Spectroscopie et spectrométrie Raman

Patrice Bourson[1], Guilhem Simon[2], David Chapron[1],
Ninel Kokanyan[1] et Philippe Colomban[2]

[1] LMOPS, Université de Lorraine-CentraleSupelec, F-57070 Metz, France
[2] MONARIS, CNRS-Sorbonne Université UMR 8233, F-75252 Paris, France

La spectrométrie Raman est une technique en pleine évolution, nous allons décrire son principe avec un focus sur les technologies de la spectroscopie Raman et les différentes possibilités en termes d'analyse à travers des exemples récents.

1 Principe et avantage de la mesure

Le principe de l'effet Raman a été détaillé dans le premier chapitre de ce livre. Dans une description simple, la spectroscopie Raman consiste à exciter un matériau à l'aide d'une source monochromatique cohérente (un laser) ; la plus grande partie du rayonnement diffusé est de même longueur d'onde que la source excitatrice (diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh), et seule une très faible partie de la lumière ($1/10^6$ - $1/10^7$) est diffusée avec un changement de longueur d'onde (diffusion inélastique ou diffusion Raman).

La figure 1 montre schématiquement ce principe et un exemple de spectre Raman de polymère (acrylate d'éthyle) où l'on peut visualiser toutes les bandes de vibrations associées aux liaisons et à l'organisation du matériau, ce qui fournit ainsi une signature de la plupart des liaisons chimiques.

Les avantages de la spectroscopie Raman sont nombreux :

- A l'état liquide, gazeux ou solide lors de l'analyse, aucune préparation n'est généralement nécessaire, et de très faibles quantités de matière sont requises. Cependant, la spectroscopie utilisant une chaîne optique, la bonne qualité de la surface de l'échantillon (polissage, planéité) et la perpendicularité de l'axe optique de l'objectif de collection de la diffusion vis à vis de la surface de l'échantillon maximisent la qualité du spectre Raman.

- Sa résolution spatiale maximale est de l'ordre du micromètre, voire proche de la limite de diffraction avec une optique appropriée ou même moins dans des montages particuliers (couplage champ proche).
- Sa spécificité moléculaire : la spectroscopie Raman fournit des informations sur les vibrations des « unités moléculaires » ou « unités vibrationnelles » constitutives de l'échantillon en question. La structure/composition chimique du composé peut alors être déterminée.
- L'analyse Raman est non destructive, la faible puissance du laser d'excitation permet de ne pas dégrader l'échantillon
- Sa facilité de mise en œuvre car elle ne nécessite pas de préparation des échantillons
- L'analyse *in situ* : étant une méthode optique, la spectroscopie Raman se prête facilement à l'étude si besoin à distance (télescope) de composés en milieux hostiles (radioactivité, hautes pressions, haute température. . .), y compris dans les milieux aqueux.
- Pour la même raison il est facile de faire des mesures à travers un contenant « optiquement transparent ».

Des limitations peuvent être soulignées :

- La faiblesse du signal Raman. Par définition, la spectroscopie Raman est une diffusion inélastique et par conséquent de faible intensité. L'utilisation d'un laser plus puissant, pulsé ou d'un capteur plus sensible peut parer à cette limitation, mais aussi entraîner des dommages. L'intensité Raman est une mesure du degré de covalence des liaisons, le spectre des composés à liaisons ioniques ou engageant peu d'électrons sera très faible voire nul.
- La fluorescence (beaucoup plus intense) couvre l'effet Raman lorsqu'elle se produit mais elle peut être évitée en changeant la longueur d'onde du laser d'excitation. Lorsque cette fluorescence provient d'une pollution de surface, une irradiation laser énergétique peut graduellement l'éliminer.
- Les interprétations des spectres peuvent nécessiter des connaissances en physique et chimie du solide. C'est le cas dans l'étude de composés très absorbants (Raman résonnant) ou de métaux.
- Les réactions photochimiques (décomposition des substances colorées. . .) doivent être considérées.
- *Idem* pour les réactions multiphotoniques.
- La décomposition des échantillons par échauffement : il est important de savoir que l'échauffement ne résulte pas directement de la puissance du laser par unité de surface mais de la combinaison puissance injectée (laser+optique) – puissance éliminée (thermostat, conductivités et transferts thermiques).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Comme le montre les exemples de la figure 2, on peut analyser un objet ou un processus industriel en temps réel et ceci à distance, mais cela nécessite une modélisation et une corrélation avec d'autres techniques. On peut, par exemple, analyser des peintures fragiles et coûteuses à travers une fenêtre de verre, sans altération ni détérioration. Les autres exemples montrent la complémentarité et la possibilité de suivre une réaction ou une propriété du matériau de façon in-situ ou en temps réel et d'apporter ainsi des compléments d'informations en couplant plusieurs techniques (ici diffraction des rayons X [25] ou mesure de viscosité [27] en fonction du temps ou de la température), et ceci avec des temps (de l'ordre de la seconde à quelques secondes) compatibles avec, par exemple, un suivi d'une réaction de polymérisation [29] ou d'un processus industriel [26,28].

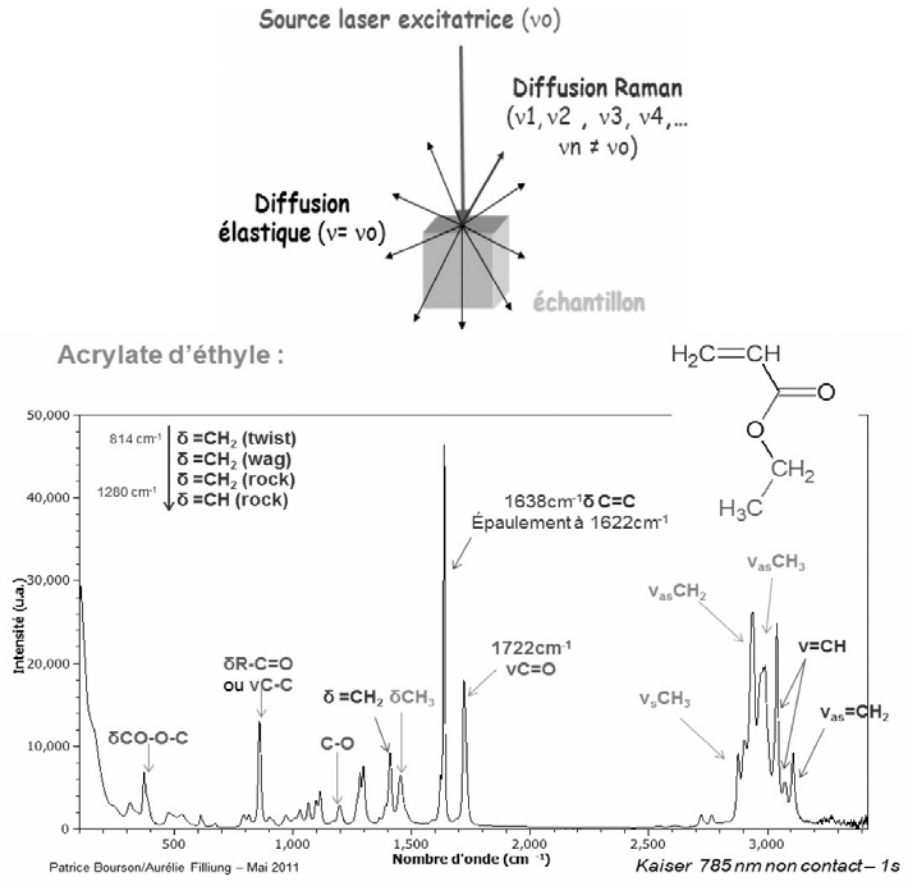


Figure 1 – Principe simple de la spectroscopie Raman avec un exemple de spectre

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

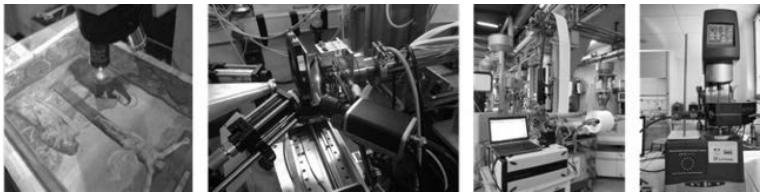


FIGURE 2 – Exemples d'utilisation de la spectrométrie Raman. De gauche à droite, caractérisation en temps réel des pigments d'un tableau, couplage avec d'autres techniques (WAXS, SAXS, DSC) sur une ligne du Synchrotron [25], mesure sur une ligne de production [26], couplage avec un rhéomètre [27].

2 Informations accessibles à partir d'un spectre Raman

La spectroscopie Raman a l'avantage de donner aussi bien des informations qualitatives que quantitatives [1,2,3,4,5,6]. De nombreuses informations peuvent être extraites du spectre Raman (Fig. 3). La position de la bande, sa largeur à mi-hauteur, le décalage éventuel des bandes Raman par rapport à une référence, l'intensité de la bande de diffusion... sont autant d'informations pertinentes.

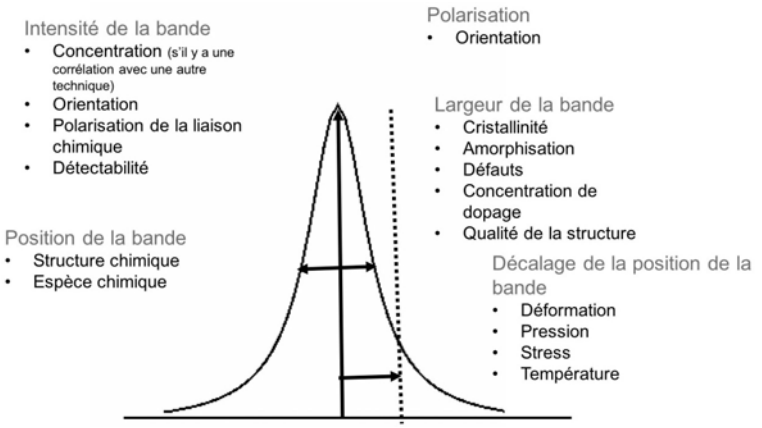


FIGURE 3 – Principales informations que l'on peut déduire d'un spectre Raman [4])

2.1 Position des bandes de diffusion Raman

La position d'un pic de diffusion Raman, notée ν (cm^{-1}) renseigne sur la nature de la liaison chimique du matériau. Elle est caractéristique de l'énergie de vibration du mode de la liaison associée. En assimilant la dynamique Raman à un modèle masse-ressort (ou de façon plus réaliste des chaînes, ou des organisations 2D ou 3D masses-ressorts), l'énergie de vibration dépend de la masse des atomes de la liaison mise en jeu et de la force de liaison. Un spectre Raman peut se décomposer en trois domaines, chacun de ces domaines possède un/des mode(s) de vibration qui lui est/sont propre(s) (Fig. 3). Différentes gammes spectrales sont alors accessibles par spectroscopie Raman (bas, moyens et hauts nombres d'onde). Selon la liaison chimique étudiée, il est alors possible de sélectionner le domaine de nombres d'onde utile (Fig. 4). *Les modes externes*

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

situés à basse énergie, $\nu < 400$ cm^{-1}, sont propres aux mouvements collectifs à grande portée ($>$ 0,4 à 30 nm) des chaînes au sein d'un réseau atomique ou moléculaire [3] et/ou mettant en jeu des espèces « lourdes » et seront décrits plus en détail par la suite. Ils peuvent être décrits grossièrement comme des translations d'une chaîne entière par rapport à une autre. Les atomes participant à ces mouvements sont nombreux. Les modes externes sont sensibles à la périodicité de l'édifice cristallin/macromoléculaire. *Les modes internes* de déformation et d'élongation sont caractéristiques des mouvements locaux à courte portée (0,1 à 0,4 nm) des liaisons chimiques. Par exemple dans les polymères, les modes internes se localisent aux moyennes énergies dans le spectre généralement entre 400 et 1 000 cm^{-1} pour les modes de déformation et entre 1 000 et 3 000 cm^{-1} pour ceux d'élongation [3,4,6,7]. Ils permettent le plus souvent de caractériser la stéréorégularité (configuration et conformation) en particulier des chaînes de polymères ; cela correspond aux modes de signature « chimique » et c'est dans cette gamme que sont référencées les principales fonctions chimiques.

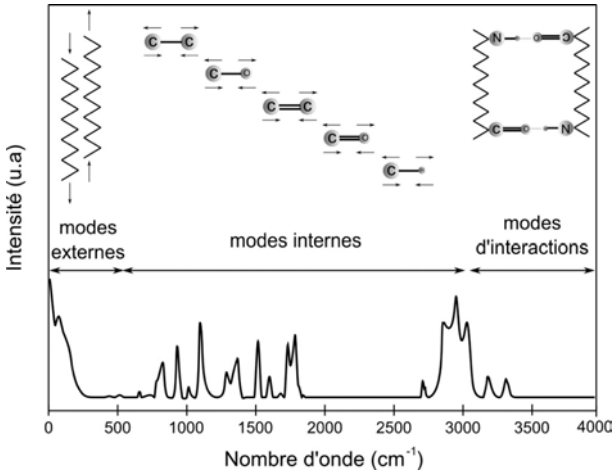


Figure 4 – Décomposition classique du spectre Raman d'un polystyrène atactique

Les différentes gammes spectrales accessibles en spectroscopie Raman (basse, moyenne et haute énergies) font de la technique une sonde multi-échelle pour la caractérisation des matériaux et particulièrement des matériaux polymères, qui sont générés par le rapprochement de groupements voisins (C-H, N-H et C=O) qui établissent des liaisons électrostatiques de faibles intensités (Van der Waals ou hydrogène) [6,7,8]. Ces modes se localisent vers les hautes fréquences du spectre Raman au-delà de 2 000 cm^{-1}. La sensibilité de la liaison hydrogène aux faibles modifications de son environnement en fait une remarquable sonde structurale et dynamique.

2.2 Décalage de la bande de diffusion Raman

Le décalage de la bande de diffusion est dans bien des cas le résultat soit de variation de la température du fait d'un échauffement sous le faisceau laser, soit de sollicitations mécaniques s'appliquant à l'échelle macroscopique au matériau. La contrainte macroscopique est transférée à l'échelle moléculaire par une perturbation de la lon-

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

gueur des liaisons chimiques. Par suite les fréquences de vibrations des liaisons sont modifiées par rapport à un état d'équilibre car il y a une modification des distances interatomiques. Cela se traduit sur le spectre par un déplacement de la bande autour de sa position d'équilibre.

2.3 Intensité de la bande de diffusion Raman

L'intensité d'une bande de diffusion Raman est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique sondée. La mesure absolue de la concentration des espèces chimiques d'un matériau n'est valable que si les sections efficaces de diffusion et les volumes explorés restent inchangés. Toutefois, l'intensité Raman est d'autant plus importante que la liaison est polarisable, c'est à dire que le système noyau + électrons se déforme sous l'influence d'un champ électrique (voir chapitre 1).

2.4 Largeur à mi-hauteur de la bande de diffusion Raman

La largeur à mi-hauteur de la bande de diffusion Raman est caractéristique des désordres locaux statistiques et dynamiques de la molécule [9]. Autrement dit, plus la largeur à mi-hauteur sera fine, plus la molécule sera organisée et adoptera une configuration régulière. La largeur à mi-hauteur est un facteur sensible à la nature des liaisons chimiques et à leur arrangement dans les premiers (0,1-0,5 nm) et les seconds (0,5-5 nm) voisins de la liaison sondée. Trois domaines sont répertoriés dans un spectre Raman, chacun d'eux réagit spécifiquement au désordre. Ainsi, le désordre dans des modes de bas nombres d'onde traduit des mouvements atomiques collectifs et reflète des modifications à longue distance. Au contraire, les modes d'élongation vont être sensibles à des changements dans l'environnement proche. D'autre part, la largeur à mi-hauteur a une influence considérable sur le choix de la fonction mathématique utilisée pour décrire une bande de diffusion Raman. Aux basses énergies, une fonction Lorentzienne, étroite, permet de décrire des répartitions régulières dans l'espace, on choisira cette fonction pour modéliser la phase cristalline d'un polymère semi-cristallin. À l'inverse une fonction Gaussienne, plus large, sera apparentée à la phase amorphe (L'article de revue de M. Fontana *et al.*, dans *Techniques de l'ingénieur* 2017, donne l'explication de la réponse Raman pour une phase amorphe et cristalline [6]) ; on peut également utiliser des fonctions de Voigt, qui sont des produits de convolution d'une fonction Gaussienne et Lorentzienne pour ajuster de manière moins contrainte les bandes de vibration.

3 Aspects instrumentaux de la spectroscopie Raman

Le développement de cette spectroscopie est lié aux évolutions technologiques. Nous discuterons une étude qualitative et semi-quantitative des différentes parties d'un spectromètre Raman en faisant le lien avec les conséquences de l'instrumentation sur la mesure.

Pour bien comprendre les limitations et les avantages de cette technique il est intéressant d'étudier de manière séparée les éléments constitutifs d'un spectromètre Raman. Ce choix simple se heurte toutefois au problème de l'interdépendance des différents éléments. Par exemple, une longueur d'onde d'excitation donnée impose des

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

contraintes techniques sur le choix des éléments optiques et du détecteur. Nous nous efforcerons de rendre compte de ces effets dans la description.

Comme indiqué dans le schéma (Fig. 5) un spectromètre Raman est constitué d'une source lumineuse excitatrice (laser), d'une optique de focalisation sur l'échantillon et de collection de la lumière diffusée (microscope), d'un système de réjection de la raie laser excitatrice (réseau[x] ou filtre[s]), d'un élément dispersif pour séparer spatialement les différentes longueurs d'onde diffusées (réseau), d'un détecteur (caméra CCD) et de dispositifs de positionnement de l'échantillon.

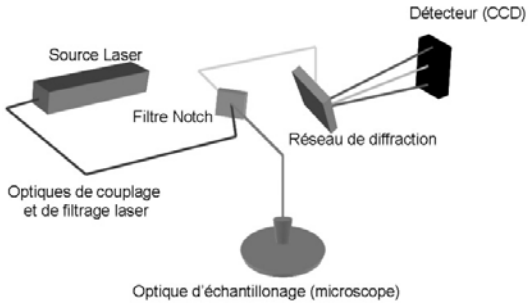


Figure 5 – Représentation simplifiée d'un spectromètre Raman et de ses principaux éléments : une source laser, un filtre de réjection, une optique pour la focalisation sur l'échantillon, un réseau de diffraction et un détecteur

3.1 Sources lumineuses et longueurs d'onde d'excitation

Théoriquement, l'intensité des bandes de diffusion Raman est principalement affectée par le choix de la longueur d'onde d'excitation. Expérimentalement, c'est plus complexe car ce choix impose des spécifications techniques pour les optiques de collection, les réseaux de diffraction ou les détecteurs et affecte les résolutions spectrale et spatiale. En Raman résonnant l'objet étudié est excité et les liaisons chimiques perturbées. De plus, il peut exister des phénomènes en compétition avec la diffusion Raman qui vont émettre des photons à des longueurs d'onde comparables et masquer les informations, c'est le rayonnement de fluorescence. Le choix de la longueur d'onde d'excitation devra tenir compte de tous ces effets.

3.1.1 Les lasers

Les premiers spectres Raman ont été obtenus en utilisant des lampes à émission de type mercure mais la spectroscopie Raman n'a commencé son essor considérable qu'avec l'arrivée des lasers dans les années 1970. En effet, en raison de sa faible section efficace de diffusion la spectroscopie Raman nécessite une importante densité de photons pour être observée avec des temps raisonnables. Les lasers sont des sources de lumière monochromatique puissantes avec des propriétés remarquables en termes de cohérence spatiale et temporelle, et depuis plusieurs années accessibles financièrement et simples d'utilisation. Cela permet une implémentation compacte et robuste dans tous les dispositifs d'acquisition Raman. Dans cette image (Fig. 6) utilisée pour la

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

revue *Actualité chimique* parue en mai 2017 [1], on montre les progrès faits en termes de technologie dans les sources laser.

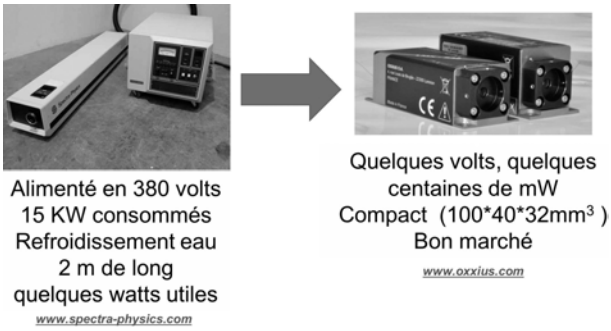


FIGURE 6 – Comparaison entre les lasers actuels et les lasers utilisés précédemment utilisés en routine pour des mesures par spectroscopie Raman

L'évolution passe également par le développement de nouveaux types de diodes laser utilisées maintenant dans les capteurs ou les dispositifs plus compacts. Ce type de diode a aussi fait beaucoup de progrès en terme de largeur spectrale (quelques MHz pour les plus performantes), en terme de puissance (quelques centaines de mW) et elle ne nécessite que quelques volts d'alimentation, à des prix maintenant tout à fait abordables. On peut classer les lasers de différentes façons, la classification suivante fait abstraction de la technologie de fabrication et divise les dispositifs en deux catégories :

- *Lasers continus*

Les lasers continus sont les plus répandus, ils permettent l'observation du processus Raman spontané et dans certaines conditions le Raman résonnant. Beaucoup de longueurs d'ondes sont disponibles, de l'ultra-violet à l'infrarouge. Le choix de la longueur d'onde excitatrice peut-être dicté par le type d'objet que l'on veut étudier ainsi que par la réponse de l'objet à la lumière (absorption, émission de fluorescence...).

Les lasers solides sont aujourd'hui largement utilisés car ils sont robustes, compacts et bon marché. Cependant les lasers à gaz conservent l'avantage d'être multi-longueur d'onde ce qui permet de réduire le nombre de dispositifs nécessaires pour disposer de plusieurs longueurs d'ondes d'excitation.

- *Lasers pulsés*

Par opposition aux lasers continus le rayonnement lumineux est émis de manière cadencé. Ce terme générique regroupe des technologies très différentes. Les lasers « nanoseconde » émettent des impulsions de largeur temporelle de l'ordre de quelques nanosecondes, à des taux de répétitions de quelques kHz. La puissance crête de plusieurs dizaines de kW de ces impulsions permet d'exciter des processus Raman d'ordre supérieur (hyper-Raman) ou de réaliser des détections synchrones qui permettent de s'affranchir du rayonnement de fluorescence ou du rayonnement du corps noir dans le cas d'acquisition à haute température.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Les lasers femtosecondes utilisés dans les techniques CARS (*Coherent Antistokes Raman Scattering*) ont des largeurs temporelles de l'ordre de la femtoseconde.

3.1.2 Choix de la longueur d'onde d'excitation

Dans le chapitre 1, il a été montré que l'intensité Raman est proportionnelle à $1/\lambda^4$ et donc que le processus est plus efficace en utilisant une longueur d'onde plus énergétique typiquement dans l'UV, mais ce n'est pas le seul critère qui guide le choix de la longueur d'onde. Nous listons ici quelques points liés au choix de la longueur d'onde :

- Amélioration de l'efficacité Raman (I proportionnelle à $1/\lambda^4$).
- Repousser les limites de la résolution spatiale (ϕ proportionnelle à λ/N.A.).
- Efficacité de la chaîne optique.
- Gamme spectrale sur le CCD.
- Résolution spectrale.
- Le choix du laser permet de bénéficier d'effets de résonance.
- Le choix du laser permet d'éviter les phénomènes de fluorescence.

Tous ces effets ne seront pas discutés dans cette partie mais nous allons nous attarder sur certains.

3.1.3 Rayonnement de fluorescence

Les phénomènes de fluorescence limitent parfois l'observation de l'effet Raman et imposent souvent le choix de la longueur d'onde d'excitation. Ce phénomène est souvent dû aux solvants ou matières organiques présents/résiduels/utilisés dans l'échantillon ou au film biologique dégradé qui se forme avec le temps (objets anciens), tous sources de « liaisons pendantes ». La présence d'ions 3d (métaux de transition) ou 4f (terres rares) donne lieu à des transitions bien tabulées. Ces phénomènes apparaissent car la longueur d'onde d'excitation du laser correspond au niveau électronique d'un état excité, le retour à un état énergétique plus stable s'accompagnant d'une émission de photons (Fig. 7).

Comme le montre la figure 8, l'utilisation d'une longueur d'onde adaptée, ici une diode laser à 785 nm, est indispensable pour l'analyse de ce produit fluorescent et permet la visualisation de spectres de matériaux contenant des traces de solvant ou produits organiques.

L'arrivée sur le marché de ce type de laser (diode) en particulier à 785 nm a donc permis, en autre, l'étude des polymères souvent limitée par leur fluorescence, mais des difficultés demeurent pour des échantillons colorés ou noirs. De nouvelles possibilités avec des sources dans l'IR proche comme à 1064 nm, et depuis peu à 1580 nm (Fig. 9) ouvrent des perspectives pour l'analyse de ce type de matériaux. Mais l'utilisation d'une longueur d'onde dans le proche infrarouge n'est pas favorable pour l'efficacité Raman (dépendance en $1/\lambda^4$) de plus, comme nous le discuterons plus tard, l'efficacité est limitée pour les détecteurs dans cette gamme spectrale, ce qui implique des temps

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

d'acquisition longs ou d'utiliser des spectromètres à transformée de Fourrier pour réduire le temps d'acquisition. Le réglage du fonctionnement avec un microscope à fort grossissement est aussi difficile et des optiques adaptées doivent être utilisées.

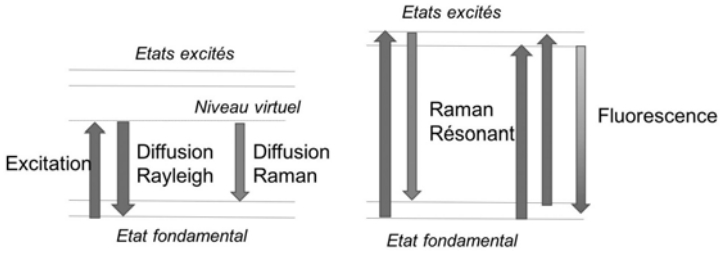


FIGURE 7 – Représentation des transitions électroniques pour une représentation simple de la diffusion Rayleigh, Raman et la fluorescence (pour les détails, voir chap. 1)

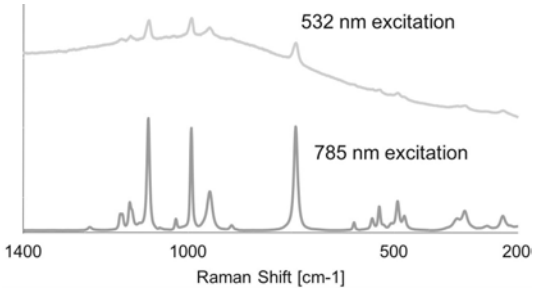


FIGURE 8 – Exemple de deux spectres Raman du tripolyphosphate de sodium obtenus à deux longueurs d'onde laser différentes

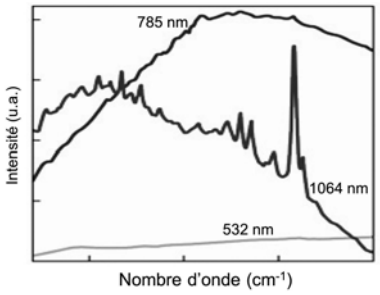


FIGURE 9 – Exemple de spectres Raman d'un matériau coloré obtenu à trois longueurs d'onde laser différentes

3.2 Microscopie Raman et microscopie confocale. Résolution spatiale

L'avantage d'une mesure optique est la possibilité de focaliser le rayon laser et donc de changer le volume observé ou analysé. La plupart des spectromètres Raman sont couplés à des microscopes permettant d'analyser des objets de dimensions microscopiques.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Dans la figure 10 [12], nous donnons la taille du spot laser sur la surface d'un sphérolithe pour des objectifs de microscope en fonction de l'ouverture numérique (NA pour Numerical Aperture aussi noté ON pour Ouverture Numérique) et la focale de l'objectif (f).

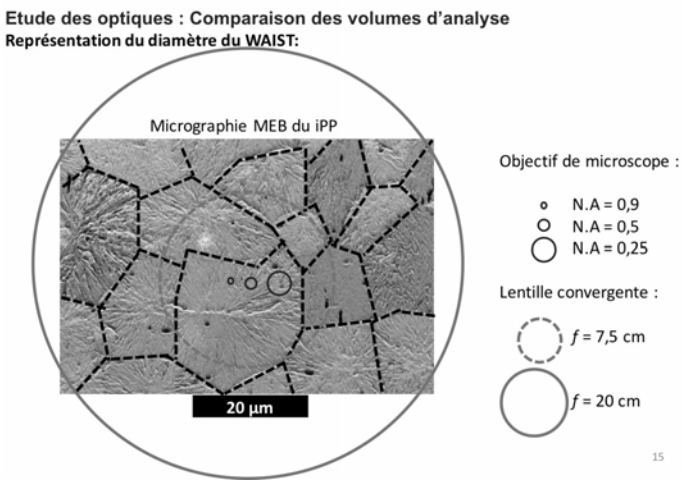


Figure 10 – Volume analysé par le laser en fonction de la lentille ou de l'objectif de microscope utilisé (dessin de Samuel Chaudemanche, thèse, 2014 [12])

Mais la focalisation n'est pas rigoureusement ponctuelle à cause de la nature gaussienne d'un faisceau laser. La taille du faisceau (waist) avec une longueur (L, longueur de Rayleigh) et une largeur (d) correspond au volume irradié par le faisceau laser et analysé par le spectromètre Raman. La figure 11 donne une indication du volume d'analyse estimé pour divers objectifs d'ouvertures numériques données et pour quelques lentilles. Pour un objectif d'ouverture NA=0,5, la profondeur d'analyse dans un matériau (sans tenir compte de l'effet de l'indice de réfraction qui élargit fortement le volume) est de l'ordre du µm tandis que dans le cas d'une lentille de focale 20 cm on analyse plutôt 1 cm de matière.

Il apparaît donc qu'une forte NA soit un avantage. Mais cela implique un grand angle de collection et une très courte distance entre l'échantillon et la lentille frontale de l'objectif, typiquement moins de 1 mm pour un objectif x100. Dans de nombreux cas l'objet d'étude impose des objectifs à grande distance de travail, donc à plus faible ouverture numérique. La combinaison grossissement-NA doit être adaptée à chaque cas. Il peut être utile de mesurer expérimentalement la forme du focus en effectuant des linescan sur un échantillon poli associant du métal à un matériau transparent [10,11].

3.2.1 Résolution spatiale

La résolution spatiale dépend du critère de Rayleigh qui dit que deux objets sont distincts si le sommet de la tache de diffraction de l'un correspond au premier minimum nul de la tache de diffraction de l'autre.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

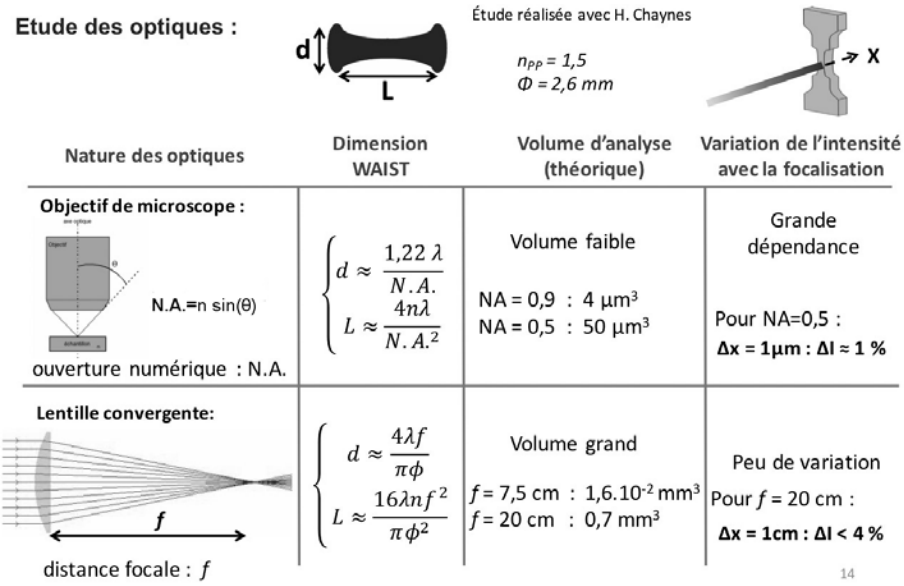


Figure 11 – Analyse du « *waist* » en fonction de l'objectif et des lentilles de focalisation utilisés (tableau de Samuel Chaudemanche, thèse, 2014 ; Hadrien Chaynes)[12]

E. Abbe définit ainsi la résolution latérale maximale $\Delta\delta$ répondant au critère de Rayleigh :

$$\Delta\delta = \frac{1,22\ \lambda}{2\ N.A.}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de lumière incident à travers une optique d'ouverture numérique $N.A. = n \sin\theta$ souvent aussi noté ON (avec n l'indice de réfraction du milieu et θ le demi-angle d'ouverture), la taille du spot que l'on peut obtenir en focalisant un laser est limitée par la diffraction et égale à $\Delta\delta$.

La longueur d'onde d'excitation a également un effet sur la résolution spatiale. Les tableaux 1 et 2 montrent l'augmentation de la résolution spatiale en fonction de la longueur d'onde (Fig. 12) ainsi que la valeur de la profondeur de pénétration en fonction de l'absorption et des indices optiques, par exemple dans du Si et SiGe (table 3). Pour des matériaux très colorés/absorbants, comme ceux contenant du carbone, la pénétration se réduit à quelques (dizaines de) nm, ce qui fait de la diffusion Raman une analyse de surface. Cette détermination de la résolution spatiale n'est juste que si les deux phases adjacentes produisent des raies Raman d'intensité comparable. Or le signal caractéristique Raman d'une phase peut être 10, 100 voire plus important que celui de la phase voisine. Le critère de Rayleigh est donc généralement inapproprié et la résolution effective Raman beaucoup plus mauvaise que celle donnée par ce critère, particulièrement selon z.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Tableau 1 – Augmentation de la résolution spatiale (ϕ proportionnelle à λ et N.A.)

λ(nm) (caractéristiques objectif)	**514,5 (50x, N.A. = 0,75)**	**351 (40x, N.A. = 0,8)**
ϕ (µm)	1,1	0,6

Tableau 2 – Valeurs de profondeur de pénétration (dp) (en nm) dans Si et SiGe

λ(nm)	**351**	**532**	**633**
dp (Si) (nm)	5	800	3000
dp ($Si_{0,7}Ge_{0,3}$) (nm)	15	150	1000

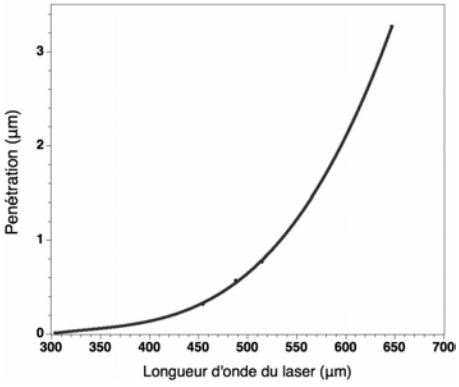


Figure 12 – Valeurs de la profondeur de pénétration du laser en fonction de la longueur d'onde du laser sans tenir compte de l'absorption du matériau

3.2.2 Microscopie Raman confocale

Un des développements relativement récents des techniques de microanalyse Raman est aussi dû à l'application des principes de la microscopie confocale pour améliorer la résolution spatiale, particulièrement axiale, la résolution en profondeur ou pour éliminer les lumières parasites d'origine extérieure au volume focal (voir [8]).

Le principe de cette microscopie confocale consiste à éclairer ponctuellement l'échantillon à partir d'une source laser et à effectuer un filtrage spatial du signal provenant de l'échantillon par un diaphragme (ou trou) placé dans le plan image du microscope, là où se forme l'image agrandie de l'échantillon (Fig. 13), en d'autres termes n'utiliser que la zone centrale de l'optique, comme quand en photographie on ferme le diaphragme. Cette fonction était obtenue par les fentes ajustables dans les spectromètres à réseaux de première génération. Dans ce cas, n'est analysée que l'information se situant autour du point focal et qui est transmise par le système optique. La qualité

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

de la « confocalité » dépend de la qualité de l'objectif utilisé mais aussi de la taille du trou de confocalité. L'imagerie confocale permet de limiter la profondeur d'analyse en sélectionnant la partie centrale du faisceau. Plus le trou confocal est fermé, plus la résolution spatiale en z augmente, néanmoins l'intensité recueillie est diminuée.

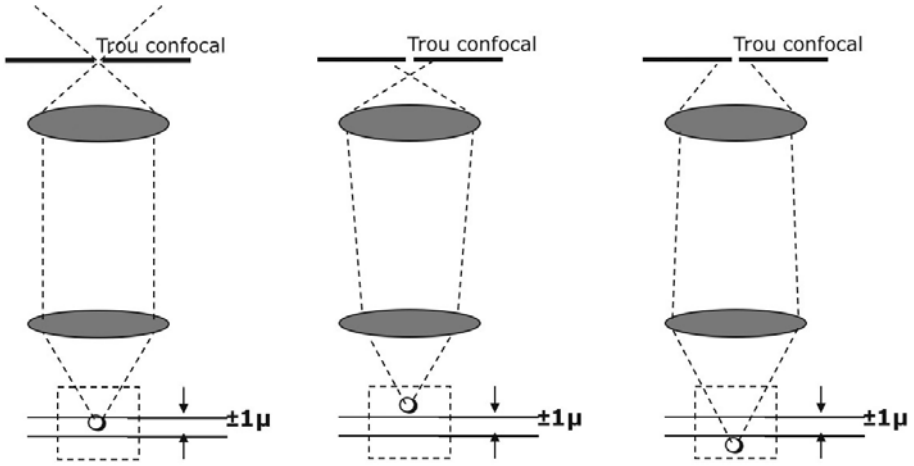


Figure 13 – Principe de la mesure confocale

Ce trou se comporte comme un diaphragme de détection, appelé en anglais « *pin-hole* » (trou d'épingle) et joue un rôle essentiel pour contrôler la résolution spatiale. Dans la plupart des appareils, il est constitué d'un diaphragme à iris permettant d'ajuster le volume analysé (l'épaisseur de la tranche optique).

Lorsque ce dispositif est couplé à un système autofocus, une imagerie 3D est possible. La réduction de l'ouverture confocale permet de sélectionner l'épaisseur dz et donc le volume analysé (voir [9]).

Pour les matériaux transparents (i.e. non-absorbant pour le domaine de longueurs d'onde considéré), l'intensité diffusée ne dépend que du volume de matière sondée (donné par le volume de la sonde), autrement dit de la topologie de surface. Dans ce cas, une ouverture confocale réduite permet d'augmenter la résolution en z tout en ayant un profil d'intensité pertinent, c'est à dire correspondant à la topologie de surface.

Dans les matériaux absorbants, la profondeur de pénétration est limitée par le matériau lui-même plus que par l'optimisation de l'optique confocale. Dans ce cas, l'utilisation du dispositif confocal aboutit à un profil d'intensité erroné, ne reflétant pas la topologie. Ainsi, pour être employée de manière optimale, l'imagerie confocale sur les matériaux absorbants doit être utilisée avec une résolution en z voisine de la rugosité de l'échantillon.

Lorsque le profil est réalisé dans des conditions non confocales, l'intensité dépend de la réponse locale du matériau (voir [9]).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

La résolution spatiale dépend donc de la taille du trou confocal mais l'intensité dépend aussi de ce paramètre comme le montre la figure 14, de façon usuelle une bonne qualité du montage expérimental est estimée lorsque 50 % de l'intensité maximale est obtenue lorsque le trou confocal est de l'ordre de 200 µm.

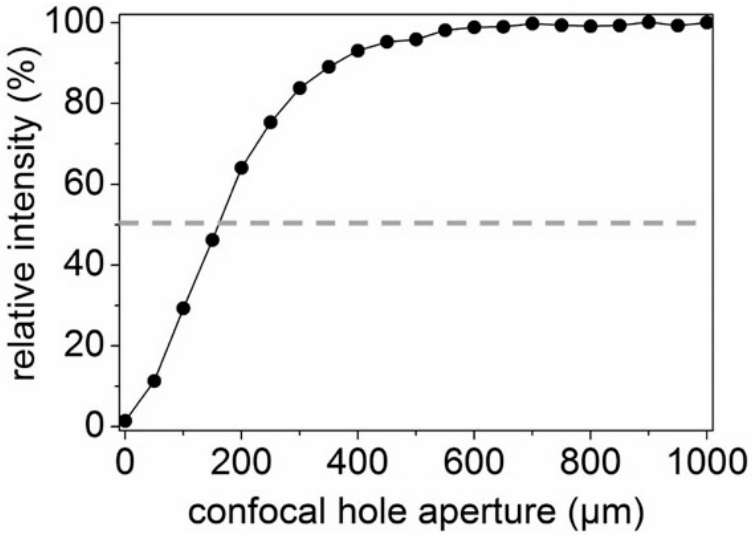


FIGURE 14 – Exemple de l'intensité relative de la réponse Raman en fonction de l'ouverture du trou confocal

3.3 Analyse de la lumière diffusée. Résolution spectrale

Comme tous les spectromètres optiques, le spectromètre Raman a pour rôle de séparer spatialement des lumières de longueurs d'ondes différentes. Mais il est particulier en ce sens car les bandes de diffusion Raman sont en général 6 à 7 ordres de grandeur moins intenses que la raie associée à la diffusion élastique (diffusion Rayleigh) de la longueur d'onde excitatrice par l'échantillon étudié. Un des premiers défis de cette spectroscopie est de rejeter la raie Rayleigh avant de faire l'acquisition des bandes de diffusion inélastiques associées à l'effet Raman. C'est d'autant plus difficile que certains modes de diffusion Raman sont très proches spectralement de la raie Rayleigh. Dans cette partie nous allons présenter les différents systèmes permettant de rejeter la diffusion élastique.

3.3.1 Réjection de la raie élastique

- *Spectromètre Raman à plusieurs étages*

Dans les spectromètres d'ancienne génération, on utilisait pour séparer la raie Rayleigh du signal Raman des dispositifs à plusieurs étages de dispersions avec des longueurs de parcours de la lumière très grandes comme représenté schématiquement dans la figure 15. Ces configurations ont plusieurs inconvénients car elles nécessitent des optiques de grande taille, qui sont à la fois coûteuses et sources d'aberrations optiques et les alignements optiques de ces systèmes sont difficiles. De plus les nombreux éléments

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

optiques associés à ces appareils ont pour conséquence de diminuer la luminosité associée et rendent la détection de signaux faibles difficiles ou les temps d'acquisitions longs.

Pour pallier cela sont apparus des filtres de réjection qui simplifient les réglages et permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur en terme de luminosité. Ces gains permettent d'envisager des mesures Raman en des temps extrêmement réduits de l'ordre de la milliseconde pour les matériaux les plus favorables alors que des heures pouvaient être nécessaires avec les systèmes très résolutifs multi-étages.

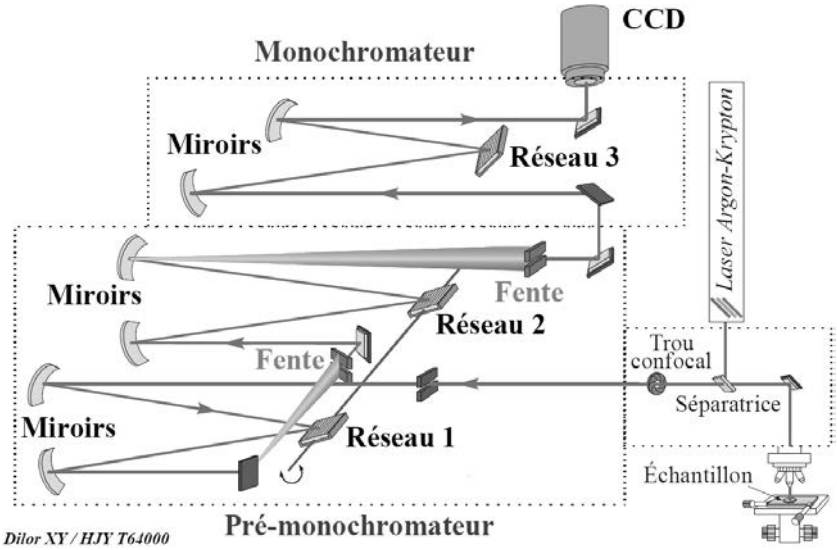


Figure 15 – Schéma de principe d'un spectromètre Raman avec prémonochromateur

- *Filtre de réjection, ou filtre Notch ou Edge*

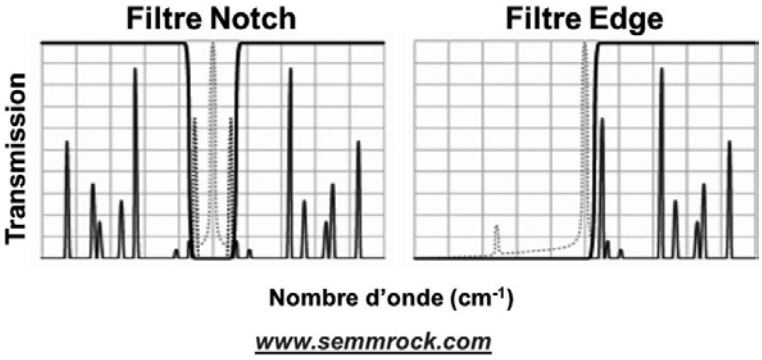


Figure 16 – Représentation de la transmission d'un filtre à entaille (Notch) et passe-haut (Edge), le spectre Raman, la diffusion Rayleigh ou le rayon laser atténué et la transmission du filtre

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Dans la figure 16, en trait plein est représentée la transmission de ces filtres, dans le cas d'un filtre Notch ('à fente') ce filtre transmet toutes les longueurs d'onde sauf autour de la longueur d'onde du laser qui est réfléchi par ce filtre. Quant à lui, le filtre Edge ('à seuil, passe-haut ou passe-bas') transmet les longueurs d'onde, selon le type de filtre, au-dessus ou dessous de la raie laser, à l'image d'un filtre de fréquences passe bande.

Les filtres Notch sont chers et leur durée de vie plus courte (car utilisant des composants organiques) que les filtres Edge (multicouches inorganiques), c'est pour cela que ces derniers sont plus souvent utilisés.

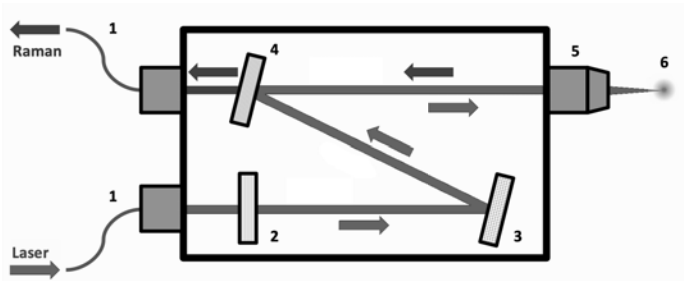


Figure 17 – Représentation d'une tête déportée (mobile) Raman connectée par fibres optiques à la source et au spectromètre, en vert le parcours du rayon du laser et en rouge le signal Raman : (1) les fibres de transmission du laser et de la diffusion Raman, (2) le filtre de transmission, (3) le miroir de renvoi, (4) le filtre de réjection et (5) l'objectif de focalisation

Dans la figure 17 (tirée de l'article dans *Actualité chimique*, mai 2017 [1]), voici la description d'une tête Raman, le laser arrive par fibre optique (1) sur cette tête, passe par un filtre (2) pour épurer le rayon laser et réfléchi par le miroir (3) sur le filtre Edge (4) et passe par l'objectif (5) pour analyser l'échantillon (6). La diffusion Raman et le laser réfléchi repassent ensuite par l'objectif, sur le filtre le laser est réfléchi et ne passe que la réponse Raman qui est ensuite transmise par la fibre optique et analysée dans le spectromètre.

Typiquement ces filtres ont des largeurs de réjection de l'ordre d'une centaine de cm^{-1}, c'est à dire que l'on ne peut pas analyser des spectres en dessous de 80 cm^{-1} pour les meilleurs, sauf si les bandes sont très fines et très intenses. Comme on l'a montré au début de ce chapitre, nombre d'informations en particulier sur les conformations ou la structure du matériau sont présentes à ces bas nombres d'onde, et c'est pour cela que depuis quelques années de nouveaux filtres Notch (« *Ultra Narrow-Band Notch Filter* », filtre Notch très étroit) ont été développés. La figure 18 donne un exemple de ces nouveaux filtres avec la représentation du puits de transmission et un exemple de spectre donné par le fournisseur.

Après la tête Raman (ou le microscope) et le passage par le filtre de réjection, la lumière est ensuite transmise vers le réseau de diffraction.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

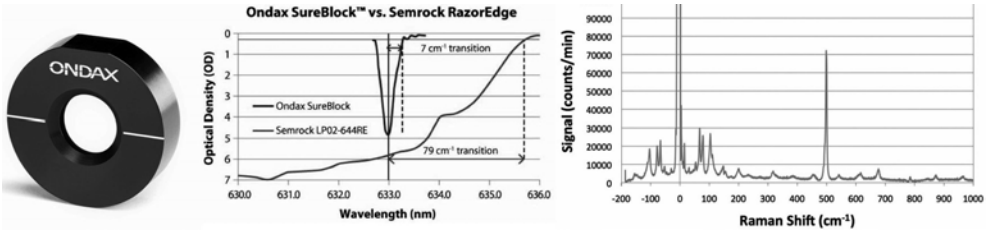


FIGURE 18 – Exemple de filtre Ultra Narrow-Band Notch Filter de la société Ondax avec ses caractéristiques optiques (puits de transmission de quelques cm^{-1}) et un exemple de spectre obtenu

3.3.2 Réseau de diffraction

Un réseau de diffraction permet de séparer (disperser géométriquement dans l'espace) les longueurs d'onde (couleurs) de la lumière polychromatique incidente, sa capacité dispersive devant être maximale pour avoir une meilleure résolution spectrale. Les réseaux de diffraction sont constitués d'une série de sillons étroitement espacés qui ont été gravés sur la surface. Les réseaux de diffraction peuvent être transmettants ou réfléchissants. Que la lumière soit transmise ou réfléchie sur un réseau, les rainures permettent de diffracter la lumière et de disperser ainsi ses composantes de longueurs d'onde. Le choix du réseau se fait selon des impératifs de *résolution* et de *temps d'acquisition*.

La théorie des réseaux de diffraction découle de la théorie de la diffraction de la lumière par un objet de taille voisine de la longueur d'onde du rayonnement.

L'équation fondamentale des réseaux relie l'angle de déviation de la lumière θ_m à la longueur d'onde du rayonnement considéré λ pour un angle d'incidence quelconque θ_i.

$$a(sin\theta_m - sin\theta_i) = m\lambda$$

avec a le pas du réseau qui désigne l'écart entre deux traits et m l'ordre de diffraction considéré.

On peut définir alors la dispersion angulaire qui correspond à la variation de l'angle de diffraction par rapport à la longueur d'onde du rayonnement.

$$D = \frac{d\theta}{d\lambda}$$

Appliquée à l'équation des réseaux la dispersion angulaire s'exprime :

$$D = \frac{m}{a\cos\theta}$$

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Elle nous permet d'exprimer le pouvoir de résolution théorique $R = \frac{\lambda}{(\Delta\lambda)_{min}}$ où $(\Delta\lambda)_{min}$ est la plus petite différence de longueur d'onde que l'on peut observer ou limite de résolution et λ la longueur d'onde moyenne.

Un critère simple pour définir la résolution limite est de la considérer égale à la moitié de la largeur angulaire d'une raie spectrale monochromatique, qui aura toujours une largeur due à l'élargissement instrumental (fonction d'appareil).

Cette largeur intrinsèque $\Delta\theta = \frac{2\lambda}{Na\cos\theta}$ est inversement proportionnelle à la dimension du réseau Na et dépend de l'angle de diffraction.

Elle permet d'exprimer $(\Delta\theta)_{min} = \frac{\lambda}{Na\cos\theta}$ et en appliquant cette expression à la dispersion on obtient :

$$(\Delta\theta)_{min} = \frac{(\Delta\lambda)_{min} * m}{a\cos\theta}$$

Donc R s'exprime simplement en fonction de l'ordre du réseau et du nombre de traits.

$$R = \frac{\lambda}{(\Delta\lambda)_{min}} = mN$$

Il est intéressant de noter que pour une longueur d'onde donnée la résolvance théorique maximale d'un réseau est finalement uniquement fonction de la taille du réseau et que la densité de traits n'intervient pas.

C'est en fait la nécessité d'avoir un intervalle spectral libre grand (pas de superposition des ordres de diffraction) qui impose une forte densité de traits.

Mais la résolvance maximale d'un réseau n'est qu'un des éléments déterminants de la résolvance d'un spectromètre. Les autres paramètres seront détaillés dans la partie résolution spectrale.

Types de réseaux

Les réseaux holographiques sont fabriqués à partir de surfaces photosensibles irradiées avec un champ de franges interférentielles de deux faisceaux laser dont la configuration des ondes reproduit une succession de traits régulièrement espacés. Ils produisent moins de lumière parasite que les réseaux gravés mécaniquement. Ils peuvent aller jusqu'à 3 600 traits par millimètre pour une plus grande puissance de résolution théorique. En raison de leur coupe transversale sinusoïdale, les réseaux holographiques ne peuvent pas facilement être *blasés*[1] et leur efficacité est habituellement considérablement moindre qu'un réseau gravé comparable. Il y a cependant des exceptions importantes à noter. Lorsque le rapport entre l'espace de trait et la longueur d'onde est proche de 1, un réseau holographique a pratiquement la même efficacité que sa version gravée.

1. Un réseau blasé est modifié géométriquement pour imposer que l'intensité de la lumière diffractée soit différente pour un ordre de diffraction donné de manière à maximiser le signal pour un ordre de diffraction particulier

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Pour un détecteur donné, par exemple de 1 024 pixels, un réseau de 1 800 traits/mm diffracte trois plus qu'un réseau de 600 traits/mm, la figure 19 représente un exemple de la résolution spectrale en fonction de la longueur d'onde dans le cas du spectromètre T64000 de Jobin-Yvon. Donc pour une taille de détecteur fixe, la résolution spectrale (nombre de cm^{-1} par pixels) sera trois fois plus élevée pour un réseau de 1 800 traits/mm. C'est ce que montre la figure 20 qui représente le spectre Raman du CCl_4 effectué à 514 nm avec deux réseaux de diffractions différents (600 et 1800 traits/mm).

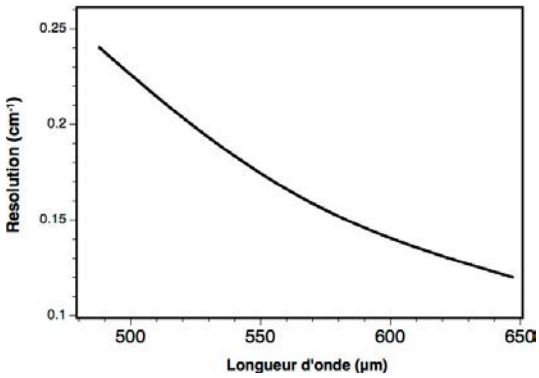


Figure 19 – Représentation de la résolution spectrale en fonction de la longueur d'onde du laser pour le cas d'un spectromètre T64000

Influence de la densité du réseau sur la dispersion

L'encart dans la figure 20 montre également l'influence de la dispersion sur la résolution spectrale, car la bande de vibration du CCl_4 apparaît structurée avec le réseau 1 800 traits/mm (le chlore possédant plusieurs isotopes en proportions comparables, leurs différentes contributions vibrationnelles sont résolues ; ce composé simple est classiquement utilisé comme référence pour contrôler le réglage des spectromètres). Comme noté précédemment ce n'est pas lié à la densité de traits mais à la dispersion par unité de pixel, la taille des pixels du détecteur étant constante.

Le tableau 3 propose un résumé des données précédentes avec, en fonction du réseau (colonne 1) et de la longueur d'onde du laser (I en nm), la fenêtre spectrale en cm^{-1} et la dispersion (cm^{-1} par pixel).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

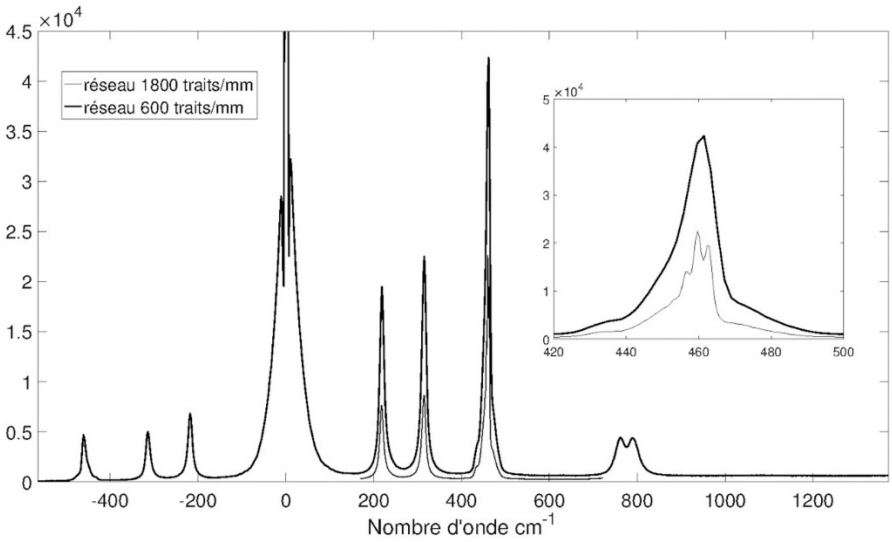


Figure 20 – Comparaison du spectre Raman de CCl_4 en fonction de la densité du réseau

Tableau 3 – Ce tableau propose de donner en fonction du réseau (colonne 1) et la longueur d'onde du laser (I en nm), la fenêtre spectrale en cm^{-1} et la dispersion (cm^{-1} par pixel)

Réseaux traits/mm	**l (nm)**	**Fenêtre spectrale (cm^{-1})**	**Dispersion (cm^{-1}/pixel)**
300	244	19458	18,1
300	532	3902	3,8
300	785	1769	1,7
600	244	9304	9,0
600	532	1903	1,9
600	785	853	0,8
1800	244	2959	2,9
1800	532	543	0,5
1800	785	192	0,2
3600	244	1328	1,3
3600	488	152	0,1
3600	532	62	0,1
3600	785	/	/

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

3.3.3 Résolution spectrale

L'une des caractéristiques les plus importantes d'un spectromètre est la résolution spectrale.

Elle donne la capacité de l'appareil à séparer des bandes spectrales proches. Si une source émet une longueur d'onde strictement monochromatique que l'on analyse avec un spectromètre « parfait », on doit détecter en sortie une ligne spectrale rigoureusement monochromatique à la même longueur d'onde.

Dans les faits, les spectromètres ne sont pas parfaits et donnent lieu à un élargissement instrumental. Cet élargissement instrumental est souvent appelé « fonction d'appareil ». On peut mesurer expérimentalement cette fonction d'appareil en enregistrant l'image d'une source considérée comme monochromatique (raie d'émission d'une lampe basse pression, ou raie d'un laser monomode) et en fixant les paramètres d'acquisition du spectromètre. La largeur expérimentale de la raie spectrale mesurée à la mi-hauteur (en général notée FWHM pour « *Full Width at Half Maximum* ») donnera la fonction d'appareil.

Lorsque la largeur de la raie excitatrice est significativement supérieure à la résolution spectrale, l'effet d'élargissement instrumental peut être ignoré. Inversement, lorsque la largeur de ligne du signal est significativement plus étroite que la résolution du spectromètre, le spectre observé sera limité uniquement par la résolution du spectromètre.

Pour la plupart des applications, il est prudent de supposer que l'on travaille dans un de ces cas limites, mais pour certaines applications telles que la spectroscopie Raman à haute résolution, cette convolution ne peut pas être ignorée.

Ainsi il y a une relation entre la fonction d'appareil (F), le spectre réel (R) et le spectre enregistré (S).

Le spectre mesuré sera un produit de convolution entre la fonction d'appareil et le spectre réel.

$$S(\lambda)=F(\lambda)*R(\lambda)$$

Dans les spectromètres dispersifs à réseaux, la forme de la fonction d'appareil F est fonction de plusieurs paramètres :

- la largeur de la fente d'entrée ou le diamètre du trou confocal ;
- la taille et le pas des réseaux de diffraction ;
- la taille des pixels du détecteur ;
- les aberrations optiques ;
- la qualité de l'alignement et des composants optiques (et leur stabilité en fonction de la température).

Chacune de ces composantes peut être modélisée par une fonction spécifique de telle sorte que la fonction d'appareil totale peut également s'exprimer comme un produit de convolution de l'ensemble des termes associés. Dans la pratique, il est difficile

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

de décorréler tous les facteurs mais nous allons décrire les effets principaux sur la résolution du spectre enregistré.

- *Influence de la largeur de la fente / trou confocal*

Pour comprendre comment la largeur de la fente d'entrée influence la résolution spectrale, il faut avoir à l'esprit que son rôle est de fixer précisément l'angle d'incidence sur le réseau de diffraction. Une fente d'entrée trop large aura pour conséquence de mal définir l'angle d'incidence de la lumière, et deux longueurs d'ondes voisines qui devraient être séparées par le réseau de diffraction ne vont plus être résolues convenablement. À l'inverse, on peut améliorer la résolution spectrale en diminuant la largeur de la fente d'entrée, cependant cette diminution a pour conséquence de réduire la quantité de lumière analysée et donc la luminosité. Noter que avec l'utilisation de fibres optiques, la fibre optique et/ou son optique de couplage jouent un rôle de fente/trou confocal.

Ce double effet est clairement visible sur la figure 21 qui représente l'évolution du spectre Raman de CCl_4 en fonction de la largeur de la fente d'entrée. On observe une structuration de la bande à 460 cm^{-1} quand on diminue la largeur de la fente de 200 microns à 125 microns car on augmente la résolution spectrale. Cependant si on réduit la taille de la fente à 50 microns on n'observe pas d'amélioration sensible de la résolution alors que l'intensité du spectre diminue d'un facteur 5. À partir d'une certaine réduction de la largeur de fente la résolution spectrale n'est plus limitée par la taille de la fente d'entrée mais par les effets de diffraction ou d'aberration du spectromètre. La plupart des spectromètres ne sont pas utilisés en limite de résolution et c'est la taille de la fente qui gouverne l'élargissement instrumental.

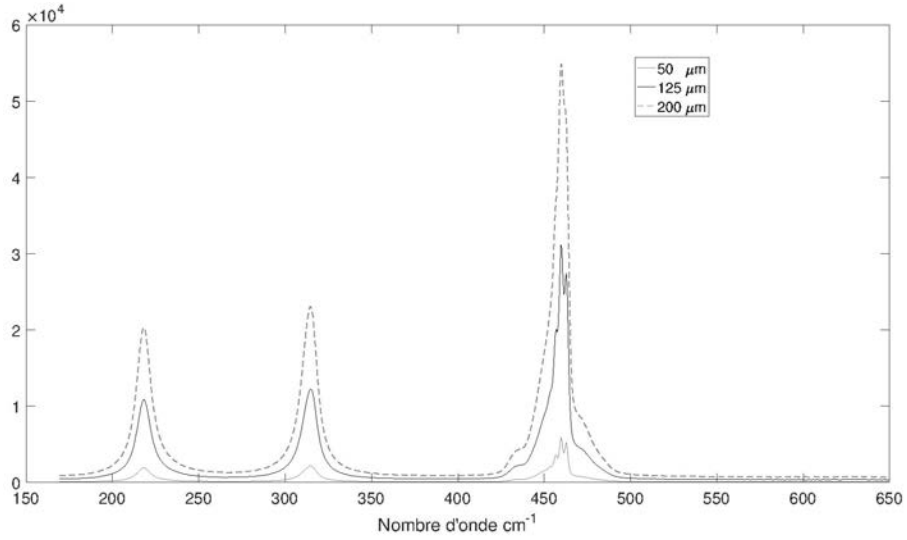


Figure 21 – Comparaison du spectre Raman de CCl_4 en fonction de la largeur de la fente d'entrée

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

- *Calcul de la résolution spectrale*

Lors du calcul de la résolution spectrale ($\delta\lambda$) d'un spectromètre, vous devez connaître quatre valeurs : la largeur de fente (W_s), la plage spectrale du spectromètre ($\delta\lambda$), la largeur de pixel (W_p) et le nombre de pixels dans le détecteur (n). Il est également important de se rappeler que la résolution spectrale est définie comme la largeur à mi-hauteur (FWHM). Une erreur très courante lors du calcul de la résolution spectrale est de négliger le fait que, pour déterminer le FWHM d'un pic, un minimum de trois pixels est nécessaire, donc la résolution spectrale (en supposant $W_s = W_p$) est égale à trois fois le pixel Résolution ($\Delta\lambda / n$). Cette relation peut être développée pour créer une valeur connue sous le nom de facteur de résolution (RF), qui est déterminé par la relation entre la largeur de fente et la largeur de pixel. Comme prévu, lorsque $W_s \approx W_p$, le facteur de résolution est 3. Lorsque $W_s \approx 2W_p$, le facteur de résolution descend à 2,5 et continue à baisser jusqu'à $W_s > 4W_p$ lorsque le facteur de résolution dépasse 1.5. (tableau 4)

Toutes ces informations peuvent être résumées par l'équation suivante :

$$\delta\lambda = \frac{RF * \Delta\lambda * W_s}{n * W_p}$$

Par exemple, si un spectromètre utilise une fente de 25 µm, un détecteur de 14 µm 2 048 pixels et une plage de longueur d'onde de 350 nm à 1 050 nm, la résolution calculée sera de 1,53 nm.

Tableau 4 – À titre d'exemple de dispersion spectrale et de résolution spectrale, ce tableau donne pour deux longueurs d'onde de laser différentes la plage spectrale et la résolution spectrale obtenues lorsque l'on centre le spectromètre sur la raie du silicium à 520,7 cm^{-1} et ceci sur un spectromètre HR Evolution de la société Horiba Jobin Yvon

532 nm	**300 tr/mm**	**1 800 tr/mm**
Plage	-1500 à 2177 cm^{-1} soit environ 3700 cm^{-1}	264 à 761 cm^{-1} soit environ 507 cm^{-1}
Résolution@Si	3,5 cm^{-1}	0,5 cm^{-1}
785 nm	**300 tr/mm**	**1 800 tr/mm**
Plage	-343 à 1278 cm^{-1} soit environ 1621 cm^{-1}	436 à 600 cm^{-1} soit environ 164 cm^{-1}
Résolution@Si	1,6 cm^{-1}	0,2 cm^{-1}

La résolution spectrale dépend donc de la configuration du spectromètre et de la longueur d'onde du laser.

3.3.4 Effet de la polarisation

La diffusion Raman s'accompagne de phénomènes de modification de la polarisation. En d'autres termes, les ondes lumineuses associées aux bandes de diffusion Raman

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

pourront présenter des états de polarisation différents de ceux de l'onde excitatrice. Ces changements de l'état de polarisation sont reliés aux propriétés de symétrie de la matière analysée ainsi qu'à son orientation par rapport au champ électrique incident et sont donc des paramètres importants de la diffusion Raman. Si en toute rigueur ce sont les ondes qui ont des états de polarisation, nous parlerons par la suite de l'état de polarisation des raies Raman.

La spectroscopie Raman polarisée fournit des informations sur la structure d'un matériau et la symétrie des modes de vibrations. Cette technique est efficace pour étudier l'orientation dans des systèmes ordonnés tels que des cristaux mais aussi dans des systèmes peu ordonnés comme les polymères.

Lorsqu'un matériau est exposé à une lumière linéairement polarisée, il peut interagir différemment par rapport à la direction de polarisation de la lumière. Ce sont ces différences d'orientation qui peuvent fournir des informations supplémentaires. Les mesures de polarisation sont également utilisées pour révéler les contraintes dans des matériaux tels que des polymères étirés, des structures de cristaux dopés, etc...

Lorsqu'on effectue des mesures de polarisation, il est important de suivre les conditions de polarisation afin que les résultats puissent être interprétés de façon cohérente. La notation de Porto (Sergio Pereira da Silva Porto, un des pionniers de la Spectroscopie Raman) a été développée comme moyen d'enregistrement de l'orientation de l'échantillon par rapport à la polarisation de la lumière incidente et diffusée. La notation se compose de quatre termes :

$$\mathrm{A(BC)D}$$

où A : direction de propagation du laser incident ; B : direction de polarisation du laser incident ; C : direction de polarisation du Raman diffusé ; D : direction de propagation du Raman diffusé.

Les termes en dehors des parenthèses définissent la direction de propagation du faisceau laser incident et la direction de diffusion Raman respectivement. Les termes à l'intérieur des parenthèses décrivent la direction de polarisation du faisceau laser incident et de la lumière diffusée (Fig. 22).

La sensibilité des matériaux à l'orientation de la lumière polarisée est très variable. Les matériaux isotropes tels que les liquides, les poudres et des polymères orientés de manière aléatoire ne sont pas sensibles à l'orientation de l'échantillon. Cependant l'analyse de la polarisation des modes donne des informations sur la nature de la vibration observée et permet parfois de préciser la structure des matériaux, notamment pour les verres qui ne possèdent pas une structure ordonnée à longue distance mais sont composés d'unités structurales élémentaires bien définies.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

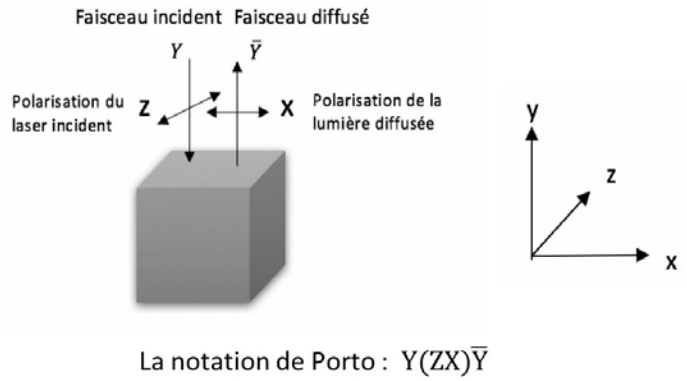


Figure 22 – Orientation de l'échantillon par rapport à la polarisation de la lumière incidente et diffusée et la notation de Porto correspondante à cette configuration

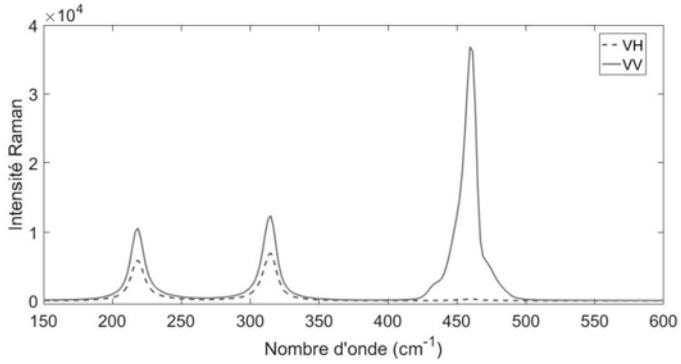


Figure 23 – Analyse en polarisation du CCl_4

En revanche, les échantillons anisotropes tels que les cristaux, les films tendus ou les fibres sont généralement très sensibles à l'orientation de l'échantillon. Les matériaux orientés ou anisotropes ont un (ou plusieurs) axe(s) de symétrie et optique(s). L'alignement de cet axe par rapport à la polarisation du laser incident peut entraîner des spectres Raman assez différents. L'utilisation d'un fort grossissement conduisant à analyser un seul grain donne un spectre de monocristal, donc polarisé suivant sa symétrie et son orientation. Le volume sondé doit compter un nombre important de grains pour donner le spectre moyen, représentatif.

Pour déterminer la symétrie d'un mode de vibration on mesure expérimentalement le rapport de dépolarisation ρ qui correspond pour une bande de vibration donnée au rapport entre l'intensité polarisée horizontalement et l'intensité polarisée verticalement.

$\rho = I_{VH}/I_{VV}$ la notation utilisée est un peu différente de la notation de Porto. Les lettres V et H renseignent sur la polarisation de l'onde incidente pour la première et diffusée pour la deuxième.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Pour les modes Raman, ϱ est compris entre 0 et 3/4. Un mode totalement symétrique comme le mode d'élongation A_1 de CCl_4 (liquide) à 458 cm^{-1} est totalement polarisé (Fig. 23). Pour faire des mesures précises des rapports de dépolarisation il faut faire en sorte que la lumière Raman analysée par des dispositifs polarisants soit diffractée par le réseau avec le même état de polarisation, quelle que soit la polarisation analysée (les miroirs, métalliques, ont des rendements très différents selon la position du vecteur électrique de l'onde qu'ils reflètent !). En pratique, on utilise une lame demi-onde après le polariseur pour redresser la polarisation.

3.4 Détecteurs utilisés en spectroscopie Raman

La qualité de la détection a également contribué à l'essor de la spectroscopie Raman. Autrefois point à point, l'acquisition d'un spectre Raman nécessitait de nombreuses heures pour être exploitable. Le développement des capteurs à transfert de charge, notamment CCD (*Charge Coupled Devices*) permet de mesurer une zone spectrale étendue en des temps raisonnables, et permet d'explorer des matériaux avec une faible section efficace de diffusion. Mais tous les matériaux absorbent l'IR ou l'UV et la spectroscopie Raman dans les longueurs d'onde du visible est la plus efficace. La figure 24 montre qu'il existe essentiellement deux types de détecteurs qui peuvent être utilisés, les détecteurs à base de silicium efficaces jusqu'à 1,1 µm et ceux au germanium au-delà, mais moins sensibles.

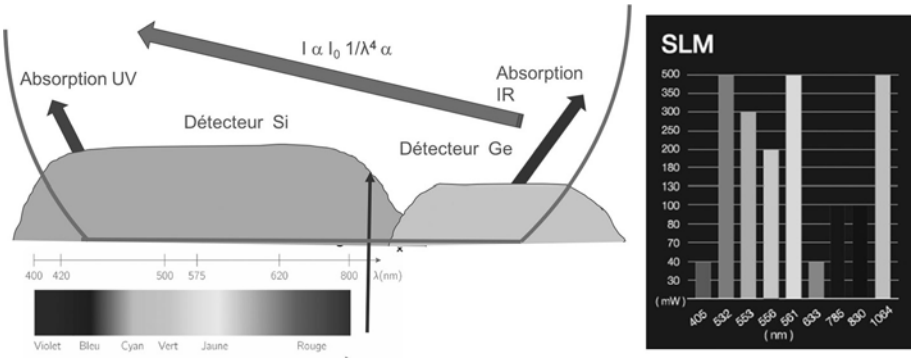


Figure 24 – Représentation simplifiée de l'absorption dans la gamme des longueurs d'onde visibles et quelques exemples de longueurs d'onde de lasers Raman commercialisés

Ce terme générique de capteur CCD englobe des solutions technologiques assez différentes.

De manière tout à fait générale, ces capteurs sont des composants électroniques à base de matériaux semi-conducteurs, silicium ou InGaAs. Ils contiennent de nombreux « mini-capteurs » de l'ordre de 10 à 20 μm^2 juxtaposés de taille identique, appelés pixels. Chaque pixel émet un signal électrique proportionnel au nombre de photons détectés.

Les capteurs CCD utilisés dans les spectromètres Raman possèdent un nombre de pixels assez modeste en regard des capteurs utilisés communément dans les appareils

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

photos actuels, qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de millions. Ils ont en général une dimension de 1024x256 pixels ou éventuellement de 2048x512 pixels.

Leur spécificité réside dans le faible « bruit noir », ou bruit thermique qui est généré par des phénomènes intrinsèques aux dispositifs à semi-conducteur qui « polluent » le signal. C'est un problème surtout à température ambiante. Les détecteurs CCD utilisés sont refroidis par effet Peltier autour de -60°C ou grâce à de l'azote liquide pour atteindre une température de l'ordre de -120°C.

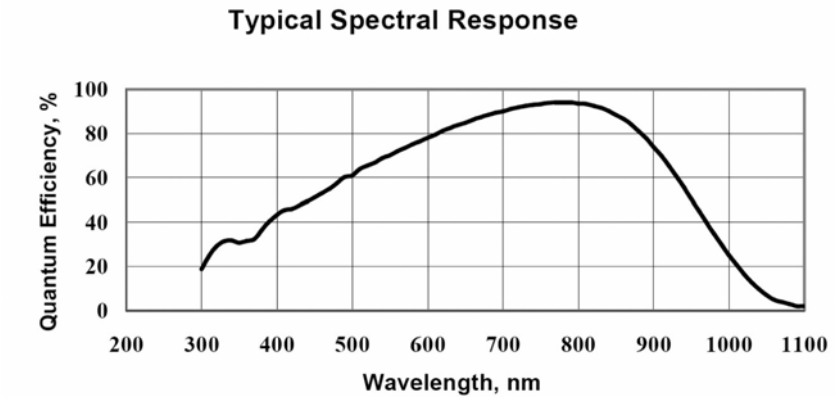


Figure 25 – Efficacité quantique d'un capteur CCD « *front-illuminated* » (documentation technique Horiba Scientific)

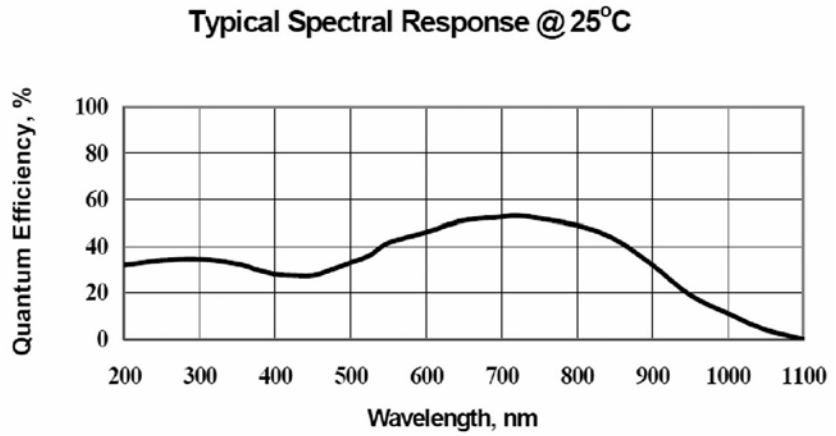


Figure 26 – Efficacité quantique d'un capteur CCD « *back-illuminated* » (documentation technique Horiba Scientific)

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Une autre caractéristique de ces capteurs est l'efficacité quantique. Elle représente le taux de conversion des photons en électrons. Les capteurs en silicium ont un pic d'efficacité autour de 800 nm et vont pouvoir détecter des photons d'énergie supérieure au gap énergétique du silicium (longueur d'onde inférieure à 1100 nm), mais comme le montre la figure 25, l'efficacité quantique varie fortement en fonction de la longueur d'onde, de l'autre côté du spectre, dans la région des UV, l'efficacité diminue à cause des matériaux composant les électrodes du capteur qui absorbent dans cette région.

Pour s'affranchir de cette difficulté on utilise des capteurs illuminés par l'arrière (« *back-illuminated* » – Fig. 26), ils ont besoin d'être amincis pour un maximum d'efficacité mais permettent des acquisitions dans l'UV.

3.4.1 Limitation des capteurs CCD

En raison du temps nécessaire à la lecture des CCD ils ne peuvent pas être utilisés pour faire des acquisitions résolues en temps. Il faut alors se tourner vers des dispositifs de type ICCD (*Intensified CCD*) qui permettent *via* une commutation électrique une synchronisation jusqu'à la nanoseconde. Couplés à des lasers nanosecondes ces dispositifs sont utilisés par exemple pour faire des mesures Raman à très haute température pour s'affranchir du rayonnement du corps noir (l'autre alternative est d'utiliser un laser violet ou UV pour que le spectre Raman soit loin de l'émission).

La plupart des spectromètres Raman utilisent uniquement une partie limitée de la surface du capteur, certains dispositifs mettent à profit la géométrie 2D du dispositif pour réaliser de l'imagerie ou diminuer fortement le temps d'acquisition en utilisant l'ensemble de la surface du détecteur. Une moyenne locale peut être faite ('binning').

3.4.2 Conclusion

Nous avons vu dans cette partie que tous les différents éléments d'un spectromètre Raman déterminent la qualité de la mesure. Tous ces facteurs ne sont pas forcément réglables facilement et souvent c'est l'échantillon lui-même et/ou la problématique (analytique, physique du solide, transitions de phase, contrôle du matériau, mesures avec dispositif mobile...) qui imposent la configuration de travail.

4 Quelques exemples

4.1 Application de la confocalité

Dans cet exemple (idée de Julien Martin [7]), nous allons considérer un emballage alimentaire, ici un emballage de jambon. Dans cette emballage deux produits sont présents : du polyéthylène alimentaire (spectre supérieur dans la figure 27) et un second produit donnant sur l'extérieur de l'emballage, du PVC utilisé dans ce cas comme barrière à l'oxygène (spectre inférieur dans la figure 27).

En utilisant un trou confocal de 50 µm et un pas de 2 µm, on peut analyser en volume cette structure en suivant l'intensité de deux raies Raman de ces deux produits (Fig. 28) et montrer ainsi la répartition de ceux-ci dans le volume de l'échantillon avec une couche de PE de l'ordre de 45 µm et du PVC de 130 µm. Cette caractérisation a été faite sans détérioration de l'emballage et ceci en quelques minutes.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

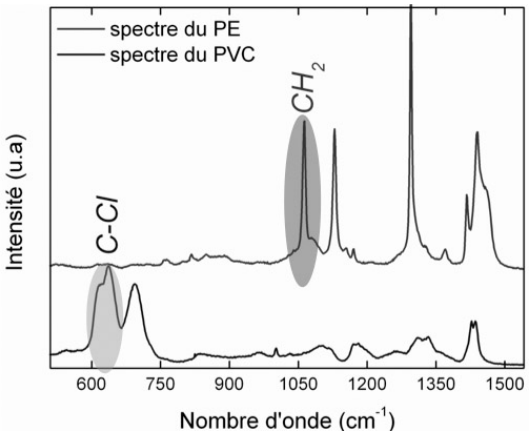


FIGURE 27 – Spectres de deux produits PE (haut) et PVC (bas) constituant l'emballage alimentaire

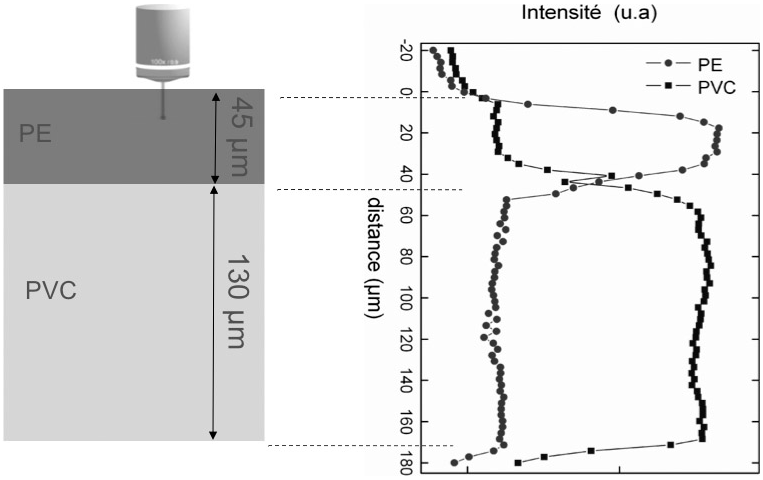


FIGURE 28 – Suivi en volume de la structure en couche de cet emballage alimentaire, avec un pas de 2 µm, trou confocal de 50 µm

N. B. : Mais attention, pour connaître la profondeur exacte il faut tenir compte de l'indice de réfraction et multiplier la distance de la table de déplacement par l'indice de réfraction du matériau traversé.

4.2 Identification de phases

Dans cet exemple tiré de la thèse de Julien Martin [7], nous voulions mesurer l'évolution des phases cristallines et amorphes d'un polypropylène isotactique et semi-cristallin avec la température. Pour cela nous avons placé un four sous le spectromètre Raman et analysé les spectres obtenus lors de la descente en température.

Dans la figure 29, on montre le spectre obtenu à 200°C au-dessus de la température de fusion de ce matériau, et donc dans une phase purement amorphe qui présente des pics

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Raman larges que nous pouvons ajuster avec une Gaussienne (voir explication dans la référence [9, 6]), lors de la descente en température de nouvelles raies apparaissent, plus fines (Lorentziennes), caractéristiques de la phase cristalline de ce polypropylène.

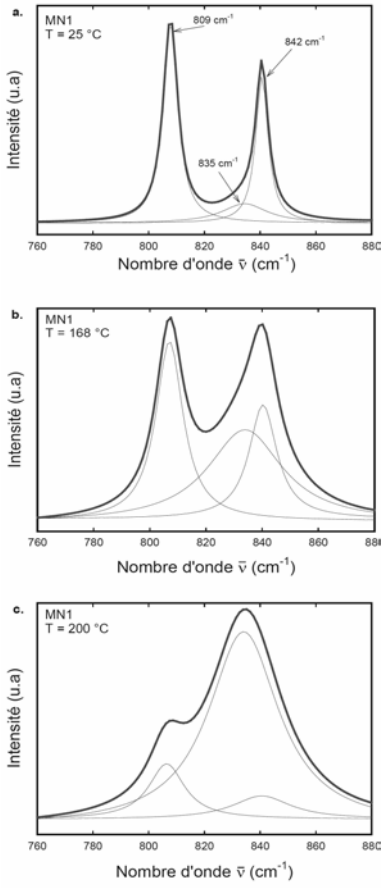


FIGURE 29 – Partie du spectre Raman d'un polypropylène isotactique en fonction de la température montrant à 200°C le spectre de la phase amorphe et à plus basses températures l'état semi-cristallin [9]

À partir de ces résultats, nous pouvons suivre en température l'intensité de ces des raies, ici pour la phase cristalline les raies à 809 et 842 cm^{-1}, qui diminuent à l'approche de la température de fusion, tandis que la raie caractéristique de la phase amorphe présente une augmentation à l'approche de la température de fusion et un palier ensuite (figure 30).

4.3 Analyse en Raman polarisé du niobate de lithium ($LiNbO_3$)

Le niobate de lithium se présente comme exemple d'un matériau anisotrope ayant une symétrie cristallographique connue. Il appartient à la classe cristalline trigonale

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

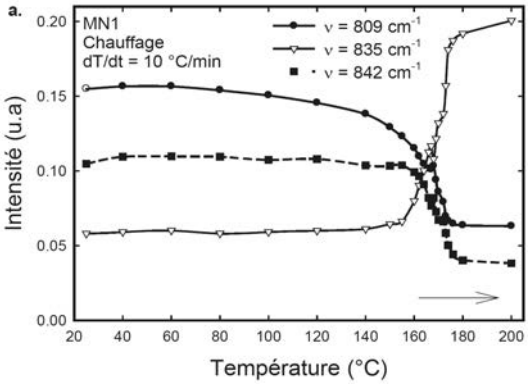


FIGURE 30 – Évolution en température des trois pics caractéristiques de la phase cristalline (809 et 842 cm^{-1}) et de la phase amorphe (835 cm^{-1}) [6]

(sa description peut être hexagonale ou rhomboédrique) et il possède trois symétries de rotation et trois symétries miroirs. En général, un système de coordonnées cartésiennes est utilisé pour décrire le cristal $LiNbO_3$ avec l'axe z parallèle à l'axe optique c (Fig. 31).

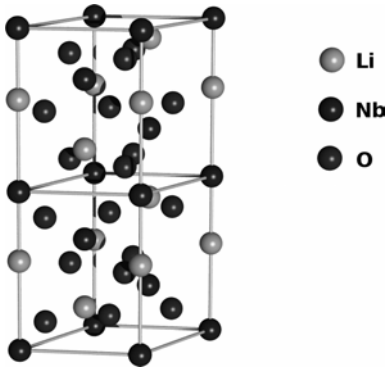


FIGURE 31 – La structure du niobate de lithium

Ici nous allons considérer les spectres Raman polarisés du niobate de lithium avec une coupe selon Y. Prenons deux configurations en rétrodiffusion (les directions de la lumière incidente et diffusée sont opposées). La direction de propagation sera le long de l'axe Y, et la direction du faisceau diffusé sera l'opposé. En comparant les spectres de deux configurations différentes, par exemple les configurations et selon la notation de Porto, il est facile de constater que les spectres sont complètement différents pour ces configurations (Fig. 32 a-b). Nous obtenons les raies Raman différentes selon les règles de sélection (pour la configuration nous obtenons uniquement les modes A_1[TO] et pour la configuration nous constatons les modes E[TO]).

Les différentes polarisations produisent donc un ensemble riche de caractéristiques spectrales et toutes les bandes sont sensibles à la polarisation. L'orientation du ma-

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

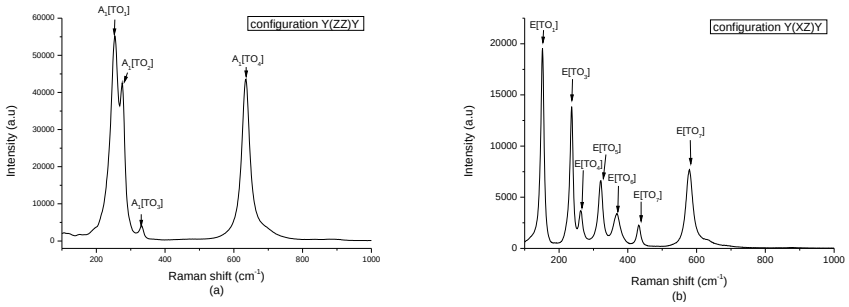


FIGURE 32 – Spectres Raman du Niobate de Lithium pour les configurations (a) et (b)

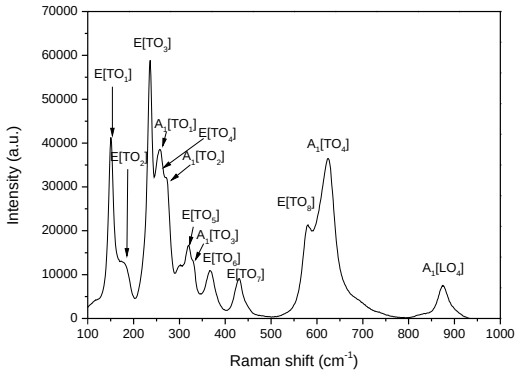


FIGURE 33 – Spectres Raman non polarisé du Niobate de Lithium

tériau par rapport à la polarisation est donc très importante et permet d'obtenir des informations différentes selon l'anisotropie du matériau étudié [4,6].

Si nous effectuons un spectre Raman sans polariser le laser incident ni la diffusion Raman nous obtiendrons un spectre (Fig. 33) qui représente la superposition des raies Raman attendues dans tous les configurations possibles pour cette coupe (en l'occurrence c'est la coupe Y).

5 Spectroscopies de vibration aux bas et très hauts nombres d'onde, pourquoi et comment ?

La majeure partie des spectroscopistes, en particulier en chimie analytique, n'utilise qu'une partie du domaine de vibration, la région 200/400-3 200 cm^{-1}, les instruments Raman et infrarouge devenant plus onéreux en dessous de 150 et 400 cm^{-1}, respectivement, et l'attention aux modes de l'eau et des espèces protonées est devenue rare.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Nous explicitons ici les différentes informations pouvant être extraites aux bas et haut nombres d'onde au travers d'exemples variés.

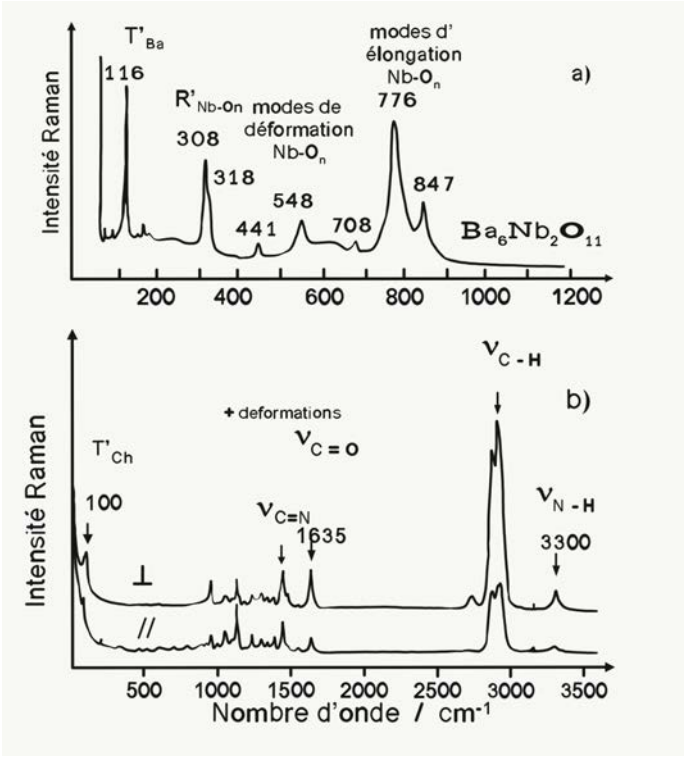


FIGURE 34 – Exemples de spectre Raman avec les différents modes de vibration selon une description moléculaire : (a) composé minéral (céramique $Ba_6Nb_2O_{11}$) ; (b) fibre polyamide PA66

5.1 Quelles informations spécifiques apportent les bas et hauts nombres d'onde ?

Comme son nom l'indique, la spectroscopie de vibration rend compte de comment vibrent les atomes et groupements d'atomes (unité vibrationnelle), plus précisément de comment varient la distribution électronique des liaisons chimiques entre atomes (diffusion Raman), les dipôles instantanés créés par la non-superposition des barycentres des charges des atomes (absorption infrarouge) ou les positions des noyaux atomiques (diffusion incohérente neutronique). Plus simplement les spectroscopies de vibration sondent aux échelles des liaisons chimiques comment se fait la mécanique et le transfert de charge, c'est-à-dire la conductivité [9,13].

Les spectres de vibrations sont représentés soit dans l'espace des fréquences (f en THz), soit plus souvent dans celui des nombres d'onde (cm^{-1}). En chimie analytique l'attention est focalisée sur les modes de vibrations les plus simples (modes d'élongation) très sensibles à l'atome terminal et à la distance interatomique et donc utiles pour

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

l'identification des « fonctions » chimiques (dans une élongation Métal-Oxygène par exemple, seul l'atome d'oxygène bouge et donc les modes M-O ne dépendent que de la longueur / force de liaison). Cela marche parfaitement pour tous les composés à liaisons très covalentes pour lesquels la description en unité vibrationnelle est sans ambigüité. En diffusion Raman l'intensité est donc directement une mesure du caractère covalent des liaisons, en infrarouge du caractère dipolaire de la liaison et en diffusion inélastique de neutrons de l'amplitude des vibrations. Les trois techniques donnent donc des informations différentes mais complémentaires. La polarisabilité étant un tenseur de rang 2, le dipôle un vecteur, une variation de l'orientation de l'objet étudié par rapport au vecteur électrique de la lumière conduit à la possibilité d'obtenir des informations sur les symétries intrinsèques/structurales de l'objet étudié.

La représentation la plus simple d'un atome vibrant est celui d'une masse attachée à un ressort : la fréquence de vibration dépend de la racine carrée du rapport constante de force (raideur du ressort) sur la masse (réduite) : l'abscisse d'un spectre de vibration classe donc les modes de vibrations en fonction de la masse des atomes et de la force du ressort : plus l'atome sera lourd, plus petit sera le nombre d'onde. On observe donc les modes des vibrations de liaisons X-H (l'hydrogène est l'atome le plus léger) aux hauts nombres d'onde (> 2500 cm^{-1}) et en dessous de 200 cm^{-1} les modes d'atomes lourds, liaisons X–Hg, X–Pb, etc.[13,14], ou de groupements d'atomes (chaîne, feuillet, etc.) (Fig. 34). À cet effet de masse il faut combiner la raideur du ressort, c'est-à-dire la force de la liaison, l'abscisse étant une échelle en énergie (l'axe Y d'un spectre est homogène ou quasi homogène à une conductivité électrique) : aux plus bas nombres d'onde on aura les vibrations peu énergétiques [4]. Au contraire les modes de vibration d'élongation (on tire directement sur la liaison la plus forte) seront aux plus hauts nombres d'onde, entre on aura les modes de déformation (faire varier l'angle entre deux liaisons est beaucoup plus facile) puis à plus faible énergie les modes de libration (oscillations de rotation d'unités vibrationnelles comme CH_3, NH_4, SiO_4, PO_4, CO_3, etc.) et encore à plus bas nombre d'onde, les modes de translation des unités vibrationnelles les unes par rapport aux autres (appelés modes de réseau) et des atomes lourds « isolés » dans certaines structures peu denses. En effet il faut bien avoir en tête que dans une description « moléculaire », en termes d'unités vibrationnelles, un atome ne peut pas appartenir à 2 unités et que dans de nombreux cas « il reste » des atomes « isolés », les plus ioniques. Plus le composé est covalent et constitué d'atomes de masses différentes, plus la description « moléculaire » est « vraie » et les types de mode se séparent bien (Fig. 34).

Le domaine des bas nombre d'onde avec les modes de groupements d'atome (sous-réseau ou réseau) est particulièrement informatif sur l'organisation structurale, son anisotropie, ses particularités : la symétrie vue à longue distance, par exemple en diffraction correspond en général à celle s'imposant aux modes de bas nombres d'onde ; par contre le groupe du site est souvent le seul « vu » par les unités vibrationnelles, ce qui fait que spectroscopies de vibrations et diffraction « voient » la matière avec des points de vue différents [9]. Pour les composés centro-symétriques, l'exclusion Raman/IR impose de considérer les deux techniques.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

5.2 Vibrateurs X-H. La dilution isotopique

Les modes de vibration relatifs à l'espèce hydrogène présentent un caractère très particulier du fait de la très faible masse de cet élément : les vibrations d'élongation d'un vibrateur X-H isolé, c'est-à-dire libre de liaison hydrogène s'observent au-dessus de 3 500 cm^{-1}, jusqu'à plus de 3 600 cm^{-1} et leur largeur peut être très fine, moins d'une dizaine de cm^{-1} à température ambiante. La faible masse a un second effet, elle facilite le couplage avec tous les autres modes de vibration ce qui va conduire à un élargissement et à un profil complexe du spectre [13,14]. La bande sera d'autant plus large et complexe (présence de sous-maxima) que le couplage sera fort. Ce couplage est à la fois mécanique et électrique (voire quantique à basse température). Comme le montre la figure 35a, une corrélation directe est établie entre le nombre d'onde du mode X-H et la distance entre le donneur de proton X et un accepteur Y voisin [13,14] : l'interaction entre H et Y est appelée liaison Hydrogène ($d_{X\text{-}H\ldots Y}$) est d'autant plus forte que la distance d diminue, typiquement de 0.295 nm ou plus (pas de liaison H) à 0.246 nm (liaison H forte et symétrique). En conséquence, le centre de gravité de la bande du mode de vibration X-H se déplace vers les faibles valeurs pour atteindre 1 000 cm^{-1} et simultanément la bande s'élargit de plusieurs centaines de cm^{-1} et acquiert une forme complexe (bandes ABC).

La substitution des atomes d'hydrogène par du deutérium (ou du tritium) déplace les différents modes vers les bas nombres d'onde d'un rapport égal à racine carré de 2 (masse D = masse Hx2, T = Hx3) pour les modes de vibration « purs » et inférieur pour les modes de rotation dépendant des rapports des moments cinétiques et pour les modes mixtes. Si environ 90 à 95 % des atomes d'hydrogène ont été remplacés par des deutériums, le contraste de masse (100 % !) conduit à un découplage mécanique et la largeur des modes de vibration en particulier d'élongation se réduisent fortement : elle ne dépend plus que du désordre structural et dynamique. Ce dernier dépend de la température et son étude permet de connaître la profondeur du puits de potentiel concerné : le vibrateur X-H sonde son environnement avec une grande précision. L'observation à basse température de plusieurs bandes fines à la place d'une bande large (Fig. 35b et c) indique l'existence de plusieurs configurations en mouvement à plus haute température : la spectroscopie IR ou Raman devient alors plus efficace [11,12] que la diffraction des Rayons X ou que la RMN du solide pour étudier une structure locale ! [15-18] Ainsi les bandes larges mesurées pour une fibre de polyamide (PA66, Fig. 35c) contenant des traces d'eau (<2 %) s'affine fortement et il est possible de différencier la composante fine due aux macromolécules « ordonnées » de la composante large provenant des macromolécules amorphes [8] et ainsi d'étudier le comportement différencié des régions cristalline et amorphe d'un polymère. De même, dans le cas du composé lamellaire méta-Autunite de composition MUO_2PO_4, $3H_2O$ constitué de feuillets phosphate d'uranyle séparés par une couche à deux niveaux de carrés d'eau dont l'une des molécules est remplacée par un ion, H_3O^+ (HUP) ou K^+ (KUP), le spectre O-H consiste en une bande large à 300 K (la couche d'eau est dans un état quasi-liquide du fait de la libre rotation des molécules/ions et des sauts de proton, Fig. 35c) qui s'affine et se structure à froid du fait du blocage par étape des mouvements de rotation des espèces protonées [15].

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

La très grande sensibilité des modes de vibration X-H engagés dans une liaison hydrogène même faible en font de remarquables sondes pour les études en température mais aussi sous pression [15,18].

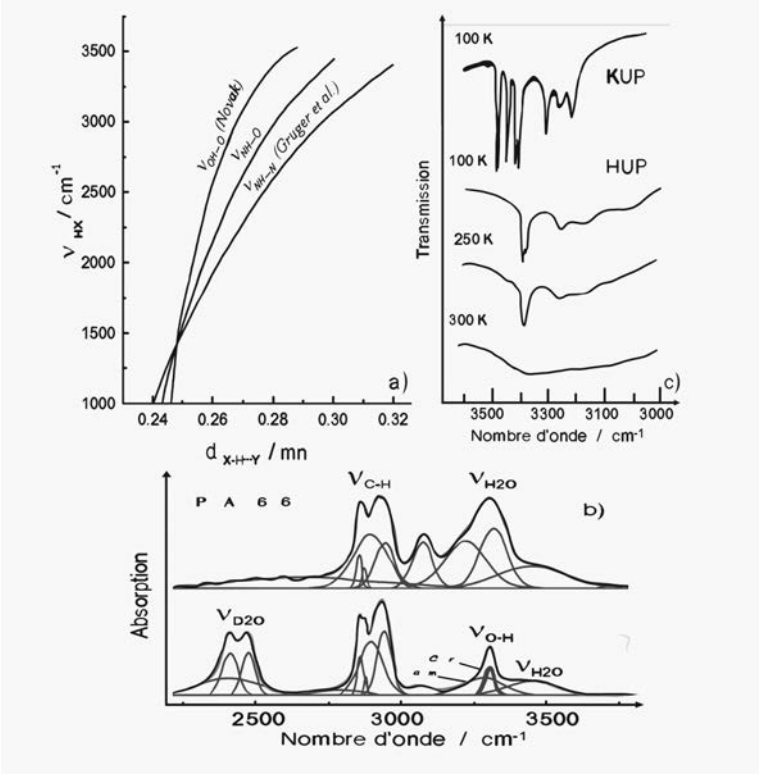


Figure 35 – (a) Corrélations entre le centre de gravité du mode $_{O\text{-}H}$ infrarouge et la distance donneur-accepteur $d_{X\text{-}H\ldots Y}$ des données cristallographique d'après Novak [13,14]. (b) Comparaison des spectres infrarouge à 300 K d'une fibre de PA66 contenant des traces d'eau et après substitution d'environ 80 % des atomes d'hydrogène par des deutériums. (c) Spectres de dilution isotopiques des composés KUO_2PO_4, $3H_2O$ et $H_3OUO_2PO_4$, 3 H_2O à différentes températures [15]

5.3 Comment mesurer les bas nombres d'onde

Nous avons discuté cet aspect dans la partie précédente. Plusieurs types d'instruments permettent d'analyser les bas nombres d'onde :

- Les spectromètres Raman à double ou triple monochromateur permettent de mesurer à partir de ∼10 ou de ∼4 cm^{-1}, respectivement, avec des résolutions de 1 à 0,5 cm^{-1} et parfois mieux. L'architecture à plusieurs étages de ces instruments limite fortement leur sensibilité.
- Les spectres Raman à un étage (multicanal) combinant une série de filtres Notch (seule la raie laser est absorbée) ou Edge (généralement seule la région

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Stokes est mesurée) permettent de mesurer à partir de $\sim 8 - 10$ cm^{-1}. Leur sensibilité est remarquable mais leur résolution rarement inférieure à 1 cm^{-1}.

- Certains interféromètres pour l'étude des diffusions Rayleigh et Brillouin ont une fenêtre de mesure qui peut atteindre 20 cm^{-1}. Leur sensibilité est faible mais la résolution très élevée (meilleure que 0,1 cm^{-1}).
- Les interféromètres infrarouge « haut de gamme » dont les séparatrices et le détecteur permettent d'accéder à la région 200-30 cm^{-1} (c'est à dire au domaine THz), leur sensibilité étant réduite dans certains domaines de cet intervalle, la détection de bandes larges est difficile. [17]
- Les spectromètres de neutrons à temps de vol (résolution médiocre, >10 cm^{-1}, et se détériorant quand les nombres d'onde augmentent) et trois axes (fenêtre de mesure limitée à 0-120 ou 150 cm^{-1} mais bonne résolution, quelques cm^{-1}). Il faut garder à l'esprit que pratiquement seuls les composés hydrogénés (facteur incohérent de H : 80 barn) et dans une moindre mesure certains composés à base d'éléments ayant un facteur incohérent de l'ordre du barn ou de quelques barn peuvent être étudiés par diffusion incohérente de neutrons. Le grand intérêt des instruments neutroniques en particulier des diffractomètres trois axes est de pouvoir mesurer à la fois la diffraction et la diffusion vibrationnelle. [13]
- Les dispositifs de spectroscopie THz, encore peu développés pour cet usage.

Mesurer le désordre dynamique et le différencier du désordre statique

L'étude en fonction de la température permet non seulement de mettre en évidence les transitions structurales et leurs changements de symétrie mais aussi de quantifier la dynamique des atomes (fig. 36) : lorsque kT devient supérieur à la barrière de potentiel, les atomes diffusent, translationnellement ou rotationnellement (passage du vibrationnel au diffusif [ailes de Rayleigh]) ce qui conduit à un très fort élargissement du spectre. Ces informations sont très utiles pour la compréhension de nombreuses propriétés [17].

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

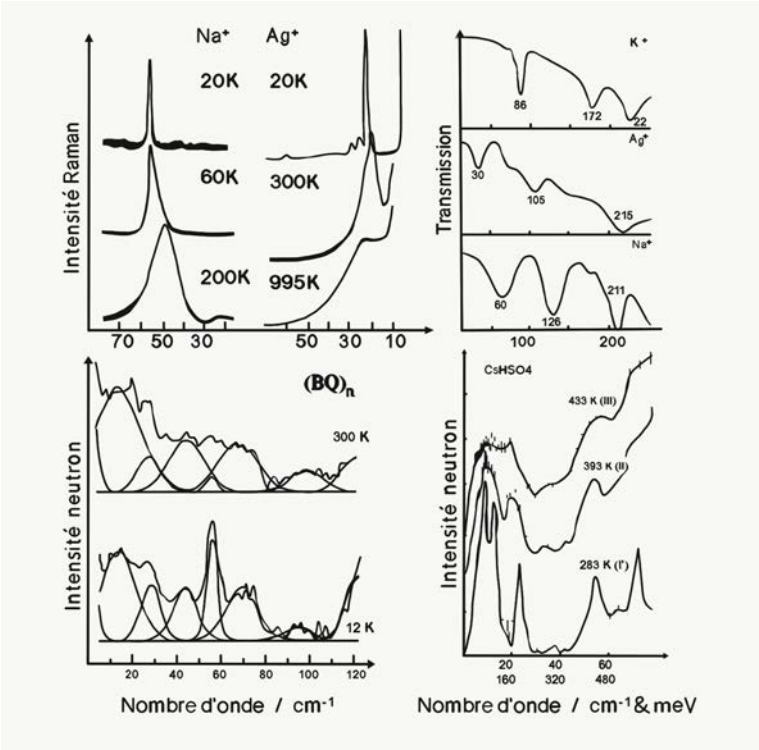


FIGURE 36 – Exemples de spectres en bas nombre d'onde obtenus respectivement par diffusion Raman (triple monochromateur, monocristaux d'alumine beta stœchiométrique de sodium (Na^+) et d'argent (Ag^+)), transmission infrarouge (interféromètre, condenseur de faisceau, monocristal de faible épaisseur (80 µm)) d'alumine béta K^+ (haut), Ag^+ (centre) et Na^+ (bas) et par diffusion neutronique (5 g de pernigraline $[BQ]_n$, la variété totalement oxydée de polyaniline et pour un cristal de $CsHSO_4$, superconducteur protonique) ; le pic étroit du spectre (BQn) est une contribution du porte-échantillon

5.4 Quelques exemples

5.4.1 Composés lamellaires

Le composé lamellaire MUO_2PO_4 $3H_2O$ méta-autunite, naturel et synthétique n'est pas seulement important dans la chimie de l'extraction de l'uranium, c'est aussi le premier superconducteur protonique identifié dès 1930 [13,15]. À température ambiante, le spectre infrarouge ν_{OH} est très large et donne peu d'information. Après dilution isotopique (Fig. 38c), la largeur est réduite ; la condensation des modes à 250 K indique la disparition de la diffusion et des rotations libres. À 100 K les molécules d'eau et l'ion oxonium sont fixes et des éclatements peuvent être observés du fait de l'affinement des raies. Les positions des différents pics permettent de calculer les longueurs des liaisons hydrogène. La structure de l'homologue KUP est plus distordue et les liaisons hydrogène plus faibles que dans l'homologue à H_3O^+, d'où le décalage vers les hauts nombres d'onde.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

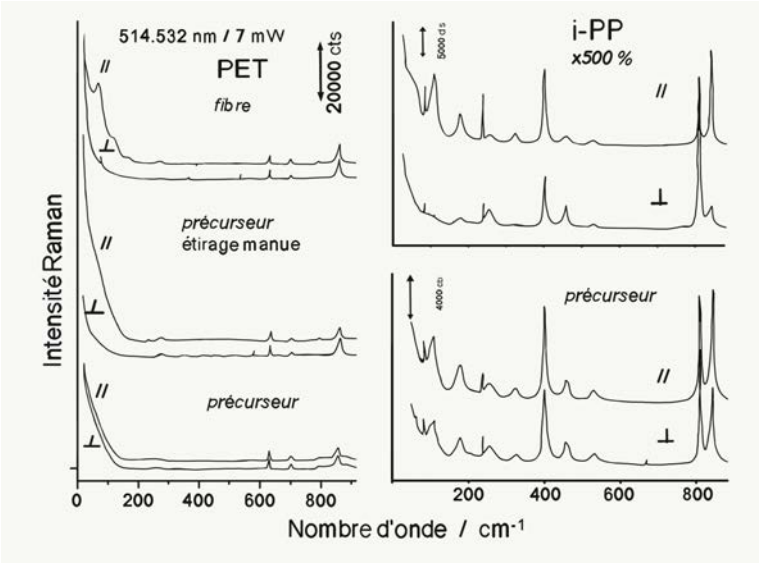


FIGURE 37 – Comparaison des signatures Raman (modes de chaines) de différentes fibres polymères (PET et i-PP) sous polarisation parallèle ou perpendiculaire. La comparaison des polarisations montre l'apparition soit de l'axialité (contraste entre les deux polarisations), soit de l'ordre « cristallin » (une ou des bande[s] « fine[s] » se forme[nt]), soit des deux après étirage / traitement thermique [16,17]

La figure 36 (haut, gauche) compare les spectres d'un autre composé « lamellaire », l'alumine bêta, ici pour sa composition stœchiométrique 11 Al_2O_3 M_2O ($M^+ = Na^+$ & Ag^+) [4,6,7]. La structure consiste en l'empilement de couches denses, de type spinelle, séparées par un plan peu dense contenant un ion oxygène pontant les blocs spinelle et un ion conducteur M^+. Plusieurs sites sont accessibles aux ions conducteurs formant à température ambiante un quasi-liquide bidimensionnel distribué sur un réseau nid d'abeille. À très basse température le mode de translation T' des ions conducteurs à ∼60 cm^{-1} pour les ions sodium et ∼20 cm^{-1} pour les ions argent est remarquablement fin (Fig. 36, gauche). Avec l'augmentation du désordre dynamique, les modes s'élargissent – les ions se distribuent le long du chemin de conduction - et à partir de l'évolution de la largeur des modes T', l'énergie d'activation peut être calculée [7]. Les modes infrarouge correspondants sont mesurables en transmission sur des monocristaux suffisamment minces (∼50 µm) en utilisant un condenseur de faisceau (Fig. 36, centre), les modes vers 100 et 200 cm^{-1} étant ceux du pont Al-O-Al entre blocs spinelle.

5.4.2 Polymères

Lorsque la diffusion Rayleigh est trop importante (elle s'élargit du fait qu'un nombre significatif d'atomes diffusent, c'est à dire se déplacent sur plusieurs distances atomiques (conductivité ionique)) pour observer les modes Raman aux bas nombre d'onde ou que la mesure infrarouge impossible, si le composé contient suffisamment de protons, la diffusion inélastique de neutrons est une solution alternative : la figure 37 à droite présente le spectre d'une variété de la polyaniline, un très bon polymère

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

conducteur électronique et protonique, la pernigraniline, variété la plus oxydée dont la région des bas nombres d'onde n'est pas mesurable en Raman (composé noir, instable et semi-cristallin). La diffusion neutronique permet d'identifier les modes entre 10 et 100 cm^{-1}. Du fait du caractère très désordonné du composé (désordre statique), les bandes ne s'affinent pas à 12 K. La figure compare les spectres incohérents d'un cristal $CsHSO_4$ à différentes températures [13] : l'élargissement des bandes est dû à la mise en rotation des ions HSO_4 et à la diffusion du proton (état superconducteur).

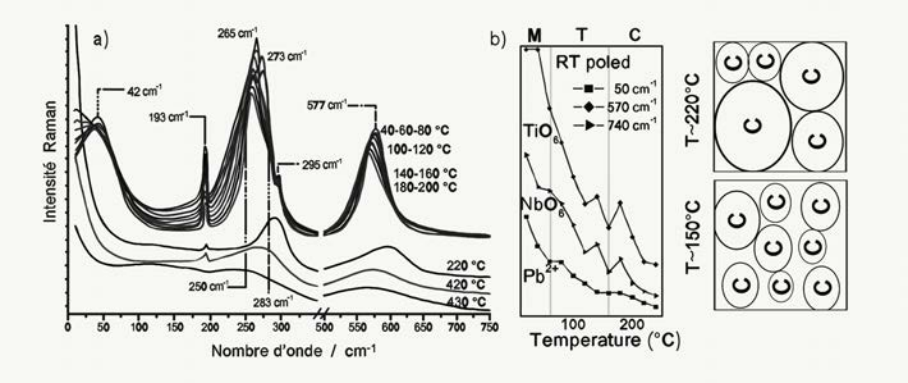


Figure 38 – Comparaison des spectres Raman d'un monocristal de $KNbO_3$ (KN) en fonction de la température (a) ; noter le mode mou partant de 42 cm^{-1} puis central [21]. (b) Évolution de l'intensité Raman de modes caractéristiques du sous-réseau A (Pb^{2+}) et du sous-réseau d'octaèdres BO_6 (Nb & Ti) pour une céramique PMN-0.345PT ($PbMg1/3Nb_2O_3$–$xPbTiO_3$, x=0,345)[20] ; le schéma montre qu'avant la température de Curie Tc des domaines de symétrie cubique se sont déjà formés très localement et que longtemps après la Tc, des domaines non-cubique sont encore présents, la spectroscopie Raman observant l'ensemble des configurations [21]

Le domaine des bas nombres d'onde est particulièrement utile pour comprendre la structure et les propriétés des polymères. Les polymères sont constitués de macromolécules de grande longueur par rapport au motif chimique unitaire. Selon la composition et le procédé de fabrication le matériau est fait de macromolécules plus ou moins enchevêtrées, réticulées par des liaisons faibles (Van der Waals, liaison hydrogène) ou moyennes (ionique) ou fortes (covalente). Une même macromolécule peut « appartenir » à des régions complètement amorphes, cristallisées ou intermédiaires ou bien former des « précipités cristallins/ordonnés » dans une matrice amorphe [8]. La sonde Raman étant très locale, la modulation du nuage électronique de la liaison chimique, la spectroscopie Raman différencie bien les états de la matière même désordonnée, amorphe, de celle plus organisée, sans être parfaitement cristalline (amorphe « orienté »). Les modes à très bas nombre d'onde sont ceux mettant en jeu les chaînes macromoléculaires dans leur ensemble, le nombre de modes dépendant de la maille unitaire. Ainsi la figure 37 compare les spectres Raman mesurés pour des fibres de polymères semi-cristallins, polyethylène téraphthalate (PET), polypropylène (isotactique PP) et polyamide 66 (PA66) [4,18,19]. Par exemple pour ce dernier polymère un mode fin à 100 cm^{-1} provient des régions ordonnées/cristallines et un plus large à 70 cm^{-1} des macromolécules amorphes, ce mode étant à plus faible énergie du fait de la moindre compaction de l'arrangement amorphe. Pour le PET et le PP plusieurs

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

modes cristallins et amorphes sont observés du fait d'une structure unitaire plus complexe. La comparaison des spectres enregistrés avec le vecteur électrique de l'onde laser parallèle ou perpendiculaire à l'axe de la fibre pour un précurseur de fibre, une fibre obtenue par étirage manuel ou bien la fibre commerciale optimisée montre les modifications induites par le processus d'étirements/traitements thermiques d'optimisation du matériau. Aucune différence n'est observée entre les spectres des configurations parallèle et perpendiculaire des précurseurs PET (entièrement amorphe) et PP (semi-cristallin) tandis qu'après étirage le caractère polarisé est évident. La cristallinité est améliorée pour la fibre PET commerciale tandis que le gain pour la fibre PP est négligeable (Fig. 37).

La mesure des variations d'intensité est souvent plus sensible pour mesurer finement les transitions structurales de structures plus ou moins polaires, très symétriques donnant peu ou pas de modes actifs en Raman, l'activité Raman mesurant alors l'écart à la symétrie de référence. C'est le cas des structures pérovskites ABO_3 où A est un « gros cation ionique » et B un cation établissant des liaisons covalentes dans un sous-réseau d'octaèdres partageant leurs sommets (Fig. 38).

Certaines transitions se caractérisent par des modes à très bas nombre d'onde : une transition displacive est caractérisée par des mouvements de grande amplitude, anharmoniques car on se rapproche du sommet du puits de potentiel, et à une température critique l'atome ou le groupement d'atome « saute » le puits de potentiel (quand il est en « vol » entre deux sites, il contribue à la raie Rayleigh) et se stabilise dans la nouvelle configuration / structure. L'abaissement du nombre d'onde traduit que l'énergie de transition est quasiment atteinte, on a un mode qualifié de « mou » qui évolue vers 0 cm^{-1} (Fig. 38). On parle alors de mode central mais en fait l'énergie se déplace généralement vers le domaine des microondes et c'est le manque de résolution qui le fait qualifier de « central ». Dans de nombreux cas la transition survient avant que la valeur nulle soit atteinte et la valeur zéro n'est jamais atteinte. Les composés ferroélectriques sont de bons exemples de ce type de transition [20,21,22].

5.4.3 Analyse in situ et operando

La figure 39 donne deux exemples de mesures *in situ* et *operando*. La figure 39a compare la courbe de mise en tension uniaxiale d'une fibre de PET, à l'allongement de la fibre en fonction de la contrainte appliquée ; on observe une courbe typique avec plusieurs régimes, la pente (c'est-à-dire le module d'Young) augmentant jusqu'à un plateau avant la rupture ultime. Les décalages des modes Raman de chaînes de bas nombre d'onde en configuration « cristalline » et amorphe sont portés pour les mêmes conditions de contrainte / allongement : pour le mode « cristallin » on observe une légère augmentation due à l'effet de Poisson (striction de la fibre) puis un quasi plateau ; ceci indique que les chaînes « cristallines » sont peu affectées et ne jouent pas un rôle significatif dans le comportement mécanique car les zones « cristallines » sont isolées dans une matrice amorphe [8,9]. Pour le mode des chaînes amorphes on observe d'abord un plateau (les zones amorphes sont suffisamment peu denses pour permettre un mouvement des chaînes sans friction / interaction). Au-delà d'un seuil observé par un changement de pente sur la courbe macroscopique, le mode s'affaiblit

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

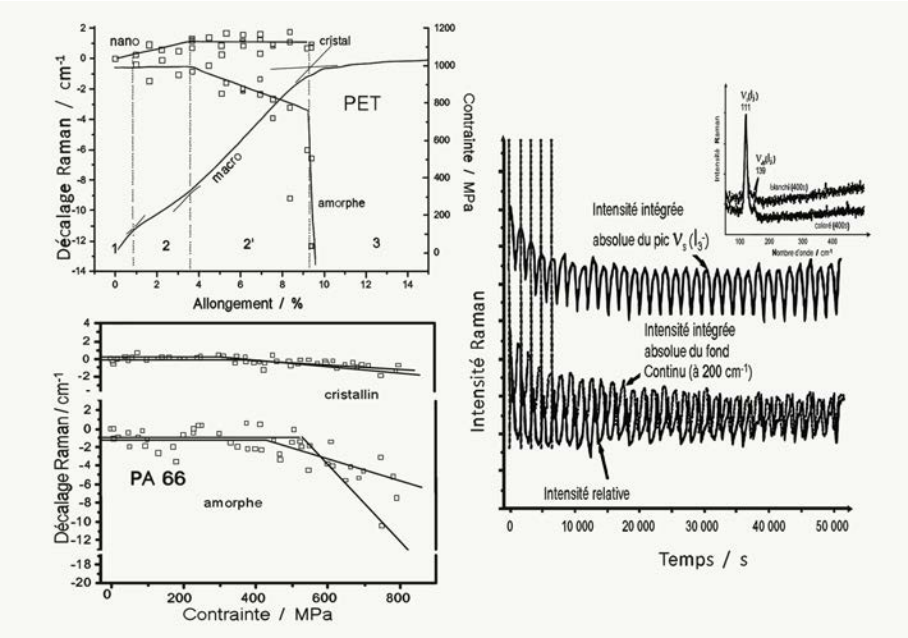


FIGURE 39 – Exemples d'analyse quasi *operando* sous excitation mécanique (gauche, fibres PET et PA66 en traction [18,19]) et électrique (droite, électrolyte d'une cellule photoélectrique dite de Grätzel [24]). La comparaison de l'évolution des positions des modes des chaînes « cristallines » et « amorphes » en fonction de l'allongement / contrainte explicite le comportement mécanique. L'évolution en fonction du nombre de cycles électrochimiques de la variation d'intensité du mode de l'ion I_3^- montre la dégradation rapide de la cellule [24]

puis à un nouveau seuil chute du fait de l'allongement des liaisons sous la mise en tension des chaînes jusqu'à rupture.

Au contraire pour la fibre PA 66 (Fig. 39b), le comportement des modes caractéristiques des chaînes amorphes et « cristallines » sont similaires car une même chaîne macromoléculaire contribue aux régions amorphes et « cristallines ». Cependant des différences importantes sont mises en évidence selon l'origine des fibres, la structure locale, en particulier l'état de contrainte de la peau des fibres variant selon le mode de fabrication (les exemples correspondent à deux fibres répondant au même cahier des charges : diamètre de 30 μm, résistance à la rupture mais produites par des processus différents) mais ayant différents comportements à l'usage (en particulier en fatigue). Les analyses *operando* en bas nombre d'onde permettent d'attribuer ces différences à l'état de contrainte de la « peau » des fibres [13,14].

La figure 39c montre une autre mesure *operando*, l'étude du comportement de l'électrolyte d'une cellule d'affichage électrochromique dite de Grätzel [19]. La sonde est le mode symétrique de l'ion I_3^- dont le mode intense est vers 100 cm^{-1} ; l'intensité et le niveau du fond continu sont affectés lors du blanchiment par la formation en partie irréversible de KI, phase constitutive de l'électrolyte de la cellule. L'analyse

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

operando jusqu'à 50 000 cycles montre une dégradation des caractéristiques du fait d'une re-dissolution de KI de plus en plus difficile.

5.4.4 Nanoparticules

Les nanoparticules donnent lieu à des modes de très bas nombre d'onde d'origine acoustiques comme les modes Brillouin [23]. Ces modes appelés mode de Lamb du nom du modélisateur des modes de vibration (tremblements) de la terre dépendent principalement de la vitesse du son dans la matière. Pour une sphère parfaite deux modes sont mesurables, le mode de respiration (expansion de la sphère) et le mode quadripolaire (déformation). Plus de modes sont présents si l'objet est moins symétrique. La figure 40 montre un exemple de spectres polarisés pour une assemblée de nanoparticules de cobalt organisées [18] appelée aussi supracristal.

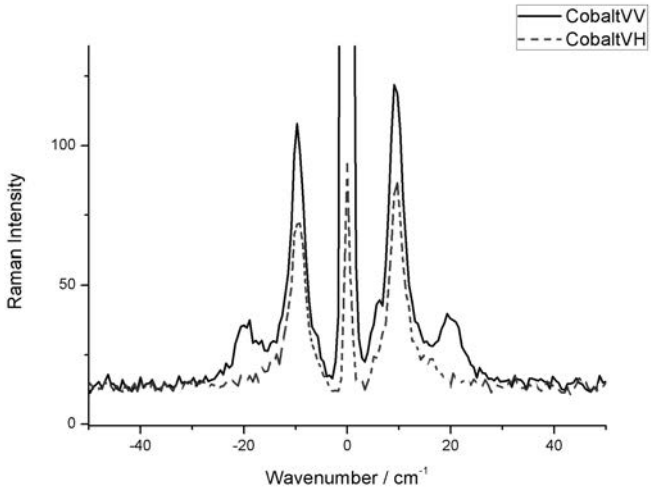


FIGURE 40 – Modes de Lamb de nanoparticules de cobalt (diamètre 7 nm). Le mode le plus intense est le mode quadrupolaire et le second, polarisé, le mode de respiration [23]

5.5 Conclusion

Ces quelques exemples montrent la richesse des informations pouvant être obtenues en portant attention aux très bas ou très hauts nombres d'onde. Les progrès de l'instrumentation facilitent l'acquisition de ces spectres.

Références

[1] Actualité chimique, Chimie & Miniaturisation : numéro spécial de L'Actualité Chimique, mai 2017.

[2] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, Spectrométrie Raman, Techniques de l'Ingénieur, Date de publication : 10 sept. 1999.

[3] Ph. Colomban, Analyse non destructive des objets d'art par méthodes spectroscopiques portables, Techniques de l'Ingénieur, 2012. RE 217/12.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

[4] Ph. Colomban, Imagerie mécanique et physico-chimique par micro-spectrometrie Raman, Techniques de l'Ingénieur, 2002. RE 5-1/12.

[5] Mickaël Havel, Thèse De Doctorat De L'université Paris 6, Sujet de la thèse : Imageries Raman et Rayleigh de nanophases. Nouveaux outils pour l'étude de la corrosion de matériaux hétérogènes. Application aux fibres et composites céramiques. Soutenue le 23 juin 2004.

[6] M. Fontana, D. Chapron, T. Kauffmann, P. Bourson, Spectroscopie Raman des défauts dans les matériaux, Techniques de l'ingénieur, réf. : E6322 V1, avril 2017.

[7] J. Martin, Étude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale, Thèse soutenue à Metz en 2009.

[8] E. Romain-Latu, Mesures de contraintes par spectroscopie et imagerie Raman dans des dispositifs micro-électroniques, Thèse soutenue à Grenoble en 2010.

[9] G. Gouadec, Ph. Colomban, Raman study of Nanomaterials : How spectra related to disorder, particle size and mechanical properties, *Progress in Crystal Growth & Characterization Materials* 53 [1] (2007) 1-56. Ph. Colomban, How Raman spectra of nanomaterials are related to disorder and particle size ? An overview, *Quantum Matter* 3[4] (2014) 361-380. http ://dx.doi.org/10.1166/qm.2014.1135.

[10] M. Havel, Ph. Colomban, *Spectroscopy Europe Microscopy & Microanalysis*, 20[3], 2006, 11-14).

[11] G. Gouadec, L. Bellot-Gurlet, D. Baron, Ph. Colomban, Raman mapping for the investigation of nanophased materials, ch. 4, pp 85-118, in RAMAN IMAGING , TECHNIQUES & APPLICATIONS, Springer Series in Optical Sciences, 2012, Volume 168, A. Zoubir Ed. DOI : 10.1007 978-3-642-28252-2-3

[12] These Chaudemanche, Caractérisation in situ de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman et Rayons X de différents polypropylynènes déformés en traction uniaxiale, Thèse soutenue à Nancy en 2013

[13] Ph. Colomban (éd.), *Proton Conductors- Solids, Membranes and Gels-Materials and Devices* Cambridge University Press (1992, 2008 & 2011) 581 p. DOI : 10.2277/ 052138317X.

[14] A. Novak, Hydrogen Bonding in Solids. Correlation of Spectroscopic and Crystallographic Data, Structure & Bonding, 18 (1974) 177-216.

[15] M. Pham Thi, Ph. Colomban, A. Novak, Vibrational study of H_3O UO_2PO_4-$3H_2O$ (HUP) and Related Compounds. Phase transitions and Conductivity Mechanism. I. $KUO_2PO_4.3H_20$ (KUP), *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985) 493-504. M. Pham Thi, Ph. Colomban, A. Novak, Vibrational Study of $H_3OUO_2PO_4.3H_2O$ (HUP) and Related Compounds. Phase transitions and Conductivity Mechanism.II. $H_3OUO_2PO+.3H_2O$ (HUP), *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985) 565-578. Ph. Colomban Un point sur n° 39, Le proton dans les solides : des espèces originales et mal connues, *L'Actualité Chimique*, 406 (2016) avril, 63-64.

[16] Ph. Colomban, Un point sur n° 41, Les super conducteurs ioniques : un liquide ionique dans un réseau solide, *L'Actualité Chimique,* 408-409 (2016) juin-juillet-août, 159-160.

[17] Ph. Colomban, G. Lucazeau, Vibrational Study of and Conduction Mechanism in b-Alumina : (1) Stoichiometric b-Alumina, *J. Chem. Phys.* 72, 1213-1224 (1980).

[18] Ph. Colomban, Understanding the nano- and macromechanical behaviour, the failure and fatigue mechanisms of advanced and natural polymer fibres by Raman/IR microspectrometry *Adv. Nat. Sci. : Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2013) 013001 http ://dx.doi.org/10.1088/2043-6262/4/1/013001.

[19] Ph. Colomban, J.M. Herrera Ramirez, R. Paquin, A. Marcellan, A. Bunsell, Micro-Raman Study of the Fatigue and Fracture Behaviour of single PA66 Fibres. Comparison with single PET and PP fibres, *Engineering Fracture Mechanisms* 73 [16] (2006) 2463-2475.

[20] T. Shigenari, Raman Spectra of Soft Modes in Ferroelectric Crystals, http ://www.intechopen.com/books/ferroelectric-materials-synthesis-and-characterization/raman-spectra-of-soft-modes-in-ferroelectric - crystals ; J. Petzelt *et al.* Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, No. 3, September 2003, p. 725-733, http ://joam.inoe.ro/arhiva/pdf5_3/Petzelt.pdf.

[21] G. Gouadec, Ph.Colomban, A. Slodczyk, M. Pham Thi, Stress and Temperature driven phase transition in single crystalline KNbO3 and textured KNL-NTS ceramics : a Raman and thermal expansion studies, ISAF/IWATMD/PFM Conference 2014, Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric, International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy, Penn State University, 12-16 May 2014, 63-66.

[22] Ph. Colomban, A. Slodzyk, Raman intensity : an important tool to study the structure and phase transitions of amorphous/crystalline materials, *Optical Materials* 31 [12] (2009) 1759-1763.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

[23] G. Simon, A. Courty, Ph. Colomban, L. Meziane, I. Lisiecki, Low wavenumber Raman scattering of cobalt nanoparticles self-organized in 3D superlattices far from surface plasmon resonance, *J. Raman Spectroscopy* 47[2] (2016) 248-251.

[24] A. Surca-Vuk, M. Gaberscek, B. Orel, Ph. Colomban**,** In situ resonance Raman spectroelectrochemical studies of a semi-solid redox (I_3^-/I^-) electrolyte encapsulated in a Hybrid Electrochemical Cell**,** J. *Electrochem. Soc.* 151 (2004) E150-E161.

[25] Sarah Saidi, Etude multi-échelle de l'impact de l'ajout de fluoroélastomère sur la structure du PVDF par des mesures in situ couplées, Thèse soutenue à Metz en 2020.

[26] Marie Veitmann, Influence de la mise en œuvre et du vieillissement sur la cristallinité de films PVDF, Thèse soutenue à Metz en 2015.

[27] Marie-Claire Chevrel, Intensification des procédés de polymérisation : passage du batch au continu, Thèse soutenue à Nancy en 2014.

[28] Aurelie Filliung, Développement et mise au point de protocoles spécifiques pour le suivi de réactions d'estérification par spectroscopie Raman, Thèse soutenue à Metz en 2014.

[29] Elise Dropsit, Suivi multi-échelle in situ des réactions de polymérisation en macroémulsion par spectrométrie Raman, Thèse soutenue à Metz en 2017.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556