

10^{ème} ANNIVERSAIRE DU GFSV

*Groupe Français de
Spectroscopie Vibratoire*

13^{èmes} JOURNEES THEMATIQUES

Spectroscopies Infrarouge et Raman
« Mesures *in situ* et rayonnement thermique »

25, 26 et 27 JANVIER 2006

Chaumont sur Tharonne

Organisé localement par le

**CENTRE DE RECHERCHES SUR LES
MATERIAUX A HAUTES TEMPERATURES**

Avec le soutien de



et des sociétés



HORIBA JOBIN YVON



BIENVENUE AUX
13^{EMES} JOURNEES THEMATIQUES
10^{EME} ANNIVERSAIRE DU GFSV

COMITE SCIENTIFIQUE

Bureau du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle :

V. BELLON, A. BERGERET, M. BROGLY, R. CARLES, B. CHAMPAGNON,
P. COLOMBAN, C. DEPECKER, X. DUTEURTRE, J. GUILMENT, C. HADJUR,
A. HOURDIN, A. HUGOT-LEGOFF, M. MERMOUX, L. SERVANT, P. SIMON,
D. SMITH, G. SOCKALINGUM

ORGANISATION

Sous l'égide du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle l'organisation locale à été assurée par :

P. SIMON, P. ECHEGUT, M. COLAS, B. ROUSSEAU, M. MALKI, D. BORMANN,
D. DE SOUSA MENESES, A. BLIN, C. ROILAND, A. CANIZARES, N. RAIMBOUX,
A.M. GUEDON, P. MELIN

REMERCIEMENTS

Les organisateurs remercient pour leur soutien aux 12^{èmes} Journées Thématiques du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle :

Le Conseil Régional de la Région Centre

L'Université d'ORLEANS

La Délégation Régionale Centre Poitou - Charentes du CNRS

Le Comité des Directeurs des Laboratoires CNRS d'ORLEANS

Les sociétés :

Andor Technology

Avalon Instruments

Bruker

Horiba Jobin Yvon

Renishaw

Thermo Electron Corporation

PROGRAMME

Mercredi 25 janvier

10h	Accueil			
11h		Jean Guilment	Président GFSV	Accueil
MECANIQUE				
11h30	O1	Philippe Vergne	LAMCOS Lyon	Mise en œuvre de la microspectrométrie Raman dans l'analyse dynamique in situ d'interfaces lubrifiées
12h	O2	Philippe Colomban	LADIR Thiais	Nanomécanique de fibres en traction et compression: analyse de la rupture et de la fatigue de quelques fibres polymères (Polyamide 66, PBO, PET, PP)
12h30	Repas			
SURFACES – CATALYSE - ELECTROCHIMIE				
16h	O3	Bruno Beccard	Thermo Electron	Application de la FTIR à la mesure de couches et d'interactions par la méthode SPR
16h30	O4	Etienne Seguin	LCS Caen	Couplage du step-scan IR et de lasers pulsés pour étudier la catalyse à 33 ns
17h	O5	François-Xavier Sauvage	LASIR Lille	Etude spectroélectrochimique FTIR d'un éther couronne électroactif
17h30	Café-Posters			
18h30	O6	Patrice Bourson	LMOPS Metz	Spectroscopie Raman comme sonde submicrométrique de caractérisation des PPLN et des guides échangés protons
19h00	O7	Lionel Le Bihan	Jobin Yvon SA	Récents innovations techniques pour l'analyse In situ en spectrométrie micro Raman
19h30	Assemblée générale GFSV			

Jeudi 26 janvier

THERMODYNAMIQUE – RAYONNEMENT THERMIQUE

9h	O8	Robert Carles	LPST Toulouse	Température et diffusion Raman : de la théorie aux applications
9h30	O9	Samuel Margueron	UCSB	Thermométrie par fluorescence des barrières thermiques
10h	<i>Café Posters</i>			
10h45	O10	Jean-Jacques Greffet	EM2C Chatenay- Malabry	Emission thermique en champ proche : quand le rayonnement thermique devient cohérent.
11h30	O11	Domingos De Sousa Meneses	CRMHT Orléans	Apport du rayonnement thermique pour la caractérisation des matériaux à haute température
12h	O12	Mathilde Loretz	CETHIL Lyon	Détermination des propriétés radiatives dans des mousses métalliques à partir de mesures spectrométriques
12h30	<i>Repas</i>			
SPECTROMETRIES VIBRATIONNELLES ET SYNCHOTRON				
16h	O13	Valérie Briois	SOLEIL	Mesures in situ en Sciences des Matériaux par Spectroscopies Raman et Absorption des rayons X couplées
16h30	O14	Michel Belleil	RENISHAW	Simultaneous micro Raman and synchrotron radiation microdiffraction : a tool for materials characterization
17h00	O15	Frédéric Jamme	SOLEIL	Microscopie infrarouge et rayonnement synchrotron : la ligne de lumière SMIS a soleil
17h30	<i>Café-Posters</i>			
CONDITIONS EXTREMES				
18h30	O16	Bertrand Chazallon	PHLAM Lille	Film minces obtenus par dépôt a basse température de mélanges gazeux eau - formaldéhyde / eau - éthanol analyses in-situ par diffusion Raman
19h00	O17	Daniel Neuville	IPG Paris	Détermination des équilibres rédox et de la spéciation de l'eau dans un silicate fondu : l'apport des études in situ en spectrométrie Raman à haute température
19h30	O18	Sandra Ninet	IMPMC Paris	L'ammoniaque sous très haute pression : étude par spectroscopie Raman sur monocristal à basse température

Vendredi 27 janvier

VERRES ET CONDUCTEURS

9h	O19	Dario Manara	CEA Marcoule	Etude structurale par micro-raman de verres riches en SO ₃ et V ₂ O ₅
9h30	O20	Mathieu Soulis	SPCTS Limoges	Etude de la cristallisation des verres du système TeO ₂ -Nb ₂ O ₅ par spectroscopie Raman in-situ
10h00	O21	Bruno Pignon	LEMA Tours	Etude par spectroscopie infrarouge de La _{2-x} Sr _x CuO ₄
10h30	<i>Café</i>			

SYSTEMES BIOLOGIQUES

11h	O22	Sophie Lecomte	LADIR Thiais	Le transfert d'électron par le cytochrome c est il identique pour les cellules eucaryotes ou procaryotes? Cas du cytochrome c552.
11h30	O23	Philippe Daniel	LPEC Le Mans	Application de la diffusion Raman pour l'étude et la mise en œuvre de biocapteurs luminescents
12h	O24	Vincent Humblot	LRS Paris	PM-IRRAS in situ, en phase gazeuse ou liquide pour suivre l'adsorption de protéines sur des surfaces métalliques
12h30	Mot de clôture			
13h	<i>Repas</i>			

COMMUNICATIONS ORALES

MISE EN ŒUVRE DE LA MICROSPECTROMETRIE RAMAN DANS L'ANALYSE DYNAMIQUE IN SITU D'INTERFACES LUBRIFIEES

MICHEL QUERRY, PHILIPPE VERGNE

*LaMCoS, UMR CNRS/INSA de Lyon 5514, Bâtiment Jean d'Alembert
20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne cedex*

Contexte

Tout système mécanique fait intervenir des solides en mouvement relatif séparés par un fluide, des débris d'usure ou bien en contact direct. L'étude des phénomènes qui se manifestent entre ces corps solides relève de la Tribologie, science de la lubrification, du frottement et de l'usure. Dans un contact lubrifié, les paramètres physiques (pression, température), géométriques (épaisseur), cinématiques (cisaillement) varient simultanément selon des échelles très étendues. Ceci tient d'une part à la géométrie des pièces en contact et d'autre part aux efforts importants supportés par les interfaces. L'écoulement du lubrifiant qui sépare les solides est ainsi fortement dépendant de couplages locaux multi-physiques et il est très difficile d'appréhender et modéliser finement les phénomènes qui s'y produisent.

Ainsi, seules des méthodes optiques à haute résolution spatiale permettent l'étude détaillée du contact lubrifié : l'un des matériaux constituant une des parois de l'écoulement est remplacé par un matériau transparent, le plus souvent du saphir.

Outils développés

En s'appuyant sur l'analyse dimensionnelle, il est possible de ramener tout contact lubrifié réel à une situation modèle impliquant un plan et une surface courbe. Le principal intérêt réside dans l'accès optique permis par le plan et le caractère stationnaire du contact étudié : par contre, l'expérimentateur reste confronté au confinement très important généré par ce type d'interface (volume d'analyse proche de 25 picolitres), qui rend l'approche in situ délicate.

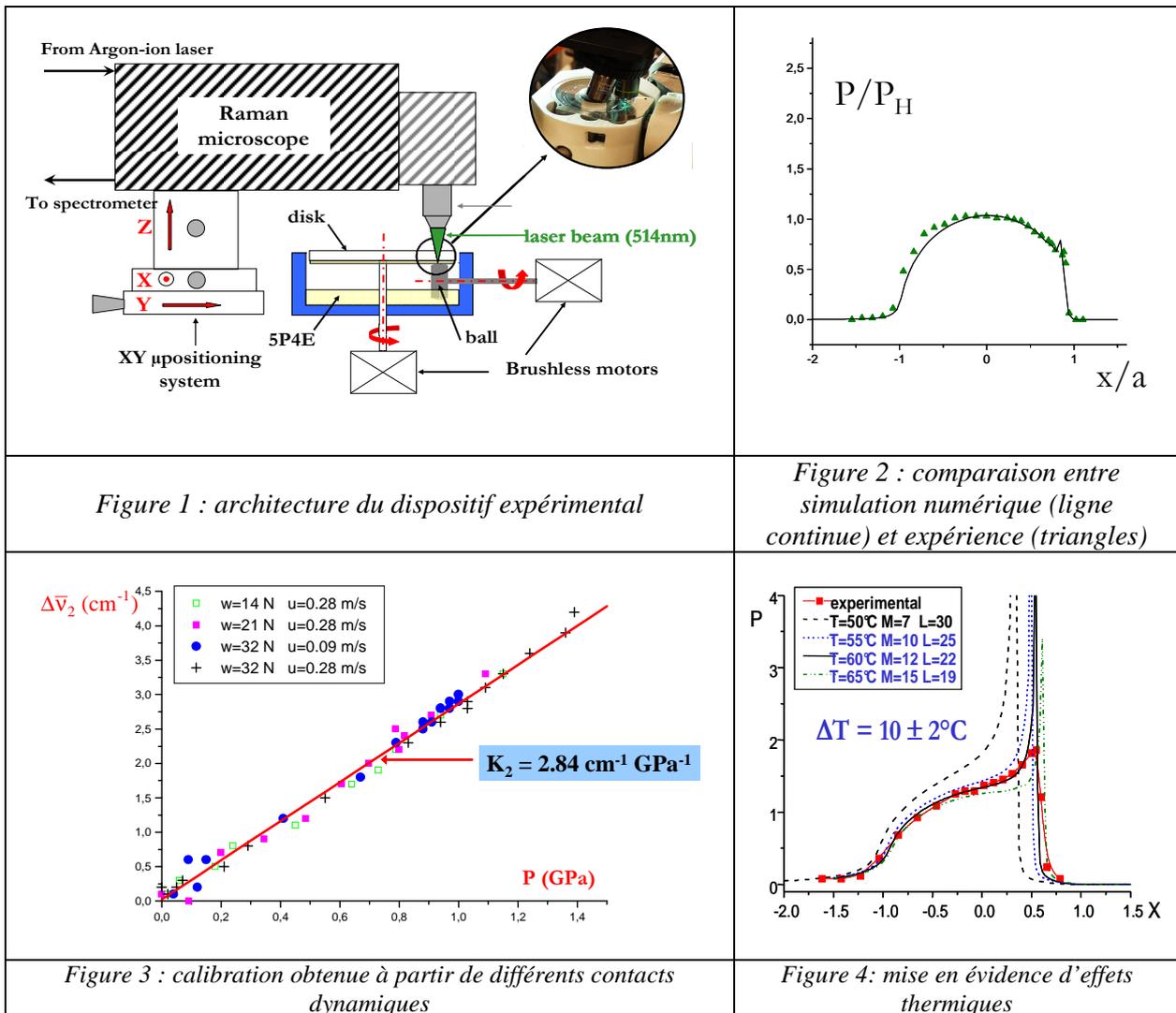
Depuis les années 60, l'analyse des mécanismes de formation du film lubrifiant a été possible grâce aux techniques interférométriques qui donnent accès à son épaisseur ; grossièrement au début [1], puis avec des résolutions spatiales de plus en plus fines, voire nanométriques [2]. Concernant les autres paramètres, un premier travail mené au début des années 80 a montré la faisabilité d'une mesure in situ de la pression par quantification des décalages fréquentiels des modes de vibration obtenus par spectrométrie Raman [3]. Cependant, en dépit de la richesse des informations contenues dans ces spectres, peu de progrès ont été accomplis depuis.

Notre équipe a étudié les distributions de pression obtenues sous des conditions opératoires variées, en couplant un tribomètre sphère / plan à un ensemble de microspectrométrie Raman [4]. La figure 1 donne un aperçu de l'appareillage dont les principales caractéristiques se résument à une résolution spatiale proche de 10 μm et une finesse spectrale équivalente à 30 MPa. Le fluide utilisé est un polyphényl éther 5P4E (m-bis(m-phenoxyphenoxy)benzene), choisi pour son comportement pré-résonant lorsqu'il est soumis à une excitation lumineuse telle que celle produite par un laser à argon ionisé ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$).

Résultats obtenus

En premier lieu et pour des conditions bien précises, il a été possible de confronter les distributions de pression mesurées à celles issues de simulations numériques. Un bon accord a été trouvé, comme le montre la figure 2. Cette étape de validation ayant été franchie, l'outil a été appliqué dans différents contextes : la figure 3 reporte la calibration obtenue à partir d'un mélange 5P4E – 8CB (un cristal liquide : 4'-octyl-4-cyanobiphenyl) utilisé comme lubrifiant sous différentes conditions, faisant de fait d'un contact dynamique une cellule haute pression.

La sensibilité du profil de pression vis-à-vis des conditions de contact est illustrée figure 4. Le recalage avec un modèle numérique permet d'estimer un échauffement de 10°C, confirmé ultérieurement par la mesure d'épaisseur de film, très sensible à une variation de température.



Limitations et développements futurs

La qualité des résultats déjà obtenus et leur apport dans nos thématiques de recherche ne doivent pas occulter les limitations inhérentes à la technique et fortement pénalisantes. D'une part la durée d'acquisition des spectres est importante, ce qui impose des contraintes draconiennes pour garantir la stabilité spatiale et temporelle des phénomènes que l'on souhaite étudier. La résolution spatiale est tout juste satisfaisante et le fait de ne disposer que d'un seul fluide-sonde restreint notre champ d'investigation.

Par ailleurs, le très grand potentiel offert par la spectrométrie Raman a été très peu exploité. Dans notre contexte, l'évaluation de la température locale (rapport Stokes/anti-Stokes), de l'épaisseur (intensité diffusée), du cisaillement (alignement des molécules) constituent autant de voies potentielles.

- [1] Cameron A., The Principles of Lubrication, Longmans, 1966
- [2] Hartl M. *et al.*, Tribology Transaction, vol. 44, n° 2, 2001, p. 270-276
- [3] Gardiner D.J. *et al.*, Wear (1983), 91, p. 111-114
- [4] Jubault I. *et al.*, Journal of Tribology (2002), 124, 1, p. 114-120

NANOMECANIQUE DE FIBRES EN TRACTION ET COMPRESSION: ANALYSE DE LA RUPTURE ET DE LA FATIGUE DE QUELQUES FIBRES POLYMERES (POLYAMIDE 66, PBO, PET, PP)

PHILIPPE COLOMBAN¹

*Laboratoire de Dynamique, Interaction et Réactivité (Ladir) UMR 7075
CNRS & Université Pierre et Marie Curie
2, rue Henry-Dunant, 94320 THIAIS*

Les fibres synthétiques ou naturelles ont des applications très diverses : textile d'habillement et tissus spécialisés, cordes et câbles, renforts de composites ou de pneumatiques... Elles doivent être manipulables, voire tissables ce qui selon leur rigidité/module d'Young impose des diamètres compris entre quelques microns et une centaine de microns. D'autres propriétés comme la résistance à la fatigue, l'aptitude à recevoir une coloration, leur état de surface, l'élasticité... sont recherchées. Bien que de faible diamètre, les fibres sont des systèmes complexes avec une hétérogénéité radiale (cœur/peau) qui peut varier dans une large gamme et avoir des conséquences importantes sur les propriétés en particulier mécaniques. Les microscopies Raman et IR permettent d'analyser les différentes régions des fibres, soumises à un effort de traction ou de compression, effort pouvant aller jusqu'à la rupture. Du fait de l'anharmonicité du potentiel des liaisons chimiques, toute modification de l'état de contrainte macroscopique entraîne des variations de la longueur des liaisons qui se traduit par un abaissement (tension/allongement) ou une augmentation (compression/contraction) des nombres d'onde [1].

Une sélection de fibres aux comportements mécaniques représentatifs (Fig. 1), de très rigide (PBO : poly(p-phenylènebenzobisoxazole) à très visco-élastique (PP : polypropylène) en passant par les cas intermédiaires du PET (polyéthylène téréphthalate) et du polyamide (PA66), a été étudiée par microscopie IR [2] et Raman [3-6] *in situ* sur des monofilaments standards et des précurseurs de fibres soumis à une contrainte de tension [3,4,6] ou une pression hydrostatique contrôlée [5] jusqu'à rupture si possible et *post mortem* sur des fibres coupées ou rompues y compris en fatigue [3].

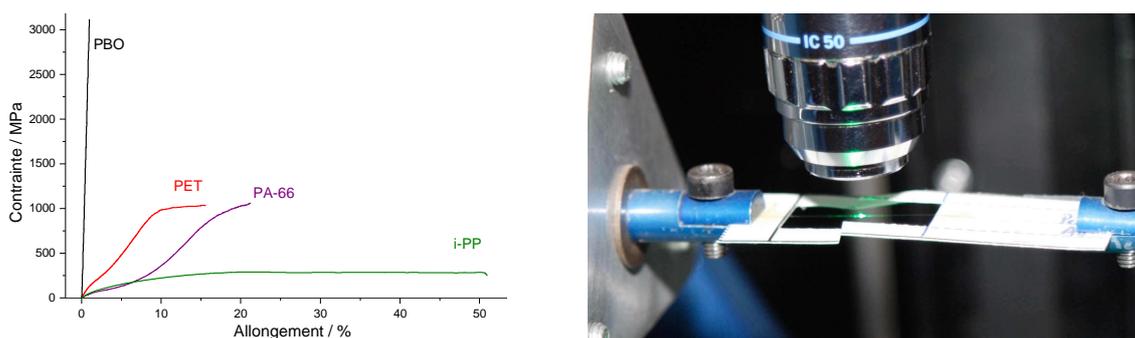


Fig. 1 : Courbes Contrainte/Allongement de différentes fibres et vue du montage d'une fibre dans le dispositif de mise en contrainte sous microscope Raman

La différenciation des signatures des chaînes « amorphes » et « cristallines » dans la région des faibles nombres d'onde permet de suivre le comportement de l'architecture nanostructurale des fibres. On peut ainsi caractériser les différences de comportement des

¹ Travaux en collaboration avec Antony Bunsell et son groupe, ENS des Mines de Paris, Centre des Matériaux P.-M. Fourt, UMR 7633 CNRS, BP 87, 91003 EVRY Cédex.

zones amorphes et cristallines et du report des efforts entre celles-ci. Ainsi comme le montre la Fig.2, dans les fibres de PA66, les deux zones travaillent de concert, indiquant une continuité des chaînes (détendues « sans efforts » avant d’être mise en traction [3]) tandis que la mise en compression des chaînes cristallines du PET pendant la mise en tension des chaînes amorphes indique une structure avec des domaines cristallins dispersés dans une matrice amorphe [6].

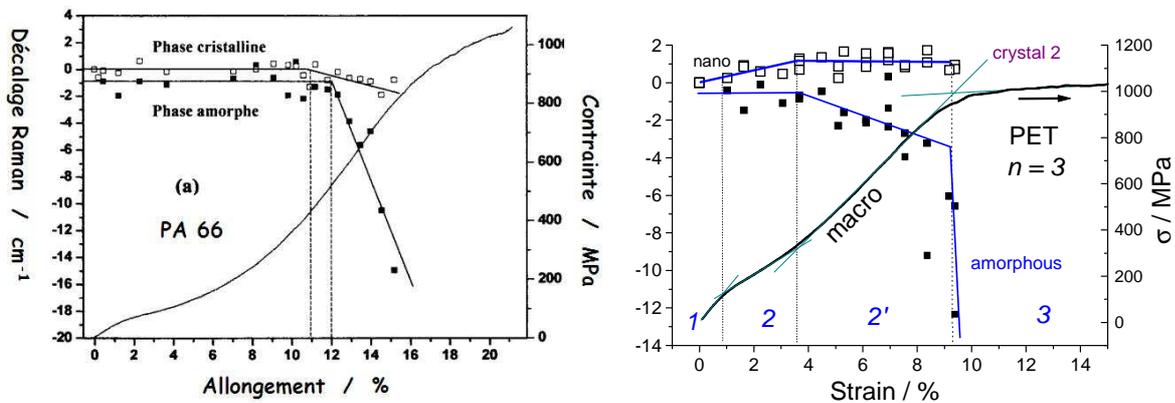


Fig. 2 : Comparaison des comportements Contrainte/Allongement macroscopique (σ /MPa) et à l'échelle atomique (décalage Raman) de monofilaments PET et PA66. Alors que le PET présente un comportement de matrice amorphe avec dispersion de régions cristallines, ne contribuant pas à l'effort, le PA66 présente une structure hiérarchique avec mise en traction progressive des chaînes amorphes et cristallines [3,6].

Le rôle spécifique des chaînes amorphes a pu être mis en évidence dans la rupture en fatigue des fibres de PA 66 [3]. Le comportement en compression hydrostatique a été étudié pour le PA 66 [5] et est en cours d'étude pour le PBO et le PP, sans pouvoir aller jusqu'à la rupture. L'analyse au microscope IR, en particulier de fibres PA66 où les atomes d'hydrogène sont isotopiquement dilués après deutération [2] permet d'analyser spécifiquement l'environnement des vibreurs x-H et ainsi de suivre les variations des interactions et distances entre fibres en fonction des contraintes appliquées.

1. Colombari Ph., Analysis of Strain and Stress in Ceramic, Polymer and Metal Matrix Composites by Raman Spectroscopy, Adv. Engn. Mater. 4 [8] (2002) 535-42.
2. Colombari Ph., Micro-Analyse Raman et IR de fibres à haute performance en traction et compression, Comptes-Rendus des JNC 14, 14^{èmes} journées nationales sur les composites, UTC, Compiègne, 22-24 mars 2005, M.L. Benzeggagh & J. Lamon Eds, AMAC, Paris, vol. 1, 3-11.
3. Herrera-Ramirez J.M., Colombari Ph., Bunsell A., « MicroRaman Study of the Fatigue Fracture/Tensile Behaviour of Polyamide (PA66) Fibres », J. Raman Spectr. 35 [12] (2004) 1063-1072.
4. Marcellan A., Colombari Ph., Bunsell A., « (Nano)structure, Internal Stress and in situ Fracture Behaviour of Polyamide Fibres », J. Raman Spectr. 35 [4] (2004) 308-315.
5. Colombari Ph., Sagon G., Lesage M., Herrera Ramirez J.M., « MicroRaman Study of the Compressive Behaviour of Polyamide (PA66) Fibres in a Diamond -Anvil Cell », Vibrational Spectr. 37 [1] (2005) 83-90.
6. Colombari Ph., Herrera Ramirez J.M., Paquin R., Marcellan A., Bunsell A., Micro-Raman Study of the Fatigue and Fracture Behaviour of single PA66 Fibres. Comparison with single PET and PP fibres, Engn Fracture Mechanisms (2006) soumis

**APPLICATION DE LA FTIR A LA MESURE DE COUCHES ET D'INTERACTIONS
PAR LA METHODE SPR**

BRUNO J. BECCARD

Vibrational Spectroscopy

Thermo Electron SA

16 Avenue du Québec - SILIC 765

91963 COURTABOEUF CEDEX

La résonance plasmon est un phénomène de "minimum" de réflectivité à une fréquence ou à un angle donné. Ce minimum est dû à l'absorption de la quasi totalité de l'énergie IR par les électrons libres de surface. Cet angle ou cette fréquence dépend de l'indice de réfraction du milieu ou de l'indice des couches déposées sur le côté opposé d'une fine couche métallique. Les applications comprennent la vérification de la quantité absorbée sur une surface, la liaison ou non d'un ligand avec une protéine fixée sur une surface etc... Les systèmes classiques mesurent un angle à fréquence fixe, le système Thermo mesure une fréquence à angle fixe. Les avantages de la démarche tiennent dans une équation 0.001° d'angle correspondent à environ 4 cm^{-1} de changement de fréquence.

L'intérêt est la possibilité de détecter des molécules plus petites, des couches incomplètes, et d'avoir une grande gamme dynamique, utile pour l'étude d'empilements.

COUPLAGE DU STEP-SCAN IR ET DE LASERS PULSES POUR ETUDIER LA CATALYSE A 33 ns

ETIENNE SEGUIN¹, FRÉDÉRIC THIBAUT-STARZYK^{1,2}, HEIKE ARNOLDS²

1- Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, CNRS-ENSICAEN-Université de Caen, France

2 - Department of Chemistry, University of Cambridge, United-Kingdom

Introduction

La spectroscopie FTIR *operando* permet de suivre l'évolution des espèces adsorbées et des sites actifs en catalyse hétérogène. La résolution en temps est la limite à la détection de certains intermédiaires réactionnels. La description des mécanismes des réactions est donc souvent basée sur des intermédiaires postulés qui ne peuvent être détectés.

Des lasers pulsés sont utilisés en science des surfaces pour surmonter cette limite et atteindre une résolution de l'ordre de la femtoseconde [1]. Des molécules simples adsorbées à la surface de métaux sont étudiées grâce à l'optique non linéaire et des techniques telles que la génération de fréquence somme (SFG). La spectroscopie pompe-sonde permet de décrire le comportement de molécules adsorbées après une excitation [2], et de suivre l'intensité des bandes infrarouges caractéristiques de catalyseurs réels comme les zéolithes [3].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a fait d'énormes progrès en résolution temporelle grâce à l'utilisation du step-scan. Cette méthode d'acquisition permet d'enregistrer l'ensemble du spectre moyen infrarouge avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanoseconde. Cependant, une condition nécessaire à l'utilisation de ce mode d'acquisition est la reproductibilité de la réaction étudiée. La photochimie est donc un domaine de choix pour le step-scan [4], mais l'observation de réaction de catalyse hétérogène thermiquement activée sur des solides reste inaccessible.

Nous avons combiné un laser femtoseconde pulsé (utilisé pour déclencher la réaction sur le catalyseur) avec un spectromètre infrarouge disposant du mode d'acquisition step-scan (33 ns). Nous montrons ainsi que la détection d'intermédiaires à très courte durée de vie est possible en catalyse hétérogène, par exemple dans la chimie déNOx sur métaux supportés sur alumine.

Résultats et discussion

Le catalyseur est placé sous forme de pastille auto-supportée dans une cellule infrarouge en verre pouvant être chauffée et reliée à une ligne de vide. Un laser femtoseconde pulsé (800 nm, 150 fs, 5 mJ, 10 Hz) est focalisé sur l'échantillon grâce à un miroir dichroïque déposé dans le chemin optique. Chaque point de l'interférogramme est enregistré avec une résolution de 33 ou 100 ns, pendant 10 ou 60 μ s après l'impulsion laser. Au niveau de l'interférogramme, l'influence du laser sur la surface du catalyseur est observée grâce à l'énergie rayonnée par l'échantillon.

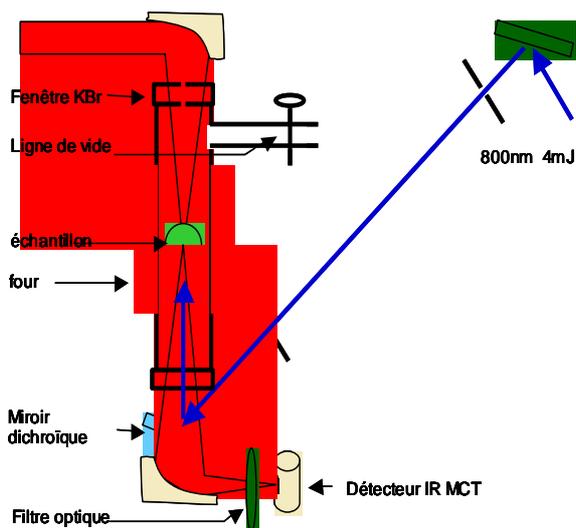


Fig. 1. Montage expérimental

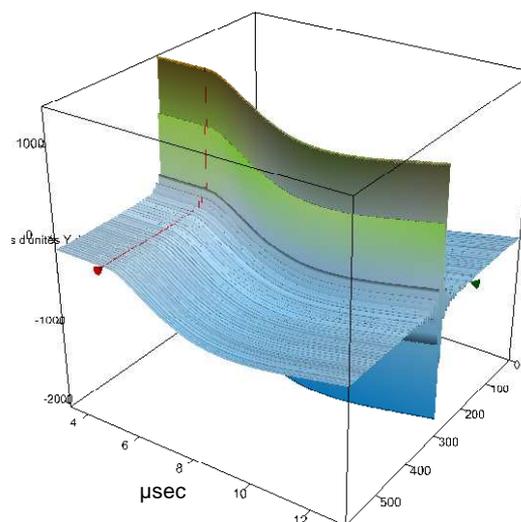


Fig. 2. Modification de l'interférogramme après l'impulsion laser

Notre système a été testé sur un catalyseur de déNO_x (2% Ag supporté sur Al₂O₃). Après le prétraitement de l'échantillon à 673K sous vide (5.10^{-6} mbar) pendant 1 heure, celui-ci est refroidi à 473K et un mélange 2:1 de CO et de NO est introduit dans la cellule (20 mbar). La perturbation des espèces de surface par les impulsions laser à 473K a été détectée avec la diminution d'intensité des bandes IR dans la région ν_{CN} , et une nouvelle bande IR apparaît 3 μ s après les impulsions laser. Cette bande est attribuée à un groupe nitrile di-ponté, qui avait été proposé (mais pas détecté) comme intermédiaire possible de la réaction [5].

Conclusions

Le couplage d'un spectromètre IRTF disposant du step-scan avec un laser femtoseconde pulsé permet l'étude infrarouge d'espèces adsorbées pendant la réduction des NO_x sur l'argent supporté sur alumine à 33 ns de résolution temporelle, la plus élevée actuellement en catalyse hétérogène.

Références

- [1] H. Arnolds, *Surf. Sci.* **548** (2004) 151.
- [2] J. P. R. Symonds, H. Arnolds, D. A. King, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 14311.
- [3] H. Noguchi, E. Yoda, N. Ishizawa, J.N. Kondo, A. Wada, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 17217.
- [4] Y. H. Yeom, H. Frei, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 6286.
- [5] N. Bion, J. Saussey, M. Haneda, M. Daturi, *J. Catal.* **217** (2003) 47.

**APPORT DE LA SPECTROELECTROCHIMIE *IN SITU* ET EN TEMPS REEL
COUPLEE A LA DFT POUR L'ETUDE DU POUVOIR COMPLEXANT D'UN
ETHER-COURONNE ELECTROCOMMANDABLE**

F. X. SAUVAGE⁽¹⁾, M. DE BACKER⁽¹⁾, E. LE VILLAIN⁽²⁾ ET C. WARTELLE⁽¹⁾

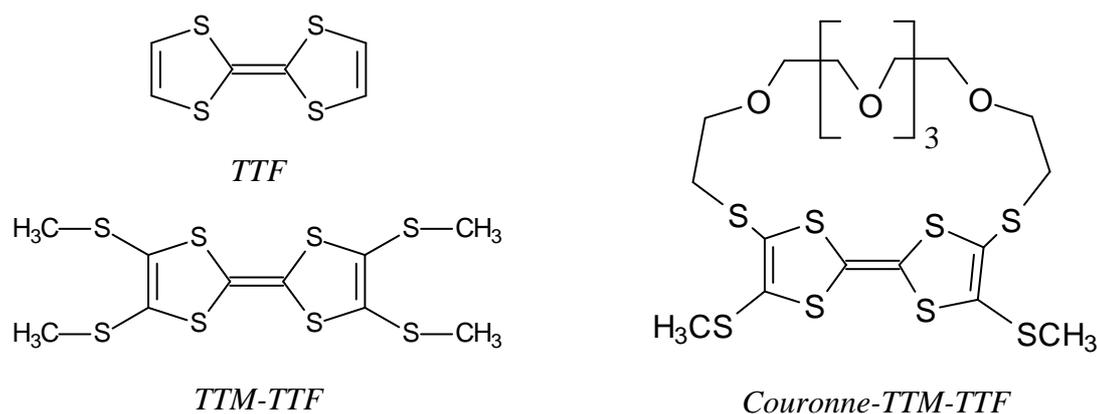
⁽¹⁾ LASIR-HEI, UMR CNRS 8516, 13, rue de Toul – 59046 LILLE Cedex

⁽²⁾ CIMMA UMR CNRS 6200 CNRS, 2, boulevard Lavoisier – 49045 ANGERS Cedex

La spectroélectrochimie de vibration *in situ* et en temps réel permet d'obtenir des informations structurales sur les intermédiaires formés dans les réactions d'oxydo-réduction, en s'affranchissant les oxydants/réducteurs chimiques et de leurs sous-produits.

Nous avons étudié la complexation/expulsion électrocommandée d'un cation métallique (Ba^{2+}) par un dérivé éther-couronne du tétrathiafulvalène (couronne-TTM-TTF). La spectroélectrochimie IRTF *in situ* et en temps réel a été utilisée afin d'obtenir la signature spectroscopique de ce phénomène. Des calculs en fonctionnelle de densité (DFT) ont été réalisés afin d'interpréter les information spectrales obtenues.

Nous avons tout d'abord identifié les signatures spectroscopiques de TTF et de TTM-TTF [1], puis nous avons étudié leur dérivé éther-couronne [2].



Les résultats expérimentaux et théoriques montrent clairement que la couronne-TTM-TTF à l'état neutre complexe bien Ba^{2+} ($K^0=1,6 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$). Ceci se traduit pas une diminution de la fréquence des élongations antisymétriques des groupements éthers C-O-C.

La signature spectroscopique du cation-radical de la couronne-TTM-TTF complexée a été difficile à identifier, tout d'abord parce que la constante de complexation est assez faible ($K^+=2,4 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$) et ensuite parce que les modes de vibration impliqués se situent dans

la région située en dessous de 1000 cm^{-1} qui n'est pas accessible dans nos conditions expérimentales.

En ce qui concerne le dication de la couronne-TTM-TTF, il est maintenant évident que sa forme complexée n'existe pas, ce qui signifie que la formation de ce dication provoque l'expulsion de Ba^{2+} hors de la couronne.

- [1] C. WARTELLE, R. VIRUELA, P.M. VIRUELA., F.X. SAUVAGE, M. SALLE, E. ORTI, E. LEVILLAIN, F. LE DERF, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 4672-4679 (2003)
- [2] C. WARTELLE, P.M. VIRUELA, R. VIRUELA, E. ORTI, F.X. SAUVAGE, E. LEVILLAIN, F. LE DERF, M. SALLE, *J. Phys. Chem. A*, 109, 1188 (2005)

SPECTROSCOPIE RAMAN COMME SONDE SUBMICROMETRIQUE DE CARACTERISATION DES PPLN ET DES GUIDES ECHANGES PROTONS

P. BOURSON, I. DURICKOVIC, A. HARHIRA, R. HAMMOUM, Y. ZHANG*, M. D. FONTANA,
V. YA. SHUR**, L. GUILBERT

*Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes - UMR CNRS 7132,
Université de Metz et Supélec, 2, rue E. Belin, 57070 Metz, France*

E-mail: hammoum_rac@metz.supelec.fr

harhira_ais@metz.supelec.fr

Introduction

La possibilité d'utiliser les interactions non linéaires pour obtenir d'autres longueurs d'onde à partir des lasers existants n'est pas nouvelle. Les études sur les oscillateurs paramétriques optiques intégrés ont été complètement relancées lorsqu'au début des années 90 sont apparues les premières techniques permettant d'inverser périodiquement les domaines de certains cristaux ferroélectriques [1]. Cela permettait en effet d'utiliser de manière pratique et efficace la configuration de quasi-accord de phase proposée dès 1962 par N. Bloembergen et al. [2]. La mise en œuvre de cette configuration a longtemps été retardée par les difficultés technologiques liées à la réalisation de matériaux présentant une périodicité du coefficient non linéaire. En effet, la périodicité est généralement de quelques microns à quelques dizaines de microns.

Vif du sujet

Dans le visible et le proche IR, on dispose d'excellents matériaux dont la non linéarité est liée à la ferroélectricité. Ces matériaux peuvent être mono ou multi domaines [Fig. 1], et l'on sait aujourd'hui, induire, dans des substrats de quelques centaines de microns d'épaisseur, des domaines ferroélectriques de quelques microns de large et présentant l'alternance voulue du signe du coefficient non linéaire. Un des matériaux les plus utilisés est le niobate de lithium.

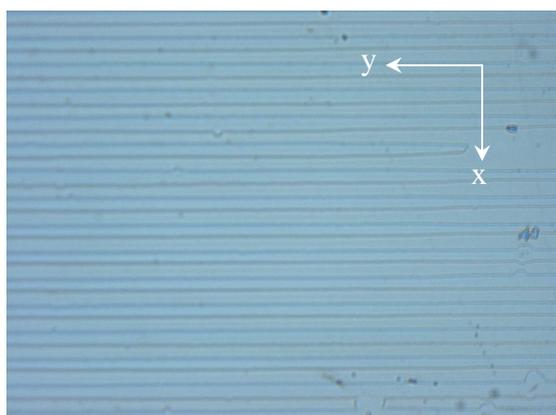


Fig. 1 - Image au microscope de nos échantillons

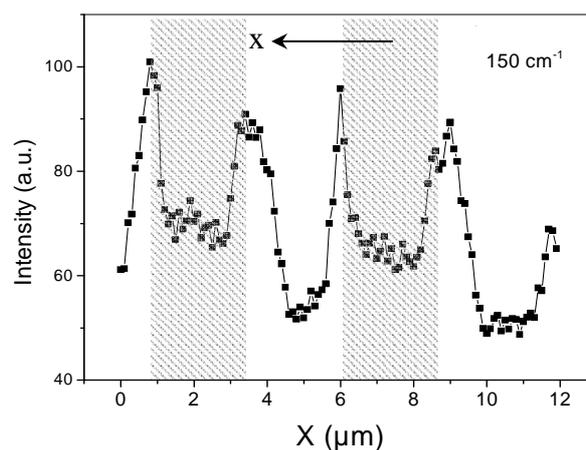


Fig. 2 - Révélation au Raman de périodicité PPLN

Actuellement, la plupart des phénomènes liés aux mécanismes physiques se produisant dans les structures périodiquement polarisées sont seulement partiellement compris, comme la nature des murs des domaines entre les zones renversées et leurs voisins non renversés. La spectroscopie Raman est vraiment très sensible à de petites modifications dans la structure du composé LN, se traduisant par exemple par des changements de fréquences, l'élargissement de certaines raies ou par l'apparition de nouveaux modes. Il s'agit d'une méthode non

destructive, comparée à la panoplie de méthodes développées pour prospecter ce genre de périodicité. Un exemple de caractérisation par spectroscopie Raman d'une structure PPLN est donné dans la figure 2. Dans cette figure, nous avons suivi l'évolution de la raie Raman 150 cm^{-1} . On visualise parfaitement une parfaite périodicité correspondant bien sur au pas des domaines étudiés [3].

Nous avons voulu aussi utilisé cette technique pour contrôler la qualité des guides d'onde échangés proton [Fig. 3]. Nous avons enregistré des spectres Raman en surface à l'intérieur du guide et à l'extérieur du guide. Dans le guide, nous observons l'apparition de deux larges bandes situées vers 140 cm^{-1} (bande A) et 670 cm^{-1} (bande B) respectivement. Ces bandes sont dues à la rupture des règles de sélection de l'effet de Raman provoqué par la présence des désordres. Ridah et al [4] ont prouvé que ces deux bandes apparaissaient dans les cristaux congruents, et sont dues à l'activation des phonons hors du centre de zone de Brillouin. La création des guides s'accompagne d'une augmentation des défauts intrinsèques dans ceux-ci sans modifier la structure du matériau. La figure 3 montre une cartographie de l'intensité de cette bande dans la section du guide. On observe clairement les formes des guides. Les zones lumineuses traduisent la périodicité des échanges protoniques ($\sim 7\mu\text{m}$ large).

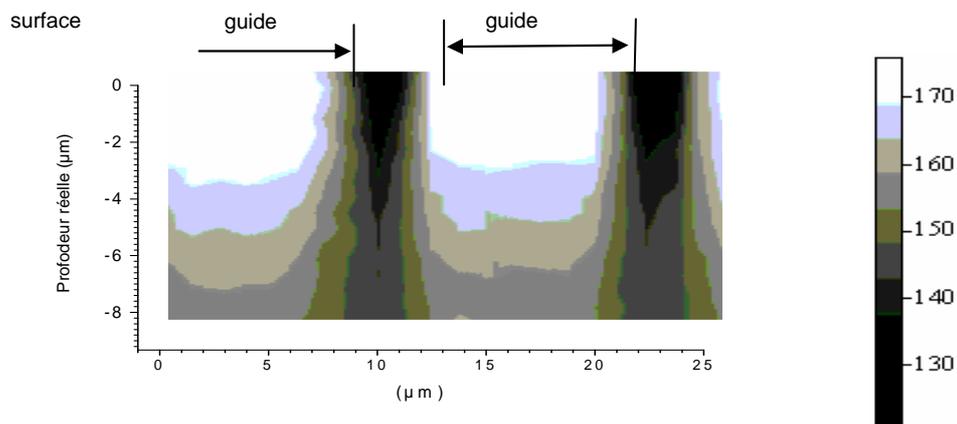


Fig. 3 - Intensité de la bande B dans la section du guide

Conclusion

Nous avons présenté une méthode originale et non destructive pour contrôler les structure périodiquement polarisées dans le niobate de lithium et le processus de fabrication des guides échangé proton PE. Les résultats présentés ici nous permettent non seulement de visualiser de façon non destructive le réseau de polarisation et la structure des guides mais nous donne également des informations précieuses sur le mécanisme de renversement de la polarisation et la création des domaines.

Bibliographie

- [1] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh & K. Watanabe, Applied Phys. Lett. 60 (1993) 435
- [2] J. A. Armstrong, Bloembergen, J. Ducuing & P. S. Pershan, Phys. Rev. 127 (1962) 1918
- [3] Y. Kong, J. Xu, B. Li, S. Chen, Z. Huang, L. Zhang, S. Liu, W. Yan, H. Liu, X. Xie, L. Shi, X. Li & G. Zhang, Optical Materials 27 (2004) 471–473
- [4] A. Ridah, P. Bourson, M. D. Fontana & G. Malovichko, J. Phys.: Condens. Matter 9, 9687 (1997).

* Southwest china university – Beibei, Chongqing, 400715 P. R. China

** Ferroelectric Laboratory, URAL University – Russia, 620083, Ekaterinburg, Lenin Ave., 51

**RECENTES INNOVATIONS TECHNIQUES POUR L'ANALYSE IN SITU EN
SPECTROMETRIE MICRORAMAN**

LIONEL LE BIHAN

HORIBA Jobin Yvon SAS

231, rue de Lille

59650 Villeneuve d'Ascq

France

La technique Raman ne nécessite en général aucune préparation de l'échantillon et donc modification de celui-ci, c'est une technique de spectroscopie optique (des matériaux comme le verre ou le quartz et bien d'autres sont transparents dans le domaine spectral de travail, et peuvent donc être utilisés comme fenêtre pour des cellules), c'est donc une technique particulièrement bien adaptée aux analyses in situ. Il est ainsi possible de faire des mesures avec des cellules en température, hautes pressions, électrochimiques, cryostats etc... Durant cet exposé, les plus récentes innovations techniques développées par ou en collaboration avec notre société, pour l'analyse in situ par spectroscopie Raman, seront présentées : Le couplage au système Raman d'un microscope ouvert et d'un microscope inversé tous deux très bien adaptés à l'utilisation d'échantillons ou de cellule encombrants, le développement, en collaboration avec la société L'Oréal, d'un système microRaman pour l'analyse in vivo de la peau, et enfin le développement par la société Linkam, à la demande et en collaboration avec Horiba Jobin Yvon, d'une cellule dédiée aux études en catalyse.

TEMPERATURE ET DIFFUSION RAMAN : DE LA THEORIE AUX APPLICATIONS

R. CARLES^{*}, A. ZWICK^{*} ET C. MOURA^{**}

(*) *Laboratoire de physique des solides (UMR 5477 CNRS) – Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne - 31077 – Toulouse Cedex – France*

(**) *Departamento de Fisica da Universidade do Minho
Campus de Gualtar – P-4719 Braga Cedex*

La section efficace de diffusion inélastique de la lumière par la matière à la pulsation ω dépend de la température T du matériau diffuseur au travers du facteur de Bose $n(\omega, T)$ selon :

$$I_d \propto |n(\omega, T) + 1| = |\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1|^{-1}$$

pour les processus Stokes ($\omega > 0$) et anti-Stokes ($\omega < 0$). Il en résulte pour $\omega > 0$, les identités qui peuvent être testées expérimentalement :

$$\frac{I_d^S}{n(\omega, T) + 1} = \frac{I_d^{aS}}{n(\omega, T)} = I_d^S - I_d^{aS}$$

On peut alors déduire un rapport des sections efficaces entre les deux processus qui ne dépend que de la température, selon :

$$\frac{I_d^S}{I_d^{aS}} = \exp(\hbar\omega / k_B T)$$

En fait, cette relation résulte de l'écriture d'un « bilan thermodynamique détaillé »¹ de la diffusion du rayonnement électromagnétique par la matière, et ne dépend donc pas a priori de la nature du matériau (isolant, semiconducteur ou conducteur), de son état (solide cristallisé, amorphe, vitreux, liquide ou gazeux), ni du type de processus (diffusion du premier ordre ou d'ordre supérieur, diffusion par des excitations vibrationnelles, électroniques...).

Il en résulte donc une méthode de mesure et de contrôle, éventuellement localisée, de la température d'un échantillon, selon :

$$T = \frac{\hbar\omega}{k_B} [\ln(I_d^S / I_d^{aS})]^{-1}$$

La méthode doit cependant prendre en compte deux types de « corrections » :

a) liées au matériau lui-même car ses propriétés électroniques et vibrationnelles et leurs couplages dépendent de la température, indépendamment des processus de couplage avec le rayonnement, et qu'elles interviennent pour celui-ci à deux énergies différentes (distantes de $2\hbar\omega$)

b) liées au dispositif de mesure tant au niveau de l'excitation (échauffement et hétérogénéité de celui-ci), de la réponse du spectromètre (linéarité et résolution) et du détecteur (bruit de fond, linéarité, homogénéité).

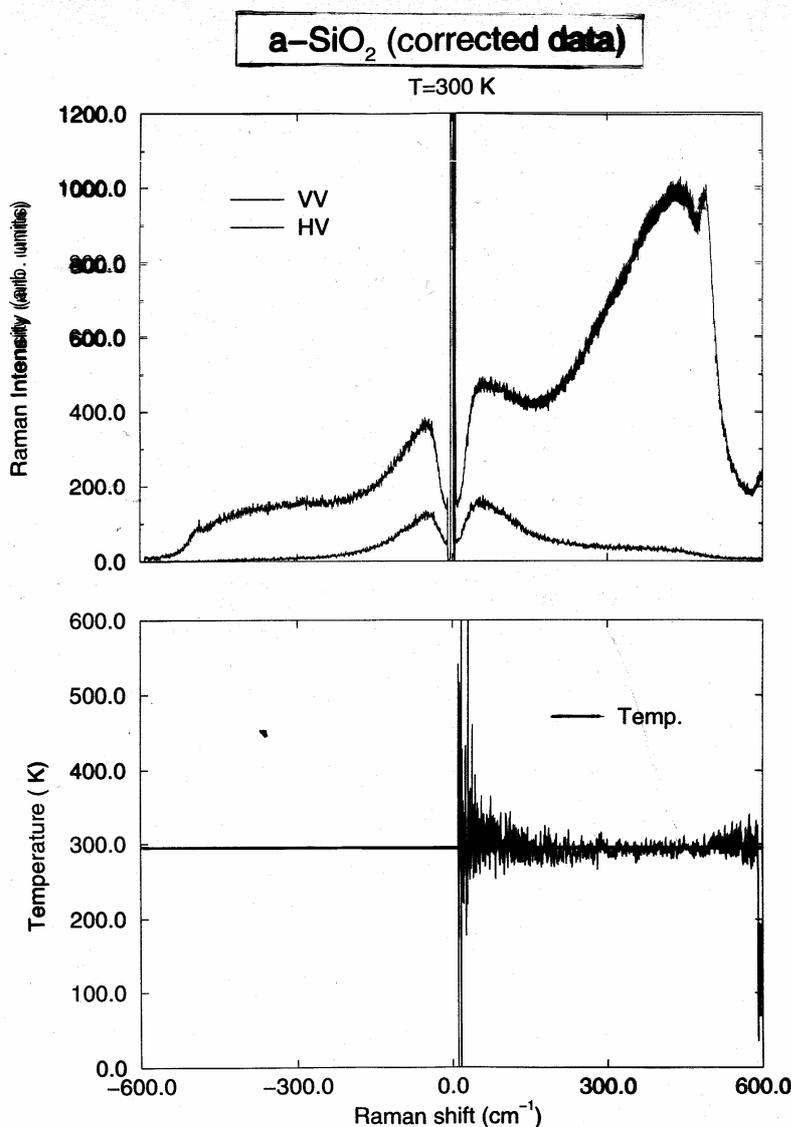
Si la sensibilité de la méthode dépend bien évidemment du rapport signal Raman sur « bruit », ce dernier recouvrant en fait également les autres processus d'interaction rayonnement-matière (luminescence, rayonnement thermique), elle est en outre limitée aux

valeurs comparables d'une part du décalage énergétique $\hbar\omega$ et de l'énergie thermique, moyennant la correspondance ($1 \text{ K} \approx 1 \text{ cm}^{-1} \approx 0,1 \text{ meV}$).

Néanmoins nous montrons que, moyennant la prise en considération de ces « corrections » et de ces limites, dans de nombreux cas, la thermométrie Raman peut s'avérer particulièrement efficace. Ceci sera illustré pour des isolants comme le verre ou des semiconducteurs comme Si ou GaAs, mais aussi pour des liquides.

De manière plus originale nous montrerons que les effets de température sur les spectres de diffusion Raman peuvent également être exploités pour l'analyse des processus microscopiques eux-mêmes afin de les identifier (processus de diffusion d'ordre multiple, processus de relaxation, densités d'états vibrationnels, diffusion de basse fréquence par des excitations électroniques ou des modes acoustiques....).

[1] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics of continuous media (1960) p. 383



THERMOMETRIE PAR FLUORESCENCE DES BARRIERES THERMIQUES

SAMUEL MARGUERON, DAVID R. CLARKE

Materials Department, College of Engineering

University of California, Santa Barbara,

CA 93106-5050

Les parties métalliques chaudes des réacteurs d'avions et d'installations terrestres de production d'énergie sont revêtues de dépôts céramiques. En supplément d'une protection régénérable contre l'érosion, ces revêtements assurent une protection thermique destinée à accroître le rendement thermodynamique des turbines.

Le gradient thermique espéré est de l'ordre d'un million de degrés par mètre pour des dépôts de types Electron Beam – Physical Vapour Deposition de 150 μm d'épaisseur. Il est assuré par l'emploi de dépôt de zircone stabilisée (YSZ) à faible conductivité thermique et de structure colonnaire poreuse. Cependant, les performances des dépôts peuvent être altérés par des transferts radiatifs (dépôt transparents), par l'évolution à haute température de leur microstructure, ainsi que par des pollutions atmosphériques (CMAS) s'infiltrant dans les dépôts.

La thermométrie par fluorescence est apparue comme une méthode pour la mesure de la température à travers les revêtements en service (1). Elle permet de faire des mesures sans contact, in-situ et locales de la température des revêtements, sans que les résultats soient perturbés par les gaz chauds. Le principe consiste à mesurer après une excitation laser impulsionnelle, la décroissance optique d'ions fluorescents incorporés dans le revêtement céramique. L'objectif est de concevoir et de réaliser des couches de différents dopants dans le dépôt pour une mesure de la température dans l'épaisseur ('rainbow smart TBCs').

1. Zircone yttrée dopée à l'euporium

Les études en cours semblent indiquer que l'addition en faible quantité (5pds%) d'ions trivalents de terres rares modifie faiblement la stabilité et les propriétés de la zircone yttrée (7%pds $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$). Ces ions donnent lieu à un spectre caractéristique qui se trouve faiblement perturbé par le champ cristallin (orbitales 'f' peu liantes). En revanche, la durée de vie à température ambiante dépend de la concentration en dopant ('quenching').

On présente ici le cas de la transition $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (606 nm) de l'euporium mesuré avec notre système d'acquisition (figure 1). La durée de vie de fluorescence montre une décroissance à partir de 600°C et reste mesurable jusqu'à 1300°C. Cette résistance en température est à relier au grand gap optique entre les différents niveaux électroniques de l'euporium.

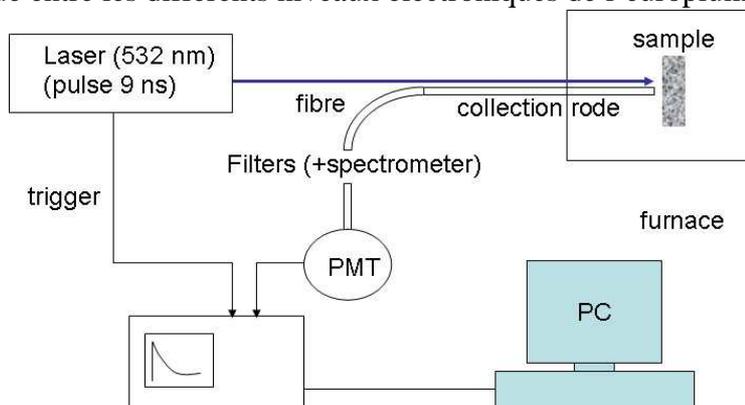


Figure 1 : système d'acquisition et de calibration de la fluorescence en température.

La durée de vie est alors un paramètre pertinent pour la mesure de la température au delà du seuil critique. En effet, elle traduit l'équilibre thermique du niveau fluorescent avec d'autres niveaux à décroissance plus rapides ou non radiatifs. Cependant, l'intensité de fluorescence diminue aussi de manière exponentielle. D'autre part, la couche dopée doit être aussi fine que possible pour assurer une mesure locale, ceci implique l'utilisation de forte concentration en dopant et de forte puissance du laser d'excitation.

2. Limitations – étude d'un matériau modèle

Deux problèmes ont été soulevés par les mesures de durée de vie. On a pour ce faire étudié un matériau mieux connu : l'alumine (ou rubis) dopé en chrome.

Le premier problème concerne la décroissance du signal de fluorescence aux temps courts. On observe en effet qu'en augmentant l'intensité du laser, il apparaît dans les dépôts dopés en europium une décroissance non exponentielle aux temps courts. De même, l'étude des raies R (693 nm) du rubis présentent une décroissance rapide aux temps courts, elle est suivie d'un pallier puis d'une décroissance lente, identique à l'émission spontanée. L'analyse quantitative de la décroissance par la méthode METS (2) montre l'apparition de plusieurs durées de vie de transition en fonction de l'intensité laser. Il s'agit probablement de l'effet de l'émission stimulée et d'une excitation de plusieurs électrons.

Le second problème concerne l'effet de réabsorption de la fluorescence sur la validité des calibrations. On observe que la durée de vie en milieu polycristallin et sur monocristaux varie en fonction de la géométrie du système optique d'excitation et de collecte. Cet effet montre une compétition entre la diffusion optique, la concentration et la réabsorption. Sur couches minces, cet effet est faible.

3. Conclusion

Les travaux montrent une détection du signal de fluorescence avec nos instruments jusqu'à 1300°C des couches dopées en europium sur les faces avant et arrière des barrières thermiques. Il convient cependant aux fortes puissances laser de supprimer le signal aux temps courts qui a d'autres origines que l'émission spontanée.

La présence de pollutions (CMAS) diminue fortement la détection du signal en face arrière et pose des problèmes pour la mesure du gradient thermique. Il reste cependant possible de mesurer la température superficielle des revêtements dans une gamme de composition connue.

L'évaluation en service de la thermométrie par fluorescence est menée dans le cadre de collaborations industrielles (GE, Solar Turbines). Il faut signaler que pour les parties mobiles des réacteurs, la synchronisation des pulses lasers et l'effet Doppler présentent des difficultés qui restent à résoudre.

Remerciements : University of California Santa Barbara, Bourse 'Lavoisier' (Ministère des Affaires Etrangères), Office of Naval Research (MURI) et Rémy Mévrel (ONERA).

(1) Feist J. P, Heyes A. L (2000) "Europium-doped Ytria-stabilized Zirconia for High-temperature Phosphor Thermometry", *Proceedings of the I MECH E Part L Journal of Materials: Design and Applications*, Volume 214, Number 1: 7-12(6).

(2) Gutierrez-Osuna, R., A. Gutierrez-Galvez, et al. (2003) "Transient response analysis for temperature-modulated chemoresistors", *Sensors and Actuators B* 93: 57-66.

**EMISSION THERMIQUE EN CHAMP PROCHE : QUAND LE RAYONNEMENT
THERMIQUE DEVIENT COHERENT**

JEAN-JACQUES GREFFET

Laboratoire E.M2.C CNRS-UPR288

Ecole Centrale Paris

Grande Voie des Vignes

92295 Châtenay-Malabry, France

APPORT DU RAYONNEMENT THERMIQUE POUR LA CARACTERISATION DES MATERIAUX A HAUTE TEMPERATURE

DOMINGOS DE SOUSA MENESES^{1,2}, BENOIT ROUSSEAU¹,
PATRICK ECHEGUT¹

¹ Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température - CNRS, 1D avenue de la
Recherche Scientifique, 45701 Orléans Cedex 02

² Polytech' Orléans, Université d'Orléans, 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans cedex 2

Au dessus du zéro absolu, l'agitation thermique régnant au sein de la matière est à l'origine d'une émission électromagnétique, appelé aussi rayonnement thermique. Ce phénomène constitue une formidable source d'information sur le milieu émetteur puisque la distribution spectrale est fortement dépendante de la température et des caractéristiques chimiques et structurales du matériau. Situé principalement dans la plage spectrale de l'infrarouge, ce rayonnement est utilisé par certains animaux ou insectes pour chasser ou se reproduire [1]. Au niveau industriel, la pyrométrie permet de réaliser des mesures de température précise et sans contact dans des environnements extrêmes ou difficilement accessibles. Enfin notre connaissance de l'univers a largement progressée après les campagnes de cartographie du rayonnement infrarouge [2].

Pour le spectroscopiste, la mesure de l'émittance spectrale permet de s'affranchir des difficultés techniques que présente la mesure des spectres de réflexion et de transmission à haute température. En effet les lois de Kirchhoff montrent que le spectre d'émission contient suffisamment d'information pour remonter à l'aide de modèles de fonction diélectrique à l'ensemble des fonctions optiques du matériau et à certaines de ces caractéristiques structurales [3]. L'étude du spinelle (Fig. 1,2) jusque dans sa

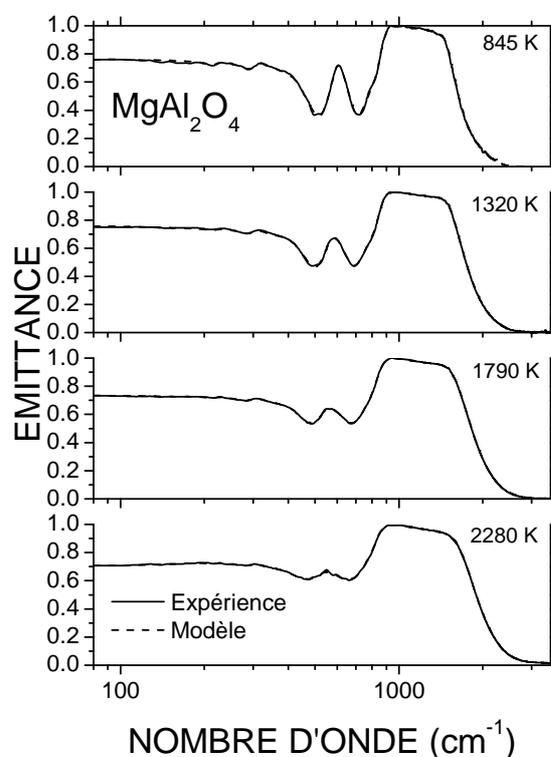
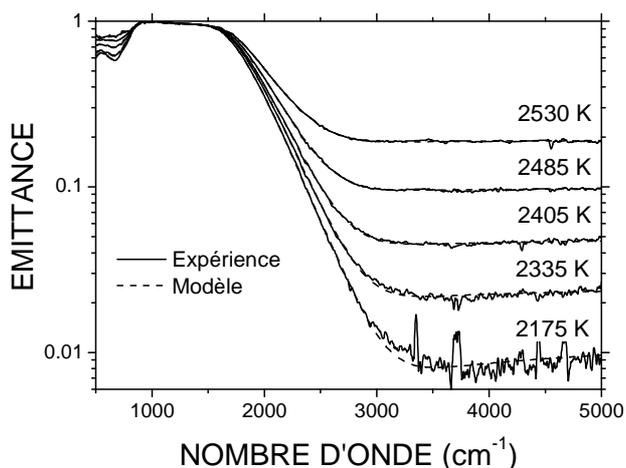


Figure 1 : Dépendance en température de l'émittance d'un spinelle synthétique et ajustements obtenus à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique.



phase liquide permet d'illustrer quelques unes des potentialités de la spectroscopie d'émission.

Figure 2 : Dépendance en température de l'émittance d'un spinelle synthétique à l'approche et dans la phase liquide et ajustements obtenus à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique.

C'est une technique donnant un accès direct à la dépendance en température de la composante polaire de la dynamique de réseau, au processus multiphonons et autres

mécanismes d'absorption apparaissant à l'approche de la phase liquide. Elle permet en outre la mesure in situ de l'évolution en température du degré de désordre cationique x . Dans cette structure, une fraction x des sites tétraédriques correspondant aux positions naturelles des cations Mg^{2+} est occupée par des cations Al^{3+} .

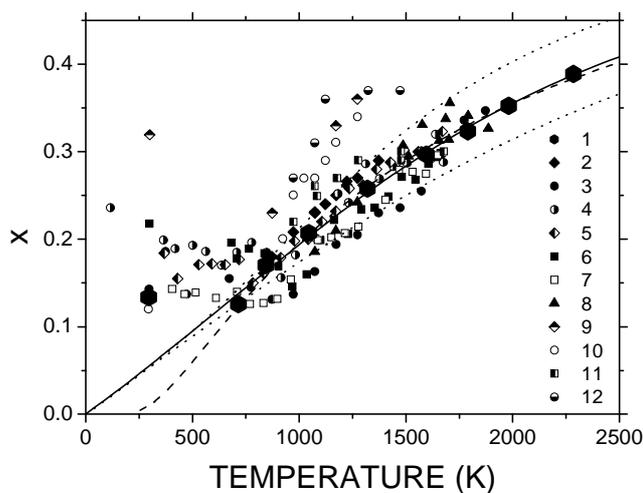


Figure 3.

Comparaison du taux d'inversion obtenu par spectroscopie d'émission (hexagones) et différents résultats reportés dans la littérature.

- [1] A.L. Campbell, R.R. Naik, L. Sowards, M.O. Stone, *Micron* 33 211 (2002).
- [2] F. Molster, C. Kemper, *Space Science Reviews: ISO Special Issue*, 1 (2005).
<http://www.iso.vilspa.esa.es/science/SSR/>
- [3] D. De Sousa Meneses, J.F. Brun, P. Echegut, P. Simon, *Appl. Spectrosc.* **58** 969 (2004).

DETERMINATION DES PROPRIETES RADIATIVES DANS DES MOUSSES METALLIQUES A PARTIR DE MESURES SPECTROMETRIQUES

M. LORETZ¹, R. COQUARD², D. BAILLIS³, E. MAIRE⁴, R. GARTNER⁴

1. *Centre de Thermique de Lyon (CETHIL), UMR CNRS 5008, Domaine Scientifique de la Doua, INSA de Lyon, Bâtiment Sadi Carnot, 9 rue de la physique, 69621 Villeurbanne Cedex, France*
Email : mathilde.loretz@insa-lyon.fr
2. *Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), 24 rue Joseph Fourier, 38400 Saint Martin d'Hères, France*
3. *Centre de Thermique de Lyon (CETHIL), UMR CNRS 5008, Domaine Scientifique de la Doua, INSA de Lyon, Bâtiment Sadi Carnot, 9 rue de la physique, 69621 Villeurbanne Cedex, France*
4. *Groupe d'Etude de Métallurgie Physique et de Physique des matériaux (GEMPPM), UMR CNRS 5510, Domaine Scientifique de la Doua, INSA de Lyon, 20 Avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France*

Le transfert radiatif dans les milieux poreux et notamment dans les mousses constitue un enjeu industriel important dans les domaines de l'aéronautique, du spatial, du bâtiment... En effet, le transfert par rayonnement représente une part non négligeable du transfert thermique total à travers ce type de matériaux, qui se comportent alors comme des milieux semi-transparents qui émettent, absorbent et diffusent le rayonnement. La modélisation des phénomènes d'interactions entre le rayonnement et la matrice solide constituant ces milieux permet alors d'optimiser leur comportement thermique.

La prédiction des transferts radiatifs dans ces milieux poreux repose en premier lieu sur la caractérisation de leurs propriétés radiatives, caractérisation pouvant être classée selon deux approches distinctes :

- méthodes assimilant le milieu poreux à un arrangement aléatoire de particules, de taille et de forme données et faisant appel aux lois de l'optique géométrique et à la théorie de la diffraction [1],
- modèles prédictifs fondés sur une approche de type Monte Carlo en prenant en compte la morphologie complexe du milieu étudié [2] [3].

Dans cette étude, le milieu poreux est une mousse d'aluminium de forte porosité. Il s'agit de déterminer les propriétés radiatives de cette mousse à l'aide des deux approches citées précédemment, et d'une méthode d'identification basée sur des mesures expérimentales de transmittances directionnelles et de transmittances et réflectances hémisphériques effectuées avec un spectromètre de fabrication Biorad, modèle FTS 60A, associé à une sphère intégrante.

Références :

- [1] D.Doermann
Modélisation des transferts thermiques dans les matériaux semi-transparentes de type mousses à pores ouverts et prédiction des propriétés radiatives
Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France, 1995, n° d'ordre 95 ISAL 0010
- [2] M. Tancrez and J. Taine
Characterisation of the radiative properties of porous media with diffuse isotropic reflecting interfaces
IHTC 2002 vol.1, p 627-632
- [3] R. Coquard, D. Baillis
Radiative characteristics of opaque spherical particles beds : a new method of prediction
Journal of Thermophysics and Heat Transfer, vol. 18, n°2, 2004

**MESURES IN SITU EN SCIENCES DES MATERIAUX PAR SPECTROSCOPIES
RAMAN ET ABSORPTION DES RAYONS X COUPLEES**

VALERIE BRIOIS¹, FRANÇOISE VILLAIN², JEAN-MARC KRAFFT^{2,3}

¹ *SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP 48, Saint-Aubin, 91192 Gif sur Yvette Cedex,
France*

² *LCIM2, Bât. F. Case 42, UPMC, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

³ *LRS, Tour 54, UPMC, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

Le couplage des techniques de caractérisation permet d'éviter bon nombre d'artéfacts engendrés par des expériences séparées notamment en ce qui concerne l'environnement, l'histoire et le vieillissement de l'échantillon et les contraintes physiques qui peuvent lui être appliquées. Au cours des dernières années, les possibilités de couplage des techniques ont considérablement augmenté grâce à l'évolution technologique de l'instrumentation qui permet aujourd'hui de disposer d'appareils de caractérisation moins encombrants et plus maniables avec des performances quasi équivalentes à celles des appareils "classiques". Ceci est notamment le cas dans le domaine de la spectroscopie Raman où les performances techniques, la maniabilité et la flexibilité des nouveaux spectromètres modulables fonctionnant avec fibres optiques permettent aujourd'hui de les coupler relativement facilement à des techniques de caractérisation lourdes telles que la Spectroscopie d'Absorption X (XAS). La spectroscopie d'absorption X correspond à l'excitation d'électrons de niveaux de coeur d'un atome donné par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$. Elle permet d'accéder par l'analyse des oscillations EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) à une pseudo-fonction de distribution radiale (ou FFT) autour de l'atome considéré, dans un domaine de distances de quelques angstroems (typiquement 5 Å). La sélectivité chimique est un important atout de la technique puisqu'elle permet d'étudier sélectivement chaque atome du matériau, qu'il soit à forte concentration ou à l'état de trace (quelques ppm). En outre comme la spectroscopie Raman, la spectroscopie d'absorption X permet de caractériser l'ordre local dans tout matériau, quel que soit son état chimique. Les deux spectroscopies se caractérisent par une grande flexibilité en environnement-échantillon et permettent donc de caractériser in situ les matériaux sous contraintes physiques (température, pression, champ électrique...) ou durant une réaction chimique.

Dans cette communication, les potentialités des expériences couplées Raman-SAX seront illustrées sur plusieurs exemples d'études in situ :

- i) Etude de la cinétique d'oxydation de l'éthanol par le Cérium $^{4+}$ (liquide et $T=45^{\circ}\text{C}$)
- ii) Etude de la réhydratation d'un catalyseur supporté Mo/ASA (solide en présence de O_2 et H_2O , T ambiante)
- iii) Etude de la déshydratation de HDL par chauffage modérée (solide dans four entre $\text{RT} < T < 200^{\circ}\text{C}$)
- iv) Etude de la transition de spin thermiquement induite sur le complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (solide dans cryostat à Hélium $10\text{K} < T < \text{RT}$)

Ces études ont été réalisées au LURE, fin 2003 ou à Elettra sur la ligne BL11.1. Ce type de couplage sera proposé en routine sur la ligne de lumière SAMBA, qui est une des 3 lignes à SOLEIL dédiée à la spectroscopie d'absorption X dans le domaine des X-durs. Cette ligne est équipée d'un spectrophotomètre Raman fibré KOSI RXN1 avec pour source excitatrice un laser à 785 nm.

Références :

- V. Briois, D. Lützenkirchen-Hecht, F. Villain, E. Fonda, S. Belin, B. Griesebock, R. Frahm, "Time- Resolved Study of the oxidation of ethanol by Cerium IV using combined Quick-XANES, UV-Vis and Raman spectroscopies" *J. Phys. Chem A*, 2005, 109, 320-329.
- V. Briois, S. Belin, F. Villain, F. Bouamrane, H. Lucas, R. Lescouëzec, M. Julve, M. Verdagner, M. S.Tokumoto, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, X. Carrier, J. M. Krafft, C. Jubin, M. Che « New insights for Materials Science Characterisation using different complementary techniques combined with X-ray Absorption Spectroscopy. » *Physica Scripta*, 2005, T115, 38-44.
- S. Belin, V. Briois, A. Traverse, M. Idir, T. Moreno « Samba : a new beamline at SOLEIL for X-ray Absorption Spectroscopy in the 4-40 keV energy range » *Physica Scripta* 2005 T115, 980-983.

**SIMULTANEOUS MICRORAMAN AND SYNCHROTRON RADIATION
MICRODIFFRACTION : A TOOL FOR MATERIALS CHARACTERIZATION**

R.J. DAVIES (1), M. BELLEIL (2)

*(1) European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Horowitz, BP220, 38043 Grenoble
Cedex, France*

*(2) Renishaw sas, 15 rue Albert Einstein, Champs sur Marne, 77477 Marne la Vallée cedex.
micHEL.belleil@renishaw.com
Michel*

MICROSCOPIE INFRAROUGE ET RAYONNEMENT SYNCHROTRON : LA LIGNE DE LUMIERE SMIS A SOLEIL

F. JAMME, S. LEFRANÇOIS, J.L. GIORGETTA, F. POLACK, B. LAGARDE,
O. CHUBAR ,P. DUMAS

SOLEIL Synchrotron, L'Orme des Merisiers, BP48, F-91192 Gif sur Yvette, France

SOLEIL est une source optimisée de rayonnement synchrotron de 3^{ème} génération, d'énergie 2,75 GeV, en construction sur le plateau de Saclay, au sud-ouest de Paris. La mise en service des premières lignes de lumières, dont plusieurs utilisent de nouveaux concepts de dispositifs d'insertion magnétique, est prévue courant 2006. Au total, 24 lignes, couvrant tout le domaine d'énergie de photons depuis l'infrarouge jusqu'aux rayons X durs et offrant un éventail complet d'outils expérimentaux exceptionnels pour la physique la chimie, la biologie, les sciences de la terre et de l'environnement. SMIS est une des deux lignes de spectroscopie infrarouge de SOLEIL. Elle fait partie des douze premières lignes prévues sur SOLEIL , qui devront accueillir des utilisateurs au début de 2006. La spécificité de cette ligne de lumière est de fournir une source de haute brillance dans la région spectrale 1-100 microns, avec une optimisation de la détection dans la région 2.5-100 microns. Cette source sera couplée à une microscope infrarouge. Cette ligne est dédiée à l'étude microscopique de composés variés, comme, entre autres, des films de polymères, des inclusions minérales, des matériaux d'intérêt biologiques et biomédicaux, des matériaux d'intérêt archéologique. Un ensemble de cellules environnementales sera développé afin de permettre d'étude des échantillons dans diverses conditions de température, pression, actions mécaniques etc.

La brillance de la source synchrotron, par rapport à une source thermique, est comprise entre deux et trois ordres de grandeur dans le domaine spectral s'étendant entre le proche et le lointain infrarouge. La microscopie infrarouge, utilisant la source synchrotron, permet l'acquisition de spectres infrarouges, de haute qualité spectrale (signal-sur-bruit), dans des domaines seulement limités par la diffraction (soit en condition confocale, la demi longueur d'onde).

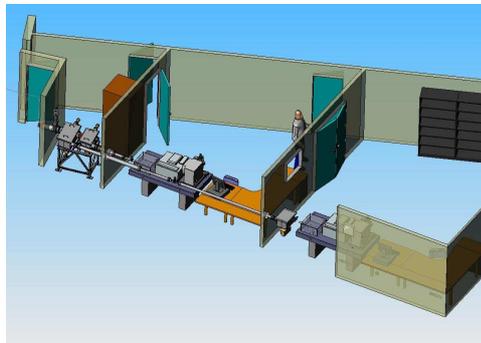
Les avantages de cette technique seront présentés, en comparaison avec les apports des détecteurs bidimensionnelles en microscopie infrarouge utilisant des sources thermiques.

Des exemples en biologie, géologie, science de la terre, et matière molle seront présentés.

Le projet de ligne de microscopie infrarouge à SOLEIL sera détaillé. Cette ligne

expérimentale comprendra deux microscopes, utilisant, chacun, un mode d'émission particulier des photons infrarouges par la radiation électromagnétique.

Un schéma d'implantation des stations expérimentales est présenté dans cet abstract



**FILM MINCES OBTENUS PAR DEPOT A BASSE TEMPERATURE DE
MELANGES GAZEUX EAU-FORMALDEHYDE / EAU-ETHANOL ANALYSES
IN-SITU PAR DIFFUSION RAMAN**

BERTRAND CHAZALLON¹(CHAZALLON@PHLAM.UNIV-LILLE1.FR),
CRISTIAN FOCSA¹

¹ *Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM), Université Lille 1,
UMR CNRS 8523, CERLA, 59655 Villeneuve d'Ascq, France.*

La glace présente dans l'atmosphère terrestre sous forme de cristaux constitue environ 45% de la masse d'eau condensée des nuages. Ces cristaux se forment généralement par condensation de la vapeur d'eau sur des noyaux glaçogènes et dans une moindre mesure par givrage de microgouttelettes d'eau. En raison de son abondance aussi bien sur terre que dans l'atmosphère, la glace peut potentiellement jouer un rôle important dans la chimie atmosphérique. En effet, elle peut incorporer des gaz traces pendant sa phase atmosphérique et modifier sa structure et sa réactivité, et perturber localement les concentrations en phase gazeuse de ces composés. Elle peut également initier des réactions hétérogènes comme celles entre composés chlorés à la surface des nuages stratosphériques polaires conduisant à la destruction de l'ozone. Elle peut en outre incorporer ou émettre des gaz traces après son dépôt au sol et modifier la composition de la neige. Les composés organiques volatiles (COV) comme le formaldéhyde ou les alcools (methanol, ethanol, etc) représentent un groupe de composés susceptible de produire une source substantielle de radicaux OH qui contrôlent les cycles photochimiques influant sur le budget global de l'ozone. Nous nous intéressons ici à l'analyse par diffusion microRaman de films minces obtenus par dépôt in-situ à partir de la phase vapeur de mélange eau-ethanol ou eau-formaldéhyde. Ces solides sont synthétisés dans un réacteur conçu spécialement pour des mesures à basses pressions (récemment étendues jusqu'à 10^{-7} Torr) et à basses températures. Les dépôts réalisés à 88 K et 10^{-1} Torr sont caractérisés par une signature spectrale correspondante à celle d'un solide amorphe. Selon la composition du dépôt, différentes phases cristallines ont été obtenues lors du recuit de l'échantillon à différentes vitesses (~ 10 K/min et 35 K/min) [1]. La cristallisation est obtenue dès 140 K pour les mélanges de concentration élevée en éthanol (> 54 mol%). La conversion amorphe-cristal n'engendre pas systématiquement la formation de la glace cubique. De plus l'éthanol semble agir comme un catalyseur dans cette transformation, notamment en l'initiant

à une température plus faible que celle attendue dans le cas de la glace pure. Pour les mélanges de plus faibles concentrations, une autre phase apparaît à 170 K. Cette dernière semble correspondre aux phases hydrates (clathrate structure I et II) obtenues dans le cas de solutions aqueuses d'éthanol gelées. Pour les dépôts formaldéhyde-eau, une phase cristalline métastable apparaît à 138 K puis se transforme à 148 K en une phase hydrate (clathrate type I) [2]. Ces phases se distinguent de celles rencontrées dans le cas de solutions aqueuses de formaldéhyde gelées où une importante polymérisation se produit à température ambiante [3-5]. En outre, selon la vitesse de dépôt appliquée, la phase métastable peut apparaître dès 108 K. Cet effet surprenant est remarquable compte tenu de la faible mobilité des molécules à cette température. Le mécanisme de propagation de la phase hydrate semble ainsi facilité dans le cas de molécules fortement polaire (2.33 Debye pour H_2CO / 1.69 Debye pour C_2H_5OH). Cette corrélation pourrait refléter la tendance relative des molécules (accepteurs de protons) à générer des défauts de Bjerrum de type L, par la formation occasionnelle de liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau [6].

[1] B. Chazallon, Y. Celik, C. Focsa, Y. Guinet, submitted to *Vib. Spectrosc.*

[2] B. Chazallon, C. Toubin, C. Focsa, Y. Guinet, **2005** en preparation

[3] C. Mihean, N. Lebrun, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, *Surf. Sci.* **2004**, 566-568, 650

[4] N., Lebrun, P. Dhamelincourt, C. Focsa, B. Chazallon, J L. Destombes, D. Prevost, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, 34, 459-464

[5] B. Chazallon, N. Lebrun, P. Dhamelincourt, C. Toubin, C. Focsa, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 432

[6] P. Wooldridge, H. Richardson, J.P. Devlin, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87(7), 4126 (1987).

DETERMINATION DES EQUILIBRES REDOX ET DE LA SPECIATION DE L'EAU DANS UN SILICATE FONDU : L'APPORT DES ETUDES IN SITU EN SPECTROMETRIE RAMAN A HAUTE TEMPERATURE

JACQUES ROUX, VERONIQUE MAGNIEN, DANIEL R. NEUVILLE

Physique des Minéraux et Magmas, CNRS-IPGP, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

Les propriétés et la structure des silicates fondus varient énormément en fonction de la température, et la composition chimique. Parmi les éléments qui jouent un rôle considérable, on peut mentionner l'eau et le fer, qui a eux seuls peuvent modifier considérablement la structure et les propriétés et ce dès les premiers pourcents ajoutés. C'est pour cela que nous avons à l'aide de la spectrométrie Raman qui est un outil de choix pour réaliser des études in-situ dans des conditions HT/HP, essayé de caractériser la valence du fer et la spéciation de l'eau dans les silicates fondus. A l'aide d'un spectromètre T64000 Jobin-Yvon, et d'un micro-four constitué d'un film chauffant en Pt-Ir10% nous avons réalisé deux types d'études :

1. Détermination in situ du redox

Dans la figure 1a, nous avons reporté le spectre Raman d'un silicate contenant 10% de fer avec un rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} égal à 0,5. La figure 1b, représente la partie haute fréquence de ce spectre déconvolué en cinq gaussiennes. Les bandes 870, 970, 1022 et 1076 cm^{-1} correspondent à des vibrations d'étirements de Si-O avec le silicium en tétraèdre, Q^n , entouré d'un certain nombre d'oxygène pontant, n.

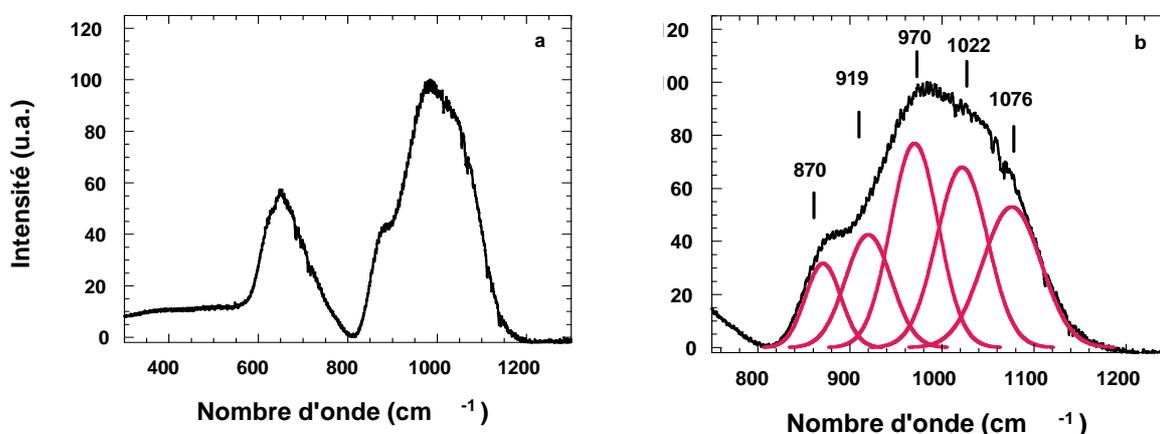


Fig. 1. Spectre Raman d'un verre PyroxNa sans fer ($CaO-SiO_2-Na_2O-MgO$) à l'ambiante. (a) Spectre entier normalisé (b) Enveloppe à haute fréquence déconvoluée pour mettre en évidence les espèces Q. La bande à 870 cm^{-1} peut être attribuée aux espèces Q^0 , à 919 cm^{-1} aux espèces Q^1 , à 970 cm^{-1} aux espèces Q^2 , à 1022 cm^{-1} aux espèces Q^3 et à 1076 cm^{-1} aux espèces Q^4 .

En effectuant des spectres Raman sur des échantillons oxydés et réduits de rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} connu, et par combinaison linéaire de ces spectres, il est possible de recalculer le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} de spectre intermédiaire, comme le montre la figure 2 dans laquelle nous avons reporté le rapport redox déterminé par diverses techniques (chimie humide, XANES, microsonde électronique et Mossbauer) en fonction des valeurs obtenus par spectrométrie Raman. Cette technique réalisée sur des échantillons de verres trempés a également testé in situ à haute température et permet donc de déterminer rapidement le rapport redox d'un liquide silicaté en fonction de la température (Magnien et al., 2006).

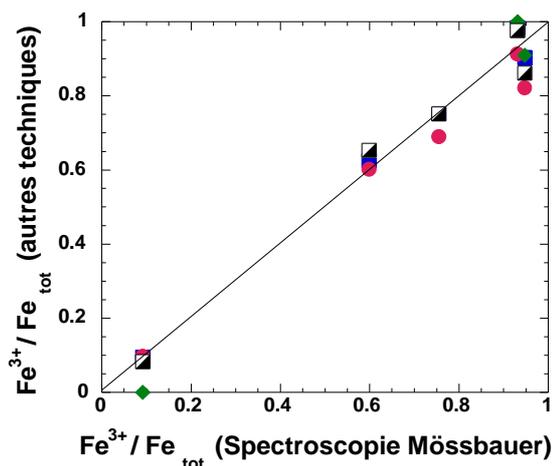


Fig. 2. Comparaison des rapports rédox déterminés par différentes techniques dans le cas de la série PyrNa. (rond = microsonde électronique, losange, = XANES, carré plein = chimie humide, et carré évidé = Raman) (Magnien et al., 2006).

2. Spéciation de l'eau dissoute

Les liquides silicatés naturels contiennent certaine quantité de volatils dissous tels que H₂O, CO₂, SO₄. L'eau, comme cela a été montré par Richet et al. (1996) peut jouer un rôle important lors d'une éruption volcanique en faisant varier la viscosité d'un liquide silicaté de nombreux ordres de grandeur en fonction de sa teneur. Si on s'intéresse au dynamisme éruptif, il est donc fondamental de pouvoir déterminer rapidement la quantité d'eau dissoute dans un magma. Nous avons développé une méthode pour déterminer la quantité d'eau dissoute dans un magma (Behrens et al., 2006). Cette technique repose sur une calibration interne en utilisant les aires des bandes de vibration des OH à haute fréquence et celle des vibrations Si-O à plus basses fréquences.

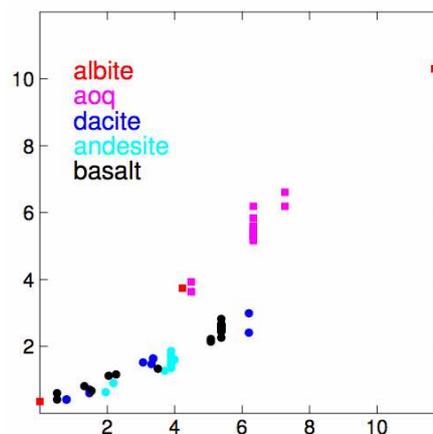
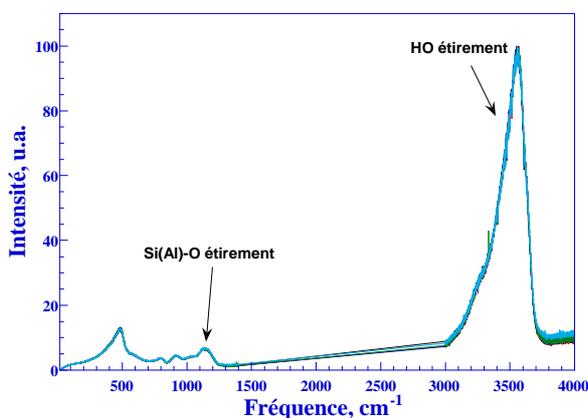


Figure 3a,b : Spectre Raman d'un silicate contenant 6% d'eau dissoute (à gauche). Teneur en eau dissoute dans des silicates fondus déterminée par le spectre Raman et comparé à celle obtenue par titrage (à gauche).

Les premiers résultats obtenus à température ambiante (Figure 3a,b) permettent de montrer la validité de la technique qui est cependant dépendante de la composition chimique du silicate fondu. Nous présenterons comme dans le cas du rédox de nouveaux résultats obtenus à haute température.

Référence :

- Behrens H., Roux J., Neuville D.R. and Siemann M. (2006) Quantification of dissolved H₂O in silicate glasses using Raman spectroscopy. Chem. Geol. (sous presse)
- Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Pinet O. and Richet P. (2006) Kinetics of iron redox reactions: A high-temperature XANES and Raman spectroscopy study. J. Mat Nucl (sous presse)
- Richet, P., et al. (1996). "Water and the viscosity of andesite melts." Chem. Geol. 128: 185-197

L' AMMONIAC SOUS TRES HAUTE PRESSION : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN SUR MONOCRISTAL A BASSE TEMPERATURE

S. NINET, F. DATCHI, A.M. SAITTA, M. LAZZERI, M. GAUTHIER, B. CANNY

*Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés
UMR 7590, Université Pierre et Marie Curie, CNRS
140, rue Lourmel – 75015 – Paris (France)*

Le comportement de la liaison hydrogène sous pression constitue un intérêt fondamental en physique des solides : l'évolution de la glace H₂O sous très haute pression vers un système symétrisé, où le proton est à mi-distance entre les oxygènes, a été une découverte majeure de ces dernières années. La pression a pour effet essentiel de baisser la barrière du double puits du potentiel du proton, provoquant ainsi la délocalisation du site protonique vers 60 GPa. Comme l'eau, l'ammoniac fait partie du groupe des glaces moléculaires à liaisons hydrogènes susceptibles d'être symétrisées sous pression. La relative simplicité de l'ammoniac en fait un candidat idéal pour le test de modèles théoriques : ces calculs prévoient que la symétrisation de la liaison N-H...N ne semblerait pas pouvoir se produire à des pressions inférieures à 1-2 TPa [1] ! La difficulté de cette symétrisation provient du fait que la liaison H est beaucoup plus faible et la configuration charge-dipole est moins favorable que dans le cas de l'eau (un doublet face à trois liaisons covalentes pour NH₃ - un doublet pour deux liaisons covalentes pour H₂O). Une autre motivation de l'étude de l'ammoniac sous haute pression est liée à l'astrophysique : les planètes Joviennes sont principalement composées d'éléments simples comme H₂O, NH₃, CH₄... Connaissant les pressions gigantesques qui règnent au cœur de ses planètes, l'étude sous haute pression de ces composés est indispensable à une meilleure appréhension de notre univers.

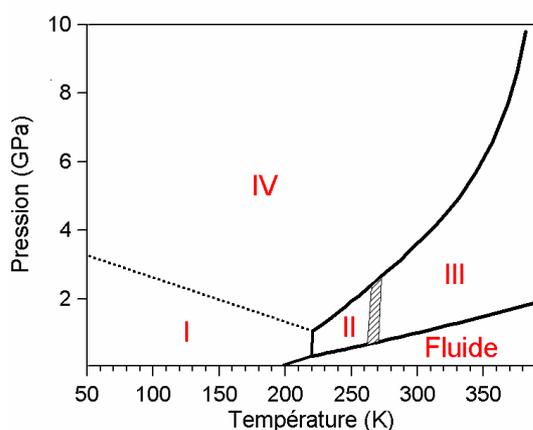


Figure 2 : diagramme de phase de l'ammoniac

Mills 1985 [2]	XRD	HCP, 2 molécules/ cell. unité
Gauthier et al. 1988 [3]	Raman 295K	HCP, 4 molécules/ cell. unité
Loveday et al. 1996 [4]	Neutrons	Orthorhombique P212121, ordonnée, 4 molécules/c.u.
Gauthier et al. 1995 [5]	XRD	monoclinique ?

Pour la première fois, nous avons effectué des expériences de spectroscopie Raman en lumière polarisée sur monocristal d'ammoniac et d'ammoniac deutérée jusqu'à 77 GPa.

Actuellement, le diagramme de phase de l'ammoniac solide est connu jusqu'à 10 GPa (figure 1). La structure de la phase IV et la possibilité de nouvelles phases à plus haute pression sont depuis longtemps l'objet de controverses comme le montrent les tableaux 1a et 1b. Toutes les études précédentes ont été réalisées sur poudre.

Tableau 2a : données littérature sur les phases haute pression de l'ammoniac

Gauthier et al. 1988 [3]	Raman	2 possibles nouvelles phases à 15 et 60 GPa, 295 K
Otto et al. 1987 [6]	EDX poudre	Phase IV stable jusqu'à 56 GPa (295 K)
Gauthier et al. 1988 [7]	Brillouin	Transition de phase du 1er ordre à ~15 GPa, 295 K
Sakashita et al. 1998 [8]	IR	Transitions à 40 et 70 GPa.

L'ammoniac est chargé dans une cellule à enclumes de diamant. On forme un monocristal de la phase III à partir de l'équilibre liquide - phase III. Ce monocristal est comprimé jusqu'à dépasser la pression de transition III-IV. Les clichés de diffraction X (réalisés à l'ESRF) de la phase IV montrent que le monocristal est conservé bien que la transition III-IV soit reconstructive. Tous les pics de diffraction peuvent être indexés dans la maille orthorhombique ($P2_12_12_1$) proposée par Loveday et al [4]. Ces clichés nous permettent aussi de déterminer l'orientation du monocristal dans la cellule. Connaissant l'orientation du monocristal, nous avons réalisés une expérience de Raman en lumière polarisée. A la différence des expériences de Raman polarisé « classiques », il est impossible en cellule enclumes de diamant de sonder toutes les directions cristallographiques particulièrement simples du monocristal (dont la croissance ne peut être contrôlée) et ainsi de déterminer la symétrie des modes observés en utilisant uniquement la théorie des groupes. Nous avons donc effectué des calculs *ab initio* qui tiennent compte de l'orientation du monocristal dans la cellule : la comparaison de nos données et de nos calculs (intensités, symétrie des modes) permet de déterminer la symétrie des modes observés. La figure 2 montre la comparaison entre les spectres calculés et expérimentaux dans la région des modes de réseaux de NH_3 . On remarque qu'il existe un bon accord entre les spectres calculés et expérimentaux.

Pour la première fois, les modes de torsion de la phase IV de l'ammoniac ont été observés expérimentalement. L'évolution sous pression des modes internes d'élongation symétriques et antisymétriques est présentée sur la figure 3. Dans le cas de l'ammoniac, on observe un nouveau mode apparaître vers 12 GPa. Dans le cas de ND_3 , un nouveau mode apparaît aussi dans la région des modes internes d'élongation mais à plus haute pression.

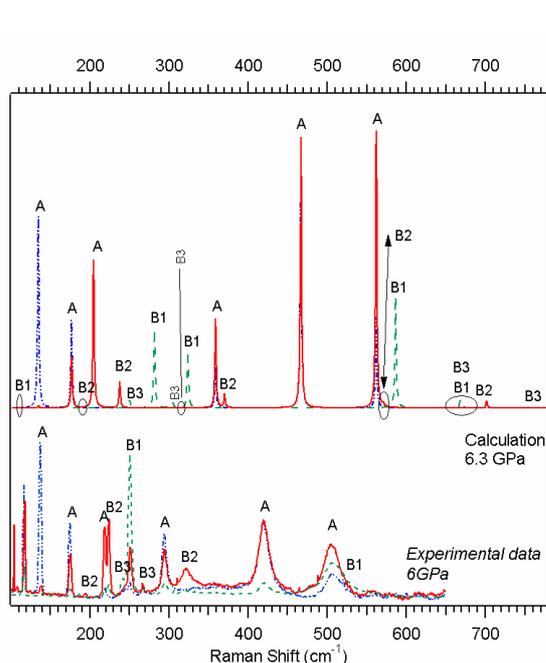


Figure 2 : Comparaison et attribution des modes de réseaux de l'ammoniac – 3 spectres différents sont obtenus suivant la polarisation - en haut : nos calculs (0 K) – en bas : spectres expérimentaux (50 K)

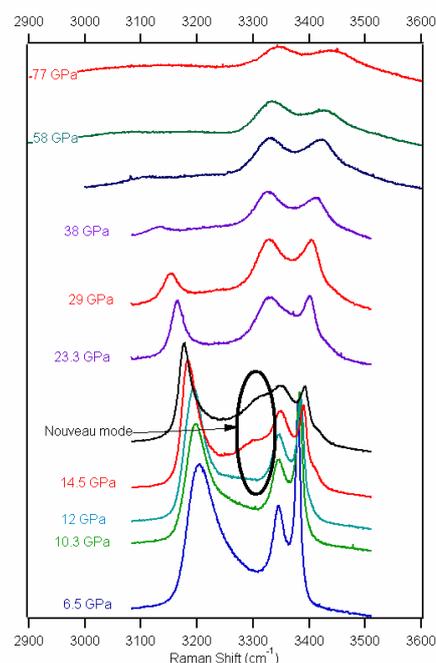


Figure 3 : Evolution des modes internes d'élongation de l'ammoniac en fonction de la pression

- [1] Cavazzoni et al, PhD thesis, SISSA, 1998; A. D. Fortes, J. P. Brodholt, I. G. Wood, and L. Vocadlo, *J. Chem. Phys* 118, 5987 2003
- [2] R. Mills and B. Olinger, priv comm.
- [3] M. Gauthier, P. Pruzan, J. C. Chervin, and J. M. Besson, *Phys. Rev. B*, 37, 2102 (1988)
- [4] J. S. Loveday, R. J. Nelmes, W. G. Marshall, J. M. Besson, S. Klotz, and G. Hamel, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 74 (1996).
- [5] M. Gauthier, J. P. Itié, A. Polian, D. Häusermann, and M. Hanfland, in *High Pressure Science and Technology*, (World Scientific, 1996)
- [6] J. W. Otto, R. F. Porter, A. L. Ruoff, *J. Phys. Chem. Solids*, 50, 171 (1988).

ETUDE STRUCTURALE PAR MICRO-RAMAN DE VERRES RICHES EN SO₃ ET V₂O₅

D. MANARA¹, A. GRANDJEAN¹, D.R. NEUVILLE²

¹*SCDV – Service de Confinement des Déchets et Vitrification – Laboratoire d'Etudes de Base sur les Verres, CEA Valrhô, Centre de Marcoule, 30207 Bagnols sur Cèze, France*

²*Physique des Minéraux et des Magmas, UMR 7047 – CNRS, Institut de Physique du Globe de Paris, 7 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

La présence du soufre dans les déchets radioactifs envoyés à la vitrification dans des verres borosilicatés pose des problèmes principalement liés à la relativement basse solubilité des sulfates dans la phase vitreuse. Cet effet détermine le taux d'incorporation et donc la limite de solubilité des déchets dans le verre, et amène à la formation d'un lac de sulfates insolubles qui flotte sur la fonte et cause des problèmes technologiques (corrosion, concentration des courants dans le creuset froids, etc.) sur le procédé de vitrification. De nombreuses études publiées dans les dernières années ont montré que la solubilité des sulfates dans les verres dépend, à température donnée, de la composition et de la structure du verre, de l'atmosphère en contact avec la fonte et des conditions de réactivité au cours de l'élaboration. On présente ici une étude Raman de la structure de certains verres borosilicatés représentatifs des verres nucléaires utilisés au niveau industriel et on analyse en particulier l'effet de la structure sur la solubilité des sulfates dans la matrice vitreuse. On a préparé des échantillons de verre à l'échelle du laboratoire (50-100g) en faisant fondre sous air dans un même creuset en Pt/Au des poudres de sulfate et d'oxyde ou de fritte de verre. Les principales techniques employées pour la caractérisation des verres ont été: la fluorescence des rayons X (XRF), l'analyse thermique différentielle (ATD), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec l'analyse élémentaire par spectres à dispersion d'énergie (EDS) et la spectroscopie Raman.

En particulier les spectres Raman, mesurés avec un micro-spectromètre confocal Jobin-Yvon T64000 à température ambiante et jusqu'à 1500°C, ont montré certaines modifications structurales qui influencent sur la vitrification des sulfates. Pour cette analyse Raman on a utilisé l'émission à 514.53 nm d'un laser à Ar⁺ comme source d'excitation avec un niveau de puissance à la surface de l'échantillon de 1 W. Les spectres (non polarisés) ont été mesurés entre 20 et 1800 cm⁻¹ avec une précision de ±1cm⁻¹. L'intensité a été corrigée pour tenir compte de la diffusion dépendante de la température et de la fréquence [1]. Le temps d'intégration était de 300s. Des spectres à haute température ont été réalisés à l'aide d'un dispositif de chauffage similaire à une cellule de « Mysen-Frantz » et décrit en [2]. Le chauffage de l'échantillon est obtenu par effet Joule dans un fil de platine.

Cette étude Raman a permis une description qualitative d'une partie des mécanismes d'incorporation des sulfates dans le verre, tout en confirmant que cette dernière est favorisée par la dépolymérisation du réseau vitreux. Les facteurs les plus importants de ce point de vue semblent être le rapport $R = [\text{Na}_2\text{O}] / [\text{B}_2\text{O}_3]$ et l'addition de V₂O₅ à la fonte. Les spectres mesurés sur des verres borosilicatés à différent R élaborés avec et sans sulfates (figure 1) montrent que les sulfates (raie caractéristique autour de 990 cm⁻¹) ne sont incorporés dans la matrice vitreuse que pour $R > 0.5$ [3,4]. Si l'on suppose que c'est la dépolymérisation du réseau vitreux qui permet l'incorporation des sulfates dans le verre, ce premier résultat est en

bon accord avec le modèle structural proposé en [5], selon lequel ce n'est qu'à partir de $R=0.5$ que l'on observe la dépolymérisation d'un verre ternaire $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$. Les spectres reportés sur la figure 2 pour un verre ternaire $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ contenant environ 1 % en masse de Na_2SO_4 montrent que le sulfate s'évapore complètement et la structure du verre subit des variations importantes lorsque l'échantillon est chauffé jusqu'à 1500°C . En particulier, c'est surtout la stabilité des unités borates qui sont fortement perturbées à haute température (disparition de la raie correspondante aux unités de B avec coordinence IV à 770 cm^{-1}).

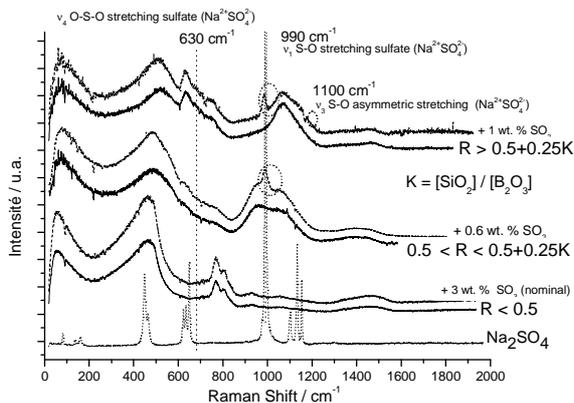


Figure 1: Spectres Raman sur des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ avec et sans ajout de sulfates.

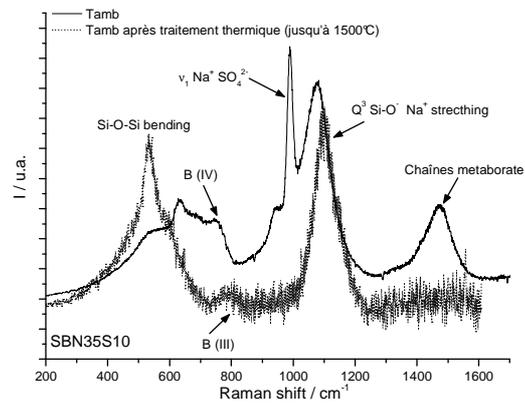


Figure 2: Spectres d'un verre $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ avant et après traitement thermique jusqu'à 1500°C .

Ayant observé expérimentalement que l'ajout de 5 à 15 % massiques de V_2O_5 favorise la vitrification des sulfates, une étude Raman sur des verres borosilicatés contenant 5% massique de V_2O_5 a été réalisée. Cette analyse a montré que l'effet du pentoxide de vanadium sur le comportement du verre est probablement lié à la partielle dépolymérisation des unités boratés (figure 3). Par ailleurs, une analyse Raman à haute température de ces verres a confirmé la stabilité structurale de la matrice boro-silico-vanadate jusqu'à 1150°C , température au dessus de laquelle l'acquisition des spectres Raman était rendue impossible par l'évaporation massive de l'échantillon.

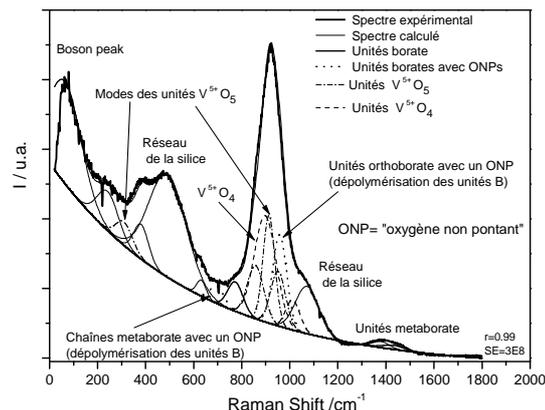


Figure 3: Déconvolution d'un spectres Raman sur un verre $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5$.

References:

1. D.A. Long, "Raman Spectroscopy", Mc Graw-Hill 1977.
2. D.R. Neuville and B.O. Mysen, Geochim. Cosmochim. Acta 60 (1996) 1727.
3. D. Manara, A. Grandjean, O. Pinet, J.L. Dussossoy, D.R. Neuville, MRS 2005, 29th Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Ghent (Belgium), 12-16 / 9 / 2005.
4. D. Manara, A. Grandjean, O. Pinet, J.L. Dussossoy, D.R. Neuville, submitted to the Journal of Non-Crystalline Solids.
5. W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, J. Non-Crystalline Solids 58 (1983) 1.

ETUDE DE LA CRISTALLISATION DES VERRES DU SYSTEME $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN IN-SITU

SOULIS. M, MERLE-MEJEAN. T, THOMAS. P, MIRGORODSKY. A. P.

Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces UMR 6638 CNRS, Faculté des sciences et techniques, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France.

Les verres d'oxyde de métaux lourds possèdent des propriétés d'optique non linéaire très intéressantes [1]. Le tellure retient tout particulièrement notre attention à cause de sa paire électronique $5s^2$, ainsi que sa capacité à polymériser. L'ajout de modificateurs permet d'augmenter les propriétés physiques des verres, mais entraîne parfois la transformation d'entités TeO_4 en TeO_3 provoquant la diminution de l'hyperpolarisabilité. L'ajout d'un oxyde contenant un cation de valence forte pourrait limiter cette transformation ; c'est pourquoi nous avons étudié le système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$. Les spectres de diffusion Raman des phases cristallisées ont été enregistrés et ont été modélisés afin de bâtir un modèle dynamique de ces phases. De plus la cristallisation avec la température des phases vitreuses permet d'évaluer l'ordre local des verres.

Dispositif expérimental

Les verres de compositions $x=0\text{-}25$ ont été réalisés, couvrant ainsi tout le domaine vitreux. Ce système comporte trois composés cristallisés dont deux appartiennent au domaine vitreux: $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$ ($x=20$) (P-1-Ci) [2] et $\text{Nb}_2\text{Te}_3\text{O}_{11}$ ($x=25$) ($\text{P}_{2,1}2_12\text{-D2}$) [3]. La structure du troisième composé cristallisé $\text{Nb}_6\text{TeO}_{17}$ ($x=75$) [4] est inconnue à ce jour.

Les spectres de diffusion Raman des différents composés ont été enregistrés entre 20 et 1100 cm^{-1} avec un spectromètre Jobin Yvon modèle 64000 équipé d'un triple monochromateur et irradiés avec un laser à argon ionisé ($\lambda=514\text{nm}$, $P=100\text{mw}$). Une cellule haute température Linkam THS600 permet de connaître l'évolution des spectres Raman de la température de l'azote liquide jusqu'à 600°C .

La modélisation des spectres vibrationnels a été effectuée à l'aide du logiciel Lady (Lattice Dynamics) qui permet l'assignation des différentes bandes.

Résultats

Phases cristallisées

Les spectres de diffusion Raman des deux composés cristallisés ont été modélisés. Celui de $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$ est caractérisé par une bande intense à 670cm^{-1} , accompagnée de deux épaulements à 634 et 612 cm^{-1} . Ce spectre est présenté figure2.

Le spectre de diffusion Raman du composé $\text{Nb}_2\text{Te}_3\text{O}_{11}$, présenté figure3., est caractérisé par deux bandes intenses situées à 450 et 680 cm^{-1} . on observe une bande peu intense à 800 cm^{-1} .

Phases vitreuses

Les spectres des phases amorphes de composition $x=2.6, 5.3, 8.2, 11.1, 14.3, 17.6, 20, 21.6$ et 25 sont présentés figure1. l'ensemble de ces spectres comporte une bande intense à 650cm^{-1} accompagnée d'un épaulement vers $750\text{-}800\text{cm}^{-1}$ et une bande large vers 440cm^{-1} .

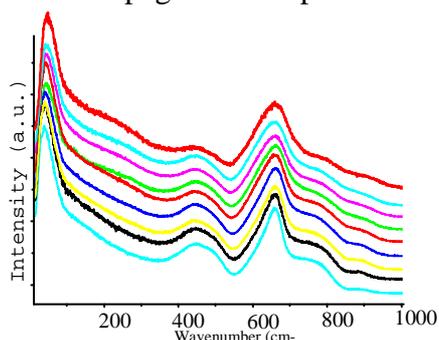


Figure1. spectres de diffusion Raman des échantillons vitreux de composition $x=2.6, 25.3, 8.2, 11.1, 14.3, 17.6, 20, 21.2, 25$

Evolution de spectres vibrationnels avec la température

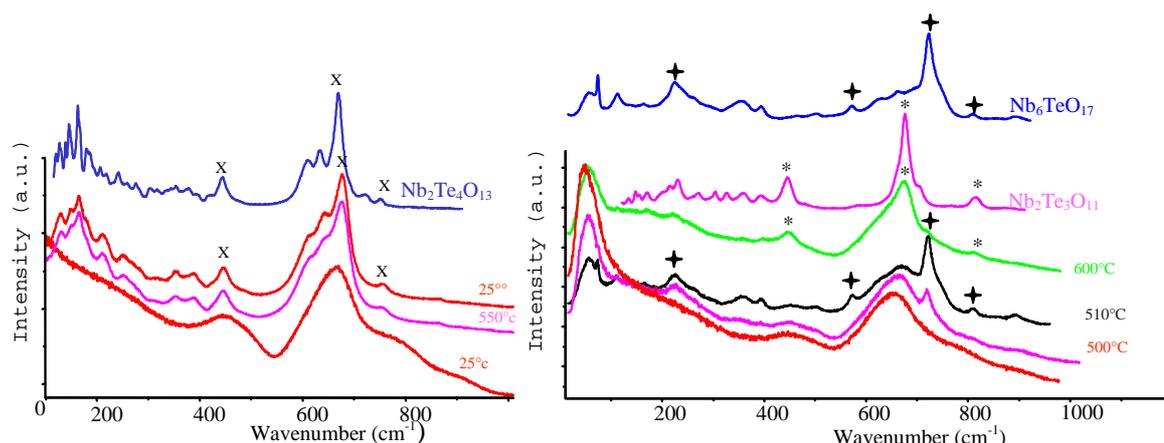


Figure 2. Évolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=20$ avec la température

Figure 3. Évolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=25$ avec la température

A partir des verres de composition $x=20$ et $x=25$, dont les compositions correspondent aux composés cristallisés, nous avons effectué une étude des spectres Raman avec la température afin d'en voir l'évolution lors de la cristallisation. Durant la montée en température du composé $x=20$, le premier composé à apparaître est $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$, alors que dans le cas du composé $x=25$, à 500°C , nous observons la cristallisation du composé $\text{Nb}_6\text{TeO}_{17}$ puis sa transformation en $\text{Nb}_2\text{Te}_3\text{O}_{11}$ vers 600°C .

Discussion

La cristallisation du verre de composition $x=20$ donne directement le composé $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$, cela suggère que la structure du verre est proche de celle du cristal. Or la modélisation du composé $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$ montre qu'il contient des entités $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$.

La cristallisation du verre de composition $x=25$ est plus complexe. La première espèce observée est la phase cristallisée $\text{Nb}_6\text{TeO}_{17}$. La structure du composé $\text{Nb}_6\text{TeO}_{17}$ étant inconnue à ce jour ce composé n'a pu être modélisé, cependant son spectre Raman présente une bande située à 750cm^{-1} , fréquence caractéristique des entités TeO_3^{2-} . La poursuite de la cristallisation conduit au composé cristallisé $\text{Nb}_2\text{Te}_3\text{O}_{11}$.

Conclusion

L'étude par spectroscopie Raman des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ montre que, bien que semblant identiques, ces verres ont une structure à courte distance très différente. Certains semblent contenir des entités Te_2O_5 alors que d'autres contiendraient des entités proches de TeO_3 . La modélisation du spectre Raman du composé $\text{Nb}_6\text{TeO}_{17}$ pourrait confirmer cette hypothèse.

Références

- [1] R.A.H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data*, (CRC Press, Boca Raton, Florida, 2001).
- [2] Blanchandin S., Thèse de l'Université de Limoges, France 21/01 (2000) - 3-2000.
- [3] Galy J. and Lindquist O., *Journal of Solid State Chemistry* 27 (1979) 279-286.
- [4] IKhodyakova A., Dolgikh V.A., Popovkin B.A., and Novoselova A.V, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 27 (9) (1982) 1235.

Remerciements

Monsieur Soulis Matthieu remercie le conseil régional du limousin pour son soutien financier.

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

BRUNO PIGNON¹, GISELE GRUENER¹, VINH TA PHUOC¹, FRANÇOIS GERVAIS¹,
CHRISTOPHE MARIN², DOMINGOS DE SOUSA MENESES³, ISABELLE MONOT-
LAFPEZ⁴, LARBI AMMOR¹

¹ *Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés, Université François Rabelais,
Parc de Grandmont, 37200 TOURS*

² *Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, Service de Physique
Statistique, Magnétisme et Supraconductivité, CEA, 17 rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE*

³ *Centre de Recherche des Matériaux à Haute Température, 1D, Av. de la Recherche
Scientifique*

45071 ORLEANS

⁴ *Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés, IUT de Blois, 3 place Jean Jaures,
41029 BLOIS*

Par delà la phase supraconductrice, le diagramme de phase température en fonction du taux des porteurs (T , dopage) comporte de nombreuses phases (antiferromagnétique, pseudo-gap, liquide de Fermi classique et marginal) avec des caractéristiques physiques différentes. L'existence et les éventuelles corrélations entre ces différentes phases font l'objet de nombreuses discussions dans la communauté scientifique. Dans ce travail, nous nous proposons d'apporter des informations sur ces phases à travers l'étude de deux composés cuprates supraconducteurs $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. La concentration des porteurs varie en fonction de la concentration en strontium.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la conductivité optique en fonction de la température de deux composés monocristallins où le dopage est bien contrôlé : $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ (sous-dopé) et $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (optimalement dopé). Les spectres de conductivité optique sont déterminés à partir de mesures de réflectivité. Ces dernières sont délicates sur ces composés présentant une forte anisotropie électronique. Suivant l'axe isolant **c**, la conductivité optique de l'échantillon sous-dopé montre une baisse en fonction de la température que ne montre pas l'échantillon optimalement dopé. En considérant le modèle de Drude généralisé, on observe une dépression du taux de diffusion et une augmentation de la masse effective des porteurs des plans **ab** à basse fréquence et basse température pour l'échantillon sous-dopé. On observe un comportement qualitativement différent pour l'optimalement dopé où les variations de ces quantités sont faibles. Si pour l'échantillon sous-dopé, la baisse de conductivité optique suivant l'axe **c** et la dépression du taux de diffusion et l'augmentation de la masse effective des porteurs dans les plans **ab** sont associées à une signature de la phase de pseudo-gap, nos travaux semblent montrer que cette phase n'existe pas pour l'optimalement dopé. Ceci serait en accord avec le scénario du point critique quantique où la température d'ouverture de pseudo-gap ne s'observe que dans la partie sous-dopée du diagramme de phase.

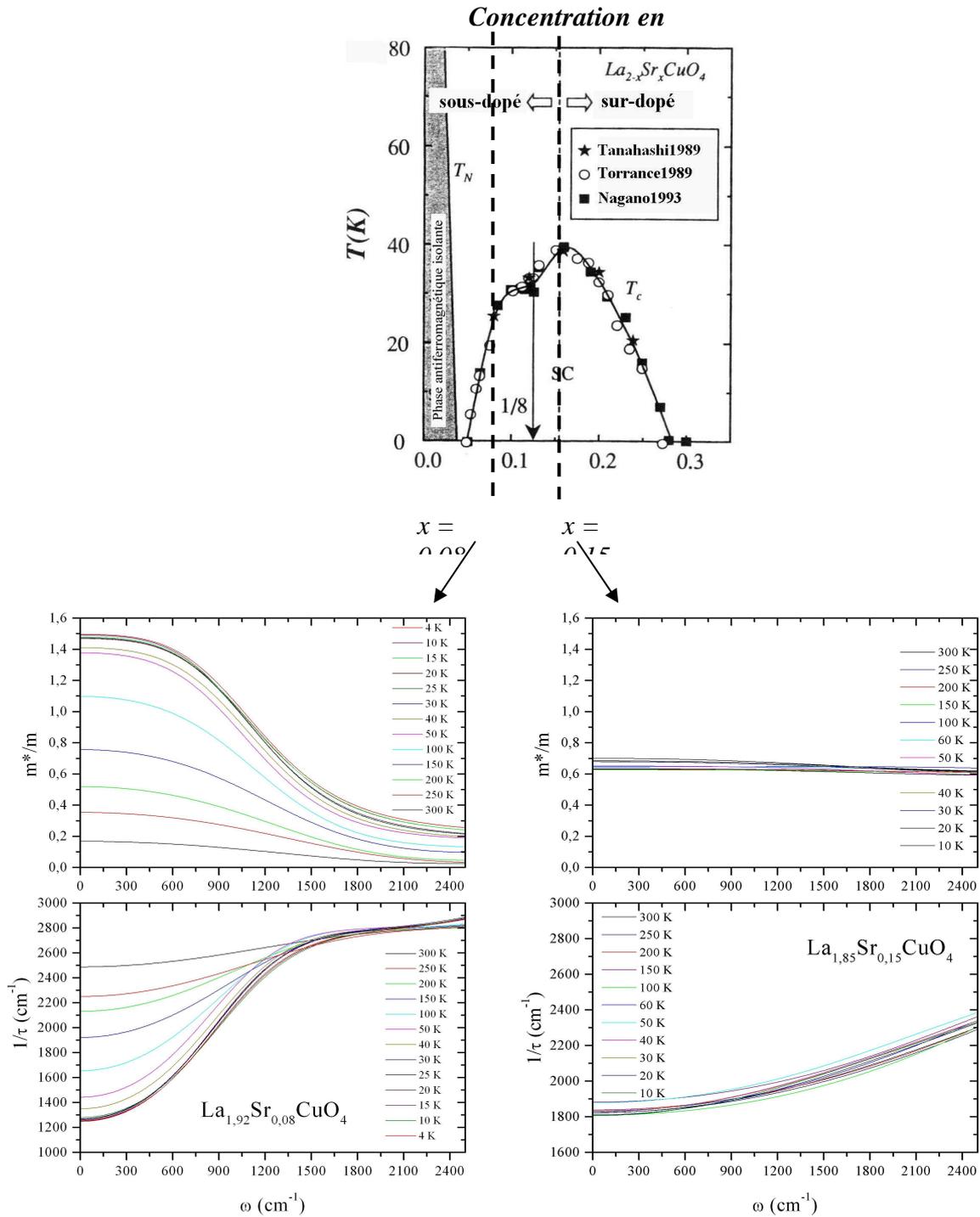


Figure : Evolution du taux de diffusion et de la masse effective dans le cadre d'un modèle de Drude généralisé pour l'échantillon sous-dopé ($La_{1,92}Sr_{0,08}CuO_4$) et optimalement dopé ($La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$).

Dans le modèle de Drude généralisé, la conductivité optique est définie par :

$$\sigma(\omega, T) = \frac{\Omega_p^2}{4\pi} \frac{1}{\frac{1}{\tau}(\omega, T) - i\omega \frac{m^*}{m}(\omega, T)}$$

LE TRANSFERT D'ÉLECTRON PAR LE CYTOCHROME C EST IL IDENTIQUE POUR LES CELLULES EUCARYOTES OU PROCARYOTES? CAS DU CYTOCHROME C₅₅₂.

SOPHIE LECOMTE^A, PETER HILDEBRANDT^B, TEWFIK SOULIMANE^C

^aLADIR, UMR 7075, 2 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais

^bMPI für Stralenchemie, stiftstr. 34-36, D-45470, Muelheim

^cPaul Sherrer Institute, OSRA/008, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland

Introduction

Les cytochromes de type c sont des hème-protéines qui transportent un électron de la cytochrome réductase à la cytochrome c oxydase (CcO), dans la chaîne de respiration des organismes aérobies^[1]. Les cytochromes c de cellules eucaryotes (cœur de cheval, Cyt-c) sont des protéines solubles avec des résidus chargés positivement (Lysines et Arginines) localisés proche de l'hème. Ces domaines sont importants pour les interactions de types électrostatiques avec le partenaire redox (CcO) et l'interaction avec les membranes^[2]. Le cytochrome c₅₅₂ extrait des bactéries *Thermus thermophilus* (Cyt-c₅₅₂) présente des caractéristiques structurales très différentes, comparativement aux Cyt-c de cellules eucaryotes^[3]. L'hème est partiellement recouvert d'un grand repliement \square et les acides aminés entourant l'hème sont de natures hydrophobes. Ces différences structurales importantes posent des questions fondamentales sur le mécanisme d'interaction et le processus de transfert d'électron de ces cytochromes bactériens avec leur partenaire redox par comparaison aux cytochromes de cellules eucaryotes.

Notre objectif est de comprendre à l'échelle moléculaire les différentes interactions gouvernant le transfert d'électron entre le Cyt-c₅₅₂ et ses partenaires redox. Notre méthodologie consiste à sonder les changements structuraux spécifique de l'hème où se passe le transfert d'électron (Fer II \leftrightarrow Fer III) induits par l'interaction du Cyt-c₅₅₂ avec des surfaces modèles, mimant le processus biologique. La Diffusion Raman Exaltée de Surface (SERS) sur électrode d'argent est une méthode particulièrement adaptée pour étudier les transferts d'électron. D'une part, la surface d'argent induit une exaltation de la diffusion Raman et, d'autre part, l'application d'un potentiel sur l'électrode permet de la transformer en partenaire redox du Cyt-c₅₅₂. L'utilisation du SERS en résolution temporelle, grâce à un couplage entre des séquences de sauts de potentiel et un décalage en temps de l'enregistrement des spectres permet d'obtenir des données structurales (changement de conformation de l'hème), mais aussi cinétiques, du processus de transfert d'électron du Cyt-c₅₅₂.

Résultats

Des résultats, sur une simple électrode d'argent, ont mis en évidence deux états conformationnels de l'hème du Cyt-c₅₅₂ adsorbé sur l'électrode d'argent : un état B1 majoritaire, identique à la structure en solution, et un état B2 minoritaire dans lequel un des ligands de l'hème (Met-80) a été remplacé par une histidine.^[3] La conformation B2 peut se trouver à l'état oxydé sous deux formes : Fe 6 fois coordonnés bas spin (6cLS) ou Fe 5 fois coordonnés haut spin (5cHS).^[4] L'enregistrement des spectres SERS à différents potentiels nous a permis de déterminer le potentiel d'oxydo-réduction de l'espèce B1 (-0.015 V, ref. SCE).

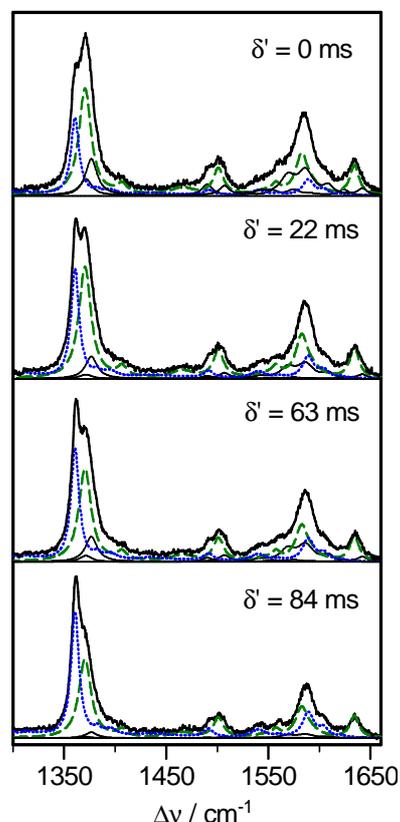
Cette valeur est proche de celle mesurée en solution par électrochimie. L'analyse des spectres SERS en résolution temporelle (voir Figure ci-contre : $E_i = 0.0V$, $E_f = -0.044V$) indique que l'espèce B1 est majoritaire. Le processus de transfert d'électron (entre B1 réduit et B1 oxydée) est plus rapide que le changement de conformation entre B1 et B2, il est alors possible d'obtenir les constantes cinétiques liées au transfert d'électron entre l'espèce B1ox et B1red. ^[4] L'énergie de réorganisation (λ) du Cyt-*c*₅₅₂ lors du transfert d'électron a été calculée à 0.15 eV.

Conclusion

Ces premières expériences démontrent que pour le cytochrome bactérien (Cyt *c*₅₅₂) le changement de conformation de l'hème (état B2) ne gouverne pas le processus de transfert d'électron contrairement au cas du Cyt-*c* de cellules eucaryotes. De plus l'énergie de réorganisation (λ) du Cyt-*c*₅₅₂ lors du transfert d'électron est plus faible que dans le cas du Cyt-*c* confirmant la faible variation de structure au niveau de l'hème pour le cytochrome bactérien.

L'utilisation du SERS en résolution temporelle offre l'avantage d'observer les variations structurales de l'hème mais aussi de déterminer les constantes cinétique lors du transfert d'électron. Les seules données cinétiques sur le transfert d'électron pour le Cyt-*c* ont été obtenues par électrochimie sur des électrodes d'or,

mais sans aucune information sur d'éventuelles modifications structurales de l'hémo-protéine.



Perspectives

L'utilisation de dérivés thiols fonctionnalisés nous permet de faire varier la nature chimique de la surface de l'électrode afin de mimer plus spécifiquement les partenaires biologiques des différents cytochromes.

Références :

- 1- Scott, R. A. and Mauk, A. G., "Cytochrome c - a multidisciplinary approach", University Science Books, Sausalito, (1995).
- 2- Heimburg, T; Hildebrandt, and Marsh, D; *Biochemistry* 30, 9084 (1991).
- 3- Than, M.E.; Hof, P.; Huber, R.; Bourenkov, G. P.; Bartunik, H. D.; Buse, G.; and Soulimane, T.; *J Mol. Biol.* 271, 629 (1997).
- 4- Lecomte, S.; Wackerbarth, H.; Soulimane, T. and Hildebrandt, P., *J. Am. Chem. Soc.* 120, 7381 (1998).
- 5- Lecomte, S.; Hildebrandt, P. and Soulimane T., *J. Phys. Chem. B* 103, 10053 (1999).

APPLICATION DE LA DIFFUSION RAMAN POUR L'ETUDE ET LA MISE EN ŒUVRE DE BIOCAPTEURS BACTERIENS LUMINESCENTS

L. BENDRIAA⁽¹⁾, PH. DANIEL⁽¹⁾, P. PICART⁽²⁾, G.D. SOCKALINGUM⁽³⁾, I. ADT⁽³⁾, TH.
CHARRIER⁽⁴⁾, M.J. DURAND⁽⁴⁾, G. THOUAND⁽⁴⁾

⁽¹⁾. *Laboratoire de Physique de l'État Condensé (LPEC- UMR CNRS 6087) - Université du Maine- Avenue Olivier Messiaen, 72085 LE MANS Cedex 9 (France).*

⁽²⁾. *École Nationale Supérieure d'Ingénieurs du Mans (ENSIM) -Université du Maine - rue Aristote, 72085 LE MANS Cedex 9 (France)*

⁽³⁾. *Laboratoire de Spectroscopie Biomoléculaire (Unité MéDIAN –UMR CNRS 6142) – UFR de Pharmacie – Université de Reims – 51 rue Cognacq-Jay, 51096 REIMS Cedex (France)*

⁽⁴⁾. *Laboratoire CBAC (UMR CNRS 6144 GEPEA/ ERTint1052) - Université de Nantes - IUT Génie Biologique - Campus de la Courtaisière, 18 Bd Gaston Defferre, 85000 LA ROCHE SUR YON Cedex (France).*

Dans le domaine de l'agro-alimentaire, le contrôle de la qualité et l'hygiène sont des paramètres systématiquement pris en compte par les acteurs économiques. Les défis majeurs apparus récemment tels que l'impact industriel sur l'environnement et les risques pour la santé vont conduire les consommateurs à exiger de nouveaux systèmes de production, de nouveaux produits et l'application du principe de précaution [1]. L'application de ce principe entraîne inévitablement l'intensification de l'utilisation de systèmes de mesures fiables. Parmi les différents procédés, les biocapteurs apparaissent à fort potentiel, notamment pour la détection de substances toxiques pour l'environnement, avec dosage de ces éléments.

Le biocapteur est un dispositif incluant un ou plusieurs éléments biologiques qui produisent un signal reçu par un transducteur, dont la fonction est de convertir le signal biochimique en un signal aisément mesurable, puis l'amplifier et le convertir en signal électrique. Dans le cadre de cette étude l'élément biologique est constitué de bactéries bioluminescentes dont l'émission lumineuse est déclenchée en présence du toxique et proportionnelle à la concentration de la substance à détecter [2,3].

Parmi les substances cible, le biocapteur doit détecter des composés divers : organiques, minéraux, organométalliques....etc. Parmi les molécules organométalliques, le tributyl-étain (TBT) est un agent biocide couramment utilisé, en particulier dans les peintures anti-salissures. Bien que ce composé soit désormais interdit par la communauté européenne, il est une source de pollution marine encore très courante et la mise au point d'un biocapteur bactérien spécifique est apparue essentielle.

Au delà de l'aspect technologique de la mise au point du biocapteur [4], il apparaît que l'intégration de bactéries spécifiques dans ce type de dispositif pose plusieurs questions pour lesquelles la diffusion Raman est susceptible d'apporter des réponses particulièrement utiles, en raison de son caractère non invasif et possible *in-situ*. Ainsi l'étude de la physiologie bactérienne des organismes utilisés dans le biocapteur et de l'évolution de cet état physiologique sont des points importants qui conditionnent l'utilisation du biocapteur. En outre la compréhension du mécanisme de détection du toxique par la bactérie et son effet sur cette bactérie sont aussi des points essentiels.

Les premières investigations menées ont concerné la caractérisation spectroscopique en fonction des phases de croissance de deux types de bactéries, *Vibrio harveyi* et *Bacillus*

subtilis. Après la mise au point d'un protocole expérimental très précis, les résultats obtenus par diffusion Raman sont analysés à l'aide de la classification hiérarchique ascendante (CHA) qui est une méthode statistique permettant d'identifier des corrélations entre familles de variables ou d'individus. Ainsi au cours de la croissance bactérienne pendant laquelle l'état physiologique se module, les signaux relatifs respectivement aux phases de latence, exponentielle et stationnaire peuvent être distingués. En particulier les bandes caractéristiques des protéines (zone 1450-1750 cm^{-1}) apparaissent particulièrement sélectives.

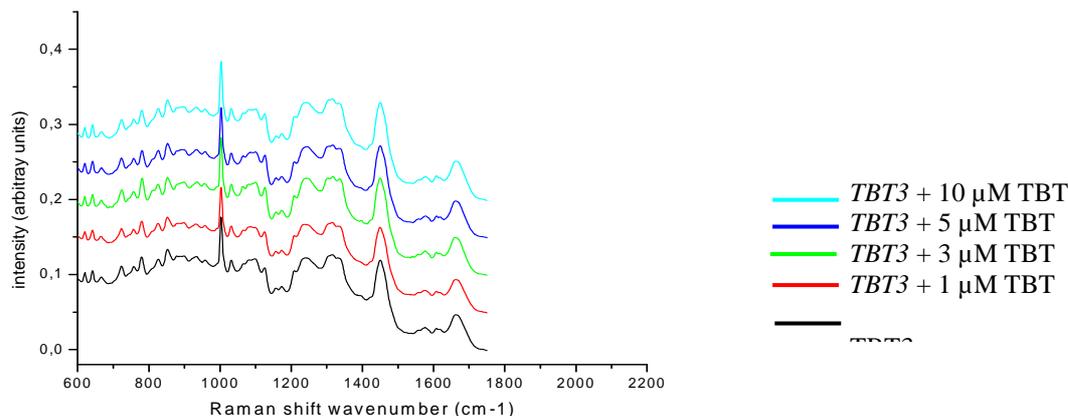


FIGURE 1- spectres Raman de la bactérie *E.coli.TBT3* témoin et en contact avec différentes concentrations du composé TBT

En outre l'effet du tributyl-étain sur la bactérie *E.coli.TBT3* a été étudié, également par diffusion Raman. Cette bactérie a été modifiée génétiquement pour produire un signal lumineux spécifiquement en présence du polluant organométallique TBT. Ainsi la discrimination entre une bactérie témoin et des bactéries exposées à du TBT a pu être effectuée (figure1). L'analyse CHA des spectres obtenus montre un effet particulièrement marqué sur les bandes caractéristiques des sucres et des lipides. Cependant des effets de seuil rendent encore difficile la caractérisation Raman de bactéries soumises à des concentrations très faibles en toxique.

Couplée à une méthode d'analyse numérique, la diffusion Raman représente donc une méthode de classification efficace des bactéries en fonction de leur état. En outre des premiers résultats mettant en œuvre la technique RAMAN SERS semblent prometteurs et pourraient être permis à l'avenir de nouveaux développements.

Références :

- [1] G. Thouand, M.J. Durand, P. Picart, Ph. Daniel, J. Massé, M.S. Dubow, S.G. Pandalais - Recent Research developments in Microbiology 5 Part I, 79-93(2001)
- [2] G. Thouand, Ph. Daniel, H. Horry, P. Picart, M.J. Durand, K. Kilham, O.G.G. Knox, M.S. Dubow, M. Rousseau - Luminescence 18, 1-11 (2003)
- [3] G. Thouand, H. Horry, M.J. Durand, P. Picart, L. Bendriaa, Ph. Daniel, M.S. Dubow - Applied microbiology and biotechnology 62(2), 218-225 (2003)
- [4] P. Picart, L. Bendriaa, Ph. Daniel, H. Horry, M.J. Durand, L. Jouvanneau, G. Thouand - Review of scientific instruments, 75(3), 747-755 (2004)

PM-IRRAS IN SITU, EN PHASE GAZEUSE OU LIQUIDE POUR SUIVRE L'ADSORPTION DE PROTEINES SUR DES SURFACES METALLIQUES

VINCENT HUMBLLOT, CHRISTOPHE METHIVIER ET CLAIRE-MARIE PRADIER

*Université Pierre et Marie Curie,
Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR CNRS 7609
4, place Jussieu - Tour 54-55 - 2ème étage - Casier 178
75252 Paris Cedex 05*

Lors de la première étape de la formation d'un biofilm, l'interaction de protéines avec des surfaces métalliques suscite les questions suivantes: quel est le groupement chimique impliqué dans la liaison protéine-surface, quelle est l'orientation et la conformation de la molécule immobilisée ou encore quelle est la cinétique d'adsorption. Dans cette optique, nous avons développé des études portant sur la réactivité de surfaces métalliques ou oxydées en milieu biologique, et ce afin de comprendre les premiers stades de greffage moléculaire lors de la formation d'un biofilm. Le rôle du milieu, à l'air ou dans l'eau, et ce à différents pH ou force ionique, déterminant pour la nature des interactions protéine surfaces solides, a été étudié.

Dans ce contexte, notre démarche consiste à coupler des études d'adsorption de molécules d'intérêt biologique dans des conditions modèles, permettant de caractériser le site d'interaction, l'orientation, voire la densité de couches adsorbées, à des expériences réalisées en conditions réelles (milieu aqueux) où l'influence du pH et de la force ionique pourront être précisées. L'IR est à ce titre une technique de choix que nous avons mise en œuvre pour caractériser des couches de fragments de protéines ou de protéines i) sous faible pression, ii) à l'air et iii) en phase liquide grâce à la modulation de polarisation. Les molécules adsorbées sont, par complexité croissante : la L-Lysine, la poly-L-lysine, l'acide poly-L-Glutamique et la BSA (Sérum d'Albumine Bovin), sur deux substrats métalliques, le cuivre et l'aluminium.

1. Adsorption de la L-Lysine sur Cu(110)

- a. Caractérisation sous faible pression de lysine par **IR en mode réflexion à angle rasant (IRRAS)**
- b. Résultat principal : L'interaction lysine-métal se fait principalement par le groupement carboxylate ; les molécules sont orientées, l'axe des chaînes CH₂ étant légèrement « tilté » par rapport à la normale ; cette 1^{ère} phase, ou monocouche, est suivie de la croissance d'une phase de molécules désordonnées sous forme de multicouches ou d'agrégats (Fig.1).

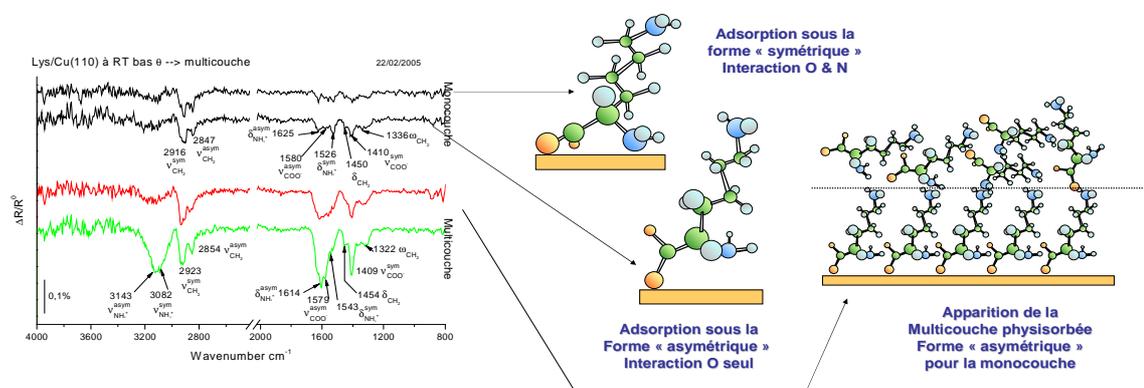


Figure 1 : Spectre IRRAS de la surface de Cu(110) pendant l'adsorption de lysine, $P = 2 \times 10^{-9}$ mbar.

2. Adsorption de la L-Lysine sur film plan de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, influence du pH
 - a. Caractérisation à l'air par **IRRAS avec Modulation de Polarisation : PM-IRRAS**
 - b. Résultat principal : la molécule adsorbée conserve la forme chimique qu'elle avait en solution ; cependant, on observe un décalage des pK_A des groupements acides dû au phénomène d'adsorption. Pas de multicouches observées², contrairement à ce qui avait été observé en phase gazeuse.

3. Adsorption de la poly-L-Lysine, de l'acide poly-L-Glutamique puis de la BSA sur film plan de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, influence du pH et de la présence de sel (CaCl_2)
 - a. Caractérisation **in situ en milieu biologique par IRRAS avec Modulation de Polarisation : PM-IRRAS.**
 - b. Résultat principal : à pH neutre, correspondant à la forme stable zwitterionique de la molécule, l'ajout de sels en solution ne modifie pas la couche de **poly-L-Lysine** adsorbée. Le résultat est tout autre quand il s'agit d'**acide poly-L-Glutamique** pour lequel on observe dès ajout de CaCl_2 en solution une forte croissance de la quantité de polypeptides adsorbés (Fig. 2). Cet effet disparaît à pH 2, quand tous les groupements carboxyliques sont protonés.

L'adsorption de la protéine, BSA, fait apparaître le même effet remarquable du sel CaCl_2 sur la formation de multicouches ou d'agrégats sur la surface immergée (Fig. 3).

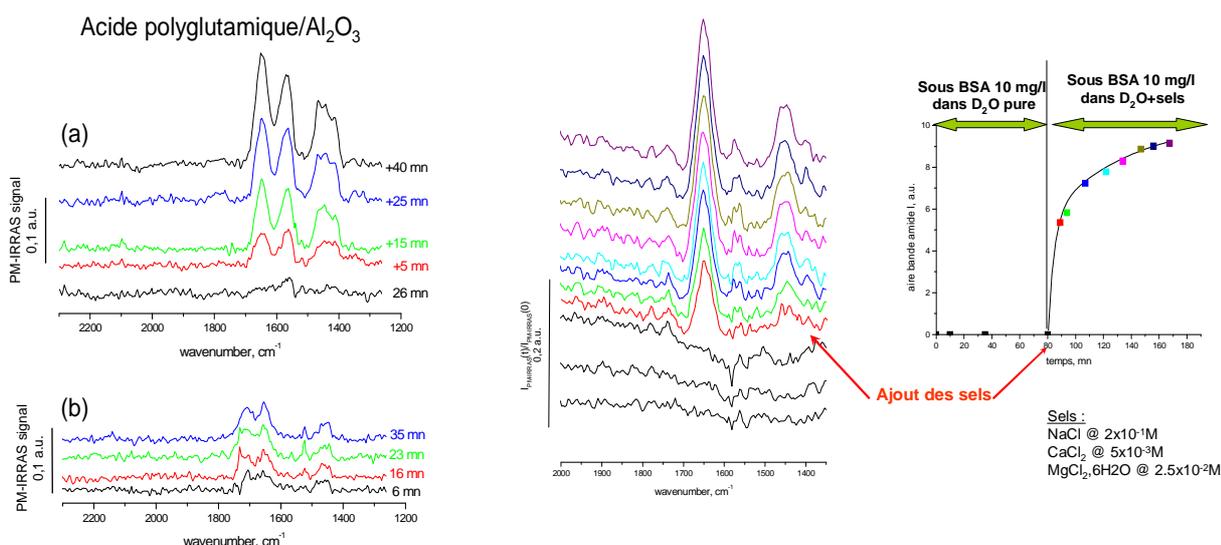


Figure 2 : Suivi cinétique *in-situ* de l'adsorption d'acide polyglutamique/ Al_2O_3 en présence de sels en fonction du pH de la solution. (a) pH=7, (b) pH=2.

Figure 3 : Suivi cinétique *in-situ* de l'adsorption de BSA/ Al_2O_3 en fonction de la présence de sels.

C'est en combinant études modèles et caractérisation de surfaces *in situ* en milieu biologique par PM-IRRAS que nous avons pu mettre en évidence l'effet des sels et du pH sur l'adsorption de protéines sur une surface solide.

² V. Humblot, C. Méthivier, C.-M. Pradier ; **Langmuir** sous presse 2006.

COMMUNICATIONS PAR AFFICHE

LISTE DES COMMUNICATIONS PAR AFFICHE

A1*****

FONCTIONNALISATION DE CHAINES ALKYLES GREFFES SUR SILICIUM PAR TRAITEMENT DANS UN PLASMA DOUX

D. Aureau, P. Allongue, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel

*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS-Ecole Polytechnique, route de Saclay, 91128
Palaiseau-Cedex*

A2*****

ETUDE SPECTROELECTROCHIMIQUE FTIR D'UN ETHER-COURONNE ELECTROACTIF

Marc DE BACKER⁽¹⁾, François X. SAUVAGE⁽¹⁾, Matthieu HUREAU⁽¹⁾,
John W. SIBERT⁽²⁾ et Andrew SARGENT⁽³⁾

⁽¹⁾ *Lasir-HEI, UMR 8516 du CNRS, 13 rue de Toul, 59046 LILLE*

⁽²⁾ *Department of Chemistry, University of Texas at Dallas, TX*

⁽³⁾ *Department of Chemistry, East Carolina University, Greenville, N.C.*

A3*****

CARACTERISATION DE L'ACIDITE DE MATERIAUX ZEOLITHIQUES PAR SPECTROMETRIE IRTF « IN SITU »

P. Ayrault, S. Laforge, P. Magnoux

*Laboratoire de catalyse en Chimie Organique (LACCO) UMR 6503
40, Av du Recteur Pineau 86022 POITIERS*

A4*****

ETUDES DES TRANSITIONS VITREUSES DANS LES FILMS MINCES DE PMMA ISOTACTIC PAR SPECTROMETRIE RAMAN

J.-F. Bardeau^a, G. Vignaud^b, A. Gibaud^a et Y. Grohens^b

*a) Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UMR CNRS 6087, Université du Maine, 72085 Le Mans
Cedex 09, France*

*b) Laboratoire Polymères, Propriétés aux Interfaces et Composites (L2PIC), Centre de Recherche BP 92116,
Rue Saint Maudé, 56321 Lorient Cedex, France*

A5*****

ETUDE INFRAROUGE SYNCHROTRON DE L'ABSORPTION DE C₆₀ SUR Si(100)

F.Jamme^{a,b}, M.Surman^c, P.Moriarty^d, M.A. Chesters^c

^a*School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK.*

^b*SOLEIL Synchrotron, L'Orme des Merisiers, BP48, F-91192 Gif sur Yvette, France*

^c*CCLRC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, UK*

^d*School of Physics and Astronomy, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK*

A6*****
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF YAB GLASSES AND THIN FILMS FOR
OPTICAL APPLICATIONS

Cristiane N. Santos, Lauro J. Q. Maia, Valmor R. Mastelaro, Antonio C. Hernandez, Alain Ibanez^a, Jochen Fick^b,
Daniel Neuville^c

*Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São
Paulo, Cx. Postal 369, São Carlos-SP, Brasil*

^a*Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166, Grenoble, France*

^b*Laboratoire de Spectrometrie Physique, Université Joseph Fourier, BP 87, 38402, Saint Martin d'Hères,
France*

^c*Physique des Minéraux et des Magmas, CNRS UMR 7047, IPGP, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France*

A7*****

NOUVEAUX MATERIAUX TELLURITES : IMAGERIE RAMAN ET
CRISTALLISATION DES VERRES DU SYSTEME TeO₂ – TiO₂

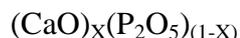
M. Soulis, M. Udovic⁽¹⁾, T. Merle-Méjean, A.P. Mirgorodsky, O. Masson, P. Thomas.

*Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface , UMR 6638 CNRS, Université de
Limoges, Faculté des Sciences et Techniques, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France.*

⁽¹⁾ *jožef Stefan Institute, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia*

A8*****

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES COMPOSES CRISTALLINS



Claire Roiland ; Patrick Simon; Franck Fayon

CRMHT – CNRS 1D avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans Cedex 2

A9*****

PHENOMENES DE DEVITRIFICATION DANS LE SYSTEME CaO-Al₂O₃-SiO₂

Maïke Hillers, Guy Matzen, Maggy Dutreilh-Colas, Emmanuel Véron, André Douy

*CNRS Orléans, Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température, 1D avenue de la Recherche
Scientifique, F-45071 Orléans Cedex 2, France*

A10*****

EFFET DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE SUR LES PROPRIETES
THERMORADIATIVES D'UN REVÊTEMENT DE TYPE CORPS NOIR.

H. Gomart, B. Rousseau, P. Echegut.

CRMHT-CNRS, 1D avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans Cedex 02.

A11*****

ETUDE PAR SPECTROSCOPIES INFRA-ROUGE ET RAMAN DES VERRES BaO-SiO₂

Christine BOURGEL, Mohammed MALKI, Domingos DE SOUSA MENESES, Patrick SIMON et Patrick
ECHEGUT

CRMHT-CNRS, 1D Avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans Cedex 2

bourgel@cns-orleans.fr

A12*****

STUDY OF THE CHOLESTERYL HALO-SUBSTITUTED CINNAMATE

PHOTOSENSITIVE BY RAMAN SPECTROMETRY

B. Bounaceur^a, D. Bendedouch^a, A. Krallafa^a and D. Bormann^b

(a) *Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (L.C.P.M), Département de chimie, Faculté des Sciences, Université d'Oran (Es-senia) 31100 (Oran) Algérie*

(b) *Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température, CRMHT-CNRS UPR 4212, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France*

A13*****

ETUDE DU PHENOMENE D'AUTO-FOCALISATION D'UN FAISCEAU LASER DANS

UNE CELLULE PLANAIRE EPAISSE DE 7CB PAR MICRO-SPECTROMETRIE

RAMAN

M. Belalia¹, M. Belhakem¹, D. Bormann²

¹ *Laboratoire de Chimie-Physique et Modélisation (LCPM), département de Chimie, Université d'Oran Es-Senia, 31100 Es-Senia, Algérie.*

² *Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température, CRMHT-CNRS UPR 4212, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France*

A14*****

MISE EN EVIDENCE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE L'INFLUENCE DE LA
TECHNIQUE D'ELABORATION SUR LA STRUCTURE LOCALE DE VERRES DU
SYSTEME SiO₂-Na₂O

M. Dutreilh-Colas, J-E Bernard, F. Millot, A. Canizares, P. Simon
CRMHT-CNRS, UPR4212, 1D Avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans Cedex 2

A15*****

DIFFUSION RAMAN ET HAUTES TEMPERATURES

P. Simon, M. Colas, A. Canizares, N. Raimboux, E. Buixaderas^a

C.R.M.H.T. – C.N.R.S., 45071 Orléans Cedex 2, France

^a *adresse actuelle : Institut de Physique de Prague, Acad. Tchèque des Sciences.*

A16*****

CHARACTERIZATION OF THE AROMATIC PORTION OF ASPHALTENE BY

RAMAN SPECTROMETRY

Y.Bouhadda¹⁻², D.Bormann², E.Sheu³, D.Bendedouch⁴ and A.Krallafa⁴

¹ *Faculté des Sciences, T.C.T, Université Hassiba Ben-Bouali, Chlef, Algeria*

² *Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température, CRMHT-CNRS UPR 4212, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France*

³ *Vanton Research Laboratory, # 7 Olde Creek Place, Lafayette, CA 94549, U.S.A*

⁴ *Faculté des Sciences, Laboratoire de Physico-Chimie des Macromolécules, Université d'Es-Senia, Oran, Algeria*

A17*****
CARACTERISATION IN SITU D'INTERFACES UO₂/H₂O SOUS IRRADIATION He²⁺

PAR SPECTROMETRIE RAMAN

A. Canizares^a, N. Raimboux^a, M. Colas^a, D. bormann^a, P. Simon^a, E. Leoni^b, E. Mendes^b, C. Corbel^b, M. Perdicakis^c, M. Guiset^d, L. Lepolotec^d, J. Briaud^d, P. Rifard^d, T. Mennecart^d, M. Beileil^e

^a*C.R.M.H.T. – C.N.R.S., 45071 Orléans Cedex 2, France*

^b*L.S.I. - Ecole Polytechnique, 91128 Saclay Cedex*

^c*L.C.P.M.E. – C.N.R.S. – Université Henri Poincaré, 54600 Villers lès Nancy*

^d*C.E.R.I. – C.N.R.S., 45071 Orléans Cedex 2, France*

^e*RENISHAW, 15 rue Albert Einstein, 77420 Champs sur Marne*

A18*****
ELABORATION PAR SOL/GEL DE COUCHES MINCES D'YBA₂CU₃O_{7-δ} : SUIVI IN SITU DE LA SYNTHÈSE PAR SPECTROMETRIE MICRO RAMAN ET CARACTERISATION DE LA POROSITE RESIDUELLE PAR SPECTROSCOPIE DE REFLEXION INFRAROUGE.

B. Rousseau, D. De Sousa Meneses, A. Canizares, A. Blin, N. Raimboux, P. Simon, H. Graafsma^a, X. Obradors^b
CRMHT-CNRS, 1D avenue de la recherche scientifique, 45071 Orléans cedex 02

^a*ESRF, 6 rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble cedex 09*

^b*ICMAB-CSIC, Campus de la UAB, Bellaterra, Spain*

FONCTIONNALISATION DE CHAINES ALKYLES GREFFEES SUR SILICIUM PAR TRAITEMENT DANS UN PLASMA DOUX

D. AUREAU, P. ALLONGUE, F. OZANAM, J.-N. CHAZALVIEL

*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS-Ecole Polytechnique, route de
Saclay, 91128 Palaiseau-Cedex*

La réalisation de monocouches organiques compactes fonctionnalisées sur des substrats de silicium présente un intérêt dans des domaines variés, allant de la micro-électronique à la biotechnologie.

Pour des raisons technologiques évidentes, les préparations en phase liquide de ces monocouches organiques sur silicium sont très intéressantes. La difficulté résiduelle vient du fait que les molécules greffées doivent présenter des fonctions chimiques (groupements acides, amines, esters...) permettant l'accrochage ultérieur de différentes espèces, oxyde high-k ou molécules biologiques. Cependant, le greffage direct de molécules fonctionnelles ne permet pas, pour des raisons d'encombrement stérique, d'obtenir des monocouches suffisamment compactes. Une alternative proposée est de préparer des monocouches alkyles qu'on sait être denses et de les fonctionnaliser par des procédures ultérieures. La stratégie poursuivie dans ce travail est le traitement par un plasma doux (H_2O , O_2) de chaînes alkyles greffées préalablement en phase liquide.

La préparation de surfaces de silicium (111) modifiées par des monocouches alkyles est réalisée par des greffages chimiques (activation thermique ou photochimique) ou électrochimiques. Celles-ci sont ensuite placées dans une cellule spéciale permettant de suivre in situ par spectroscopie infrarouge en mode ATR (Attenuated Total Reflectance), l'évolution de la nature chimique de la surface au cours de l'application du plasma (voir figure). La microscopie à force atomique permet de contrôler la qualité structurale des surfaces étudiées aux différentes étapes de la fonctionnalisation.

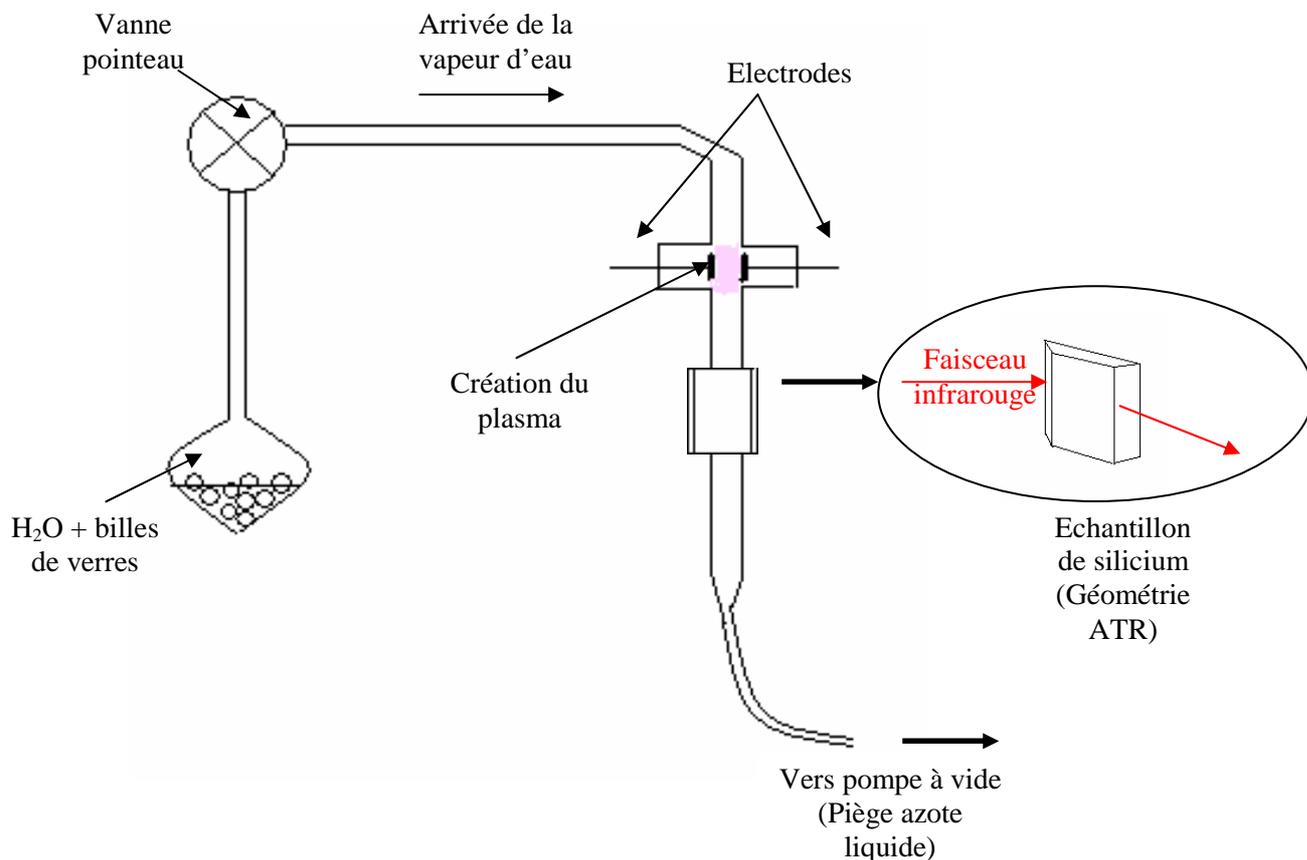


Figure : Schéma de la cellule utilisée pour l'expérience de modification par un plasma doux (ici H₂O) d'une surface de silicium préalablement greffée.

Pour qualifier le montage et les procédures, une première étude sur des surfaces hydrogénées a permis de caractériser les différents mécanismes d'oxydation des échantillons de silicium. Les conditions expérimentales comme la nature ou la puissance du plasma utilisé influencent le mode d'oxydation de la surface ainsi que la quantité d'oxyde de silicium formé en surface.

Le suivi par spectroscopie infrarouge de la modification par un plasma oxydant doux des surfaces de silicium couvertes d'une monocouche alkyle met en évidence la disparition des liaisons C-H préalablement présentes dans la couche organique, l'apparition de liaisons C=O, témoins de l'oxydation des chaînes alkyles, puis l'oxydation totale de la surface après un temps d'exposition suffisamment long.

L'ensemble de ces résultats permet d'envisager un procédé par traitement plasma de monocouches alkyles greffées sur silicium pour la préparation de surfaces de silicium présentant des groupements fonctionnels de type -COOH.

ETUDE SPECTROELECTROCHIMIQUE FTIR D'UN ETHER-COURONNE ELECTROACTIF

MARC DE BACKER⁽¹⁾, FRANÇOIS X. SAUVAGE⁽¹⁾, MATTHIEU HUREAU⁽¹⁾,
JOHN W. SIBERT⁽²⁾ ET ANDREW SARGENT⁽³⁾

⁽¹⁾ *Lasir-HEI, UMR 8516 du CNRS, 13 rue de Toul, 59046 LILLE*

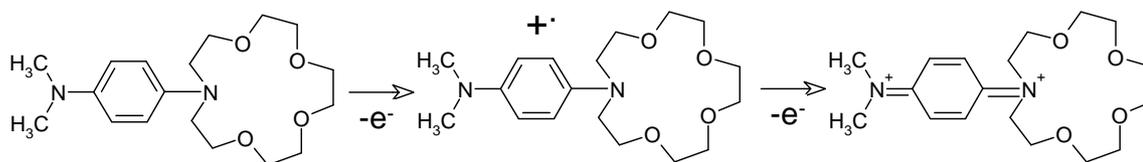
⁽²⁾ *Department of Chemistry, University of Texas at Dallas, TX*

⁽³⁾ *Department of Chemistry, East Carolina University, Greenville, N.C.*

Les ligands macrocycliques possédant un site électroactif peuvent se comporter soit comme des capteurs capables de détecter la présence d'un ion dans la cavité soit comme des ligands dont on peut modifier le pouvoir de complexation selon le degré d'oxydation/réduction du site électroactif. Deux types de centres rédox peuvent être distingués selon qu'ils se réduisent pour former des hôtes anioniques (nitrobenzyl ou quinones) ou s'oxydent pour donner des hôtes chargés positivement (ferrocène ou tetrathiafulvalène)

En général, la structure de ces molécules est telle que le site rédox se trouve à proximité du site de complexation du cation. Nous avons étudié des éthers couronnes contenant le site électroactif N,N,N',N' tetraméthylphénylènediamine (TMPD). La molécule p-TMPD est bien connue pour donner lors de sa première oxydation, un cation radical de couleur bleue, le « bleu de Würster ». Les éthers couronnes « de Würster » contiennent un atome d'azote dans le cycle dont la présence est critique pour la stabilité des complexes obtenus et pour l'activité électrochimique. Cette classe de complexants électroactifs présente une forte interaction entre le centre rédox et le cation complexé.

La plupart des études de complexation ont été réalisées par des méthodes électrochimiques sur des éthers couronnes seuls ou en présence de cations.



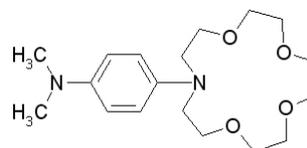
Cependant, ces méthodes ne permettent pas d'obtenir de renseignements sur la structure des intermédiaires produits à chaque étape de l'oxydation. L'utilisation *in situ* de la spectrométrie infrarouge couplée à l'électrochimie peut apporter des renseignements utiles sur les

interactions induites par la présence de cations dans le processus électrochimique. (Spectroélectrochimie FTIR)

Nous avons étudié l'espèce électroactive p-TMPD et un éther couronne de Würster (p-w15c5), un analogue électroactif du 15C5 dans lequel un atome d'oxygène a été remplacé par un équivalent fonctionnel du p-TMPD.



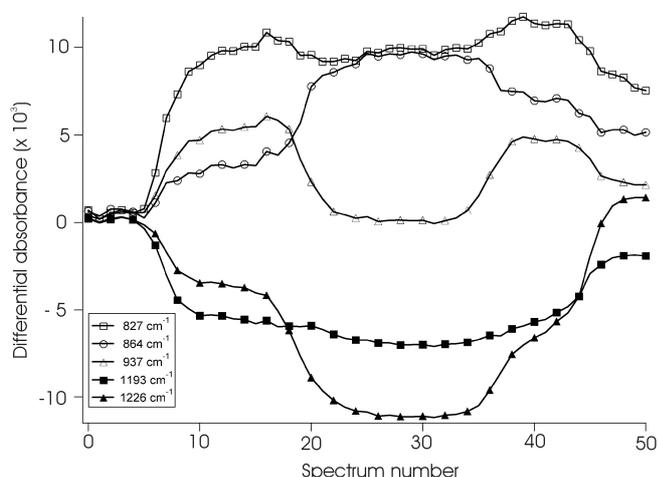
p-TMPD : réactif de Würster



p-w15C5

L'influence de la présence de Li^+ ou de Na^+ a été étudiée. Les spectres infrarouge obtenus ont été corrélés avec ceux simulés par la méthode DFT (B3LYP, 6.31G*).

La plupart des modifications spectroscopiques observées par spectroélectrochimie FTIR sont dues aux vibrations du groupement TMPD. On peut ainsi relever, en fonction du potentiel appliqué, la disparition de l'espèce de départ et l'apparition du cation radical et du dication.



La présence de cations alcalins fait apparaître de nouveaux pics dans la région d'absorption de l'éther couronne pour le cation radical. Cependant les spectres du dication en présence d'ions non complexables ou d'ions alcalins sont quasi identiques. Cette dernière observation indique que la molécule deux fois oxydée n'a plus d'affinité pour les cations alcalins : ils sont expulsés de la cavité.

CARACTERISATION DE L'ACIDITE DE MATERIAUX ZEOLITHIQUES PAR SPECTROMETRIE IRTF « IN SITU »

P. AYRAULT, S. LAFORGE, P. MAGNOUX

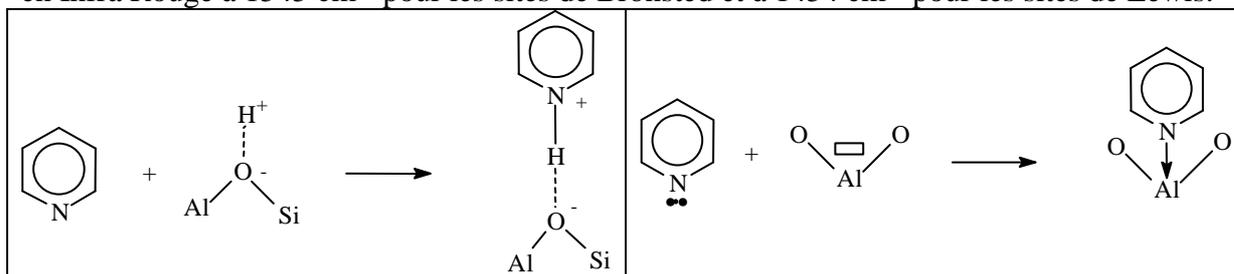
*Laboratoire de catalyse en Chimie Organique (LACCO) UMR 6503
40, Av du Recteur Pineau 86022 POITIERS*

Les zéolithes sont largement utilisées comme échangeurs d'ions adsorbants et catalyseurs. Leurs propriétés acides et la sélectivité que leur donne leur structure poreuse en font des catalyseurs très utilisés en raffinage et pétrochimie. Il est donc essentiel de bien caractériser l'acidité de ces solides, c'est à dire, la quantité, la nature, la force et la localisation des centres acides. Dans les zéolithes sous forme acide, les groupements hydroxyles sont porteurs d'acidité de Brönsted. L'acidité de Lewis, quand elle est présente, est essentiellement due à la présence de phase aluminique extra réseau.

Pour cette caractérisation, des molécules basiques sont couramment utilisées comme sondes, leur adsorption étant suivie « in situ » par spectrométrie Infra Rouge.

La Pyridine :

C'est la molécule sonde la plus utilisée, elle permet de différencier les sites acides de Brönsted des sites de Lewis. C'est une base très forte de pKa = 5.2, elle se protonne sur les sites de Brönsted et se coordonne aux sites de Lewis en donnant des bandes caractéristiques en Infra Rouge à 1545 cm^{-1} pour les sites de Brönsted et à 1454 cm^{-1} pour les sites de Lewis.



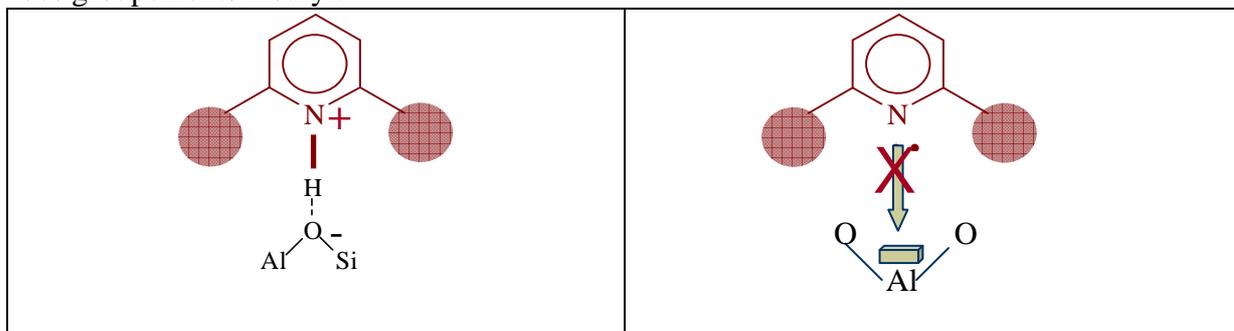
Adsorption sur les sites de Brönsted

Adsorption sur les sites de Lewis

Il a été possible de déterminer pour chacune de ces espèces, des coefficients d'extinction, rendant possible la quantification du nombre des sites.

Les Alkyl Pyridines (Lutidine et Collidine) :

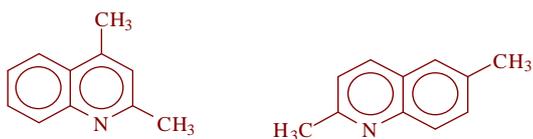
Ces molécules sont sélectives pour les sites de Brönsted du fait de l'encombrement stérique des groupements méthyl.



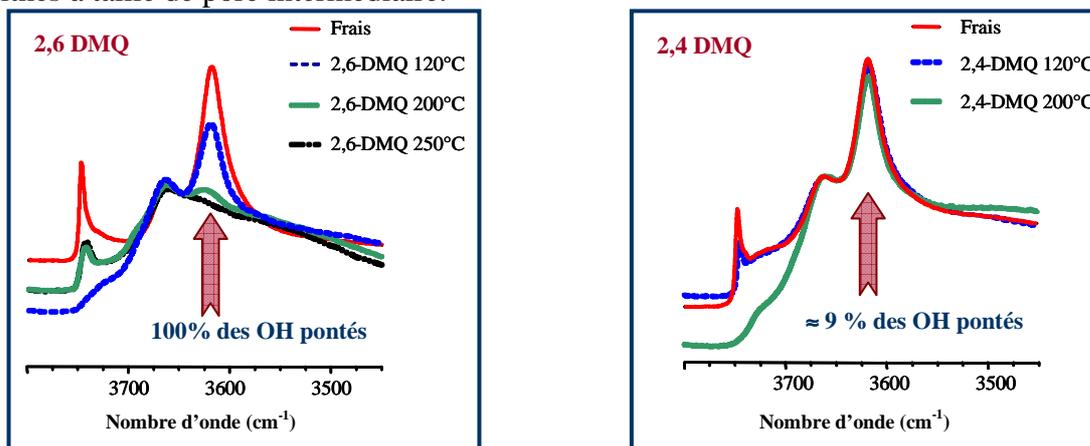
Adsorption sur les sites de Brönsted

Adsorption sur les sites de Lewis

Les quinoléines substituées (2,4 et 2,6 DMQ) :



Ces molécules très encombrées, permettent, de différencier l'acidité des sites externes de zéolithes à taille de pore intermédiaire.



Adsorption de 2,4 DMQ et de 2,6 DMQ sur zéolithe MCM-22

Conclusion :

La variété des molécules sondes à notre disposition permet de bien caractériser qualitativement et quantitativement l'acidité des solides catalyseurs.

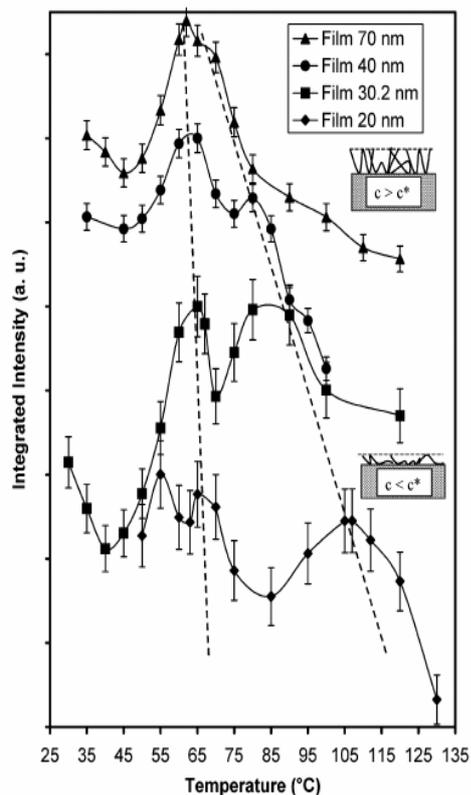
**ETUDES DES TRANSITIONS VITREUSES DANS LES FILMS MINCES DE PMMA
ISOTACTIC PAR SPECTROMETRIE RAMAN**

J.-F. BARDEAU^A, G. VIGNAUD^B, A. GIBAUD^A ET Y. GROHENS^B

*a) Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UMR CNRS 6087, Université du Maine,
72085 Le Mans Cedex 09, France*

*b) Laboratoire Polymères, Propriétés aux Interfaces et Composites (L2PIC), Centre de
Recherche BP 92116, Rue Saint Maudé, 56321 Lorient Cedex, France*

Depuis ces dernières années, de nombreuses équipes de recherche étudient le comportement des transitions vitreuses de films minces de polymères. Il apparaît que la température de transition vitreuse d'un film mince change avec son épaisseur. Une des raisons est l'influence des interactions aux interfaces qui augmentent en diminuant l'épaisseur du film. En effet, dans le cas de films "supportés", l'interaction entre le substrat et le polymère joue un rôle particulièrement important puisqu'elle permet de déplacer la valeur de la transition vitreuse par comparaison à celle du matériau massif. Dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC, Le Mans) et le Laboratoire Polymères, Propriétés aux Interfaces et Composites (L2PIC, Lorient) nous avons étudié les propriétés structurales et dynamiques de films minces de PMMA. Nos premiers travaux ont porté sur l'élaboration de couches minces de polymère de type PMMA isotactique par la technique de la tournette (spin-coater) et sur la caractérisation vibrationnelle des échantillons en température par micro-spectrométrie Raman. Cette étude a été effectuée sur des substrats modifiés par une couche d'oxyde afin de bénéficier de l'exaltation du signal Raman [2] particulièrement importante pour des films minces d'épaisseur 20 nm.



L'analyse des spectres Raman dans le domaine $2750-3100\text{ cm}^{-1}$ a permis de mettre très clairement en évidence une évolution de l'intensité Raman des modes d'élongation des groupements fonctionnels CH_2 , CH_3 , OCH_3 et CCH_3 pour deux températures et nous avons alors attribué ce phénomène à la présence de deux transitions vitreuses.

La première transition vitreuse observée entre $60-65^\circ$ est associée à l'existence d'une couche dans laquelle les interactions inter et intra chaînes sont identiques à celles que l'on peut retrouver dans un matériau massif (T_g à 62°C). Nous avons ensuite montré l'évolution de la température de transition la plus haute en fonction de la concentration

conformément à littérature. La température de cette transition vitreuse varie de 75°C à 110°C pour des épaisseurs de films allant de 70 à 20 nm respectivement.

Ces résultats nous ont permis de proposer un modèle en couche dans lequel la réduction de l'épaisseur du film, relié à la modification de concentration en polymère dans la solution initiale, entraîne des changements de conformation des chaînes polymères en contact avec la surface du substrat et par voie de conséquence une modification de la température de transition de cette interphase.

[1] Multiple glass transition temperatures in thin supported films of isotactic PMMA as revealed by Enhanced Raman Scattering, G. Vignaud, J.-F. Bardeau, A. Gibaud, Y. Grohens, *Langmuir*, 21, 8601-8604 (2005).

[2] Substrate-Induced Modulation of the Raman Scattering Signals from Self-Assembled Organic Nanometric Films, A. Baptiste, A. Bulou, J.-F. Bardeau, J. Nouet, A. Gibaud, *Langmuir* 20, 6237 (2004).

ETUDE INFRAROUGE SYNCHROTRON DE L'ABSORPTION DE C₆₀ SUR Si(100)

F.JAMME^{A,B}, M.SURMAN^C, P.MORIARTY^D, M.A. CHESTERS^C

^a*School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK.*

^b*SOLEIL Synchrotron, L'Orme des Merisiers, BP48, F-91192 Gif sur Yvette, France*

^c*CCLRC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, UK*

^d*School of Physics and Astronomy, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK*

L'interaction des molécules de fullerène, C₆₀, avec la surface de silicium Si(100)-(2x1) a été étudiée par transmission infrarouge en incidence de Brewster¹. De précédents travaux d'études de photoémission ont démontré que les molécules C₆₀ sont chimisorbées sur Si(100) par liaisons covalentes². Cependant, une controverse est apparue dans la littérature (Sakamoto et al.³) : une interaction de type physisorption est suggérée. Ce résultat surprenant et controversé a motivé ce travail, relatif aux propriétés d'absorption de C₆₀ sur Si(100) par spectroscopie infrarouge in situ, utilisant la source synchrotron comme source de photons..

La technique la plus utilisée pour l'étude infrarouge des surfaces semi-conductrices est la réflexion interne multiple (MIR), appelé aussi réflectance totale atténuée (ATR). Cependant, cette technique dispose d'un domaine accessible infrarouge réduit par l'absorption des modes de réseau du silicium. En conséquence, la région en dessous de 1200 cm⁻¹ n'est pas accessible. Le parcours de l'onde infrarouge, en mode de transmission, dans des lames minces de silicium est inférieur à 1 mm. Il n'y a donc qu'une légère atténuation de la lumière par l'absorption du silicium. A l'angle de Brewster (~70°) et pour de la lumière infrarouge polarisée p-, le faisceau infrarouge ne subit aucune réflexion à la surface du silicium. Une expérience en transmission à l'angle de Brewster bénéficiera d'un grand pourcentage de transmission et évitera les interférences causées par les rayons réfléchis. Ainsi, le spectre milieu et lointain infrarouge nous est accessible pour étude complète des modes de vibration des C₆₀.

Nous avons utilisé une géométrie de transmission à l'angle de Brewster pour étudier l'interaction des molécules de fullerène en multicouche et monocouche sur une surface de silicium dans l'infrarouge milieu et lointain au laboratoire des études de surface de Nottingham et en utilisant la lumière synchrotron de SRS Daresbury, UK. Les modes T_{1u} dans

l'infrarouge milieu semblent être perturbés comme précédemment observé sur des surfaces métalliques⁴. Cependant, le large domaine de fréquences accessibles, en utilisation le rayonnement synchrotron, en particulier dans l'infrarouge lointain, nous a permis de mettre en évidence la forte perturbation de la molécule de C₆₀, lors de son adsorption sur Si(100).

Les auteurs tiennent à remercier the University of Nottingham, CCLRC Daresbury Laboratory et Dr Paul Dumas pour leur aide et support.

1. F. Jamme, M. Surman, P. Moriarty, M. A. Chesters, Surface Science, in preparation
2. P. Moriarty, M. D. Upward, A. W. Dunn, Y. R. Ma, P. H. Beton & D. Teehan. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics 57, 362-369 (1998).
3. S. Suto, K. Sakamoto, D. Kondo, T. Wakita, A. Kimura & A. Kakizaki. Surface Science 427-428, 85-90 (1999).
4. Y. Caudano, A. Peremans, P. A. Thiry, P. Dumas & A. Tadjeddine. Surface Science 377-379, 1071-1075 (1997).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF YAB GLASSES AND THIN FILMS FOR OPTICAL APPLICATIONS

CRISTIANE N. SANTOS, LAURO J. Q. MAIA, VALMOR R. MASTELARO, ANTONIO
C. HERNANDES, ALAIN IBANEZ^A, JOCHEN FICK^B, DANIEL NEUVILLE^C

*Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, Cx. Postal 369, São Carlos-SP, Brasil*

^aLaboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166, Grenoble, France

*^bLaboratoire de Spectrometrie Physique, Université Joseph Fourier, BP 87, 38402, Saint
Martin d'Hères, France*

*^cPhysique des Minéraux et des Magmas, CNRS UMR 7047, IPGP, 4 place Jussieu, 75005
Paris, France*

Yttrium aluminum borate ($\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$) is a non-linear optical material with excellent chemical and physical properties, such as wide optical transparency, with low threshold and high gain when doped at elevated rare-earths concentrations. Rare-earth doped planar waveguides are an active field of work due to the great interest on optical amplifiers and new laser sources for integrated optic devices. The Er^{3+} -doped planar waveguides have attracted much attention following the success of the Er^{3+} -doped fiber amplifier due to its intra-4f transition around $1.53 \mu\text{m}$, coinciding with the low-loss window of standard silica-based optical fiber. The coating development of high quality films, such as plasma enhanced chemical vapour deposition, flame hydrolysis deposition, liquid phase epitaxy, ion exchange or molecular beam epitaxy, has already allowed to realize integrated optical amplifiers and lasers. In this field of research, chemical routes, such as polymeric precursor method (modified Pechini method) and sol-gel process, represent promising low cost process to obtain good planar waveguides.

Although yttrium borate crystals have been extensively studied for optical applications such as second harmonic generation and laser host materials, a limited number of studies on the properties of yttrium borate thin films and glasses have been performed. In the present study, amorphous thin films and glasses in the system $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (YAB) were investigated.

The synthesis of $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ amorphous and crystalline thin films, prepared by the sol-gel process using solutions with ethanol and propionic acid as solvents, and

$Y_{1-x}Er_xAl_3(BO_3)_4$ ($x = 0.02, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$ and 1) amorphous thin films, prepared by the polymeric precursor method, were performed. The films were deposited on fused silica substrates by the spin-coating technique.

The glasses were synthesized by the conventional melting/quenching method using platinum crucibles open to atmosphere. The fusion temperatures varied from $1250-1500^\circ\text{C}$, depending on composition. Some glass compositions presenting crystallization during cooling were rapidly quenched between metal plates to obtain clear glasses. The glasses were further doped with rare earth (RE) ions Nd^{3+} and Er^{3+} with concentrations ranging from 0 to 1 mol% for spectroscopic investigations

The amorphous thin films and crystalline phases were identified by X-ray diffraction (XRD). The transmission spectra were measured in the $300-1700$ nm wavelength range. The Fourier transform infra-red (FTIR) was employed to optimize and find the best condition to reduce -OH radicals. The TE and TM guided modes were measured by m-lines spectroscopy. The Er^{3+} photoluminescence spectra were registered between 1400 and 1600 nm using an excitation wavelength of 980 nm in waveguide geometry. The first results show that the amorphous thin films are promising to be used as planar optical amplifiers.

The glasses were characterized by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, thermal expansion coefficients and luminescence measurements. The glasses exhibited T_g around $710-720^\circ\text{C}$. The relative quantity between $B\text{O}_2^-$ triangles ($\text{O} =$ bridging oxygen) linked to $B\text{O}_4^-$ units (N_4) or BO_3 units (N_3) was estimated and it changed according to the glass composition. The N_4 value decreases increasing the alumina content of the glass matrix, which indicates that the BO_4 units in the chains are probably replaced by AlO_4 units. The luminescence emission of the Nd^{3+} and Er^{3+} ions on the glass hosts was determined and the lifetime of the Er^{3+} ions on the glasses was estimated to be around $400 \mu\text{s}$.

NOUVEAUX MATERIAUX TELLURITES : IMAGERIE RAMAN ET CRISTALLISATION DES VERRES DU SYSTEME $\text{TeO}_2 - \text{TiO}_2$

M. SOULIS, M. UDOVIC⁽¹⁾, T. MERLE-MÉJEAN, A.P. MIRGORODSKY, O. MASSON,
P. THOMAS.

*Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, UMR 6638 CNRS,
Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques, 123 avenue Albert Thomas,
87060 Limoges Cedex, France.*

⁽¹⁾ *Jožef Stefan Institute, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia*

Parmi les verres oxydes, ceux à base de TeO_2 présentent les valeurs de susceptibilité d'ordre 3 les plus élevées (jusqu'à 50 fois celle d'un verre pur de silice) ainsi que des coefficients de gain Raman importants (58 fois ceux mesurés sur un échantillon de silice vitreuse Corning 7980-2F). L'ajout d'oxydes modificateurs a été étudié afin d'améliorer les propriétés physiques de ces verres [1]. Généralement, cet ajout conduit à une transformation des entités structurales des verres tellurites de TeO_4 à TeO_3 qui s'accompagne d'une décroissance de l'hyperpolarisabilité. Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'addition de TiO_2 qui est un modificateur dont le cation Ti^{4+} présente la même valence que l'atome de tellure Te^{4+} et avec lequel la transformation des groupements TeO_4 doit rester limitée. L'étude structurale de ces verres passe tout d'abord par l'analyse vibrationnelle du seul composé cristallisé stable du système, à savoir TiTe_3O_8 . A partir de ces résultats, nous avons étudié la structure locale de ces verres par diffusion Raman en fonction de la composition et de la température. Les différentes phases qui cristallisent ont été identifiées et l'imagerie nous a permis d'analyser leur répartition dans les différents échantillons.

Expérimental :

Les verres du système $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$ de composition $x = 5, 10, 15$ et 18 ont été élaborés par la technique classique de fusion à 900°C des réactifs constitutionnels puis trempé à l'air du mélange fondu. Le composé cristallisé TiTe_3O_8 ($x=25$) a été synthétisé par réaction à l'état solide. Les spectres de diffusion Raman des divers échantillons ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Jobin et Yvon modèle 64000 équipé d'un triple monochromateur. La source est un laser à argon ionisé de longueur d'onde 514nm et la puissance est d'environ 100mW . Les spectres en température ont été réalisés à l'aide d'une cellule chauffante LINKAM TS1500 pouvant fonctionner jusqu'à 1500°C . Une platine porte échantillon motorisée a permis d'obtenir une cartographie spectroscopique de nos échantillons. La modélisation du spectre vibrationnel du composé TiTe_3O_8 a été effectuée à l'aide du logiciel LaDy (Lattice Dynamics) qui permet, à partir de la structure cristalline et des constantes de forces de liaisons, d'assigner en fréquence les différentes vibrations du composé et ainsi obtenir une corrélation structure-spectre.

Résultats et discussion :

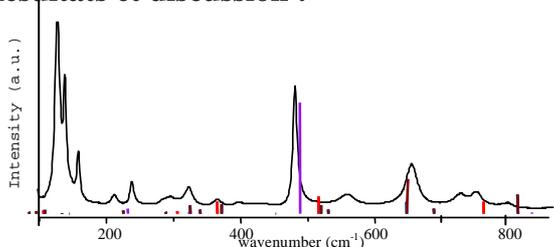


Figure1. Spectres expérimental et calculé de TiTe_3O_8

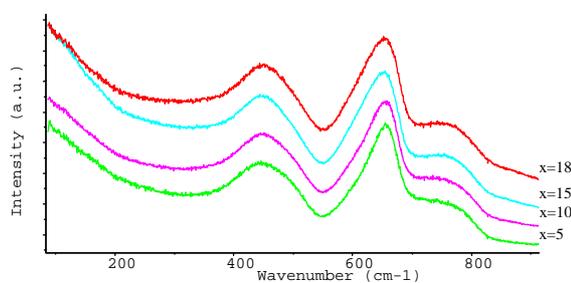


Figure2. Spectres Raman des verres de composition $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$; $x=5, 10, 15, 18$

Phase cristallisée cubique TiTe_3O_8 [2] : Le spectre Raman présente plusieurs bandes dans le domaine $80-900\text{cm}^{-1}$ (figure 1), notamment nous notons la présence d'une bande intense située

à 480cm^{-1} , d'une autre d'intensité moyenne vers 650cm^{-1} , enfin d'une bande de très faible intensité à 800cm^{-1} . La modélisation du spectre vibrationnel montre que la bande la plus intense correspond à la vibration symétrique du pont Ti-O-Te (490cm^{-1}). Son intensité importante signifie que ce pont est très symétrique, ce qui explique aussi le fait que la bande à 800cm^{-1} soit si peu intense car elle correspond au mode antisymétrique.

Phases vitreuses : Aucune évolution significative des spectres n'est observée avec le taux croissant en TiO_2 ce qui signifie que les disphénoides TeO_4 ne se transforment pas en pyramides trigonales TeO_3 (intensité constante de la bande située vers 650cm^{-1}) et que ces verres conservent un environnement TeO_4 similaire à celui observé dans la phase cristallisée TiTe_3O_8 . Pour toutes ces compositions, la présence de la bande large située vers 450cm^{-1} indique la présence de ponts Te-O-Ti en addition de ceux Te-O-Te. Le suivi de la cristallisation de ces verres nous a notamment permis de mettre en évidence, dans une gamme de température de $400\text{-}420^\circ\text{C}$, l'existence d'une phase intermédiaire qui se transforme à plus haute température ($550\text{-}600^\circ\text{C}$) en la variété stable cubique TiTe_3O_8 . A l'exception de la bande intense à 800cm^{-1} significative de l'existence de ponts Te-O-Ti moins symétriques que dans le cas de TiTe_3O_8 cubique, la similitude des spectres de diffusion Raman de ces deux phases laisse envisager que ce composé intermédiaire pourrait correspondre à la variété métastable hexagonale de TiTe_3O_8 , précédemment identifiée lors de la cristallisation de mélange de précurseurs amorphes de titane et de tellure [3]. A plus haute température ($>600^\circ\text{C}$), les phases TiTe_3O_8 cubique et $\alpha\text{-TeO}_2$ sont observées.

La répartition de ces différents composés a été

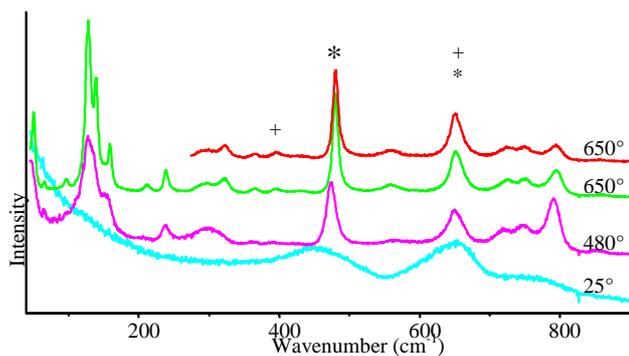


Figure 2. Spectres Raman de l'échantillon $x=18$ à 25°C , 480°C et 650°C

$\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (+) et TiTe_3O_8 (*)
 $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et TiTe_3O_8 ?
 Phase intermédiaire (?)
 verre

précisée à partir des cartographies effectuées à diverses températures.

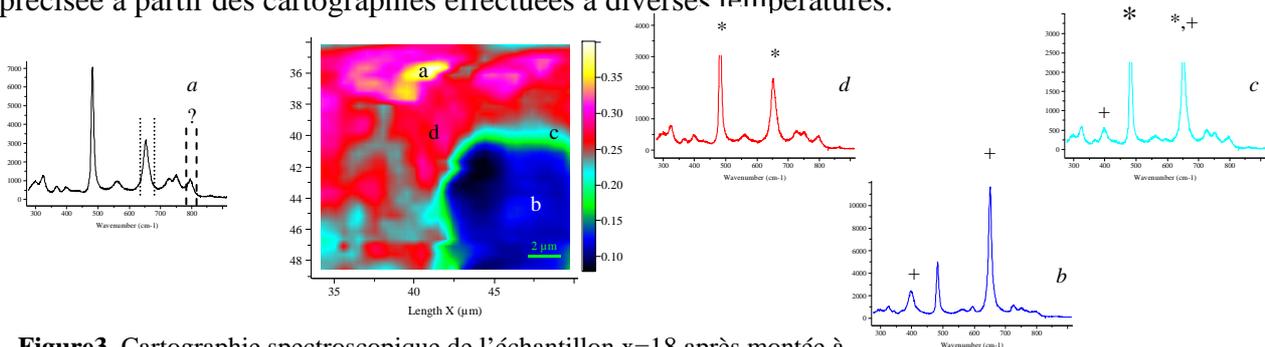


Figure 3. Cartographie spectroscopique de l'échantillon $x=18$ après montée à 400°C ; l'image est celle résultant du rapport des zones (...../-). Les spectres Raman correspondent à la zone analysée

References

- [1] R.A.H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data*, (CRC Press, Boca Raton, Florida, 2001).
- [2] G. Meunier, J. Galy, *Acta Crystallographica B*, (1971), 27, 602.
- [3] O. Yamaguchi, D. Tomihisa, K. Shimizu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 2083.

Remerciements :

Monsieur Matthieu Soulis remercie le Conseil Régional du Limousin pour le financement de sa thèse.

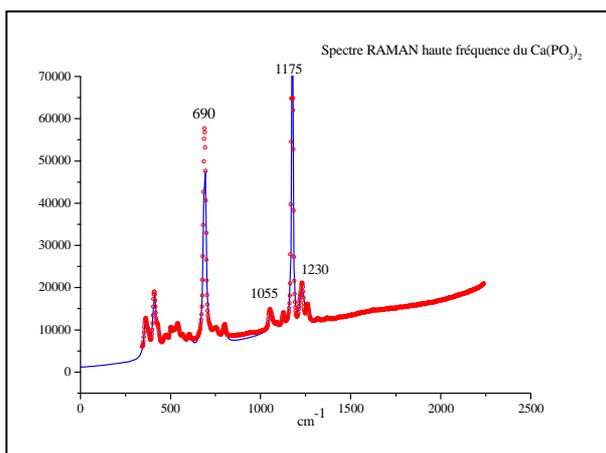
ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES COMPOSES CRISTALLINS (CaO)_x(P₂O₅)_(1-x)

CLAIRE ROILAND ; PATRICK SIMON; FRANCK FAYON

CRMHT – CNRS 1D avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans Cedex 2

Les phosphates de calcium cristallins et vitreux présentent de larges applications en tant que matériaux biocompatibles ou encore pour l'inertage de déchets. D'autre part, la grande plage de compositions pouvant être vitrifiées en font des systèmes modèles pour l'étude de la topologie d'un réseau vitreux, compte-tenu du nombre important de configurations que peuvent présenter les phosphates (ultra-, méta-, pyro-, orthophosphates...). Dans cette étude, nous avons caractérisé la structure de différents phosphates de calcium cristallins (CaO)_x(P₂O₅)_(1-x) en utilisant deux techniques complémentaires pour sonder le réseau phosphate, la RMN haute résolution solide de ³¹P et la spectroscopie Raman. Seuls les résultats Raman seront détaillés dans cette communication.

L'analyse des système vitreux par spectroscopie Raman, qui est notre but final, n'est possible qu'en ayant une bonne connaissance des modes de vibration des phases cristallines de référence. C'est pourquoi en s'appuyant sur les études réalisées précédemment [1,2,3] sur les composés (ZnO)_x(P₂O₅)_(1-x), (PbO)_x(P₂O₅)_(1-x) et (BaO)_x(P₂O₅)_(1-x), nous avons analysé 4 formes cristallines de phosphate de calcium : le métaphosphate (x=0.5), les pyrophosphates (x=0.66) et l'orthophosphate (x=0.75). La simulation [4] systématique des spectres permet d'identifier les principales signatures vibrationnelles : $\nu_s(\text{P-O-P})$, $\nu_{as}(\text{P-O-P})$, $\nu_s(\text{PO}_2)^-$, $\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$, $\nu_s(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, $\nu_{as}(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, $\nu(\text{PO}_4)^{3-}$. On retrouve alors l'existence de chaînes infinies dans le métaphosphate (cf. figure ci-dessous), de dimères dans les pyrophosphates et de monomères dans l'orthophosphate. Ces conclusions ont été également obtenues par RMN haute résolution solide du ³¹P.



Observation des modes de vibration :
 $\nu_s(\text{-O-P-O-P-O-})$ (690 cm^{-1}),
 $\nu_s(\text{PO}_2)^-$ (1055 cm^{-1} , 1175 cm^{-1}),
 $\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$ (1230 cm^{-1})



**Mise en évidence des chaînes
infinies de tétraèdres PO₄**

Références

- [1] Thèse de Gwenn Le Saout, Caractérisation multispectroscopique de l'ordre à moyenne distance dans des verres de phosphates thèse de l'Université d'Orléans(2001)
- [2] K. Meyer, *J. non-Cryst. Solids*, **209** (1997) 227
- [3] G. Sedmale et al., *J. non-Cryst. Solids*, **129** (1991) 284
- [4] D. De Sousa Meneses, G. Gruener, M. Malki, P.Echegut, *J. Non-Cryst. Solids*, **351** (2005) 124.
<http://crmht.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>.

Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle
25-27 janvier 2006
Chaumont sur Tharonne

PHENOMENES DE DEVITRIFICATION DANS LE SYSTEME $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

MAIKE HILLERS, GUY MATZEN, MAGGY DUTREILH-COLAS, EMMANUEL
VERON, ANDRE DOUY

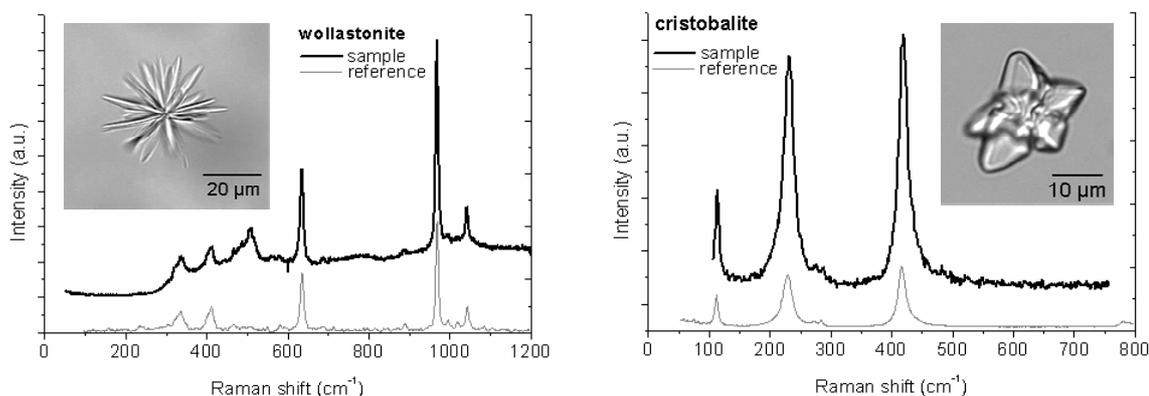
*CNRS Orléans, Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température, 1D avenue de
la Recherche Scientifique, F-45071 Orléans Cedex 2, France*

Des phénomènes de dévitrification (cristallisation partielle) accidentelle peuvent se produire lors de la fabrication du verre. Pour les verriers il est donc important de déterminer la tendance à la cristallisation des verres. Les compositions de verre E, utilisées pour la fabrication des fibres de renforcement (incorporation aux résines thermodurcissables et thermoplastiques) sont en général situées près d'un eutectique dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et contiennent un certain pourcentage de B_2O_3 . Dans le cadre de cette étude, nous cherchons à quantifier l'effet du bore sur la dévitrification dans ces compositions.

Des verres à différents pourcentages de bore sont étudiés afin d'identifier les phases cristallines qui apparaissent et de déterminer les vitesses de croissance des phases cristallines majeures. Les verres sont élaborés dans un four à effet Joule. Ensuite, pour faire croître les cristaux, des traitements thermiques à différentes températures sont effectués par introduction directe dans un four à moufle.

La morphologie des phases cristallines est observée par microscopie optique en transmission. Ces phases sont analysées par spectroscopie micro Raman. Pour acquérir les spectres, un instrument Jobin Yvon ISA, modèle T64000 est utilisé. En comparant les spectres Raman obtenus à des spectres de référence de minéraux, les phases cristallines observées sont identifiées en wollastonite ($\beta\text{-CaSiO}_3$), pseudowollastonite ($\alpha\text{-CaSiO}_3$), quartz (SiO_2), cristobalite (SiO_2) et pour certains échantillons anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Les tailles de cristaux sont mesurées pour calculer des vitesses de croissance et obtenir finalement une courbe de dévitrification pour chaque verre.

La comparaison des courbes de dévitrification démontre que l'ajout de B_2O_3 entraîne une diminution des vitesses maximales de croissance cristalline et une diminution de la température de liquidus. Ces effets positifs du bore contribuent à diminuer les phénomènes de dévitrification lors du process de verre E.



Identification de wollastonite et de cristobalite à l'aide de comparaison des spectres Raman avec des spectres de référence (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Nagoya, Laboratoire des Sciences de la Terre ENS-Lyon)

Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle
25-27 janvier 2006
Chaumont sur Tharonne

EFFET DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE SUR LES PROPRIETES THERMORADIATIVES D'UN REVÊTEMENT DE TYPE CORPS NOIR.

H. GOMART, B. ROUSSEAU, P. ECHEGUT.

CRMHT-CNRS, 1D avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans Cedex 02.

Des émetteurs plans de type corps noir peuvent être élaborés par le dépôt d'une couche rugueuse de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sur un substrat de céramique [1]. Ce composé appartient à une famille d'oxydes faiblement conducteurs. L'émissivité spectrale remarquable de tels revêtements est expliquée par deux mécanismes complémentaires. Le premier, intrinsèque, réside dans l'excès d'oxygène, ($+\delta$), créant des charges polaroniques piégées, responsables des mécanismes d'absorption dans la gamme de l'infrarouge moyen [2]. Cela rend le dépôt opaque (au sens optique) lorsque l'épaisseur est supérieure à $2,5 \mu\text{m}$. Le second effet implique la rugosité de la couche due au processus de dépôt chimique [1]. Afin de maîtriser ce dernier effet de façon plus quantitative, nous développons une simulation par une méthode de type Monte Carlo de lancer de rayons. La stratégie choisie consiste à suivre la propagation de photons dans un milieu reconstruit à partir de données géométriques issues du milieu réel. Ces paramètres sont extraits des images obtenues par microscopie électronique à balayage (*figure 1*) ou par profilométrie mécanique (*figure 2*).

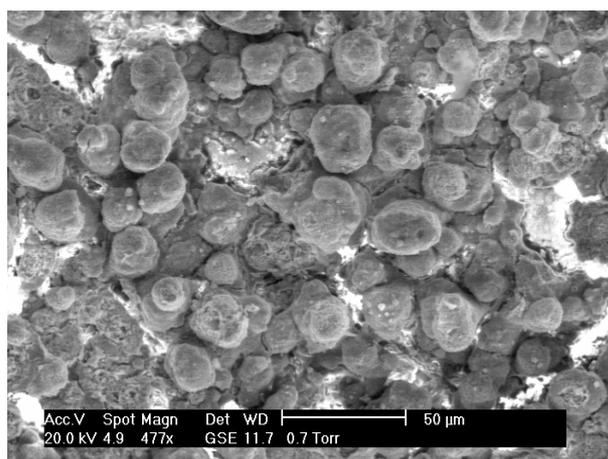


Figure 1 : Image du dépôt de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ par microscopie électronique à balayage sous environnement gazeux, grossissement : 477x.

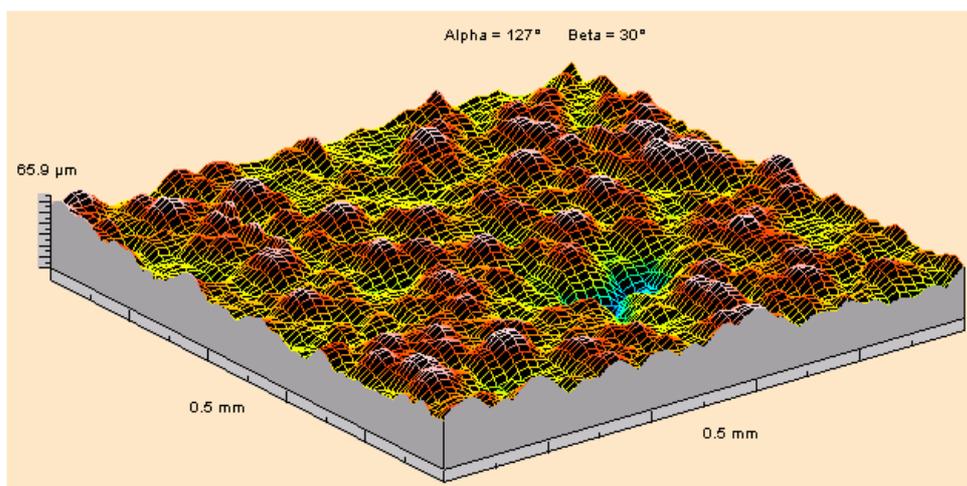


Figure 2 : Topographie du dépôt de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ par profilométrie mécanique. Scan : $0,5\text{mm} \times 0,5\text{mm}$, pas en $x=0,5\mu\text{m}$, pas en $y=1\mu\text{m}$.

Notre objectif est de reproduire l'émissivité normale de la couche sur un large domaine spectral, pour laquelle des mesures ont été effectuées à $T = 1000$ K (figure 3).

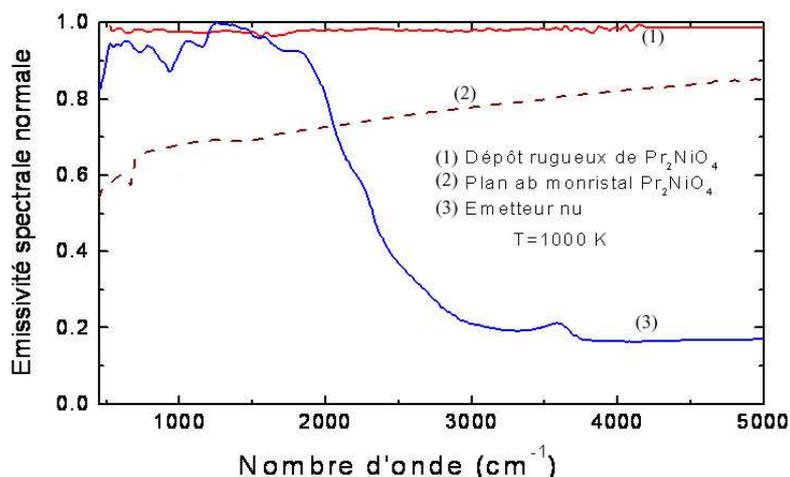


Figure 3 : Emissivité spectrale normale entre 500 et 5000 cm^{-1} ; (1) émetteur recouvert d'un dépôt rugueux de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, (2) monocristal de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, (3) émetteur nu.

L'analyse des images nous a permis d'observer des diffuseurs quasi sphériques, caractérisés par une taille moyenne de 20 microns et espacés d'environ 10 microns. A partir de ces observations nous reconstruisons une couche rugueuse modèle. Des simulations seront également effectuées directement à partir des données réelles issues de la topographie de l'échantillon par profilométrie mécanique en reconstruisant le milieu par maillage. Le type d'objet étudiés et ces caractéristiques morphologiques permettent de traiter l'interaction lumière-dépôt avec le formalisme de l'optique géométrique. Et du fait de l'espacement grand entre diffuseurs nous ne traitons que les réflexions multiples. La simulation ainsi décrite aboutit à la réflectance spectrale hémisphérique normale de la couche qui, en accord avec les lois de Kirchhoff, donne l'émittance spectrale normale. L'optimisation des codes de calculs nous permet de traiter un grand nombre de rayons, nous validerons ainsi notre modélisation avec environ 10^6 rayons. Dans ce poster nous discuterons des différents paramètres et hypothèses permettant d'élaborer notre modèle.

[1] B. Rousseau, M. Chabin, P. Echegut, A. Sin, F. Weiss and P. Odier, Applied Physics Letters **79**, 3633 (2001).

[2] B. Rousseau, D. De Sousa Meneses, A. Blin, P. Echegut, M. Chabin, P. Odier and F. Gervais, Phys. Rev. B, Phys. Rev. B **72**, 104114 (2005).

ETUDE PAR SPECTROSCOPIES INFRA-ROUGE ET RAMAN DES VERRES BaO-SiO₂

CHRISTINE BOURGEL, MOHAMMED MALKI, DOMINGOS DE SOUSA MENESES,
PATRICK SIMON ET PATRICK ECHEGUT

CRMHT-CNRS, 1D Avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans Cedex 2
bourgel@cns-orleans.fr

La compréhension de la structure et des propriétés physico-chimiques des systèmes vitreux est un enjeu important dans domaines très variés (vitrification de déchets nucléaire, système géologiques, procédés industriels...). Dans cette étude, nous nous intéressons aux verres binaires d'alcalino-terreux et plus particulièrement au système BaO-SiO₂. Contrairement aux silicates d'alcalins, les silicates d'alcalino-terreux sont très peu étudiés dans la littérature. Sept compositions du système BaO-SiO₂, possédant entre 25 et 37 % molaire d'oxyde de Baryum, ont été synthétisées et étudiées notamment par spectroscopie Infra-Rouge et Raman. Afin de simuler la fonction diélectrique et déduire les différents modes excités, les spectres obtenus ont été exploités à l'aide du logiciel FOCUS [1] développé au Laboratoire.

La température de transition vitreuse, T_g, a été mesurée pour chaque échantillon à l'aide d'une DSC (vitesse de chauffe 10°C/min). On a pu en déduire que T_g est relativement constante sur toute la gamme de compositions étudiées et sa valeur est d'environ 700°C.

La réflectivité infrarouge a été déterminée pour toutes les compositions, à température ambiante, grâce à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IFS 113. On se focalise sur deux parties du spectre : en premier lieu, on observe l'évolution des deux premiers modes à faible nombre d'onde, puis, celle du groupe de modes autour de 1000 cm⁻¹ que nous avons décomposés en quatre modes (figure 1). A faible nombre d'onde, les modes correspondant au Baryum montrent une augmentation de leur aire avec l'accroissement du taux de Baryum. Ceci confirme qu'il s'agit de la signature du Baryum. Pour les modes internes silicates, on note une diminution importante des Q₄ ainsi qu'une augmentation des modes Q₃ et Q₂.

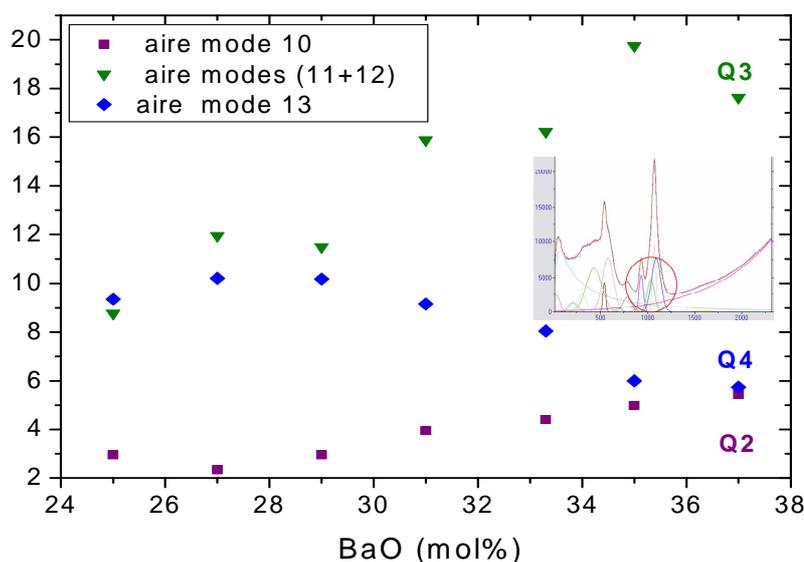


Figure 1. Spectres infrarouges du système BaO-SiO₂, à température ambiante.

Des mesures micro-Raman ont été réalisées sur les mêmes échantillons en modes rétro diffusion grâce à un spectromètre Jobin-Yvon T6400. L'excitation de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un laser argon-krypton ionisé ($\lambda = 514.5$ nm) de puissance 40 mW. Pour simuler les spectres, on modélise le pic Boson par la loi Log normale. Tous les autres modes sont simulés par des gaussiennes corrigées par le facteur de Bose. A faible nombre d'onde, une gaussienne doit être ajoutée à la même position que le pic Boson afin de simuler parfaitement le spectre. Ceci n'a pas encore été observé dans d'autres verres binaires d'alcalino-terreux silicatés. De même qu'en Infra-Rouge, nous pouvons voir l'évolution de la vibration de l'atome de Baryum pour les faibles nombres d'onde car les modes correspondant augmentent significativement avec la composition. De plus, aux environs de 1000 cm^{-1} , nous observons l'évolution des modes Q_n en fonction de la teneur en BaO. On s'aperçoit alors, que, les modes Q_4 diminuent tandis que les modes Q_3 et Q_2 augmentent avec la concentration de BaO (figure 2). Ceci est donc le signe d'une dépolymérisation du réseau silicaté.

En conclusion, à l'aide des deux méthodes optiques Infrarouge et Raman, nous avons pu constater l'évolution des modes de vibration de l'atome de Baryum ainsi que du réseau silicaté. Il semblerait que l'on tende vers deux types de sites sur le cation, de ce fait, des mesures de spectroscopie RMN nous permettraient d'affirmer ou de contredire cette hypothèse.

Enfin, il serait très intéressant d'étudier l'influence du cation alcalino-terreux sur ces différents comportements; c'est la raison pour laquelle nous projetons de synthétiser d'autres systèmes binaires vitreux à base d'alcalino-terreux tels que: SrO- SiO₂ et MgO- SiO₂.

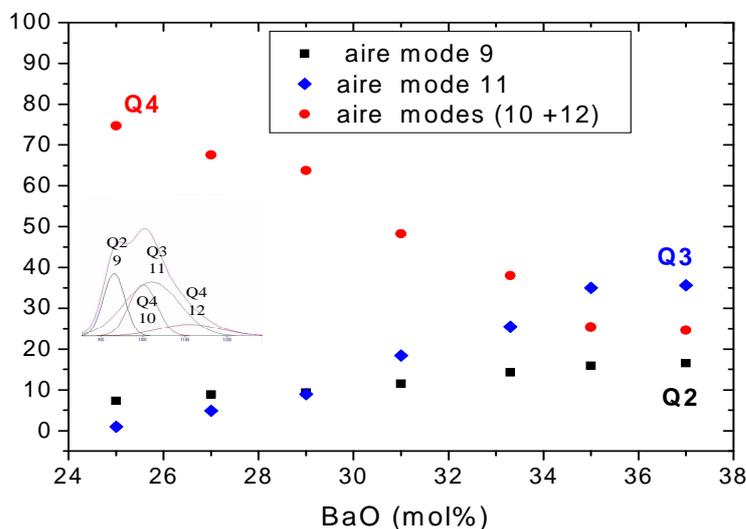


Figure 2. Spectres micro-Raman du système BaO-SiO₂, à température ambiante.

[1] FOCUS software: De Sousa Meneses et al., Appl. Spectrosc., 2004

**STUDY OF THE CHOLESTERYL HALO-SUBSTITUTED CINNAMATE
PHOTOSENSITIVE BY RAMAN SPECTROMETRY**

B. BOUNACEUR^A, D. BENDEDOUCH^A, A. KRALLAFA^A AND D. BORMANN^B

*(a) Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (L.C.P.M), Département de chimie,
Faculté des Sciences, Université d'Oran (Es-senia) 31100 (Oran) Algérie*

*(b) Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température, CRMHT-CNRS UPR 4212,
1D avenue de la Recherche Scientifique,
45071 Orléans Cedex 2, France*

The effect of photoalignment of the liquid crystals by polyvinyl-cinnamates and its derivatives makes the family of cinnamates known of long date. The photosensitive phenomenon (anisotropic optical photo induction) of this family, led us to study new materials consequent of the reaction of esterification of the cinnamic acid and cholesterol. We have the results by micro-Raman spectroscopy of the halo cinnamate of cholesteryls ortho, meta and para substituted. This spectroscopic technique enabled us to note that these compounds, according to the position of substitution, are presented in the form of isomers. The experimental results obtained show that the position meta shows characteristics more marked compared to the others made up. The experimental results are confronted with theoretical results obtained by digital simulation of the normal modes of vibration of various possible isomers.

Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle
25-27 janvier 2006
Chaumont sur Tharonne

**ETUDE DU PHENOMENE D'AUTO-FOCALISATION D'UN FAISCEAU LASER
DANS UNE CELLULE PLANAIRE EPAISSE DE 7CB PAR MICRO-
SPECTROMETRIE RAMAN**

M. BELALIA¹, M. BELHAKEM¹, D. BORMANN²

¹ *Laboratoire de Chimie-Physique et Modélisation (LCPM), département de Chimie, Université
d'Oran Es-Senia, 31100 Es-Senia, Algérie.*

² *Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température, CRMHT-CNRS UPR 4212,
1D avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans Cedex 2, France*

Les recherches menées depuis plusieurs années sur les solitons spatiaux dans les cristaux liquides nématiques font entrevoir de réelles potentialités dans le domaine de la commutation optique miniaturisée. Cet effet est interprété en terme de non-linéarité orientationnelle [1] et en terme de non-linéarité d'origine thermo-optique [2].

Nous présentons ici une nouvelle expérience d'analyse des phénomènes d'autofocalisation, basée sur la spectrométrie Raman. Cet outil nous permet d'établir une cartographie précise (de l'ordre du micron) d'un phénomène de propagation de faisceau laser étroit dans un échantillon de cristal liquide. L'intérêt de cette méthode repose sur la potentialité de déduire par l'analyse des spectres vibrationnels du cristal liquide l'orientation moléculaire induite par le soliton dans le cristal liquide.

Après une présentation détaillée de la technique et des contraintes expérimentales, nous discutons les résultats expérimentaux obtenus.

[1] M. Peccianti and G. Assanto, *Opt. Lett.* **26**, 1690 (2001); *Phys. Rev. E* **65**, 035603 (2002).

[2] M. Warengem, J. F. Henninot, G. Abbate "Non linearly induced self waveguiding structure in dye doped nematic liquid crystals confined in Capillaries ", *Optics Express*, **2**, 12, pp 483-490

Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle
25-27 janvier 2006
Chaumont sur Tharonne

MISE EN EVIDENCE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE L'INFLUENCE DE LA TECHNIQUE D'ELABORATION SUR LA STRUCTURE LOCALE DE VERRES DU SYSTEME $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$

M. DUTREILH-COLAS, J.-E. BERNARD, F.MILLOT, A. CANIZARES, P. SIMON

CRMHT-CNRS, UPR4212, 1D Avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans Cedex 2
maggy.colas@cnrs-orleans.fr

L'introduction d'ions alcalins dans la silice est connue pour casser des liaisons Si-O, aboutissant à la création d'oxygènes non pontants et réduisant ainsi la connectivité du verre.

Les spectres Raman permettent de sonder ces réorganisations, même si elles sont très faibles et ne changent pas la topologie du réseau de silice, en particulier via la dépendance en température des raies D1 et D2 caractéristiques respectivement des anneaux à 4 et 3 tétraèdres SiO_4 [1-4].

L'élaboration de ces verres dans les basses teneurs en sodium nécessitant des températures de fusion supérieures à 1600°C , nous avons souhaité mettre au point une méthode d'élaboration permettant l'obtention de verres à l'aide d'un chauffage par laser CO_2 . Néanmoins, ce mode de chauffage ne permettant pas un contrôle précis de la température, son influence sur l'organisation structurale des échantillons a été suivie par diffusion Raman. La gamme de composition étudiée varie de $x=5$ à 25 % en mole de Na_2O dans le système $(1-x) \text{SiO}_2\text{-} x \text{Na}_2\text{O}$. Dans le but de valider une technique, nous avons volontairement porté notre choix sur des compositions susceptibles d'être élaborées en four de manière à les utiliser comme référence dans notre étude.

Trois techniques ont été comparées (fig 1): l'élaboration en four « classique », l'élaboration par lévitation aérodynamique sous double chauffage laser CO_2 , l'élaboration par chauffage direct par laser CO_2 d'un barreau de poudre des précurseurs finement broyés et compactés par presse hydrostatique.

Cette étude a permis de mettre en évidence qu'un chauffage violent comme celui par laser CO_2 engendrait systématiquement une vaporisation de la silice modifiant ainsi le rapport Si/Na présent initialement dans le mélange. Dans le cas du chauffage direct d'un barreau par laser CO_2 , on semble également tendre vers une composition limite quelque soit la composition. Le réseau silicaté semble donc prématurément dépolymérisé par ce type d'élaboration comme en témoigne la forte intensité du mode à 545 cm^{-1} dès les faibles teneurs en Na_2O , au détriment du mode D1 à 491 cm^{-1} caractéristique des anneaux à 4 tétraèdres (fig 2).

La technique d'élaboration par lévitation aérodynamique semble la plus prometteuse puisqu'elle nous permet d'obtenir des billes de verre de silice pure, ainsi qu'avec une très faible teneur en sodium. Un contrôle précis de la température par pyrométrie infrarouge et un contrôle précis de la puissance appliquée nous permettront alors une élaboration rapide et avec une température fictive contrôlée d'échantillons vitreux du système binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

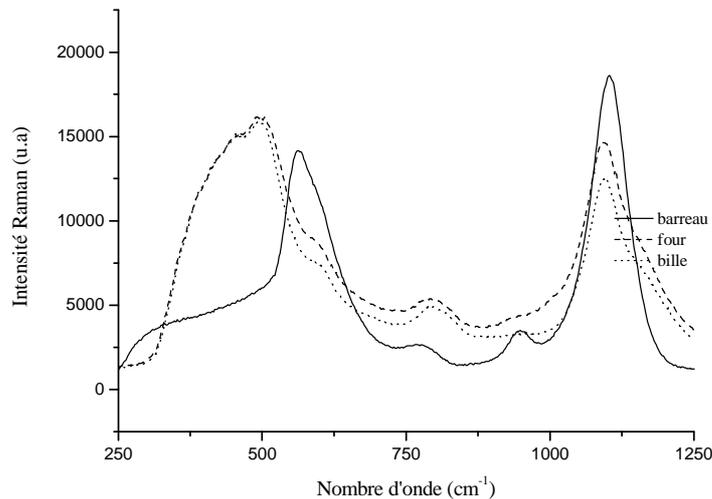


Fig 1 : Spectres Raman des échantillons vitreux $85\text{SiO}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{O}$ en fonction de la méthode d'élaboration

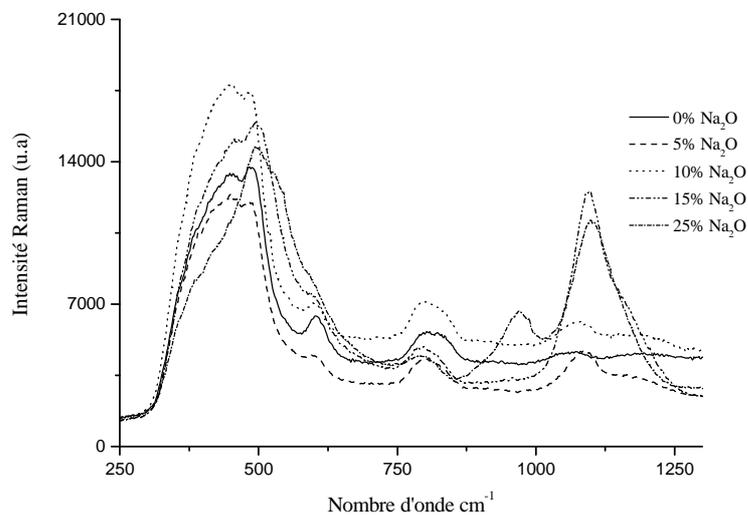


Fig 2 : Spectres Raman des échantillons vitreux $(1-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Na}_2\text{O}$ ($x=0,5,10,15,25\%$ molaire) des échantillons élaborés par lévitation aérodynamique

- [1] T. Furukawa, K.E. Fox; W.B. White, J. Chem. Phys. 75, (1981).
- [2] B.O. Mysen, D. Virgo, C.M. Scarfe Am. Mineral. 65,690 (1980).
- [3] D.W. Matson, S.K. Sharma and J.A. Philipotts, J. Non Cryst. Sol. 58, 323 (1983)
- [4] B.O. Mysen and J.D. Frantz, Chem. Geol. 96, 321 (1992)

DIFFUSION RAMAN ET HAUTES TEMPERATURES

P. SIMON, M. COLAS, A. CANIZARES, N. RAIMBOUX, E. BUIXADERAS^a

C.R.M.H.T. – C.N.R.S., 45071 Orléans Cedex 2, France

^a *adresse actuelle : Institut de Physique de Prague, Acad. Tchèque des Sciences.*

L'application de la diffusion Raman aux hautes températures est rendue délicate par le rayonnement thermique émis par l'échantillon. En utilisant une configuration Raman classique, suivant les cas (intensité du spectre Raman liée à la nature du matériau considéré, longueur d'onde de l'excitatrice Raman, moyen de chauffage utilisé, ouverture numérique du système optique, ...), la limite supérieure de travail est de l'ordre de 900-1200°C. Pour aller à des températures plus élevées, plusieurs voies sont possibles : décalage de l'excitatrice vers l'UV, filtrage spatial, ou système pulsé¹

L'utilisation d'une excitatrice UV est une solution simple qui permet de repousser la limite de quelques centaines de degrés, mais un calcul simple à partir de la loi de Planck montre qu'elle est moins efficace qu'un système pulsé pour aller à plus hautes températures (2000°C et plus). La voie pulsée apparaît donc la plus adaptée. Nous avons développé un système basé sur un laser pulsé et une détection pulsée, en utilisant le fait que l'effet Raman est instantané à l'échelle de temps considérée (quelques dizaines de nanosecondes).² Deux voies de détection résolue en temps ont été sondées, toutes deux basées sur des détecteurs CCD : CCD classique associé à un commutateur de Pockels, ou détecteur ICCD (CCD intensifié). Il est ainsi possible d'acquérir les spectres Raman de la zirconite jusqu'à près de 2500°C, ou de l'alumine jusqu'à 2000°C. Dans le cas de la zirconite, les largeurs de raies sont très importantes, à cause de l'anharmonicité, et surtout de la conduction ionique des ions oxygène, qui lève partiellement les règles de sélection Raman à $q=0$.

Récemment, d'autres auteurs ont répété ce type de mesures Raman pulsé-détection ICCD, cette fois sur N₂ à 1700°C et 35GPa.³

Le système permet aussi de sonder des dépendances temporelles (discrimination Raman-luminescence, par exemple), et peut aussi potentiellement sonder des cinétiques de réaction, à condition d'avoir un processus qui puisse être cyclé à des fréquences de l'ordre du kHz.

[1] G.J. Exharos, W.S. Frydrych, G.E. Walrafen, M. Fisher, E. Pugh, S.H. Garofalini, Proceedings of the 11th International Conference on Raman Spectroscopy (Eds. RJH Clark and DA Long, Wiley, 1988), p. 503 ; L.

- Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, N. Rosman, L. Abello, G. Lucazeau, *J. Appl. Phys.* **76**, 1604 (1994).
- [2] P. Simon, B. Moulin, E. Buixaderas, N. Raimboux, E. Hérault, B. Chazallon, N. Magneron, H. Cattey, J. Oswald, D. Hocrelle, *J. Raman Spectr.* **34**, 497 (2003).
- [3] A.F. Goncharov et J.C. Crowhurst, *Rev. Sci. Instr.* **76**, 063905 (2005).

CHARACTERIZATION OF THE AROMATIC PORTION OF ASPHALTENE BY RAMAN SPECTROMETRY

Y. BOUHADDA¹⁻², D. BORMANN², E. SHEU³, D. BENDEDOUCH⁴ AND A. KRALLAFA⁴

¹ *Faculté des Sciences, T.C.T, Université Hassiba Ben-Bouali, Chlef, Algeria*

² *Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température, CRMHT-CNRS UPR 4212,
1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France*

³ *Vanton Research Laboratory, # 7 Olde Creek Place, Lafayette, CA 94549, U.S.A*

⁴ *Faculté des Sciences, Laboratoire de Physico-Chimie des Macromolécules,
Université d'Es-Senia, Oran, Algeria*

Algerian oil well deposit derived asphaltenes were characterized by Raman spectrometry. From the appropriate spectral domain a comparative study of Raman spectrometry on the D, A and G bands was conducted with different fitting functions. Based on the classical three peak fitting procedure the results suggest that the best fitting function is the Gaussian/ Lorentzian one. The value of the residual mean square deviation determined by Labspec software suggests that the three peaks procedure may be insufficient to describe the Asphaltene Raman spectra and hence a greater number of peaks must be taken into account.

The aromatic sheet diameter value calculated by Tuinstra equation is of the same order as ones published in literature.

Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle
25-27 janvier 2006
Chaumont sur Tharonne

**CARACTERISATION IN SITU D'INTERFACES UO₂/H₂O SOUS IRRADIATION
He²⁺ PAR SPECTROMETRIE RAMAN**

A. CANIZARES, N. RAIMBOUX, M. COLAS, D. BORMANN, P. SIMON

C.R.M.H.T. – C.N.R.S., 45071 Orléans Cedex 2, France

E. LEONI, E. MENDES, C. CORBEL

L.S.I. - Ecole Polytechnique, 91128 Saclay Cedex

M. PERDICAKIS

L.C.P.M.E. – C.N.R.S. – Université Henri Poincaré, 54600 Villers lès Nancy

M. GUISET, L. LEPOLOTEC, J. BRIAUD, P. RIFARD, T. MENNECART

C.E.R.I. – C.N.R.S., 45071 Orléans Cedex 2, France

M. BELLEIL

RENISHAW, 15 rue Albert Einstein, 77420 Champs sur Marne

La problématique du devenir des combustibles nucléaires irradiés nécessite la connaissance fine du devenir de ces matériaux dans des conditions du type de celles rencontrées en stockage souterrain. En particulier, il importe de connaître les mécanismes d'altération des surfaces d'oxyde d'uranium au contact de l'eau (au cas où les barrières de confinement seraient dégradées), et en présence de rayonnement α émis par le combustible. L'une des manières de reproduire ces conditions au laboratoire est de considérer des disques UO₂ non enrichis, où l'activité est simulée par un faisceau He²⁺ produit par un accélérateur. Le faisceau traverse le disque UO₂ et sort dans une cellule remplie d'eau. Les espèces radiolytiques ainsi produites dans l'eau, dont certaines sont fortement réactives, vont régir les mécanismes d'altération. On peut ainsi analyser ex-situ les interfaces solides (notamment par Raman), et identifier les espèces d'altération qui se sont formées à la surface. L'analyse chimique des solutions permet d'identifier les espèces stables formées. Par ailleurs, des dispositifs électrochimiques, qui permettent de caractériser in-situ, pendant l'irradiation, aussi bien le solide que la solution ont déjà été développés. Tous ces aspects ont fait l'objet de la thèse récente de E. Mendès¹.

Dans le présent travail, nous avons cherché à compléter la caractérisation électrochimique in-situ, durant l'irradiation, par une mesure de diffusion Raman. Pour ceci une cellule spécifique a été conçue, permettant simultanément la présence de sondes électrochimiques et un accès optique pour la caractérisation Raman de l'interface $\text{UO}_2/\text{H}_2\text{O}$, à travers une couche d'eau. Le système employé est un spectromètre Renishaw RA 100, avec une tête de mesure RP 10 et une liaison par fibres optiques. L'accélérateur utilisé est le cyclotron du CERI Orléans. En l'absence d'irradiation, et malgré des conditions optiques peu favorables (ouverture numérique faible) qui pourront aisément être améliorées, le système permet d'obtenir les spectres Raman de UO_2 , avec une qualité satisfaisante. Sous irradiation, la mesure Raman est toujours possible, ce qui a permis de suivre la dégradation de la surface et la formation de phases d'altération. On observe en effet l'affaiblissement de la raie Raman de UO_2 , et l'apparition de raies caractéristiques de deux phases : la studtite, qui est un peroxyde d'uranyle hydraté ($\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), et la schoepite ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), où l'uranium est oxydé jusqu'à l'état U(VI). Ces deux espèces avaient déjà été identifiées lors de mesures Raman ex-situ,¹ mais il était jusqu'à maintenant impossible de suivre leur cinétique de formation, et de savoir si elles se formaient durant l'irradiation ou après celle-ci, la mesure Raman ex-situ n'étant pas possible rapidement après irradiation à cause de l'activation des échantillons acquise sous le rayonnement He^{2+} .

Le principal résultat de ce travail préliminaire est donc d'avoir montré la faisabilité de mesures Raman sur des interfaces sous radiolyse. Des études plus approfondies devraient permettre de mieux comprendre les mécanismes et la cinétique de formation de ces phases d'altération, et notamment le rôle de la fluence. L'association électrochimie-Raman in-situ permettra d'être plus affirmatif sur les mécanismes réactionnels mis en jeu. Enfin, ce type d'étude pourrait être élargi aux matrices de stockage, voire à tout matériau susceptible d'être utilisé sous faisceau de particules.

¹ Eric Mendès, Doctorat de l'Université Paris XI (2005).

² M. Amme, B. Renker, B. Schmid, M.P. Feth, H. Bertagnoli, W. Döbellin, J. Nucl. Mat. 306, 202 (2002).

**ELABORATION PAR SOL/GEL DE COUCHES MINCES D'YBA₂CU₃O_{7-δ} : SUIVI IN
SITU DE LA SYNTHÈSE PAR SPECTROMÉTRIE MICRO RAMAN ET
CARACTÉRISATION DE LA POROSITÉ RÉSIDUELLE PAR SPECTROSCOPIE
DE RÉFLEXION INFRAROUGE.**

B. ROUSSEAU, D. DE SOUSA MENESES, A. CANIZARES, A. BLIN, N. RAIMBOUX,
P. SIMON

CRMHT-CNRS, 1D avenue de la recherche scientifique, 45071 Orléans cedex 02

H. GRAAFSMA

ESRF, 6 rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble cedex 09

X. OBRADORS

ICMAB-CSIC, Campus de la UAB, Bellaterra, Spain

Les câbles d'énergie supraconducteurs à haute température critique suscitent un fort intérêt industriel, puisqu'ils peuvent transporter de fortes densités de courant ($\sim 3 \times 10^6$ A/cm²). Un câble est constitué d'un ruban métallique sur lequel est déposé une couche mince (épaisseur < 1 μm) d'YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Une couche d'adaptation, dite « tampon » peut être insérée entre le substrat et la couche supraconductrice. L'obtention de couches transportant parfaitement le courant sur de grandes distances requiert une haute qualité d'élaboration où le rôle de chaque paramètre de synthèse doit être bien identifié. Dans ce travail nous nous intéressons à la mise au point d'une couche YBa₂Cu₃O_{7-δ} sur un substrat monocristallin de LaAlO₃, couche qui est obtenue par décomposition thermique ($T_{\text{synthèse max}} = 790^\circ\text{C}$) d'un film mince constitué d'un mélange de trifluoroacétates d'yttrium, de baryum et de cuivre. Le processus de décomposition comporte deux grandes étapes-clés, à savoir une étape de pyrolyse de la couche organique, suivi d'un palier de cristallisation. Une décomposition thermique mal maîtrisée peut induire, entre autres, une porosité résiduelle préjudiciable au transport du courant. Une telle porosité est souvent associée à une mauvaise texturation des couches : le taux de désalignement des plans *ab* transportant le courant devient alors important. Pour mieux comprendre ce phénomène, et à moyen terme le supprimer, nous avons mis en œuvre un suivi *in-situ* du processus de synthèse par spectrométrie micro Raman. Une cellule haute température ($T_{\text{max}} = 900^\circ\text{C}$) travaillant sous atmosphère contrôlée a été mise au point, permettant de suivre le processus réactionnel par Raman ou par diffraction des rayons X [1],

et ce en parfait respect du processus de synthèse classiquement réalisé en four tubulaire. Nous avons notamment pu mettre en évidence le début de la formation des grains $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Parallèlement les couches finales ont été systématiquement caractérisées par spectroscopie de réflexion infrarouge. La simulation des spectres par un modèle de fonction diélectrique effectif (Maxell-Garnett) a permis de remonter au taux de porosité résiduelle (taille des pores dans la gamme 10-50 nm) [2]. Cette information quantitative est à mettre en rapport avec le taux de désalignement, valeur issue de l'analyse des spectres Raman. Nous présenterons dans ce poster les principaux résultats de l'étude en insistant sur les convergences découlant de l'emploi de ces deux spectroscopies vibrationnelles.

- [1]. F.Berberich, H.Graafmaa , B.Rousseau , A.Canizares, R.Ramy-Ratiarison , N.Raimboux , P.Simon, P.Odier, N.Mestres, T.Puig, X.Obradors, J. Mater. Research, 20, 12, pp. 3270 - 3273 (2005)
- [2] B. Rousseau, A. Canizares, E. Veron, R. Ramy-Ratiarison, A. Blin, D. De Sousa Meneses, P. Simon, F. Berberich, H. Graafsma, A. Pomar, N. Mestres, T. Puig and X. Obradors, Thin Solid Film (accepté)

LISTE DES PARTICIPANTS

AUREAU	Damien	Ecole Polytechnique	Palaiseau
AYRAULT	Philippe	LACCO	Poitiers
BARDEAU	Jean-François	Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé	Le Mans
BECCARD	Bruno	Thermo Electron	Courtaboeuf
BELALIA	Mahmoud	CRMHT	Orléans
BELLEIL	Michel	RENISHAW	Champs sur Marne
BESSADA	Catherine	CRMHT	Orléans
BERNARD	Olivier	AVALON INSTRUMENTS	Belfast
BLIN	Annie	CRMHT	Orléans
BORMANN	Denis	CRMHT	Orléans
BOUHADA	Youcef	CRMHT	Orléans
BOUNACEUR	Boumediene	CRMHT	Orléans
BOURGEL	Christine	CRMHT	Orléans
BOURSON	Patrice	LMPOS	Metz
BRIOIS	Valérie	SOLEIL	Gif-sur-Yvette
CANIZARES	Aurélien	CRMHT	Orléans
CARLES	Robert	LPST	Toulouse
CHAMPAGNON	Bernard	PML	Villeurbanne
CHAZALLON	Bertrand	PHLAM	Lille
COLAS	Maggy	CRMHT	Orléans
COLOMBAN	Philippe	LADIR	Thiais
DANIEL	Philippe	Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé	Le Mans
DE SOUSA MENESES	Domingos	CRMHT	Orléans
DIFFINE	Pierre	BRUKER	Champs sur Marne
DIGNE	Mathieu	IFP	Lyon
DUBROECQ	Séverine	ANDOR	Belfast
DUPONT	Catherine	Thermo Electron	Courtaboeuf
DURICKOVIC	Ivana	LMPOS	Metz
ECHEGUT	Patrick	CRMHT	Orléans
GOMART	Hector	CRMHT	Orléans
GRANDJEAN	Agnès	CEA	Marcoule
GREFFET	Jean-Jacques	EM2C	Chatenay Malabry
GRIES	Thomas	LCSR	Orléans
GUEDON	Anne-Marie	CRMHT	Orléans
GUILMENT	Jean	Kodak Industrie	Châlon-sur-Saône
HADJUR	Christophe	L'Oréal	Aulnay-sous-Bois
HAMZA-REGUIG	Farouk	CRMHT	Orléans
HILLERS	Maïke	CRMHT	Orléans
HUMBLOT	Vincent	LRS	Paris
JAMME	Frédéric	SOLEIL	Gif-sur-Yvette
LE BIHAN	Lionel	Horiba Jobin Yvon	Villeneuve d'Ascq
LECOMTE	Sophie	LADIR	Thiais

LORETZ	Mathilde	CETHIL INSA	Lyon
MALKI	Mohammed	CRMHT	Orléans
MANARA	Dario	CEA	Marcoule
MARCHETTI	Mario	Ministère de l'Équipement	Paris
MARGUERON	Samuel	UCSB	Paris
MELIN	Philippe	CRMHT	Orléans
MERLE-MEJEAN	Thérèse	SPCTS	Limoges
MERMOUX	Michel	LEPMI	Grenoble
NASCIMENTO SANTOS	Cristiane	Laboratoire de Cristallographie	Grenoble
NEUVILLE	Daniel	Physique des Minéraux et Magmas	Paris
NINET	Sandra	IMPMC	Paris
PIGNON	Bruno	Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés	Tours
QUERY	Michel	LAMCOS	Lyon
RAIMBOUX	Nicole	CRMHT	Orléans
ROILAND	Claire	CRMHT	Orléans
ROUSSEAU	Benoit	CRMHT	Orléans
ROUX	Jacques	Physique des Minéraux et Magmas	Paris
SAUVAGE	François-Xavier	LASIR HEI	Lille
SEGUIN	Etienne	ENSI	Caen
SIMON	Patrick	CRMHT	Orléans
SOULIS	Matthieu	SPCTS	Limoges
THIBAUT-STARZYK	Frédéric	Catalyse et Spectrochimie	Caen
VAILLS	Yann	CRMHT	Orléans
VERGNE	Philippe	LAMCOS	Lyon
VILLAIN	Françoise	LCIMM	Paris
VILLAUME	Julien	AVALON INSTRUMENTS	Belfast
ZANGHI	Didier	CRMHT	Orléans
ZWICK	Antoine	Laboratoire de Physique des Solides	Toulouse