

# Chimie des Surfaces

## Part 1.3: Interactions Lumière/Matière

---

Patrik Hoffmann

Contact (cours):  
[patrik.hoffmann@empa.ch](mailto:patrik.hoffmann@empa.ch)

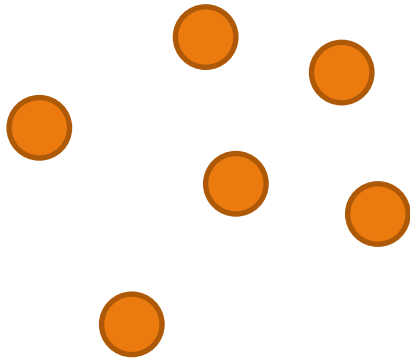
Contact (exercices):  
[florian.fallegger@epfl.ch](mailto:florian.fallegger@epfl.ch)  
[viktor.lindstroem@empa.ch](mailto:viktor.lindstroem@empa.ch)  
[seth.griffiths@empa.ch](mailto:seth.griffiths@empa.ch)  
[luisa.berger@empa.ch](mailto:luisa.berger@empa.ch)



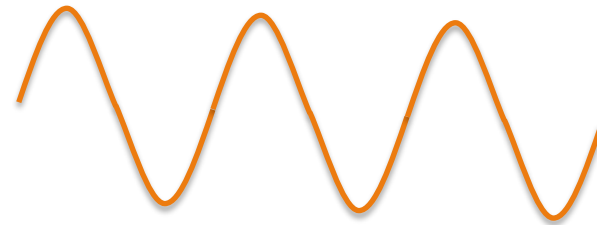
**Qu'est-ce que la lumière ?**

# Lumière – Dualité onde/particule

Selon le domaine d'application, la lumière sera mieux décrite comme une particule, ou comme une onde électromagnétique.



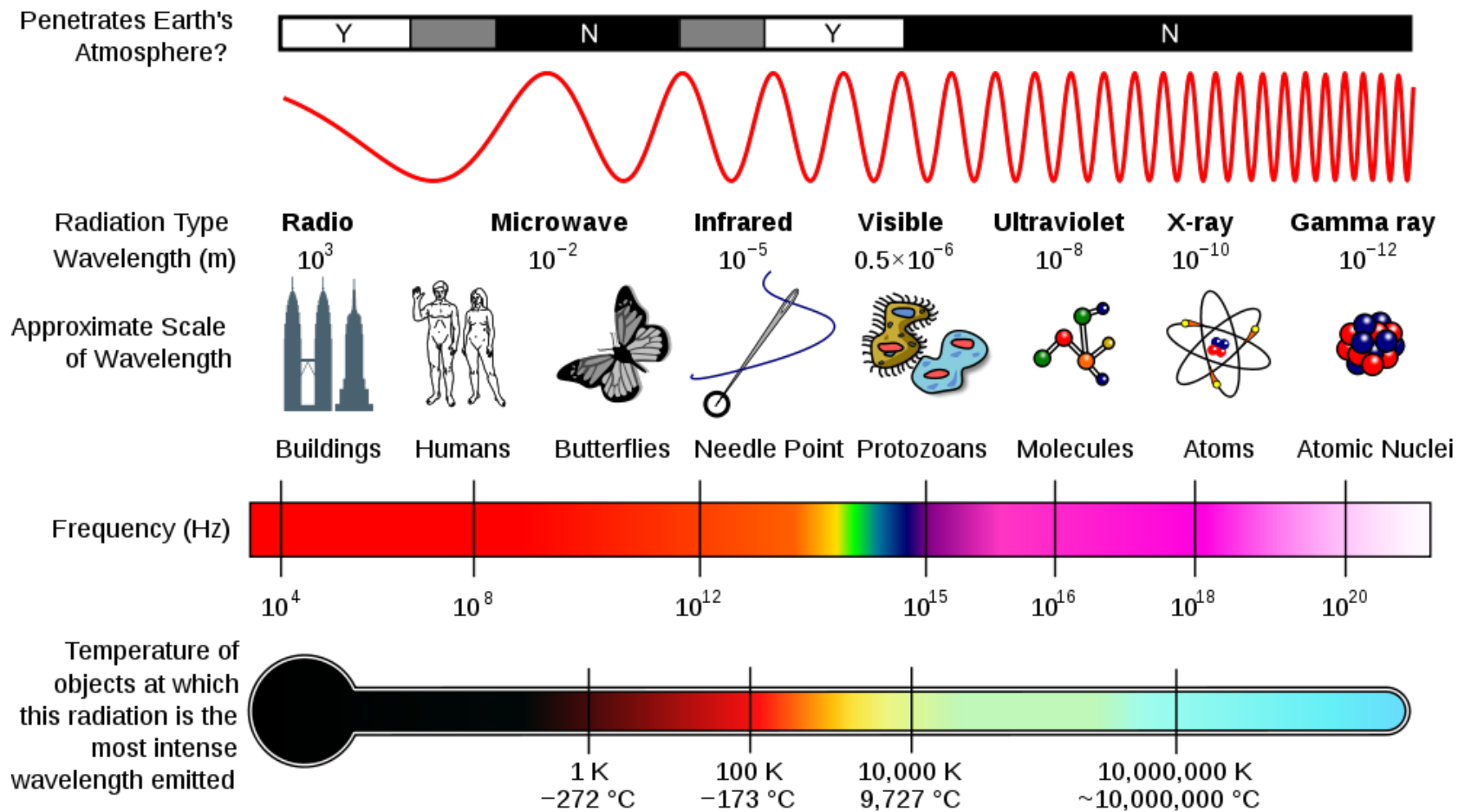
Particule



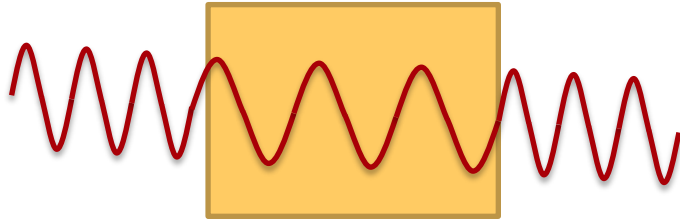
Onde électromagnétique

Pour la plupart des applications présentées dans ce chapitre, la lumière sera considérée comme une onde électromagnétique.

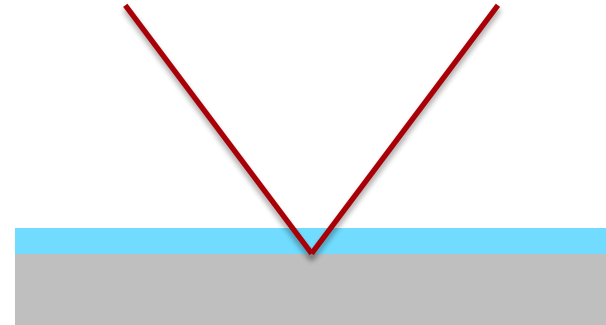
# Gamme des ondes électromagnétiques



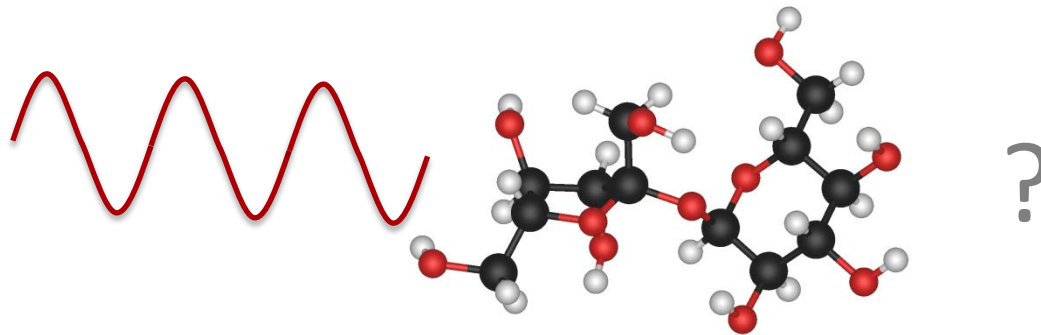
# Motivation



Comment la lumière interagit-elle avec la matière ?



Quelles propriétés pour les couches minces ?



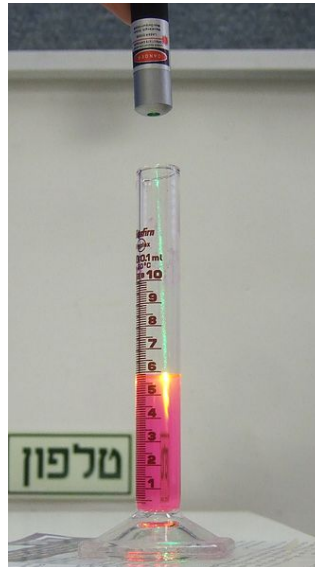
Peut-on utiliser la lumière pour caractériser les matériaux ?

# Interaction rayonnement-matière

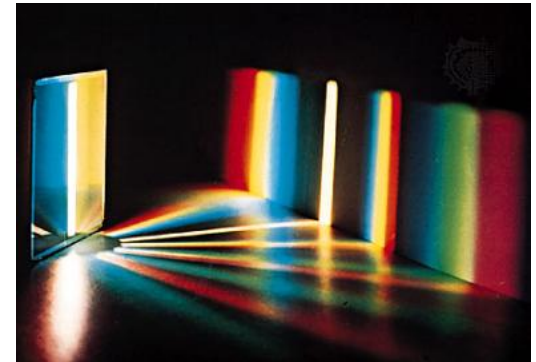
- Les ondes électromagnétiques interagissent avec la matière selon leur énergie.
- On peut distinguer quelques types d'interactions :



La réflexion



L'absorption  
et la transmission



La diffraction

# Interaction rayonnement-matière

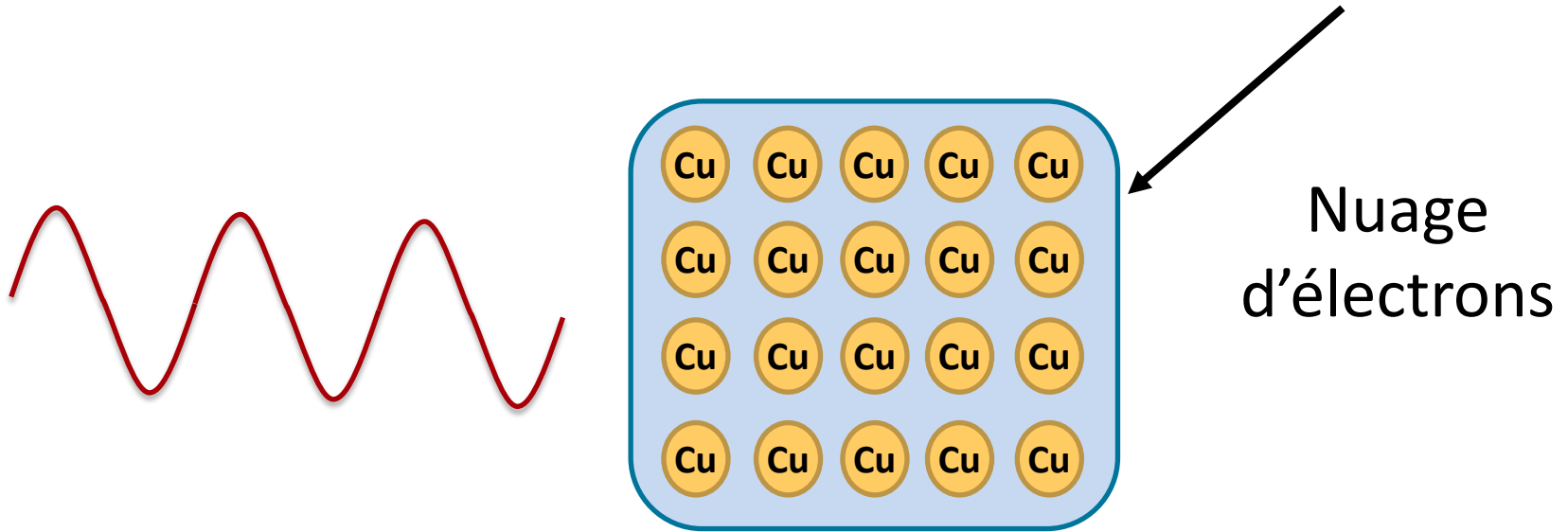
- Des matériaux inhomogènes diffusent la lumière



Laquelle ou lesquelles des interactions précédentes  
n'intervien(nen)t pas dans la diffusion ?

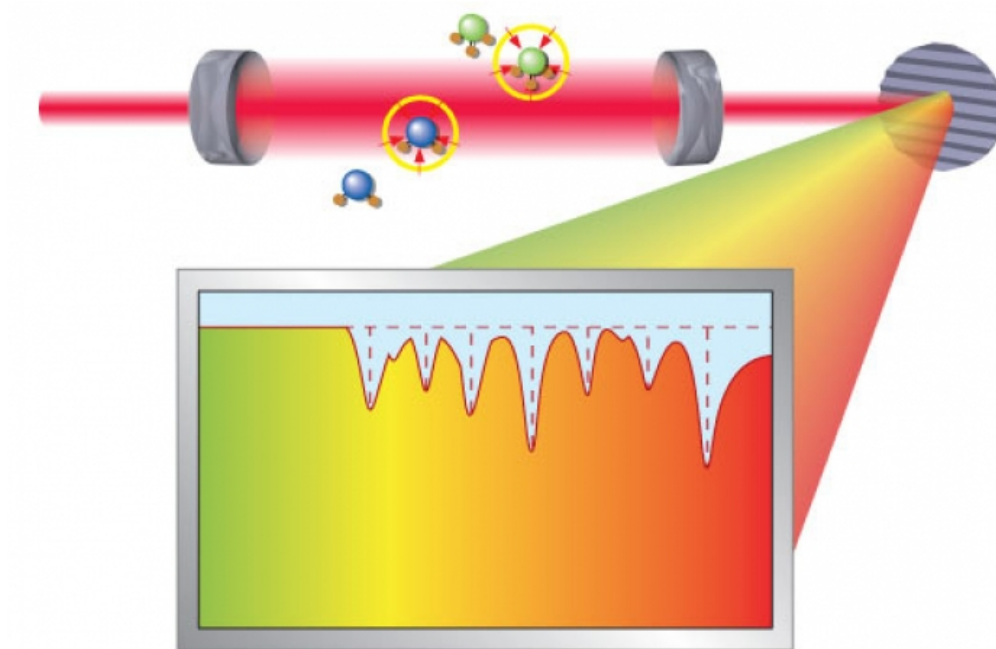
# Réflexion sur les métaux

- Pourquoi les corps métalliques reflètent-ils la lumière ?



- L'onde électromagnétique provoque une oscillation des électrons "libres" dans le nuage électronique.
- Par conséquent, une radiation électromagnétique est réémise, le métal semble alors refléter la lumière.

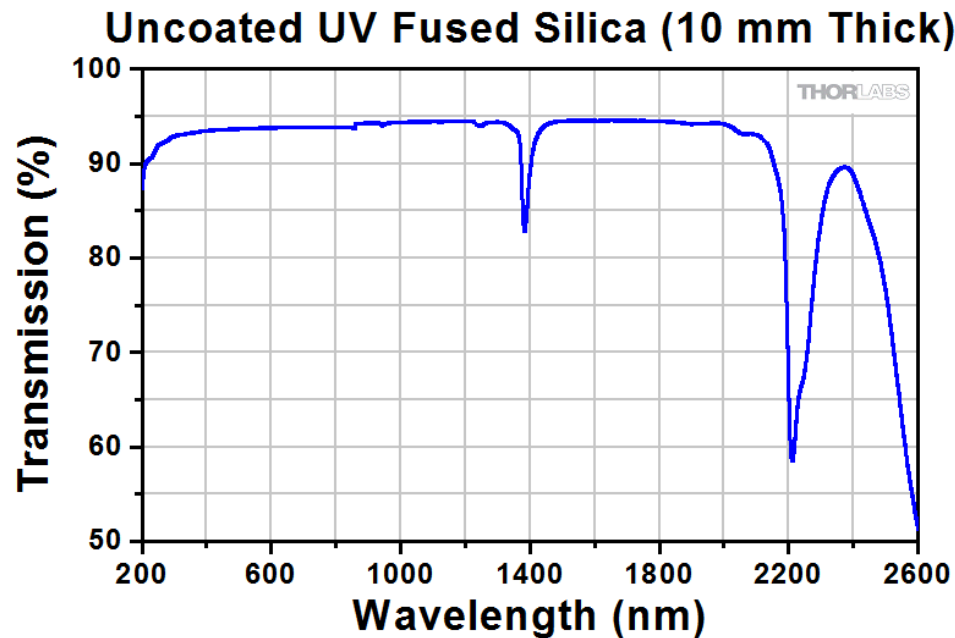




## Spectroscopie Infrarouge

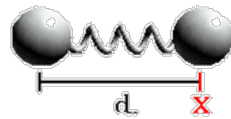
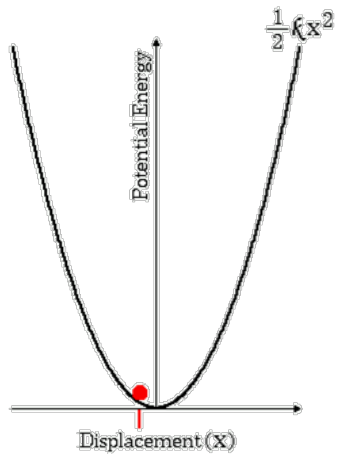
# Transmission

- Selon les fréquences de résonance du matériau (rotations, vibrations, excitations), certaines longueurs d'onde sont absorbées tandis que d'autres passent au travers.
- La courbe de transmission dépend du matériau.



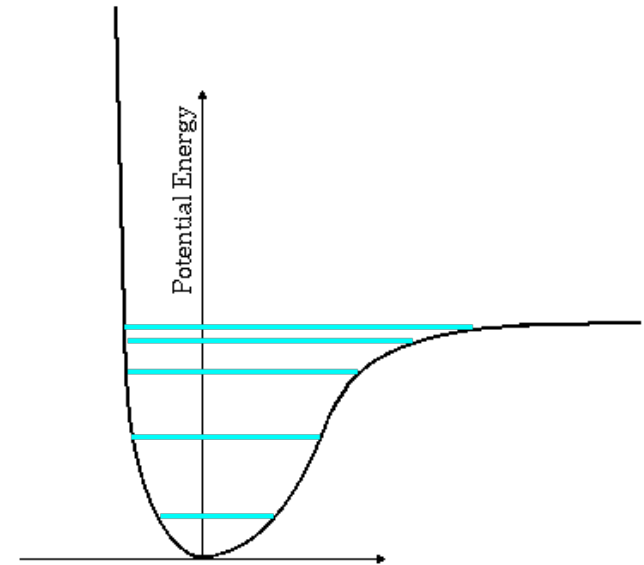
**Logiciel Demo:**  
**IR TUTOR**

# Vibration

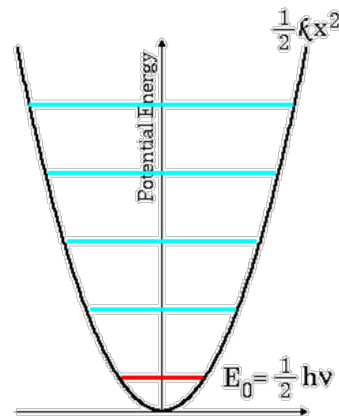


Vibration d'une  
molécule  
diatomique

Potentiel  
réel



Quantification  
de l'énergie



# Spectroscopie IR : Principe

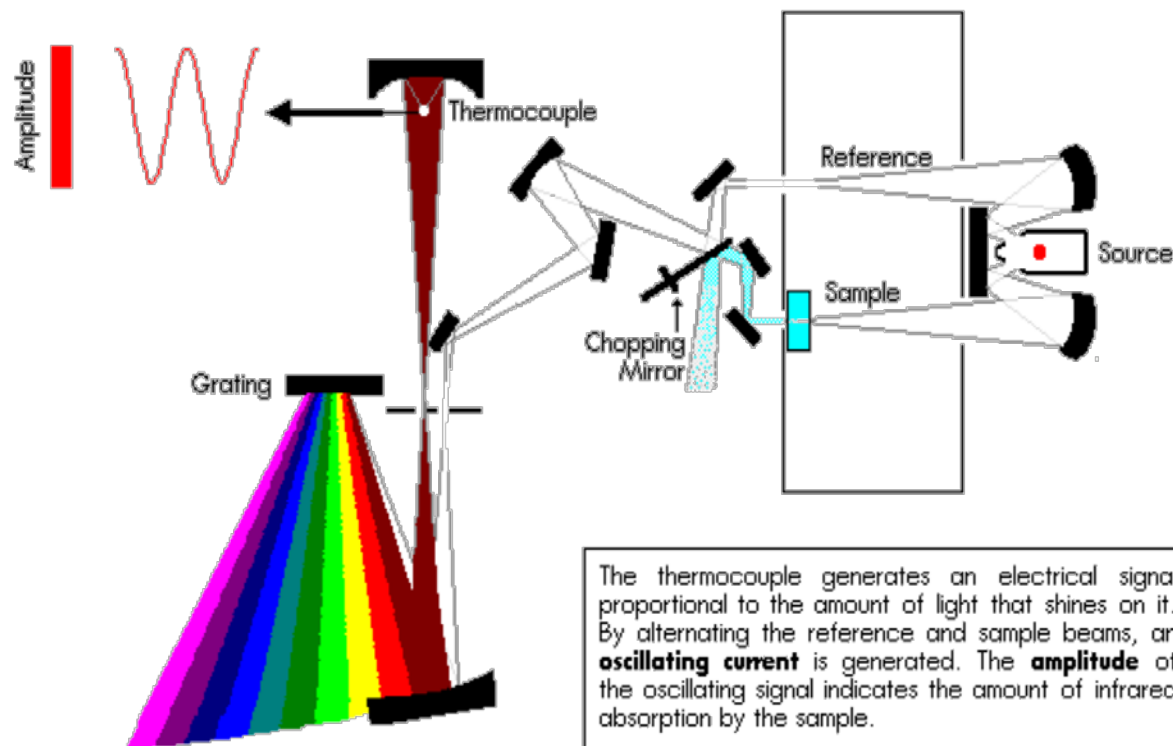
En pivotant le réseau (en anglais *Grating*, prisme réflecteur), on balaye les longueurs d'onde arrivant sur l'échantillon.

L'absorption dans l'échantillon varie avec la longueur d'onde.

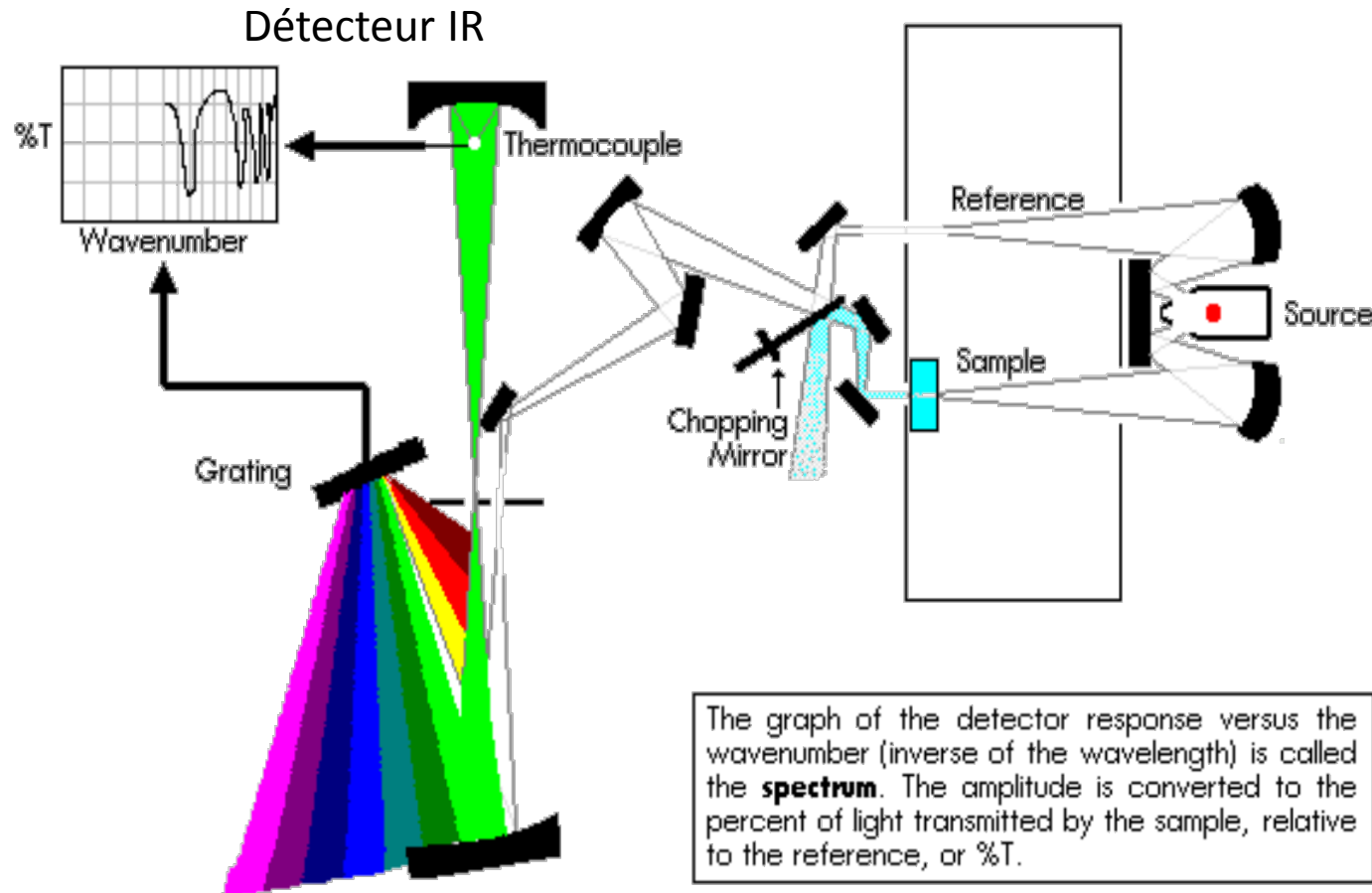
On obtient sur le détecteur un spectre IR.

Aujourd'hui, on utilise la transformée de Fourier dans les appareils de mesure pour augmenter leur vitesse et leur précision.

## Introduction to Spectroscopy



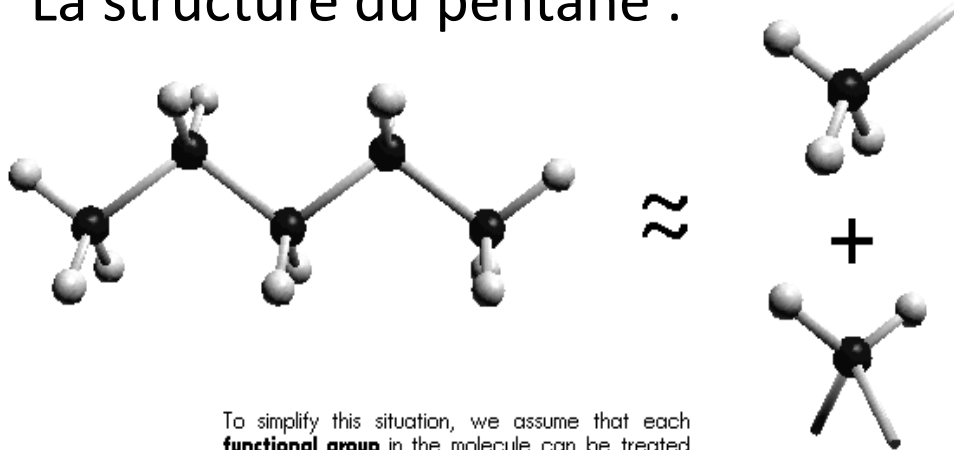
## Introduction to Spectroscopy



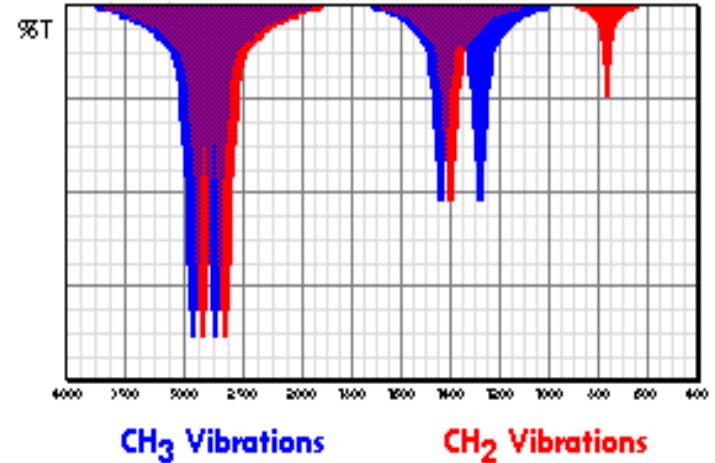
Description schématique d'un spectromètre infrarouge

# Spectroscopie IR : Résultat

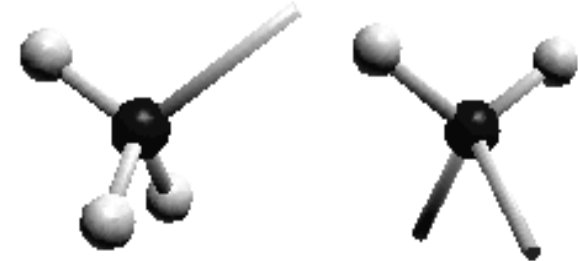
La structure du pentane :



To simplify this situation, we assume that each **functional group** in the molecule can be treated independently. For example, a methyl group (CH<sub>3</sub>) should have the same normal modes no matter where it is attached.

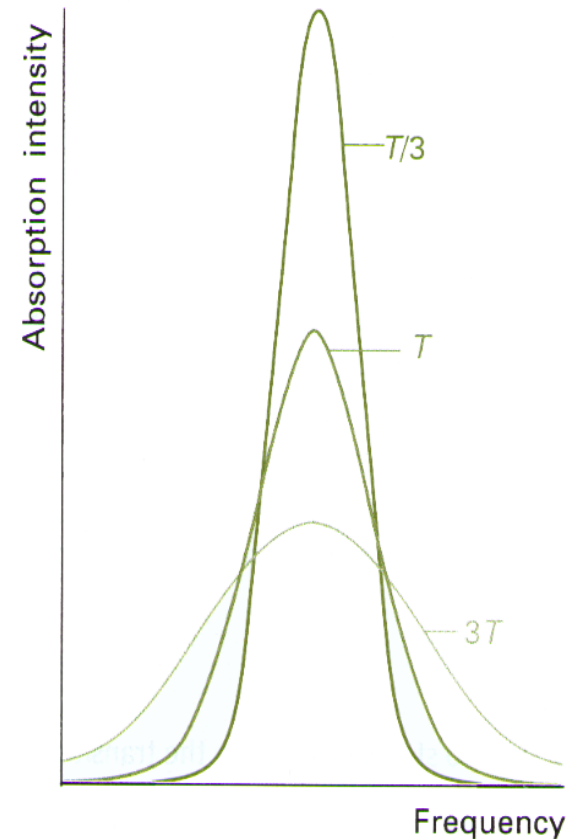
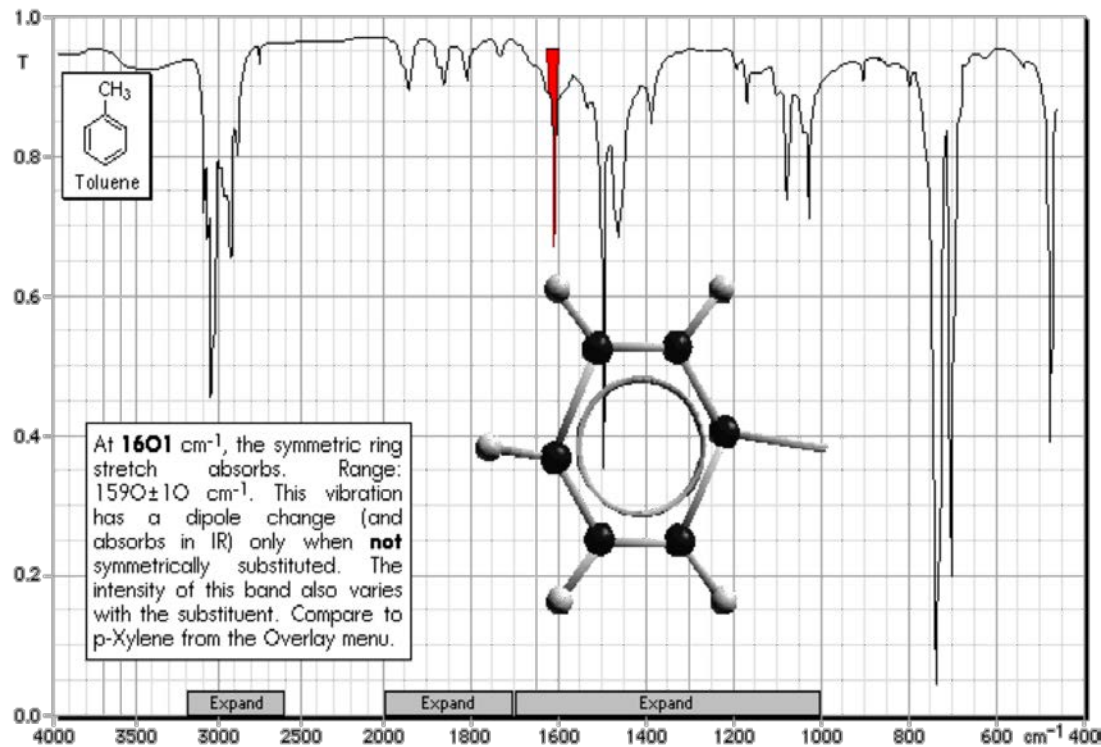


**Le spectre obtenu permet la reconnaissance de la molécule de pentane**



Each functional group therefore has a set of **group frequencies** which correspond to the normal modes for the group.

# Spectroscopie IR : Résultat



La largeur des pics est déterminée par  
plusieurs phénomènes :

quantique et classique

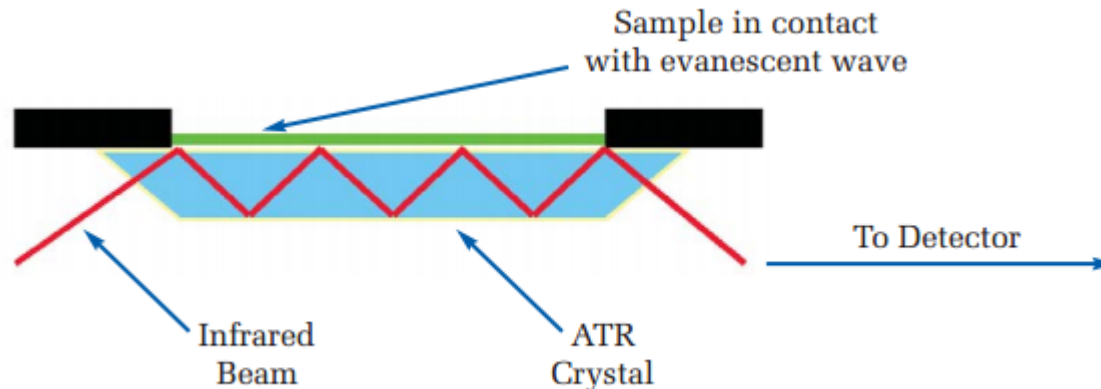
The shape of a Doppler-broadened spectral line reflects the Maxwell distribution of speeds in the sample at the temperature of the experiment. Notice that the line broadens as the temperature is increased.

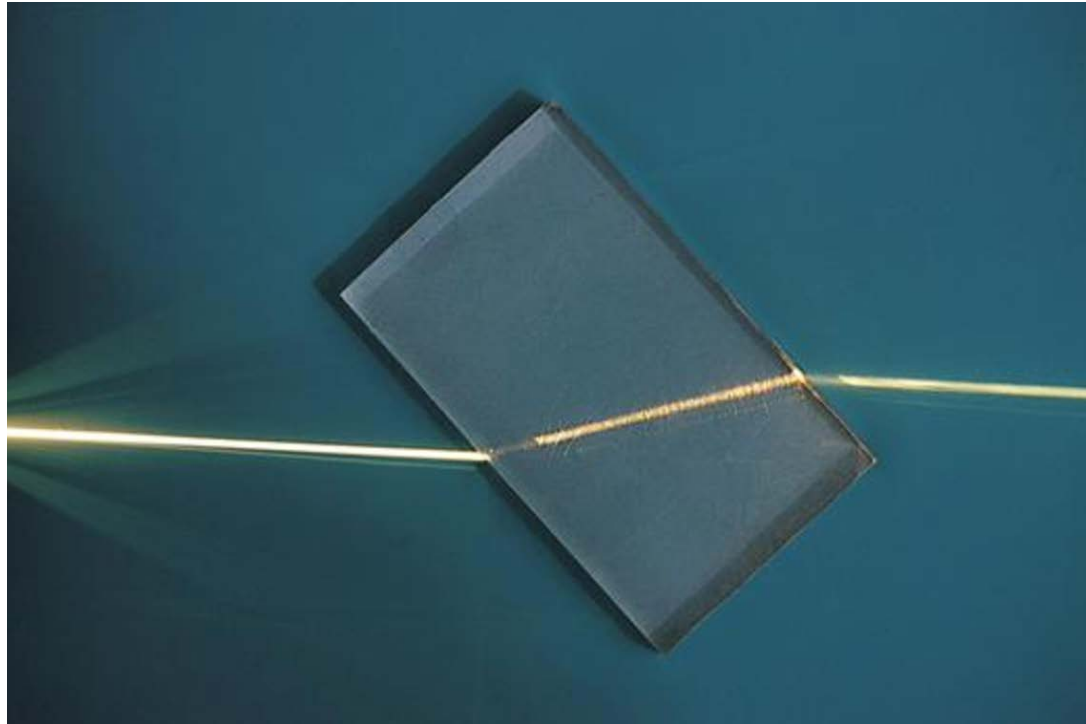


# Spectroscopie IR de surfaces

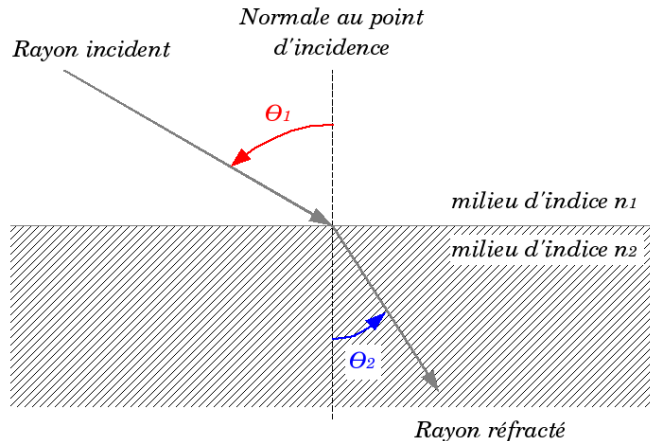
- En spectroscopie IR, le signal obtenu par la surface est très inférieur à celui provenant du volume de l'échantillon.
- Des dispositifs particuliers sont nécessaires afin d'analyser les espèces en surfaces.

Exemple :  
Attenuated Total Reflectance (ATR) Infrared Spectroscopy





Indice de réfraction  
et interférences dans les couches minces



L'indice de réfraction décrit comment la lumière (ou autre radiation) se propage dans un milieu :

- Angle de réfraction (« Loi de Snell-Descartes ») :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

- Vitesse de la lumière dans un milieu :

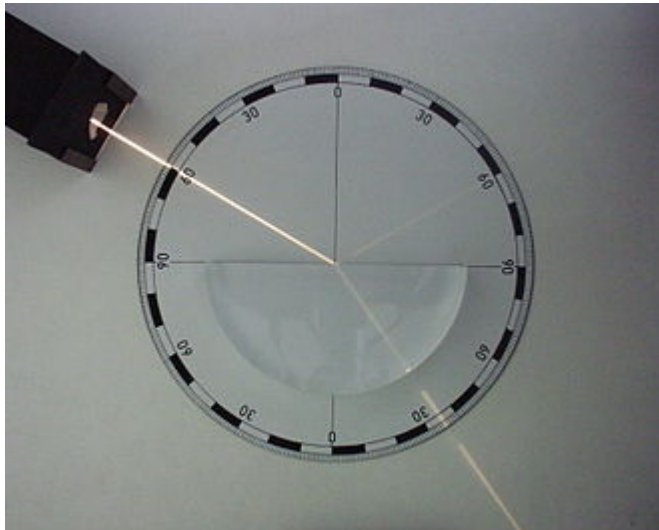
$$c = \frac{c_0}{n}$$

- Mais aussi, « Longueur du chemin optique » :

$$l = c t = \frac{c_0}{n} t \Rightarrow l_{\text{opt}} = n l = c_0 t$$

t : temps, l distance géométrique parcourue par la lumière

$c_0 \approx 3 \cdot 10^8$  m/s (célérité de la lumière dans le vide)



# Longueur du chemin optique

- On considère l'interféromètre de Mach Zehnder

- Un faisceau laser ( $\lambda = 633\text{nm}$ ) est séparé en deux parties :
  - La première se propage dans le vide.
  - La seconde traverse 12mm un bloc de verre de BK7.

Calculer la différence de chemin optique  $\Delta l$ .

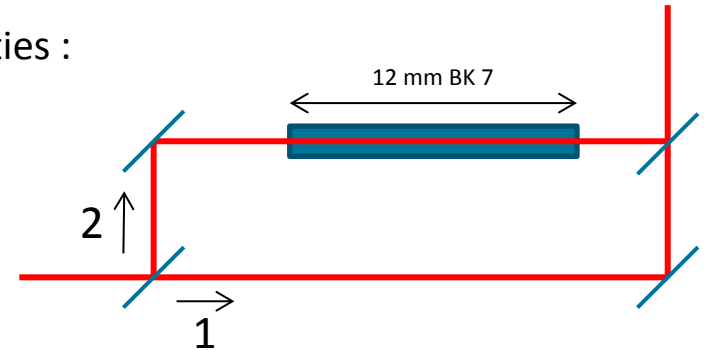
( $n_{\text{vide}} = 1$ ;  $n_{633} = 1.515$ )

$$\Delta l = l_2 - l_1 = n l - l = 1.515 \cdot 12\text{mm} - 12\text{mm} = 6.18\text{mm}$$

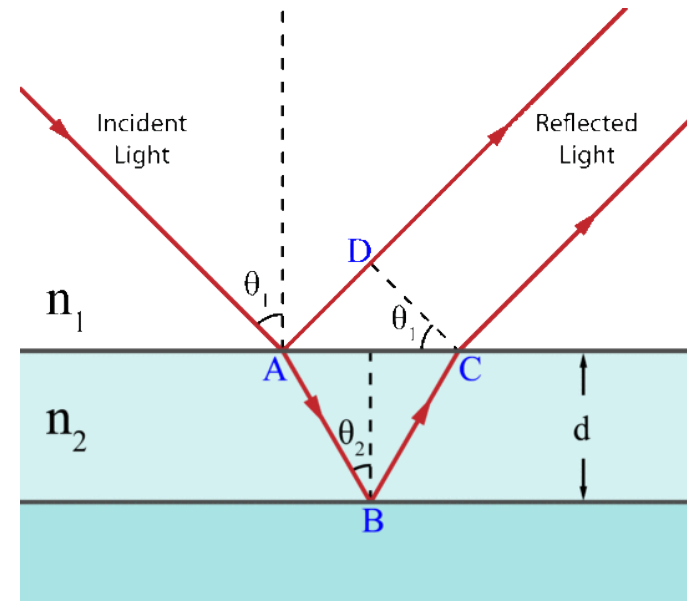
- En comparaison, si on utilise un laser de 532nm ( $n_{532} = 1.519$ ), on obtient :

$$\Delta l = l_2 - l_1 = n l - l = 1.519 \cdot 12\text{mm} - 12\text{mm} = 6.23\text{mm}$$

Remarque : La différence de **50  $\mu\text{m}$**  (entre 6.23 mm et 6.18 mm) peut sembler petite, mais c'est en fait presque **100 fois** la longueur d'onde du laser.



- En fonction de la différence de longueur du chemin optique  $\Delta l$  de la lumière dans le milieu, on pourra avoir une interférence constructive ou destructive.
- Condition pour une interférence constructive\* :



$$\Delta l = n_2(\overline{AB} + \overline{BC}) - n_1(\overline{AD}) = m \lambda$$

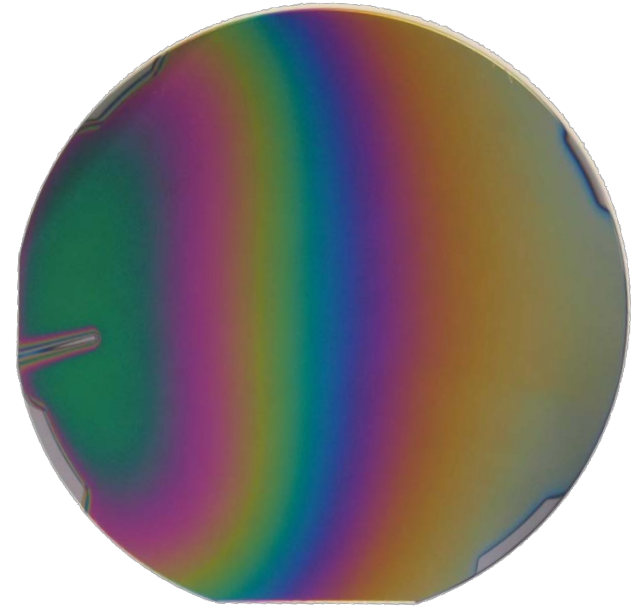
$$m = 1, 2, 3, \dots$$

\* sans saut de phase

# | Deux exemples



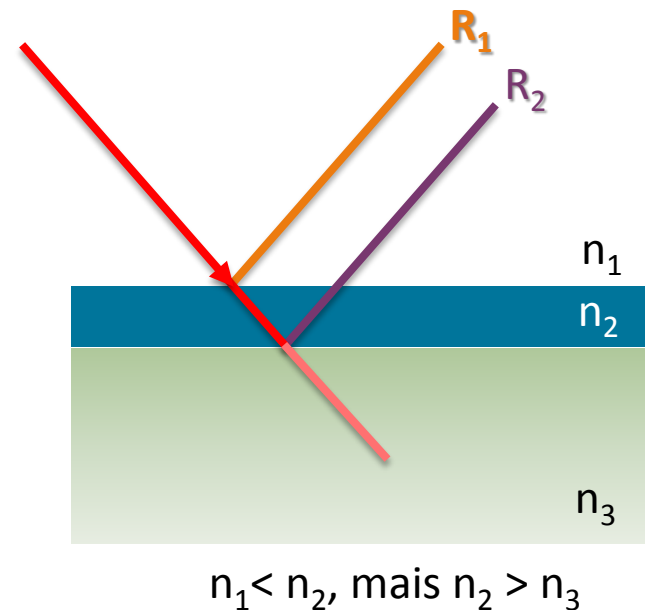
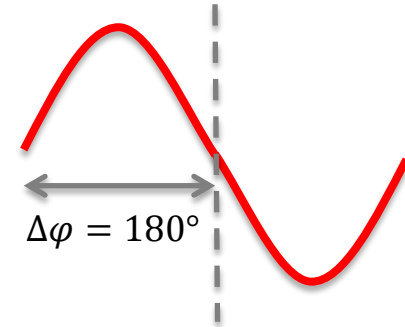
Couche mince  
d'huile sur de l'asphalte.



Couche mince de TiO<sub>2</sub>  
sur wafer de Silicium  
développée en laboratoire.

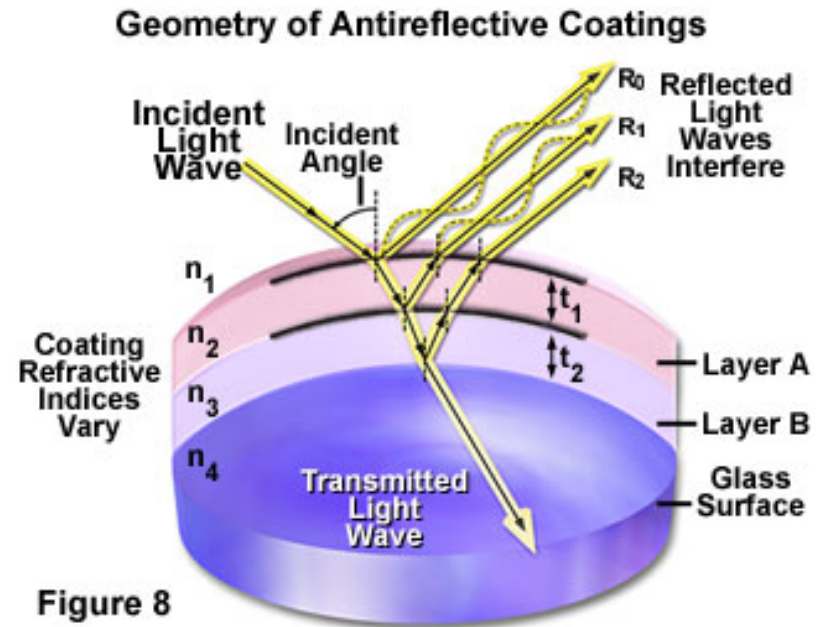
# Le Saut de Phase

- Quand la lumière est réfléchiée par un milieu plus dense, ayant un plus grand indice de réfraction, l'onde subit un changement de phase de  $180^\circ$  sur la réflexion.
- Un changement de phase de  $180^\circ$  correspond à un décalage d'une demi longueur d'onde.
- Dans cet exemple ...
  - $R_1$  est une réflexion avec changement de phase de  $180^\circ$ .
  - $R_2$  est une réflexion sans changement de phase.



# Au-delà de la surface ?

- Les surfaces peuvent être traitées pour changer leurs propriétés, par exemple : **revêtements antireflets**.



Peut-on mesurer les propriétés des couches de ce revêtement sans le détruire ?



Peut-on calculer la  
fraction de lumière  
réfléchi ?

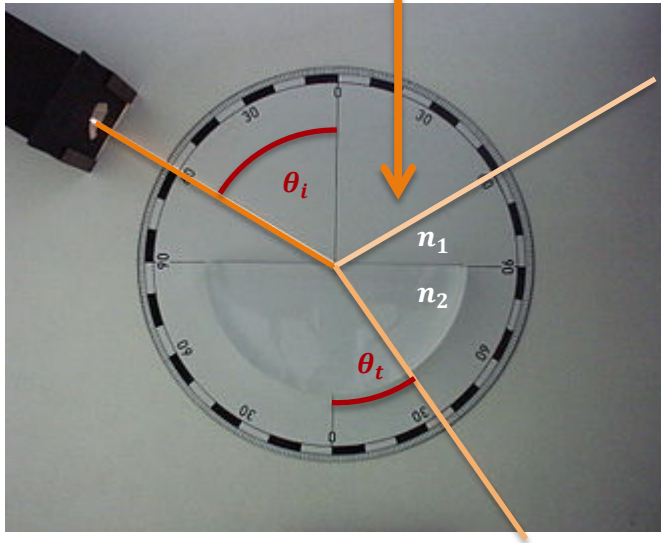
- L'indice de réfraction détermine la fraction de lumière réfléchi.

– Le coefficient de réflexion

$$R_s = \left| \frac{n_1 \cdot \cos \theta_i - n_2 \cdot \cos \theta_t}{n_1 \cdot \cos \theta_i + n_2 \cdot \cos \theta_t} \right|^2$$

$$R_p = \left| \frac{n_2 \cdot \cos \theta_i - n_1 \cdot \cos \theta_t}{n_2 \cdot \cos \theta_i + n_1 \cdot \cos \theta_t} \right|^2$$

- $n_{1,2}$  indice de réfraction des milieux 1 et 2
- $\theta_i$  angle d'incidence
- $\theta_t$  angle de transmission

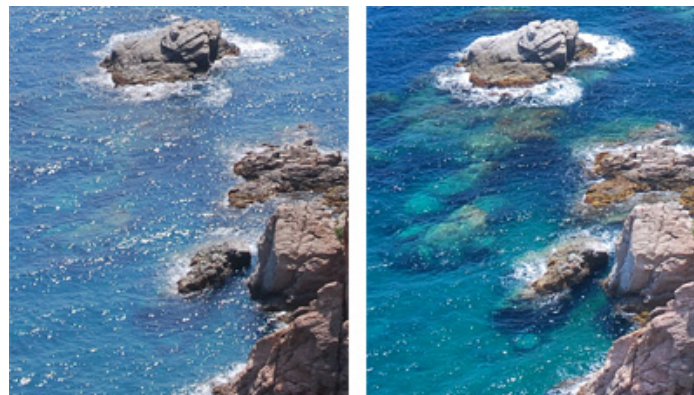
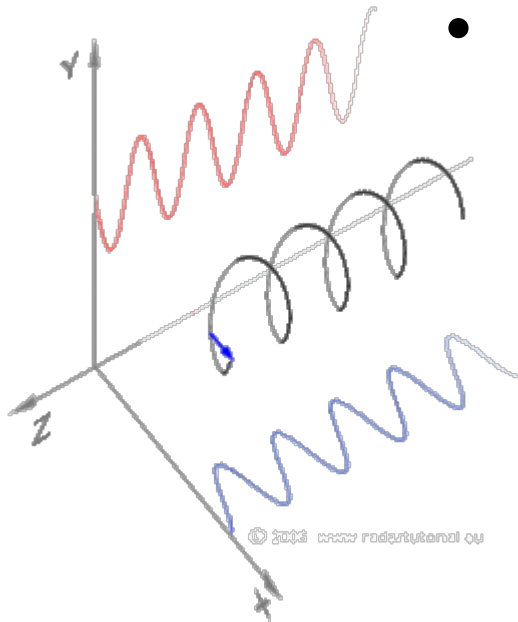


- Qu'est-ce que la polarisation?

La direction dans laquelle le champ électrique de l'onde est orienté lorsqu'elle se propage.

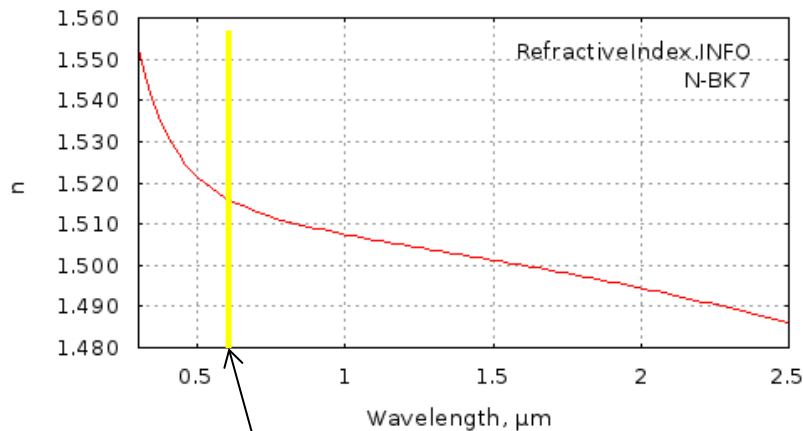
- Pour la polarisation linéaire

- Polarisation-s (senkrecht; allemand pour perpendiculaire)
  - Le champ électrique est orthogonal au plan de l'onde.
- Polarisation-p (parallel; allemand)
  - Le champ électrique est parallèle au plan de l'onde.



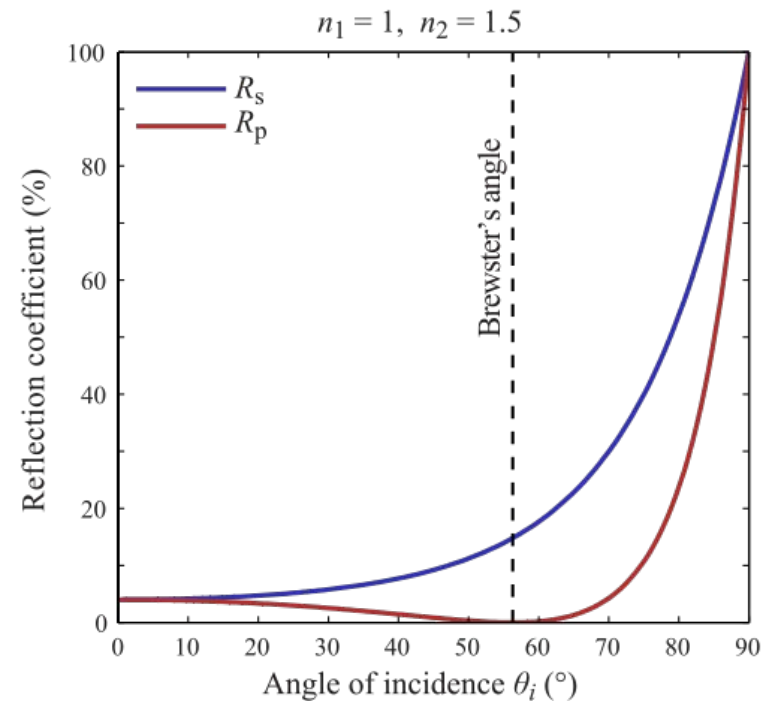
Des filtres polarisants sont fréquemment utilisés  
dans la photographie

L'indice de réfraction dépend  
de la longueur d'onde



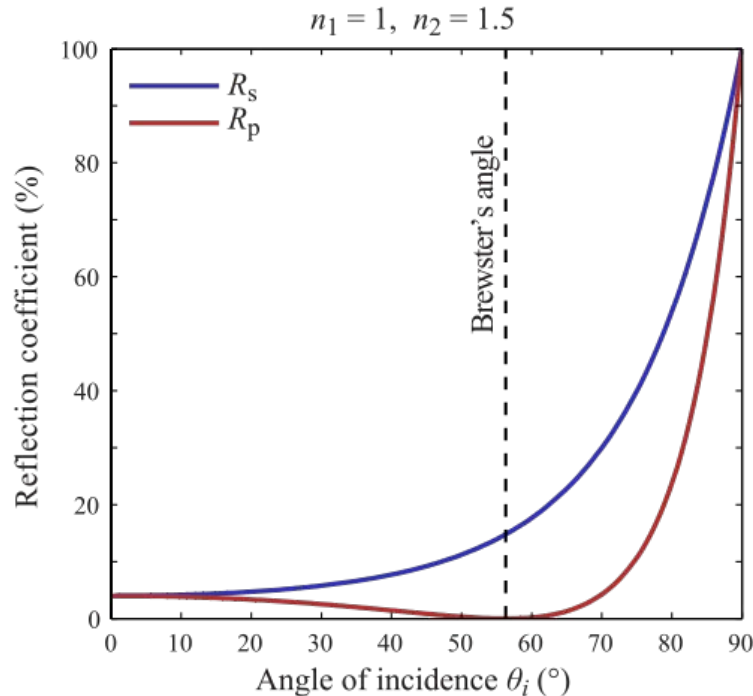
589 nm ligne d du sodium Na

La réflexion dépend de la  
polarisation



$n_{1,2}$  indice de réfraction des milieux 1 et 2

# Angle de Brewster



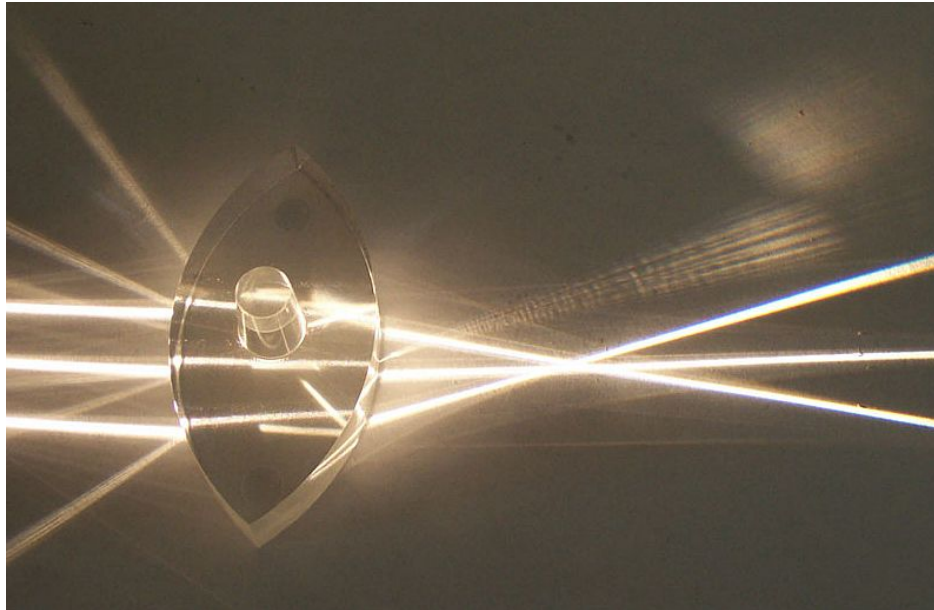
- Si la lumière est dirigée vers une surface avec un angle dit “de Brewster” (par rapport à la normale), la composante parallèle de la lumière réfléchie disparaît.

$$R_p = \left| \frac{n_2 \cdot \cos \theta_i - n_1 \cdot \cos \theta_t}{n_2 \cdot \cos \theta_i + n_1 \cdot \cos \theta_t} \right|^2 = 0$$



Avec la loi de  
Snell-Descartes

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$



## Optique linéaire et microscopes

# Lentille

- Formation de l'image à travers une lentille mince.

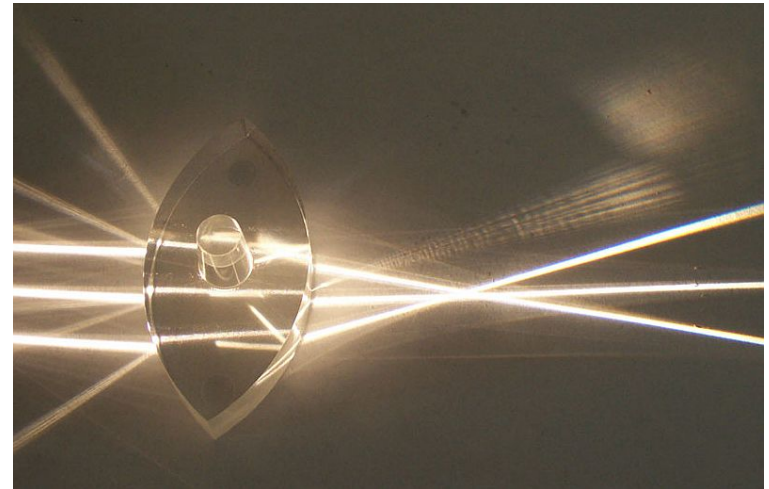
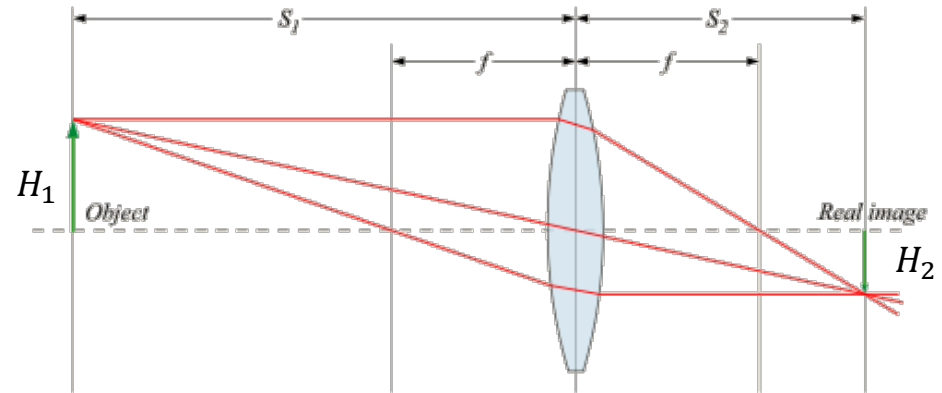
$$\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} = \frac{1}{f}$$

- La taille de l'image :

$$H_2 = -\frac{S_2}{S_1} \cdot H_1$$

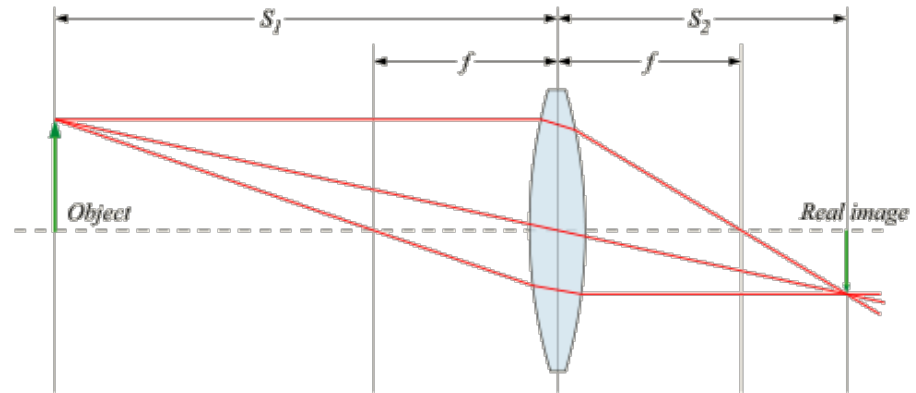
- L'agrandissement

$$M = \left| \frac{S_2}{S_1} \right|$$



# Lentille : calcul simple

- Une ampoule de 4 cm de hauteur est placée à une distance de 45,7 cm d'une lentille ayant une distance focale de 15.2 cm. Déterminez la distance et la taille de l'image de l'ampoule à travers la lentille.



- On calcule  $S_2$  :

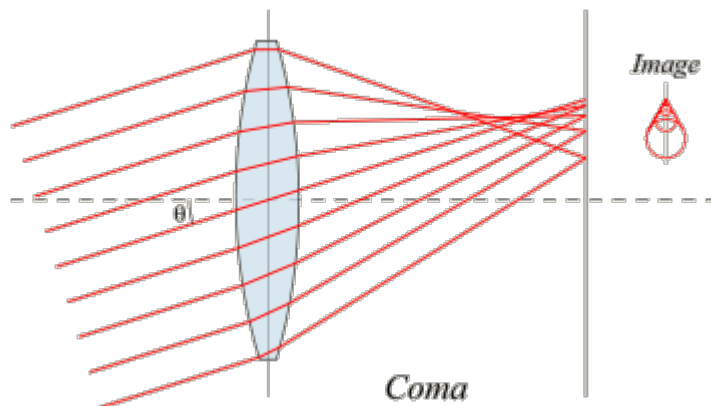
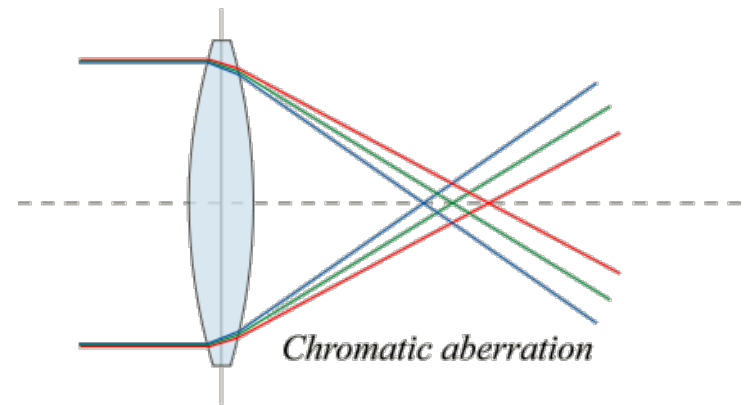
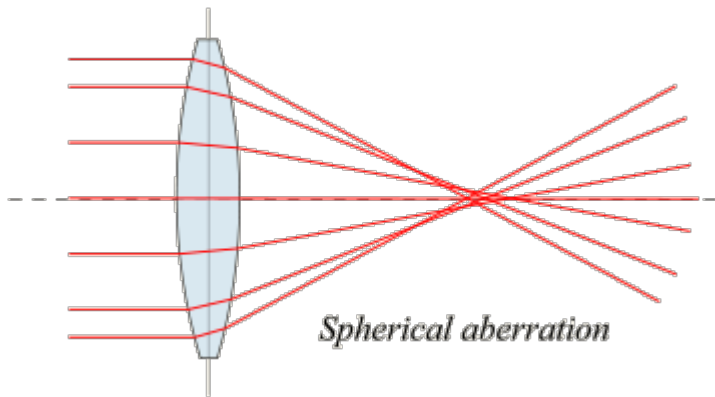
$$\frac{1}{f} = \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} \Rightarrow S_2 = \frac{S_1 \cdot f}{S_1 - f} = 22.8cm$$

- On calcule la taille de l'image et l'agrandissement :

$$H_2 = -\frac{S_2}{S_1} \cdot H_1 = -8cm$$
$$\Rightarrow M = 2$$

# Aberrations

- Les systèmes optiques ne sont jamais parfaits et introduisent des aberrations, qui ont une influence sur l'image et donc sur la résolution.



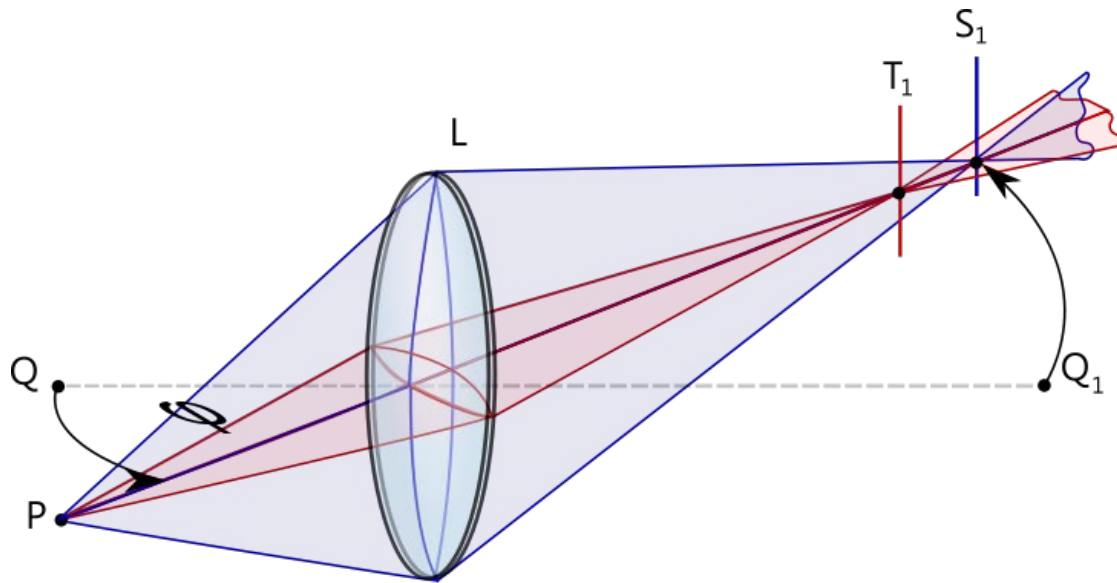


# Aberrations Sphérique et Chromatique



Quelles aberrations peut-on voir ici ?

# L'Astigmatisme

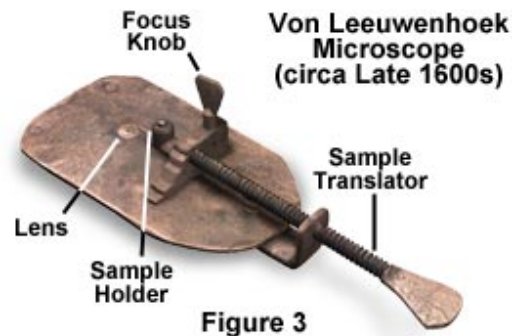
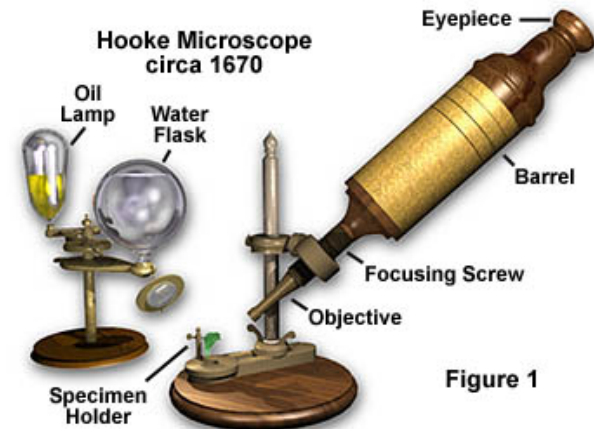
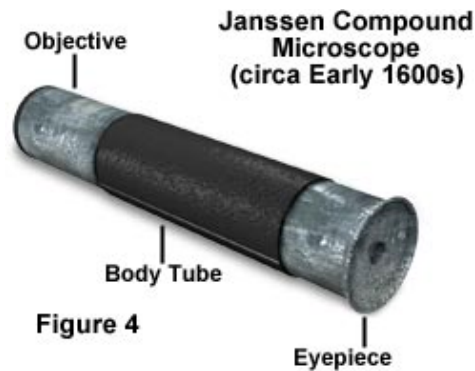


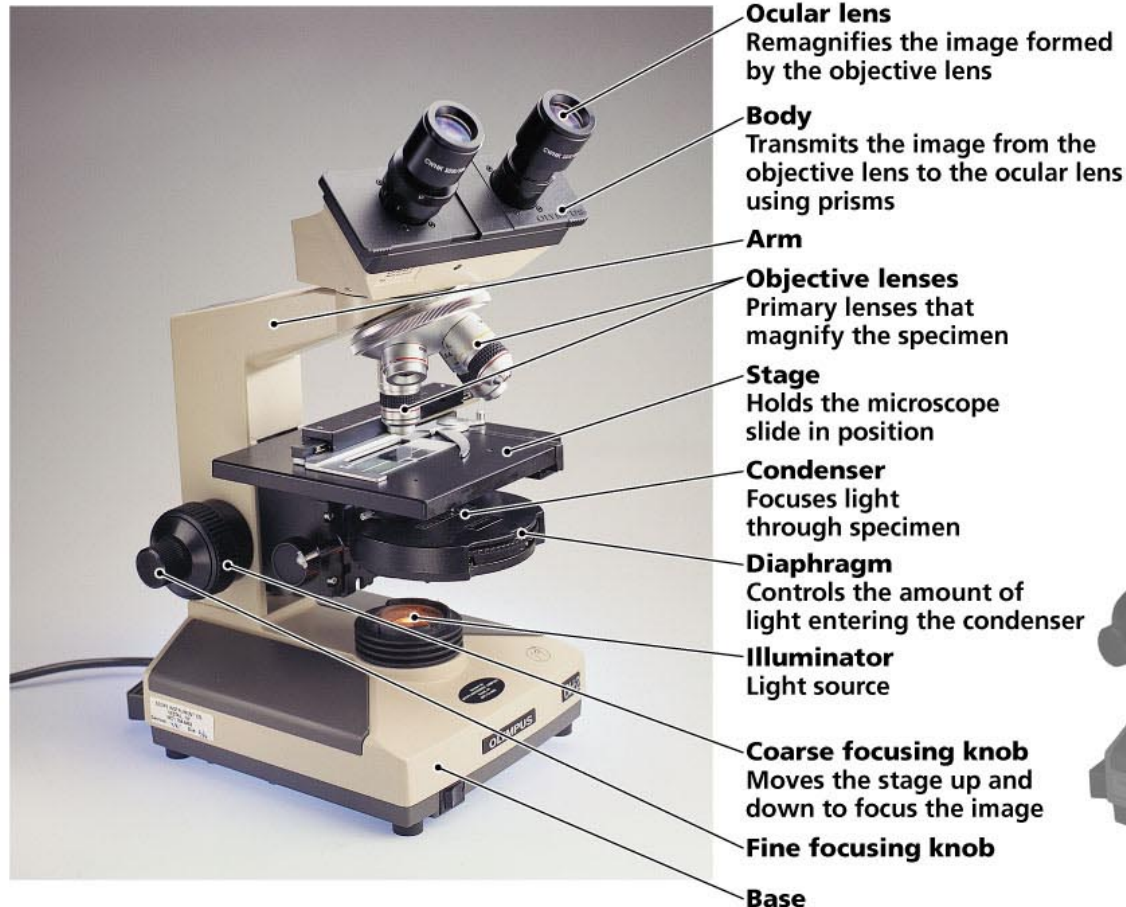
| Original         | Compromise     |
|------------------|----------------|
| $aio$            | $aio$          |
| Horizontal Focus | Vertical Focus |
| $aio$            | $aio$          |

Un système optique avec astigmatisme est un système optique où les rayons qui se propagent dans deux plans perpendiculaires ont des foyers différents.

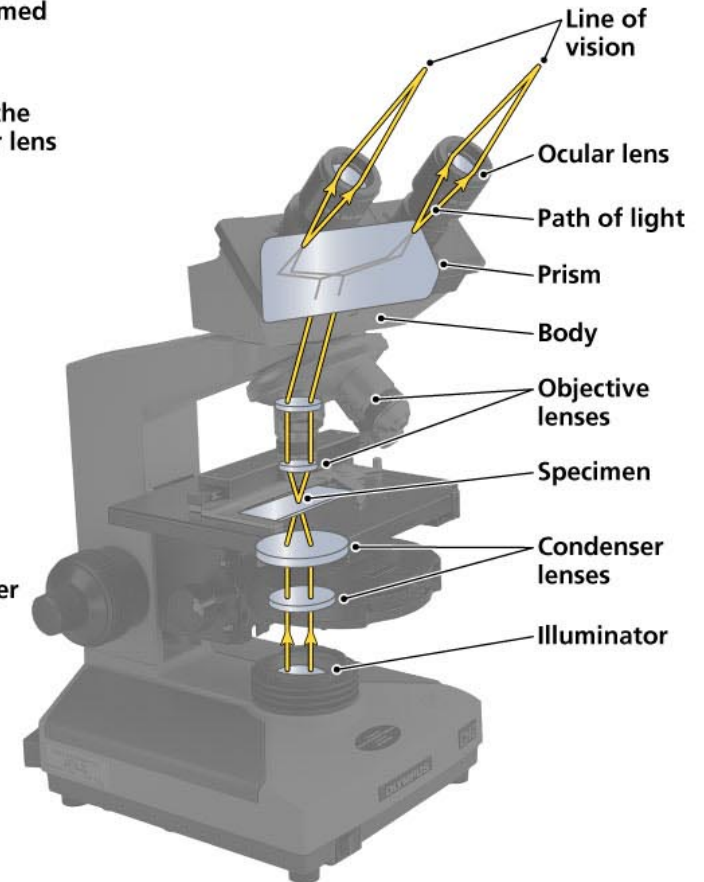


# Microscopes Optiques





(a)

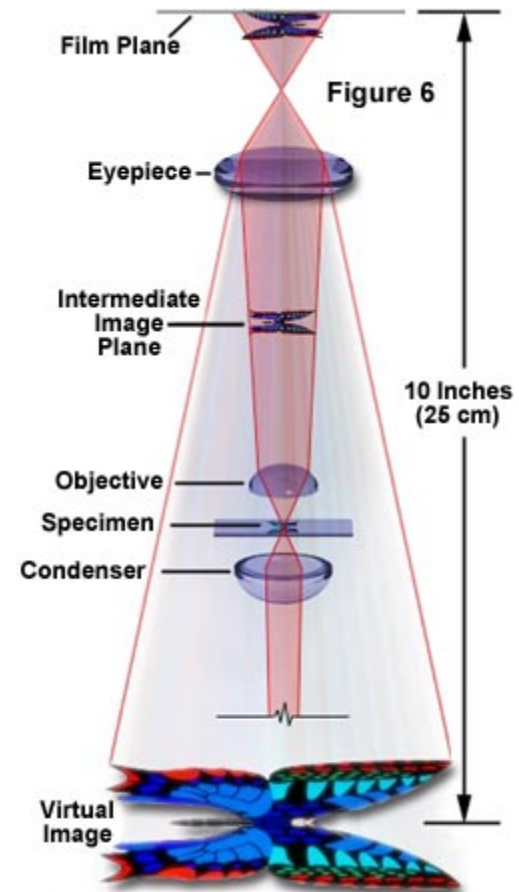
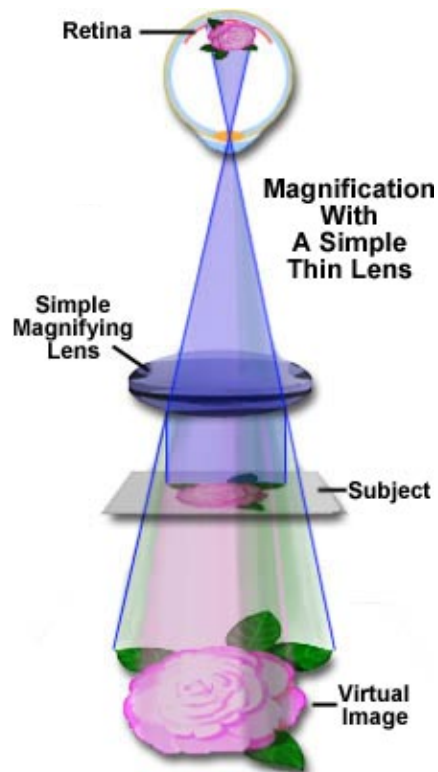


(b)

Copyright © 2006 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

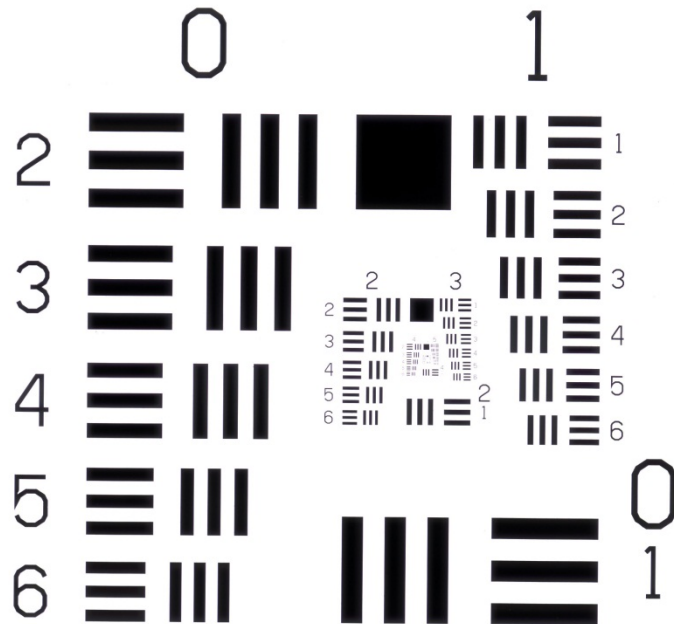


# Le Principe



# Résolution d'un microscope

- La résolution d'un microscope est sa capacité à voir la plus petite partie d'un échantillon (définition plus précise plus loin)



- Un grand agrandissement ne mène pas à une grande résolution

Magnification Alone

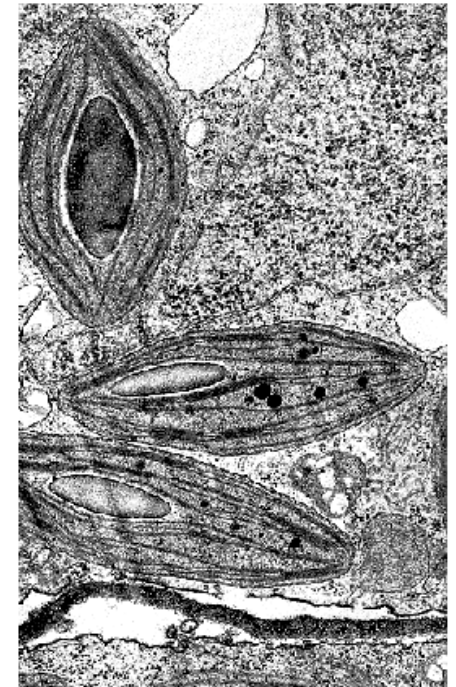


Magnification with Resolution



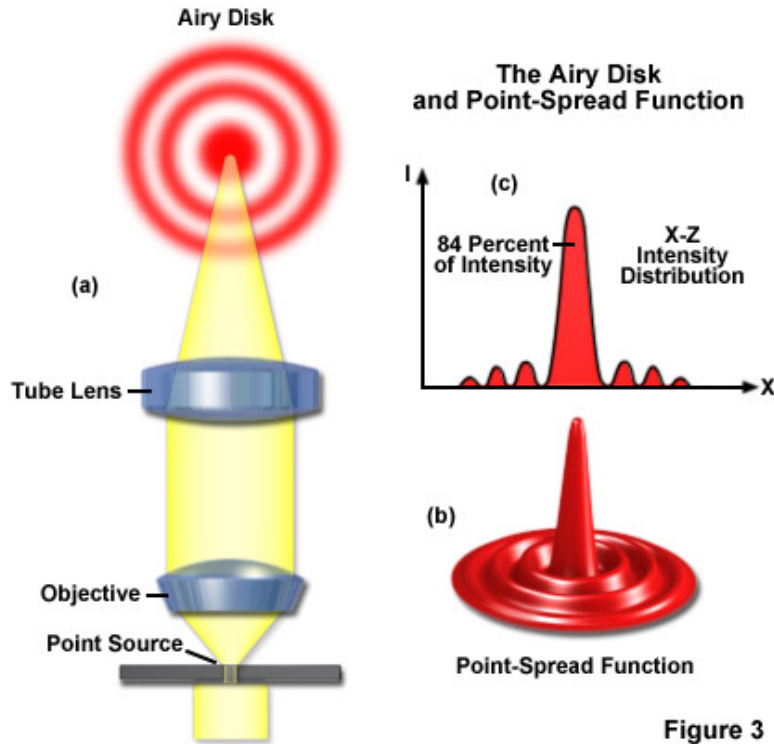
10X

45X

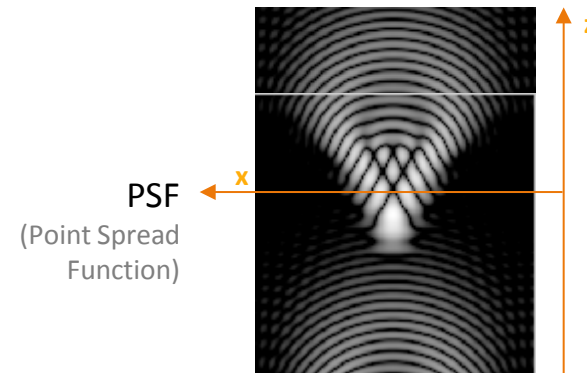


100X

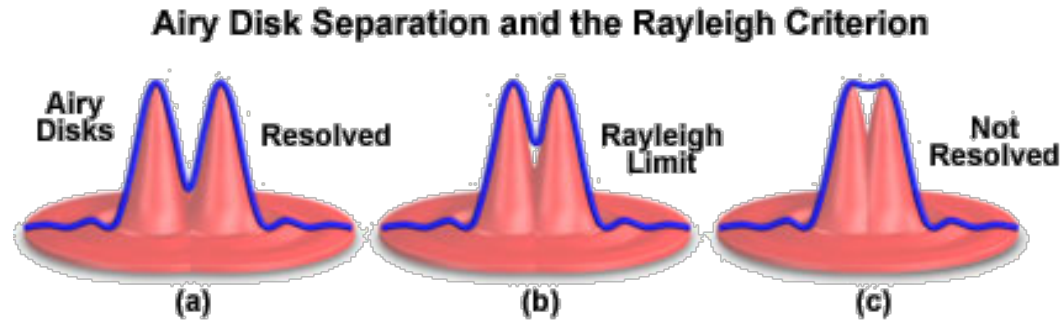
# Limite de résolution (I)



- **Le modèle d'Airy** décrit comment une lentille avec une ouverture circulaire peut former une tache de lumière bien focalisée.
  - Limité seulement par la diffraction du rayonnement.



# Limite de résolution (II)



- La résolution d'un microscope est la plus petite distance entre deux points distincts dans le champ du microscope où ces deux points peuvent encore être distingués comme deux entités séparées.
- La **résolution latérale** d'une image est donnée par la **limite de Rayleigh**
  - Plus elle est basse, meilleure sera la résolution

$$r = \frac{\phi(\text{Airy})}{2} = \frac{0.61 \lambda}{NA}$$

$\lambda$  : Longueur d'onde de la lumière dans le vide

$NA$  : ouverture numérique de la lentille de l'objectif



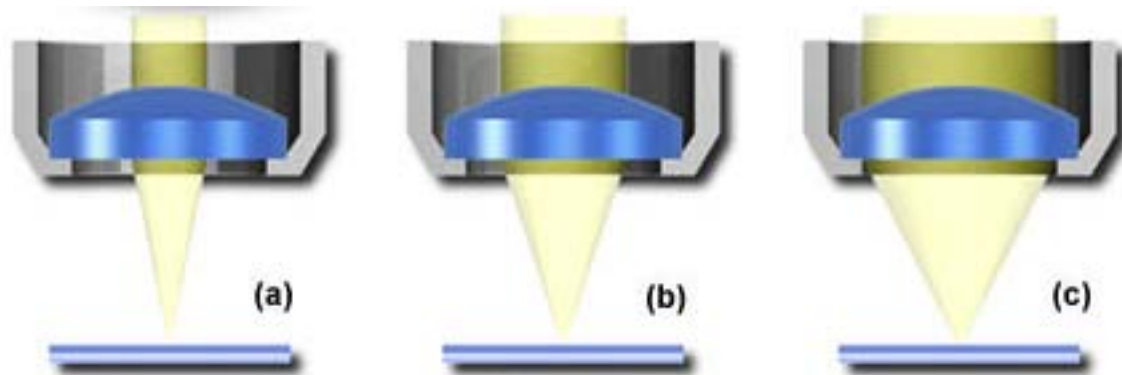
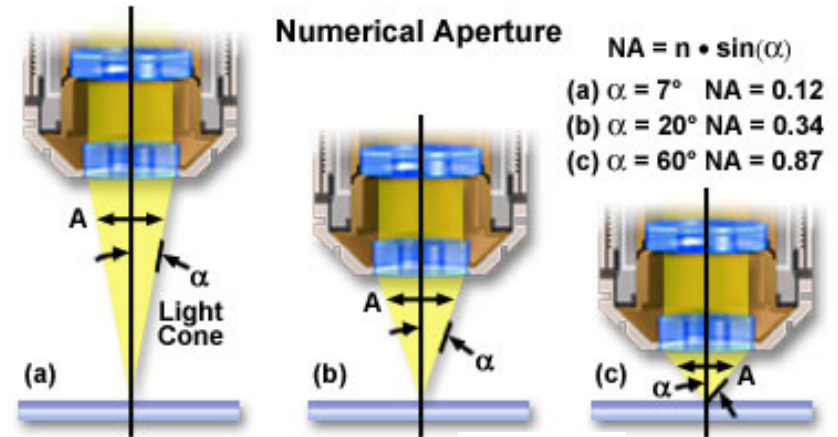
# Ouverture Numérique (I)

- L'ouverture numérique est donnée par :

$$NA = n \sin \alpha$$

$n$  indice de réfraction du milieu entre la lentille et l'échantillon

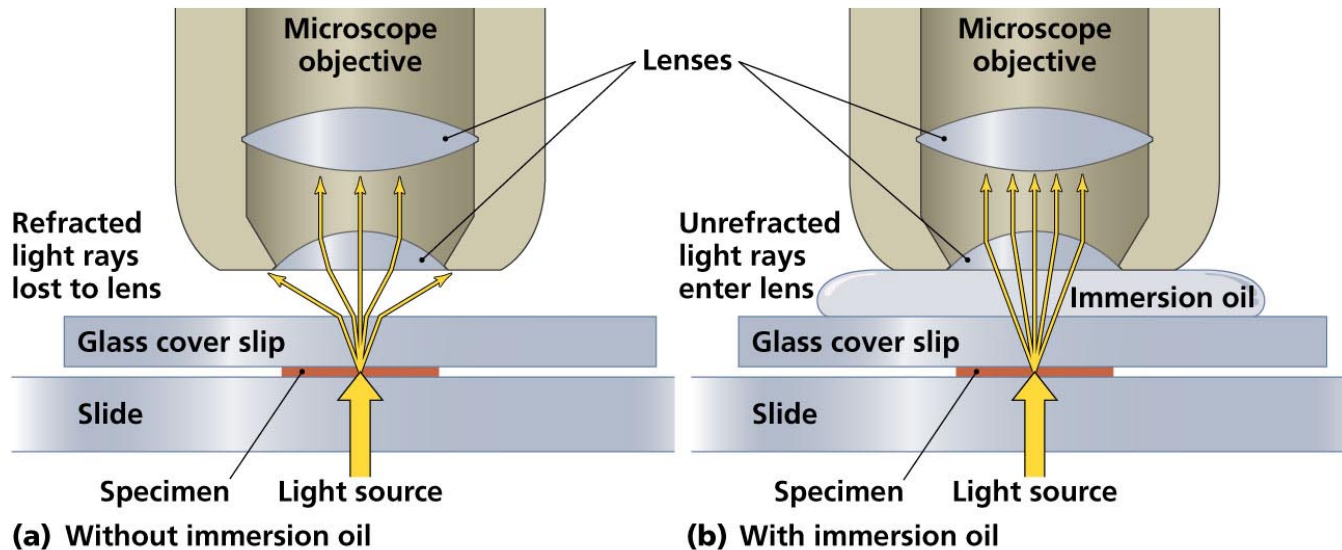
$\alpha$  angle d'ouverture de la lentille



|                           |                         |   |                         |   |                         |                         |
|---------------------------|-------------------------|---|-------------------------|---|-------------------------|-------------------------|
|                           | NA(a)                   | < | NA(b)                   | < | NA(c)                   |                         |
| Résolution la moins bonne | $\phi_{\text{airy}}(a)$ | > | $\phi_{\text{airy}}(b)$ | > | $\phi_{\text{airy}}(c)$ | Résolution la meilleure |
|                           | $r(a)$                  | > | $r(b)$                  | > | $r(c)$                  |                         |

# Ouverture Numérique (II)

- Pourquoi la résolution dépend-elle du milieu entre la lentille et l'échantillon?



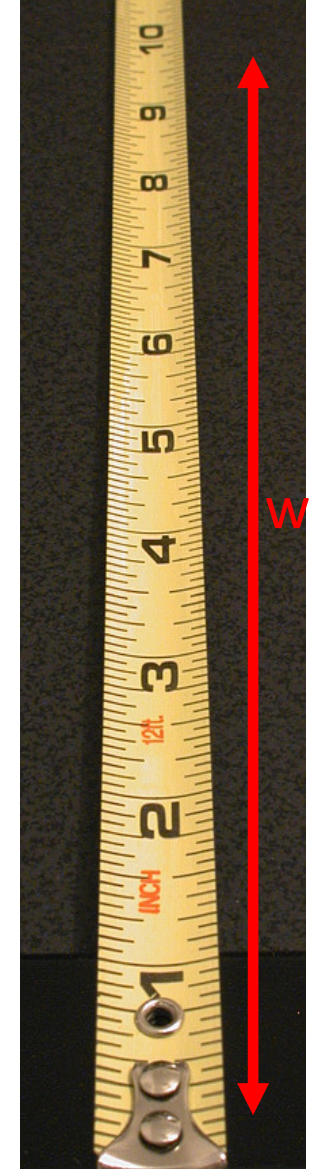
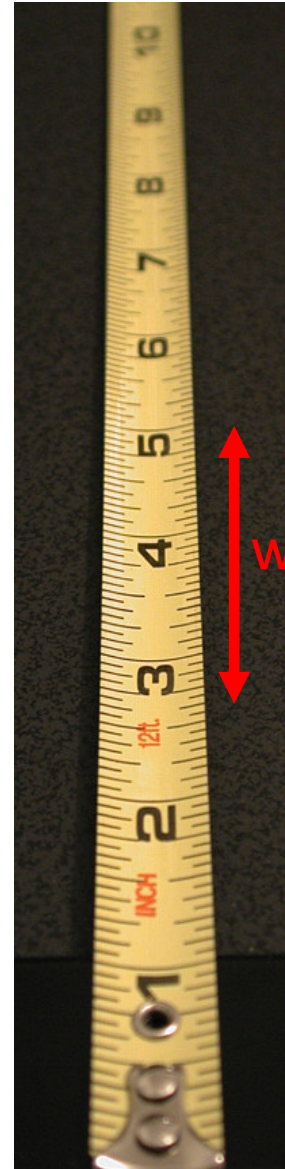
Copyright © 2006 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

# La profondeur de champ

- La profondeur de champ est la distance dans la direction de l'axe optique sur laquelle l'objet peut être déplacé sans que l'image ne change en résolution (ex. ne devienne floue).
- Elle est définie comme :

$$w = \frac{n \cdot \lambda_0}{NA^2}$$

- $n$  indice de réfraction du milieu entre la lentille et l'échantillon  
 $\lambda_0$  longueur d'onde de la lumière dans le vide  
 $NA$  ouverture numérique de la lentille de l'objectif



- Calcul de la limite de résolution d'un microscope optique :
  - Lumière violette ( $\lambda = 400\text{nm}$ )
  - Huile d'immersion ( $n = 1.5$ )
  - $\alpha = 60^\circ$  ( cas c) du slide 41)
  - On calcule l'ouverture numérique du système :

$$NA = n \sin \alpha = 1.5 \cdot \sin 60^\circ = 1.3$$

- Cette valeur nous donne la résolution

$$r = \frac{0.61 \lambda}{NA} = \frac{0.61 \cdot 400 \text{ nm}}{1.3} \approx 190 \text{ nm}$$

- La profondeur de champ pour cet objectif est :

$$w = \frac{n \lambda}{NA^2} = \frac{1.5 \cdot 400 \text{ nm}}{1.3^2} \approx 355 \text{ nm}$$

# Chimie des Surfaces

## Merci pour votre attention

---

Patrik Hoffmann

Contact (cours):  
[patrik.hoffmann@empa.ch](mailto:patrik.hoffmann@empa.ch)

Contact (exercices):  
[florian.fallegger@epfl.ch](mailto:florian.fallegger@epfl.ch)  
[viktor.lindstroem@empa.ch](mailto:viktor.lindstroem@empa.ch)  
[seth.griffiths@empa.ch](mailto:seth.griffiths@empa.ch)  
[luisa.berger@empa.ch](mailto:luisa.berger@empa.ch)