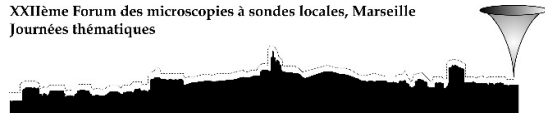


XXIIème Forum des microscopies à sondes locales, Marseille
Journées thématiques



Journée thématique : Couplage entre les microscopies à sondes locales et l'optique

Action Nationale de Formation – CNRS

18-19 Mars 2019

Village Vacancier, Carry-le-Rouet



Chères participantes, Chers participants,

Merci de votre participation à cette « journée-école » thématique ! dédiée au couplage entre les techniques SPM et les mesures optiques.

Si les techniques de microscopies à sondes locales sont aujourd'hui largement établies, plusieurs exemples récents, au niveau national et international, montrent qu'elles sont de plus en plus couplées à d'autres techniques, dont celles donnant accès aux propriétés optiques des systèmes étudiés. Ces couplages prennent diverses formes : fluorescence d'objets biologiques *in vivo* (milieu liquide), effets plasmoniques dans des architectures organiques et/ou inorganiques en conditions atmosphériques en Tip Enhanced Raman Spectroscopy (TERS), absorption optique de molécules en régime supramoléculaire sous ultra-vide, spectroscopie Raman et fluorescence de molécules uniques sous ultra-vide et à température cryogénique, dynamique ultra-rapide de porteurs dans des matériaux organiques pour le photo-voltaïque...

Dans la perspective de toujours mieux comprendre les systèmes étudiés, il est fondamental d'avoir accès à plusieurs de leurs propriétés et ainsi mieux saisir comment elles se couplent. Le couplage entre « propriétés optiques » et caractérisation structurale en champ proche reste un domaine émergent, qui nécessite à la fois des développements techniques et théoriques conséquents. Sur l'aspect technique, il s'agit d'optimiser l'injection et la collection de la lumière dans la tête du microscope, ou dans son environnement : l'ultra-vide a ses contraintes (accessibilité, géométrie de l'enceinte...) que le milieu liquide n'a pas, mais qui en impose d'autres (stabilité, flux hydrodynamiques...); les températures cryogéniques également (contraintes mécaniques pour les lentilles...)... Par ailleurs, la faiblesse des signaux optiques issus d'objets nanométriques localisés sous la pointe du microscope les rend intrinsèquement difficiles à détecter : la question du rapport signal/bruit est donc critique. Enfin, les effets de l'excitation sur les objets sondés sont, eux-aussi faibles (modifications des propriétés électriques, mécaniques locales, effets inélastiques dans les molécules, dynamiques ultra-rapides des processus, sections efficaces faibles en spectroscopie Raman)... Sur l'aspect théorique, l'interprétation quantitative des spectres d'émission ou d'absorption, par exemple en vue d'extraire la fonction diélectrique des systèmes étudiés, ne peut se faire sans inclure une description fine des effets excitoniques en relation avec la structure des édifices moléculaires, les interactions intermoléculaires et molécules-surface. Ceci requiert un contexte de modélisation conséquent et/ou des calculs *ab initio*.

Cette école sera organisée en deux parties, réparties sur deux demi-journées de trois heures chacune. La première demi-journée sera dédiée à trois cours théoriques d'une heure chacun, à destination de la totalité des participants. Dans la seconde, des ateliers pratiques seront organisés avec une implication forte des participants autour d'un équipement issu d'un partenaire industriel, ou, pour les équipements impossibles à déplacer, autour d'une ressource vidéo. Dans ce dernier

cas, il s'agira d'une séquence vidéo complète d'une expérience, décortiquée étape par étape par l'intervenant en interaction avec les participants. Cette vidéo sera aussi une ressource pédagogique mise en ligne à la disposition des participants de l'ANF. Ces parties pratiques, au nombre de trois et d'une durée d'une heure chacune, seront organisées en parallèle autour de petits groupes d'environ cinq apprenants afin d'optimiser l'interaction avec le formateur. Chaque groupe tournera ainsi entre les ateliers pendant trois heures.

Les objectifs de cette journée sont multiples : à la fois scientifiques et organisationnels. Sur le plan scientifique, il s'agit de présenter aux participants ces techniques et concepts émergents en recueillant l'expérience des spécialistes qui ont permis la naissance et le développement de ces sujets en les contextualisant au niveau national et international. Sur le plan organisationnel, il s'agit de créer du lien entre acteurs de la recherche française reliés par une thématique commune en vue de faire émerger des idées et des collaborations nouvelles. De ce point de vue, les larges pauses entre les cours et l'organisation de l'évènement en résidentiel doivent permettre des échanges entre les formateurs / intervenants et les participants, mais aussi un partage de connaissance par retour d'expérience, le soir, entre participants des deux ANF.

Notez enfin que le programme retenu est forcément parcellaire, faute de temps. Certaines activités dans le domaine, pourtant en pointe, ne pourront être abordées. Nous nous en excusons d'avance auprès de ceux qui les portent et les développent.

Bonne journée à toutes et tous !

Le comité local d'organisation,

Conrad Becker, CINaM
Franck Bocquet, IM2NP
Sylvain Clair, IM2NP
Virginie Gadenne, IM2NP
Hubert Klein, CINaM
Thomas Léoni, CINaM

Christian Loppacher, IM2NP
Laurence Masson, CINaM
Laurent Nony, IM2NP
Franck Para, IM2NP,
Lionel Patrone, IM2NP
Alain Ranguis, CINaM

Programme

Lundi 18 Mars 2019: cours théoriques		
13:30	Accueil	
14:00-15:00	Virginie Gadenne et Alexandre Merlen	Tip Enhanced Raman Spectroscopy
<i>Pause café</i>		
15:30-16:30	Franck Bocquet	Spectroscopie de réflectivité différentielle sur couches organiques : aspects théoriques
Pause		
17:00-18:00	Agnès Maître	Plasmonique

Mardi 19 Mars 2019: ateliers pratiques			
	<u>Atelier #1</u>	<u>Atelier #2</u>	<u>Atelier #3</u>
	Marc Chaigneau (HORIBA France) <i>TERS (Raman exalté par effet de pointe)</i>	Guillaume Schull <i>Fluorescence hyper-résolue de molécules uniques avec un STM</i>	Laurent Nony <i>Spectroscopie de réflectivité différentielle sur couches organiques : aspects expérimentaux</i>
09:00-10:00	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3
10:00-11:00	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 1
11:00-12:00	Groupe 3	Groupe 1	Groupe 2

Lundi 18 Mars 2019
Cours théoriques

Tip Enhanced Raman Spectroscopy

Virginie Gadenne¹ et Alexandre Merlen²

¹ CNRS, IM2NP UMR 7334, ISEN Yncréa Méditerranée

² CNRS, IM2NP UMR 7334, site de Toulon, France

virginie.gadenne@im2np.fr; alexander.merlen@im2np.fr

Raman spectroscopy is a simple, efficient and non-destructive vibrational spectroscopy. Nevertheless, for the study of nanomaterials, it suffers two major drawbacks: a very low cross section and a diffraction limited spatial resolution.

To enhance the efficiency of the Raman process, probably one of the most common method is to use optical nano-antenna. Generally, those nano-antenna are based on plasmonic nanoparticles, typically gold or silver. Exciting the localized plasmonic resonance through an incoming optical wave leads to an enhancement of the electromagnetic field in the optical near field of the nanoparticle. This enhanced field can be used to increase the Raman signal, if the probed molecule is located in the close vicinity of the nano-antenna. Such feature is the basic principle of Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS).

If the nano-antenna is localized at the apex of an AFM or STM tip, it is possible to perform single nano-antenna enhanced Raman spectroscopy. This approach will combine the high sensitivity of SERS and the high spatial resolution of optical near field scanning microscopy. This technique is named Tip Enhanced Raman Spectroscopy (TERS).

During this lecture, we will show some basic principles of both SERS and TERS.

Spectroscopie de réflectivité différentielle sur couches moléculaires : aspects théoriques

Franck Bocquet

Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP UMR 7334, 13397 Marseille, France

franck.bocquet@im2np.fr

La spectroscopie de réflectivité différentielle (Differential Reflectance Spectroscopy, DRS) est une méthode de spectroscopie optique, non destructive et temps réel, capable de mesurer le spectre d'absorption (régime UV-visible) de films moléculaires ultra-minces déposés sur un substrat solide.

L'interprétation des spectres DRS n'est en général pas directe. Elle nécessite un ajustement des données expérimentales sur un modèle qui doit simultanément tenir compte des processus élémentaires de l'absorption à l'échelle moléculaire et de l'interaction de la lumière avec le milieu macroscopique caractérisé par sa fonction diélectrique.

Néanmoins, cette quantification des données optiques ne peut se faire sans l'appui de la caractérisation structurale des couches à l'échelle moléculaire, en AFM non-contact ou en STM. En effet, il faut connaître la structure cristalline du film moléculaire dans ses divers régimes de croissance (mono-couche, multi-couches) pour espérer interpréter les couplages excitoniques à l'origine des modifications des pics d'absorption : intensité, décalages, effets anisotropes... Un contexte théorique d'interprétation conséquent est alors requis.

Ce cours s'articulera autour de trois parties. Nous présenterons d'abord les grandes caractéristiques de la DRS et comparerons la technique aux analyses plus usuelles d'absorption en solution. Des éléments de compréhension de la chimie de l'absorption seront rappelés. Particulièrement, la structure fine d'une bande d'absorption électronique modulée par les répliques vibroniques liées au degrés de libertés vibrationnels intramoléculaire sera discutée. La nécessité du lien entre les données optiques et les données structurales sera également soulignée. Dans la deuxième partie, les effets excitoniques au sens de Frenkel en phase condensée (cristal moléculaire) seront introduits et détaillés dans quelques cas simples : chaîne 1D, dimère... Dans la troisième partie, le cadre nécessaire à l'extraction de la fonction diélectrique du cristal moléculaire via l'ajustement des spectres expérimentaux sera présenté. Cet aspect sera complété dans l'atelier #3 de cette école, en même temps que les aspects expérimentaux de la technique.

Plasmonique

Agnès Maître

*Institut des NanoSciences de Paris
Barre 22-32, 5^e étage, bureau 517
4 Place Jussieu, boîte courrier 840
75252 Paris Cedex 05*

agnes.maitre@insp.jussieu.fr

Résumé à venir.

Mardi 19 Mars 2019
Ateliers pratiques

Atelier #1

TERS (Raman exalté par effet de pointe)

Marc Chaigneau

*HORIBA FRANCE SAS
Avenue de la Vauve - Passage Jobin Yvon
CS 45002 - 91120 Palaiseau - France*

marc.chaigneau@horiba.com

Cet atelier propose une démonstration du système TERS par un ingénieur d'application HORIBA France.

Ce système combine un spectromètre Raman et un microscope AFM grâce à un couplage opto-mécanique permettant des mesures TERS en réflexion.

Après une description de l'instrument et des principaux éléments nécessaires à l'obtention de spectres Raman exaltés, l'atelier détaillera les étapes successives d'une expérimentation TERS :

L'assemblage de la sonde AFM-TERS responsable de l'amplification du signal, la procédure d'alignement du laser exciteur Raman à son extrémité, l'imagerie AFM de la surface de l'échantillon et enfin la cartographie TERS permettant d'obtenir une information chimique à l'échelle du nanomètre. Cette démonstration sera effectuée sur des nanotubes de carbone et feuillets d'oxyde de graphène.

Les participants à cet atelier pourront apprécier les enjeux instrumentaux du TERS à travers une présentation et une démonstration complète d'un système AFM-Raman.

Atelier #2

Fluorescence hyper-résolue de molécules uniques avec un STM

Guillaume Schull

IPCMS – Département Surfaces et Interfaces (DSI)

Guillaume.Schull@ipcms.unistra.fr

Sonder les propriétés de fluorescence d'une unique molécule a longtemps été considéré comme impossible, et ce notamment du fait de la limite de diffraction qui fixe à ~200 nm le pouvoir de résolution d'un microscope optique traditionnel. Cette étape a toutefois été franchie dès la fin des années 80 par les équipes de William Moerner [1] et Michel Orrit [2] en isolant des molécules au sein de matrices gelées et en sélectionnant spectralement le signal d'un émetteur unique. Ces études, originellement très fondamentales, ont connu un essor majeur avec le développement d'un grand nombre de techniques expérimentales mais également des applications en chimie, en biologie et en médecine. C'est d'ailleurs pour la mise au point de ces microscopies de fluorescence dites super-résolues que Eric Betzig, Stefan W. Hell et William E. Moerner ont reçu le prix Nobel de chimie en 2014.

Cependant, même ces puissantes méthodes voient leur pouvoir de résolution limité à une dizaine de nanomètres. C'est pourtant bien dans l'intervalle 0-10 nm qu'un grand nombre de phénomènes physiques, tels que les transferts de charge ou d'énergie, peuvent influencer sur des propriétés optiques essentielles de sources de photons moléculaires, telles que la cohérence ou la durée de vie de fluorescence.

C'est à la fin des années 80 également que le microscope à effet tunnel (STM) a été utilisé pour la première fois pour générer une émission de lumière à la surface d'un échantillon métallique [3]. Dans ce cas, c'est le passage des électrons tunnel qui agit comme source d'excitation de la luminescence, et non une source optique comme dans les expériences mentionnées précédemment. Très vite il a été pressenti et proposé que le STM pourrait être utilisé comme un véritable microscope optique dont la résolution spatiale serait de l'ordre de celle obtenue avec le STM, donc inférieure à 1 nanomètre. Ce n'est toutefois que depuis ces trois dernières années [4,5,6] que les progrès techniques ont réellement permis d'utiliser le STM comme un microscope optique capable de sonder les propriétés de fluorescence « au cœur même des molécules ».

La présentation reviendra sur l'évolution historique du domaine, présentera en détails le fonctionnement des dispositifs expérimentaux intervenant dans la réalisation des images de fluorescence hyper-résolues, et discutera des résultats marquants les plus récents.

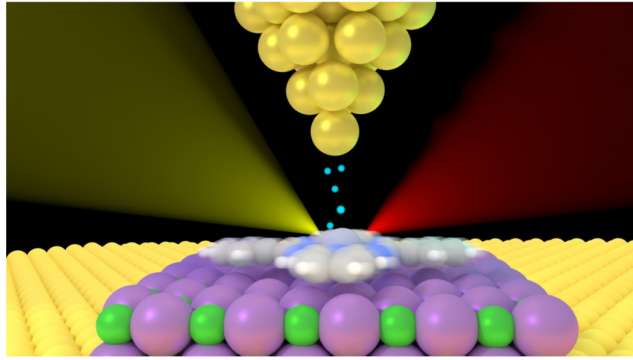


Figure 1 : Vue artistique de la stimulation de fluorescence d'une unique molécule par STM

Références :

- [1] W.E. Morener and L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* 62, 2535 (1989)
- [2] M. Orrit and J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* 65, 2716 (1990)
- [3] J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.H. Coombs, and R.R. Schlittler, *Z. Physik B*, 72, 497 (1988)
- [4] Y. Zhang *et al.* *Nature* 531, 623 (2016)
- [5] H. Imada *et al.*, *Nature* 538, 364 (2016)
- [6] B. Doppagne *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 118, 127401 (2017)

Atelier #3

Spectroscopie de réflectivité différentielle sur couches moléculaires: aspects expérimentaux

Laurent Nony

Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP UMR 7334, 13397 Marseille, France

laurent.nony@im2np.fr

La spectroscopie de réflectivité différentielle (Differential Reflectance Spectroscopy, DRS [1,2]) est une méthode de spectroscopie optique, non destructive et temps réel, capable de mesurer le spectre d'absorption (régime UV-visible) de films moléculaires ultra-minces déposés sur un substrat solide [3,4] (cf. Figure 1). Ses concepts (optique, chimie de l'absorption, effets excitoniques dans les couches moléculaires) ont été introduits lors du cours de F. Bocquet.

Dans cet atelier, nous détaillerons notre dispositif ultra-vide AFM et DRS à l'aide d'un tutoriel vidéo présentant notamment une séquence d'acquisition DRS complète. Après avoir présenté le dispositif ultra-vide, nous détaillerons pas à pas la géométrie de notre montage DRS ainsi que les solutions techniques retenues pour avoir une sensibilité de détection à 10^{-3} , nous permettant de sonder l'absorption optique d'un dixième de monocouche environ.

Nous discuterons les conditions « pathologiques » de fonctionnement et préciserons comment optimiser l'acquisition des spectres. Une séquence d'acquisition temps réel complète sera présentée. Nous évoquerons ensuite l'intérêt qu'il y a à coupler les mesures optiques avec la caractérisation structurale *in situ* en AFM non-contact, même si les détails des mesures en AFM non-contact ne seront pas décrits dans le tutoriel.

Enfin, le post-traitement des spectres sera illustré qui montrera comment, *via* des modèles d'ajustements construits sur les données structurales AFM, il est conditionnellement possible d'extraire une mesure quantitative de l'évolution de la fonction diélectrique du film moléculaire en fonction de son épaisseur.

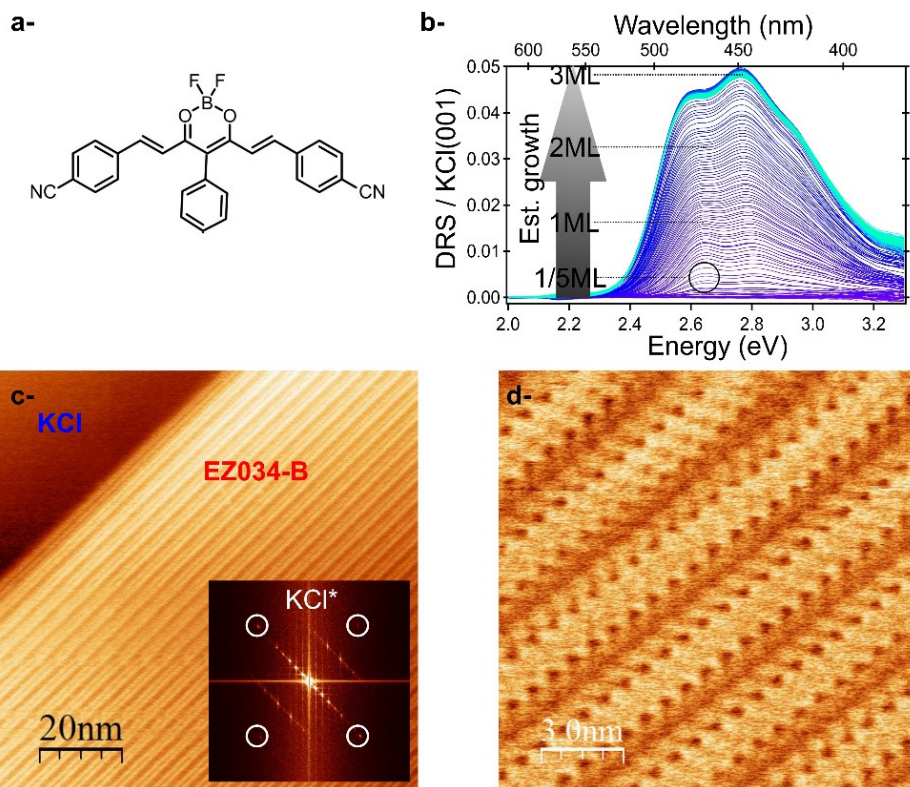


Figure 1 : a-Exemple de tecton moléculaire utilisé pour l'analyse combinée DRS / AFM non-contact. Molécule EZ034-B. b- Spectres DRS de EZ034-B sur KCl(001) de 0 à 3 monocouches (ML). c- Imagerie AFM non-contact de la phase supramoléculaire d'EZ034-B dans le régime 1/5ML sur KCl(001). Les molécules forment des rangées parallèles alignées le long des rangées polaires [110] du substrat. d- Image AFM non-contact haute résolution de la phase supramoléculaire. Sa structure peut conditionnellement permettre l'interprétation de sa réponse optique telle que mesurée en DRS [4].

Remerciements :

Nous souhaitons remercier le Centre d'Innovation Pédagogique et d'Évaluation (CIPE) d'Aix-Marseille Université, spécifiquement Marine Chabrolin et Thierry Ruissy pour le tournage et montage du film, leur disponibilité et leurs conseils avisés !

Références:

- [1] J. McIntyre and D. Aspnes, Surf. Sci. **24**, 417 (1971).
- [2] D.E. Aspnes, J. Vac. Sci. Technol., B **3**, 1498 (1985).
- [3] R. Forker, M. Gruenewald, and T. Fritz, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **108**, 34 (2012).
- [4] F. Bocquet *et al.*, Phys. Rev. B **97** 235434 (2018)