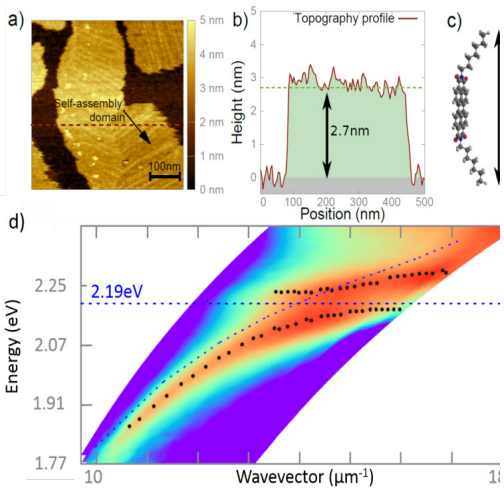
Institut Rayonnement Matière de Saclay
Brèves de l'IRAMIS
N° 272 - Janvier 2018
iramis-i.cea.fr

Couplage fort entre un plasmon de surface et un milieu moléculaire auto-organisé

Simon Vassant : tél : 01.69.08/95.97, simon.vassant@cea.fr

Deux oscillateurs sont en régime de couplage fort quand ils échangent leur énergie entre eux plus vite qu'avec leur environnement. Ce régime est particulièrement recherché actuellement en photonique, où il ouvre de nouveaux schémas d'interaction lumière-matière avec des applications comme l'émission laser sans seuil. Nous avons montré dans ce contexte l'intérêt d'un auto-assemblage ordonné de molécules fluorescentes (PTCDI-C7, figure c) obtenu dans des conditions spécifiques de dépôt sous vide. Les molécules s'organisent verticalement par rapport à l'interface (figure a, b). L'interaction entre leurs orbitales électroniques donne naissance à une nouvelle bande d'absorption intense, spectralement étroite et déplacée vers le rouge, due à un exciton dit de Frenkel. Nous avons couplé cet exciton avec des ondes de plasmons de surface en faisant croître un tel assemblage sur une surface d'or. En mesurant la réflectivité spectrale résolue en angle, nous avons déterminé la relation de dispersion de notre système, représentée sur la figure d, où une faible réflectivité (en rouge) correspond à l'excitation des différents modes. Il apparait clairement un anticroisement entre la bande liée au plasmon et la bande excitonique, typique du couplage fort. La modélisation à l'aide de matrices de transfert explique ce couplage par l'anisotropie et la forte densité des molécules. Après excitation, les molécules se désexcitent par émission spontanée à plus faible énergie. Nous avons aussi montré que cette émission se produit sous forme de plasmon, dans la branche basse de celui-ci, peu hybridée car loin de l'anticroisement.

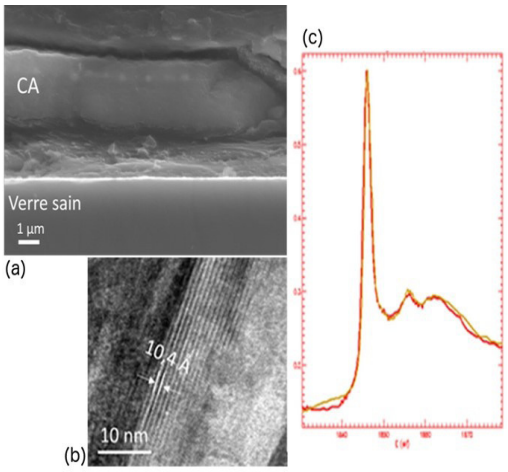


a) Topographie AFM d'un film mince auto-assemblé de PTCDI . b) Profil topographique sur une ligne. c) Formule du PTCDI. d) Relation de dispersion expérimentale montrant le couplage fort entre un plasmon de surface et l'exciton à 2.19eV. Les états théoriques non couplés sont représentés par des pointillés bleus et les états hybridés expérimentaux sont indiqués par les pointillés noirs qui forment un anticroisement.

Identification à l'échelle nanométrique de phyllosilicates influençant les mécanismes de corrosion du verre nucléaire

Philippe Dillmann : tél : 01.69.08/14.69, philippe.dillmann@cea.fr. Delphine Neff : tél: 01.69.08/33.40, delphine.neff@cea.fr

En France, un concept multi-barrières (verre de confinement, sur-conteneurs en acier, argilite) est envisagé pour le stockage des déchets de haute activité. La compréhension des mécanismes d'altération du verre en est un élément clef pour le dimensionnement du dispositif. Par exemple, la présence de fer issu de la corrosion du conteneur en acier est déterminante sur la capacité d'un gel protecteur à se former à la surface du verre. Les précédentes études menées par le LAPA/NIMBE en collaboration avec la DEN avaient suggéré la présence de phases ferrosilicatées précipitées à la surface du verre et jouant un rôle de pompe à silicium susceptible de retarder de manière significative la formation de ce gel. Les dernières expériences de caractérisation menée à l'échelle nanométrique sur des échantillons de verre nucléaire, altérés dans les conditions du stockage à différentes durées et températures, ont permis de préciser les mécanismes de formation de la couche d'altération du verre et la nature des phases formées. Le fer incorporé dans la couche d'altération est associé, à 50°C, à la présence de smectites di-octaédriques*, identifiées par le couplage de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie d'absorption sous rayonnement synchrotron STXM (figure). A 90°C, ce sont en revanche des serpentines tri-octaédriques* qui sont détectées. Par ailleurs la présence de ces phases semble avoir une nette influence sur la vitesse de dissolution du verre qui n'atteint pas, pour les durées observées, la vitesse résiduelle mesurée dans d'autres expériences notamment en l'absence de fer. Ces données sont donc cruciales pour la modélisation future du comportement du verre.



* *famille de minéraux des phyllosilicates*

(a) Coupe transversale de la couche d'altération développée à 50°C sur du verre nucléaire en présence de fer (microscopie électronique à balayage), (b) Image de microscopie électronique en transmission MET haute résolution sur la phase de smectite indiquant la distance entre les feuillets, (c) spectre STXM obtenu au seuil K du Si (rouge : expérimental, orange modélisation 90% nontronite [smectite riche en fer]+ 10% SiO_2 amorphe)