

Groupe Femtophysique Moléculaire aux Interfaces

Membres du groupe (voir fin du pdf) :

4 chercheurs et enseignants-chercheurs permanents :

Bernard Bourguignon, Serge Carrez, Aimeric Ouvrard, Wanquan Zheng

4 post-doctorants : Natalia Alyabyeva (2016-2018), Aimeric Ouvrard (2007-2009), Matthias Büchner (1995-1996), Mihaela Stoica, (1992-1993)

10 doctorants : Mohamad Ammoun (2015-2019), Abdoul-Mouize Zakaria (2015-2018), Rudy Desmarchelier (2011-2014), Jijin Wang (2009-2013), Emilie Bulard (2009-2012), Ahmed Ghalgaoui (2008-2012), Ziang Guo (2006-2010), Frédéric Fournier (2000-2003), Serge Carrez (1994-1997), Bogdan Dragnea (1994-1997)

Retraités : Henri Dubost

Site Internet : <http://www.ismo.u-psud.fr>

Contact : bernard.bourguignon@u-psud.fr, aimeric.ouvrard@u-psud.fr

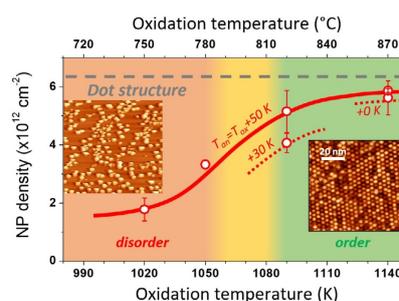
Résultats publiés ou en cours de publication :

Le groupe a été fondé pour étudier l'interaction laser-surface, aussi bien pour modifier les surfaces que pour les sonder, principalement par spectroscopie vibrationnelle de somme de fréquences. Les surfaces étudiées ont été principalement des surfaces métalliques sous ultravide, mais aussi des surfaces d'or fonctionnalisées en solution par des molécules auto-assemblées, éventuellement exposées à des matériaux biologiques (protéines, bactéries). La chaîne laser a aussi été utilisée pour étudier l'écriture laser dans les verres pour réaliser des composants optiques novateurs, en collaboration avec l'ICMMO, et pour réaliser des expériences d'échos de photons de molécules piégées dans des milieux très froids. Depuis une dizaine d'années, le groupe a focalisé son attention sur l'étude sous ultravide (UHV) de nanoparticules métalliques (Pd, Pd/Au et Pd/Ag), supportées par des couches minces d'oxyde ultraminces (MgO et Al₂O₃), en interaction avec des molécules de CO et pérylène, comme catalyseurs modèles ou comme gabarit hybrides nanométriques ordonnés à grande échelle pour l'électronique moléculaire. De récents développements instrumentaux sur le bâti UHV (microscopie à effet tunnel (STM) et spectroscopie de réflectivité différentielle (DRS)), grâce à un financement ANR JCJC ([LEMON ANR-15-CE09-0007](#)) viennent s'ajouter à la spectroscopie vibrationnelle ultra-rapide par somme de fréquences (SFG) permettant une analyse de surface multi-techniques et multi-échelles (fs-min et nm-mm).

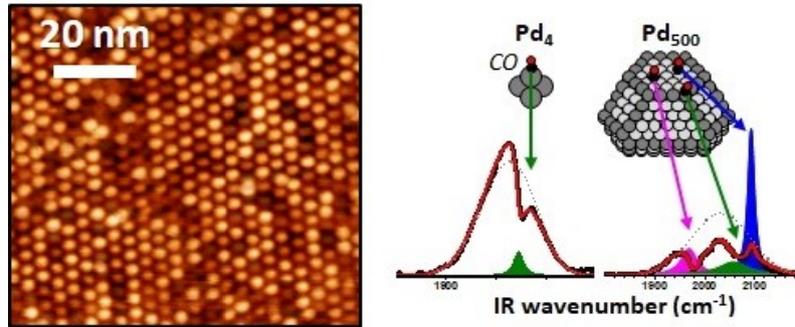
• Réseaux hybrides de NPs et de molécules sur Al₂O₃/Ni₃Al(111) (2015-2018) :

- Par une analyse combinant LEED et STM, nous avons montré que la méthode de préparation de la couche d'Al₂O₃, dont la contrainte périodique est nécessaire à l'obtention de réseaux de NP ordonnés à grande échelle, peut varier fortement d'un substrat à l'autre. L'augmentation de la température d'oxydation permet d'optimiser les conditions de nucléation-croissance.

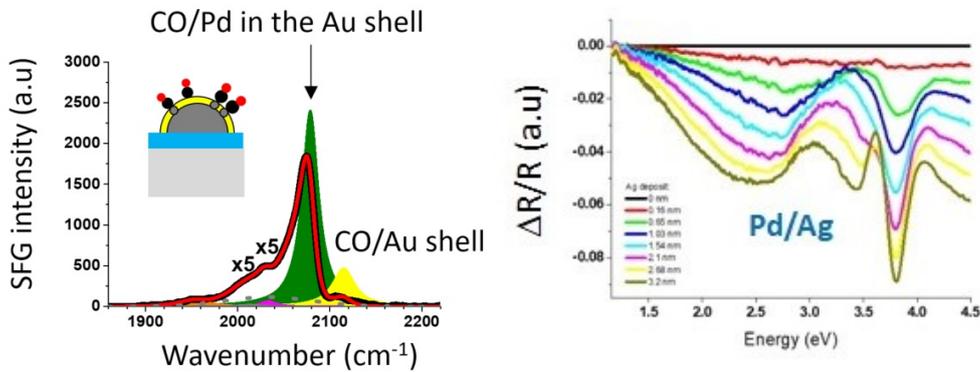
- La spectroscopie SFG se révèle très sensible à la taille, la géométrie (forme et nombre de plans atomique) et la composition (mono ou bimétallique)



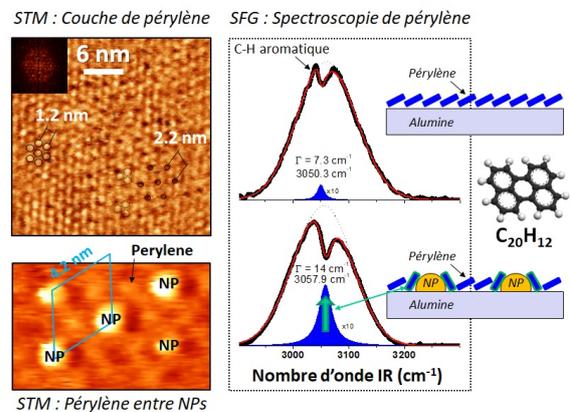
des NPs. Elle met en évidence les différents sites d'adsorption sur les facettes et les arêtes pour des NP ne contenant que quelques atomes et jusqu'à des centaines d'atomes. Ce rapport d'intensité permet avec le support du STM et de modèles géométriques de NP de déterminer la géométrie des NPs. Une transition de NP plates contenant 2 couches de Pd à des NPs demi-sphériques accompagne la transition du régime de nucléation au régime de croissance des NPs sur l'alumine.



- Des NPs de type cœur (Pd) – coquille (Au ou Ag) ont été réalisées et sondées par spectroscopies SFG et DRS, STM et diffraction X. Nous avons pu suivre l'évolution de l'ordre du réseau de NP, la ségrégation des espèces à l'interface cœur/coquille, l'apparition d'une réponse plasmonique dans la coquille. Si l'ordre à grande échelle disparaît rapidement quand l'épaisseur de la coquille augmente au-delà de la monocouche (ML), nous montrons que le Pd peut migrer à la surface de la coquille jusqu'à des épaisseurs de 4-5 ML d'Ag. Cela contribue à limiter l'apparition d'une réponse plasmonique à des épaisseurs supérieures à 3 ML. Nos efforts se portent maintenant sur l'étude de NP Pd/Ag.



- La maîtrise des réseaux de NP mono- et bimétalliques étant acquise, nous combinons maintenant ces réseaux avec des molécules organiques. Le pérylène a été choisi dans un 1^{er} temps car elle est bien connue de la littérature. Le défi étant d'imager en STM les molécules entre le réseau dense de NP et d'observer les signatures vibrationnelles en SFG et électroniques en DRS. Le pérylène s'ordonne parfaitement sur l'alumine seule jusqu'à former des multi-couches. La présence de NP de taille de plus en plus grande tend à réduire l'ordre et à redresser le pérylène comme en témoigne l'augmentation de la réponse SFG.



STM : Pérylène entre NPs

Collaborations :

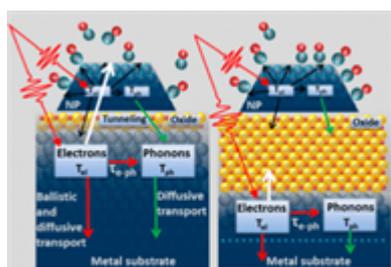
STM – Fabrice Charra (CEA, Saclay), DRS – Rémi Lazzari (INSP, Paris), X-ray diffraction – Aude Bailly (Institut Néel, Grenoble + Synchrotrons ESRF et SOLEIL).

Articles :

- (1) N. Alyabyeva *et al.* Appl. Surf. Sci. 2018, 444, pp 423–429 ([DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.03.025](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.025))
- (2) N. Alyabyeva *et al.* Soumis à PRL
- (3) A. Ouvrard *et al.* (Rédaction en cours)
- (4) N. Alyabyeva *et al.* (Rédaction en cours)

• Expériences pompe-sonde sur les nanoparticules de Pd sur MgO / Ag(100)

La SFG permet l'étude des processus de transfert d'énergie entre les électrons de la NP et les molécules adsorbées grâce aux expériences pompe-sonde. Elles ont mis en lumière de forts effets de taille, d'épaisseur de l'oxyde, et de site d'adsorption, sur l'excitation des molécules et sur la photodesorption (1).



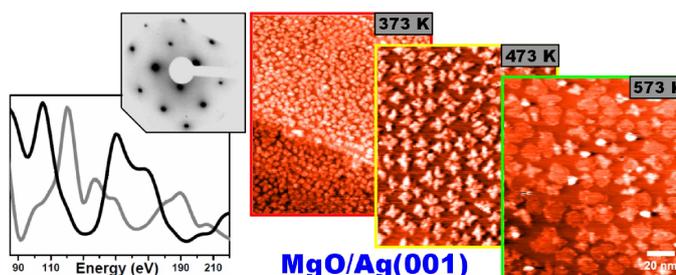
En outre, elle permet de suivre en temps réel la diffusion des molécules sur les arêtes et les facettes de la nanoparticule (2)

Articles :

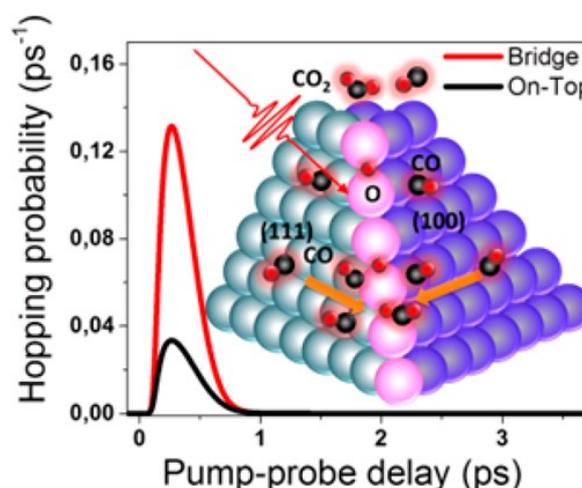
- (1) A. Ghalgaoui *et al.* J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8 (12), pp 2666–2671 ([DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b00698](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00698))
- (2) A. Ghalgaoui *et al.* J. Phys. Chem. Lett. (2018) 9 (18), 5202–5206 ([DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b02215](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02215))
- (3) J. Wang *et al.* (Rédaction en cours)

• NP de Pd sur MgO/Ag(100) (2007-2015) :

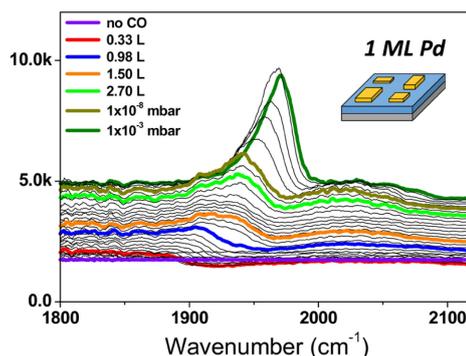
- En prélude à l'étude de l'adsorption de molécules sur les nanoparticules, nous avons optimisé la qualité du film de MgO par une étude combinée LEED, AFM et STM (1). L'analyse de l'intensité des spots LEED en fonction de leur énergie se révèle être un outil qualitatif très efficace pour juger de la qualité du film. Celle-ci dépend de l'optimisation de la mobilité du magnésium, de l'oxygène et de l'argent, l'argent étant trop mobile et le magnésium pas assez.



permettant de mieux comprendre les rôles respectifs de la diffusion des molécules sur la surface et de la stabilité des sites d'adsorption des réactifs sur la réactivité catalytique d'oxydation de CO (3).



- La spectroscopie SFG, supportée par des simulations de couplage dipolaire et des calculs DFT, ont permis en comparaison avec une étude menée sur le Pd(100) monocristallin (2) de suivre la cinétique d'adsorption de CO sur les facettes des NPs de Pd et de mettre en évidence l'effet de la taille des NPs sur la fréquence des CO induit par l'adaptation du paramètre de maille du Pd avec celui du MgO et par l'augmentation des couplages dipolaires avec la taille des facettes (3).



Collaborations :

AFM/STM – Claude Henry et Clemens Barth (CINaM, Marseille), DFT – Carine Michel (ENS Lyon), DFT – Sven Nave (ISMO)

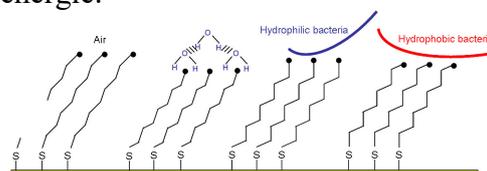
Articles :

- (1) A. Ouvrard *et al.* J. Phys. Chem. C 2011, 115 (16), pp 8034–8041 (DOI : [10.1021/jp1095823](https://doi.org/10.1021/jp1095823))
- (2) A. Ouvrard *et al.* J. Phys. Chem. C 2014, 118 (34), pp 19688–19700 (DOI : [10.1021/jp500912p](https://doi.org/10.1021/jp500912p))
- (3) A. Ouvrard *et al.* J. Phys. Chem. C 2017, 121 (10), pp 5551–5564 (DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b10595](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10595))

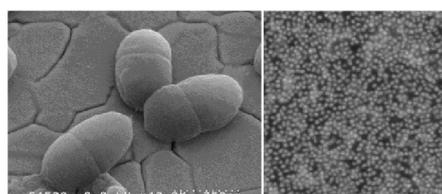
- **Observation des premières étapes de colonisation d'une monocouche autoassemblée par des bactéries :**

Nous observons par SFG des changements de conformation induits dans des monocouches auto-assemblées (SAM) d'alcanethiols lorsqu'elles sont exposées à un milieu autre que l'air : eau, protéines, bactéries hydrophiles, bactéries hydrophobes (1-4). L'analyse des spectres repose sur notre modèle développé précédemment de la structure des alcanethiols auto-assemblés et sur notre simulation complète de leurs spectres SFG. Les changements observés sont qualitativement interprétables sur la base des principes démontrés dans la solvation de molécules hydrophobes : les molécules auto-assemblées exposent plus (moins) leurs groupements terminaux aux bactéries hydrophobes (hydrophiles). Elles y parviennent par une rotation de leur squelette carboné, le seul ajustement de la structure

auto-assemblée qui ne soit pas trop coûteux en énergie.



Représentation schématique de l'impact des interactions des bactéries avec les alcanethiols



Images des bactéries par microscopie à balayage et par microscopie optique

Collaborations :

Groupe « Biophysique, biophotonique, biomédical, bioenvironnement » de l'ISMO (Marie-Pierre Fontaine-Aupart) et avec l'INRA de Massy (Marie-Noëlle Bellon-Fontaine, Jean-Marie Herry, Romain Briandet)

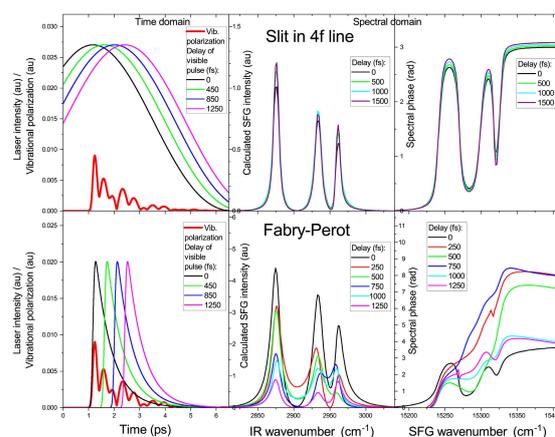
Articles :

- (1) E. Bulard et al. **Langmuir** (2012) 28, 17001–17010 ([DOI: 10.1021/la302976u](https://doi.org/10.1021/la302976u))
- (2) E. Bulard et al. **Spectroscopy : An International Journal** 27 (2012) 571 ([DOI: 10.1155/2012/682591](https://doi.org/10.1155/2012/682591))
- (3) E. Bulard et al. **SPIE** Vol. 8087 (2011) 80870C ([DOI: 10.1117/12.888786](https://doi.org/10.1117/12.888786))
- (4) E. Bulard et al. **Langmuir** (2011) 27, 4928–4935. ([DOI: 10.1021/la200205e](https://doi.org/10.1021/la200205e))

• Aller plus loin dans la modélisation des spectres SFG → Domaine spectro-temporel :

Les spectres vibrationnels de SFG sont couramment fittés comme la somme complexe de lorentziennes en interférence éventuelle avec la réponse d'états électroniques de la surface. Cette approche n'est pas exacte car elle ne prend pas en compte le fait que l'impulsion IR (respectivement visible) n'est pas infiniment courte (respectivement longue). Il en résulte des effets spectro-temporels, correspondant à la distorsion du déclin de la polarisation vibrationnelle par la forme des deux impulsions et par les interférences. Une simulation exacte est réalisée, permettant d'évaluer l'erreur commise dans l'extraction des intensités relatives et des largeurs spectrales. Il est montré que l'usage d'un Fabry-Perot pour

mettre en forme l'impulsion visible permet d'obtenir les intensités et largeurs réelles, à condition d'enregistrer le spectre IR en fonction du délai entre impulsions IR et visible.



Articles :

- J. Wang *et al.* Surface Science, 2014, 626, 26–39 ([DOI: 10.1016/j.susc.2014.03.017](https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.03.017))
B. Bourguignon, In: Wandelt, K., (Ed.) **Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry**, vol. 2, 604–610. Elsevier (2018). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13280-9>

• Echo de photon dans des matrices cryogéniques

Collaboration et porteurs du projet : Claudine Crépin et Wutharath Chin (ISMO).

Articles :

- (1) R. Thon *et al.* Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117 (34), 8145–8156 ([DOI: 10.1021/jp401498e](https://doi.org/10.1021/jp401498e))
- (2) R. Thon *et al.* The Journal of Chemical Physics, 2016, 145 (21), 214306 ([DOI: 10.1063/1.4968561](https://doi.org/10.1063/1.4968561))

• Ecriture de motifs nanostructurés dans des verres de silice pour obtenir une variation significative permanente de l'indice optique dans des motifs de dimensions nanométriques (1, 2).

Collaboration et porteurs du projet : Bertrand Poumellec et Matthieu Lancry (ICMMO).

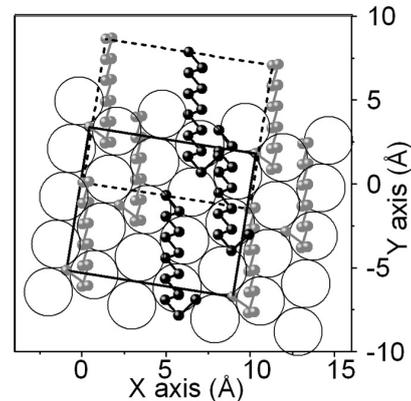
Articles :

- (1) C. Fan *et al.* Appl. Phys. B, 2014, 117 (2), 737-747 ([DOI: 10.1007/s00340-014-5889-8](https://doi.org/10.1007/s00340-014-5889-8))
- (2) B. Poumellec *et al.* Light Sci Appl, 2016, 5 (11), e16178

- **Aller plus loin dans la modélisation des spectres SFG → conformation moléculaire :**

Aucune technique ne permet d'observer l'intégralité d'une molécule lorsqu'elle est autoassemblée dans une monocouche. Grâce à l'anisotropie de la SFG et à sa très forte sensibilité à la symétrie, en décrivant l'ensemble de la molécule dans un modèle de modes locaux, et en calculant ab initio les tenseurs d'hyperpolarisabilité des groupements CH_2 et CH_3 , nous avons montré qu'il est possible de déterminer la structure complète d'une couche d'alcane-thiols auto-assemblés par simulation des spectres SFG (1-2).

Le résultat remet en cause certaines idées reçues concernant le lien entre l'intensité des modes de CH_2 et la conformation tout-trans, confirme des résultats de diffraction par rayons X selon lesquels deux types de molécules coexistent avec une forme en L, et permet d'obtenir tous les détails de la géométrie moléculaire au voisinage de la surface.



Structure d'une couche autoassemblée d'octadécane-thiols déduite de la simulation des spectres de SFG.

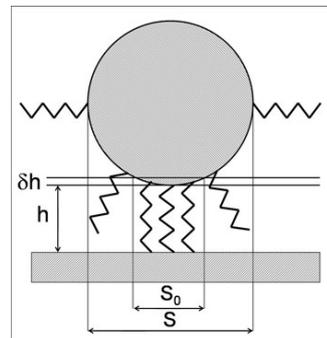
Articles :

- (1) B. Bourguignon *et al.* Phys. Rev. B (2009) 79, 125433 ([DOI: 10.1103/PhysRevB.79.125433](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.125433))
- (2) Z. Guo *et al.* Surf. Sci. (2008) 602, 3551 ([DOI: 10.1016/j.susc.2008.09.029](https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.09.029))

- **Observation des ligands natifs de nanoparticules d'or :**

Les ligands de nanoparticules, résultant du processus d'élaboration en phase liquide et permettant ultérieurement de les stabiliser, sont extrêmement difficiles à observer, quelle que soit la technique. Nous avons réussi à observer par SFG les ligands résultant de la réaction d'ions citrate avec HAuCl_4 . Ceci a permis d'identifier leur nature chimique. La modélisation des divers facteurs amplifiant ou réduisant la réponse optique sur la surface des nanoparticules a permis d'estimer que seulement 1% des ligands contribuent au signal en raison de la centrosymétrie des nanoparticules sphériques d'or étudiées. Ce travail a été mené en collaboration avec Guillaume

Viau de l'INSA de Toulouse pour l'élaboration des nanoparticules en phase liquide.



Représentation schématique d'une nanoparticule et de ses ligands : seuls les ligands situés dans l'aire S_0 (et leurs symétriques orientés à l'extérieur de la surface) contribuent au signal de SFG. S_0/S se révèle très petit (10^{-2}) de même que $\delta h/h$ (1/18).

- **Observation de la vibration SH dans des monocouches moléculaires de dithiols :**

La vibration SH a un moment de transition IR extrêmement faible, ce qui fait qu'elle n'avait jamais été observée dans des molécules adsorbées. Nous l'avons observé par SFG dans une monocouche autoassemblée de nonanedithiols. La réalisation de la monocouche de dithiols était également un défi, en raison de la grande réactivité des dithiols. Cette étude a été

réalisée en collaboration avec le groupe « Interfaces, nanoparticules et dynamique d'interactions » de Vladimir Esaulov (thèse d'Hicham Hammoudi).

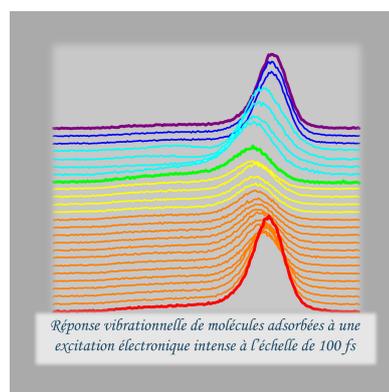
Article : Hamoudi *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. (2008) 10, 6836 (DOI: [10.1039/B809760G](https://doi.org/10.1039/B809760G))

• Profils de raie non lorentziens dans les expériences de SFG pompe-sonde :

Sur une surface statique bien ordonnée, le profil de raie vibrationnel est quasi lorentzien, correspondant à l'émission d'un système à deux niveaux dont la population de l'état excité décroît exponentiellement. Dès lors que la surface évolue plus vite que le temps d'émission de l'impulsion SFG, le profil n'a aucune raison de rester lorentzien. Dans le cas de l'excitation CO adsorbé sur Pt(111) par une impulsion femtoseconde, l'obtention de spectres pompe-sonde de grande qualité nous a permis d'observer les profils de raies SFG non lorentziens et de les simuler, ce qui permet de remonter à l'évolution de la surface à une échelle de temps qui n'est limitée que par la durée des impulsions de pompe et IR : on combine alors haute résolution spectrale (de l'ordre de 5 cm^{-1}) et résolution temporelle de 100 fs. Ceci a permis de montrer que dans le cas de CO sur Pt(111) une très forte excitation de la

rotation de CO (qui conduit à la photodésorption) survient bien avant la relaxation des électrons vers les phonons.

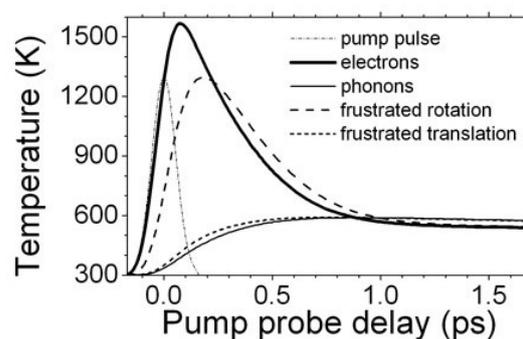
Article : F. Fournier *et al.* J. Chem. Phys. (2004) 121, 4839 (DOI: [10.1063/1.1778138](https://doi.org/10.1063/1.1778138))



Retard du faisceau de sonde par rapport à la pompe : -10 ps (violet), -10 à -1 ps (bleu), -1 à 0 ps (cyan), 0 (vert), 0 à 1 ps (jaune), 1 à 100 ps (orange), 100 ps (rouge)

• Expériences pompe-sonde en géométrie quasi colinéaire :

Pour préserver la résolution temporelle dans les expériences pompe-sonde, nous avons utilisé une géométrie quasi-colinéaire en focalisant au voisinage de la surface le faisceau de pompe et les faisceaux de SFG avec la même lentille. Cependant, les faisceaux de pompe et de sonde ont alors une taille très voisine. Notre approche cinétique d'état stationnaire entre photodésorption et réadsorption entre deux impulsions a fait apparaître une forte non linéarité apparente de la photodésorption en fonction du taux de couverture de la surface par CO.



La rotation frustrée est beaucoup plus fortement excitée que les phonons, et beaucoup plus tôt. Les températures indiquées correspondent à l'anneau des molécules non désorbées, soumises à une intensité laser plus faible qu'au centre du faisceau.

Celle-ci résulte en fait de la forte non linéarité de la photodésorption en fonction de l'intensité du laser : ce que l'on observe avec cette géométrie, c'est l'anneau formé par les molécules de CO non désorbées autour de la région la plus intense du faisceau laser. Les spectres pompe-sonde correspondent donc à la limite d'excitation que les molécules peuvent supporter sans désorber. On pourrait observer l'effet de l'impulsion de pompe au centre du

faisceau à condition de réaliser l'expérience à une pression à laquelle la réadsorption serait suffisante pour repeupler le spot central du faisceau de pompe entre deux impulsions **(1-2)**.

Articles :

- (1)** F. Fournier *et al.* Phys. Rev. Lett. (2004) 92, 216102 ([DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.216102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.216102))
- (2)** F. Fournier *et al.* Phys. Rev. Lett. (2004) 93, 249602 ([DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.249602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.249602))

Membres du groupe Femto :

	Bernard Bourguignon bernard.bourguignon@u-psud.fr	DR-CNRS
	Serge Carrez serge.carrez@u-psud.fr	MCF-Univ Paris Sud
	Aimeric Ouvrard aimeric.ouvrard@u-psud.fr	CRCN-CNRS
	Wanquan Zheng wanquand.zheng@u-psud.fr	CRCN-CNRS

Post-doctorants :

	Natalia Alyabyeva natalia.alyabyeva@u-psud.fr	2016-2018
--	---	-----------

Doctorants :

-	Mohamad Ammoun	2015-2019
	Abdoul-Mouize Zakaria	2015-2018
-	Rudy Desmarchelier	2011-2014
	Jijin Wang	2009-2013
	Emilie Bulard	2009-2012
	Ahmed Ghalgaoui	2008-2012
	Ziang Guo	2006-2010