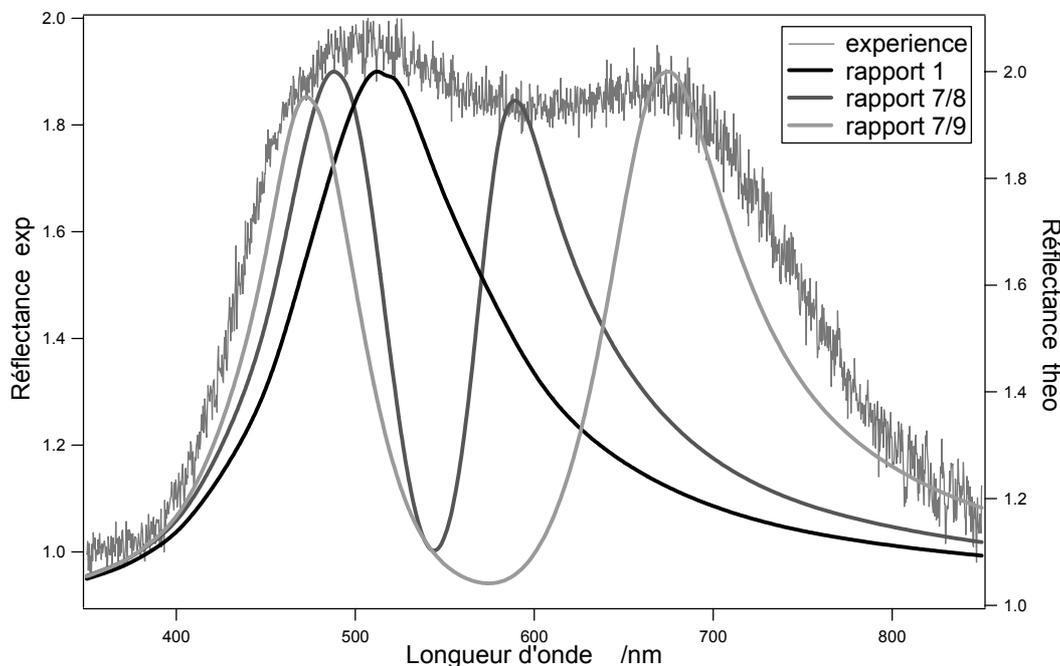


Figure 115: Comparaison expérience théorie pour la réflectance normalisée d'un film de nanoparticules d'argent de 7 nm de diamètre à une densité de 9.1×10^{14} particules/m². Les différents rapports grand axe/petit axe sont égaux à 1 (particule sphérique), 7/8 et 7/9.

Logiquement pour un film de cette densité, la fraction surfacique est proche de l'unité. La première résonance plasmon est observée à 495 nm. On retrouve effectivement que cette résonance est décalée vers les plus grandes longueurs d'onde. La seconde résonance est observée à 670 nm dans les conditions employées. Les particules sont en forte interaction et la délocalisation conduit à l'observation de cette seconde bande expérimentalement. Il est important de noter toutefois que le modèle reste assez simple et ne peut prendre en compte des géométries plus élaborées, comme des structures ramifiées. Il est cependant important de souligner que si ces particules sont en forte interaction, celles-ci conservent leur caractère colloïdal.

4.1.4.5 Réflectance à très haute densité

Quelques pistes de réflexion peuvent être avancées pour expliquer la perte du signal de réflectance lorsque la densité du film est très forte, voir Figure 105 et Figure 108. Lors d'études similaires sur des films de nanoparticules d'argent en cuve de Langmuir, G. Marchovich *et coll.* [18, 27] ont constaté également une réflectance très fortement diminuée lorsque la compression est forte et que l'on approche du seuil de percolation. Cette diminution est attribuée par ces auteurs à la transition isolant-métal. Pour cet état de forte compression, ils concluent en effet à une délocalisation électronique sur tout le film. Une description quantique est alors nécessaire. En fait, de nombreuses études portant sur des systèmes proches de la percolation montrent effectivement que les théories de milieux effectifs de Maxwell-Garnett ou de Bruggeman sous-estiment les effets d'interaction dans ces systèmes physiques [13]. Cependant, étant données les très longues chaînes qui sont greffées à la surface des nanoparticules, des chaînes longues contenant 18 carbones, il semble peu probable que nous puissions atteindre la transition isolant-métal dans ces conditions.

Il reste indubitable que les films qui sont formés lors de nos expériences ne sont pas homogènes. Une structure plus inhomogène est envisageable comme l'ont constaté H. Schwartz *et coll.* [8]. Ils ont en effet mis en évidence des plissements 3D de la structure du film qu'ils ont décrit dans le cadre théorique développé par Milner, Joanny et Pincus. Des structures de type granulaire sont également souvent évoquées pour décrire les aspérités de ces films en opposition à une structure de type métal-liquide dont la surface est parfaitement plane [28-30]. Ch. Anceau, dans son travail de thèse décrit des films de Langmuir-Blodgett (*i.e.* déposés sur substrats solides à partir de la surface liquide) de géométries tortueuses et ramifiées, proches de structures fractales, et ayant un comportement inhabituel en réflectance. Elle décrit ainsi des grains dans la structure granulaire et les modélise par des agrégats de particules métalliques sphériques modélisés sous la forme de petits ellipsoïdes métalliques. La description de la réponse optique contient alors à l'échelle nanométrique la contribution des grains et joints de grains, une description qui ne peut être obtenue en théorie des milieux effectifs.

4.2 Optique non linéaire des films métalliques

Notre objectif est de poursuivre l'étude entreprise en optique linéaire par une étude optique non linéaire de ces films de nanoparticules métalliques à l'interface air/eau. En effet, il a été rapporté dans la littérature de fortes exaltations du champ électromagnétique dans les films semi-continus en raison des localisations à une échelle sub-longueur d'onde. De telles exaltations devraient engendrer en particulier de fortes fluctuations spatiales de l'intensité SHG. Il a de même été montré que l'intensité SHG peut être multipliée par un facteur 10 lorsque les particules s'agrègent. Le doublage de fréquence semble donc être *a priori* un processus sensible aux inhomogénéités du film et donc la méthode un excellent outil pour étudier ces films. Les études du chapitre 3 s'inscrivaient déjà dans ce cadre général.

4.2.1 Films insolubles de nanoparticules d'or

Les études SHG de ce paragraphe ont été réalisées sur des films insolubles de nanoparticules d'or. Nous avons tout d'abord réalisé un dépôt de 2.4×10^{12} nanoparticules d'or. L'expérience consiste alors à mesurer l'intensité SHG en cours de compression du film. A partir de cette première expérience, nous allons voir qu'il est possible d'obtenir des informations sur la nature du film par une étude statistique des fluctuations. Ensuite, le principe de l'expérience consistera à répéter la mesure pour différents dépôts. Cette procédure nous permettra de couvrir une large gamme de densités s'étendant de 0 à 35×10^{14} particules par m^2 soit une fraction surfacique moyenne variant de 0 à 0.13.

4.2.1.1 Principe de l'expérience

Nous décrivons ici le principe de cette expérience en détail pour le premier dépôt, à savoir un dépôt de 2.4×10^{12} nanoparticules d'or à l'interface air/eau dans la cuve de Langmuir. Ces particules métalliques d'or hydrophobes ont été synthétisées au laboratoire. Les chaînes carbonées greffées comportent 18 carbones, c'est une fonctionnalisation par octadecanethiol. Ces nanoparticules sont préparées selon un protocole monophasique, le solvant étant le chloroforme tout au long de la synthèse. Ce protocole a été par la suite abandonné au profit de la synthèse bi-phasique. La concentration moyenne de la solution finale de nanoparticules est $0.2 \mu\text{M}$. Le diamètre moyen des nanoparticules d'or de $7 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ déterminé à partir d'une analyse des images TEM, voir le Chapitre 1 au paragraphe 2.2.1. Les films sont déposés

dans la cuve de Langmuir sur la sous-phase constituée d'eau ultra pure à pH neutre. La surface est au préalable nettoyée selon le protocole usuel et sa propreté vérifiée par une isotherme initiale. La température de la sous-phase est fixée à 15 °C. Un nombre de 2.4×10^{12} de ces nanoparticules d'or sont ainsi dispersées à l'interface air/eau pure. Pendant quelques dizaines de minutes, la surface est laissée au repos avant de débiter la compression. Ce laps de temps permet de laisser le film de nanoparticules s'homogénéiser et au chloroforme de s'évaporer totalement. La valeur de la concentration initiale peut paraître faible. En effet, pour former un film hexagonal compact avec des nanoparticules de 7 nm de diamètre [31], il est nécessaire d'atteindre une densité de 1.4×10^{16} particules/m². Le domaine de densité étudié ici s'étend de 2.4×10^{14} particules/m² atteint pour une surface d'aire maximale de 100 cm² à 1.2×10^{15} particules/m² pour l'aire minimum de 20 cm². L'objectif est de former un film suffisamment dilué initialement. Au cours de la compression, le film se condense doucement lorsque les barrières compriment la surface sans atteindre le seuil d'effondrement. Nous sommes dans cette étude dans les mêmes conditions de densité que les études en optique linéaire. La Figure 116 donne une isotherme décrivant la pression de surface de la monocouche de nanoparticules métalliques lors d'une compression. Au maximum de compression, la pression de surface est 30 mN/m.

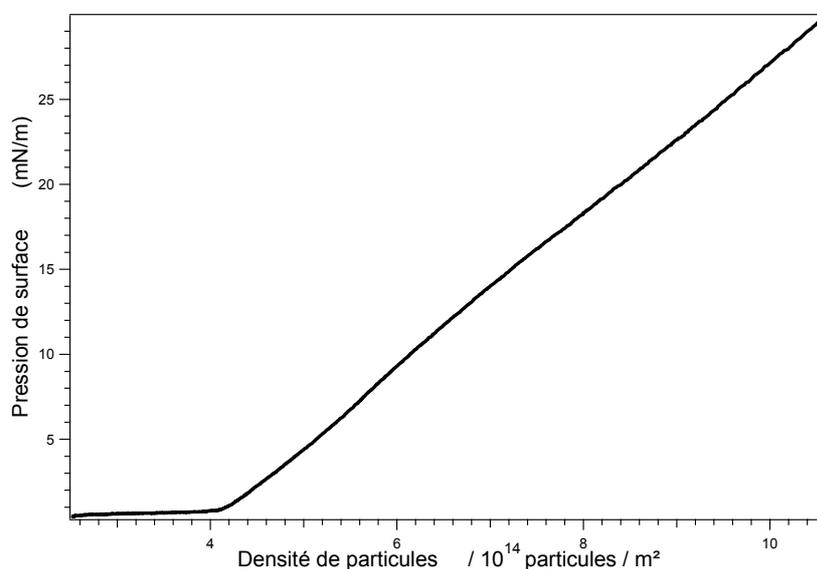


Figure 116 : Graphe de la pression de surface en fonction de la densité moyenne surfacique d'un film de nanoparticules d'or hydrophobes derivatisées C₁₈ déposées à l'interface air/ eau. Le dépôt initial est de 2.4×10^{12} particules.

Le montage optique est réalisé en incidence normale et est décrit en détail dans le second chapitre. Le faisceau incident est focalisé sur la surface grâce à un objectif Nikon (X20, NA=0.50). Le signal SHG est observé en raison de l'ouverture numérique de l'objectif, le signal étant nul en incidence normale parfaite. Le faisceau harmonique rétro-réfléchi sur la surface est séparé du faisceau fondamental par un miroir dichroïque puis est collecté par l'intermédiaire d'un monochromateur avec un photomultiplicateur. L'enregistrement de l'intensité SHG se fait en cours de compression sur une durée de 330 secondes.

Pour s'assurer de la présence d'un signal SHG à la fréquence harmonique, nous avons balayé le monochromateur autour de la longueur d'onde harmonique alors que la longueur d'onde du laser reste fixée à 804 nm. Le monochromateur balaye donc une région spectrale autour de 400 nm. On obtient ainsi une courbe dite « monochromaticité », voir Figure 117 donnant l'intensité SHG expérimentale en réflexion en fonction de la longueur d'onde de 385 à 425 nm. L'ajustement par une fonction gaussienne met en évidence un maximum à 402 nm en accord avec la longueur d'onde fondamentale. Pour la suite des expériences, seules deux longueurs d'onde différentes ont été sélectionnées afin d'éviter l'enregistrement de monochromaticités complètes. A la longueur d'onde harmonique de 402 nm, l'intensité SHG est enregistrée alors qu'à la longueur d'onde décalée de 420 nm, tout fond de luminescence est enregistré. Ceci nous permet ensuite de soustraire le signal de fond pour n'obtenir que le signal à la fréquence harmonique.

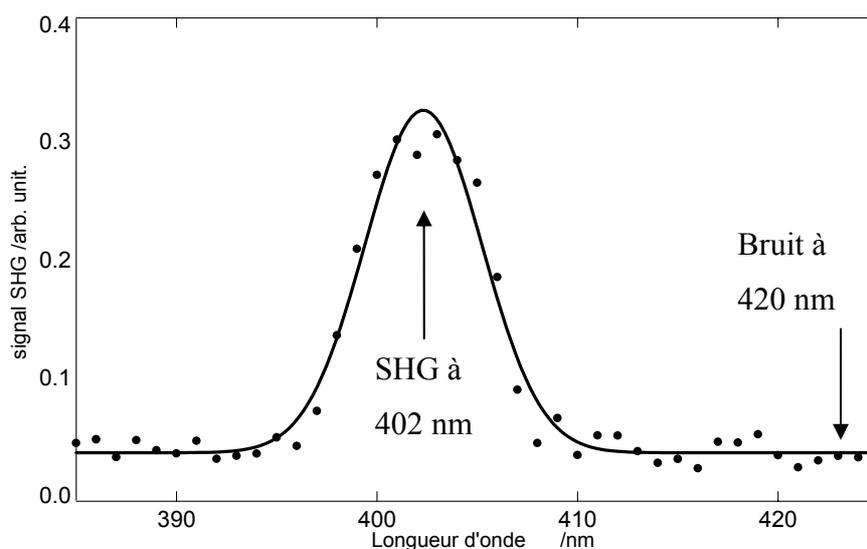


Figure 117 : Monochromaticité enregistré pour d'un film insoluble de particules d'or à $2\omega=402$ nm. La courbe continue est un ajustement par une fonction gaussienne.

La Figure 118 présente la variation du signal à la longueur d'onde de 420 nm au cours de la compression. Nous nous sommes intéressés ici uniquement à la phase de compression. Cette mesure se déroule simultanément à l'enregistrement de l'isotherme, voir Figure 116. Nous avons sur cette Figure 118 l'isotherme déjà présentée sur la Figure 116. Cette mesure à 420 nm en dehors de la bande SHG permet de déterminer le bruit expérimental (électronique, photon extérieurs ...) et éventuellement un fond de luminescence potentiellement existant.

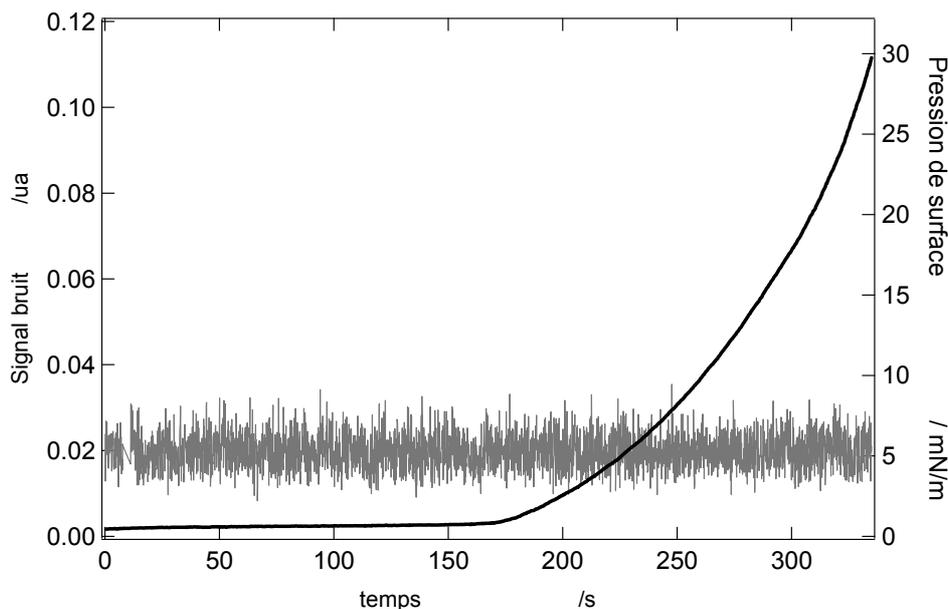


Figure 118 : Intensité mesurée à 420 nm pour un film insoluble de nanoparticules d'or déposées à l'interface air/eau au cours du temps pendant la compression. La densité varie de 2×10^{14} à 10×10^{14} particules/m². La courbe continue en noir (échelle de gauche) représente l'isotherme enregistrée au cours de la compression.

On observe très clairement que le signal à 420 nm fluctue autour d'une valeur moyenne constante de 0.02 qui n'évolue pas avec la compression durant les 330 secondes que dure la phase de compression. Si nous nous intéressons maintenant à l'intensité à la fréquence du second harmonique (SHG) à 402 nm, nous obtenons une évolution en fonction de la compression présentée sur la Figure 119. Cette mesure est réalisée de manière identique à celle de la Figure 116.

L'intensité du signal SHG augmente avec la compression attestant d'une augmentation de la densité moyenne de nano particules. Cette observation admet comme hypothèse que l'hyperpolarisabilité par particule reste inchangée. Cette observation en première

approximation est basée sur l'existence d'une chaîne alcane greffée à la surface des particules contenant 18 carbones et protégeant les particules des interactions. Il est difficile d'observer l'augmentation de la ligne de base de la courbe à la différence de ce qui était observé pour le film moléculaire de DiA au Chapitre 3 mais la fréquence et la hauteur des pics observés augmentent très clairement. Il est manifeste aussi que le signal est dominé par d'importantes fluctuations. Les fluctuations de l'intensité du laser ainsi que celles liées au bruit du détecteur ne peuvent être responsables de ces fluctuations de large amplitude, ces dernières pouvant être estimées par la mesure à 402 nm. Les grandes fluctuations ne sont ainsi présentes que lors de l'enregistrement à 402 nm et non à 420 nm. Ces fluctuations traduisent donc de manière réelle des propriétés fondamentales du film : inhomogénéité du film avec présence de domaines sur la surface.

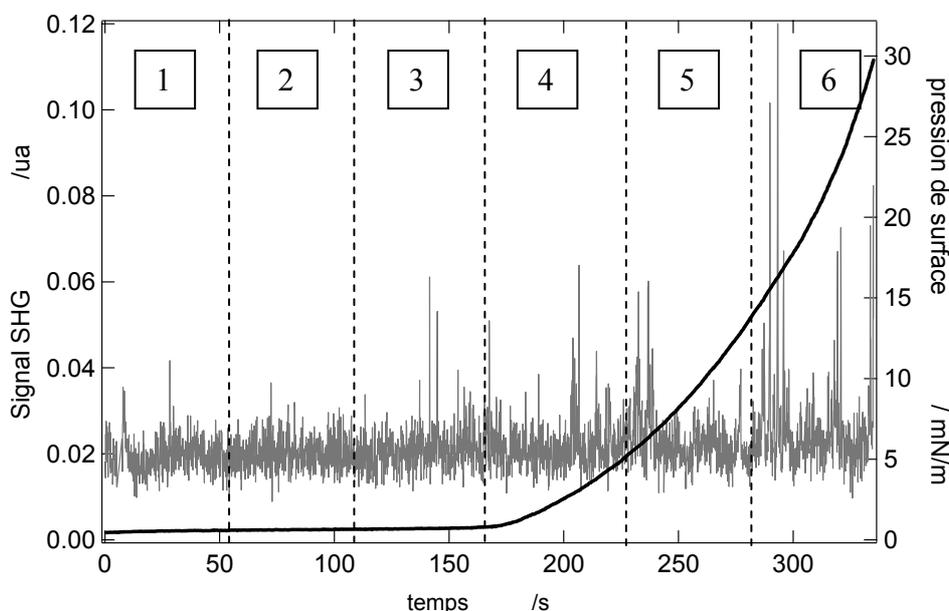


Figure 119 : Intensité à 402 nm pour un film insoluble de nanoparticules d'or déposées à l'interface air/eau au cours du temps pendant la compression. La densité varie de 2×10^{14} à 10×10^{14} particules/m². Les zones 1 à 6 sont des zones d'égale largeur temporelle dans lesquels des traitements statistiques sont réalisés (voir texte).

L'information contenue dans ces mesures optiques non linéaires est très riche et va nous permettre d'interpréter dans ce qui suit quelque uns des phénomènes fondamentaux qui se déroulent dans le film. Afin de réaliser une analyse quantitative, le graphe de l'intensité SHG au cours de la compression est divisé en 6 domaines temporels de 55 secondes, voir Figure 119 et les zones délimitées. Dans chacun de ces domaines, la densité moyenne est

déterminée à partir du dépôt initial de nanoparticules et de l'aire de la surface du film. Par exemple sur la Figure 119, le domaine n°2 a une densité moyenne de 5×10^{14} particules/m². Pour chacun des domaines définis, l'intensité du signal SHG est représentée sous forme d'histogramme. Par exemple, toujours pour ce même domaine n°2, l'histogramme des intensités est donné sur la Figure 120. En abscisse, on retrouve l'intensité SHG alors qu'en ordonnée on retrouve la probabilité que ce signal apparaisse pendant les 55 secondes.

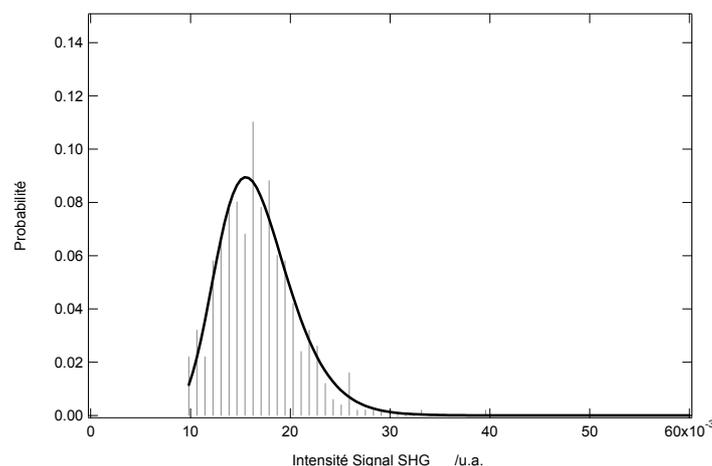


Figure 120 : Histogramme d'intensité SHG à 402 nm pour un film de nanoparticules métalliques d'or pour une densité surfacique moyenne de 5×10^{14} particules/m² correspondant au domaine n° 2 sur la Figure 119. L'ajustement est réalisé à partir d'une fonction Log-Normale.

Un ajustement de cette distribution est ensuite réalisé par une fonction Log-Normale dont nous pouvons extraire la valeur moyenne $\langle I \rangle$ et la largeur à mi-hauteur ΔI . Cette analyse de courbes Intensité SHG – Temps est ensuite réalisée pour diverses valeurs de dépôts initiaux de nanoparticules. Le protocole est identique pour toutes les expériences présentées ci-après. La gamme de densités accessibles s'étend alors de 0 pour une surface d'eau pure à 35×10^{14} particules/m² pour le dépôt le plus concentré.

4.2.1.2 Analyse de l'interface air/eau pure

Ces mesures ont été effectuées pour une surface d'eau pure. L'intensité SHG en réflexion est enregistrée aux deux longueurs de 402 et 420 nm, voir Figure 121. L'isotherme est également reportée, la pression de surface de l'interface nue et propre étant, nécessairement, quasi nulle pour toutes les valeurs de compression. L'intensité SHG mesurée

à 402 nm ainsi que le bruit mesuré à 420 nm sont identiques à la mesure du bruit reportée sur la Figure 118 précédemment. Ces mesures permettent de nous assurer que l'intensité SHG reportée sur la Figure 119 provient effectivement du film de nanoparticules métalliques d'or et non pas de l'interface air/eau nue ou de quelconques impuretés résiduelles présentes à la surface de l'eau.

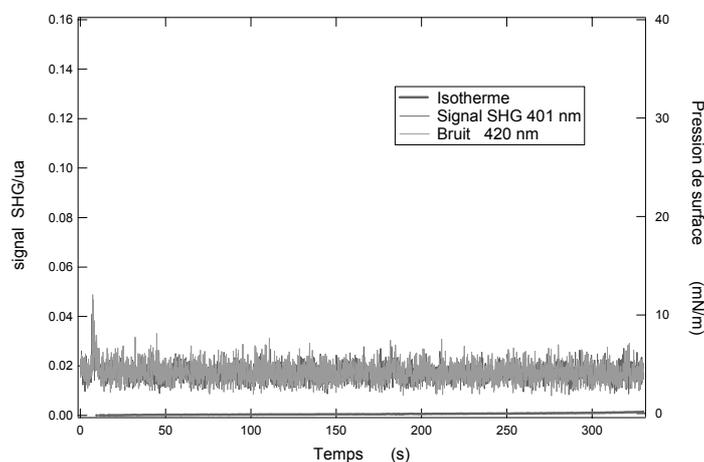


Figure 121: Intensité enregistrée à 420 et 402 nm pour une interface air/eau pure au cours du temps pendant la compression. L'isotherme est également tracée, la pression de surface de cette interface nue étant quasiment nulle pour toutes les valeurs de la compression.

L'histogramme de l'intensité du signal SHG est reporté en Figure 122. Cette distribution a toutes les caractéristiques d'une distribution Log-Normale dont nous pouvons déduire la valeur moyenne ainsi que la déviation standard. L'intensité SHG reste faible.

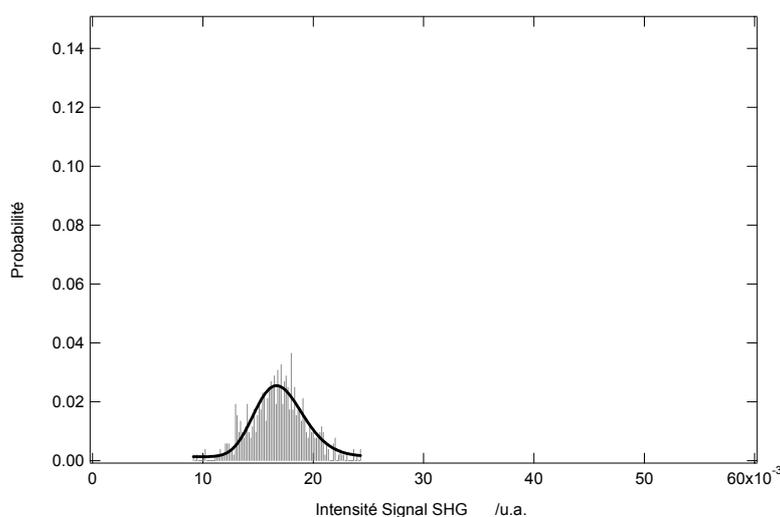


Figure 122 : Histogramme de l'intensité SHG pour une interface air/eau pure. L'ajustement est réalisé à partir d'une fonction log-normale.

4.2.1.3 Analyse des films insolubles

Nous avons répété l'analyse précédente pour tous les domaines de densité moyenne obtenue lors des mesures. La gamme de densité peut être ainsi relativement large en fonction de la quantité de nanoparticules présentes lors du dépôt initial. Seuls deux histogrammes sont présentés ici afin d'illustrer l'analyse. Les densités moyennes de particules en surface pour chacun sont respectivement de 14×10^{14} nanoparticules/m² et 30×10^{14} nanoparticules/m².

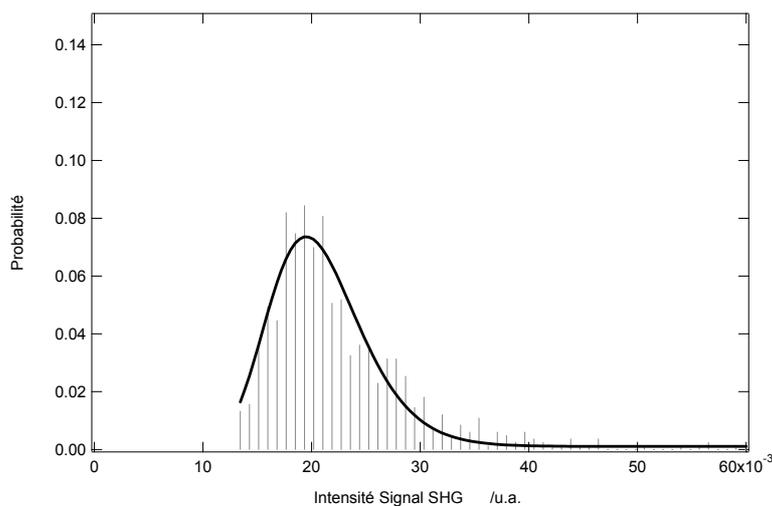


Figure 123 : Histogramme d'intensité SHG pour un film insoluble de nanoparticules d'or de densité moyenne 14×10^{14} particules/m². L'ajustement est réalisé par une fonction log-normale.

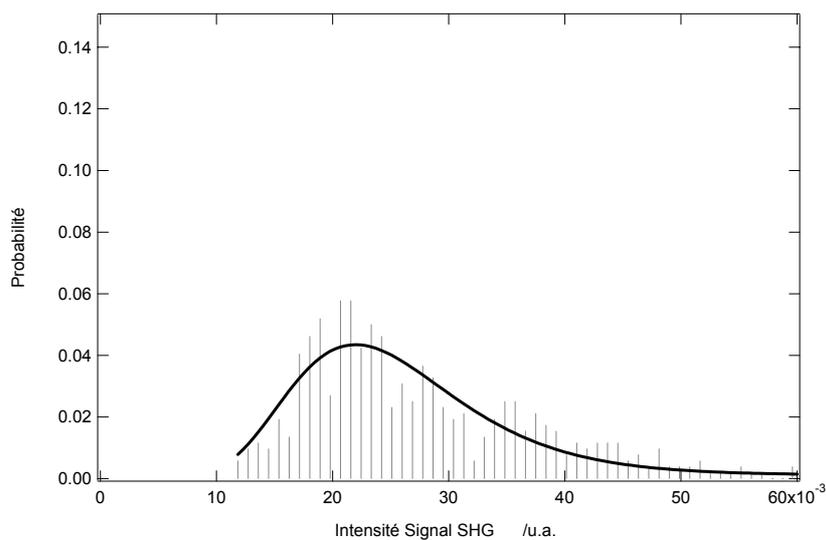


Figure 124 : Histogramme d'intensité SHG pour un film insoluble de nanoparticules d'or de densité moyenne 30×10^{14} particules/m². L'ajustement est réalisé par une fonction log-normale.

- Analyse des valeurs moyennes de l'intensité SHG

L'évolution des valeurs moyennes $\langle I \rangle$ de l'intensité SHG en fonction de la densité moyenne de particules est reportée sur la Figure 125. Pour chaque valeur moyenne $\langle I \rangle$, nous avons retranché la valeur moyenne du bruit, c'est-à-dire la valeur moyenne obtenue à 420 nm.

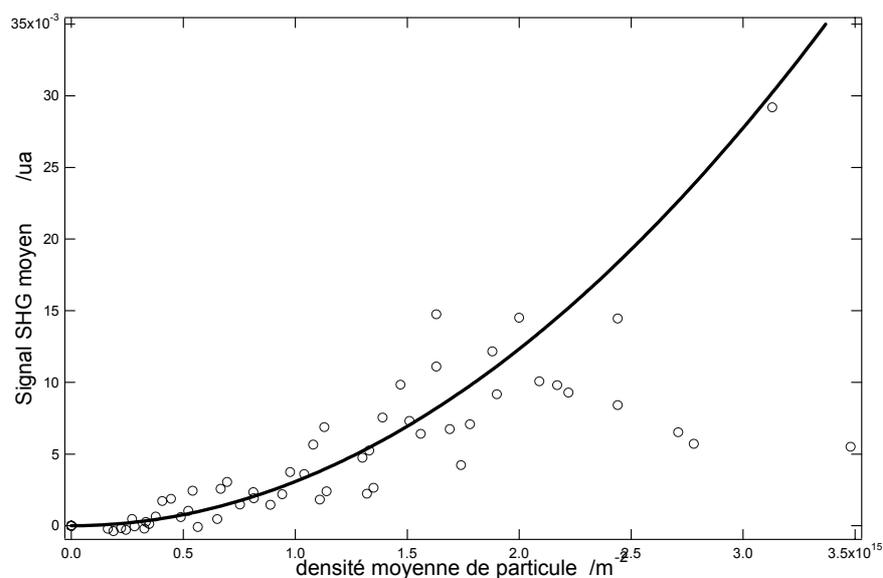


Figure 125 : Intensité SHG moyenne $\langle I \rangle$ en fonction de la densité surfacique moyenne de particules N . La courbe continue est un ajustement par une loi en N^2 .

L'intensité SHG telle que nous l'avons décrite au Chapitre 2 pour une mesure en réflexion dépend du carré du nombre d'objets microscopiques ayant une réponse SHG. Ainsi, nous pouvons écrire de manière générale condensée :

$$I_{SHG} = K \left| \chi_S^{(2)} \right|^2 (I_\omega)^2 \quad 4-11$$

où K est une constante globale et I_ω est l'intensité à la fréquence fondamentale. En se rappelant que le tenseur de susceptibilité de surface $\chi_S^{(2)}$ est le produit de la densité de particules sondées N et du tenseur d'hyperpolarisabilité β :

$$\varepsilon_0 \chi_s^{(2)} = N\beta$$

4-12

D'après les équations 4-11 et 4-12, l'intensité SHG doit donc varier avec le carré de la densité de particules présentes dans l'aire éclairée par le faisceau laser. Ainsi pour un film homogène, l'intensité SHG est proportionnelle au carré de la densité surfacique moyenne des particules en surface. L'aspect important qu'il convient de ne pas négliger cependant est l'état très inhomogène du film et la présence de fortes fluctuations de l'intensité mesurées. Ce comportement a déjà été observé par K. B. Eisenthal *et coll.* [32] lors d'études SHG sur des films de Langmuir moléculaires. Ces auteurs observent très nettement des phénomènes identiques de fluctuation de l'intensité mesurée du film dans une phase faiblement condensée. Néanmoins à fortes concentrations moléculaires, ces auteurs ont mis en évidence une forte diminution de ces fluctuations. Ce phénomène s'explique logiquement par le fait qu'à forte compression, les domaines moléculaires formant le film ne sont plus mobiles. La diffusion de ces domaines est ainsi responsable des fluctuations de la densité de molécules sous le faisceau laser. A fortes compressions, le processus de diffusion est fortement ralenti et les fluctuations résiduelles sont similaires à celles observées en l'absence de molécules pour le bruit de l'eau pure. L'analyse des données expérimentales réalisées ici sur les films de nanoparticules d'or montre qu'en présence d'une densité de particules importante, les histogrammes s'élargissent et se décalent progressivement vers des intensités moyennes plus grandes. L'élargissement de la distribution log-normale autour de sa valeur moyenne traduit l'augmentation des fluctuations de l'intensité SHG. Aucune diminution des fluctuations de l'intensité n'a été observée sur le domaine des densités étudié.

La première explication qui peut être avancée est que le régime de densité moyenne exploré n'est pas suffisamment étendu pour atteindre le régime dans lequel les fluctuations diminuent. Les isothermes réalisées pour chaque série d'expériences attestent toutefois d'une densité moyenne importante, la pression de surface atteignant des valeurs proches du seuil d'effondrement. Ce seuil se situe vers des pressions de surfaces supérieures à 40 mN/m. Tout en restant en dessous de la densité moyenne maximum que peut atteindre un réseau hexagonal compact, le régime atteint devrait être suffisant pour que la diffusion libre des agrégats de particules soit affectée de manière importante, et par voie de conséquence les fluctuations de l'intensité SHG. Il est important de remarquer à ce stade que les mesures de réflectance linéaire réalisées au paragraphe 4.1 attestent elles de cette forte diminution des fluctuations,

voir la Figure 100 obtenue pour un film de nanoparticules d'argent et la Figure 107 obtenue pour un film de nanoparticules d'or. C'est donc essentiellement pour l'intensité SHG que cette diminution des fluctuations n'est pas du tout observée. Malheureusement, les particules utilisées pour les mesures en optique linéaire sont issues d'une synthèse légèrement différente de celle qui a été utilisée pour l'étude en optique non linéaire. Dans le premier cas, les particules sont issues d'une synthèse bi-phasique alors qu'elles sont issues d'une synthèse monophasique dans le second cas des mesures optiques non linéaires. Les distributions de taille des particules utilisées sont très similaires mais peut-être suffisamment différente pour expliquer cette différence d'inhomogénéité des films. Il est bien connu qu'un film très compact ne peut être obtenu qu'avec une distribution de taille et de forme relativement étroite. Afin de mieux comprendre l'origine de ces fortes fluctuations de l'intensité SHG, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la largeur à mi-hauteur ΔI des histogrammes de l'intensité SHG.

- Analyse des largeurs à mi-hauteur des distributions d'intensité SHG

Les fluctuations observées pour l'intensité SHG ne peuvent pas être uniquement attribuées aux fluctuations de densité moyenne, c'est-à-dire à la quantité N de particules sondées d'après les équations 4-11 et 4-12. Il convient donc d'observer le comportement du second paramètre susceptible de modifier le signal harmonique récolté : le tenseur d'hyperpolarisabilité β . Les interactions entre particules dans les larges domaines où celles-ci sont suffisamment proches les unes des autres sont en effet responsables de modifications de la valeur des éléments de ce tenseur microscopique. Dans les synthèses utilisées, les particules sont couvertes d'un composé organique, l'octadécanthiol, dont la chaîne aliphatique est relativement longue. La distance centre-à-centre entre deux particules est donc maximale. Par conséquent, les interactions devraient être minimisées. Les variations de ces éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité ont donc été négligées en première approximation. Cependant, il s'avère que cette hypothèse, écartée au départ, pourrait en fait être elle aussi à l'origine des fluctuations de l'intensité SHG des films de nanoparticules métalliques. Il est très important à ce stade de bien corrélérer cette hypothèse aux mesures optiques linéaires qui ont clairement démontré, par l'apparition d'une seconde résonance aux grandes longueurs d'onde, dans le domaine 660 – 700 nm, l'existence des interactions malgré la longueur de la chaîne alcane greffée. Les valeurs des largeurs des distributions de l'intensité SHG sont donc également tracées en fonction de l'intensité SHG moyenne sur la Figure 126.

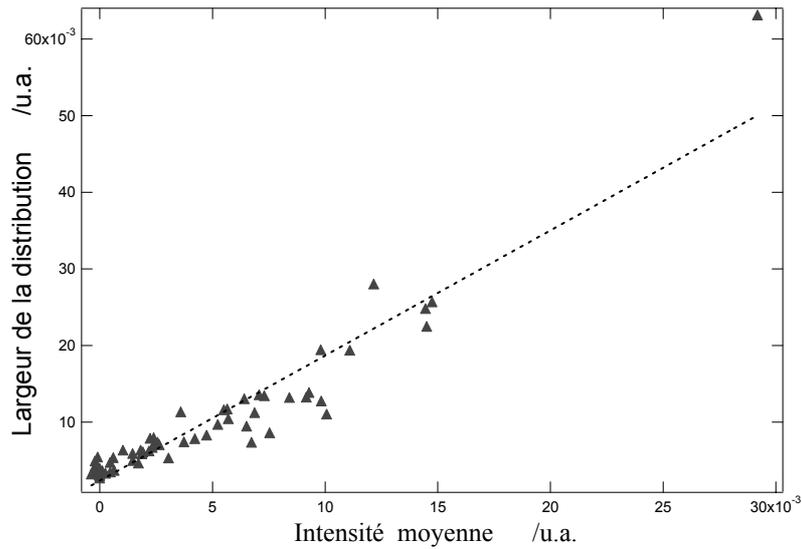


Figure 126 : Largeur des distributions d'intensité SHG ΔI en fonction de l'intensité moyenne $\langle I \rangle$. La droite en pointillé est un ajustement linéaire.

Un comportement proche de la linéarité, la droite en pointillé est un ajustement linéaire, est observé. Il est possible qu'une courbe de la forme $\Delta I = \alpha I^n$ améliore l'ajustement avec $n > 1$. En l'absence de modèle, il est difficile de se prononcer. Cependant, par la dérivation des équations 4-11 et 4-12, et en négligeant les fluctuations liées à l'intensité fondamentale qui sont excessivement plus faibles, il vient :

$$\frac{\Delta I}{\langle I \rangle} \propto \frac{\Delta N}{\langle N \rangle} + \frac{\Delta \beta}{\langle \beta \rangle} \quad 4-13$$

Cette expression indique que la source des fluctuations peut être, soit les fluctuations de densité moyenne, soit les fluctuations d'hyperpolarisabilité. D'après les conclusions des travaux de K. B. Eisenthal *et coll.* [32], lorsque la densité de nanoparticules augmente, les fluctuations liées à l'inhomogénéité du film et donc à la variation de la densité N diminuent. Ce phénomène est d'ailleurs particulièrement bien observé sur les spectres de réflectance linéaire pour lesquels une diminution des fluctuations est observée indiquant une diminution de la quantité $\Delta N / \langle N \rangle$. Ce n'est pas ce qui est observé sur les mesures SHG, en particulier sur la Figure 126. L'explication que nous pouvons avancer est donc l'apparition de fluctuations à travers le second terme de l'équation 4-13 qui traduit l'existence de fluctuations du tenseur β qui prend le relais lors de la diminution du facteur $\Delta N / \langle N \rangle$. A densités élevées,

Figure 125 et Figure 126 permettent de conclure à l'apparition d'interactions entre nanoparticules.

Nous avons ainsi mis évidence qu'à faibles densités moyennes, il existe sur la surface liquide une multitude de petits domaines très mobiles constitués de nanoparticules peu comprimées. Ces petits domaines évoluent sur une surface qui peut être assimilée à une interface nue. Il est probable que la densité moyenne de particules entre les domaines soit faible ce qui conduit aux fluctuations de la réflectance et de l'intensité SHG. Le temps caractéristique de diffusion est donc faible car il doit être associé à un domaine et non pas une particule. Les fluctuations sont donc principalement des fluctuations de densité moyenne N . A mesure que la densité augmente, la fraction surfacique moyenne de la surface augmente. Ces agrégats perdent alors peu à peu leur liberté de mouvement lors de leur mise au contact. La pression de surface augmente alors fortement par ailleurs. Finalement, à haute densité moyenne, l'état morphologique de la surface est celui de grands domaines dans lesquels les particules sont probablement un peu plus comprimées en raison de la compression. Ces domaines sont aussi suffisamment proches les uns des autres pour être quasi immobiles sur la surface. La fraction surfacique moyenne atteint son maximum, ne laissant que peu de domaines libres disponibles. Le temps caractéristique de diffusion de ces structures sur la surface doit être alors très long. L'observation de fluctuations dans ce régime ne peut plus être attribuée à des fluctuations de la densité moyenne N mais à des fluctuations du tenseur d'hyperpolarisabilité β , en lien avec les interactions entre particules dans les domaines.

Cette description met clairement en évidence l'intérêt de poursuivre les mesures à la fois en optique linéaire et en optique non linéaire. Par ce type de mesures, nous avons ainsi été capables de sonder les modifications de ce tenseur d'hyperpolarisabilité indicateur des interactions. Une étude approfondie de ces fluctuations fait l'objet du dernier chapitre tant il semble que celles-ci sont une caractéristique incontournable des films étudiés.

Nous avons exploré aussi les films solubles afin de comparer leur comportement par rapport aux films insolubles. Les études qui suivent sont donc réalisées sur des films solubles de particules d'argent. Le principe de formation de ces films est très différent des films insolubles mais l'objectif reste la formation d'une monocouche de nanoparticules métalliques à l'interface air/eau. Le montage optique utilisé est un montage en incidence oblique car, comme nous l'avons vu au Chapitre 3, il permet de mener un peu plus loin les analyses en

optique non linéaire, notamment dans l'acquisition de l'intensité en fonction de la polarisation.

4.2.2 Films solubles de nanoparticules d'argent

L'étude réalisée dans cette partie porte sur des films solubles par opposition aux films insolubles étudiés jusqu'ici. Pour former ce film, un surfactant organique en phase aqueuse a été utilisé pour induire la formation du film. Un rappel rapide du procédé est donné ici avant de commencer les études optiques.

4.2.2.1 Principe de formation des films solubles

Le principe de formation des films solubles consiste à former initialement une monocouche d'un surfactant chargé positivement. Le surfactant localisé en surface interagit alors par forces électrostatiques de façon attractive avec les nanoparticules hydrosolubles qui sont elles chargées négativement à l'issue de la synthèse chimique. Les particules libres sont donc dispersées dans l'eau et soumises au mouvement brownien. Elles diffusent et, progressivement, s'adsorbent préférentiellement à l'interface sous la couche de surfactant, voir Figure 127. La morphologie de l'interface reste par ailleurs à déterminer.

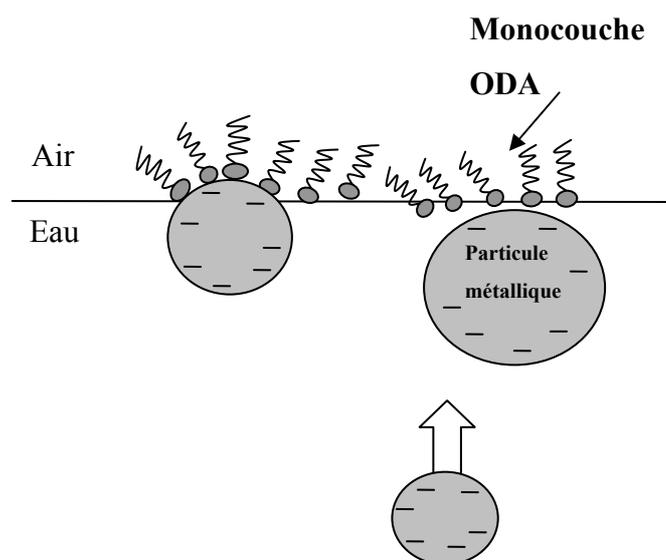


Figure 127 : Représentation schématique d'un film soluble à l'interface air/ liquide.

Au bout d'un certain temps, un film homogène s'établit. En principe, le film reste dynamique dans le sens où il est possible qu'il y ait continuellement un échange de particules entre le film et la sous-phase. Par ailleurs, rien n'empêche la monocouche de particules de prendre une morphologie tridimensionnelle. Un des inconvénients majeurs de ce procédé est donc la difficulté de connaître la quantité exacte de particules formant le film. Les particules métalliques sont donc placées en excès dans la sous phase et les nanoparticules s'adsorbent jusqu'à saturation de la monocouche de surfactant. L'aspect dynamique de l'équilibre obtenu est important même si il ne perturbe pas forcément les mesures aux échelles de temps considérées. En conséquence, chaque isotherme est enregistrée après stabilisation du système, qui peut aller jusqu'à plusieurs heures.

4.2.2.2 Isotherme de pression de surface d'un film d'or

Nous avons tout d'abord mené une série d'expériences préliminaires visant à vérifier l'adsorption des particules à la surface. Nous avons ainsi formé initialement une monocouche de surfactant sur une sous-phase d'eau pure puis avons enregistré des isothermes pour des concentrations croissantes de particules en sous-phase. Des ajouts de 100 μL de solution de particules en phase aqueuse ont été réalisés par micropipette sous les barrières afin de ne pas perturber la surface entre les barrières de la cuve où se situe le film. Les nanoparticules considérées dans cette étude sont des particules d'or de 12 nm de diamètre synthétisées au laboratoire par réduction chimique du sel d'or par le borohydrure de sodium. La stabilisation est assurée par le citrate ce qui confère aux particules une charge négative. La concentration de la solution de particules est 14.7 $\mu\text{mol/L}$. Le surfactant utilisé est l'ODA (octadécylamine) dont 10^{16} molécules sont déposées sur la surface de la cuve dont l'aire est de 100 cm^2 afin d'atteindre une monocouche dense de densité moyenne 10^{14} particules/ cm^2 . Beaucoup de soin est apporté à l'injection des nanoparticules dans la sous-phase afin de réduire au maximum les perturbations sur le film déjà formé. D'autre part, pour chaque volume de solution concentrée en nanoparticules injecté, un volume identique de la sous-phase est retiré. On travaille ainsi à volume constant ce qui est important pour conserver des conditions identiques au cours de l'expérience. Pour plus de clarté, seules trois isothermes sont tracées sur la Figure 128. L'isotherme du surfactant pour une sous-phase d'eau pure est représentée en pointillé. Les isothermes grise et noire sont effectuées respectivement après 5 et 13 ajouts de 100 μL de solution de particules, soit après un ajout de 7.5 et 20 nmoles de particules d'or. Les données sont enregistrées après stabilisation du système, soit approximativement une heure.

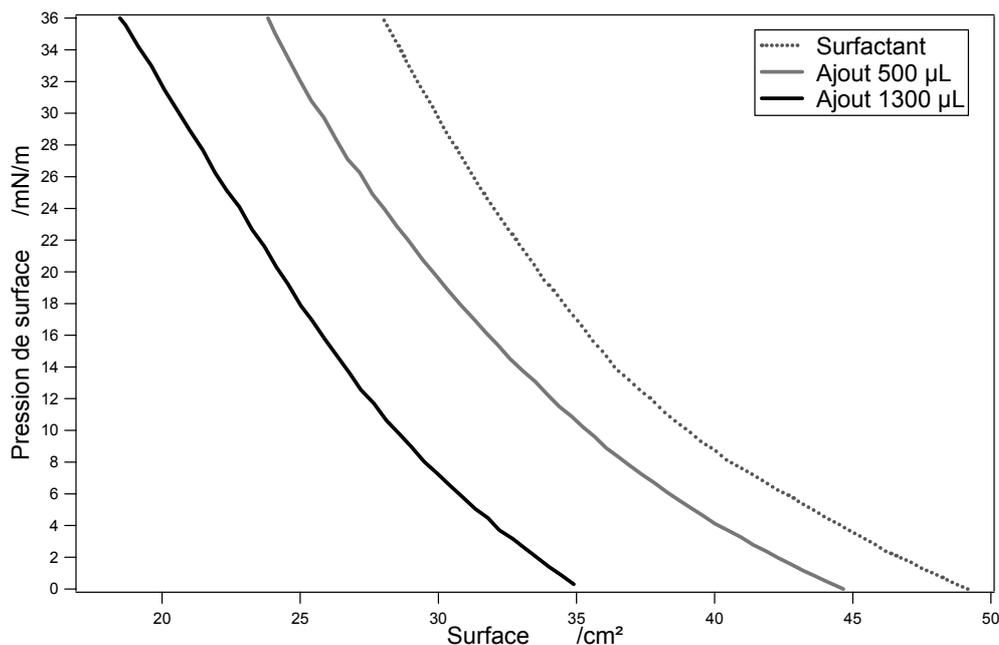


Figure 128 : Isothermes pression-surface différentes quantités de nano particules injectée dans la sous-phase : (pointillé) eau pure, (gris) 7.5 nmoles injectées, (noire) 20 nmoles injectées.

Un fort décalage vers la gauche est observé lors de l'augmentation de la concentration de la sous-phase en nano particules à la suite des ajouts. Ce décalage est en fait assez surprenant car un décalage sur la droite était plutôt attendu. Ce phénomène n'est pas entièrement compris. Il est toutefois certain que les nanoparticules à l'interface modifient fortement la monocouche initiale de surfactant. Les interactions attractives entre le surfactant et les particules conduisent à une diminution de pression pour une même aire de surface ce qui peut s'expliquer par la cassure du film en domaines plus dense que le film initial. Ce résultat diffère ainsi du travail décrit par K. M. Mayya *et coll.* [33] qui ont étudié similairement aussi des nanoparticules d'or en sous-phase d'une monocouche d'ODA. Ils ont toutefois montré que le phénomène est très dépendant du pH de la sous-phase aqueuse, aspect que nous n'avons pas exploré.

Néanmoins, la conclusion qui peut être tirée de la Figure 128 est que les particules métalliques forment effectivement à la surface un film avec le surfactant. La morphologie exacte de ce film reste inconnue mais il va être possible de l'étudier par SHG.

4.2.2.3 Optique non linéaire d'un film d'argent

Le film soluble est formé à partir d'une solution de nanoparticules métalliques hydrosolubles d'argent de 5 nm de diamètre. La solution de particules d'argent a aussi été synthétisée au laboratoire par réduction du sel de nitrate d'argent par le borohydrure de sodium, voir Chapitre 2. Le choix de débiter les études optiques non linéaires par les nanoparticules d'argent et non pas par les nanoparticules d'or est déterminé par l'intensité SHG attendue. L'intensité SHG étant détectée à 400 nm, les particules d'argent sont idéales en raison de la présence de leur résonance de plasmon de surface qui est proche de 400 nm en solution aqueuse. En comparaison, la résonance de plasmon de surface des nanoparticules d'or se situe à environ 520 nm en solution aqueuse. La sous-phase est donc constituée d'une solution de particules d'argent hydrosolubles en excès. La concentration est de 4×10^{16} particules/L. Le volume de la cuve étant de 60 mL, le nombre de particules est donc 2.4×10^{15} . Rappelons qu'il est nécessaire d'avoir environ 10^{14} particules à l'interface pour former un film dense pour une aire de surface de 20 cm^2 pour des particules ayant un diamètre de 5 nm. La monocouche de surfactant est formée par dépôt de 10 μL d'ODA de concentration $1.85 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ afin d'atteindre une couche monomoléculaire de surfactant d'environ 10^{18} molécules par m^2 .

La première expérience consiste à enregistrer le signal SHG en fonction de la compression du film soluble. Le montage optique est caractérisé par un faisceau en incidence oblique, les faisceaux fondamental et harmonique sont respectivement incident et réfléchi à 70° par rapport à la normale à la surface, voir Chapitre 2. Après avoir formé cette monocouche de molécules d'ODA et attendu quelques heures, l'intensité SHG est enregistrée. Pour vérifier que ce signal est bien un signal SHG, le monochromateur est balayé autour de la fréquence harmonique du laser, c'est-à-dire autour de la longueur d'onde de 400 nm, voir Figure 129. Cette figure confirme bien l'existence d'un signal harmonique à environ 408 nm correspondant à une longueur d'onde fondamentale de 816 nm. Cette intensité SHG est attribuée à la présence de particules à l'interface. En effet, nous avons vérifié au préalable qu'une interface ne contenant que des molécules d'ODA ne génère aucun signal mesurable.

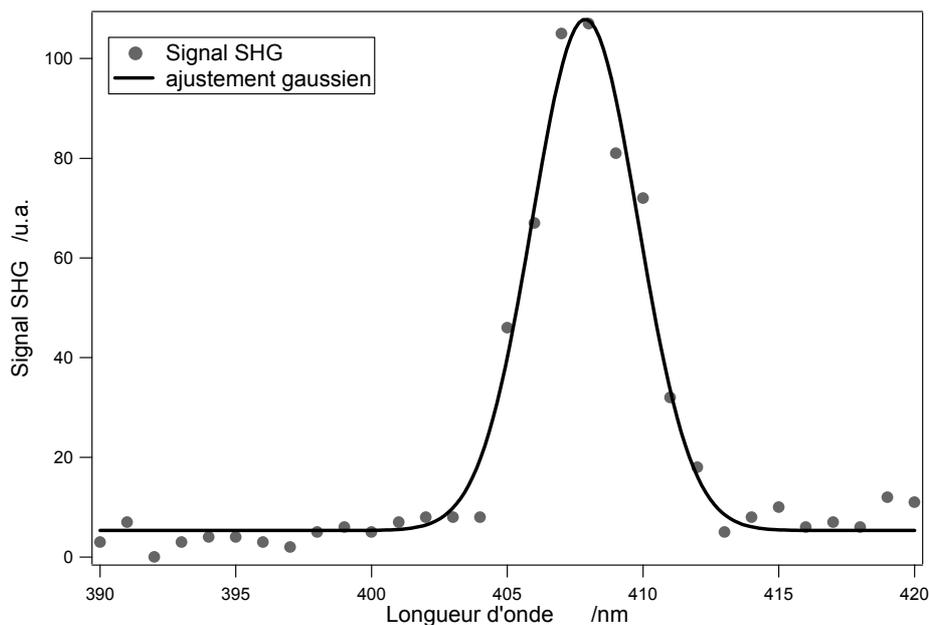


Figure 129: Monochromaticité d'un film soluble de particules d'argent ajustée à l'aide d'une gaussienne centrée autour de 408 nm.

Nous avons ensuite enregistré l'intensité SHG au cours de la compression du film, voir Figure 130 et enregistré simultanément l'isotherme pression-surface.

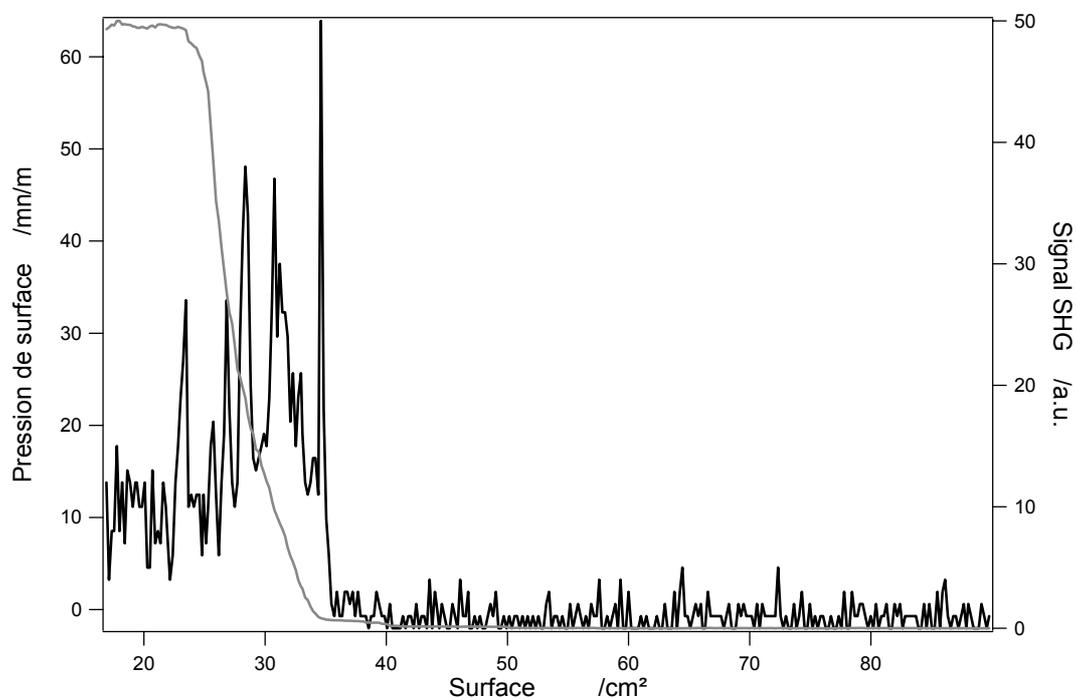


Figure 130: Pression de surface (courbe en gris – échelle à droite) et intensité SHG (courbe en noir – échelle à gauche) en fonction de l'aire de la surface pour un film mixte de nanoparticules d'argent et d'ODA.

La Figure 130 montre très clairement que l'intensité SHG et la pression de surface augmente lors de la compression. Les nanoparticules d'argent hydrophiles assemblées à l'interface air/eau à l'aide du surfactant forment donc une sous-couche suffisamment stable pour que l'on puisse en faire varier la densité par compression. En effet, un film instable n'aurait probablement pas montré un tel comportement, les particules pouvant notamment se redisperser en solution à forte compression. Il n'est pas impossible qu'une fraction de ces particules reparte ainsi en solution lors de la compression. L'intensité SHG augmente très fortement en corrélation avec l'augmentation de la pression. Il persiste à nouveau de fortes fluctuations. Lorsque la pression se stabilise à 60 mN/m, l'intensité SHG semble également se stabiliser. Nous allons étudier plus en détail l'intensité SHG dans ce régime stable. Pour cela, les barrières sont immobilisée au maximum de compression, soit 60 mN/m. Une fois les barrières fixes, les mesures optiques SHG sont réalisées en sélectionnant la polarisation du champ harmonique « P » et « S ». La polarisation du faisceau incident tourne de 0 à 90°. Ces mesures résolues en polarisation sont reportées sur la Figure 131 et la Figure 132.

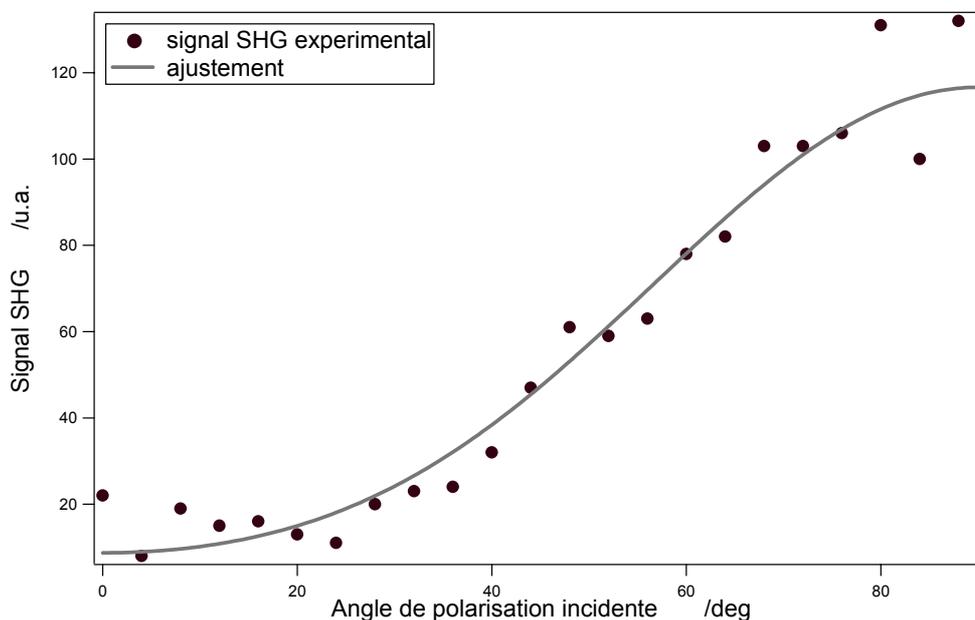


Figure 131: Intensité SHG polarisée P en fonction de l'angle de polarisation incidente pour un film soluble de nanoparticules d'argent de 5 nm de diamètre à une pression de surface de 60 mN/m. en présence d'ODA. L'ajustement est réalisé avec le modèle développé dans le Chapitre 2.

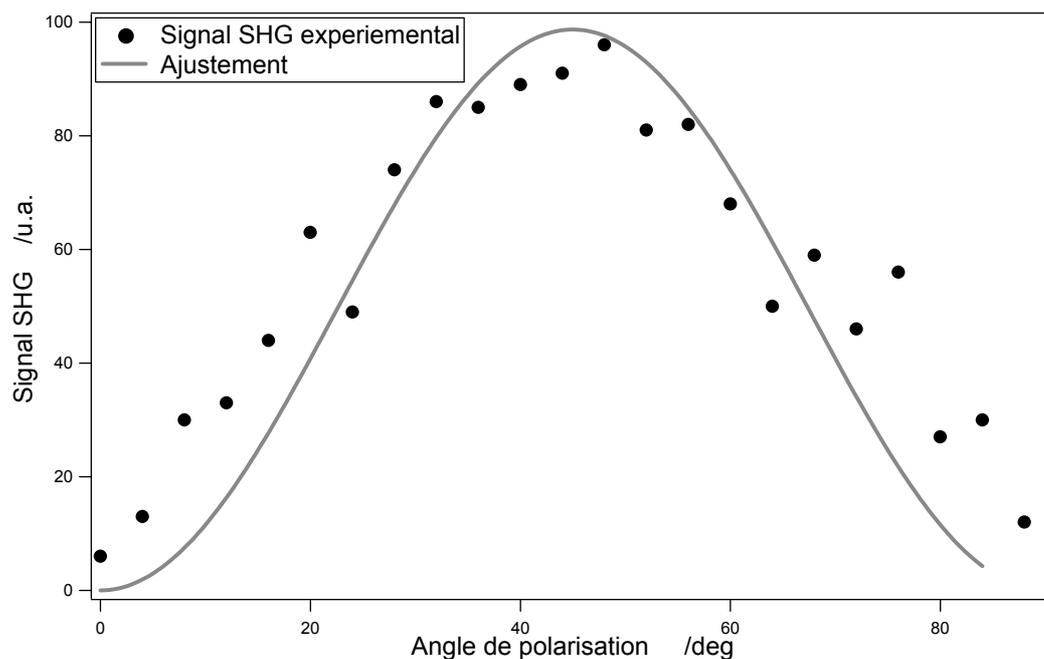


Figure 132: Intensité SHG polarisée S en fonction de l'angle de polarisation incidente pour un film soluble de nanoparticules d'argent de 5 nm de diamètre à une pression de surface de 60 mN/m. en présence d'ODA. L'ajustement est réalisé avec le modèle développé dans le Chapitre 2.

L'ajustement des points expérimentaux est réalisé avec le modèle de la feuille de polarisation non linéaire développé au Chapitre 2. L'ajustement est satisfaisant. Les paramètres de cet ajustement, c'est-à-dire les éléments du tenseur de susceptibilité $\chi_{zxx}^{(2)}$, $\chi_{xxz}^{(2)}$ et $\chi_{zzz}^{(2)}$ sont reportés dans le tableau ci dessous. Ils sont normalisés par rapport à l'élément de tenseur $\chi_{zzz}^{(2)}$ et pris réels (ou imaginaires purs par multiplication par i). A ce stade, aucune hypothèse n'est formulée sur l'origine de la réponse non linéaire, les éléments du tenseur macroscopique de susceptibilité étant attribués à l'interface.

| Tenseur de susceptibilité | $\chi_{zxx}^{(2)}$ | $\chi_{xxz}^{(2)}$ | $\chi_{zzz}^{(2)}$ |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Interface air / eau | 1.10 | 1.05 | 1 |

Tableau 11 : Eléments de tenseur de susceptibilité extrait des données SHG expérimentales pour un film hydrosoluble de particules d'argent.

Afin de mieux comprendre ces résultats ci-dessus et de tenter de déterminer la nature et les principales caractéristiques de la surface formée, deux cas limites sont considérés puis comparés à nos résultats. Dans un premier temps, la réponse SHG d'une interface air /métal

massif est prise en compte. C'est un premier cas limite obtenu pour un film de particules dense de caractère métallique pour lequel l'épaisseur ne joue pas de rôle significatif. La délocalisation électronique doit être complète. Dans un second temps, sera décrite la réponse SHG d'une interface pure air/eau. C'est le cas d'un film de nanoparticules très dilué dont l'intensité SHG mesurée ne proviendrait que de l'interface air / eau. Compte tenu de la forme a priori sphérique des particules, la question de l'existence même d'une réponse SHG du film doit être posée.

➤ Interface métallique

Intéressons nous dans un premier temps à l'interface air/métal. Les interfaces air/métal ou liquide/métal ont été très étudiés depuis les années 70 et ont donné lieu à de nombreuses expériences et modèles théoriques. J.E. Rudnick et E.A Stern [34] ont ainsi proposé une base théorique pour la compréhension des mécanismes de génération de second harmonique à cette interface, bien que de nombreux travaux précédents aient paru afin de résoudre la question de l'origine de la réponse. Ces auteurs ont notamment introduit la notion de courants de surface à travers deux paramètres $a(\omega)$ et $b(\omega)$ et de courant de volume $d(\omega)$. Plus récemment, des modèles plus élaborés [35-37] ont vu le jour avec notamment des modèles hydrodynamiques, comme celui de J. E. Sipe *et coll.* [38] et des modèles de fonctionnelle de la densité. De manière générale, deux contributions sont introduites. La première est d'origine dipolaire électrique et provient exclusivement de la surface en raison de la rupture de symétrie à l'interface. La seconde est d'origine quadripolaire électrique et provient du volume qui, par nature centrosymétrique, ne peut générer un signal d'origine dipolaire électrique. La réponse non linéaire totale est donc caractérisée par des contributions de surface et de volume. Au cours des années 80 et avec l'avènement de sources lasers de fortes puissances crêtes, ces diverses théories ont pu être testées [39, 40] [41].

En reprenant les notations et les calculs menés dans la plupart de ces publications récentes, notamment celles de D. Krause *et coll.* [39, 41], les paramètres sans dimension $a(\omega)$, $b(\omega)$ et $d(\omega)$ du modèle hydrodynamique de J. E Rudnick et E.A. Stern [34, 38] sont liés aux éléments du tenseur macroscopique de susceptibilité selon :

$$a(\omega) = \frac{16\pi m\omega^2}{e(\varepsilon(\omega) - 1)} \chi_{\perp}^{(2)} \quad 4-14(a)$$

$$b(\omega) = \frac{16\pi m\omega^2}{e(\varepsilon(\omega)-1)} \chi_{\parallel}^{(2)} \quad 4-14(b)$$

$$d(\omega) = -\frac{32\pi m\omega^2}{e(\varepsilon(\omega)-1)} \chi_{bulk}^{(2)} \quad 4-14(c)$$

où m et e sont la masse et la charge de l'électron et $\varepsilon(\omega)$ est la constante diélectrique complexe du métal massif à la fréquence fondamentale. Les deux paramètres $a(\omega)$ et $b(\omega)$ quantifient d'un point de vue phénoménologique les courants non linéaires normal et parallèle à la surface métallique. En particulier, le paramètre $a(\omega)$ du courant de surface normal à la surface est sensible aux modifications physiques de l'interface. Le paramètre $b(\omega)$ décrit quant à lui le courant de surface parallèle à l'interface. Il est donc plus faiblement affecté par des modifications de la surface. Pour une interface parfaitement plane, sa valeur théorique est $b(\omega)=-1$ [37, 38]. Enfin, $d(\omega)$ décrit le courant de volume perpendiculaire à l'interface et sa contribution reste faible, surtout pour les métaux nobles. Sa valeur théorique est $d(\omega)=1$ [40] mais nous ne devons pas oublier ici l'épaisseur faible du film.

L'objectif de cette étude est de comparer nos résultats expérimentaux concernant les films de nanoparticules métalliques d'une épaisseur de quelques nanomètres avec les surfaces métalliques. Un des moyens les plus courants pour former de telles surfaces est le dépôt par évaporation thermique sur substrat solide. La couche de métal déposée est typiquement de quelques centaines de nanomètres. Cette épaisseur est bien entendue plus importante l'épaisseur attendue du film de particules, mais il est intéressant de comparer ces résultats aux nôtres. H. B. Jiang *et coll.* [42] ont effectué des mesures SHG résolues en polarisation sur des films minces d'argent de 500 nm d'épaisseur déposé sur des prismes de verre. La longueur d'onde incidente était de 1064 nm. Les courbes données sur la Figure 133 donnent l'allure générale de l'intensité SHG en réflexion spéculaire en fonction de la polarisation incidente qui est variée de 0 à 90°. Sur la Figure 133(a) (resp. (b)) la polarisation de l'onde harmonique est S (resp. P). Le comportement général de la courbe S est globalement identique aux courbes expérimentales obtenues pour nos films alors que la courbe P diffère, l'intensité étant plus forte pour la polarisation incidente nulle et plus faible pour la polarisation incidente de 90° alors que nous avons enregistré un comportement inverse sur nos films. Ces mesures expérimentales sont ajustées avec le modèle hydrodynamique de J. E. Sipe *et coll.*. Les principales conclusions de ces travaux sont les suivantes. Le paramètre $b(\omega)$ est mesuré à

partir d'un ajustement de la courbe polarisée S. Sa valeur est déterminée à -0.97 , très proche de la valeur attendue pour un film parfaitement plat sans rugosité. Par contre, le paramètre $a(\omega)$ est fortement dépendant de l'état de la surface. La pureté du métal, sa densité, sa rugosité en surface sont autant de paramètres qui modifient la valeur de ce paramètre. Pour la surface étudiée, $a(\omega)$ est ajusté à 2.1.

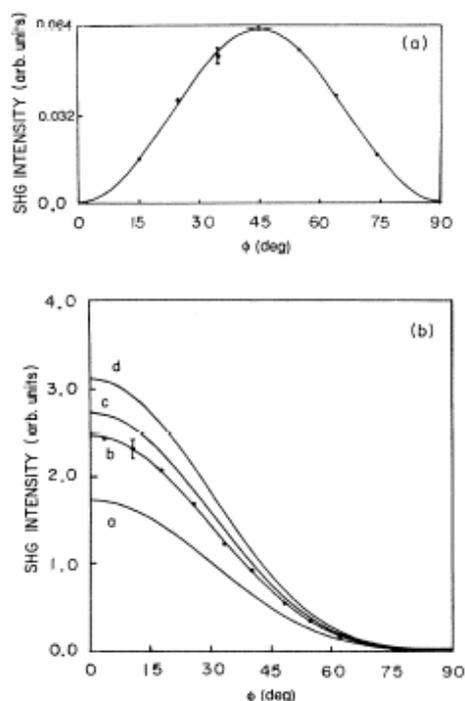


Figure 133 : Intensité SHG pour un film mince d'argent évaporé en fonction de la polarisation incidente. Les ajustements des points expérimentaux sont réalisés avec un modèle hydrodynamique [42], courbe (a) polarisation harmonique S, courbe (b) polarisation harmonique P.

Plus récemment, B. Krause *et coll.* [41] ont tabulé ces paramètres pour cinq métaux différents en faisant varier la rugosité de la surface. Le faisceau fondamental, ayant une longueur d'onde de 800 nm est incident à 45° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon d'une épaisseur approximative de 150 nm déposé sur du SiO_2 . L'évolution du paramètre $a(\omega)$ est significative en fonction de l'état de la surface alors que les paramètres $b(\omega)$ et $d(\omega)$ restent faibles et varient peu. Il convient de remarquer en reprenant les notations cartésiennes habituelles [39], que le paramètre $a(\omega)$ du courant non linéaire de surface normal à l'interface est directement lié à $\chi_{\perp} \propto \chi_{zzz}$ alors que le paramètre $b(\omega)$ du courant non linéaire parallèle à l'interface est lié à $\chi_{\parallel} \propto \chi_{xxz}$. Enfin le paramètre $d(\omega)$ du courant non linéaire de volume est

relié à $\chi_{\text{bulk||}} \propto \chi_{zxx}$. On peut donc synthétiser les valeurs de ces éléments de tenseur de susceptibilité pour un film d'argent dans le Tableau 12 :

| Tenseur de susceptibilité | $\chi_{zxx}^{(2)}$ | $\chi_{xxz}^{(2)}$ | $\chi_{zzz}^{(2)}$ |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Interface air / eau | 0.073 | 0.34 | 9 |

Tableau 12 : Eléments de tenseur de susceptibilité extrait des données SHG expérimentales sur un film d'argent par un modèle hydrodynamique d'après les expériences de D. Krause *et coll.* [41].

Par comparaison avec le Tableau 11, et sans normalisation par rapport à l'élément $\chi_{zzz}^{(2)}$, nous observons que les valeurs obtenues pour le film de nano particules métalliques ne sont pas semblables à celles du film d'argent. La simple observation des courbes SHG résolues en polarisation P de la Figure 131 et de la Figure 133(b) atteste par ailleurs clairement de cette différence. Nous devons conclure que nous ne sommes pas en présence d'un film ayant le comportement d'un film d'argent continu à l'interface air/eau.

➤ Interface air/eau pure

Observons l'autre cas limite qui est celui d'une surface d'eau pure. L'interface pure air/eau a été étudiée par A. Tamburello-Luca au cours de sa thèse [43]. L'interface est formée dans une simple cellule de quartz UV-visible. Le faisceau incident à 532 nm fait un angle de 72° avec la normale à la surface. Les mesures en polarisation harmonique S et P sont rappelées sur la Figure 134. La polarisation incidente varie de 0 à 90° .

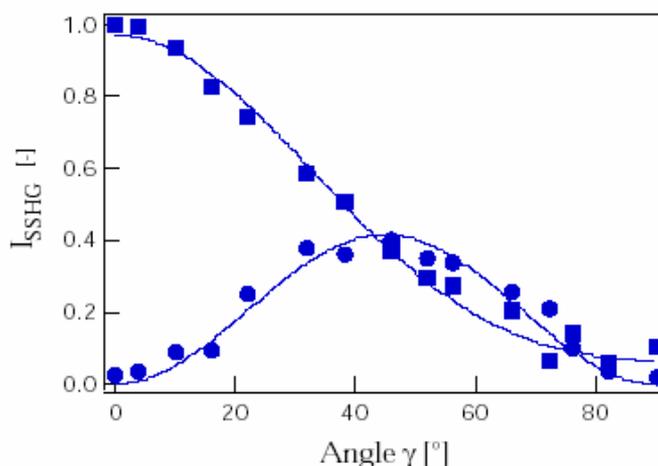


Figure 134: Intensité SHG normalisée de l'interface air/eau en fonction de la polarisation incidente (ronds: polarisation S, carrés: polarisation P). Les ajustements sont réalisés avec un modèle identique à celui développé dans le Chapitre 2 [43].

Les éléments du tenseur macroscopique de susceptibilité déduits de ces mesures sont récapitulés dans le Tableau 13.

| Tenseur de susceptibilité | $\chi_{zxx}^{(2)}$ | $\chi_{xxz}^{(2)}$ | $\chi_{zzz}^{(2)}$ |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Interface air / eau | 0.39 | 0.16 | 1 |

Tableau 13 : Eléments de tenseur de susceptibilité extrait des données SHG expérimentales pour une interface pure air/eau [43].

A nouveau, par comparaison du Tableau 11 des éléments du tenseur de susceptibilité du film hydrosoluble de nano particules d'argent montre un comportement clairement différent de l'interface air/eau nue étudiée par A. Tamburello-Luca. L'observation des courbes SHG résolues en polarisation P de la Figure 131 et de la Figure 133 atteste par ailleurs aussi de cette différence. Une remarque peut cependant être faite quant à la symétrie de Kleinmann dans le cas de l'interface air/eau. La symétrie de Kleinmann établit l'égalité des éléments $\chi_{zxx}^{(2)}$ et $\chi_{xxz}^{(2)}$ pour les milieux transparents dont l'eau dans le domaine optique visible. Les éléments de tenseurs pour l'interface air/eau du Tableau 3 indiquent donc clairement une violation de cette symétrie. L'explication avancée par leur auteur est que les contributions quadripolaires électriques dominent largement les contributions dipolaires électriques pour les interfaces air/liquides [44]. La symétrie de Kleinmann semble mieux respectée dans le cas de l'interface formée par les nano particules métalliques.

La différence entre nos mesures et ces deux séries de résultats nous permet de conclure partiellement quand à l'origine de l'intensité SHG mesurée pour le film de nano particules. Le film de nano particules n'est pas suffisamment dilué pour être modélisé par une interface air/eau. De même, notre film ne comporte pas comme un film dont les particules sont sphériques donc centrosymétriques et sans réponse non linéaires SHG. Mais il ne semble pas non plus suffisamment dense pour être comparé à un film métallique. Nous sommes donc en présence d'un film semi continu, intermédiaire entre l'interface nue et le film métallique dense. L'origine de la réponse du film provient donc des particules d'argent dont la centrosymétrie est rompue par la présence de l'interface et/ou des particules du film elles-mêmes. Quelques aspects microscopiques peuvent néanmoins être avancés. Tout d'abord il a été montré par notre équipe que les petites particules nanométriques ont une réponse SHG d'origine dipolaire pure en raison de la rupture de la centrosymétrie par écart à la forme

sphérique [45]. Un film peu dense de particules peut donc être modélisé par un ensemble de particules isolées possédant une non linéarité dipolaire électrique orientée par rapport à la surface, voir Figure 135, où θ définit l'angle d'orientation de cette réponse dipolaire électrique avec l'axe OZ du laboratoire.

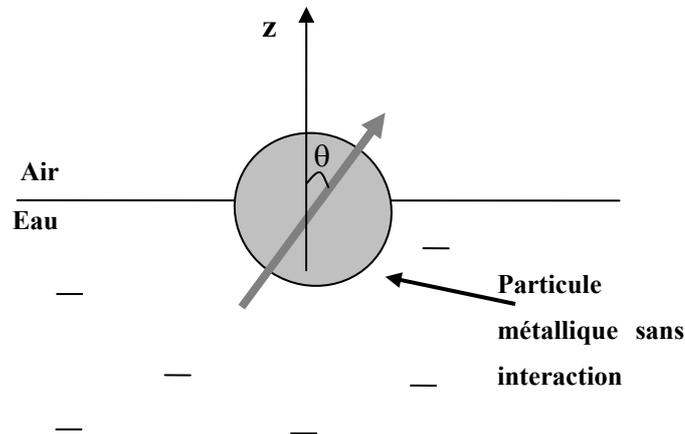


Figure 135 : Représentation schématique d'une particule dans un film dilué à l'interface air/ liquide.

Mais cette configuration n'est pas figée, à température ambiante les particules ont la possibilité de tourner aléatoirement. De plus, il est probable que les particules aient également, leur non linéarité orientée dans un sens aléatoire les unes par rapport aux autres. Une vision macroscopique de la surface donnerait un signal SHG intégré à toutes les particules forcément nul.

Si on prend une autre hypothèse de particules parfaitement centrosymétriques mais dont le moment dipolaire est déterminé par l'interface. Cette configuration se traduit par la prédominance de l'élément de tenseur d'hyperpolarisabilité β_{zzz} dont l'origine provient de l'existence de l'interface. Les autres éléments du tenseur sont négligés. Dans ce cas, l'intensité SHG est déterminée uniquement par l'élément β_{zzz} et l'angle θ de façon très similaire au cas moléculaire. Cependant, dans notre cas l'angle θ doit être nul ou quasiment nul en admettant un peu de rugosité de l'interface. Les courbes de la Figure 131 et de la Figure 132 montrent que cette hypothèse doit être écartée aussi car, d'après le Chapitre 2, la courbe S devrait être nulle pour toute polarisation incidente. De même, l'intensité de la courbe P devrait être nulle pour une polarisation incidente égale à 90° et non nulle à 0° .

Les données expérimentales sont cependant compatibles avec l'existence d'un film de nano particules assez dense en surface. Notons en effet que les mesures sont effectuées à forte compression, pour une pression de surface de 60 mN/m environ. Les particules sont donc

suffisamment proches les unes des autres pour que les interactions soient suffisantes. Les éléments d'hyperpolarisabilité possédant une composante dans le plan de l'interface ne sont donc en fait, pas négligeables. En conservant l'approche moléculaire avec l'angle θ nul, nous pouvons alors associer les éléments du tenseur macroscopique avec les éléments du tenseur microscopique au facteur ε_0/N près. On observe alors bien une forte influence des composantes dans le plan de l'interface. Le film possède cependant une morphologie propre nanométrique liée aux particules très différente du film infini.

4.3 Conclusions

Le principal résultat de ce chapitre a été la mise en évidence du changement progressif de l'état du film avec l'augmentation de la densité moyenne de particules. Nous avons dégagé des caractéristiques pour ces films de nano particules en fonction de la compression. Ainsi, nous avons observé une phase très diluée constituée d'eau pure dans laquelle évoluent une multitude de petits domaines de particules agrégées très mobiles aux faibles compressions. Les mesures optiques linéaires mettent en évidence ces interactions entre particules dans les domaines à travers une seconde résonance de plasmon de surface associée à la présence de structures plus complexes de type agrégats de particules linéaires. Lorsque la densité moyenne de surface augmente, la surface se densifie et les domaines grossissent par agrégation de domaines qui perdent progressivement leur mobilité. A haute densité, le taux de recouvrement de la surface par ces domaines est presque total. Les mesures SHG concluent elles aussi à la présence d'interactions entre particules aux fortes compressions et à la formation d'un film semi-continu dans lequel les particules ne sont plus isolées. Le film reste cependant très différent d'un film métallique. Tous ces résultats concordent donc pour démontrer la structuration de l'interface en un assemblage dense de particules qui s'arrangent en grands ensembles. Il est toutefois important de noter que les nanoparticules synthétisées sont suffisamment dispersées en taille pour ne pas espérer obtenir de réseau hexagonal compact organisé. Les délocalisations électroniques, si elles se produisent, ne sont pas à grande échelle d'où l'absence de comportement métallique similaire à celui d'un film métallique. D'autre part, la longueur des chaînes alcanes de 18 carbones greffées à la surface des particules maintient les particules à distance les unes des autres et interdit des interactions trop importantes. La fabrication d'un film métallique continu nécessitera donc une étape

améliorant, entre autre, la synthèse chimique pour affiner la distribution en taille des particules.

Il reste enfin dans toutes ces études l'observation continue de fluctuations. Une étude détaillée doit être menée pour pouvoir aller plus loin dans l'analyse de ces systèmes. Cette étude fait l'objet du cinquième et dernier chapitre de ce travail.

4.4 Bibliographie

- [1] Y. Yang, S. Pradhan and S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2003), 76
- [2] G. Markovich, C. P. Collier and J. R. Heath, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, (1998), 3807
- [3] J. F. Sampaio, K. C. Beverly and J. R. Heath, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 8797
- [4] H. H. J. Girault and D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **244**, (1988), 15
- [5] F. L. Thomson and L. J. Y. H. H. Girault, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988), 1547
- [6] K. C. Beverly, J. F. Sampaio and J. R. Heath, *J. Phys. Chem. B*, **106**, (2002), 2131
- [7] M. Sastry, A. Gole and V. Patil, *Thin Solid Films*, **384**, (2001), 125
- [8] H. Schwartz, Y. Harel and S. Efrima, *Langmuir*, **17**, (2001), 3884
- [9] D. R. Lide, *CRC Handbook of chemistry and Physics*, (2000), 80 th edition
- [10] O. Muskens, D. Christofilos, N. DelFatti and F. Vallée, *J. Opt. A*, **8**, (2006), 264
- [11] C. F. Bohren and D.P.Huffman, *Absorption and scattering of light by small particule*, Wiley and Sons, New York, 1983
- [12] L. M. Liz-Marzan, *Mat. tod.*, (2004), 26
- [13] R. J. Gehr and R. W. Boyd, *Chem. Mater.*, **8**, (1996), 1819
- [14] S. Henrichs, C. P. Collier, R. J. Saykally, Y. R. Shen and J. R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000), 4077
- [15] B. G. McMillan, L. E. A. Berlouis, F. R. Cruickshank, D. Pugh and P.-F. Brevet, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, (2005), 211912
- [16] J. C. M. Garnett, *Phil. Trans. R. Soc. ,* **203**, (1904), 385
- [17] T. Ung, L. M., Liz-Marza'n and P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 3441
- [18] J. J. Shiang, J. R. Heath, C. P. Collier and R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998), 3425
- [19] A. Moores and F. Goettmann, *New J. Chem.*, **30**, (2006), 1121
- [20] E. Hutter and H. Fendler, *Ad. Mat.*, **16**, (2004), 1685
- [21] T. Ung, L. M. Liz-Marza'n and P. Mulvaney, *Coll. Surf.*, **202**, (2002), 119
- [22] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, **6**, (1972), 4370
- [23] W. Cheng, S. Dong and E. Wang, *J. Phys. Chem.*, **5**, (2005), 6
- [24] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides and G. Schartz, *J. Clust. Sc.*, **10**, (1999), 295
- [25] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht and F. R. Aussenegg, *Opt. Comm.*, **220**, (2003), 137

- [26] R. Jin, J. E. Jureller, H. Y. Kim and N. F. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 12482
- [27] G. Marchovich, C. P. Collier, S. E. Henrichs, F. Remacle, R. D. Levine and J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.*, **32**, (1999), 415
- [28] G. T. Boyd, T. Rasing, J. R. R. Leite and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B*, **30**, (1984), 519
- [29] D. G. W. Goad, *J. Appl. Phys.*, **49**, (1977), 2929
- [30] C. Anceau, *Réponse NL locale de monocouche moléculaire ordonnées et effets d'exaltations sur des structures métalliques granulaires*, St Quentin, Versailles, 2002
- [31] J. J. Brown, J. A. Porter, C. P. Daghlain and U. J. Gibson, *Langmuir*, **17**, (2001), 7966
- [32] X. Zhao, M. C. Goh, S. Subrahmanyam and K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem.*, **94**, (1990), 3370
- [33] K. M. Mayya, A. Gole, N. Jain, S. Phadtare, D. Langevin and M. Sastry, *Langmuir*, **19**, (2003), 9147
- [34] J. Rudnick and E. A. Stern, *Phys. Rev. B*, **4**, (1971), 4274
- [35] A. Liebsch, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, (1988), 1233
- [36] P. Guyot-Sionnest and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B*, **38**, (1988), 7985
- [37] B. S. Mendoza and W. L. Mochan, *Phys. Rev. B*, **53**, (1996), 4999
- [38] J. E. Sipe, V. C. Y. So, M. Fukui and I. Stegeman, *Phys. Rev. B*, **21**, (1980), 4389
- [39] K. A. O'Donnell and R. Torre, *New J. Phys.*, **7**, (2005), 154
- [40] J. C. Quail and H. J. Simon, *Phys. Rev. B*, **31**, (1985), 4900
- [41] D. Krause, C. W. Teplin and C. T. Rogers, *J. Appl. Phys.*, **96**, (2004), 3626
- [42] H. B. Jiang, L. Li, W. C. Wang, J. B. Zheng and Z. M. Zhang, *Phys. Rev. B*, **44**, (1991), 1220
- [43] A. Tamburello-Luca, *Etude des interfaces liquides par SHG*, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, 1997
- [44] M. C. Goh, J. M. Hicks, K. Kemnitz, G. R. pinto and K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem.*, **92**, (1988), 5074
- [45] J. Nappa, G. Revillod, I. R. Antoine, E. Benichou and P. F. Brevet, *Phys. Rev. B*, **71**, (2005), 165407

Chapitre 5 : Fluctuations d'intensité

Ce chapitre traite d'un phénomène récurrent pour toutes les expériences réalisées, tant linéaires que non linéaires : les fluctuations d'intensité du signal. La méthode usuelle de l'extraction de l'information contenue dans ces fluctuations est l'analyse de la fonction d'autocorrélation de l'intensité. L'étude des fluctuations d'intensité par la fonction de corrélation a été très fortement développée dans les années 1970 par le groupe de W. Webb, en particulier en ce qui concerne les fluctuations de l'intensité de fluorescence [1]. Les auteurs de ces premiers travaux ont alors nommée cette technique par le terme de spectroscopie de corrélation de fluorescence (acronyme anglais FCS pour *Fluorescence Correlation Spectroscopy*). Cette technique a alors connu un essor très important aussi bien en physique qu'en chimie et en biologie. Cette technique permet en effet d'étudier les phénomènes de diffusion et de réactivité des molécules organiques et d'en déduire la concentration et la mobilité translationnelle ou rotationnelle de fluorophores, par exemple dans des cellules vivantes ou dans des écoulements. En optique non linéaire, en revanche, très peu de travaux ont été publiés. Un premier travail, assez préliminaire, a été publié par le groupe de K.B. Eisenthal [2, 3] concernant des molécules à l'interface air/liquide et un second par le groupe de A. Persoons s'intéressant à l'application de cette technique à la diffusion Hyper Rayleigh [4]. A notre connaissance ce sont les seules études réalisées en génération de second harmonique. En revanche un nombre croissant de travaux utilise cette technique en fluorescence à deux photons.

Les études présentées dans ce chapitre sont complémentaires des expériences précédentes et concernent donc les mêmes systèmes. Les mesures effectuées l'ont été en régime linéaire et non linéaire. Le principal objectif a été de mettre en évidence les informations qu'il est possible d'extraire, en particulier les temps caractéristiques des processus mis en jeu à l'interface. Dans ces systèmes naturellement très fluctuants, il est en effet essentiel de déterminer l'origine des fluctuations du signal pour éviter tout artefact. Dans une première partie, nous détaillerons le principe de l'analyse des fluctuations d'intensité par la fonction de corrélation et les informations qui peuvent être obtenues. Dans une deuxième partie, nous présenterons l'application de la méthode au cas de la réflectance d'un film de nanoparticules à l'interface air/eau. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux fluctuations de la réponse optique non linéaire.

5.1 Analyse des fluctuations d'intensité

5.1.1 Définition de la fonction d'autocorrélation

On définit d'un point de vue mathématique la fonction d'autocorrélation de la fonction d'intensité I par [5, 6]:

$$g(\tau) = \langle I(t + \tau)I(t) \rangle \quad 5-1$$

où $\langle . \rangle$ désigne la moyenne d'un ensemble. Dans le cas de données expérimentales ou de simulations, elle est remplacée par une moyenne temporelle sur un domaine de temps T fini selon :

$$\langle I(t + \tau)I(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t + \tau)I(t) dt \quad 5-2$$

La fonction d'autocorrélation donne ainsi une mesure de l'indépendance ou la dépendance de deux intensités mesurées à deux temps séparés d'un intervalle de temps τ . Très souvent la fonction d'autocorrélation est donnée sous une forme normalisée :

$$G(\tau) = \frac{\langle I(t + \tau)I(t) \rangle}{\langle I \rangle^2} \quad 5-3$$

C'est d'ailleurs cette formulation que nous utiliserons par la suite car le corrélateur que nous avons utilisé pour réaliser les expériences nous donne la fonction d'autocorrélation normalisée de l'intensité. D'après l'équation (5-3), s'il n'y a pas de corrélation entre les intensités mesurées à différents instants, la fonction d'autocorrélation est égale à 1 quelque soit les intervalles τ . Cette fonction sera par contre supérieure à 1 s'il existe une corrélation entre ces intensités. Afin de mieux cerner les propriétés de cette fonction d'autocorrélation en vue d'éviter les problèmes d'artéfacts expérimentaux, nous allons maintenant nous attarder sur un certain nombre d'exemples que nous avons pu simuler et reproduire expérimentalement.

5.1.2 Exemples de fonctions d'autocorrélation

La revue théorique de la fonction de corrélation obtenue pour des phénomènes assez classiques qui est développée dans ce paragraphe donne une bonne idée du lien entre la fonction $I(t)$ de l'intensité et la fonction d'autocorrélation $G(\tau)$. Conjointement à cette discussion, certains tests expérimentaux simples permettent d'illustrer ces différents cas.

5.1.2.1 Fonction d'autocorrélation d'un bruit blanc

Un bruit blanc est un signal aléatoire, sans mémoire, tel qu'il n'y a aucune corrélation entre deux intensités enregistrées à deux temps différents. Pour ce type de fonction d'intensité, la fonction d'autocorrélation normalisée est donc théoriquement toujours égale à 1 car $\langle I(t+\tau)I(t) \rangle = \langle I(t) \rangle^2$ sauf à l'origine pour $\tau = 0$, valeur pour laquelle cette quantité est égale à $\langle I(t)^2 \rangle$. Sachant que $\langle I^2 \rangle$ est toujours supérieur à $\langle I \rangle^2$, la fonction d'autocorrélation est supérieure à 1 pour $\tau = 0$ et égale à 1 pour $\tau > 0$. Il est possible de réaliser une petite simulation d'un tel signal. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel *IGOR pro* pour produire un signal de bruit blanc. Ce signal au cours du temps est représenté sur la Figure 136(a). A partir de ce signal $I(t)$, on peut alors calculer la fonction d'autocorrélation. Pour cela, il est nécessaire d'échantillonner le signal en N canaux de taille ΔT et d'utiliser la relation suivante :

$$G(\tau) = G(k\Delta T) = \frac{\frac{1}{N-k} \sum_{i=0}^{N-k} I_i I_{i+k}}{\left[\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N I_i \right]^2} \quad 5-4$$

où I_i est l'intensité du signal pour le canal i .

La fonction d'autocorrélation ainsi calculée est présentée sur la Figure 136(b). On peut constater sur cette figure que la fonction d'autocorrélation est différente de 1 à $\tau = 0$ et est égale à 1 partout ailleurs sur le domaine. On peut remarquer également une diminution de $G(\tau)$ (la valeur passe en dessous de 1) aux temps longs dû au fait que le nombre de canaux diminue très fortement à ces temps. L'erreur aux grand temps est donc plus grande.

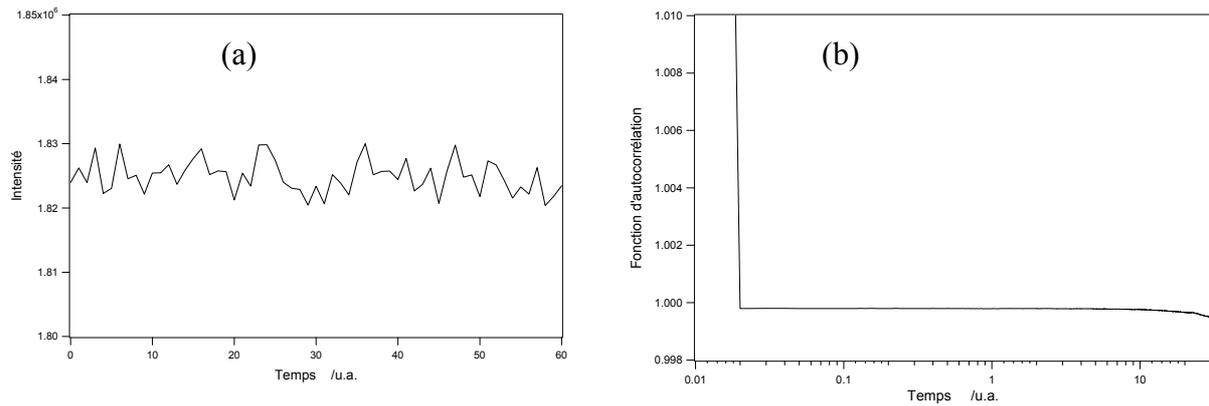


Figure 136: (a) Bruit blanc simulé. (b) Fonction d'autocorrélation correspondante

Nous avons souhaité reproduire cette simulation par l'expérience. Pour générer un signal aléatoire, nous avons utilisé le signal de réflexion d'une lampe blanche sur une interface pure air/eau. La cuve de Langmuir est remplie d'eau pure nettoyée de toutes ses impuretés et éclairée en incidence normale. L'intensité collectée en réflexion suit le même chemin, puis est séparée par une lame semi-transparente et est enfin injectée dans un photomultiplicateur relié directement au corrélateur. Le modèle utilisé est un corrélateur digital Flex02-12D (<http://www.correlator.com>) utilisé en mode autocorrélateur. Le temps de latence de l'appareil étant de 12.5 ns, aucun phénomène plus rapide que ce temps ne pourra être observé. Le corrélateur permet d'obtenir simultanément l'intensité du signal de réflexion au cours du temps et la fonction d'autocorrélation de ce signal. Cet appareil utilise des canaux qui ne sont pas de même dimension. Ceci permet d'obtenir une fonction d'autocorrélation dans le domaine temporel s'étendant de 12.5 ns à 1 heure. La Figure 137 suivante donne la mesure expérimentale de l'intensité lumineuse réfléchie par l'interface pure air/eau au cours du temps ainsi que la fonction d'autocorrélation obtenue avec le corrélateur. La fonction d'autocorrélation enregistrée se comporte bien comme celle d'un signal aléatoire.

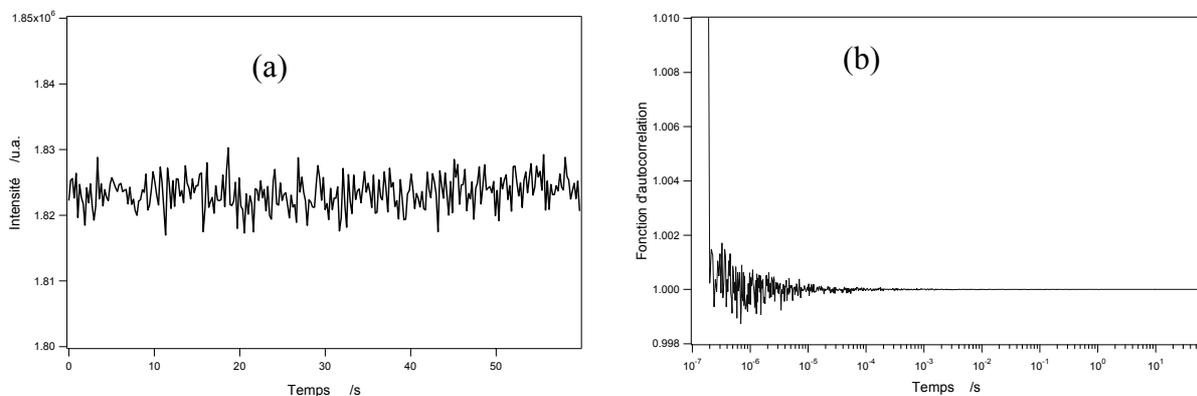


Figure 137: (a) Intensité réfléchie au cours du temps par une interface pure air/eau et (b) fonction d'autocorrélation obtenue par le corrélateur Flex02-12D.

On remarque néanmoins la présence d'une très faible corrélation sur la mesure expérimentale aux temps inférieurs à 10^{-5} seconde. Ce domaine de temps ne sera pas exploré. En effet des temps inhérents au système d'origine électronique par exemple peuvent induire des corrélations du signal de bruit lui même.

5.1.2.2 Fonction d'autocorrélation d'une fonction porte

Nous allons nous intéresser dans ce paragraphe à la fonction d'autocorrélation d'une fonction porte carrée définie par :

$$\begin{aligned} I(t) &= 0 & \text{si } 0 < t < T_i \\ &= H & \text{si } T_i < t < T_f \\ &= 0 & \text{si } T_f < t < \infty \end{aligned} \quad 5-5$$

Il est possible de calculer la fonction d'autocorrélation de façon analytique en utilisant l'expression suivante :

$$G(\tau) = \frac{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(t+\tau)F(t)dt}{\left(\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(t)dt \right)^2} \quad 5-6$$

La simulation étant menée sur un nombre finis de points, la borne supérieure est fixée à une valeur T_∞ . L'équation précédente devient donc :

$$\begin{aligned} G(\tau) &= \frac{\frac{1}{T_\infty} H^2 (T_f - (T_i + \tau))}{\left(\frac{1}{T_\infty} H (T_f - T_i) \right)^2} = \frac{T_\infty (T_f - (T_i + \tau))}{(T_f - T_i)^2} = \frac{T_\infty (\Delta T - \tau)}{\Delta T^2} & \text{si } \tau \leq (T_f - T_i) \\ G(\tau) &= 0 & \text{si } \tau > (T_f - T_i) \end{aligned} \quad 5-7$$

où $\Delta T = T_f - T_i$ est la largeur de la porte.

On constate au travers de cette expression que la fonction d'autocorrélation s'annule pour les temps supérieurs à la largeur de la porte. Deux éléments caractéristiques peuvent

ainsi être extraits des fonctions d'autocorrélation. Le premier est la valeur de la fonction $G(\tau)$ à l'origine, appelée $G(0)$, et le second est le temps caractéristique de la décroissance noté τ_c définit comme le temps nécessaire pour que la fonction $G(\tau)$ passe de la valeur $G(0)$ à la valeur $G(0)/2$. Les expressions analytiques de ces grandeurs pour le cas de la fonction carré étudiée sont déduites de l'équation (5-7):

$$G(0) = \frac{T_\infty}{\Delta T} \text{ et } \tau_c = \frac{\Delta T}{2} \quad 5-8$$

Nous avons alors réalisé une simulation qui consiste à faire varier la largeur de la porte pour vérifier son effet sur la fonction d'autocorrélation. Dans cette simulation, nous avons réalisé un calcul numérique à partir de l'équation (5-4), pour différentes largeurs de porte. La Figure 138 présente quatre fonctions d'autocorrélation simulées pour une fonction d'intensité constituée par une porte carrée dont la longueur varie. Les calculs sont effectués sur 1000 points et la largeur de la porte est respectivement de 50, 100, 200 et 500 points. Les graphiques insérés sur la droite de la figure montrent l'aspect du signal carré.

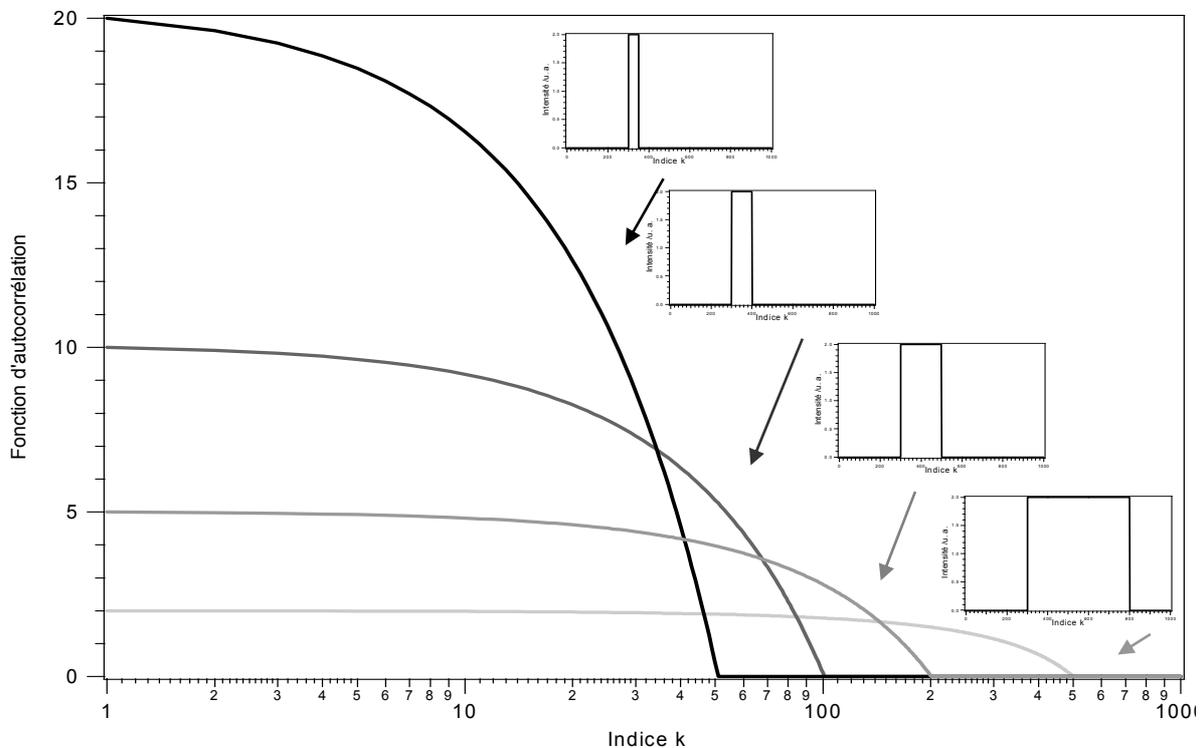


Figure 138 : Fonctions d'autocorrélation simulées pour différentes portes (inserts à droite) de même intensité (en ordonnée) égale à un. Le calcul est mené sur 1000 points, pour quatre largeurs de porte : 50, 100, 200 et 500 points.

On retrouve bien sur cette figure le fait que la valeur de $G(0)$ est donnée par le rapport entre la largeur de la porte et le nombre total de point. Par exemple, pour la porte de 200 points de large, ce rapport est égal à 5 ce qui correspond à la valeur de $G(0)$. On retrouve cette largeur en cherchant le point où s'annule la fonction d'autocorrélation. Il est intéressant maintenant de voir si on peut reproduire ce type de fonction d'autocorrélation de manière expérimentale. L'expérience consiste à mesurer l'intensité lumineuse d'une lampe directement à la sortie de celle-ci. L'intensité et la fonction de corrélation sont enregistrées alors que le faisceau est volontairement coupé pendant une durée déterminée de quelques secondes. Les résultats sont présentés sur la Figure 139(a) pour l'intensité au cours du temps et sur la Figure 139(b) pour la fonction d'autocorrélation. La porte a une largeur de 7.3 s pour une durée d'enregistrement de 60 s. A la différence des simulations précédentes, la porte correspond à une diminution du signal et est donc orientée vers le bas. La fonction d'autocorrélation n'est donc pas nulle pour les grands temps, mais tend vers 1. Pour les plus grands temps, la valeur de la fonction d'autocorrélation augmente à nouveau signifiant une re-corrélation du signal.

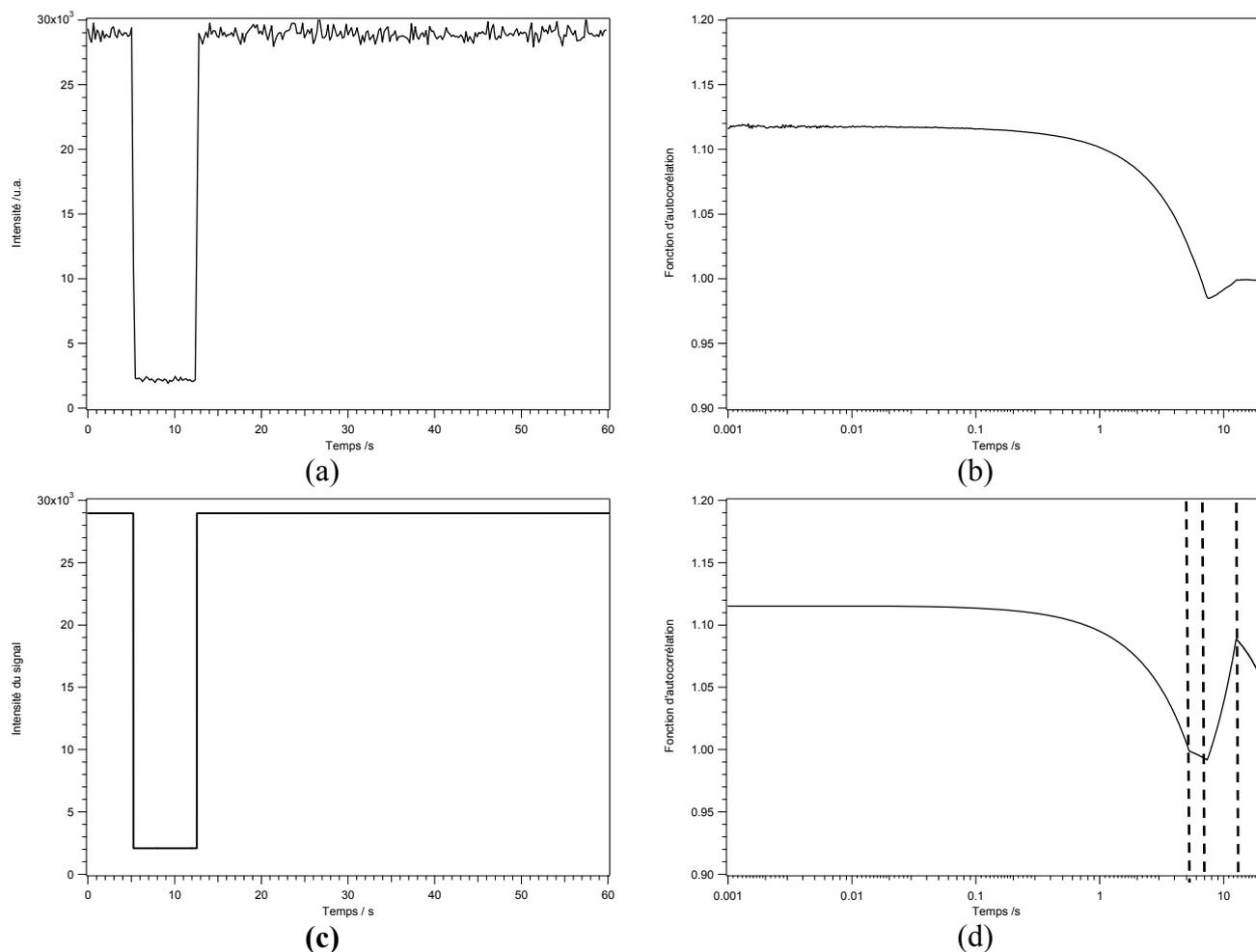


Figure 139 : Mesure expérimentale d'un signal carré (a) et sa fonction d'autocorrélation (b). Simulation numérique d'un signal carré de même largeur (c) et calcul de la fonction d'autocorrélation de l'intensité simulée (d).

Les figures (c) et (d) de la Figure 139 présentent une simulation numérique reproduisant cette expérience avec les mêmes valeurs numériques. La fonction d'autocorrélation simulée comporte nettement trois temps caractéristiques correspondants respectivement à la chute du signal à 5 s, la largeur de la porte de 7.3 s et la recorrélation du signal, c'est-à-dire la remontée de l'intensité en fin de porte à 12 s. Ces deux derniers temps sont plus difficilement observables sur la courbe expérimentale. La raison la plus probable est la présence du bruit blanc surimposé au signal de la porte.

5.1.2.3 Fonction d'autocorrélation d'une succession de portes

En répétant la fonction carrée étudiée précédemment, il est possible de bien mettre en évidence l'impact de la répétition d'un événement. La Figure 140 présente ainsi la fonction d'autocorrélation d'une intensité formée par la succession de 3 portes. En insert est tracé le graphe de l'intensité au cours du temps. La reproductibilité des signaux se traduit par l'apparition de pics successifs après la chute de la fonction de corrélation avec le temps caractéristique de déclin. Ce résultat est typique d'un phénomène de recorrélation pour un phénomène périodique.

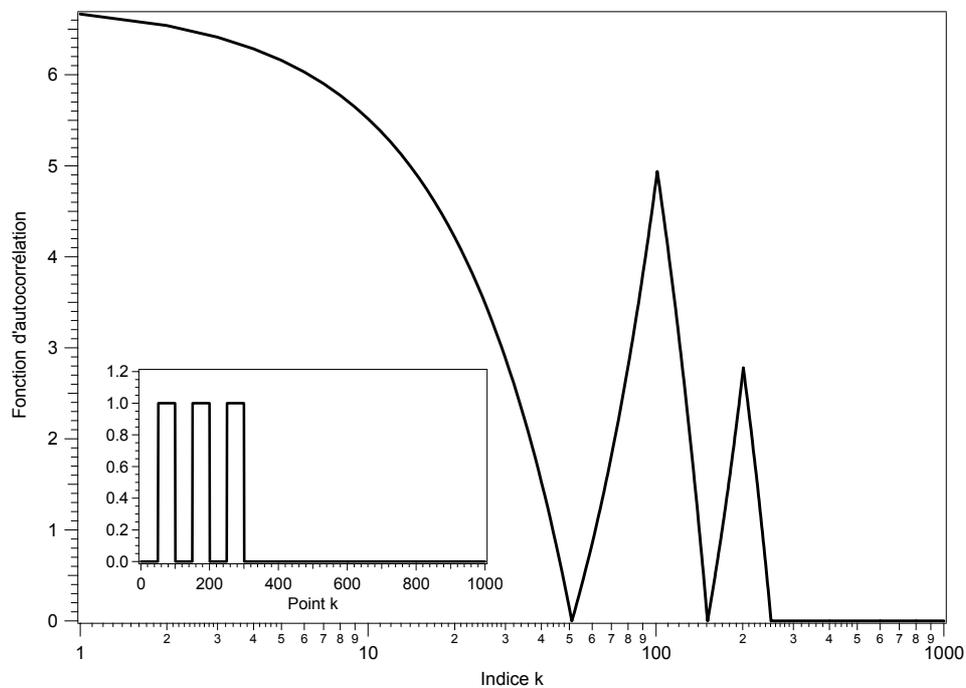


Figure 140 : Fonction d'autocorrélation simulée pour un signal carré qui se répète 3 fois (insert). Le calcul est mené sur 1000 points, la longueur du signal d'intensité égale à l'unité est de 50 points.

On remarque que l'amplitude des pics de re-corrélation diminue au cours du temps. Ce phénomène est lié au calcul d'autocorrélation sur un nombre fini de signaux carrés.

Si l'amplitude du signal carré est modifiée alors la fonction de corrélation est également modifiée. Ainsi, si nous considérons le cas simple de deux portes carrées de même durée T , espacées d'un temps de durée également égale à T mais dont les amplitudes h et H diffèrent, le calcul analytique mène à l'expression suivante :

$$G(\tau) = \frac{T_{\infty} (T - \tau)(H - h)^2}{(T(H + h))^2} \tag{5-9}$$

Ce calcul montre alors de façon très explicite que $G(0)$ dépend de l'amplitude de variation $(H-h)$ comme le confirme la figure suivante, les temps caractéristiques étant eux, naturellement inchangés.

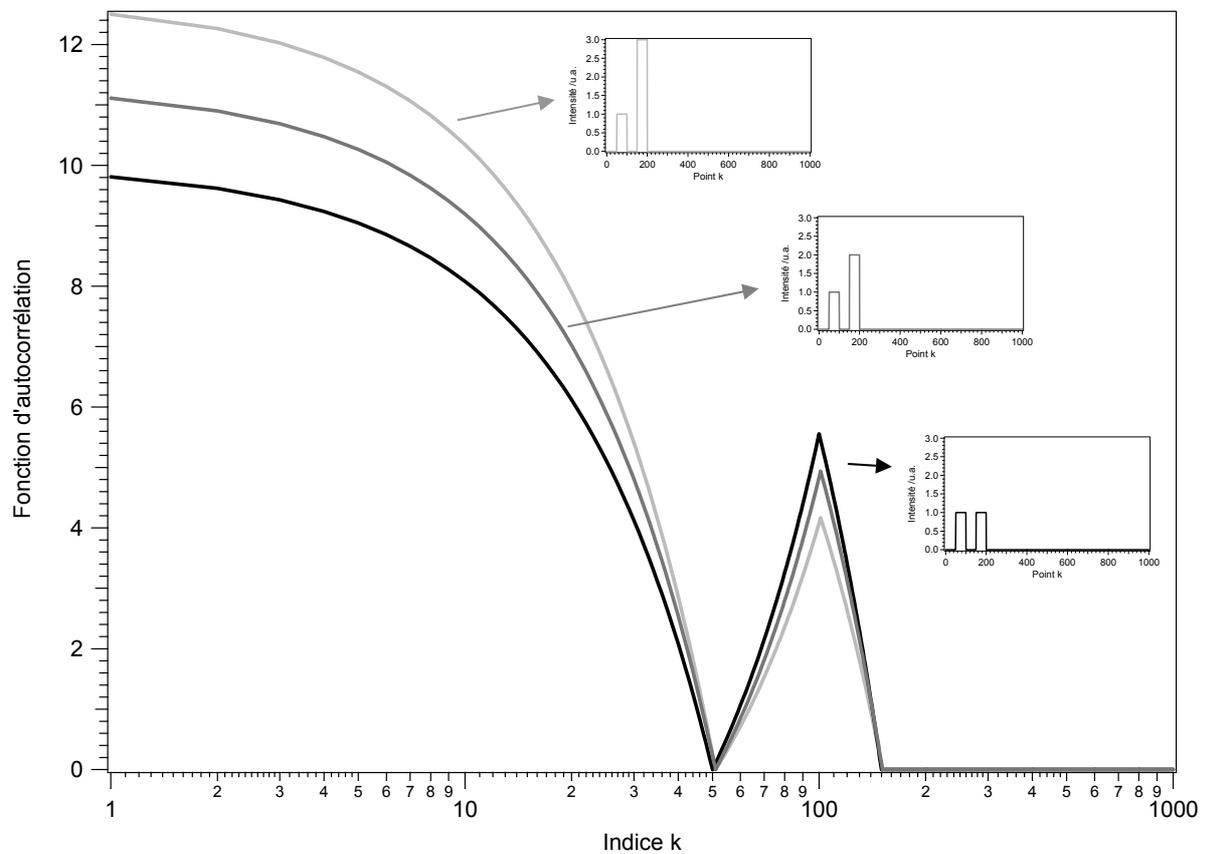


Figure 141 : Effet de la hauteur de la deuxième porte sur la fonction d'autocorrélation.

5.1.2.4 Fonction d'autocorrélation d'une fonction périodique

Nous allons maintenant considérer la fonction carrée périodique. Dans ce cas, la fonction d'autocorrélation est une fonction également périodique, de même période. La Figure 142 présente ainsi la fonction d'autocorrélation d'une intensité formée par une succession périodique de portes carrées. La période du signal simulé, présenté en insert sur la Figure 142, est de 0.1 s correspondant à une fréquence 10 Hz. La fonction d'autocorrélation est également présentée en insert en échelle linéaire afin de rendre compte de la périodicité. La simulation a été réalisée sur 1000 points avec un pas de 0.001 s.

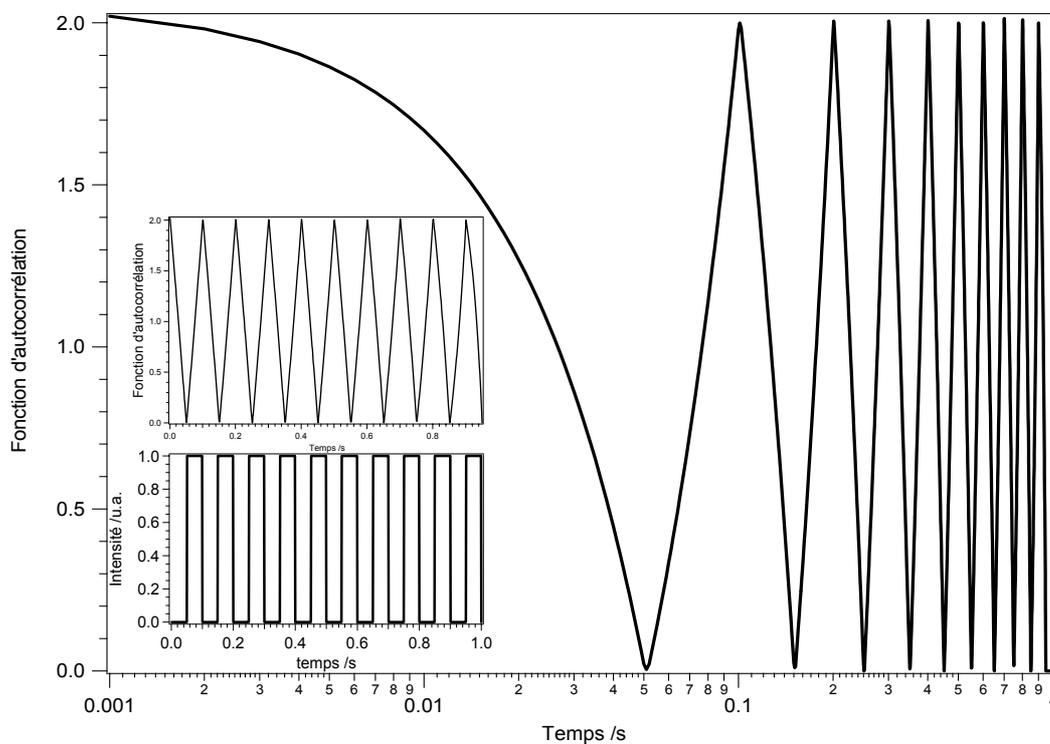


Figure 142 : Fonction d'autocorrélation simulée pour un signal carré périodique de période $T=0.1$ s (insert). Le calcul est mené sur 1000 points avec un pas de 0.001 s.

Pour reproduire expérimentalement cette situation simple nous avons utilisé une intensité constante découpée par un hacheur optique. Une série de mesures a donc été réalisée en faisant passer l'intensité réfléchie par la surface de l'eau à travers un hacheur optique. De cette façon, l'intensité du signal est bien modulée à une fréquence de 10 Hz. La Figure 143 présente la fonction d'autocorrélation obtenue en accord avec la simulation de la Figure 142.

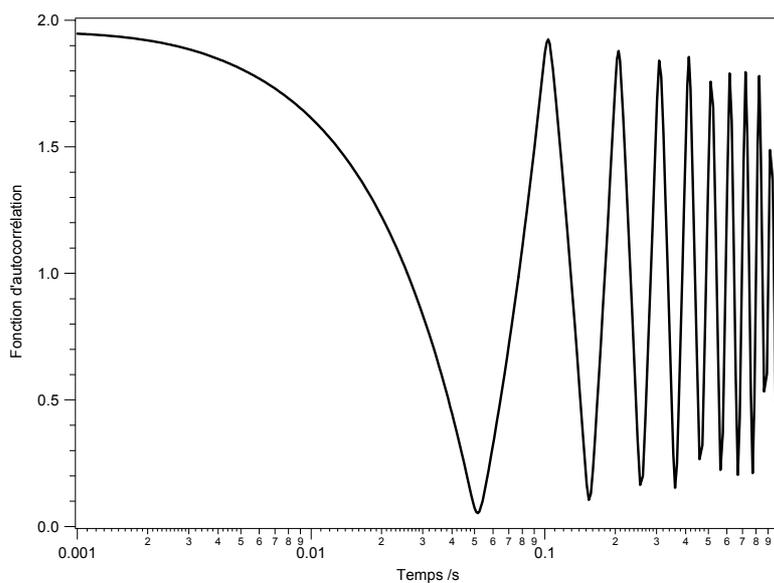


Figure 143 : fonction d'autocorrélation expérimentale d'un signal en réflexion sur de l'eau pure modulée par un hacheur optique de fréquence 10 Hz. La période T est mesurée à 0.102 secondes.

L'étude de cette fonction de corrélation permet d'extraire le temps caractéristique de décorrélation qui correspond à la fréquence du hacheur optique. On peut constater que les oscillations de la fonction d'autocorrélation diminuent avec le temps. Si on regarde cette fonction d'autocorrélation sur des plus grandes échelles temporelles, on obtient des battements ainsi que des coupures dans la fonction d'autocorrélation, voir Figure 144.

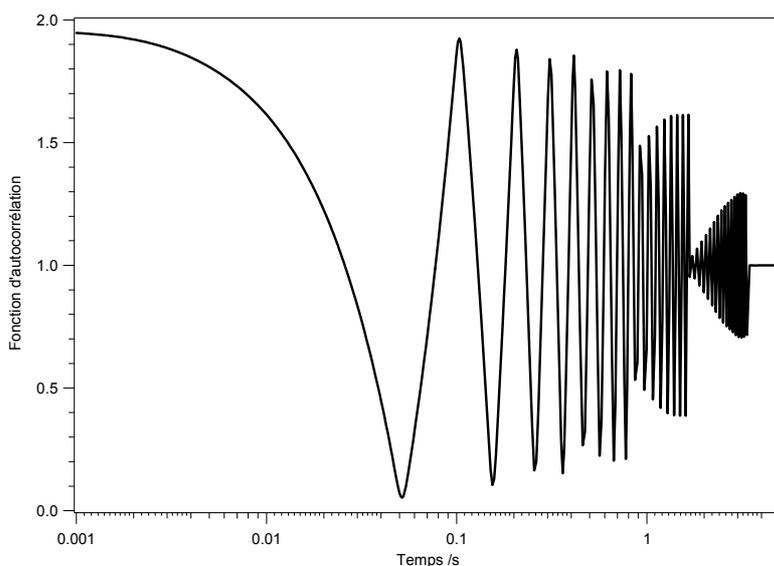


Figure 144 : fonction d'autocorrélation de la Figure 143 sur une plus grande échelle temporelle.

Ce comportement s'explique par le fait que la taille des canaux temporels du corrélateur digital FLEX02-12D change en fonction du domaine temporel. Le corrélateur possède en effet 1088 canaux de longueur inégale. Les 64 premiers canaux ont une durée de $T = 12.5$ ns, les 32 suivants ont une durée de $T = 2 \times 12.5$ ns, les 32 suivants une durée de $T = 4 \times 12.5$ ns et ainsi de suite. Tous les 32 canaux, le temps d'échantillonnage double. Par conséquent, la commensurabilité entre la longueur des canaux et la fréquence du signal périodique joue un rôle important. Ces déviations à la simulation tracée sur la Figure 142 ne sont donc que des artefacts du calcul de la fonction d'autocorrélation expérimentale concernant la façon dont la durée des canaux est attribuée pour chaque point.

5.1.3 Exemples d'autres phénomènes envisageables

Les mesures de corrélations permettent de faire apparaître la plupart des temps caractéristiques des systèmes expérimentaux étudiés. Ce paragraphe évoque un nombre non exhaustif de phénomènes physiques, mais nous pourrions envisager des phénomènes chimiques, qui peuvent être mis en évidence par des mesures d'autocorrélation. [7-9]. En effet, chaque processus possède un temps caractéristique propre conduisant à une signature explicite sur le graphe de la fonction de corrélation [10]. Un exemple de fonction d'autocorrélation contenant par exemple deux temps caractéristiques est tracé ci dessous.

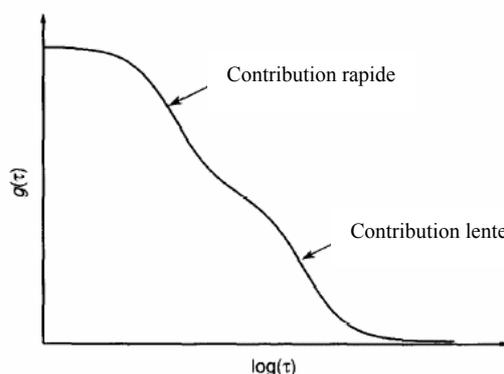


Figure 145 : Fonction d'autocorrélation théorique. Mise en évidence de deux temps caractéristiques correspondants à deux processus physiques différents [11].

Les réactions chimiques, telles que des activités enzymatiques ou des interactions molécules-antigènes peuvent par exemple être étudiées par autocorrélation de la sorte car chaque réaction possède un temps caractéristique propre qui peut être distingué du temps

associé à un autre phénomène, comme sur l'exemple de la Figure 145. Nous ne nous sommes pas intéressés ici à l'étude de réactions chimiques, mais ces fonctions d'autocorrélation possédant plusieurs temps caractéristiques est envisageable dans nos expériences. En effet, considérons des particules libres de se mouvoir, par exemple par mouvement brownien, à la surface de l'eau et ayant des diamètres différents. Un temps caractéristique associé avec chacun des diamètres de particules devrait être observé sur la fonction de corrélation. Nous avons observé ce problème en enregistrant l'intensité lumineuse réfléchie par un film de nanoparticules d'argent. Nous reviendrons plus loin dans ce chapitre sur les détails de cette expérience sur les fluctuations de la réflectance d'un film de particules, voir section 5.2. Toutefois, pour illustrer cet aspect, nous présentons sur la Figure 146 un exemple de fonction d'autocorrélation enregistrée en réflexion linéaire sur un film de Langmuir de nanoparticules d'argent dont la densité est de 1.9×10^{14} particules/m².

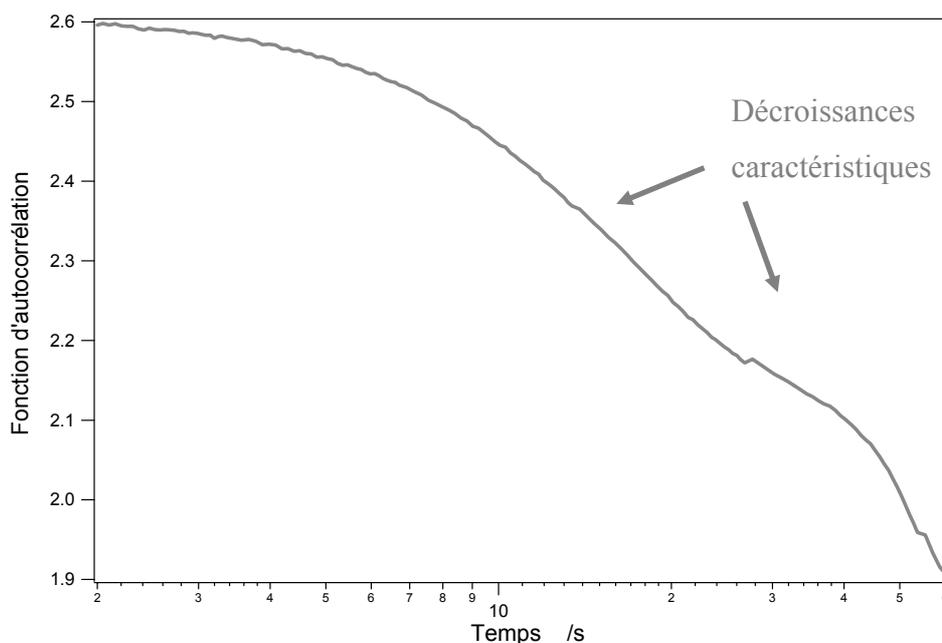


Figure 146 : Fonction d'autocorrélation expérimentale sur un film de Langmuir de nanoparticules d'argent faiblement comprimé.

Sur la Figure 146, deux temps caractéristiques sont distingués. De nombreux autres processus peuvent être ainsi étudiés mais ne développerons pas cette partie de façon exhaustive. Citons néanmoins, pour l'exemple, lors de mesures de spectroscopie de fluorescence le phénomène de clignotement ou « blinking » par passage de la molécule dans un état triplet non fluorescent [12]. Des mesures de temps de rotation de protéines ont également été réalisées

par ces mesures d'autocorrélation, de morphologie des membranes biologiques ou de dynamique moléculaire dans des cellules vivantes [1, 13, 14].

5.1.4 Artefacts expérimentaux

De façon plus inattendue, ce type d'analyse par corrélation permet de mettre en évidence certains artefacts expérimentaux. L'objectif de cette partie est donc de déterminer la sensibilité de la fonction de corrélation à certains phénomènes provenant par exemple de l'instrumentation, afin de les éliminer, ou tout au moins, d'en connaître les principales caractéristiques. La Figure 147 est un exemple de fonction d'autocorrélation obtenue pour la réflectance d'un faisceau de lumière blanche sur une surface d'eau pure. Un souffle d'air génère artificiellement des vagues sur la surface.

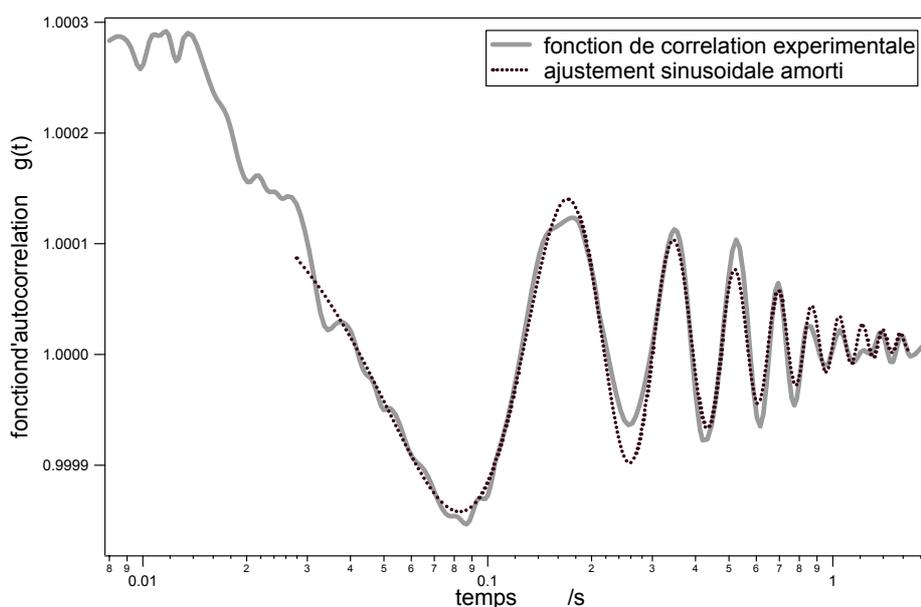


Figure 147: Fonction d'autocorrélation traduisant les effets de "vagues" sur une surface d'eau pure.

La fonction d'ajustement de la fonction d'autocorrélation est une sinusoïde amortie de période 30 ms. Elle traduit la présence de la déformation périodique de la surface liquide sous le faisceau qui modifie la réflectance. Il est évident que le travail sur surfaces liquides impose des précautions particulières. Une boîte isolante a été installée sur la cuve et est indispensable pour prévenir les flux d'air sur la surface dont les conséquences seraient similaires au cas simulé expérimentalement ci dessus. D'autre part, une table à coussins d'air supprime les vibrations mécaniques qui sont également à l'origine de mouvements de la surface.

D'autres caractéristiques ayant des origines extérieures au système étudié peuvent également apparaître dans la fonction d'autocorrélation finale. C'est le cas notamment lorsque la source de lumière fluctue. Ces paramètres sont essentiels à connaître avant toute mesure. Par exemple, si on utilise un laser He-Ne à la place de la lampe blanche pour étudier la réflectance d'une interface air/eau on obtient une fonction d'autocorrélation typique présentée sur la Figure 148. Le laser He-Ne délivre une intensité continue à 633 nm. L'insert donne l'enregistrement de l'intensité du signal sur 600 secondes.

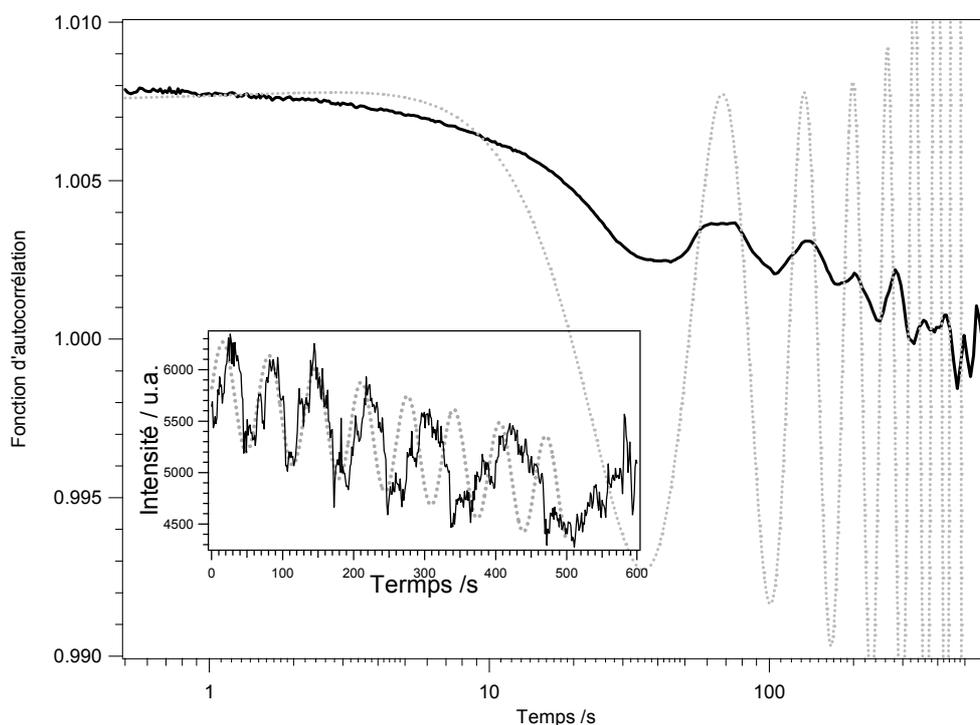


Figure 148 : Fonction d'autocorrélation d'un signal laser HeNe à 633 nm, en insert, le signal issu directement du laser en fonction du temps sur 600 secondes. Ajustement sinusoïdal (pointillés gris).

La première remarque est l'importance des fluctuations du signal. Il apparaît deux périodes d'oscillation du laser : une courte, de quelques dizaines de secondes (65 secondes environ), et une plus longue de quelques milliers de secondes, à peine visible sur les 600 secondes de l'enregistrement. Sur la Figure 148, nous avons représenté en pointillé gris la courbe d'autocorrélation d'un signal sinusoïdal de période de 65 s. Très clairement, la période des oscillations du laser augmente au cours du temps, mais nous pouvons retrouver, du moins pour les premières oscillations, la fonction d'autocorrélation expérimentale. Ces oscillations du laser s'expliquent par une dérive thermique et des sauts de modes.

On voit donc qu'indépendamment de la surface étudiée, la source lumineuse est déjà elle aussi à l'origine de fluctuations. Lors des expériences en optique non linéaire, nous utilisons une source laser Ti-Sa. Au temps courts, des fluctuations dues à la durée finie de l'état excité de l'ion Ti^{3+} dans le laser induisent, également, un temps caractéristique dans le calcul d'autocorrélation. Contrairement aux travaux de K. Clays et A. Persoons [4], nous n'avons pas exploré ce domaine de temps proches de 10^{-6} seconde, le taux de comptage de photon de la détection étant, entre autre, trop faible.

5.2 Corrélation des fluctuations de réflectance

Nous avons vu dans le Chapitre 4 que l'intensité de réflectance linéaire obtenue sur un film de nanoparticules métalliques d'or ou d'argent fluctuait très fortement, notamment à faible densité. Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'il avait été possible de mesurer des spectres de réflectance malgré ces fortes fluctuations. La figure suivante rappelle les résultats que nous avons obtenus pour trois compressions différentes. Deux spectres sont présentés pour chaque compression.

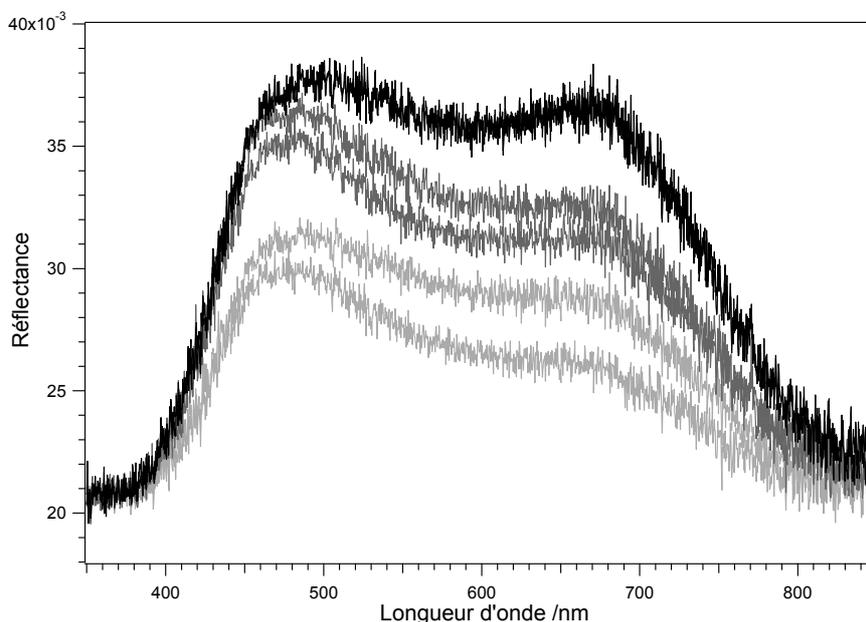


Figure 149 : Réflectance d'un film de nanoparticules d'argent pour trois aires de la surface : 80 cm² en gris clair, 40 cm² en gris foncé et 30 cm² en noir.

Nous avons observé en particulier une augmentation globale de la réflectance au cours de la compression avec une diminution très nette des fluctuations. Par ailleurs, l'émergence d'une bande à 650 nm à forte compression avait été mise en évidence. Nous

allons nous intéresser maintenant à ces fluctuations en mesurant dans différentes conditions les fonctions d'autocorrélation de l'intensité réfléchie. Dans un premier temps, nous étudierons l'évolution en fonction de la compression des fluctuations du maximum de l'intensité réfléchie, c'est à dire l'intensité à 500 nm. Dans une deuxième partie, nous regarderons si l'évolution des fluctuations dépend de la longueur d'onde. Pour cela, nous nous intéresserons aux fluctuations du signal dans la région spectrale autour de 650 nm, longueur d'onde pour laquelle émerge une deuxième résonance. Enfin, la dernière partie sera consacrée à une étude en fonction de la température. Avant d'aborder tous ces points, il est néanmoins nécessaire dans une première étape de faire une étude théorique de la fonction de corrélation de la réflectance.

5.2.1 Fluctuations de réflectance

Les fluctuations de l'intensité réfléchie par un film de nanoparticules métalliques sont essentiellement liées aux déplacements des particules ou des amas de particules sur la surface, les fluctuations de l'interface pure air/eau ne conduisant qu'à une fonction de corrélation identique à celle d'un bruit blanc. Ainsi, au cours du temps, les nanoparticules ou plus exactement les agrégats de particules vont successivement entrer ou sortir de la tache focale et donc introduire des fluctuations d'intensité au niveau du détecteur. Ces fluctuations seront d'autant plus importantes que la densité est faible. Pour une compression importante du film, les fluctuations auront tendance à disparaître avec l'immobilité croissante des agrégats. Les déplacements caractéristiques des particules sur l'interface peuvent être classés en deux catégories : la diffusion brownienne et un écoulement uniforme d'origine convective. Nous allons étudier ces deux déplacements et déterminer l'expression de la fonction d'autocorrélation correspondante.

5.2.1.1 La diffusion Brownienne

Le film de Langmuir formé de nanoparticules sur la surface d'eau est considéré suffisamment dilué pour que les particules diffusent librement sur la surface. Cette hypothèse est très simplificatrice car elle néglige complètement les interactions entre les particules. L'agrégation peut cependant avoir lieu mais nous considérons également que les agrégats formés diffusent librement. Le modèle développé ici traduit alors les fluctuations de la

réflectance de l'interface constituée sous le faisceau lumineux par de l'eau pure et des agrégats de nanoparticules. Nous raisonnons sur un système à deux dimensions. La surface sondée par le faisceau est beaucoup plus petite que la surface de la cuve sur laquelle évoluent les nanoparticules, la diffusion est donc supposée se dérouler sur une surface infinie. Nous allons faire l'hypothèse dans ce modèle que les particules, ou plutôt les agrégats de particules que l'on appellera des domaines ont tous une taille identique fixée, notée s_{dom} . La surface totale recouverte par les domaines est alors notée S_{dom} . Les fluctuations sont, dans cette partie, liées uniquement au mouvement de diffusion libre des domaines, schématisé sur la Figure 150.

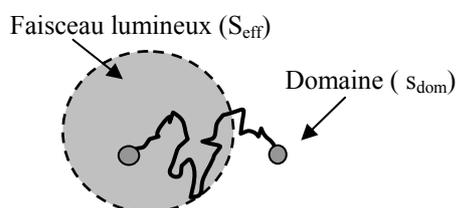


Figure 150: Diffusion brownienne d'un domaine de particules dans le faisceau lumineux

Chacun des domaines possède par ailleurs une réflectivité, notée R_{dom} et un coefficient de diffusion libre noté D . L'introduction d'une distribution de surface pour les domaines améliorerait sensiblement le modèle mais le rendrait aussi mathématiquement beaucoup plus complexe à résoudre. On peut également discuter de la décision de prendre la réflectivité identique pour tous les domaines, une variation de la réflectivité en fonction de la densité moyenne de particules pour chaque domaine étant probable. Nous admettons donc l'hypothèse selon laquelle les domaines ont une densité moyenne identique et par conséquent la réflectivité de chaque domaine dépend de leur aire uniquement, supposée identique comme discuté précédemment. Ces approximations sont relativement fortes mais elles rendent le modèle suffisamment simple pour décrire les résultats de manière probante. On note S_{eff} , la surface éclairée par le faisceau laser à l'interface, constante. La surface occupée par l'eau, notée S_{eau} , est la surface éclairée qui n'est pas recouverte par les domaines de nanoparticules, la surface du spot peut alors également s'exprimer avec une dépendance en temps, comme suit:

$$\begin{aligned}
S_{\text{eff}}(t) &= S_{\text{eff}} \\
&= S_{\text{eau}} + S_{\text{dom}} \\
&= S_{\text{eau}}(t) + N_{\text{dom}}(t)S_{\text{dom}}
\end{aligned}
\tag{5-10(a)}$$

où N_{dom} est le nombre de domaines dans la surface éclairée par le faisceau. N_{dom} , qui dépend du temps, traduit également l'effet de la densité. La densité de particules σ_{dom} peut alors être définie comme une variable locale qui dépendra aussi de \vec{r} . On l'exprime à partir de N_{dom} et S_{eff} de façon suivante :

$$\sigma_{\text{dom}}(\vec{r}, t) = \frac{N_{\text{dom}}(\vec{r}, t)}{S_{\text{eff}}}
\tag{5-10(b)}$$

On définit alors la puissance lumineuse réfléchiée par la grandeur P comme l'intégrale sur la surface éclairée par le faisceau de l'intensité réfléchiée.

$$P(t) = \int_S I_R(t, \vec{r}) d\vec{r}
\tag{5-11 (a)}$$

Par ailleurs, on considère que I_{inc} l'intensité incidente est constante dans toute la surface éclairée, on a également donc:

$$\begin{aligned}
P(t) &= \int_S R I_{\text{inc}} d\vec{r} \\
&= R_{\text{eau}} S_{\text{eau}} I_{\text{inc}} + R_{\text{dom}} S_{\text{dom}} N_{\text{dom}} I_{\text{inc}} \\
&= S_{\text{eff}} I_R
\end{aligned}
\tag{5-11(b)}$$

d'où

$$I_R = \frac{R_{\text{eau}}}{S_{\text{eff}}} S_{\text{eau}} I_{\text{inc}} + \frac{R_{\text{dom}}}{S_{\text{eff}}} N_{\text{dom}} S_{\text{dom}} I_{\text{inc}}
\tag{5-12(a)}$$

D'après 5-10, l'expression 5-12 devient:

$$\begin{aligned}
I_R &= R_{\text{eau}} I_{\text{inc}} - R_{\text{eau}} \frac{N_{\text{dom}}}{S_{\text{eff}}} S_{\text{dom}} I_{\text{inc}} + \frac{N_{\text{dom}}}{S_{\text{eff}}} R_{\text{dom}} S_{\text{dom}} I_{\text{inc}} \\
&= R_{\text{eau}} I_{\text{inc}} + (R_{\text{dom}} - R_{\text{eau}}) \sigma_{\text{dom}} S_{\text{dom}} I_{\text{inc}}
\end{aligned}
\tag{5-12(b)}$$

Dans cette expression σ_{dom} et I_{inc} dépendent du temps, les autres grandeurs sont constantes. D'un point de vue local, σ_{dom} et I_{inc} dépendent également de \vec{r} . L'expression ci-dessus devient :

$$I_R(\vec{r}, t) = R_{\text{eau}} I_{\text{inc}}(\vec{r}, t) + (R_{\text{dom}} - R_{\text{eau}}) \sigma_{\text{dom}}(\vec{r}, t) s_{\text{dom}} I_{\text{inc}}(\vec{r}, t) \quad 5-13$$

Pour l'étude de ce système, la fonction d'autocorrélation est définie de la façon suivante pour la puissance lumineuse récoltée:

$$G(\tau) = \frac{\langle P(t+\tau)P(t) \rangle}{\langle P \rangle^2} \quad 5-14(a)$$

L'expression de la fonction d'autocorrélation peut être déterminée directement sur les corrélations d'intensité P . Il revient toutefois au même, ce qui est montré dans les lignes qui suivent, de raisonner sur les corrélations des fluctuations d'intensité δP . C'est, d'ailleurs, cette dernière démarche que nous adoptons dans le reste du calcul.

Pour une intensité fluctuant au cours du temps, les propriétés suivantes sont vérifiées aisément:

$$P(t) = \langle P \rangle + \delta P(t) \quad 5-14(b)$$

$$\text{Avec } \langle \delta P(t) \rangle = 0$$

Le numérateur de l'expression 5-14 peut donc être développé :

$$\langle P(t+\tau)P(t) \rangle = \langle P \rangle^2 + \langle \delta P(t+\tau)\delta P(t) \rangle + \langle P \rangle \langle \delta P(t+\tau) \rangle + \langle \delta P(t) \rangle \langle P \rangle \quad 5-14(c)$$

et comme $\langle \delta P(t) \rangle = 0$, nous pouvons encore écrire l'expression suivante:

$$\langle P(t+\tau)P(t) \rangle = \langle P \rangle^2 + \langle \delta P(t+\tau)\delta P(t) \rangle \quad 5-14(d)$$

Ainsi, la fonction d'autocorrélation 5-14 s'exprime de la façon suivante:

$$G(\tau) = 1 + \frac{\langle \delta P(t+\tau) \delta P(t) \rangle}{\langle P \rangle^2} \quad 5-15$$

La fonction d'autocorrélation s'exprime donc bien comme une autocorrélation des fluctuations δP de l'intensité récoltée. L'équation 5-16 donne l'expression de δP en fonction des grandeurs définies dans les expressions 5-11(a) et 5-12(b). Cette intégrale qui contient implicitement la dépendance en \vec{r} , est réalisée sur tout le domaine surfacique S illuminé par l'onde incidente. On suppose que les fluctuations temporelles de la lampe ne sont que du bruit blanc et donc que I_0 ne dépend pas du temps. Alors on exprime :

$$\delta P(t) = (R_{\text{dom}} - R_{\text{eau}}) S_{\text{dom}} \int_S I_{\text{inc}}(\vec{r}) \delta \sigma_{\text{dom}}(t, \vec{r}) d\vec{r} \quad 5-16$$

La distribution spatiale d'énergie incidente $I_{\text{inc}}(\vec{r})$ possède une amplitude maximale I_0 et on suppose le profil gaussien. Son expression est la suivante :

$$I_{\text{inc}}(\vec{r}) = I_0 \Omega_s(\vec{r}) \quad 5-17$$

où

$$\Omega_s(\vec{r}) = e^{-2 \frac{x^2+y^2}{r_0^2}} \quad 5-18$$

où r_0 définit le col du faisceau gaussien sur la surface liquide. En optique gaussienne, ce col correspond à la distance pour laquelle l'intensité décroît perpendiculairement à l'axe optique du facteur $1/e^2$. La fonction de corrélation doit donc être intégrée sur la surface éclairée totale notée S_{eff} définie par la taille du faisceau focalisé [8]:

$$S_{\text{eff}} = \frac{\left(\int_S \Omega_S(\vec{r}) d\vec{r} \right)^2}{\int_S \Omega_S^2(\vec{r}) d\vec{r}} = \pi r_0^2 \quad 5-19$$

En reprenant les expressions 5-13, 5-15, 5-16 et 5-17 pour calculer la fonction d'autocorrélation, on obtient :

$$G(\tau) = 1 + \frac{\left(\iint_S \left\langle \left[(\mathbf{R}_{\text{dom}} - \mathbf{R}_{\text{eau}}) s_{\text{dom}} I_0 \delta\sigma_{\text{dom}}(\vec{r}, t) \Omega_S(\vec{r}) \right] \times \left[(\mathbf{R}_{\text{dom}} - \mathbf{R}_{\text{eau}}) s_{\text{dom}} I_0 \delta\sigma_{\text{dom}}(\vec{r}', t + \tau) \Omega_S(\vec{r}') \right] \right\rangle d\vec{r} d\vec{r}' \right)}{\left(\int_S \left\langle (\mathbf{R}_{\text{dom}} - \mathbf{R}_{\text{eau}}) s_{\text{dom}} I_0 \sigma_{\text{dom}}(\vec{r}, t) \Omega_S(\vec{r}) + \mathbf{R}_{\text{eau}} I_0 \Omega_S(\vec{r}) \right\rangle d\vec{r} \right)^2} \quad 5-20$$

D'après les hypothèses faites précédemment, ni la réflectance de l'eau \mathbf{R}_{eau} , ni la réflectance des domaines \mathbf{R}_{dom} ne fluctuent et s_{dom} est pris constant.

$$G(\tau) = 1 + \frac{\left(\iint_S (\mathbf{R}_{\text{dom}} - \mathbf{R}_{\text{eau}})^2 s_{\text{dom}}^2 I_0^2 \left\langle \delta\sigma_{\text{dom}}(\vec{r}, t), \delta\sigma_{\text{dom}}(\vec{r}', t + \tau) \right\rangle \Omega_S(\vec{r}) \Omega_S(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \right)}{\left(\int_S [(\mathbf{R}_{\text{dom}} - \mathbf{R}_{\text{eau}}) s_{\text{dom}} I_0 \langle \sigma_{\text{dom}}(\vec{r}, t) \rangle + \mathbf{R}_{\text{eau}} I_0] \Omega_S(\vec{r}) d\vec{r} \right)^2} \quad 5-21$$

Les propriétés de réflectance ne changent pas avec le temps, l'expression 5-21 est donc aussi valable à $t=0$, on exprime donc :

$$G(\tau) = 1 + \frac{\left((\mathbf{R}_{\text{dom}} - \mathbf{R}_{\text{eau}})^2 s_{\text{dom}}^2 I_0^2 \iint_S \left\langle \delta\sigma_{\text{dom}}(\vec{r}, 0), \delta\sigma_{\text{dom}}(\vec{r}', \tau) \right\rangle \Omega_S(\vec{r}) \Omega_S(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \right)}{\left([(\mathbf{R}_{\text{dom}} - \mathbf{R}_{\text{eau}}) s_{\text{dom}} I_0 \langle \sigma_{\text{dom}} \rangle + \mathbf{R}_{\text{eau}} I_0]^2 \int_S \Omega_S(\vec{r}) d\vec{r} \right)} \quad 5-22$$

L'expression de la fonction de corrélation est finalement :

$$G(\tau) = 1 + \frac{\iint_S \langle \delta\sigma_{\text{dom}}(\vec{r}, 0), \delta\sigma_{\text{dom}}(\vec{r}', \tau) \rangle \Omega_S(\vec{r}) \Omega_S(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{\left[\langle \sigma_{\text{dom}} \rangle + \frac{R_{\text{eau}}}{(R_{\text{dom}} - R_{\text{eau}}) s_{\text{dom}}} \right]^2 \left(\int_S \Omega_S(\vec{r}) d\vec{r} \right)^2} \quad 5-23$$

Afin de poursuivre le calcul, nous allons intégrer cette expression 5-23 [6, 8, 9]. La résolution est basée sur la propriété suivante, valable pour la diffusion 2D:

$$\langle \delta\sigma_{\text{dom}}(0, \vec{r}) \delta\sigma_{\text{dom}}(\tau, \vec{r}') \rangle = \langle \sigma_{\text{dom}} \rangle \frac{1}{4\pi D\tau} e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}')^2}{4D\tau}} \quad 5-24$$

Pour plus d'informations, la résolution détaillée de l'équation 5-24 a été décrite en 1972 par D. Magde [15]. Finalement, il reste à calculer l'expression:

$$\frac{\iint_S \Omega_S(\vec{r}) \Omega_S(\vec{r}') \frac{\langle \sigma_{\text{dom}} \rangle}{4\pi D\tau} e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}')^2}{4D\tau}} d\vec{r} d\vec{r}'}{\left(\int_S \Omega_S(\vec{r}) d\vec{r} \right)^2} = \frac{\langle \sigma_{\text{dom}} \rangle}{S_{\text{eff}}} \frac{1}{1 + \frac{\tau}{\tau_D}} \quad 5-25$$

où $\tau_D = r_0^2 / 4D$ est le temps de diffusion pour une espèce de particules donnée. Dans notre cas, une espèce correspond à des agrégats de particules de taille s_{dom} . Ce temps caractéristique τ_D dépend du coefficient de diffusion D donné par la relation de Stokes-Einstein en 2D :

$$D = \frac{k_B T}{4\pi\eta R} \quad 5-26$$

où R est le rayon de l'agrégat diffusant, η est la viscosité du milieu et T sa température. Nous ne discuterons pas ici le problème de la viscosité de surface et admettrons que le modèle et sa description est correcte. Le temps caractéristique τ_D est alors déduit de la fonction d'autocorrélation par sa définition $G(\tau_D) = G(0)/2$. Finalement, la fonction d'autocorrélation est donnée par :

$$G(\tau) = 1 + \frac{\langle \sigma_{\text{dom}} \rangle}{\left[\langle \sigma_{\text{dom}} \rangle + \frac{R_{\text{eau}}}{(R_{\text{dom}} - R_{\text{eau}})s_{\text{dom}}} \right]^2 S_{\text{eff}}} \frac{1}{1 + \frac{\tau}{\tau_D}} \quad 5-27$$

Cette expression dépend d'un nombre important de paramètres indéterminés: R_{dom} , R_{eau} , $\langle \sigma_{\text{dom}} \rangle$ et s_{dom} , que nous pouvons regrouper sous le terme $\langle \sigma_{\text{dom}} \rangle_{\text{eff}}$. La fonction d'autocorrélation, que nous utiliserons principalement par la suite, est donc la suivante:

$$G(\tau) = 1 + \frac{1}{\langle \sigma_{\text{dom}} \rangle_{\text{eff}} S_{\text{eff}}} \frac{1}{1 + \frac{\tau}{\tau_D}} \quad 5-28$$

Nous pouvons donc extraire à partir d'une fonction d'autocorrélation le temps de diffusion caractéristique τ_D des agrégats de particules en surface.

Aux temps longs, τ devenant très grand, la fonction d'autocorrélation devient égale à l'unité. Cela traduit que, pour des temps suffisamment grands, tous les phénomènes physiques sont décorrélés et $G(\tau) \xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} 1$. La fonction d'autocorrélation à l'origine dépend de la taille de la surface éclairée et de la densité moyenne effective $\langle \sigma_{\text{dom}} \rangle_{\text{eff}}$, pour $\tau=0$ à l'expression suivante:

$$G(0) = 1 + \frac{1}{\langle \sigma_{\text{dom}} \rangle_{\text{eff}} S_{\text{eff}}} \quad 5-29$$

La Figure 151 donne schématiquement la fonction d'autocorrélation attendue pour la diffusion brownienne de ces agrégats de particules.

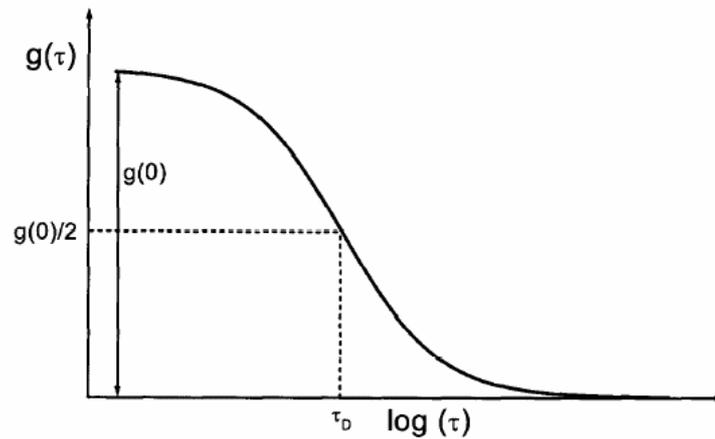


Figure 151: Fonction d'autocorrélation attendue pour un mouvement de diffusion brownienne 2D [11].

La Figure 152 illustre de manière expérimentale le cas de l'ajustement par une fonction d'autocorrélation liée à la diffusion brownienne. La fonction d'autocorrélation est obtenue pour la réflectance linéaire d'un film de Langmuir de nanoparticules d'argent à l'interface air/eau dont la densité moyenne surfacique est 1.9×10^{14} particules/m².

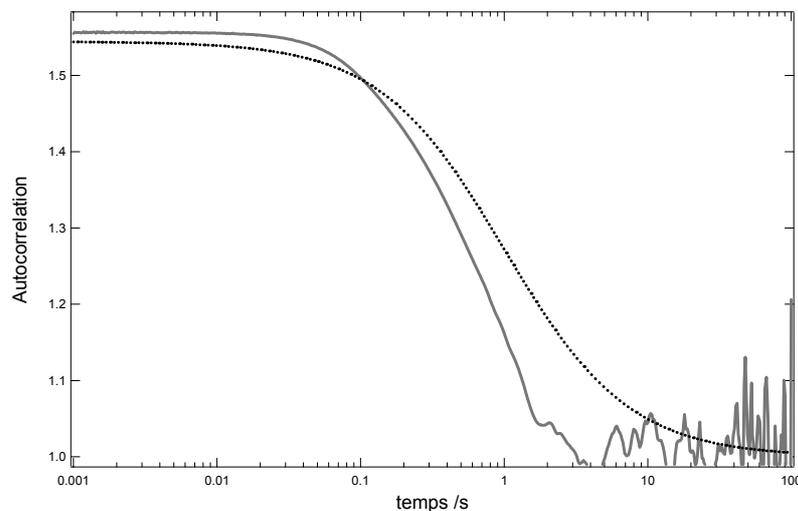


Figure 152 : Fonction d'autocorrélation expérimentale sur un film de Langmuir de nanoparticules d'argent faiblement comprimé. Ajustement par une fonction d'autocorrélation de diffusion brownienne.

L'ajustement est en accord relativement moyen, il conviendra par la suite d'affiner la modélisation. Néanmoins, un temps caractéristique de diffusion libre est extrait de cet ajustement et vaut 0.5 seconde. Pour une taille de col du faisceau lumineux de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, et en prenant une viscosité moyenne pour l'eau $\eta = 10^{-3}$ SI pour une température de 293 K, la taille des agrégats présents en surface est nanométrique.

Cela traduit bien le fait que pour une faible densité moyenne, les particules à la surface restent relativement bien dispersées. Nous verrons par la suite que lors de la compression l'agrégation devient très prépondérante, en accord avec les résultats obtenus par des mesures statiques (Chapitre 4). Les temps caractéristiques de diffusion mesurés en seront très fortement affectés.

5.2.1.2 L'écoulement uniforme

Le deuxième processus physique pouvant amener les fluctuations d'intensité par déplacement des particules ou de leurs agrégats est d'origine convectif. Il s'agit d'un écoulement de la phase liquide sous le faisceau laser [16, 17]. Ce transport actif de matière sous le faisceau de taille de col à la surface r_0 est considéré avec une vitesse v_i .

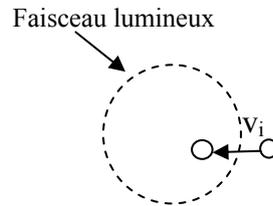


Figure 153 : Modélisation d'une particule qui s'écoule à la vitesse v_i dans le faisceau laser

La fonction d'autocorrélation correspondant à ce processus physique est donnée ci dessous [15] :

$$G(\tau) = 1 + \frac{1}{S_{\text{eff}} \langle \sigma_{\text{dom}} \rangle_{\text{eff}}} e^{-\left(\frac{\tau}{\tau_e}\right)^2} \quad 5-30$$

Le cas d'un écoulement simple est ainsi défini par son temps caractéristique d'écoulement proportionnel à la taille du faisceau et inversement proportionnel à la vitesse d'écoulement :

$$\tau_e = \frac{r_0}{v_y} \quad 5-31$$

La Figure 154 donne l'ajustement de la fonction d'autocorrélation expérimentale précédemment donnée, Figure 152 . La fonction d'autocorrélation correspond à la réflectance

linéaire pour un film de Langmuir de nanoparticules d'argent dont la densité est 1.9×10^{14} particules/m².

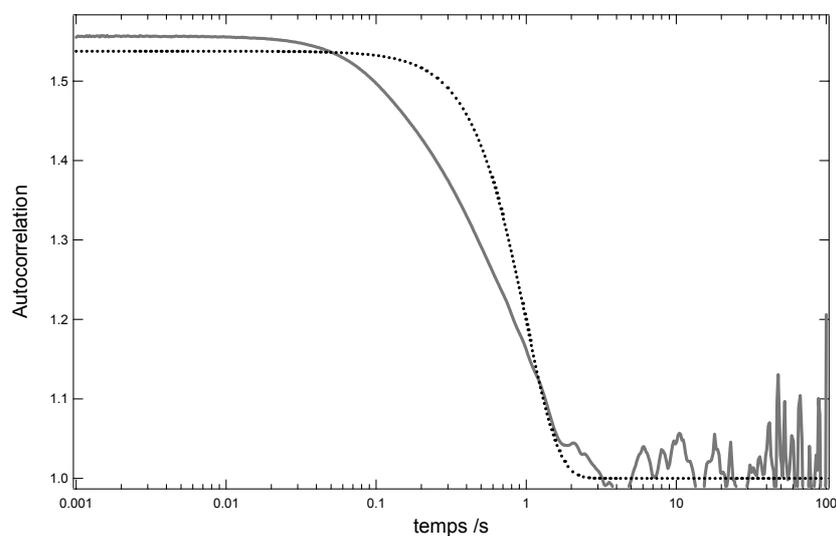


Figure 154: Fonction d'autocorrélation expérimentale sur un film de Langmuir de nanoparticules d'argent faiblement comprimé. Ajustement par une fonction d'autocorrélation de type écoulement.

Le temps caractéristique mesuré est de 0.9 seconde. C'est le temps que met un agrégat de particules en surface pour traverser le faisceau au point focal. A partir de l'expression de τ_e donnée ci dessus, et connaissant la taille du col du faisceau sur l'interface estimé à quelques dizaines de micromètres, la vitesse de translation déterminée des agrégats en surface est d'environ 0.1 mm/s. L'intérêt de cet ajustement, par rapport au précédent, est la courbure plus marquée de la fonction lors de la décorrélation.

5.2.1.3 Couplage diffusion brownienne et écoulement uniforme

Enfin, et dans le but de s'approcher d'un ajustement le plus correcte possible, les deux phénomènes exposés précédemment sont couplés: la diffusion libre brownienne et l'écoulement uniforme. Ce cas qui sera rencontré expérimentalement a fait l'objet également d'un traitement détaillé par D. Magde *et coll.* [15]. La fonction d'autocorrélation pour ces deux phénomènes couplés est alors [15]:

$$G(\tau) = 1 + \frac{1}{S_{\text{eff}} \langle \sigma_{\text{dom}} \rangle_{\text{eff}}} \frac{1}{1 + \frac{\tau}{\tau_D}} e^{-\left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^2 \frac{1}{1 + \frac{\tau}{\tau_D}}} \quad 5-32$$

On note la présence dans la forme 5-32 d'un temps caractéristique pour chacun des phénomènes considérés. La Figure 155 illustre, à nouveau, de manière concrète ce cadre général. La fonction d'autocorrélation est la même que précédemment et correspond à la réflectance linéaire enregistrée pour le film de Langmuir de nanoparticules d'argent dont la densité est 1.9×10^{14} particules/m².

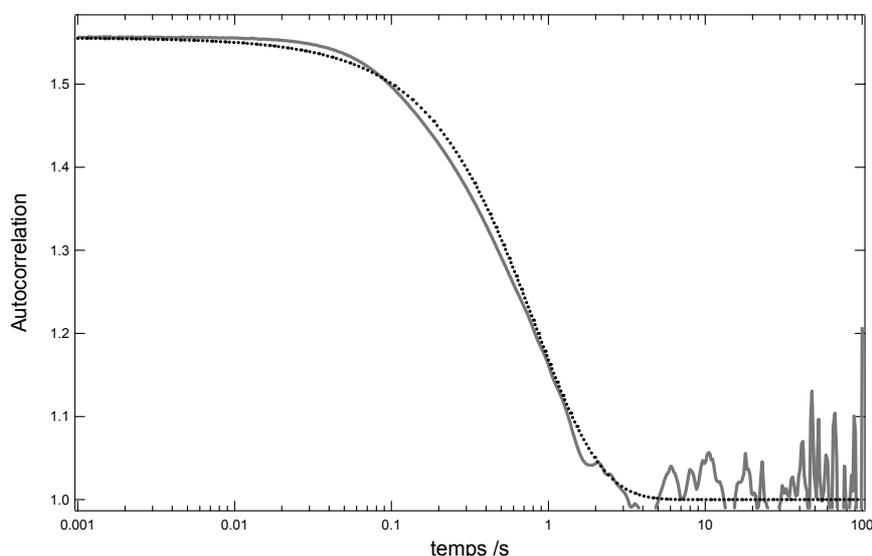


Figure 155 : Fonction d'autocorrélation expérimentale sur un film de Langmuir de nanoparticules d'argent faiblement comprimé. Ajustement par une fonction d'autocorrélation d'écoulement couplé à la diffusion brownienne.

L'ajustement est vraiment meilleur que précédemment (Figure 152 et Figure 153). Deux temps caractéristiques sont extraits de cette fonction de corrélation, liés à l'écoulement et la diffusion libre. Les valeurs obtenues sont 0.8 et 0.9 seconde.

La Figure 156 donne trois courbes théoriques qui permettent de comparer les fonctions d'autocorrélation d'écoulement uniforme et de diffusion brownienne. Les cas extrêmes de l'écoulement uniforme ou de la diffusion brownienne sont tracés en noir et gris clair respectivement. La courbe en gris foncée pointillée est le cas de l'origine mixte. La valeur des temps caractéristique est fixée à 1 seconde.

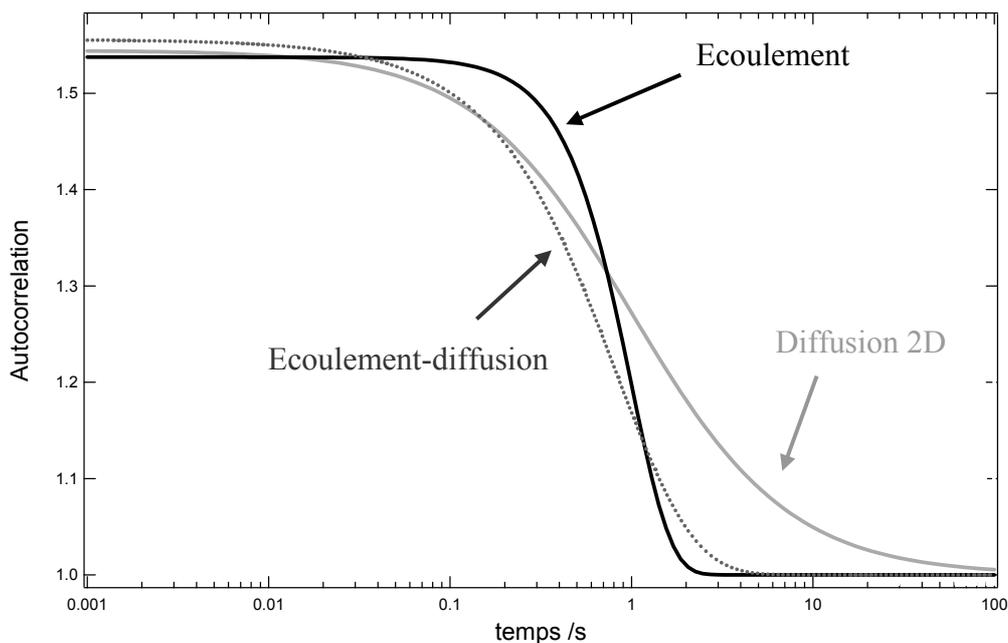


Figure 156: fonctions d'autocorrélation théoriques pour différents cas: écoulement uniforme (en noir), diffusion brownienne 2D (en gris clair) et écoulement couplé à la diffusion (en pointillés).

La forme de la fonction d'autocorrélation de l'écoulement uniforme présente la caractéristique d'un plateau aux temps courts très horizontal suivi par une chute très rapide. Au contraire, la fonction d'autocorrélation de la diffusion brownienne ne présente pas ce plateau et décroît plus régulièrement.

On remarque à partir de ces quelques graphiques, que pour une série d'expériences réalisées à densité fixée, le processus d'écoulement ou de diffusion libre dominera de manière imprévisible. D'autre part, après une étude sur un grand nombre de courbes d'autocorrélation, nous avons constaté que ces deux temps restent globalement du même ordre de grandeur lors de nos expériences. Les deux phénomènes seront donc difficiles à dissocier uniquement par la fonction d'autocorrélation. En conséquence, pour toutes les études qui suivront, un seul temps caractéristique global sera extrait et les courbes d'autocorrélation seront ajustées de façon simplifiée par un processus unique de diffusion brownienne. Il reste néanmoins certain que les deux processus décrits, l'écoulement uniforme et la diffusion brownienne, sont nécessaires pour représenter la réalité physique du comportement du film de nanoparticules. Nous allons maintenant nous intéresser à la modification de la fonction d'autocorrélation de l'intensité réfléchie par un film de nanoparticules d'argent en fonction de la compression du film, de la longueur d'onde et finalement de la température de la sous-phase.

5.2.2 Influence de la compression

L'intérêt de l'expérience est ici porté sur les effets de la compression de la surface. La température de la sous-phase, formée par l'eau pure puisque le film est insoluble est fixée à 15 °C. Le signal de réflexion linéaire est enregistré sur un film de Langmuir de nanoparticules d'argent fonctionnalisées par du dodécane-thiol de longueur de chaînes carbonée C_{12} et dont la densité varie de 1.7 à 8.3×10^{14} particules/m² par variation de l'aire entre les barrières de 90 à 18 cm². La surface est éclairée en lumière blanche en incidence normale. La vitesse de compression de barrières est lente et fixée à 6 cm²/min entre chaque mesure. Les cinq fichiers ci-dessous sont enregistrés après stabilisation de l'interface pour chaque compression. L'intensité du signal de réflexion linéaire et la fonction d'autocorrélation sont tracées dans le Tableau 14 pour quelques unes des mesures.

| Surface | Intensité du signal en fonction du temps | Fonction d'autocorrélation |
|--------------------|--|----------------------------|
| 90cm ² | | |
| 50 cm ² | | |
| 35 cm ² | | |

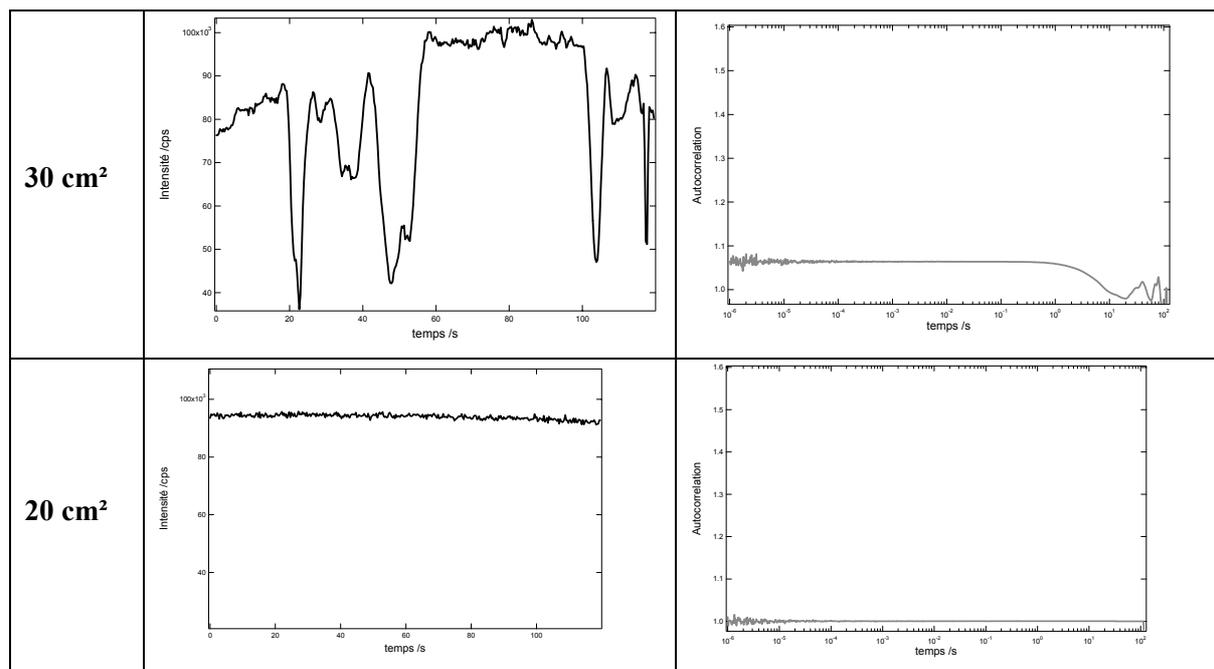


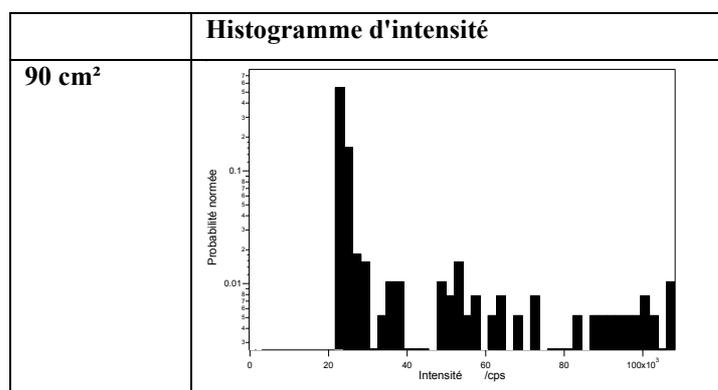
Tableau 14 : Intensité du signal de réflectance et fonction d'autocorrélation pour diverses aires de compression du film de nanoparticules d'argent.

La succession de courbes illustre bien l'évolution en fonction de la compression :

- A 90 cm², les fluctuations sont présentes. La durée des domaines de forte intensité est faible. Le signal revient fréquemment à un niveau faible qui est celui de l'intensité réfléchi sur l'eau. Les courbes d'autocorrélation donnent un temps caractéristique court d'une seconde environ. La valeur $G(0)$ de la fonction d'autocorrélation à l'origine est élevée, proche de 1.6.
- Entre 90 et 35 cm², les fluctuations se densifient et la durée des domaines de forte intensité augmente. Le temps caractéristique de diffusion sur l'interface augmente rapidement et $G(0)$ diminue.
- A 30 cm², une transition apparaît. Les domaines de forte intensité longs sont marqués par des fluctuations de bruit. La fonction de corrélation s'écrase. Le temps caractéristique de diffusion devient très grand et $G(0)$ décroît très fortement.
- A 20 cm², la transition est opérée. Un seul domaine de forte intensité est observé. La fonction de corrélation est plate, égale à sa valeur $G(0) = 1$ partout.

Il est intéressant de rapprocher le comportement général observé à l'étude très simple des fonctions portes carrées du paragraphe 5.1.2.3 ci-dessus. Nous retrouvons de manière très claire l'influence de la durée de présence sous le faisceau laser des domaines d'intensité forte sur la valeur $G(0)$ de la fonction de corrélation à l'origine (cf. Figure 138). L'allongement de la durée de ces périodes d'intensité forte lorsque la surface est comprimée se traduit comme attendu par la diminution de la valeur de la fonction d'autocorrélation à l'origine. D'autre part, la répétition de ces domaines d'intensité forte séparés par des domaines d'intensité plus faible s'observe bien par la recorrélation aux temps supérieurs à cinq ou dix secondes. Dans cette gamme de temps, on remarque d'ailleurs que la fonction d'autocorrélation passe par des valeurs inférieures à 1. Si on se réfère à l'équation 5-15, il est impossible que $G(\tau)$ soit inférieure à l'unité. Cette anomalie provenant du calcul de corrélation réalisé automatiquement par le corrélateur demeure toujours incomprise à ce jour (malgré des recherches auprès du concepteur).

Une représentation plus visuelle en histogrammes d'intensité permet de bien souligner les divers aspects qui viennent d'être discutés. L'intensité de réflectance est distribuée en 50 canaux donnant la probabilité d'obtenir une intensité déterminée. Cette analyse est répétée pour toutes les aires de compressions. La probabilité est normée par le nombre de points. Le Tableau 15 regroupe les histogrammes obtenus qui correspondent aux courbes d'intensité présentées dans le Tableau 14. Nous traçons ainsi la densité normée de probabilité en fonction de l'intensité.



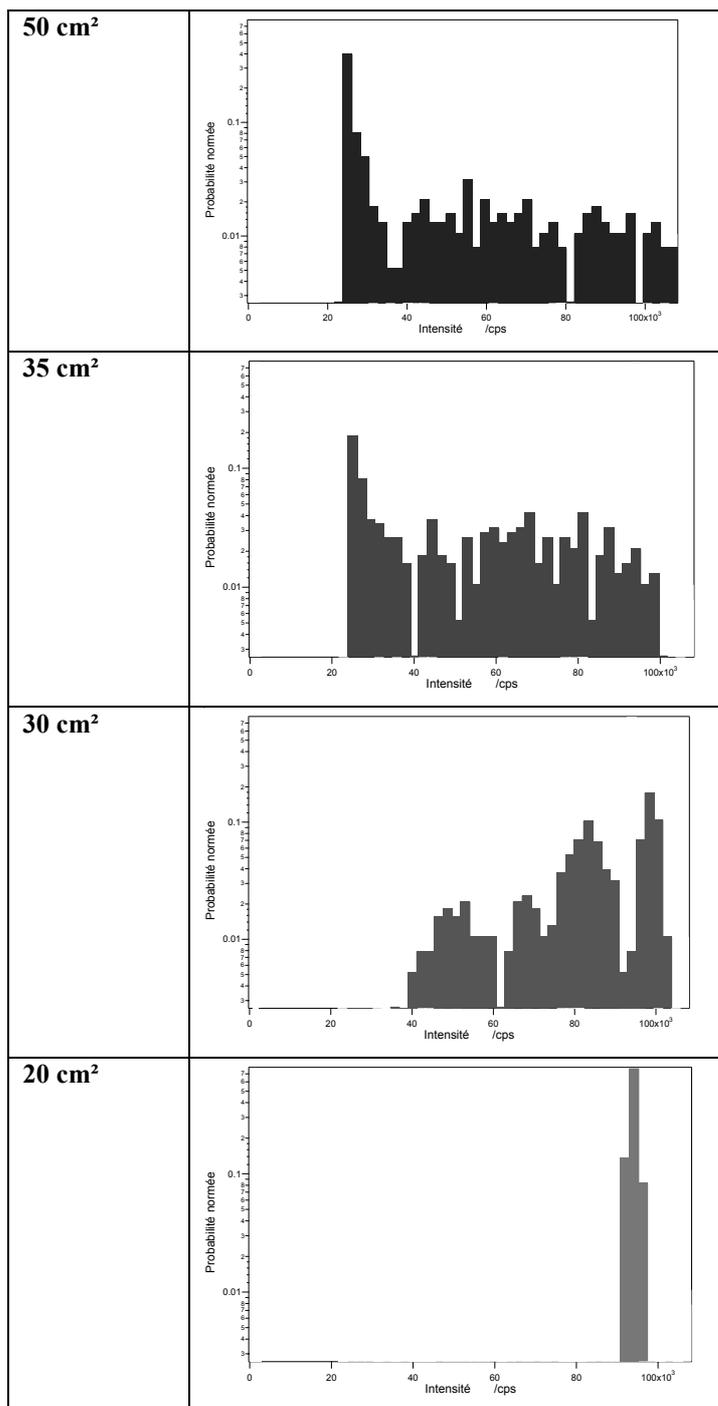


Tableau 15 : Tableau d'histogrammes des intensités pour un film de Langmuir de nanoparticules métalliques.

Nous retrouvons les fluctuations très importantes de la réflectance aux faibles densités moyennes de particules, c'est-à-dire aux grandes aires de surface 90 cm² à travers une distribution d'intensité très large. L'étalement de la distribution se fait principalement vers les intensités plus importantes à mesure que le film est comprimé. Lorsque la surface est très

dense à 20 cm², les fluctuations deviennent quasi-inexistantes, le signal est fort et stable avec une faible largeur de la distribution.

Une étude sur un temps beaucoup plus long permet de voir que la réflectance pour ces surfaces faibles, ici 18 cm², fluctue quand même mais de manière très lente. En insert, un agrandissement de la fonction d'autocorrélation est tracé. Le temps caractéristique est de l'ordre de 500 secondes.

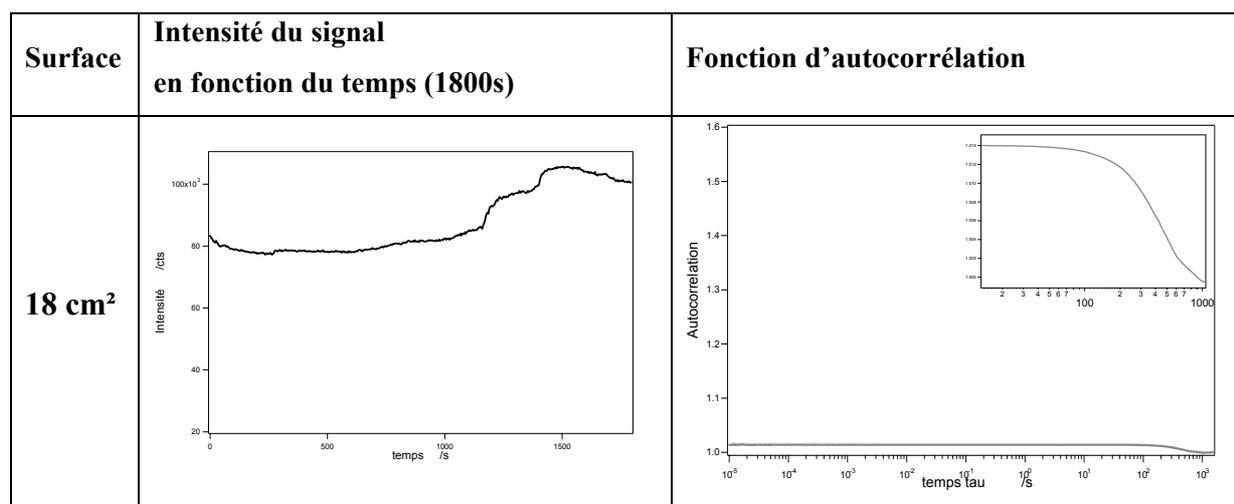


Tableau 16 : Intensité du signal de réflexion et fonction d'autocorrélation du film de nanoparticules d'argent fortement compressé.

Afin de quantifier tous ces résultats, les fonctions d'autocorrélation ont donc été ajustées par la fonction d'autocorrélation simplifiée de la diffusion brownienne afin de ne produire qu'un seul temps caractéristique. La valeur de la fonction à l'origine $G(0)$ ainsi que le temps caractéristique τ_D sont extraits. L'ensemble des données concernant les ajustements des fonctions d'autocorrélation est répertorié sur la Figure 157 et la Figure 158. Les mesures de corrélation en réflexion sur l'eau pure sont ajoutées afin de pouvoir les comparer à celles réalisées sur le film de Langmuir. Comme cinq courbes d'autocorrélation ont été enregistrées pour chaque aire de compression, il a été possible de déterminer pour $G(0)$ et τ_D une valeur moyenne et un écart type.

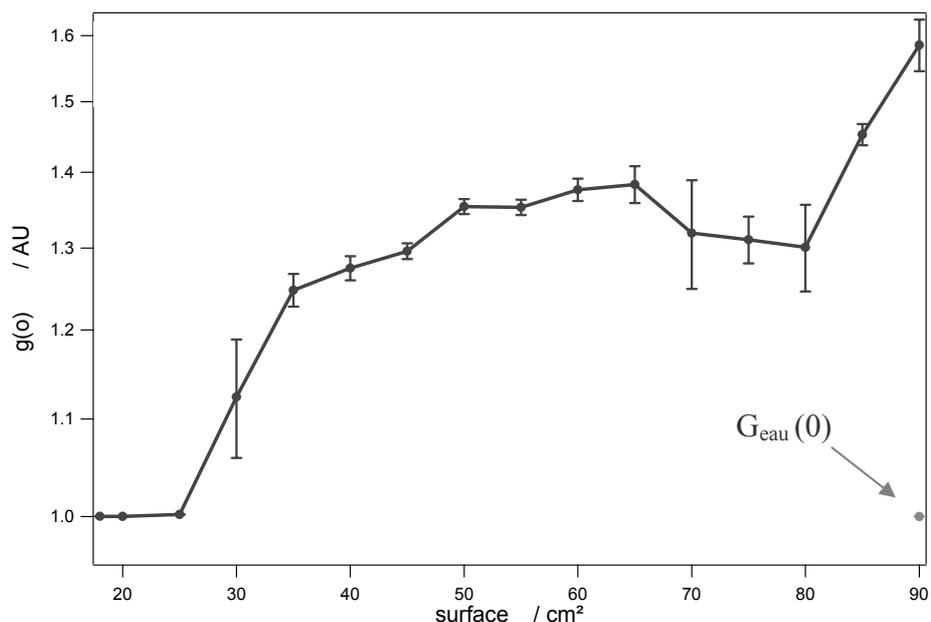


Figure 157 : Valeurs moyennes de la fonction d'autocorrélation à $\tau = 0$ pour un film de nanoparticules d'argent en fonction de la compression surfacique. Référence pour une surface d'eau pure en gris à 90 cm^2 .

Comme le montre la Figure 157, la valeur $G(0)$ de la fonction d'autocorrélation à l'origine diminue régulièrement avec la compression. D'après la relation 5-29, c'est ce qui est attendu si la densité d'agrégats de particules présents sous le faisceau lumineux augmente. Lorsque l'assemblage est compact, il n'est plus possible d'observer ces fluctuations car la valeur de $G(0)$ est trop proche de l'unité. Cette étape se produit pour une aire de 25 cm^2 environ.

Une remarque intéressante peut être ajoutée en ce qui concerne les écarts-types reportés sur la Figure 157. Comme nous l'avons dit précédemment, ces écarts-types ou déviations standards sont tels que :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (Y_i - Y_{\text{moy}})^2} \quad 5-33$$

En général, ces déviations standards sont petites ce qui signifie que les mesures sont très reproductibles sur les cinq fichiers enregistrés consécutivement. Cependant, pour certaines valeurs de compression, en particulier pour l'aire de compression de 30 cm^2 , les fluctuations redeviennent beaucoup plus importantes. Ce cas apparaît au moment où une transition de phase semble s'opérer, la surface se densifiant fortement. Autour de cette valeur de l'aire de

compression, la valeur de $G(0)$ décroît fortement et les temps caractéristiques s'allongent fortement, voir Figure 158. Nous remarquons en particulier l'échelle logarithmique de cette figure. La diminution de l'aire disponible pour le film conduit au blocage des mouvements des particules et de leurs agrégats, quelque soit d'ailleurs l'origine de ces mouvements, la diffusion brownienne ou l'écoulement uniforme.

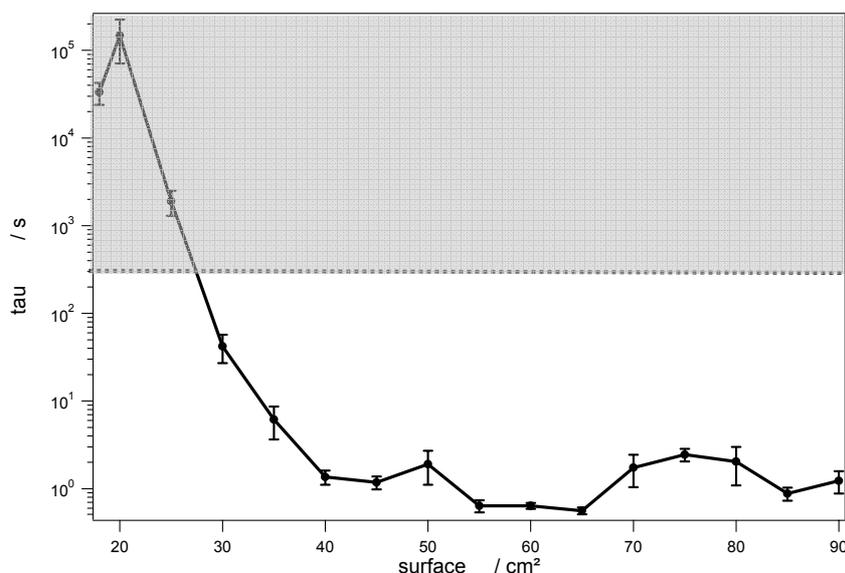


Figure 158: Temps caractéristiques de la fonction d'autocorrélation pour un film de nanoparticules d'argent en fonction de la compression surfacique.

Il est important de noter que ces temps caractéristiques constituent des ordres de grandeurs qui permettent une compréhension globale des phénomènes en surface et de leur évolution. La zone grisée de la Figure 158 distingue les temps caractéristiques, issus des ajustements, supérieurs à la durée de l'expérience (120 secondes). La bonne reproductibilité et la constance des mesures nous autorisent à ne pas considérer un temps infini de calcul. L'exemple le plus direct est la mesure du signal de bruit qui nécessiterait théoriquement un temps de pose infiniment long pour s'assurer de l'absence totale de corrélations. Expérimentalement, l'hypothèse réaliste du régime stationnaire permet de réduire le temps de mesure à des délais raisonnables. Dans ces mesures, l'aspect essentiel est l'évolution des grandeurs et non leurs valeurs numériques exactes.

A partir de ces temps, assimilés à des temps de diffusion pour pouvoir effectuer les calculs, il est intéressant de déterminer la taille des agrégats de particules. La taille approximative d'un agrégat a été évaluée à la fin du paragraphe 5.2.1.1 pour une surface très diluée de 90 cm² à

quelques nanomètres. En reprenant l'équation 5-26, la taille caractéristique d'un agrégat pour une surface très dense de 20 cm² environ par exemple est estimée à une dizaine de micromètres. Cette dimension est de l'ordre de la taille du col du faisceau lumineux sur la surface et montre que tout l'espace est occupé par le film. Les mouvements sur l'interface sont alors très fortement ralentis et les temps caractéristiques sont très longs. Ces mesures confirment que la surface n'est pas constituée de particules distribuées de façon homogène. La distribution initiale lors du dépôt en présence d'un excès de solvant organique volatil est relativement homogène mais l'agrégation apparaît très vite lors de la compression induisant naturellement la formation d'assemblages [18]. Ces domaines peuvent ensuite eux-mêmes s'agréger au cours de la compression jusqu'à former un ensemble compact. Les fluctuations observées sont donc des fluctuations dues à la mobilité des agrégats. La diversité probable des surfaces des agrégats rend l'exploitation détaillée des courbes d'autocorrélation très complexe.

5.2.3 Influence de la longueur d'onde

En raison d'une observation expérimentale, la possibilité d'une influence de la longueur d'onde a été introduite théoriquement dans le modèle de diffusion brownienne du paragraphe 5.2.1.1, notamment dans l'équation 5-27 par la présence de R_{dom} . Nous avons vu au Chapitre 4 que l'agrégation se traduit par l'apparition d'une nouvelle résonance aux plus grandes longueurs d'onde. Il est donc intéressant de voir si ces phénomènes d'interaction observés dans le chapitre précédent en réflexion linéaire sur un film formé de nanoparticules d'argent peuvent donner lieu à une signature dans les courbes d'autocorrélation. Toutes les mesures précédentes ont été effectuées à la longueur d'onde de la résonance de plasmon du film soit 530 nm. L'augmentation de la réflectance dans un domaine de longueur d'onde proche de 650 nm lorsque le film est comprimé nous a donc incité à réitérer ces mesures de corrélation pour cette longueur d'onde. Afin d'assurer une comparaison cohérente, l'expérience a été menée de façon simultanée à 500 nm et à 650 nm sur un film de nanoparticules d'argent dans des conditions identiques aux précédentes. Cinq fichiers de mesures ont permis aussi d'étudier la statistique de chaque valeur moyenne présentée. Les mesures sont effectuées pour une série de compression du film.

Les temps caractéristiques de diffusion libre extraits des ajustements sont résumés dans la Figure 159. Chaque point est une valeur moyenne de 5 mesures dont la déviation standard donne l'erreur.

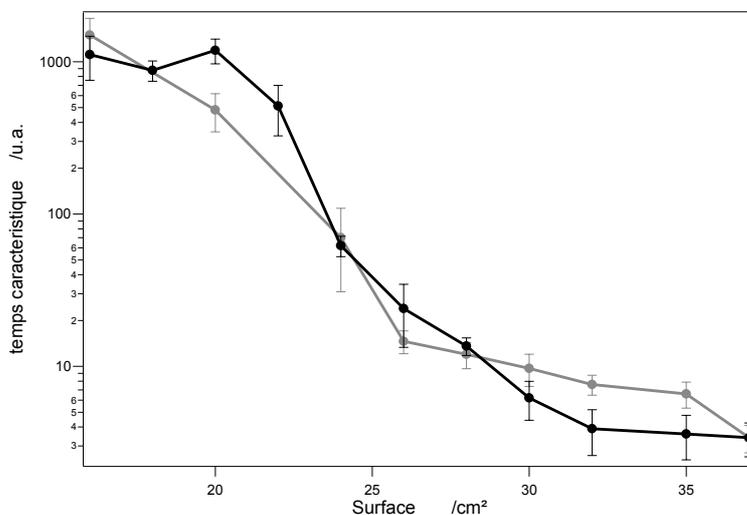


Figure 159 : Temps caractéristiques de l'ajustement de la fonction d'autocorrélation pour un film de nanoparticules d'argent en fonction de la compression surfacique pour les deux longueurs d'onde 650 nm (courbe noire) et 500nm (courbe grise).

La Figure 159 montre que les temps caractéristiques des fluctuations de l'intensité ne sont pas vraiment différents selon la longueur d'onde d'observation. Les interactions, si elles sont présentes ne provoquent pas l'apparition d'une signature propre à une dynamique particulière dans les régimes de temps explorés. La valeur à l'origine $G(0)$ des fonctions d'autocorrélation est également enregistrée. La Figure 160 donne $G(0)$ pour chacune des longueurs d'onde considérées pour une série de compression du film.

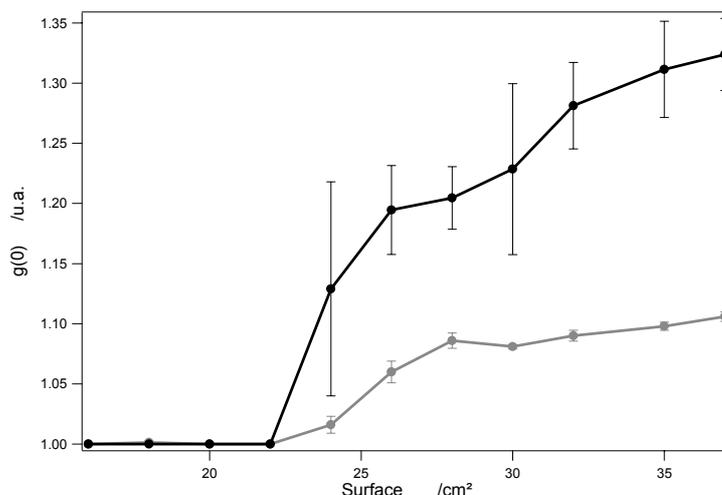


Figure 160 : Valeurs moyennes de la valeur de la fonction d'autocorrélation à l'origine pour un film de nanoparticules d'argent en fonction de la compression surfacique pour les deux longueurs d'onde 650 nm (courbe grise) 500nm (courbe noire).

Il est alors très clair que les valeurs de $G(0)$, malgré les fluctuations statistiques quantifiées par les barres d'erreurs, diffèrent fortement d'une longueur d'onde à l'autre. L'ensemble des valeurs moyennes de $G(0)$ mesurées sont beaucoup plus importantes à 500 nm qu'à 650 nm. Cette observation a été vérifiée pour toutes les compressions du film correspondant à des surfaces supérieures à 20 cm² et est reproductible. Pour les très fortes compressions, la différence est indiscernable expérimentalement. Il est également intéressant de remarquer l'importance des barres d'erreurs des mesures à 500 nm par rapport à celles plus étroites des mesures à 650 nm. L'origine de cette observation n'est pas claire car une dépendance de la fonction valeur $G(0)$ en fonction de la longueur d'onde avait été effectivement démontrée dans le développement théorique, mais cet effet sur $G(0)$ entre les deux longueurs d'onde semble très fort, par rapport à la différence de réflectance à 500 et 650 nm qui reste, lui, peu important. D'autres séries d'expériences sont donc nécessaires à la compréhension de tels phénomènes. Il est essentiel en effet de déterminer l'origine de cette observation pour valider le modèle simple, développer ou bien identifier un artéfact expérimental.

Pour cela, nous avons réalisé une expérience à l'aide de filtres neutres, communément appelé densité optique. Ces filtres sont placés sur le trajet de la lumière incidente pour en atténuer l'intensité. L'intensité obtenue après atténuation s'exprime avec le facteur d'atténuation, DO pour densité optique, par l'expression ci dessus:

$$I = I_0 * 10^{-DO} \quad 5-34$$

Une série de mesures de réflexion linéaire sur le film est réalisée en faisant varier la longueur d'onde pour trois valeurs de densités optiques différentes : 0, 0.5 et 1. Le protocole de formation du film de nanoparticules d'argent et de mesure est identique aux précédents. L'intensité du signal de réflexion est mesurée sur 60 secondes et l'autocorrélation calculée pour cinq fichiers consécutifs. La compression est fixée à 70 cm² afin de conserver un état de surface similaire pour toutes les mesures. La lampe blanche fonctionnait, pour les expériences présentées précédemment, uniquement avec l'ampoule Halogène. Cependant le spectre n'étant pas assez large pour cette étude en longueur d'onde complète de 400 à 700 nm, l'émission de l'ampoule Deutérium est donc ajoutée pour couvrir la partie UV. La Figure 161 présente les spectres de la lampe blanche en émission Halogène simple et en émission Halogène-Deutérium. Ces spectres sont mesurés en réflexion sur de l'eau pure.

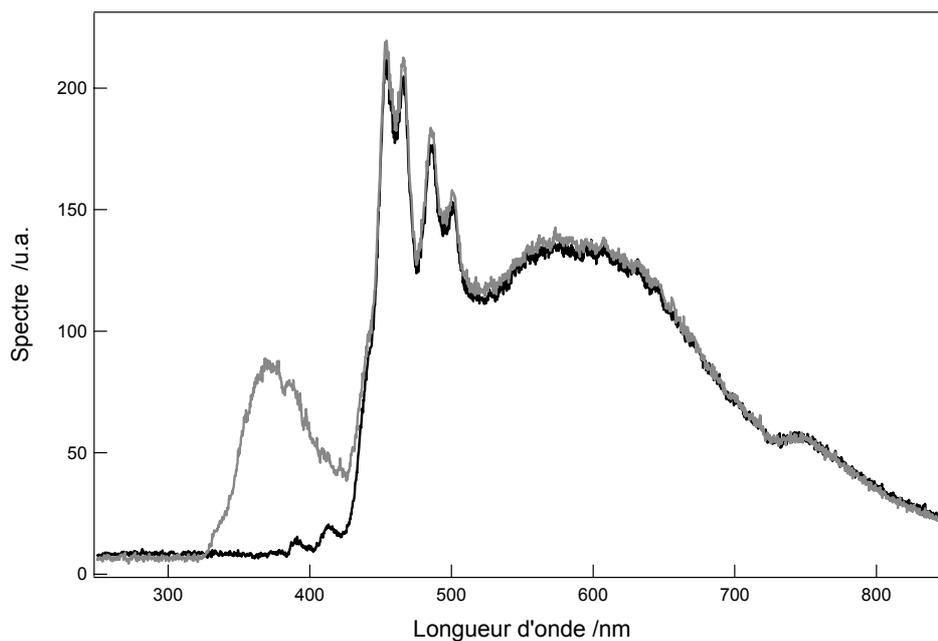


Figure 161 : Spectre de la lampe blanche, émission Halogène, en noir, et émission Halogène-Deutérium , en gris.

La première étape de l'analyse consiste à mesurer pour chaque fonction d'autocorrélation les valeurs moyennes de la fonction à l'origine. La Figure 162 donne donc $G(0)$ en fonction de la longueur d'onde de 400 nm à 700 nm.

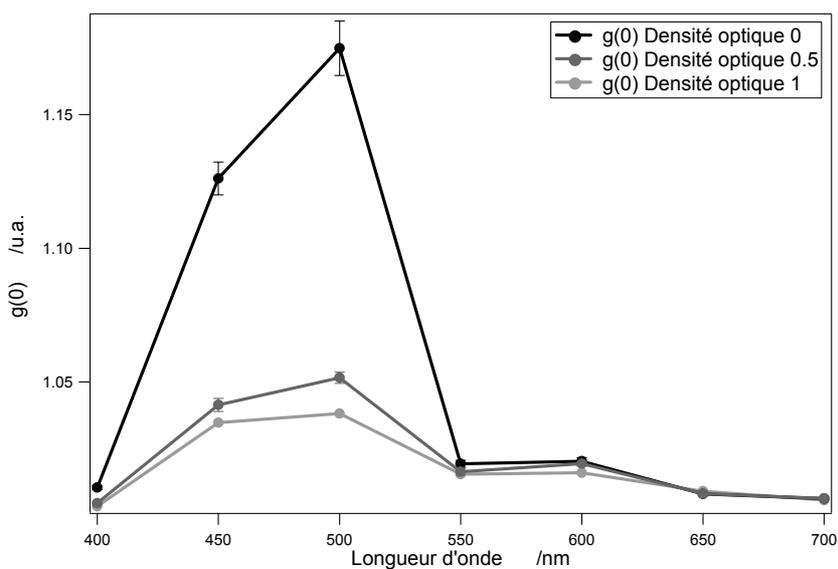
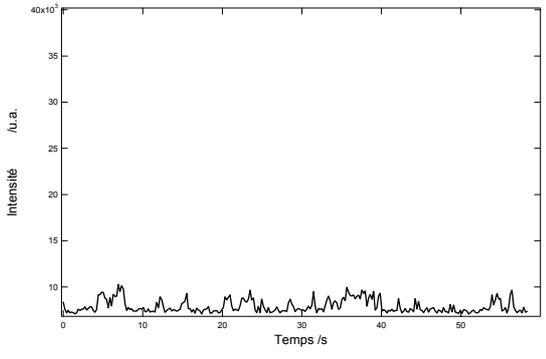
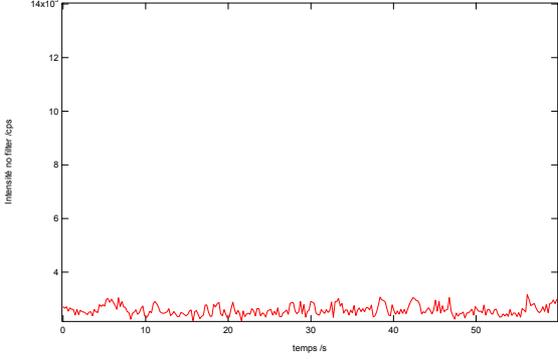


Figure 162 : Valeurs moyennes de la valeur à l'origine $G(0)$ de la fonction d'autocorrélation pour un film de nanoparticules d'argent en fonction de la longueur d'onde de 400 nm à 700nm pour trois valeurs de densité optique : 0 , 0.5 , 1.

La première observation est que la valeur de $G(0)$ n'est pas constante en fonction de la longueur d'onde comme suggéré par les mesures initiales. Une forte augmentation entre 400 et 550 nm est visible. Ces mesures corroborent parfaitement les précédentes effectuées à 500 et 650 nm (Figure 160). La seconde remarque concerne la variabilité de la valeur de $G(0)$ en fonction du filtre neutre placé sur le trajet de la lumière blanche incidente. Théoriquement, $G(0)$ est une grandeur normée, donc indépendante de l'amplitude de l'intensité incidente. Ici, nous observons que la valeur de $G(0)$ est fortement dépendante de l'intensité incidente. Plus la densité optique est importante, donc l'intensité lumineuse excitatrice est faible, plus la valeur de $G(0)$ est faible. Rappelons que $G(0)$ est normalement une grandeur qui reflète les fluctuations du système dans le modèle de diffusion brownienne libre et qui est inversement proportionnelle à la densité d'agrégats présents sous le faisceau lumineux, si on se réfère à l'équation 5-29. Or ici, la surface est fixée et donc la densité moyenne d'agrégats est constante. Seul le faisceau incident peut donc être modifié par une variation en longueur d'onde et en intensité. L'origine de cette modification inattendue du $G(0)$ peut donc être due à la source de lumière blanche utilisée.

Une analyse fine a donc été réalisée sur ces mêmes mesures à partir des fichiers d'intensité en réflexion linéaire enregistrés à quelques longueurs d'onde. Le tableau, ci dessous, donne quelques tracés d'intensités du signal de réflexion représentatifs à quatre longueurs d'onde spécifiques : 400, 450, 550 et 700 nm pour une intensité incidente sans filtre et avec un filtre neutre de densité optique 0.5.

| Longueur d'onde | Intensité du signal de réflexion linéaire Sans filtre | Intensité du signal de réflexion linéaire filtre DO=0.5 |
|-----------------|---|--|
| 400 nm |  |  |

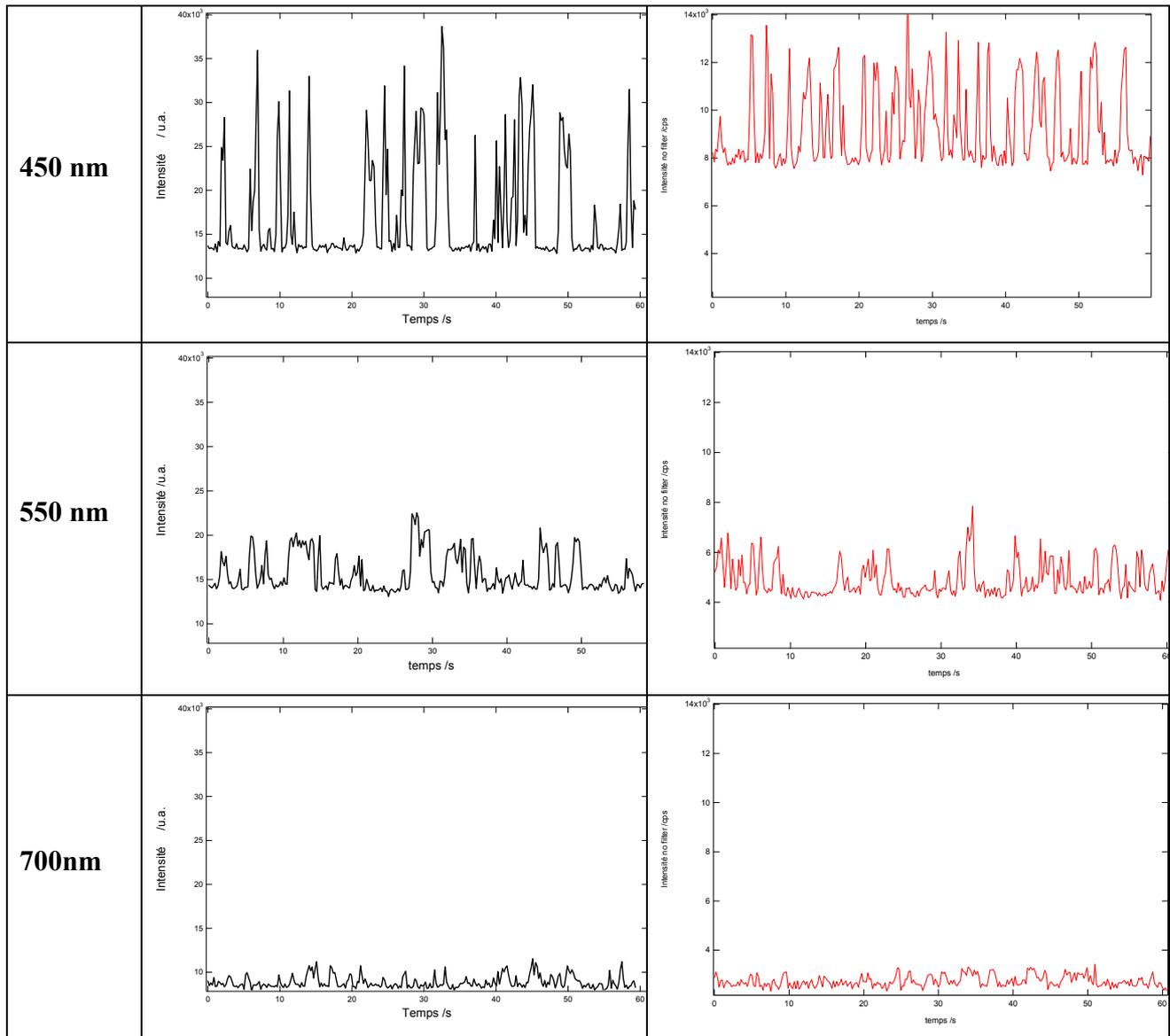


Tableau 17 : Intensité du signal de réflexion sur un film de nanoparticules d'argent sans filtre et avec filtre neutre de densité optique 0.5 pour quatre longueurs d'onde caractéristiques.

Il est manifeste que la source lumineuse a un comportement réellement différent selon la longueur d'onde et selon le filtre utilisé. La Figure 163 résume donc l'ensemble des valeurs moyennes de l'intensité ainsi que les erreurs statistiques associées.

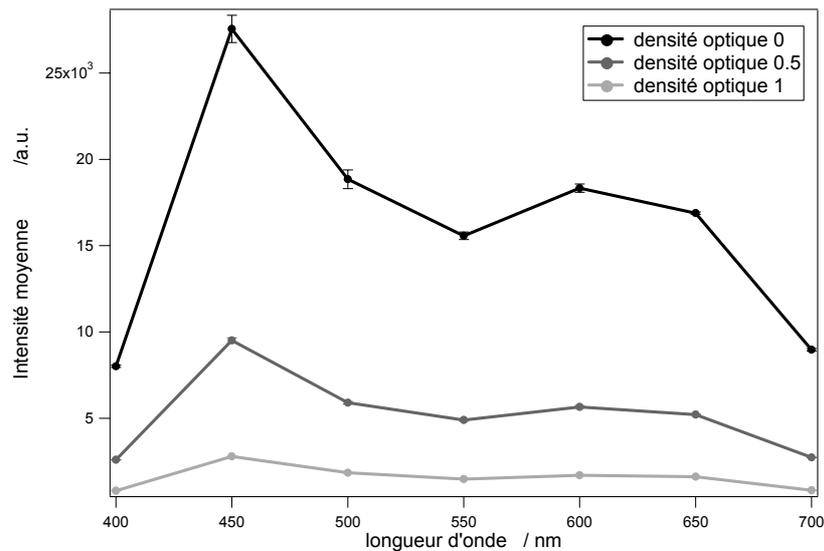


Figure 163: Intensité moyenne de réflectance pour un film de nanoparticules d'argent en fonction de la longueur d'onde de 400 nm à 700nm pour trois valeurs de densité optique: 0, 0.5, 1.

On observe effectivement une augmentation de l'intensité moyenne de la réflectance dans la région de 450 nm. L'affaiblissement de l'intensité en fonction de la densité optique est cependant en accord avec l'expression 5-34. Nous nous sommes intéressés également à la déviation standard de l'intensité réfléchiée donnée sur la Figure 164 pour chaque valeur de densité optique à diverses longueurs d'onde.

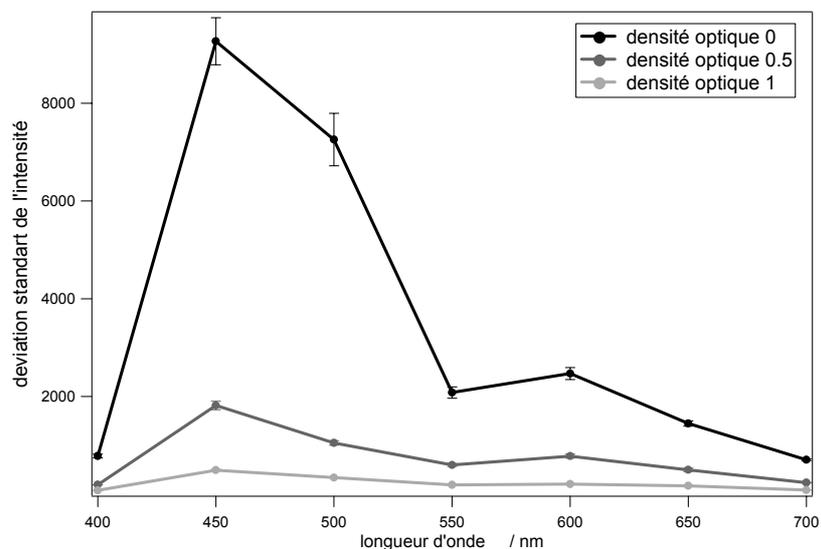


Figure 164 : Déviation standard de la distribution de l'intensité de réflectance pour un film de nanoparticules d'argent en fonction de la longueur d'onde de 400 nm à 700nm pour trois valeurs de densité optique : 0 , 0.5 , 1.

L'augmentation des valeurs de la déviation standard de la distribution de l'intensité pour les longueurs d'onde 450 et 500 nm est clairement observée. Le comportement de cette grandeur en fonction des densités optiques autour de 450 nm pour les mesures sans filtre est disproportionné par rapport aux mesures avec filtres neutres. Afin de quantifier ces observations, le rapport r_I entre la valeur de l'intensité moyenne mesurée expérimentalement et la valeur théorique calculée à partir de l'expression 5-34 a été évalué pour chacun des deux filtres de densités optiques 0.5 et 1.

$$r_{I\ 0.5} = \frac{I_{\text{exp}0.5}}{I_{\text{th}0.5}} \quad \text{où } I_{\text{th}0.5} = I_{\text{exp}0} * 10^{-0.5}$$

$$r_{I\ 1} = \frac{I_{\text{exp}1}}{I_{\text{th}1}} \quad \text{où } I_{\text{th}1} = I_{\text{exp}0} * 10^{-1}$$

De même, le rapport r_{sdv} entre la valeur de la déviation standard de l'intensité mesurée expérimentalement et la valeur théorique a également été calculé pour chacun des deux filtres de densités optiques 0.5 et 1.

$$r_{\text{sdv}\ 0.5} = \frac{\sigma_{\text{exp}0.5}}{\sigma_{\text{th}0.5}} \quad \text{où } \sigma_{\text{th}0.5} = \sigma_{\text{exp}0} * 10^{-0.5} \text{ et } \sigma_{\text{exp}0.5} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (I_{i\ \text{exp}0.5} - I_{\text{exp}0.5})^2}$$

$$r_{\text{sdv}\ 1} = \frac{\sigma_{\text{exp}1}}{\sigma_{\text{th}1}} \quad \text{où } \sigma_{\text{th}1} = \sigma_{\text{exp}0} * 10^{-1} \text{ et } \sigma_{\text{exp}1} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (I_{i\ \text{exp}1} - I_{\text{exp}1})^2}$$

La Figure 165 donne les différentes valeurs de r_I et r_{sdv} en fonction de la longueur d'onde.

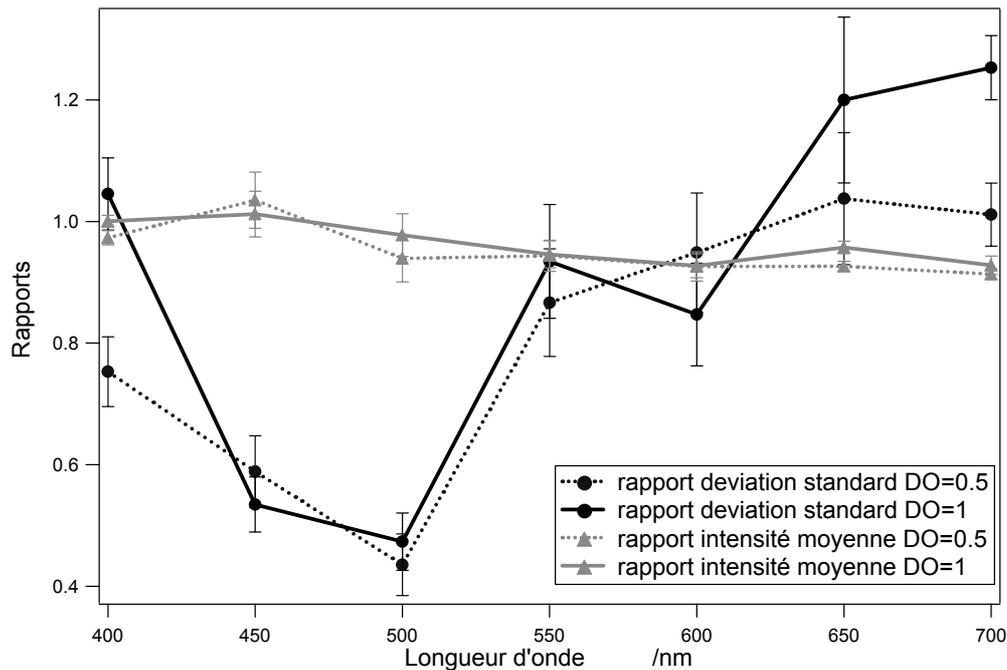


Figure 165 : Rapport r_1 et r_{sdv} (définition dans le texte) en fonction de la longueur d'onde de 400 nm à 700 nm pour deux valeurs de densité optique : 0.5 , 1.

Une première constatation est que l'intensité moyenne suit bien la loi donnée par l'expression 5-34 et présente un rapport constant en fonction de la longueur d'onde en présence des filtres. Le rapport est constant et égal à l'unité. La grandeur mesurée est donc conforme à la grandeur théorique attendue. Par contre, la déviation standard qui donne une mesure de dispersion autour de la valeur moyenne n'est pas conforme à la grandeur attendue théoriquement. La valeur du rapport r_{sdv} chute de moitié à 450 et 500 nm. Les barres d'erreur confirment que ces résultats sont réels et non pas empreints d'une erreur statistique importante. L'origine de la non linéarité de la déviation standard de l'intensité de réflectance en fonction de l'intensité de la lumière incidente semble être la source de lumière utilisée elle-même. Il est cependant difficile d'affirmer qu'aucun phénomène de surface ne soit responsable de la variation de la valeur de $G(0)$ en fonction de la longueur d'onde. Selon la longueur d'onde, la distribution des pics d'intensité est différente. Une meilleure sensibilité pour les petits signaux semble être spécifique dans des domaines de longueurs d'onde s'étendant de 450 et 500 nm. La lampe blanche Ha-De paraît être à l'origine de cette évolution non linéaire avec la longueur d'onde. Elle n'est donc pas vraiment adéquate pour ce type de mesures. Notons qu'à ce stade, il est impossible de séparer l'influence du détecteur de celle de la source de lumière. Les résultats présentés dans ce paragraphe pourraient donc être également associés à la détection à travers

sa réponse spectrale. Enfin, la dépendance en longueur d'onde du terme $\langle \sigma_{\text{dom}} \rangle_{\text{eff}}$ à travers R_{dom} reste ouverte.

5.2.4 Influence de la température

Une dernière étude que nous avons menée concerne l'influence de la température sur les temps caractéristiques en surface. La gamme de températures explorée est faible cependant : de 7°C à 18 °C. La température maximale est limitée par l'évaporation rapide en surface qui induit une défocalisation du dispositif trop rapidement et la condensation sur les optiques trop importante. Le dispositif de refroidissement et de chauffage est inclus dans le thermostat de la sous-phase. Chaque mesure est faite à l'équilibre thermique.

Le signal de réflexion linéaire est enregistré sur un film de Langmuir de nanoparticules d'argent fonctionnalisées par du dodécane-thiol de longueur de chaîne C_{12} et dont la densité est 2.6×10^{14} particules/m². Les courbes d'autocorrélation sont effectuées sur une durée de 120 secondes. Comme précédemment, chaque mesure est répétée cinq fois, en conséquence chacun des points des Figure 166 et Figure 167 est une moyenne sur cinq fichiers de mesures. Les ajustements utilisent le modèle simplifié de la diffusion libre à deux dimensions. La Figure 166 donne la mesure de la valeur $G(0)$ de la fonction d'autocorrélation à l'origine en fonction de la température. La Figure 167 donne les temps caractéristiques moyens pour chaque température de la sous-phase.

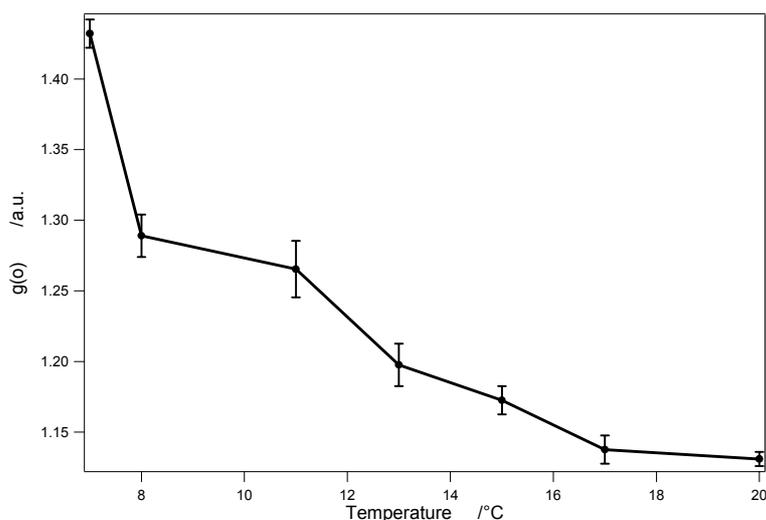


Figure 166 : Valeurs moyennes de la fonction d'autocorrélation quand $\tau = 0$ en fonction de la température pour un signal en réflexion sur un film de Langmuir de nanoparticules métalliques.

La décroissance de $G(0)$ avec l'augmentation de la température est surprenante. D'après le modèle simple proposé initialement, cela signifierait une diminution du nombre de particules ou d'agrégats sous le faisceau lumineux. Dans notre expérience, des phénomènes plus complexes doivent se produire. La différence de température par rapport à la température ambiante du laboratoire peut être à l'origine notamment de phénomènes de convection dans le liquide et de modification des propriétés d'agrégation des particules.

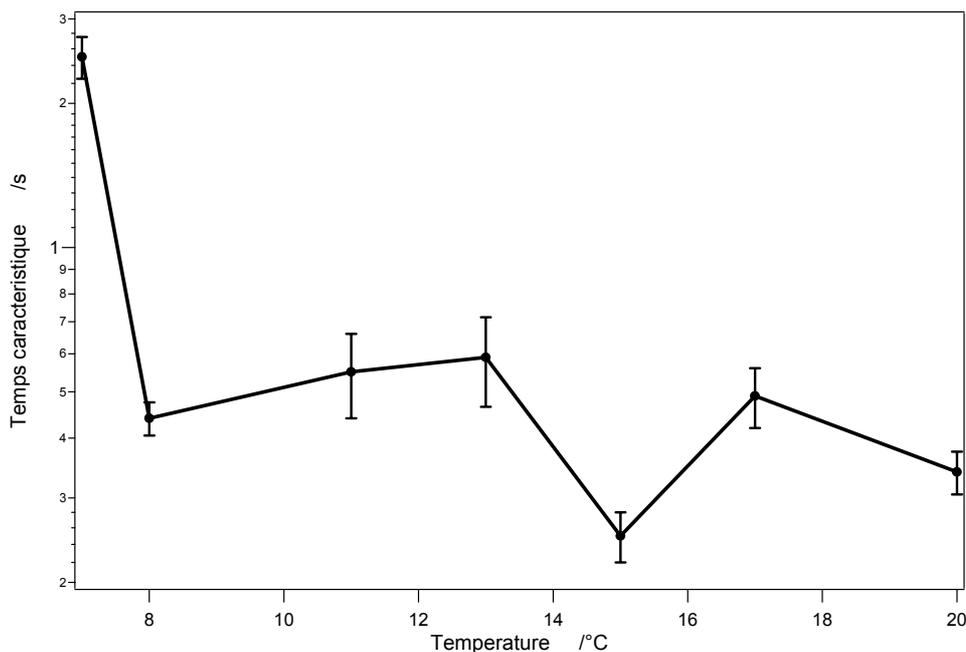


Figure 167 : Temps caractéristiques moyens de la fonction de corrélation en fonction de la température en réflectance linéaire sur un film de Langmuir de nanoparticules métalliques.

Le temps caractéristique a par ailleurs une évolution faible. Il tend à diminuer lorsque la température augmente. L'enregistrement des cinq fichiers permet de donner une barre d'erreur qui valide cette mesure. Cette évolution est logique si on considère l'expression du temps caractéristique dans l'équations 5-26. En ne conservant que les termes qui varient en fonction de la température, τ_D est proportionnel à η/T . Or la viscosité de l'eau diminue lorsque la température augmente. Le temps caractéristique doit donc bien diminuer lorsque la température en surface augmente. L'évolution du premier point à 7°C est donc en accord avec une diminution de la mobilité en surface avec l'abaissement de la température.

5.3 Fluctuations SHG

Nous nous intéressons maintenant aux corrélations du signal non linéaire SHG. Les méthodes d'optique non linéaire présentent dans ce type de mesures certains avantages essentiels. En effet, il est clair que, pour être adapté, le volume ou la surface d'observation des fluctuations doit être réduit afin de mesurer les déplacements d'un petit nombre d'agrégats dans le faisceau. Le processus de génération de second harmonique résout naturellement cette contrainte: les études SHG étant spécifiquement surfacique, le volume environnant ne contribue pas au processus. Cette restriction permet de réduire la zone considérée et de cibler des processus purement de surface. La microscopie confocale est aussi particulièrement bien adaptée à ce type d'expériences [19].

Les premières mesures d'autocorrélation SHG sur des molécules amphiphiles par X. Zhao, K. B. Eisenthal *et coll.* datent de 1990. Les mesures résolues en polarisation qu'ils ont effectuées avec cette technique ont permis d'observer des phénomènes de transitions de phases orientationnelle notamment [2, 20]. K. M. Berland *et coll.* introduisirent en 1996 des mesures de concentrations et d'agrégation par FCS en excitation à deux photons. Leur études débutèrent sur des sphères de latex d'une dizaine de nanomètres de diamètre puis se sont étendues à des protéines en solution [21]. Des expériences « in vivo » ont eu lieu dès 1999 avec P. Schwille *et coll.* [14]. L'analyse des corrélations appliquée à des mesures de fluorescence à 2 photons est alors modifiée par le fait que le signal enregistré dépend du carré de l'intensité incidente. La fonction d'autocorrélation s'écrit alors de façon tout a fait similaire à celle d'un signal linéaire, seul des coefficients dans les valeurs de $G(0)$ et τ_D sont modifiés [22]. L'analyse des corrélations appliquée à des mesures SHG est un calcul encore un peu différent. En effet, la réponse SHG dépend à la fois du carré de l'intensité incidente et du carré de la densité de particules. La fonction d'autocorrélation pour un signal SHG serait donc du type :

$$G_{\text{SHG}}(\tau) = 1 + \frac{\langle \delta P_{\text{SHG}}(t + \tau) \delta P_{\text{SHG}}(t) \rangle}{\langle P_{\text{SHG}} \rangle^2} \quad 5-35$$

avec, en relation avec 5-11(b)

$$\begin{aligned}
 P_{\text{SHG}} &= I_{\text{eau}}^{2\omega} S_{\text{eau}} + I_{\text{dom}}^{2\omega} S_{\text{dom}} \\
 &= R_{\text{eau}}^{2\omega} I_{\text{inc}}^{2\omega} S_{\text{eau}} + R_{\text{dom}}^{2\omega} I_{\text{inc}}^{2\omega} S_{\text{dom}}
 \end{aligned}
 \tag{5-36}$$

A ce stade, la réflectance $R_{\text{dom}}^{2\omega}$ des domaines à 2ω doit être reliée à σ_{dom}^2 (c.f. Chapitre 2). Le calcul nécessaire afin d'aboutir l'expression exacte de la fonction d'autocorrélation d'un signal SHG de particules diffusant sur la surface reste à effectuer. L'établissement de cette expression permettra ainsi une interprétation physique fine, en particulier l'extraction correcte des temps caractéristiques. Ce travail, en cours n'est pas achevé, mais nous pouvons déjà entreprendre une analyse simple. En effet, le comportement de la fonction d'autocorrélation expérimentale est similaire à celui des cas linéaires précédents. Selon cette hypothèse, il est acceptable d'ajuster les mesures d'autocorrélation expérimentales obtenues à partir d'un signal SHG par des fonctions d'essais. La fonction d'essai utilisée reste donc celle développée dans les cas linéaires. Elles permettent, tout en gardant à l'esprit les fortes suppositions réalisées, d'attribuer un temps caractéristique effectif de décorrélation ainsi qu'une valeur à l'origine globale.

Au cours de ce paragraphe, nous allons donc étudier les corrélations de mesures SHG sur deux types de systèmes: des films de molécules de DiA et de particules d'argent solubles.

5.3.1 Films moléculaires

Le premier système étudié est formé par un film de Langmuir de molécules de DiA. Ce système a été largement utilisé au cours de ce travail notamment au Chapitre 3. 10 nmoles de DiA ont été déposées sur une surface parfaitement nettoyée d'eau ultra pure. Le montage est presque identique au montage de réflexion de lumière blanche déjà décrit, seule la source d'excitation est changée. Le laser femtoseconde est le laser Titane Saphir utilisé pour toutes les expériences non linéaires effectuées dans ce travail. Le faisceau est incident sur la surface en incidence normale et est focalisé par un objectif de microscope $\times 20$ d'ouverture numérique 0.5. Les enregistrements s'effectuent sur une durée de 120 secondes. Le film est comprimé à six reprises. La Figure 168 décrit la fonction d'autocorrélation obtenue pour une surface comprimée à 26 cm^2 alors que la pression de surface est encore nulle.

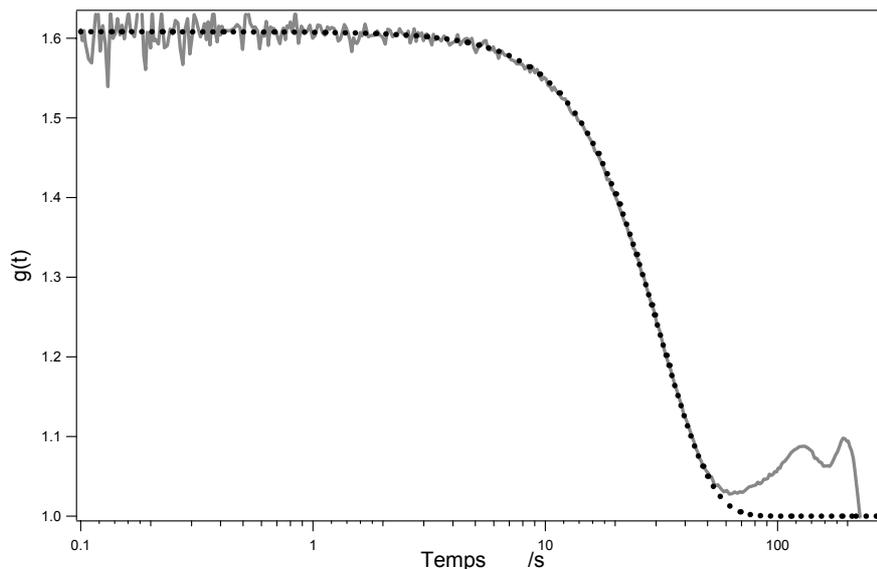


Figure 168: Fonction d'autocorrélation de l'intensité SHG pour un film de Langmuir de DiA faiblement comprimé. Ajustement par une fonction d'autocorrélation de type écoulement couplé à la diffusion (en pointillés noirs).

Très rapidement après le dépôt, des agrégats moléculaires se forment à la surface de l'eau. L'ajustement présenté sur la Figure 168 est effectué pour des processus couplés de diffusion brownienne et d'écoulement uniforme et donne un temps caractéristique effectif de diffusion de 4200 secondes alors que le temps caractéristique effectif d'écoulement est de 30 secondes. L'important, ici est de mettre en évidence les ordres de grandeurs respectifs des deux temps. Il est possible que la valeur réelle soit modifiée lors d'un prochain ajustement exact. Cependant, il reste vraisemblable que le rapport entre les valeurs est conforme au rapport réel pour un ajustement correct. En comparant ces deux temps, il est clair qu'un des deux phénomènes est plus rapide et donc prépondérant en surface. Lorsque la densité moléculaire est faible, l'écoulement uniforme semble être le processus qui régit la surface.

Le comportement est nettement différent lorsque le film est dense. La Figure 169 donne la fonction d'autocorrélation obtenue pour une aire de compression de 15 cm² pour une pression de surface de 25 mN/m.

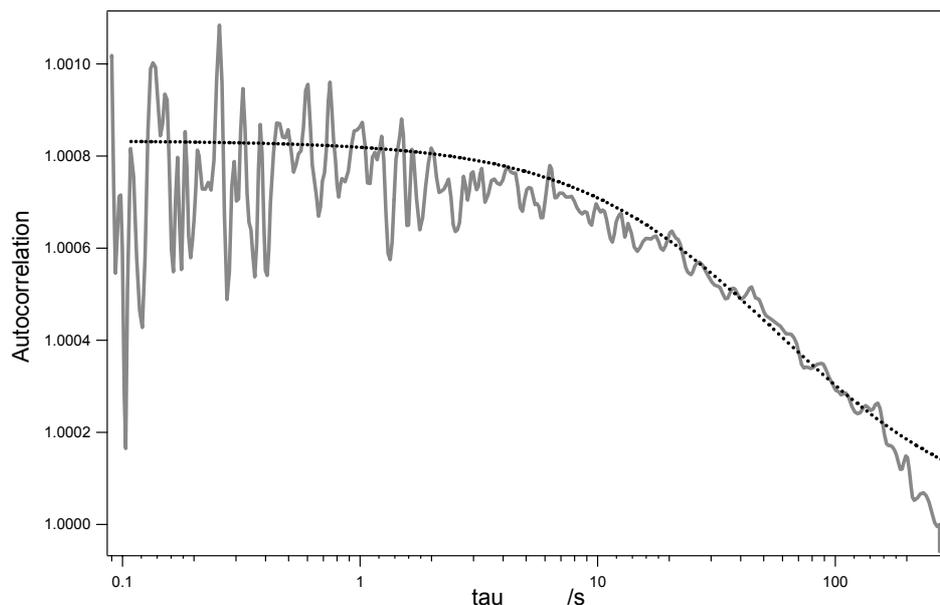


Figure 169: Fonction d'autocorrélation d'intensité SHG pour un film de Langmuir de DiA comprimé. Ajustement par une fonction d'autocorrélation d'écoulement couplé à la diffusion (en pointillés noirs).

L'ajustement présenté sur la Figure 169 est effectué avec un modèle couplé de diffusion brownienne et d'écoulement uniforme. L'ajustement aboutit, cette fois-ci, à un temps caractéristique effectif de diffusion de 60 secondes. Le temps caractéristique effectif d'écoulement a alors une valeur très élevée de plus de 2000 secondes. Le processus d'écoulement n'est en fait plus vraiment indispensable à l'ajustement des courbes expérimentales. La dynamique de surface est alors clairement dirigée par la diffusion brownienne. Ce résultat est cohérent avec l'interprétation que nous pouvons avoir d'une surface dense dont les agrégats moléculaires sont immobilisés. L'encombrement de la surface est presque maximal. La surface par molécule est proche de 0.3 nm^2 par molécule et est très réduite. A ce stade de compression, les molécules sont certainement fortement redressées. Les mouvements sur la surface sont alors limités et la diffusion brownienne aléatoire régit la dynamique de la surface. Les temps caractéristiques effectifs et les valeurs effectives de $G(0)$ sont résumés sur les Figure 170 et Figure 171 pour les six surfaces de compression observées.

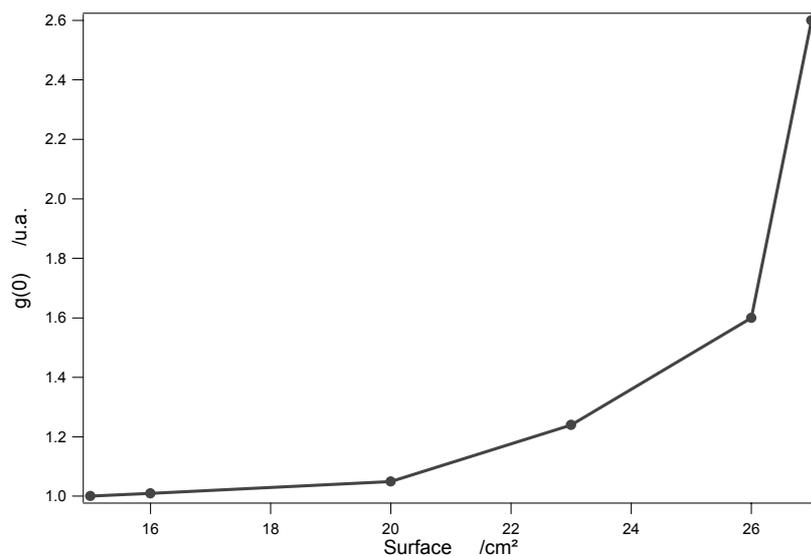


Figure 170 : Valeurs $G(0)$ de la fonction d'autocorrélation à $\tau = 0$ pour un film de DiA en fonction de la compression surfacique. L'ajustement est effectué avec une fonction de diffusion brownienne couplée à un écoulement uniforme.

La valeur effective de $G(0)$ se comporte pour ce film moléculaire de façon très similaire à un film de nanoparticules (vu au paragraphe 5.2.2). Lorsque la surface disponible diminue, les fluctuations diminuent fortement en raison du nombre important d'agrégats moléculaires présents sous le faisceau laser.

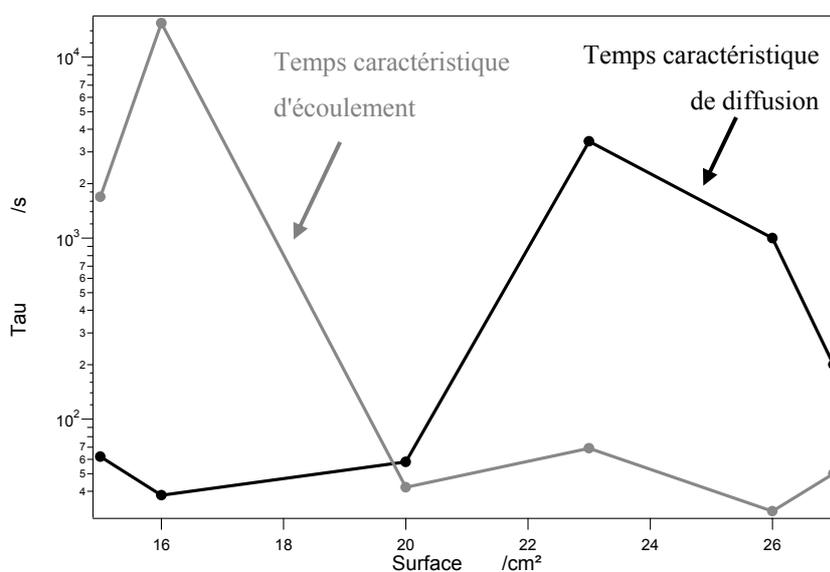


Figure 171 : Temps caractéristiques de la fonction d'autocorrélation couplée diffusion-écoulement pour un film de DiA en fonction de la compression surfacique. En gris le temps caractéristique d'écoulement et en noir, le temps de diffusion brownienne.

Le tracé simultané des deux temps caractéristiques effectifs issus des ajustements des fonctions d'autocorrélation par un modèle couplé des phénomènes d'écoulement uniforme et de diffusion brownienne est reporté sur la Figure 171. Il confirme clairement le mécanisme proposé décrit précédemment. La mobilité sur la surface diluée, comme c'est le cas en début de compression aux aires grandes, est régie par l'écoulement uniforme dont le temps caractéristique vaut quelques dizaines de secondes. Le temps caractéristique de diffusion brownienne est alors plus long. Par contre, le problème s'inverse lorsque la surface est comprimée. Le temps caractéristique effectif d'écoulement s'allonge alors que le temps effectif de diffusion brownienne raccourcit. Le phénomène de diffusion brownienne devient donc dominant lorsque la densité est forte. La transition est observée autour de 20 cm². Ces observations sont tout à fait préliminaires et qualitatives, les études systématiques et quantitatives restent à mener. Nous arrivons malgré tout, à une interprétation raisonnable et réaliste des phénomènes présents sur la surface.

5.3.2 Films solubles de particules métalliques

L'étude des corrélations a été effectuée aussi sur des films métalliques de nanoparticules hydrophiles, films dits solubles. Les particules sont en phase aqueuse et constitue la sous- phase. Le procédé expérimental consiste alors à remplir la cuve d'une solution de nanoparticules métalliques. Les particules utilisées ici sont des particules d'argent commerciales de 80 nm de diamètre. Un surfactant de charge positive est déposé selon la méthode habituelle sur la surface afin de former une monocouche amphiphile. La monocouche de surfactant est formée par dépôt de 10 µL d'ODA de concentration 1.85x10⁻³ mol/L afin d'atteindre une monocouche moléculaire compact de surfactant d'environ 10¹⁸ molécules/m². Sur cette couche, s'adsorbent naturellement les particules métalliques en solution en raison des affinités électrostatiques. Le nombre de particules de la sous-phase est 6.6x10¹⁰ particules. Les particules diffusent du volume vers la surface pendant une durée de trois heures. Le film est alors comprimé à une vitesse de 5 cm²/min, jusqu'au maximum de l'isotherme. La pression est alors de 50 mN/m pour une surface de 18 cm². La Figure 172 présente la fonction d'autocorrélation mesurée sur 7200 secondes. Le temps de mesures est choisi suffisamment long afin de pouvoir détecter des phénomènes lents. Il convient de noter que les approximations du paragraphe précédent sont reprises, la fonction d'autocorrélation

de l'intensité dans le cas d'un signal linéaire est utilisée afin de dégager des temps caractéristiques effectifs proches de la réalité.

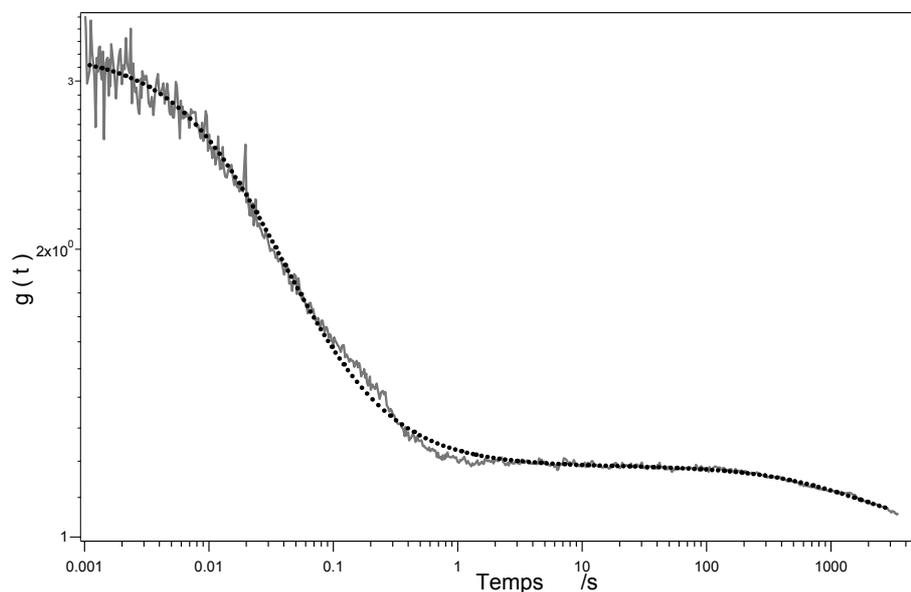


Figure 172 : Fonction d'autocorrélation d'intensité SHG sur un film de Langmuir de nanoparticules d'argent hydrophile adsorbées par une monocouche de surfactant. L'état de la surface est dense.

Globalement, deux temps caractéristiques effectifs distincts ont été mis en évidence: 0.02 seconde et 1700 secondes par un ajustement d'une fonction de diffusion brownienne pour un système contenant deux espèces. Il sera très intéressant, à l'avenir, de déterminer l'origine physique de ces temps caractéristiques. Plusieurs hypothèses sont envisageables, liées à la fois à la diffusion des nanoparticules en surface ou par exemple, à l'adsorption et la désorption permanente des nanoparticules à l'interface. Ce type d'équilibre dynamique pourrait, en effet, être sondé à l'interface par SHG puis traité par calcul d'autocorrélation.

5.4 Conclusions

Ce chapitre a présenté les efforts fournis pour appréhender par de nouveaux outils d'analyse les signaux optiques enregistrés. Des fondements théoriques aux séries d'expériences préliminaires, nous avons abouti à des premières mesures concluantes en optique linéaire. L'extraction de temps caractéristiques en surface montre la richesse de ce type d'analyse. Les mesures d'autocorrélation non linéaire n'en sont par contre qu'aux étapes préliminaires mais laissent envisager de nombreuses possibilités pour obtenir une vision dynamique des films de Langmuir de nanoparticules métalliques. Le champ d'étude est encore

très vaste. Les films insolubles, par exemple restent encore largement inexplorés. Malgré sa complexité, cette nouvelle approche dynamique est un moyen supplémentaire qui permettra, dans le futur, de mieux comprendre la formation, l'évolution, et les propriétés des films de nanoparticules.

5.5 Bibliographie

- [1] W. W. Webb, *Appl. Opt.*, **40**, (2001), 3969
- [2] X. Zhao and K. B. Eisenthal, *J. Chem. Phys.*, **102**, (1995), 5818
- [3] X. Zhao, S. Subrahmanyam and K. B. Eisenthal, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, (1991), 2025
- [4] K. Clays and A. Persoons, *J. Chem. Phys.*, **113**, (2000), 9706
- [5] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic light scattering*, Wiley & Sons, New York, 1976
- [6] N. L. Thompson, *Topics in fluorescence spectroscopy, techniques*, J R Lakowicz, New York, 1991
- [7] S. R. Aragon and R. Pecora, *J. Chem. Phys.*, **64**, (1975), 1791
- [8] P. Schwille and E. Haustein, *FCS :An introduction to its concepts and applications*, Gottingen, 2004
- [9] O. Krichevsky and G. Bonnet, *Report on progress in physics*, **65**, (2002), 251
- [10] E. J. Nijman, H. G. Merkus, J. C. Marijnissen and B. Scarlett, *Appl. Opt.*, **40**, (2001), 4058
- [11] J. D. Muller, Y. Chen and E. Gratton, *Biophot.*, **361**, (2003), 69
- [12] G. Margolin and E. Barkai, *J. Chem. Phys.*, **121**, (2004), 1566
- [13] J. Widengren, U. Mets and R. Rigler, *Chem. Phys.*, **250**, (1999), 171
- [14] P. Schwille, U. Haupts, S. Maiti and W. W. Webb, *Biophys. J.*, **77**, (1999), 2251
- [15] D. Magde and W. W. Webb, *Biopol.*, **17**, (1978), 361
- [16] P. F. Lenne, D. Colombo, H. Giovannini and H. Rigneault, *Sing. Mol.*, **3**, (2002), 194
- [17] R. H. Kohler, P. Schwille, W. W. Webb and M. R. Hanson, *J. Cell Sci.*, **113**, (2000), 3921
- [18] P. Jensen, A. L. Barabasi, H. L. Arralde, S. Havlin and H. E. Stanley, *Phys. Rev. B*, **50**, (1994), 15316
- [19] W. Denk, J. H. Strickler and W. W. Webb, *Science*, **248**, (1990),
- [20] X. Zhao, M. C. Gob, S. Subrahmanyam and K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem.*, **94**, (1990), 3370
- [21] K. M. Berland, P. T. So, Y. Chen, W. W. Mantulin and E. Gratton, *Biophys. J.*, **71**, (1996), 410
- [22] R. Rigler and E. Elson, *Fluorescence Correlation Spectroscopy: Theory and Application*, Springer, 2001
- [23] Y. Chen, J. D. Muller, P. T. C. So and E. Gratton, *Biophys. J.*, **77** (1999), 553

- [24] K. Palo, U. Mets, S. Jager, P. Kask and K. Gall, *Biophys. J.*, **79**, (2000), 2858
- [25] N. L. Thompson, A. M. Lieto and N. W. Allen, *Biophys. meth.*, **12**, (2002), 636
- [26] Y. Chen, *Analysis and Applications of fluorescence fluctuation spectroscopy*, New York, 1999

Chapitre 6 : Conclusions et perspectives

Ce travail, principalement expérimental, retrace la mise en place et les premières études concernant les films de Langmuir réalisés dans l'équipe. L'initiation progressive à ce type de système est perceptible tout au long de ce manuscrit.

L'intérêt principal de cette étude à l'interface air/eau est la possibilité de travailler directement sur la couche de Langmuir, permettant un contrôle permanent de la densité de particules ou de molécules à la surface. Cette aptitude est une originalité réelle pour des études optiques. Elle permet une présélection des densités à étudier sans modification d'échantillon ni changement autre qu'une compression entre deux mesures. D'autre part, elle permet de suivre, instantanément, l'état de la monocouche pendant la compression. Des mesures de ce type ont été réalisées au cours de cette thèse et méritent d'être poursuivies.

Au cours de ces trois années, un temps important a d'abord été consacré à la synthèse chimique, en particulier des nanoparticules métalliques hydrophobes en phase organique. Cette étape est essentielle dans la maîtrise globale de l'expérience. Le savoir-faire acquis permet entre autre de connaître en détail les échantillons et d'être autonome dans leur conception. Nous sommes ainsi en mesure de changer certains paramètres, comme la nature du solvant ou la longueur des chaînes alcanes, dans le but d'améliorer les solutions de nanoparticules pour une utilisation prédéfinie.

L'étude optique des films a commencé avec les couches de Langmuir formées de molécules de DiA. Cette approche préliminaire qui n'avait au départ pas d'autre objectif que de nous permettre de maîtriser la formation des monocouches et de tester le montage expérimental, s'est révélée en fait très riche d'informations. L'une des conclusions les plus marquantes concerne les films moléculaires à haute densité, relativement inexplorés jusqu'à ce jour. Les mesures de génération de seconde harmonique (SHG) résolue en polarisation mettent en évidence des déformations surprenantes sur les courbes de signal polarisé « S ». Le développement du modèle microscopique de l'électron sur une hélice permet alors d'expliquer l'origine de cette modification. L'extension du modèle de la feuille de polarisation, habituellement traité en approximation dipolaire électrique, à l'approximation dipolaire magnétique permet l'introduction de composantes des essentielles du tenseur de susceptibilité. Ces mesures sur des films hautement comprimés introduisent alors clairement

l'idée d'arrangements moléculaires particuliers dont la principale caractéristique est la chiralité.

L'étape suivante a été consacrée à l'étude optique des films métalliques, toujours dans la cuve de Langmuir. Les mesures optiques linéaires, très fructueuses, ont établi le changement progressif d'état du film avec l'augmentation de la densité. L'apparition progressive des interactions au fur et à mesure de la compression est mise en évidence. La présence d'agrégats est caractéristique. Leur taille augmente avec la densification, et ils perdent alors leur mobilité. Les mesures SHG concluent également à une structuration de l'assemblage. Il est alors important de rappeler que la longueur des chaînes alcanes hydrophobes qui enrobent les particules ainsi que la dispersion en taille conséquente ne permettent pas l'obtention d'un film au caractère métallique. Le film final n'est donc pas continu.

Enfin, après avoir observé de manière systématique la fluctuation importante du signal optique linéaire et non-linéaire, une étude détaillée a permis de tirer des informations quantitatives de ce phénomène. Le travail sur une surface liquide autorise en effet les mouvements dans le film qui seraient absents sur une couche déposée sur un substrat solide, par exemple. A partir des analyses effectuées, deux caractéristiques fondamentales émergent d'un calcul élémentaire de corrélation de l'intensité de réflexion sur le film de Langmuir: la diffusion brownienne aléatoire et l'écoulement latéral des agrégats de particules. Ces mesures de corrélation corroborent alors largement les mesures optiques effectuées précédemment. L'approche est, à la fois originale et complémentaire aux mesures optiques effectuées traditionnellement. Elle semble nécessaire, à ce stade de compréhension, pour mettre en évidence de nombreux effets présents sur l'interface air/liquide. Elle permet, par exemple, de sonder les effets dynamiques qui restent difficiles à saisir autrement.

Loin d'être un aboutissement, l'ensemble de ces résultats est un encouragement à la poursuite sur ce type de systèmes à l'interface air / eau. Une des idées les plus naturelles serait de combiner les mesures optiques à de l'imagerie. La représentation de l'état de la surface, ainsi facilitée, permettrait une interprétation concrète des processus mis en jeu sur la surface. Un des principaux objectifs est de parvenir à la formation de films compacts ordonnés métalliques. Pour cela, il devient primordial de concevoir des solutions de particules très homogènes en taille et en forme. D'autres variations des synthèses chimiques, notamment la réduction de la longueur des chaînes alcanes permettra lors de la formation des films, l'apparition de couplage métal-métal inter-particulaire fort. L'insertion de toutes sortes de

particules, aux géométries plus sophistiquées, ou de molécules dans le film métallique (film hybride) est également envisagée comme une orientation intéressante possible, les molécules jouant le rôle de sondes optiques. D'autre part, la littérature ne traite quasiment pas le cas de films de Langmuir métalliques très comprimés. La chute de réflectance observée au chapitre 4 semble traduire un état de rugosité nanométrique inexploré. Enfin, l'approche inattendue apportée par le chapitre 5 grâce à l'analyse des mesures d'autocorrélation permet une nouvelle représentation de l'interface et des phénomènes qui s'y produisent. L'analyse des fluctuations de la réponse non linéaire (notamment SHG) est tout à fait novatrice et les résultats concernant ces calculs se révèlent prometteurs. Les premières conclusions relatives à la dynamique de la surface donnent une idée de la richesse de cette approche et de l'intérêt de continuer à la développer à l'avenir.