Diffusion hyper-Raman dans la matière condensée

Bernard Hehlen

Université Montpellier – CNRS , Laboratoire Charles Coulomb,
UMR 5221, F-34095 Montpellier, France

1 Introduction

La diffusion hyper-Raman (DHR) est une spectroscopie non-linéaire optique qui mesure les vibrations et les mouvements de relaxation atomiques et moléculaires des matériaux. C'est un processus spontané à trois photons au cours duquel deux photons incidents donnent naissance à un photon diffusé après interaction avec une excitation du milieu. La fréquence du photon diffusé est donc très proche de la somme des fréquences des deux photons incidents.

La composante élastique correspond au doublage de fréquence et définit le signal d'harmonique deux. Son étude constitue le cadre de la diffusion hyper-Rayleigh et ne sera pas traité ici.

L'efficacité du processus hyper-Raman est très inférieure (de l'ordre d'un million de fois) à celle du processus Raman, d'où la difficulté historique de mettre en pratique cette spectroscopie.

Les règles de sélection ont été calculées dans les années 1960 [1] et la première observation expérimentale d'un signal hyper-Raman a été faite par H. Terhune en 1965 [2] dans un échantillion de silice vitreuse.

À la fin des années 1970, le développement des lasers pulsés a grandement participé au développement de la DHR, en palliant partiellement le manque d'efficacité du processus. La spectroscopie a été appliquée à l'étude des modes mous lors de transitions paraélectriques-ferroélectriques, des relaxations de liquides polaires, etc... (voir *e.g.* V. N. Denisov *et al.* [3] pour une revue détaillée sur le sujet).

Dans les années 2000, une nouvelle génération de spectromètres a vu le jour, combinant des lasers solides pulsés, plus stables pulse-à-pulse que les lasers à gaz, et des caméras

CCD plus performantes que les photomultiplicateurs monocanaux utilisés jusqu'alors. Ces avancées technologiques ont ouvert la voie à l'étude de matériaux moins favorables que les précédents, tels que les verres, les relaxeurs ferroélectriques, les céramiques, les liquides...

Les règles de sélection hyper-Raman seront traitées dans les deux premières parties de ce chapitre. Les deux parties suivantes présenteront quelques exemples modernes d'application de la DHR dans les solides.

2 Règles de sélection

2.1 Intensité diffusée

Lors d'un processus de la diffusion de la lumière, l'intensité diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier spatio-temporelle de la fonction de corrélation de la polarisation induite $\mathbf{p}(x,t)$ par le champ incident $\mathbf{E}_L$ [4] :

$$I \propto \int_V \int_t \langle \mathbf{p}(\mathbf{r},t).\mathbf{p}(\mathbf{r}+\mathbf{r}',t+t')\rangle \, \mathrm{d}^3\mathbf{r}\mathrm{d}t \tag{10.1}$$

avec

$$\mathbf{p} = \epsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(1)}\mathbf{E}_L + \frac{1}{2}\epsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(2)} : \mathbf{E}_L\mathbf{E}_L + \dots \tag{10.2}$$

$\boldsymbol{\chi}^{(1)}$ et $\boldsymbol{\chi}^{(2)}$ sont respectivement les susceptibilités diélectriques du premier et second ordre, et V le volume diffusant.

Les fluctuations de la polarisabilité $\alpha_{ij} = \epsilon_0 \partial\chi_{ij}^{(1)}/\partial U_k$ par les mouvements atomiques de coordonnées normales $\mathbf{U}$ donnent lieu à la diffusion Raman à travers le terme linéaire dans l'Eq. 10.2.

Le premier terme non-linéaire, d'ordre deux, est responsable de la diffusion hyper-Raleigh et hyper-Raman à travers la modulation de $\boldsymbol{\chi}^{(2)}$, qui développée autour de sa position d'équilibre $\boldsymbol{\chi}^{0,(2)}$, s'ecrit au premier ordre :

$$\delta\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ijk}^{0,(2)} + \left(\frac{\partial\chi_{ijk}^{(2)}}{\partial U_l}\right)_0 U_l \tag{10.3}$$

où $\beta_{ijk} = \epsilon_0(\partial\chi_{ijk}^{(2)}/\partial U_l)_0$ définit le tenseur d'hyperpolarisabilité dynamique.

Le traitement de la diffusion hyper-Raman est très similaire à celui du Raman, à la différence près que c'est la combinaison de deux photons incidents, et non un seul (Eq. 10.2), qui donne lieu à un photon diffusé après interaction avec une excitation du milieu.

Dans les cristaux, les mouvements atomiques peuvent êtres décomposés en ondes planes harmoniques de forme générale $U(\mathbf{r},t) = u_0 e^{\pm i(\mathbf{qr}-\omega t)}$. ω et $\mathbf{q}$ définissent la fréquence et le vecteur d'onde du phonon mis en jeu dans le processus d'interaction.

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

Le champ inélastique diffusé par le milieu correspond à l'intégrale d'interférence sur tous les modes de vibrations présents dans le volume V, $\mathbf{E}_s = \int_V \delta\mathbf{p} e^{-i\mathbf{k}_s\mathbf{r}} \mathrm{d}V$, où $\delta\mathbf{p} = \boldsymbol{\beta} : \mathbf{E}_L.\mathbf{E}_L U$ est la partie purement dynamique de la polarisation induite par les champs incidents, et $\mathbf{k}_s$ le vecteur d'onde du photon diffusé à la fréquence ω_s.

Le processus hyper Raman étant un effet quadratique du champ électrique, il met en jeu deux photons incidents distincts $\mathbf{E}_{L1}$ et $\mathbf{E}_{L2}$ de fréquence et vecteur d'onde respectivement (ω_1, $\mathbf{k}_1$) et (ω_2, $\mathbf{k}_2$) de sorte que $\mathbf{E}_{Li} = \mathbf{E}_i e^{i(\mathbf{k}_i\mathbf{r} - \omega_i t)}$, avec $i = 1, 2$. Il vient :

$$E_s \propto \int_V \beta u_0 e^{i((\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_s \pm \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega_1 + \omega_2 \mp \omega)t)} \mathrm{d}\mathbf{r} \ . \tag{10.4}$$

La somme est faite sur toutes les orientations du vecteur position $\mathbf{r}$ et l'intégrale est donc nulle sauf si le vecteur d'onde se conserve :

$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \pm \mathbf{q}$.

Le deuxième terme de l'exponentielle traduit la conservation de l'énergie :

$\omega_s \ = \omega_1 + \omega_2 \mp \omega$.

Le signe $\pm$ différencie les mécanismes d'intéractions de type Stokes créant une excitation (signe $+$), de ceux de type anti-Stokes qui l'annihilent (signe $-$).

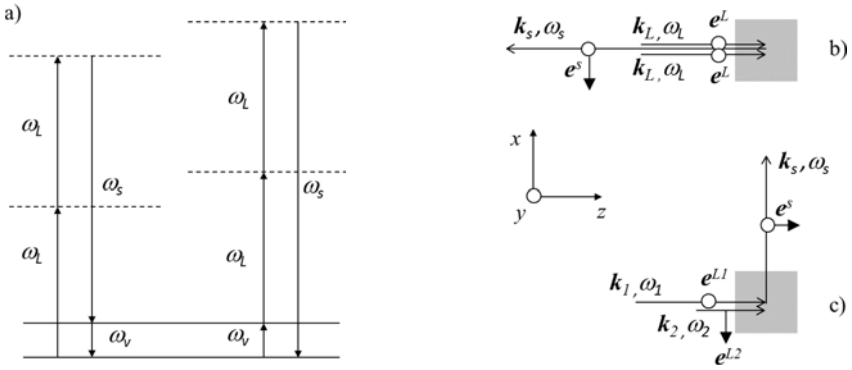


Figure 1 – **(a)** Diagramme de diffusion hyper-Raman Stokes (à gauche) et anti-Stokes (à droite) pour un processus à deux photons incidents de même fréquence ω_L ; **(b)** géométrie de diffusion HR en rétro-diffusion utilisant deux photons identiques ; et **(c)** diffusion à 90 ° utilisant deux photons de fréquence et polarisation différentes.

Les dispositifs expérimentaux fonctionnent en général avec un faisceau incident non-dédoublé de sorte que les deux photons incidents aient les mêmes propriétés, $\omega_1 = \omega_2 = \omega_L$ et $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_L$ (fig. 1b). Dans ce cas, les conditions cinématiques se simplifient :

$\omega_s \ = 2\omega_L \pm \omega$ et $\mathbf{k}_s = 2\mathbf{k}_L \pm \mathbf{q}$.

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 verrons plus loin qu'il peut être intéressant de différencier les deux photons incidents par leur fréquence et leur polarisation, comme le montre l'exemple de la figure 1c.

Pour un mode de vibration ξ, le traitement complet de l'intensité diffusée montre que la puissance spectrale peut se mettre sous la forme :

$$I_{HR}^{\xi} \propto P_m P_c \left(\frac{\omega_s^3}{\omega}\right) [n(\omega)+1] G^{\xi}(\omega) \sum_{\delta} \left| e_i^s \beta_{ijk}^{\xi,\delta} e_j^L e_k^L \right|^2 \ . \tag{10.5}$$

$\mathbf{e}^L$ et $\mathbf{e}^s$ sont les vecteurs polarisation des photons incidents (L) et diffusés (s), $n(\omega)$ est le facteur de population de Bose-Einstein, et $G^{\xi}(\omega)$ est la fonction de réponse normalisée du mode ξ. L'indice δ distingue différentes formes de tenseur $\beta_{ijk}^{\xi,\delta}$ pour un mode ξ dégénéré.

Les instruments modernes fonctionnent avec un système de détection de type CCD (*Charge Coupling Device*) plutot qu'avec des photomultiplicateurs. Les premiers mesurent une puissance alors que les seconds sont sensibles à une énergie, d'ou une dépendance en ω_s^3 plutot que celle en ω_s^4 communément acceptée [5].

L'intensité diffusée par un volume diffusant $V = L.S$ peut s'écrire $I_{HRS} \propto \beta^2 P_0^2 L/S$, où β^2 est le résultat de la somme sur les éléments de tenseur β_{ijk} dans l'équation 10.5 et P_0^2 le carré de la puissance moyenne incidente. Pour un temps d'irradiation T et des impulsions laser de largeur temporelle à mi-hauteur τ et de taux de répétition Γ :

$$P_0^2 = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \left(\Gamma T \int_0^T P^2(t) \right) \mathrm{d}t \ . \tag{10.6}$$

Pour un pulse $P(t)$ rectangulaire ou de forme gaussienne on trouve le pré-facteur de l'équation 10.5 $P_0^2 \propto P_m P_c$, où P_c est la puissance crête du pulse et $P_m \propto P_c \tau \Gamma$ la puissance moyenne du faisceau incident. Les spectres de la figure 2 normalisés par leurs produits $P_m P_c$ respectifs se superposent, illustrant la dépendance en $P_m P_c$ de l'intensité hyper-Raman diffusée.

2.2 Le tenseur d'hyperpolarisabilité

L'intérêt de la diffusion hyper-Raman provient essentiellement de ses règles de sélections qui sont différentes de celles de la diffusion Raman et de l'absorption infrarouge.

Par exemple, tous les modes polaires sont actifs en hyper-Raman quelque soit la symétrie cristalline. Cette propriété est très intéressante pour l'étude de modes polaires mous au voisinage de transitions paraélectrique vers ferroélectrique. La diffusion hyper-Raman est dans ce cas la technique de choix pour en faire la spectroscopie. Plusieurs exemples seront passés en revue dans la section 4 de ce chapitre.

La DHR est également sensible à des modes historiquement identifiés comme « silencieux » car inactifs à la fois en Raman et IR. Le mode de libration de tétraèdres rigides présent dans la silice vitreuse (section 5) et dans le quartz-β est un exemple de mode silencieux qui a pu être observé par diffusion HR.

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

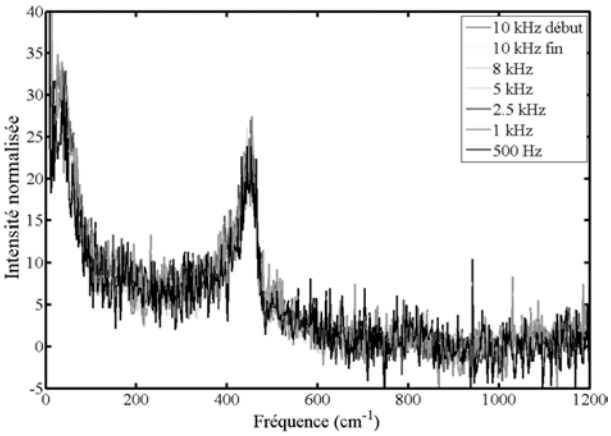


FIGURE 2 – Spectres HR de la silice vitreuse obtenus avec différentes caractéristiques de pulses incidents (laser YAG, $\lambda_0 = 1064$ nm) et normalisés par le produit $P_m P_c$.

Un troisième atout de la diffusion HR est l'identification directe et fine des composantes transverses (TO) et longitudinales (LO) optiques des modes polaires dans les verres, sans avoir recours à la transformation de Kramers-Kronig que demande la spectroscopie infrarouge.

Enfin, la diffusion HR à très petits angles permet de mesurer les courbes de dispersion des polaritons [3].

Nous traiterons ci-dessous exclusivement le cas usuel de la diffusion HR non-résonante, pour laquelle les fréquences de transitions électroniques sont très élevées devant celles des phonons et du laser incident.

Dans ce cas, le tenseur d'hyperpolarisabilité β est totalement symétrique en i, j, k de sorte que toutes les permutations des trois indices donnent le même élément de tenseur, $\beta_{ijk} = \beta_{jki} = \beta_{kij} = \ldots$

Le tenseur se réduit à une matrice 3×6 ou les trois lignes correspondent aux indices du photon diffusé (1, 2, 3) et les six colonnes à ceux des deux photons incidents (11, 22, 33, 32, 31, 21).

Les permutations imposent que le seul élément indépendant des trois dernières colonnes est l'élément diagonal β_{ijk} avec $i \neq j \neq k$, de sorte que la matrice soit souvent notée par sa représentation 3×3 (β_{ijj}) avec une indication supplémentaire sur β_{ijk}, le cas échéant.

Si la polarisation du laser incident est dirigée suivant un axe cristallographique on écrit alors :

$$\beta = \begin{vmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xyy} & \beta_{xzz} \\ \beta_{yxx} & \beta_{yyy} & \beta_{yzz} \\ \beta_{zxx} & \beta_{zyy} & \beta_{zzz} \end{vmatrix}, \quad \beta_{xyz} \ . \tag{10.7}$$

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 neuf éléments indépendants β_{ijj} peuvent être obtenus avec une géométrie de diffusion utilisant deux photons incidents identiques, $j = k$ (fig. 1b) alors que le septième élément indépendant β_{ijk} nécessite la géométrie de diffusion de la figure 1c avec deux photons incidents différents.

On notera qu'il est impérativement nécessaire d'avoir $\omega_1 \neq \omega_2$ car sinon les éléments de tenseur β_{ijj}, souvent relativement forts, contribueront au spectre HR en plus de β_{ijk}. Enfin, pour identifier les différentes géométries de diffusion nous utiliserons la notation de Porto usuelle $\hat{\mathbf{k}}_L(\mathbf{e}^s,\mathbf{e}^{L1}\mathbf{e}^{L2})\hat{\mathbf{k}}_s$, où $\hat{\mathbf{k}}_L$ et $\hat{\mathbf{k}}_s$ sont respectivement les directions des vecteurs d'onde des photons incidents et diffusé.

2.3 Diffusion HR par les modes polaires

La composante transverse optique (TO) des modes polaires est sensible au couplage électro-mécanique à travers le terme de fluctuation de susceptibilité $\delta\chi^{(2)}_{ijk}$ de l'équation 10.3. La composante longitudinale (LO) est également sensible au champ Coulombien à longue portée et les fluctuations de susceptibilité possèdent donc un terme supplémentaire lié à la contribution électro-optique

$$\delta\chi^{(2)}_{ijk} = \chi^{0,(2)}_{ijk} + \left(\frac{\partial\chi^{(2)}_{ijk}}{\partial U_l}\right)_0 U_l + \left(\frac{\partial\chi^{(2)}_{ijk}}{\partial E_l}\right)_0 E_l \ , \tag{10.8}$$

où E_l est la composante l du champ électrique Coulombien qui accompagne le mouvement du dipôle.

Le terme électro-optique modifie les valeurs du tenseur d'hyperpolarisabilité du mode considéré (Eq. 10.7), mais ne modifie pas sa symétrie.

D'autre part, les modes polaires possèdent la polarisation du moment dipolaire qu'ils transportent. Le mouvement sera de type transverse si cette polarisation est perpendiculaire au vecteur de diffusion $\mathbf{q}$ du mode, et longitudinale si elle est parallèle. Ainsi seuls les modes TO seront actifs en rétrodiffusion pour une polarisation incidente et diffusée parallèle à des axes de symétrie cristalline.

Si on prend l'exemple de la figure 1b, le champ diffusé est sensible aux fluctuations de β dans le plan xy (plan de polarisation de $\mathbf{E}_s$) alors que les modes LO sont eux polarisés suivant l'axe z.

Les modes LO seront par contre actifs pour la géométrie de diffusion à 90 ° de la figure 1c puisque dans ce cas, une fraction non nulle de $\mathbf{e}_{LO}$ se projette dans le plan de polarisation yz du champ diffusé.

3 Dispositif expérimental

La diffusion hyper-Raman est longtemps restée confidentielle car l'efficacité du processus est très faible en comparaison du processus Raman. Pour des modes actifs de façon égale en RS et HRS, le rapport d'intensités est I_{HRS}/I_{RS}
$\simeq (\beta E/\alpha)^2 \simeq (E_L/E_{int})^2$, où $E_{int} \sim 10^8 - 10^9$ V/cm est le champ interne caractéristique de la liaison électronique [3].

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

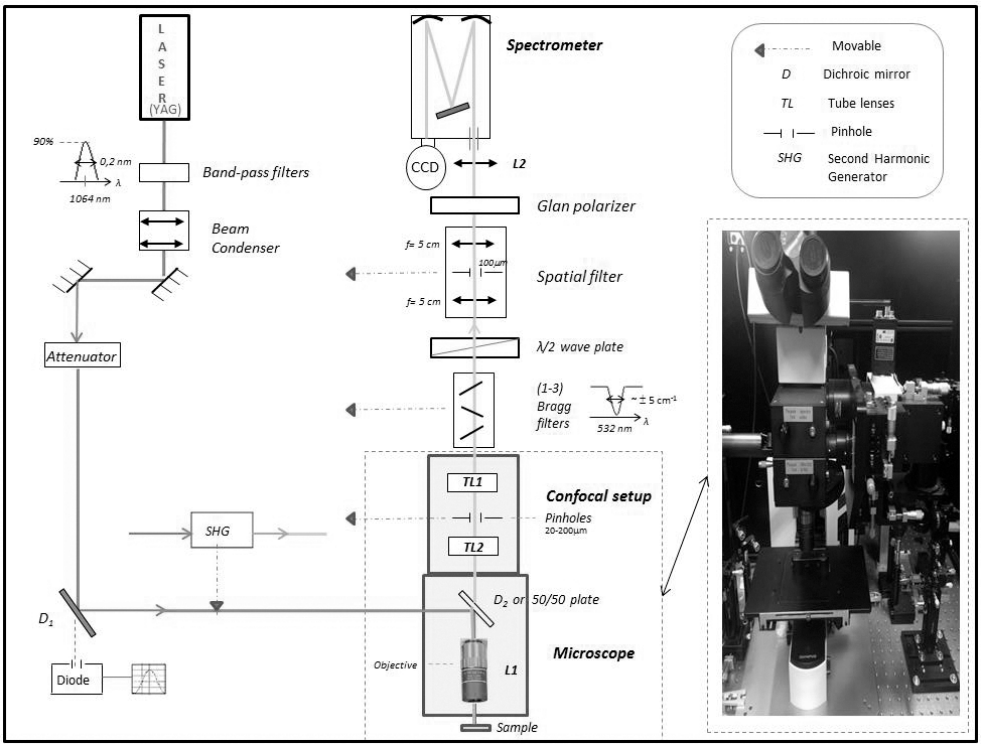


FIGURE 3 – Schéma de principe du spectromètre hyper-Raman du Laboratoire Charles Coulomb (Univ. Montpellier).

Pour une irradiation standard en Raman effectuée avec un laser continu de puissance moyenne $P_m = 100$ mW focalisé sur une section de 10 μm de diamètre, $E_L \sim 10^5$ V/cm, et on trouve $I_{HRS}/I_{RS} \sim 10^{-6}$.

L'émergence des lasers pulsés a permis de compenser partiellement ce manque d'intensité en concentrant la puissance incidente sur des impulsions étroites.

Le gain pour la diffusion HR est $\propto P_c/P_m \sim 10^3 - 10^4$ pour des laser YAG de largeur de pulses dans le domaine des nanosecondes. Un ordre de grandeur supplémentaire peut être encore gagné avec une optique de collection du signal diffusé de grande ouverture numérique.

Toutefois, dans la majorité des cas le signal reste faible comparé à celui obtenu par diffusion Raman, et l'acquisition des données nécessite des caméras CCD à très faibles bruits permettant des temps d'accumulation longs.

Dans le dispositif construit au Laboratoire Charles Coulomb (Université Montpellier), la diffusion HR est excitée par un laser pulsé de type YAG émettant dans l'infrarouge ($\lambda_L = 1064$ nm), et le spectre en fréquence de la lumière diffusée sous microscope optique autour de la fréquence double ($\lambda = 532$ nm) est obtenu par un diffractomètre à simple réseau (fig. 3).

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

Un grand avantage de la diffusion HR par rapport au Raman est que la diffusion élastique (signal d'harmonique deux) est souvent très faible, permettant d'atteindre aisément les basses fréquences. Dans le cas contraire des filtres coupe bande ultra-étroits ($\Delta\nu \simeq 10$ cm^{-1}) sont insérés sur le trajet optique.

Un dispositif confocal couplé éventuellement à un filtre spatial permet de filtrer encore plus efficacement ce signal d'harmonique deux, par exemple lors d'expériences effectuées sur des échantillons fins sous pression hydrostatique dans des cellules à enclume diamant.

Enfin, un système doubleur de fréquence (SHG) peut être inséré sur le trajet du laser incident afin d'effectuer la diffusion Raman dans des conditions analogues à celles de la diffusion HR. L'intérêt est ici d'accéder au rapport β/α pour comparer les efficacités Raman et hyper-Raman des modes.

4 Modes mous ferroélectriques dans les oxydes pérovskites

La diffusion HR est la technique reine pour étudier les modes mous polaires lors des transitions paraélectrique vers ferroélectrique. H. Vogt [6] et K. Inoue [7] ont été les pionniers sur ce thème et leurs travaux sont nombreux.

Ces modes sont inactifs en diffusion Raman dans la phase paraélectrique et sont difficilement accessibles par absorption IR car ils vibrent à basse fréquence.

Leur dependance en fréquence reflète des modifications structurales qui se produisent lors de la transition et est à l'origine de leurs propriétés diélectriques macroscopiques, d'où l'intérêt de suivre leur évolution en température, pression...

Si la fréquence ω_{TO} d'un seul mode polaire transverse dépend de la température alors la permittivité diélectrique $\epsilon(T)$ est reliée à $\omega_{TO}(T)$ par la relation de Lyddane-Sachs-Teller simplifiée

$$\epsilon(T) = \frac{C}{\omega_{TO}^2(T)} \tag{10.9}$$

où C est une constante que l'on peut calculer connaissant la fréquence de l'ensemble des autres modes polaires et la valeur de la permittivité à très haute fréquence, ϵ_∞.

L'étude des modes mous par diffusion HR a été menée dans de nombreux oxydes cristallins, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbHPO_4$, $LiGeO_{15}$, SiO_2... pour ne citer que les plus connus.

Parmis ces sytèmes, les oxydes pérovskites de forme générale ABO_3 sont caractérisés par des permittivités diélectriques géantes (pouvant atteindre 40 000). Ils constituent une large famille de matériaux à la base de nombreuses applications industrielles dans les domaines de la microélectronique, du stockage de l'énergie électrique, du stockage de l'information...

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

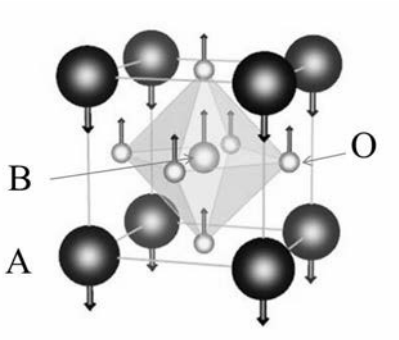


FIGURE 4 – Structure pérovskite ABO_3. Les flèches indiquent les déplacements atomiques d'un des trois modes polaires F_{1u}.

Sous forme de monocristaux, ils ont aussi fait l'objet de nombreuses investigations dans les années 80, en tant que systèmes modèles pour l'étude des transitions de phases mettant en jeu des modes mous.

Leur structure cristalline paraélectrique parente (à pression atmosphérique et suffisamment haute température) est cubique, de symétrie $Pm\bar{3}m$ (O_h^1 avec Z=1), comme indiqué sur la figure 4.

La théorie des groupes prédit trois modes polaires triplement dégénérés de symétrie F_{1u} (1TO, 2TO, et 3TO) et un mode non-polaire « silencieux » de symétrie F_{2u}, d'où la classification proche de $q = 0$:

$$\Gamma = 3F_{1u}(IR, HR) + F_{2u}(HR) \ .$$

Ces modes sont tous visibles en hyper-Raman avec une très forte efficacité de diffusion, ce qui facilite grandement la spectroscopie dans les monocristaux d'une part, et ouvre la possibilité d'étudier des systèmes moins favorables comme les « relaxeurs » [8, 9] ou bien les céramiques comme nous le verrons dans la seconde partie de cette section.

4.1 Monocristal de titanate de plomb

Les spectres hyper-Raman hautes et basses fréquences d'un monocristal de titanate de plomb ($PbTiO_3$) à haute température en phase cubique sont présentés respectivement sur les figures 5a et 5c [10].

En refroidissant le cristal subit une transition de phase vers $T_c = 766$ K et sa structure devient polaire de groupe d'espace tétragonal $P4mm$ (C_{4v}). En dessous de T_c les vibrations F_{1u} s'éclatent en des modes $A_1 + E$, et le mode silencieux F_{2u} se dédouble en vibrations $E + B_1$ (fig. 5b). Ces modes sont actifs à la fois en RS et HRS.

La forte activité des modes E et A_1 pour les géométries de diffusion respectivement $x(y, yy)\bar{x}$ et $x(z, yy)\bar{x}$ s'explique parfaitement par la symétrie des tenseurs hyper-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

$$E(x) = \begin{vmatrix} d & e & f \\ . & . & . \\ . & . & . \end{vmatrix}, \quad E(y) = \begin{vmatrix} . & . & . \\ d & e & f \\ . & . & . \end{vmatrix}, \quad A_1(z) = \begin{vmatrix} . & . & . \\ . & . & . \\ b & b & a \end{vmatrix}. \qquad (10.10)$$

Le signal résiduel des modes lorsqu'ils ne sont pas permis provient probablement de quelques domaines ferroélastiques générés au passage à la transition à T_c.

Le mode non-polaire B_1 dont les seules composantes non nulles sont $\beta_{311} = -\beta_{322} = -c$ est actif uniquement dans le spectre $x(z, yy)\bar{x}$ et a donc une activité HR très faible.

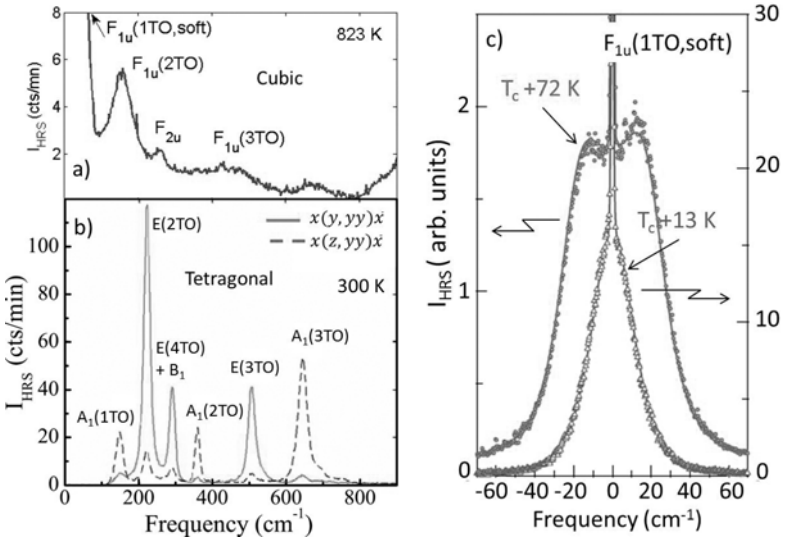


FIGURE 5 – Spectroscopie hyper-Raman de $PbTiO_3$. **(a)** En phase cubique et **(b)** en phase tétragonale ; **(c)** réponse du mode mou en phase cubique dans son régime sous-amorti ($T_c + 72K$) et sur-amorti ($T_c + 13K$).

On notera également la très forte largeur du mode 3TO en phase cubique, soulignant la nature localement désordonnée de la structure, en analogie avec la situation des pérovskites complexes telle que PMN ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$).

Dans la phase paraélectrique, la fréquence ω_0 du mode mou (1TO) décroit fortement en refroidissant et la dynamique vibrationnelle passe d'un régime sous-amorti à haute température (spectre à $T_c + 72$ K sur la figure 5c) à sur-amorti proche de T_c (spectre à $T_c + 13$ K).

Dans le premier cas, les fluctuations polaires sont de type vibrationnel (caractérisées par une fréquence ω_0 et un amortissement Γ) et se transforment en mouvements plutôt relaxationnels dans le second cas. La dynamique est alors caractérisée par un temps de relaxation qui correspond approximativement à la largeur totale de la fonction de réponse du mode mou, $\omega_{rel} = \Gamma/\omega_0^2$.

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 réponse hyper-Raman à basse fréquence peut être ajustée avec un seul oscillateur et sans ajout de composante quasi-élastique, et la fréquence du mode suit une loi de Curie-Weiss standard $\omega_0^2 = C(T - T_0)$ avec $T_0 = T_c - 55$ K.

Ces résultats montrent qu'à la différence de $BaTiO_3$ dont la dynamique transitionnelle est très complexe, $PbTiO_3$ constitue un cas d'école de transition de phase ferroélectrique contrôlée par un mode mou.

4.2 Céramiques de titanate de strontium

Dans l'exemple qui suit la diffusion hyper-Raman a été effectuée dans deux céramiques denses de titanate de strontium ($SrTiO_3$). Les échantillons ont été obtenus par Spark Plasma Sintering (SPS). Ce mode de synthèse permet de controler la taille des grains, soit 150 nm et 80 nm pour cette étude.

D'un point de vue structural une céramique est constituée d'un coeur reflétant les propriétés du matériau massif et d'une couche superficielle structuralement déformée et assez fine appelée coquille ou joint de grain (fig. 6a).

Dans les céramiques ABO_3 il est bien connu que la constante diélectrique du milieu moyen, aussi appelée constante diélectrique effective ϵ_{eff}, diminue avec la taille des grains [11] (fig. 6b) limitant ainsi les applications industrielles nécessitant des valeurs de permittivités élevées.

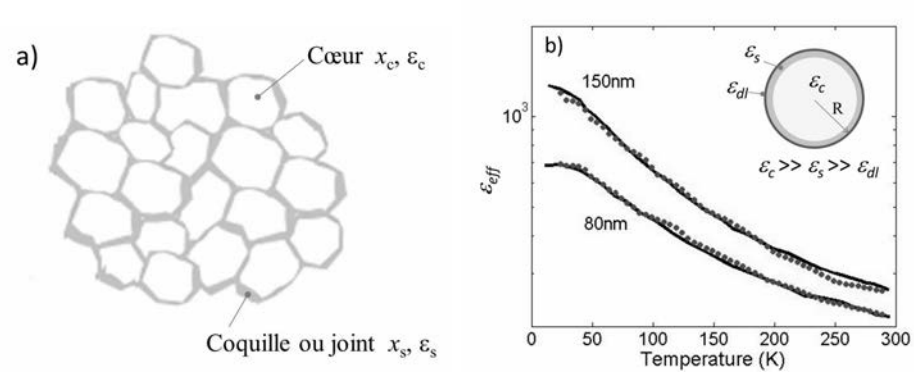


FIGURE 6 – **(a)** Définition du coeur et de la coquille (ou joint de grain) d'une céramique usuelle ainsi que des fractions volumiques x et permittivité diélectrique ϵ correspondantes. **(b)** Constante diélectrique effective ϵ_{eff} des céramiques de $SrTiO_3$ de taille de grains R=80 nm et R=150 nm (lignes, d'après [14]) et ajustemement avec un modèle à trois couches (points) s'appuyant sur les données hyper-Raman. Insert : Modèle de grains de céramiques de $SrTiO_3$ comportant une couche morte (dead layer) en surface. Cette couche très fine entoure la coquille (structure déformée) et le coeur du grain (structure proche du matériaux massif).

La DHR procure un moyen de relier cet effet aux propriétés structurales des grains [12].

Les spectres hyper-Raman du mode mou de $SrTiO_3$ sont présentés sur la figure 7a. Ils révèlent une réponse bimodale constituée d'un pic relativement fin suivi d'une structure plus large dans la partie haute fréquence.

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

Le pic fin reflète la réponse du cœur du grain.

La structure plus large et moins intense au pied de cette bande fine correspond à la réponse de la région structuralement déformée à la surface du grain. Elle est à plus haute fréquence car dans cette zone la constante diélectrique, ϵ_s (coquille, ou « *shell* » en anglais), est plus faible que dans le coeur, ϵ_c (« *core* »).

L'ajustement des données experimentales permet d'obtenir la dépendance en température de la fréquence de ces deux contributions, et l'utilisation de l'équation 9 donne accès aux permittivités diélectriques respectives du coeur et de la coquille.

Ce traitement montre que ces valeurs sont identiques dans les deux céramiques (fig. 7b) et par conséquent que la différence de permittivités diélectriques effectives présentées sur la figure 6b n'est due qu'au changement de fraction volumique coeur/coquille entre les deux échantillons.

On constate d'ailleurs, comme on s'y attend, que la contribution relative coeur/coquille au spectre hyper-Raman est bien plus petite dans l'échantillon de grains de 150 nm (insert de la fig. 7a). Toutefois, le modèle de milieu effectif à deux couches (ϵ_c, ϵ_s) ne permet pas de rendre compte de la dépendance en température de ϵ_{eff} des céramiques.

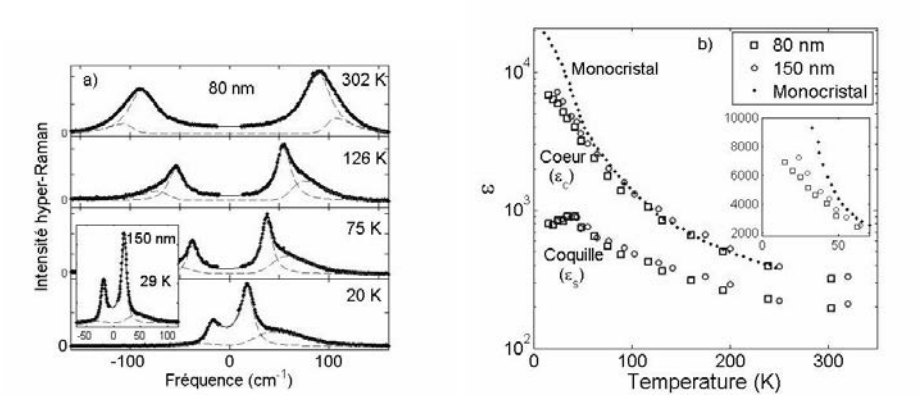


Figure 7 – **(a)** Spectres hyper-Raman du mode mou dans la céramique avec des grains de 80 nm ainsi que leurs ajustements. Insert : spectre hyper-Raman à 29 K dans la céramique de grains de rayon 150 nm. Constante diélectrique du coeur du grain et de la coquille extraite des données Hyper-Raman du panel (a). L'insert zoome sur la partie basse température de ϵ_c.

Pour reproduire les données diélectriques il faut ajouter sur la partie externe du grain une « couche morte » (*dead layer*) très fine de permittivité diélectrique constante et très faible [13] dont la réponse est probablement trop faible pour apparaître dans le spectre hyper-Raman.

La spectroscopie HR a donc permis de remonter aux propriétés diélectriques individuelles des céramiques de $SrTiO_3$ et de montrer que les gains sont constitués de trois couches (Insert de la fig. 6b), comme l'avaient préalablement proposé certains travaux [14] :

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 couche morte externe d'épaisseur ~ 0.7 nm et de permittivité diélectrique ~ 10, une couche intermédiaire structuralement déformée qui se propage à l'intérieur du grain quand on abaisse la température (épaisseur de 1 nm à l'ambiante à 3 nm à 20 K), et un coeur dont les propriétés diélectriques sont proches de celles du matériau massif [12].

5 Diffusion Hyper-Raman dans les systèmes désordonnés

5.1 Vibrations et relaxations dans les liquides

Considérons d'abord le cas des liquides non-visqueux, ou plus généralement ceux caractérisés par des interactions intermoléculaires faibles.

Chaque unité moléculaire diffuse de façon incohérente, et l'intensité hyper-Raman diffusée par une collection de modes de symétrie ξ devient :

$$I^{\xi} \propto \left\langle \left| e^{s}_{I} \beta^{\xi,\delta}_{IJK} e^{L}_{J} e^{L}_{K} \right|^{2} \right\rangle \ . \tag{10.11}$$

Les indices I, J, K sont associés au référentiel du laboratoire et les brackets rendent compte de la moyenne sur toutes les orientations des molécules.

Si la distribution est isotrope, l'intensité diffusée ne contient alors plus que deux termes indépendants.

Pour un laser polarisé verticalement (V), le premier correspond à la composante de la lumière diffusée polarisée parallèlement (V) au faisceau incident, I^{ξ}_{VVV}, et le second à celle polarisée perpendiculairement (H), I^{ξ}_{HVV}.

La moyenne isotrope de l'équation 10.11 donne lieu à une somme de produits d'éléments β_{ijk} des tenseurs d'hyper-polarisabilité référencés dans les tables cristallographiques pour chaque groupe ponctuel moléculaire et chaque mode propre ξ, et pour lesquels les indices i, j, k en lettres minuscules sont maintenant associés aux axes définis dans le repère de la molécule [1] :

$$\begin{aligned} I_{VHH} = \frac{1}{35}\sum_{i} \beta^{2}_{iii} - \frac{2}{105}\sum_{i\neq j} \beta_{iii}\beta_{ijj} + \frac{11}{105}\sum_{i\neq j} \beta^{2}_{iij} \\ - \frac{2}{105}\sum_{ijk,cyclic} \beta_{iij}\beta_{jkk} + \frac{8}{35}\beta^{2}_{ijk}, \end{aligned} \tag{10.12}$$

et

$$\begin{aligned} I_{VVV} = \frac{1}{7}\sum_{i} \beta^{2}_{iii} + \frac{6}{35}\sum_{i\neq j} \beta_{iii}\beta_{ijj} \ + \frac{9}{35}\sum_{i\neq j} \beta^{2}_{iij} \\ + \frac{6}{35}\sum_{ijk,cyclic} \beta_{iij}\beta_{jkk} + \frac{12}{35}\beta^{2}_{ijk}. \end{aligned} \tag{10.13}$$

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 somme sur *ijk,cyclic'* contient trois termes, $\beta_{112}\beta_{233}$, $\beta_{223}\beta_{311}$, et $\beta_{331}\beta_{122}$. De ces deux quantités on définit le rapport de dépolarisation hyper-Raman $\rho_{HR} = I^{HR}_{HVV}/I^{HR}_{VVV}$ dont la valeur est comprise entre 2/3 et 1/9 (à comparer à la valeur Raman comprise entre 3/4 et 0). Pour des raisons de symétrie la limite supérieure de 2/3 est atteinte pour les modes inactifs en infrarouge.

L'utilisation de la spectroscopie HR est aussi très efficace pour sonder les mécanismes de relaxation dans les liquides et les gaz [15, 16].

Dans le cas d'une diffusion rotationnelle ou vibrationnelle-rotationnelle, la réponse HR présente une composante centrale quasi-élastique, constituée d'une série de lorentziennes, dont chaque composante correspond à un temps de relaxation associé à l'un des éléments de tenseur hyper-Rayleigh indépendants [17].

Le traitement de la diffusion rotationnelle est largement simplifié lorsque l'on projette le tenseur d'hyperpolarisabilité sur une base d'harmoniques sphériques d'ordre l [18]. Il existe en toute rigueur quatre valeurs de l, $l = 0, 1, 2, 3$, correspondant respectivement aux composantes de diffusion isotrope, dipolaire, quadrupolaire, et octupolaire, auxquelles sont associées les éléments de tenseur d'hyper-polarizabilité, $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$, $\beta^{(3)}$. Le nombre d'invariants se réduit à deux dans le cas de la diffusion HR non résonnante (β_{ijk} totalement symmetrique), $\beta^{(1)} \neq 0$ et $\beta^{(3)} \neq 0$.

Les contributions dipolaires et octupolaires de la diffusion quasi hyper-Rayleigh peuvent être séparées en combinant les composantes parallèle (I^{HR}_{VVV}) et perpendiculaire (I^{HR}_{HVV}) du champ diffusé :

$$\begin{array}{rcccc} I_{dip} & \propto & |\beta^{(1)}|^2\, F^{(1)}(\omega) & \propto & 2I^{HR}_{VVV} - 3I^{HR}_{HVV} \\ I_{oct} & \propto & |\beta^{(3)}|^2\, F^{(3)}(\omega) & \propto & 9I^{HR}_{VVV} - I^{HR}_{HVV} \end{array} \tag{10.14}$$

Pour un mécanisme de diffusion rotationnelle les formes spectrales quasi-élastiques $F^{(l)}(\omega)$ sont de type Lorentziennes centrées sur la fréquence nulle. En comparaison, la diffusion Raman contient des informations sur les contributions isotropes et quadrupolaires

$$\begin{array}{rcccc} I_{iso} & \propto & |\alpha^{(0)}|^2\, F^{(0)}(\omega) & \propto & 3I^{R}_{VV} - 4I^{R}_{VH} \\ I_{quad} & \propto & |\alpha^{(2)}|^2\, F^{(2)}(\omega) & \propto & I^{R}_{VH} \end{array} \tag{10.15}$$

et l'absorption infrarouge n'est sensible qu'aux contributions dipolaires à travers la partie imaginaire de la permittivité diélectrique, ϵ''

$$I_{dip} \propto F^{(1)}(\omega) \propto \epsilon'' \tag{10.16}$$

Dans les liquides en interaction, des mouvements coopératifs contribuent également au spectre quasi-hyper-Rayleigh. Leur réponse spectrale est exponentielle et se superpose aux profils Lorentziens des processus de diffusion rotationnelle [19].

La décomposition multipolaire des modes de vibrations (hors quasi-hyper-Rayleigh) a été effectuée dans un liquide de CCl_4 et dans la silice vitreuse SiO_2 [20].

Tous deux sont composés d'unités élémentaires XY_4 (CCl_4 et SiO_4) de groupe ponctuel T_d.

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 le premier cas, l'approche multipolaire est en bon accord avec les symétries moléculaires, alors que dans le second, des déviations apparaissent. Elles sont liées au désordre structural et à la forte inter-connectivité des unités structurales élémentaires [22].

5.2 Diffusion HR dans les verres d'oxyde

Les verres d'oxyde simples sont caractérisés par des unités structurales élémentaires assez bien voire très bien définies. Ce sont par exemple les tétraèdres MO_4 de symétrie T_d des silicates, germanates et borates (M = Si, Ge, B), les triangles BO_3 de symétrie C_{4v} des borates, etc.

À grande échelle, on observe un milieu moyen parfaitement homogène et isotrope de symétrie cristalline ($\infty\infty m$).

Aux échelles intermédiaires, c'est à dire du premier voisin jusqu'à plusieurs nanomètres, la construction aléatoire des connections inter-moléculaires crée un désordre structural et chimique source de fluctuations locales de densités, de modules élastiques, etc. Ce désordre est à l'origine de nombreuses propriétés physiques des verres à basse température, telles que la faible valeur de la conductivité thermique en comparaison de celle des cristaux, son plateau vers 10 K, l'écart au régime de Debye de la chaleur spécifique et le pic boson.

Les règles de sélection cristallines et moléculaires décrites plus haut ne s'appliquent plus et il n'existe à ce jour pas de support théorique permettant d'analyser quantitativement les spectres de vibrations.

Cette bivalence entre structure moléculaire à courte distance et cristalline à grande échelle donne toutefois le cadre pour une interprétation semi-quantitative. Pour des modes de symétrie ξ, l'intensité hyper-Raman peut être séparée en deux termes,

$$I_{HR}^{\xi} \propto \sum_{m} \left|\delta \mathbf{p}^{\xi,m}\right|^2 + \sum_{m \neq n} \delta \mathbf{p}^{\xi,m} \delta \mathbf{p}^{\xi,n} \,. \tag{10.17}$$

Lorsque chaque unité moléculaire vibre indépendamment de ses voisines, la moyenne du terme de droite est nulle, et seul le terme de gauche contribue à la diffusion. On retrouve alors les règles de sélection moléculaires de diffusion *incohérente* décrites dans la section précédente (Eq. 10.11).

Dans les cas où il existe une relation de phase fixe entre les vibrations ξ d'unités m et n voisines, la diffusion devient *cohérente* et le terme de droite de l'équation 10.17 ne peut plus être négligé.

En diffusion hyper-Raman, cela se produit principalement dans deux situations : (i) pour les modes polaires car le champ électrique induit par le dipôle impose une relation de phase étendue dans le matériau, et (ii) pour les modes externes comme par exemple les librations d'unités rigides qui dans un réseau connecté mettent en mouvement leur voisinage immédiat avec un certain degré de cohérence.

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

Le traitement quantitatif de cette anisotropie vibrationnelle n'est pas possible analytiquement et seule la simulation numérique semble aujourd'hui à même de rendre compte des ces effets sur les propriétés vibrationnelles des verres. Pour autant, une possibilité pour contourner le problème est de séparer le tenseur d'hyper-polarisabilité $\boldsymbol{\beta}^{\xi}$ en deux termes [3] : $\boldsymbol{\beta}^{\xi} = \Delta\boldsymbol{\beta}^{\xi} + \bar{\boldsymbol{\beta}}^{\xi}$. $\Delta\boldsymbol{\beta}^{\xi}$ correspond au processus de diffusion local (incohérent) et possède les symétries spécifiées dans la section précédente, tandis que $\bar{\boldsymbol{\beta}}^{\xi}$ correspond à une modulation de la symétrie moyenne $\infty\infty m$ du milieu et possède les propriétés suivantes :

$$\bar{\boldsymbol{\beta}}^{\xi} = \begin{vmatrix} 3a^{\xi} & a^{\xi} & a^{\xi} \\ a^{\xi} & 3a^{\xi} & a^{\xi} \\ a^{\xi} & a^{\xi} & 3a^{\xi} \end{vmatrix}. \tag{10.18}$$

La valeur de a^{ξ} dépend du mode ξ, et est différente pour les composantes TO et LO.

Pour le cas extrême où $\bar{\boldsymbol{\beta}}^{\xi}$ domine complètement, le rapport de dépolarisation de la contribution cohérente est $\rho_{coh} = (\bar{\boldsymbol{\beta}}^{\xi}_{HVV}/\bar{\boldsymbol{\beta}}^{\xi}_{VVV})^2 = 1/9$. L'intensité diffusée par ces ondes collectives dépend aussi du vecteur de diffusion $\mathbf{q}$ et de la géométrie de diffusion.

Le resultat pour une diffusion polarisée parallèle (VVV et HHH) et perpendiculaire (HVV et VHH) à 90 °, 180 ° et proche de 0 ° (avec diaphragme vertical) [21] est donné dans le tableau 1.

Tableau 1 – Règles de sélection des modes TO et LO dans le groupe de symétrie isotrope $\infty\infty m$ (d'après [3]).

Géom. diff.	I_{VVV}	I_{HVV}	I_{VHH}	I_{HHH}
90 °	$9a^2_{TO}$	$1/2a^2_{TO} + 1/2a^2_{LO}$	a^2_{TO}	$1/2a^2_{TO} + 1/2a^2_{LO}$
180 °	$9a^2_{TO}$	a^2_{TO}	a^2_{TO}	$9a^2_{TO}$
0 ° + fente vert.	, $9a^2_{LO}$	a^2_{TO}	a^2_{TO}	$9a^2_{LO}$

La description des spectres hyper-Raman des verres peut donc s'appuyer sur les trois outils d'analyse pré-cités : la description moléculaire classique et/ou multipolaire faisant toutes deux intervenir les symétries locales, et la description cristalline qui rend compte du caractère collectif des modes.

Dans la pratique, les règles de sélection sont souvent intermédiaires et une description fine des vibrations peut s'avérer délicate, sauf peut-être dans les composés les plus simples tels que les formateurs de verres.

Dans v-SiO_2 et v-B_2O_3, les unités structurales élémentaires sont bien définies, et les activités infrarouge, Raman, et hyper-Raman des modes de vibrations satisfont qualitativement les règles de sélection moléculaires [21, 22]. Par exemple, les modes polaires dominent en infrarouge et en hyper-Raman, et suivant leur symétrie participent ou non au spectre 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

À l'inverse, les modes décrits comme non-polaires dans une analyse moléculaire sont bien inactifs en IR, et leur activité Raman et hyper-Raman est compatible avec les règles de sélection attendues.

Nous développerons par la suite trois élements d'analyse de cette campagne de mesure mettant chacun l'accent sur une spécificité de la DHR.

5.2.1 Modes qui satisfont les règles de sélection moléculaires

Dans B_2O_3 l'analyse a été effectuée sur la base de la symétrie locale D_{3h} des triangles BO_3 et des anneaux boroxols B_3O_3 constitutifs du réseau vitreux [21]. Malgré la forte connectivité intermoléculaire, ce modèle simple permet de rendre compte de façon satisfaisante des principales réponses spectrales hyper-Raman.

Le mode de respiration des anneaux boroxols illustre parfaitement ce propos. Cette vibration met en jeu les atomes d'oxygènes dans un mouvement en phase (fig. 8). Le moment dipolaire induit est donc nul et de fait ce mode ne participe pas à l'absorption infrarouge. Sa signature Raman est au contraire très intense et très étroite et il contribue également au spectre hyper-Raman, comme le montre la figure 8.

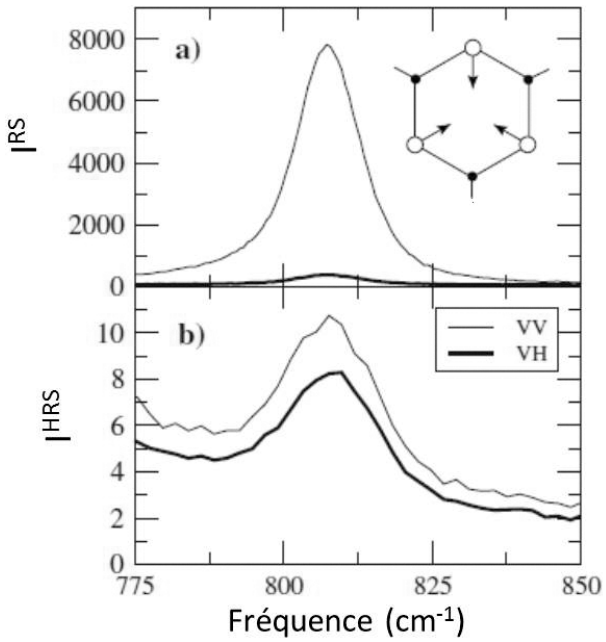


FIGURE 8 – Diffusion VVV et VHH du mode de respiration des anneaux boroxols de v-B_2O_3 (symmetrie A_1') : (a) Raman et (b) hyper-Raman.

Dans le groupe ponctuel D_{3h} il correspond à une vibration de symétrie A_1' dont les tenseurs de polarisabilité et d'hyper-polarisabilité (partie totalement symétrique, *cf.*

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

section III.A) s'écrivent :

$$\boldsymbol{\alpha}_{A_1'} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{vmatrix}, \qquad \boldsymbol{\beta}_{A_1'} = \begin{vmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \tag{10.19}$$

Le rapport de dépolarisation Raman du mode A_1' s'écrit :

$$\frac{I_{VV}}{I_{VH}} = \frac{1}{\rho^R_{A_1'}} = \frac{5}{3}\left(\frac{2\alpha_{xx}+\alpha_{zz}}{\alpha_{xx}-\alpha_{zz}}\right)^2 + \frac{4}{3}. \tag{10.20}$$

Il est très élevé en Raman du fait du caractère planaire des anneaux : on mesure expérimentalement $\rho^R_{A_1'} = 1/23$ ce qui donne $\alpha_{xx} = 2.86\alpha_{zz}$. En hyper-Raman on trouve $\rho^{HR}_{A_1'} = 0.67 \pm 0.015$, en très bon accord avec la valeur théorique de $2/3$ (Eq. 10.12 et 10.13).

Ce mode vérifie donc parfaitement les règles de sélection moléculaires de diffusion incohérente. Cela s'explique par la forme très régulière des anneaux boroxols dans le verre et par le fait que seuls les atomes d'oxygènes bougent, donnant au mode son caractère très local.

5.2.2 Modes étendus spatialement

La diffusion hyper-Raman est également sensible à la délocalisation des modes de vibration [22].

Cette propriété a été mise en évidence lors de l'étude du doublet TO4-LO4 de la silice vitreuse.

Cette vibration est active en IR et HRS et inactive en RS, ce qui n'est compatible avec aucun des modes propres des groupes ponctuels C_{2v} (liaison Si-O-Si) et T_d (tétraèdre SiO_4). De fait, la vibration est associée à un mouvement de rocking de l'oxygène perpendiculairement au plan de la liaison Si-O-Si.

Le mode est susceptible de mettre en mouvement un nombre conséquent d'unités structurales. Cette propriété est confirmée par l'analyse des règles de sélection hyper-Raman comme nous allons le voir ci-après.

Prenons tout d'abord l'exemple des composantes LO des modes polaires.

Dans ce cas, la mise en phase des dipôles voisins par le champ local impose une cohérence spatiale des modes à plus ou moins grande distance. On s'attend donc naturellement à ce qu'ils satisfassent les règles de sélection du milieu isotrope décrites dans le tableau 1. Cela se traduit expérimentalement par des rapports de dépolarisation et des intensités dépendantes de la direction du vecteur d'onde $\mathbf{q}$.

Pour les géométries de diffusion respectives 0°(VVV), 0°(HVV), 90°(V+H), et 180°(VVV) on aurait, d'après le tableau I, $9a^2_{LO}$, a^2_{LO}, $\frac{1}{2}a^2_{LO}$, et 0.

Pour la composante LO4 du doublet TO4-LO4 montré sur la figure 9 on trouve : $I^{0^\circ}_{VVV}/I^{90^\circ}_{(V+H)VV} = 17$, $I^{0^\circ}_{VVV}/I^{0^\circ}_{HVV} = 9.7$, $I^{0^\circ}_{HVV}/I^{90^\circ}_{(V+H)VV} = 1.75$, et $I^{180^\circ}_{VVV} = 0$.

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

Ces valeurs sont en excellent accord avec les prédictions. À la précision de nos mesures, il en est de même pour les trois autres composantes LO de la silice.

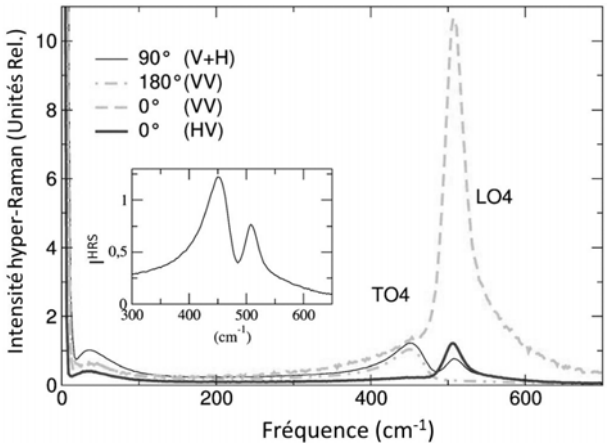


Figure 9 – Diffusion hyper-Raman du doublet TO4-LO4 pour différentes géométries de diffusion. Les intensités sont en unités relatives. L'encart montre le spectre V+H obtenu à 90°.

À la différences des LO, les composantes TO ne comportent qu'une contribution électro-mécanique et si les vibrations sont locales, leur intensité doit être contrôlée par les règles de sélection moléculaires.

Or, si on regarde le mode TO4 sur la figure 9, on constate que son activité dépend de la direction du vecteur d'onde **q**.

Par exemple, il est très faible voir nul lors d'une diffusion à 0°, et son rapport de dépolarisation est différent pour une diffusion à 90° (1/10) et 180° (1/5.9).

Ces observations sont totalement incompatibles avec les règles de sélection moléculaires, sans toutefois satisfaire quantitativement les règles de sélection du milieu moyen.

Ce comportement intermédiaire souligne le caractère délocalisé du mode avec une extension spatiale toutefois inférieure à celle du milieu moyen.

Un traitement qualitatif a permis d'estimer que chaque mode TO4 met en jeu un maximum de 100 unités Si-O-Si.

5.2.3 Le pic boson

L'étude du pic boson (PB) fournit un autre exemple intéressant d'analyse spectrale [22, 23, 24].

Le traitement du PB dans la silice combine une description moléculaire des modes sous-jacents dans le groupe ponctuel de symétrie T_d des tétraèdres SiO_4, et une décomposition multipolaire du signal hyper-Raman. Une synthèse est faite sur la figure 10.

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 avons dans un premier temps comparé les réponses spectroscopiques obtenues par les différentes techniques vibrationnelles : IR, Raman, hyper-Raman, et neutrons.

La première constatation frappante est que la réponse hyper-Raman se superpose avec $g(\omega)/\omega^2$, l'excès de densité d'états vibrationnels mesuré par diffusion des neutrons, alors que la réponse Raman est assez différente.

La réponse IR est très faible (pas montrée sur la figure 10), soulignant la nature fortement non polaire des vibrations du PB.

Nous avons pu dans un second temps calibrer les activités relatives Raman et hyper-Raman en mesurant les spectres sur le même spectromètre.

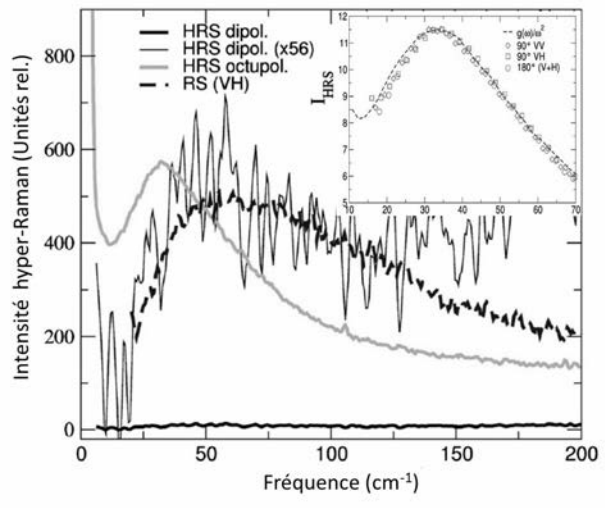


Figure 10 – Contribution dipolaire et octupolaire au pic boson hyper-Raman. Le spectre Raman est montré pour comparaison. Encart : comparaison des spectres hyper-Raman obtenus pour différentes géométries de diffusion, et $g(\omega)/\omega^2$ mesuré aux neutrons.

On trouve $I_{HR}/I_R \simeq 5 \times 10^{-4}$ avec $E = 10^8 V/m$. Pour des modes actifs de façon égale, le rapport des intensités doit être $I_{HR}/I_R \simeq (\beta E/\alpha)^2 \simeq (E/E_{int})^2$, où E_{int} est le champ interne caractérisant la liaison électronique.

Pour des modes actifs de façon égale cela donnerait $E_{int} \simeq 4 \times 10^9$ V/m. Cette valeur est trop petite d'un ordre de grandeur ou plus ce qui montre que I_{HR} est plus fort d'un à deux ordres de grandeur que I_R.

Considérant que les modes du pic boson HR sont essentiellement inactifs en Raman et en IR, les seules vibrations possibles responsables de l'activité hyper-Raman du PB seraient alors des modes de symétrie F_1 correspondant à des librations de tétraèdres rigides.

L'analyse multipolaire des spectres HR montre d'autre part que le terme octupolaire $-I_{VVV} + 9I_{HVV}$ domine largement le terme dipolaire $2I_{VVV} - 3I_{HVV}$, ce qui va dans le sens de vibrations non-polaires de type F_1.

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

Il est enfin intéressant de constater que le pic boson Raman se superpose avec la composante polaire $2I_{VVV} - 3I_{HVV}$ extraite des spectres HR.

Une interpretation possible de l'ensemble de ces résultats consiste à assimiler le PB à des vibrations de modes moléculaires externes, constitués de librations et translations d'ensemble de tétraèdres SiO_4. Les premiers sont très actifs en hyper-Raman et les seconds en Raman.

L'excès de modes mesuré aux neutrons serait alors la somme de ces deux contributions, pondérée par leur facteur de structure dynamique respectif.

6 Conclusion

Les exemples traités dans ce chapitre montrent quelques uns des atouts de la DHR par rapport aux autres techniques optiques de mesure des vibrations : mesures des modes ferroélectriques mous à basse fréquence, des modes silencieux, des relaxations polaires, de l'étendue spatiale des modes dans les verres, etc.

La spécificité des règles de sélection procure également un outil spectroscopique complémentaire du Raman et de l'infrarouge pour l'analyse spectrale et la description des vibrations.

L'observation directe des composantes TO et LO des modes polaires dans le volume des materiaux constitue à elle seule une propriété remarquable de la DHR.

Toutefois, malgré les progrès technologiques récents, le manque d'intensité oblige souvent à travailler avec des puissances laser incidentes proches du seuil d'endomagement des matériaux, ce qui en restreint le domaine d'application.

Il ne manque pourtant pas grand chose pour rendre la technique accessible à un plus grand nombre de systèmes.

Un gain d'un facteur dix sur la lumière diffusée constituerait une avancée spectaculaire.

Plusieurs pistes peuvent être envisagées comme par exemple une optique à miroir pour agrandir l'angle de collection de la lumière diffusée, une synchronisation entre les pulses du laser et le système de détection couplé avec un dispositif intensificateur d'image efficace (les produits actuels ne sont pas satisfaisants) pour limiter le bruit de fond tout en exaltant les « bons » photons diffusés, l'utilisation de lasers de longueur d'onde légèrement plus basse que les YAG traditionnels (*e.g.* $\lambda \sim 900$ nm au lieu de 1064 nm) de façon à tirer bénéfice du terme de Rayleigh en ω_s^4 (ou ω_s^3, voir Eq. 10.5) lors de la diffusion proche de la fréquence double, etc.

Ces possibilités ouvrent le champ à des développements futurs qui permettront une utilisation plus massive et plus routinère de cette spectroscopie.

Bibliographie

[1] S. J. Cyvin, J. E. Rauch, et J. C. Decius, J. Chem. Phys. **43**, 4083 (1965).

[2] R.W. Terhune, P. D. Maker, et C. M. Savage, Phys. Rev. Lett. **14**, 681 (1965).

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] V. N. Denisov, B. N. Mavrin, et V. B. Podobedov, Phys. Rep. **151**, 1 (1987).

[4] W. Hayes et R. Loudon, Scattering of Light by Crystals, Dover, Mineola,NY (2004).

[5] B. Schrader et D.S. Moore, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC recommendations), Nomenclature, symbols, units, and their usage in spectrochemical analysis - XVIII : Raman scattering Processes (1997).

[6] Voir par exemple H. Vogt, Phys. Rev. B **51**, 8046 (1995) ; H. Vogt, Phys. Rev B **58**, 9916 (1998), et références intérieures.

[7] Voir par exemple K. Inoue, N. Asai, et T. Sameshima, J. Phys. Soc. Japan **50**, 1291 (1981) ; A. Yamanaka et K. Inoue, Rev. Sci. Instrum. **60**, 3253 (1989).

[8] A. Al-Zein, J. Hlinka, J. Rouquette, et B. Hehlen, Phys. Rev. Lett. **105**, 017601 (2010).

[9] B. Hehlen, M. Al-Sabbagh, A. Al-Zein, et J. Hlinka, Phys. Rev. Lett. **117**, 155501 (2016).

[10] J. Hlinka, B. Hehlen, A. Kania, et I. Gregora, Phys. Rev. B **87**, 065101 (2013).

[11] J.M. Kiat, C. Bogicevic, P. Gemeiner, A. Al-Zein, F. Karolak, N. Guiblin, F. Porcher, B. Hehlen, L. Yedra, F. P. S. Estradé and R. Haumont, Physical Review B **87**, 024106 (2013).

[12] Maryam Al-Majzoub Al-Sabbagh, Thèse de doctorat, Université Montpellier (2016).

[13] Z. Hashin and S. Shtrikman, J. Appl. Phys. **33**, 3125 (1962).

[14] J. Europ. Ceram. Soc. **26**, 2855 (2006).

[15] Voir par exemple P. Kaaz et D.P. Shelton, Rec. Sci. Instrum. **67**, 1438 (1995), et rérérences intérieures.

[16] V. Rodriguez, J. Grondin, F. Adamietz, et Y. Danten, J. Phys. Chem. B **114**, 15057 (2010).

[17] J.A. Giordmaine, Phys. Rev. **138**, A1599 (1965).

[18] P.D. Maker, Phys. Rev. A **1**, 923 (1969).

[19] P. Kaaz et D.P. Shelton, Optics Commun. **157**, 177 (1998) ; D.P. Shelton, J. Chem. Phys. **136**, 044503 (2012) ; D. P. Shelton, J. Chem. Phys. **141**, 224506 (2014).

[20] G. Guimbretière, A. Bouchet, V. Rodriguez, M. Couzi, D. Talaga, T. Buffeteau, et L. Canioni, J. Phys. Chem. C **112**, 17906 (2008).

[21] G. Simon, B. Hehlen, R. Vacher, et E. Courtens, Phys. Rev. B **76**, 054210 (2007).

[22] B. Hehlen et G. Simon, J. Raman. Spectrosc. **43**, 1941 (2012).

[23] B. Hehlen, E. Courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka, et K. Inoue, Phys. Rev. Lett. **84**, 5355 (2000).

[24] G. Simon, B. Hehlen, E. Courtens, E. Longueteau, et R. Vacher, Phys. Rev. Lett. **96**, 105502 (2006).

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