

50376  
1987  
271

50376  
1987  
271

N° d'ordre : 738

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES**

par

Jacky LAUREYNS



**POLARISATION DE LA DIFFUSION RAMAN  
EN MICROSPECTROMETRIE**

SOUTENUE LE 17 SEPTEMBRE 1987 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Messieurs

M. DELHAYE	Président
C. SOURISSEAU	Rapporteur
G. TURRELL	Rapporteur
C. BREMARD	Rapporteur
R. FOURET	Examineur
W. HUG	Examineur
G. NOWOGROCKI	Examineur
P. DHAMELINCOURT	Examineur

237 0

## SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION.....	7
<u>CHAPITRE I</u> : MICROANALYSE LOCALE PAR EFFET RAMAN.....	11
I.1. Evolution des techniques d'analyse locale par spectrométrie Raman.....	13
I.2. Dispositifs instrumentaux de microanalyse par effet Raman...	15
I.2.1. Utilisation de la diffusion Raman pour la microanalyse Raman.....	15
I.2.2. Description des réalisations instrumentales.....	19
I.2.2.1. La Microsonde MOLE.....	19
I.2.2.2. Deuxième génération de microsonde Raman : Le Microdil 28.....	23
<u>CHAPITRE II</u> : MESURE DE LA POLARISATION DE LA DIFFUSION RAMAN.....	27
II.1. Mesure de la polarisation par les instruments conventionnels	29
II.2. Mesure de la polarisation par les microspectromètres.....	38
II.2.1. Effets induits par la lame semi-transparente et le système dispersif.....	38
II.2.2. Dépolarisation induite par l'objectif de grande ouverture numérique. Aspect théorique.....	45

II.2.2.1. Description des objectifs utilisés.....	46
II.2.2.2. Champ électrique $E_i$ dans la région focale.....	49
II.2.2.3. Intensité de la diffusion Raman.....	61
<b><u>CHAPITRE III</u> : TAUX DE DEPOLARISATION DES MODES DE VIBRATION DE MOLECULES ORIENTEES DE FACON ALEATOIRE. EFFET DE L'OUVERTURE DES OBJECTIFS UTILISES.....</b>	<b>71</b>
III.1. Diffusion Raman. $CCl_4$ .....	79
III.2. Diffusion Raman de résonance.....	83
III.2.1. $\beta$ carotène et astaxanthine.....	86
III.2.2. Complexe polyaza du nickel (II).....	90
III.2.3. Ferrocytochrome C .....	92
<b><u>CHAPITRE IV</u> : INTENSITE RELATIVE DES MODES RAMAN POLARISES DE VIBRATIONS MOLECULAIRES DANS LES CRISTAUX. EFFET DE L'OUVERTURE DES OBJECTIFS UTILISES.....</b>	<b>101</b>
IV.1. Cristaux du système cubique. Le diamant.....	104
IV.1.1. Les tenseurs de polarisabilité.....	105
IV.1.2. Intensité Raman en lumière focalisée.....	107
IV.1.3. Point de focalisation situé à la surface.....	108
IV.1.4. Point de focalisation situé sous la surface.....	110
IV.1.5. Rotation autour de l'axe Z.....	112
IV.1.6. Rotation autour de l'axe X.....	116
IV.2. Les cristaux uniaxes. Le quartz $\alpha$ .....	120
IV.2.1. Les tenseurs de polarisabilité.....	120
IV.2.2. Intensité Raman en lumière focalisée.....	121
IV.2.3. Point de focalisation situé à la surface.....	122
IV.2.4. Point de focalisation situé sous la surface.....	126
IV.2.5. Rotation autour de l'axe Z.....	129
IV.2.6. Rotation autour de l'axe X.....	133
IV.2.7. Rotation autour de l'axe Y.....	135

IV.3. Les cristaux biaxes. La topaze.....	137
IV.4. Discussion et conclusions.....	141
 <b>CHAPITRE V : ETUDE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN DE MONOCRISTAUX ORIENTES</b>	
V.1. Cristal moléculaire de biacétyldihydrzone.....	148
V.2. Etude vibrationnelle de composés en chaînes infinies $[M^{III}(SO_4)_3]_{\infty} : M^I_3 [M^{III}(SO_4)_3]$ .....	156
V.2.1. Partie expérimentale.....	158
V.2.2. Spectres Raman polarisés de $Tl_3[Cr(SO_4)_3]$ . Transitions de phases.....	162
V.2.2.1. Structures et dénombrement des modes normaux.....	162
V.2.2.2. Résultats.....	167
V.2.3. Etude vibrationnelle des composés $M^I[M^{III}(SO_4)_3]$ . Transitions de phases.....	183
V.2.3.1. Structures et dénombrement des modes normaux.....	184
V.2.3.2. Résultats.....	185
V.2.4. Discussion.....	203
 <b>CHAPITRE VI : DETERMINATION DE L'ORIENTATION CRISTAL- LINE LOCALE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN.....</b>	
VI.1. Méthodologie de la détermination de l'orientation cristal- line par les microsondes Raman.....	211
VI.2. Orientation cristalline locale d'un film d'oxyde de chrome... VI.2.1. Diffusion Raman d'un cristal de $Cr_2O_3 \cdot \alpha$ .....	216 217
VI.2.2. Analyse locale du dépôt de $Cr_2O_3$ projeté par une torche à plasma.....	219
CONCLUSION.....	232

## **I N T R O D U C T I O N**

La diffusion Raman permet d'accéder quasi instantanément à des données importantes pour la connaissance de l'état rotationnel, vibrationnel et parfois électronique des molécules. Elle est utilisée largement dans des disciplines très variées, citons par exemple la dynamique moléculaire, la dynamique des cristaux, la catalyse, la biologie, la chimie analytique moléculaire, etc. Cependant, ces différents domaines d'application ont été longtemps limités par les performances des instruments disponibles commercialement pour exciter et analyser cette diffusion.

L'analyse de la diffusion Raman en lumière polarisée est essentielle pour différencier, selon leur symétrie, les modes de vibrations moléculaires ; elle permet ainsi d'atteindre l'orientation de cristaux ou l'orientation statistique des molécules dans divers matériaux tels que polymères, cristaux liquides, modèles de membranes, ... Ces possibilités ont été largement utilisées par le passé. Toutefois, les appareils conventionnels actuels nécessitent des tailles d'échantillons de l'ordre du millimètre. Or, les microsondes à effet Raman permettent d'obtenir la diffusion Raman de microéchantillons dont la taille minimale est de l'ordre du micromètre.

Le but essentiel de cette thèse est de donner une signification aux mesures de la polarisation de la diffusion Raman par les microspectromètres, avec l'espoir de retrouver avec les microsondes les mêmes avantages que les spectromètres classiques quant aux mesures de polarisation. Cette possibilité

ouvrirait un nouveau domaine d'investigation pour les microéchantillons, que ce soit pour l'orientation de microcristaux dans des microcircuits pour l'électronique ou bien pour l'orientation des molécules dans des couches minces, des films de polymères ou même dans des membranes de cellules vivantes.

Nous nous limiterons au cas d'une diffusion Raman excitée par une lumière polarisée rectilignement. Le cas de la polarisation circulaire ne sera pas envisagé. Il faut noter toutefois que la diffusion Raman issue d'une onde polarisée circulairement peut être la source d'informations importantes quant à la stéréochimie moléculaire (1-3).

Après avoir décrit dans un premier chapitre les installations de microsonde Raman utilisées dans le présent travail, nous nous attacherons à définir les principales différences instrumentales entre les microsondes et les appareils conventionnels ainsi que leurs conséquences sur les mesures de polarisation. Nous en viendrons tout naturellement à proposer dans le chapitre II une technique d'enregistrement de spectres Raman polarisés qui permet de limiter au mieux les effets liés au montage optique propre aux microsondes. La dépolarisation introduite par l'objectif peut être alors mise en évidence expérimentalement et comparée à un modèle théorique qui tient compte de l'angle d'ouverture de l'objectif et de l'indice de réfraction de l'échantillon. La comparaison expérience-théorie de la mesure de la polarisation Raman par les

microspectromètres, sur des échantillons déjà bien connus pour leurs caractéristiques en polarisation, sera l'objet des chapitres III et IV, le chapitre III pour les molécules orientées de façon aléatoire et le chapitre IV pour les molécules orientées dans des monocristaux.

Les deux principaux types d'utilisation des mesures de polarisation Raman de microéchantillons seront exposés dans les chapitres V et VI. Le chapitre V est consacré à des cristaux orientés dont l'un présente une séquence originale de transitions de phase en fonction de la température ; cette propriété structurale sera l'occasion d'étudier toute une série de composés analogues possédant des structures monodimensionnelles. Enfin, le chapitre VI concerne la détermination de l'orientation cristalline ou moléculaire de microéchantillons. La détermination de l'orientation préférentielle de microcristallites d'oxyde de chrome projeté à l'aide d'une torche à plasma nous a semblé être un exemple industriel typique où la microspectrométrie Raman polarisée est particulièrement bien adaptée.

CHAPITRE I  
MICROANALYSE LOCALE PAR EFFET RAMAN

## I.1. EVOLUTION DES TECHNIQUES D'ANALYSE LOCALE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

La plupart des méthodes physiques de microanalyse et en particulier celles basées sur l'excitation électronique ne donnent accès qu'à la composition élémentaire des échantillons et fournissent seulement des informations indirectes sur les structures polyatomiques présentes dans l'échantillon. Par contre, la microanalyse par effet Raman apporte des informations complémentaires très utiles, car le spectre Raman est directement lié aux vibrations qui caractérisent les liaisons chimiques moléculaires et les structures cristallines.

La microanalyse par effet Raman a connu un développement rapide ces dernières années dès lors que l'on a su tirer parti (4-5) de l'intérêt de la focalisation du faisceau laser. Le principe de cette méthode est maintenant repris sur toutes les installations de spectrométrie Raman car elle apporte un gain considérable en intensité et permet de réduire le volume et la quantité de matière analysée. Se sont donc développées, au fil des années, de nouvelles techniques de microspectrométrie Raman capables d'obtenir le spectre Raman d'échantillons de taille microscopique. C'est ainsi que les perfectionnements apportés aux installations ont permis d'abaisser le seuil de détectivité de la spectrométrie Raman à une quantité de matière de l'ordre de  $10^{-12}$ g alors qu'il était de 1mg en 1964 (fig. 1).

Historiquement, c'est en 1974 qu'ont été présentées à la 4ème Conférence Internationale de Spectroscopie Raman, deux

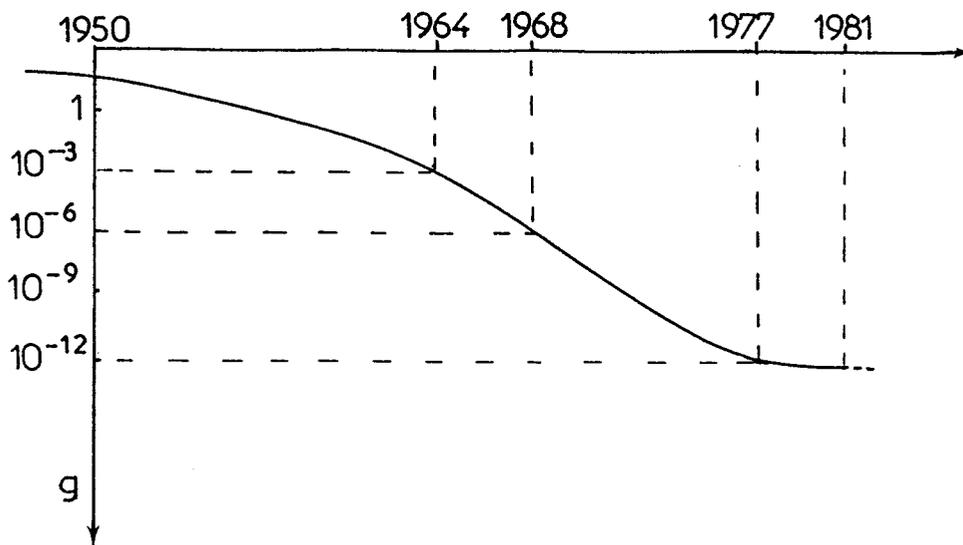


Fig. 1 : Evolution des techniques d'analyse locale par spectrométrie Raman.

communications décrivant les premières tentatives couronnées de succès d'analyse locale par effet Raman d'échantillons de taille microscopique : G.J. Rosasco au N.B.S. (7,8) avait modifié un spectromètre Raman pour l'adapter à l'analyse de particules ; M. Delhaye et P. Dhamelincourt (9-11), au LASIR, partant d'un microscope optique concevaient une véritable microsonde capable non seulement de fournir le spectre d'un petit volume choisi dans l'échantillon, mais encore de donner, sous forme d'images micrographiques sélectives, la répartition d'une substance donnée.

Ce résultat était l'aboutissement d'une longue série d'études concernant notamment l'éclairage de l'échantillon,

les systèmes de détection à bas niveau et la possibilité d'utiliser un monochromateur pour transmettre des images. Une collaboration avec des milieux industriels intéressés aux études d'instrumentation a conduit à la création d'un prototype industriel (1976) puis à la commercialisation d'appareils de série appelés microsonde MOLE (1977).

À la suite du succès de cette réalisation et pour profiter des possibilités nouvelles offertes par l'évolution récente des techniques de spectrométrie multicanale, une seconde génération de microsonde a été mise au point (12,13) en collaboration avec une société d'instrumentation (D.I.L.O.R.) et a fait l'objet de la thèse de J. Barbillat (13). Ce nouvel instrument appelé MICRODIL 2B appartient à une même famille d'appareils qui se développe actuellement (O.M.A.R.S. 89, XY).

## **I.2. DISPOSITIFS INSTRUMENTAUX DE MICROANALYSE PAR EFFET RAMAN**

### **I.2.1. Utilisation de la diffusion Raman pour la microanalyse**

Toutes les réalisations instrumentales sont basées sur les propriétés bien connues de la diffusion Raman qui permet d'accéder aux informations situées aux niveaux moléculaire et cristallin.

Un volume de l'échantillon est éclairé par un faisceau de photons issus d'un laser ; une partie des photons est

transmise, absorbée ou réfléchi, et une très faible partie est diffusée dans toutes les directions.

Parmi les photons diffusés, la très grande majorité est diffusée élastiquement, c'est-à-dire sans changement de fréquence et constitue la diffusion Rayleigh. L'effet Raman proprement dit correspond à une probabilité beaucoup plus faible de diffusion inélastique des photons ; dans ce cas, il y a changement de fréquence de la lumière diffusée par rapport à la radiation incidente (fig. 2).

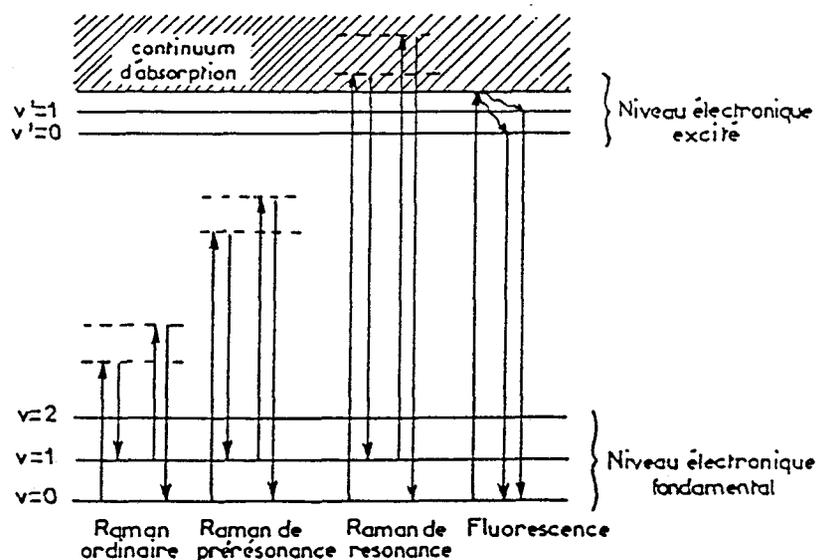


Fig. 2 : Niveaux énergétiques et transitions spectrales.

Les écarts de fréquence, qui sont caractéristiques des molécules du milieu diffusant, correspondent en fait à leurs mouvements de vibrations et sont directement utilisables par le

chimiste. La microanalyse Raman utilise cette lumière diffusée pour caractériser les édifices polyatomiques présents dans l'échantillon au point d'impact du faisceau laser. La technique a même permis dans le cas de la microsonde MOLE d'obtenir des images Raman micrographiques sélectives, grâce à des filtres optiques adaptés qui isolent dans le spectre Raman les radiations liées à un mode de vibration donné pour une espèce chimique donnée.

Quelques caractéristiques spécifiques ont fait de la microanalyse Raman un outil unique pour l'investigation de microéchantillons très divers. En effet, dans des conditions normales d'éclairement, cette technique n'est pas destructive et, en général, elle ne nécessite pas de traitement particulier de l'échantillon. Enfin, elle peut s'appliquer directement sur l'échantillon, en surface ou à l'intérieur si celui-ci est transparent. Les conditions expérimentales (atmosphère contrôlée, température, pression) peuvent être modifiées à volonté. Pratiquement, les limitations de la technique semblent être de deux ordres :

D'une part, la faible intensité de la diffusion Raman spontanée qui rend quelquefois difficile la détection du spectre de vibration de certains microéchantillons. Le fait d'augmenter la puissance d'excitation n'est pas toujours la meilleure solution car cette puissance accrue peut entraîner au niveau de l'échantillon des modifications liées aux effets thermique et photochimique du laser.

D'autre part, la fluorescence de la préparation qui, en se superposant au spectre Raman, ne permet pas dans certains cas d'exploiter correctement celui-ci. La fluorescence provient de l'excitation par le faisceau laser de niveaux électroniques (fig. 2). Son intensité est généralement beaucoup plus forte que celle de la diffusion Raman. Son origine peut être intrinsèque à l'échantillon mais pratiquement elle provient souvent, dans la plupart des échantillons industriels ou naturels, d'impuretés en faibles teneurs mais hautement fluorescentes. La fluorescence intrinsèque est un moyen de caractériser des microéchantillons et est en elle-même une source d'intérêt : la mise au point de microfluorimètres performants est en cours au laboratoire (14).

Un choix judicieux de la radiation excitatrice permet généralement de discriminer diffusion Raman et fluorescence. S'il n'en est pas ainsi, une discrimination spatiale efficace au moyen d'un diaphragme de champ (iris) combinée à une exposition prolongée au faisceau excitateur, permet d'atténuer le niveau de la fluorescence. Il est à noter qu'une résolution temporelle fluorescence-diffusion Raman a été proposée récemment mais nécessite des lasers pulsés (15).

## I.2.2. Description des réalisations instrumentales

### I.2.2.1. La microsonde MOLE

Elle fut l'objet de la thèse de P. Dhamelincourt (16) qui en a démontré les différentes possibilités aussi bien en mode spectre qu'en mode image. Cet instrument, dont le schéma optique est donné sur la figure 3, remplit trois fonctions complémentaires :

- Observation de l'échantillon grâce à un microscope photonique offrant diverses possibilités d'éclairage en lumière blanche ou monochromatique par le laser ; différents objectifs montés sur un microscope, type Orthoplan (Leitz), permettent selon les cas un éclairage fond clair classique ou un éclairage annulaire.

- Enregistrement de spectres Raman ou de fluorescence d'espèces moléculaires contenues dans un très petit volume de matière ; dans ce mode de fonctionnement, appelé mode spectre (fig. 3a), l'échantillon (gaz, solide ou liquide) est éclairé ponctuellement par un faisceau laser continu, focalisé à l'aide d'un objectif puissant sur une zone de l'ordre de  $1\mu\text{m}^2$ .

Pour ajuster avec précision la focalisation du faisceau laser dans le plan de netteté de l'objectif, on procède de la façon suivante (fig. 4) : on focalise le faisceau laser

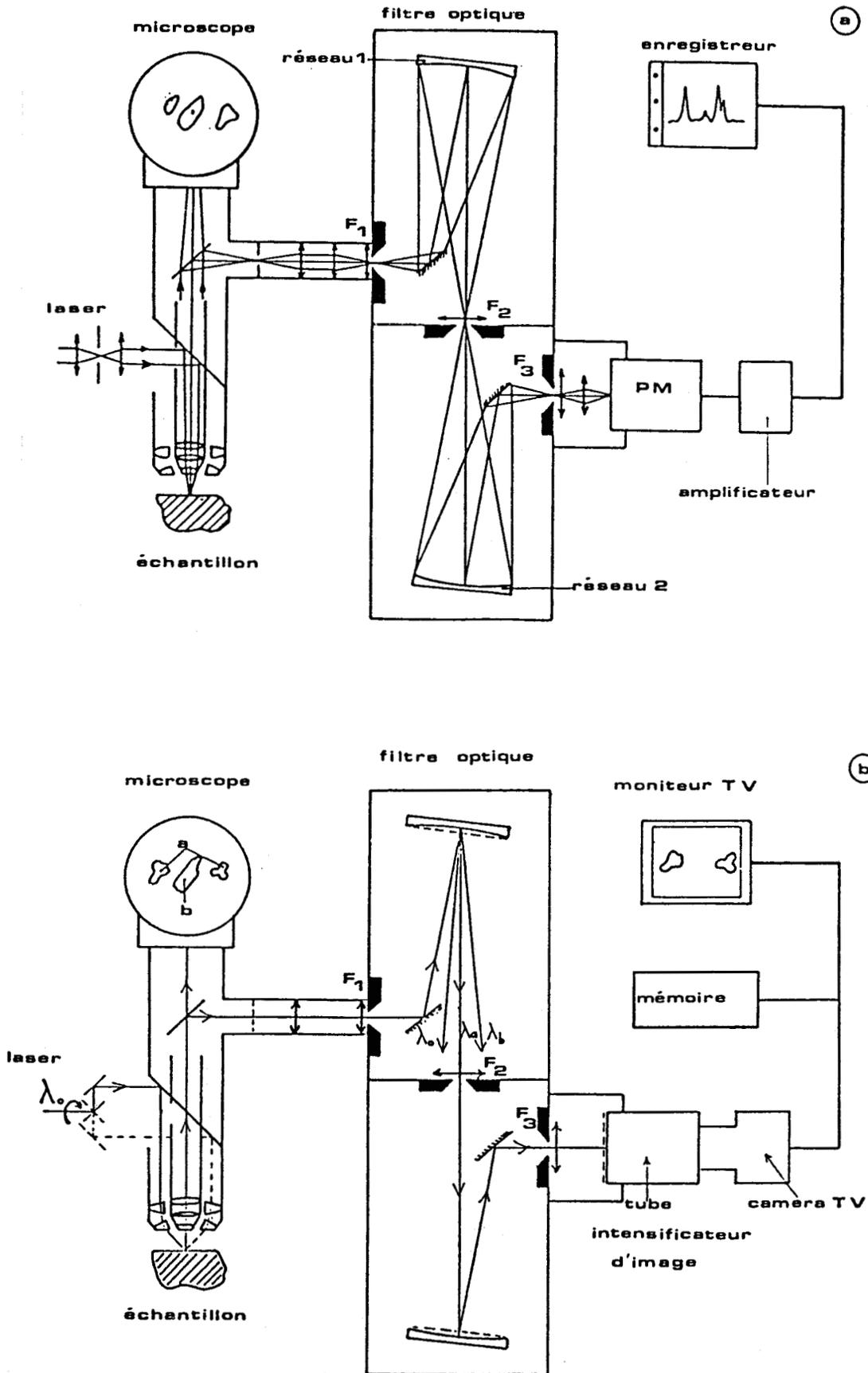


Fig. 3 : Schéma optique de la microsonde MOLE (10).

a) mode spectre

b) mode image

avec une lentille L dans le plan image du microscope ; dans ces conditions le faisceau reconverge au niveau de l'échantillon au point  $P_2$  optiquement conjugué du point  $P_1$ .

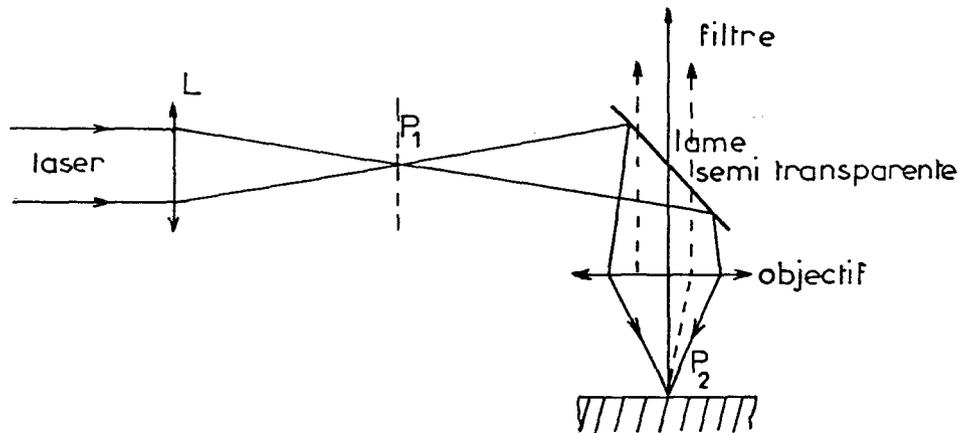


Fig. 4 : Eclairage de l'échantillon par le faisceau laser.

Ainsi quelque soit le milieu traversé le point de focalisation est toujours situé dans le plan de netteté de l'objectif et il suffit de mettre au point sur la partie intéressante de l'échantillon (que ce soit en surface ou à l'intérieur si celui-ci est transparent) pour être sûr de son éclairage correct.

La lumière diffusée est collectée par le même objectif puis, au travers d'une lame semi-transparente, est projetée sur la fente d'entrée du filtre optique constitué ici par un montage

additif de deux réseaux holographiques concaves. Un diaphragme de champ, placé avant l'entrée du filtre optique, permet de limiter la zone de l'échantillon effectivement vue par le spectromètre. Cet iris, dont l'effet sera précisé dans ce travail, s'est révélé être d'un intérêt primordial pour l'enregistrement de spectres Raman présentant une fluorescence parasite très importante.

L'enregistrement du spectre Raman est obtenu soit par photographie électronique d'un large domaine spectral au moyen d'un dispositif de détection multicanale (tube intensificateur d'images couplé à une caméra de télévision) soit par balayage et mesure des intensités grâce à un photomultiplicateur couplé à un compteur de photons. Le signal est stocké par un microordinateur et peut être accumulé si nécessaire, puis transféré vers un miniordinateur pour un traitement numérique ultérieur.

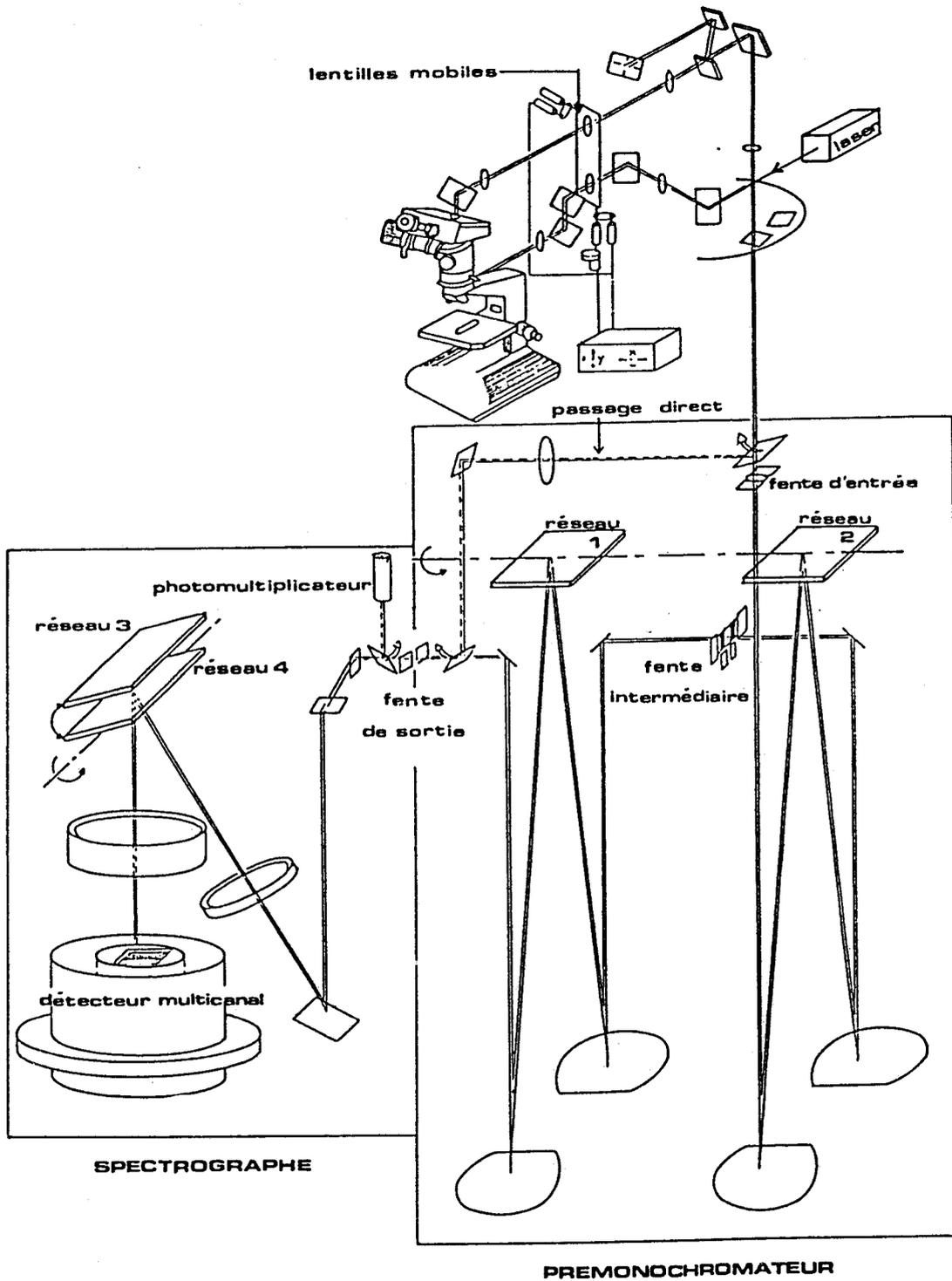
Le mode de fonctionnement spectre, utilisant la technique de l'éclairement ponctuel, est le plus couramment utilisé ; c'est aussi celui qui a servi dans le présent travail.

- Observation sur moniteur de télévision d'images micrographiques filtrées obtenues en isolant dans le spectre Raman une raie caractéristique d'une espèce chimique et qui donnent directement la distribution de cette espèce moléculaire à la surface de l'échantillon (fig. 3b). Dans ce mode de fonctionnement dénommé microscope Raman, un dispositif optique particulier permet l'illumination d'une large zone de la

préparation (diamètre approximatif  $300\mu\text{m}$ ) ; le système de détection est constitué par un tube intensificateur d'images relié à une caméra de télévision à haute sensibilité de type S.E.C. Pratiquement, l'intérêt de ce mode de fonctionnement a été très limité du fait de la fluorescence parasite de nombreux échantillons qui porte le tube intensificateur à un niveau de saturation telle que la discrimination avec l'image Raman devient impossible ; d'autre part, la géométrie adoptée pour l'appareil, en réalisant le meilleur compromis résolution spatiale-résolution spectrale ne permet pas d'obtenir d'images sélectives suffisamment contrastées.

#### I.2.2.2. Deuxième génération de microsonde Raman : le Microdil 2B

Elle a été essentiellement développée (12,13) pour pallier aux insuffisances du précédent instrument dans le domaine de la sensibilité tant pour l'enregistrement de spectres que pour la microscopie Raman, de façon à limiter les risques de dégradations d'échantillons fragiles et à réduire l'irradiation de la zone analysée. C'est pourquoi, cet appareil est conçu suivant le principe de la spectrométrie multicanale qui permet de diminuer considérablement la durée d'enregistrement et donc le temps d'exposition au faisceau laser. Une autre amélioration concerne l'informatisation quasi complète d'origine de l'appareil. La grande différence avec la version précédente se situe dans le système de détection multicanale (17) à haute



BU  
LILLE

Fig. 5 : Schéma du Microdil (13).

sensibilité qui est constitué par une barette de photodiodes au silicium couplées à un tube intensificateur d'images ; de plus, un système original de lentilles mobiles permet l'exploration de la préparation sans déplacer ni l'objectif, ni l'échantillon, tout en conservant un réglage optimum pour le filtre optique (fig. 5). Celui-ci est à deux étages et est constitué par l'association d'un prémonochromateur couplé à un spectrographe. L'important bénéfice tiré de cette 2ème génération d'appareils réside dans la diminution du temps d'illumination de l'échantillon pour la prise d'un spectre ; c'est ainsi qu'il est désormais possible d'obtenir en une seule acquisition l'enregistrement d'un domaine spectral d'environ  $500\text{cm}^{-1}$  avec une durée d'intégration variant d'une seconde à une minute.

Les deux générations d'appareils décrits dans ce chapitre diffèrent essentiellement par le système de détection. Ils possèdent, tous les deux, deux éléments optiques qui interviennent à la fois sur le faisceau excitateur et le faisceau diffusé dans le montage en rétrodiffusion : un objectif de grande ouverture numérique et une lame semi-transparente. Ces deux éléments caractérisent les microsondes par rapport aux spectromètres Raman conventionnels.

Les microsondes à effet Raman, depuis leurs créations, ont donné lieu à de très nombreuses applications par l'analyse d'objets de nature, de forme et de taille très diverses, tels

que minéraux, composants électroniques, coupes histologiques de tissus vivants, polymères, etc. Les domaines sont très variés et débordent de celui de la chimie et de la physique. Quelques références de travaux utilisant la microsonde à effet Raman (13,16,18-25) sont données à titre purement indicatif et ne constituent que quelques exemples significatifs.

D'autre part, de nombreux industriels s'adressent régulièrement au laboratoire pour divers contrôles de matériaux et ma tâche principale au laboratoire consiste à résoudre ces problèmes concrets avec les intéressés. Ces travaux donnent lieu à des rapports internes confidentiels (26). Parmi les problèmes récents étudiés, on peut citer par exemple des défauts de fabrication et des points de corrosion dans des microcircuits pour l'électronique, l'interface isolant-conducteur dans des cables électriques à haute tension, les interfaces dans des matériaux composites (carbone-P.T.F.E.), l'identification de défauts et d'inclusions dans des emballages plastiques, dans des verres, etc.

CHAPITRE I I

MESURE DE LA POLARISATION DE LA DIFFUSION RAMAN

Les microsondes à effet Raman utilisent deux éléments essentiels dans leur montage optique (Chapitre I) qui les différencient des appareils conventionnels : une lame semi-transparente et un objectif de microscope à forte ouverture numérique qui est associé à un diaphragme de champ. Ces deux éléments perturbent les mesures de polarisation en lumière polarisée rectilignement et il importe d'évaluer leurs effets pour obtenir des mesures significatives.

Dans une première partie, les conditions théoriques idéales pour les mesures de polarisation en diffusion Raman seront évoquées ainsi que la technique d'obtention de spectres polarisés par les instruments classiques. Dans une seconde partie, les influences respectives des éléments optiques qui différencient une microsonde d'un appareil classique seront évaluées et des solutions techniques seront proposées afin d'obtenir des mesures de polarisation significatives au moyen de microspectromètres.

## II.1. MESURE DE POLARISATION PAR LES INSTRUMENTS CONVENTIONNELS

S'il n'est pas question dans ce paragraphe de développer la théorie de l'effet Raman (27-29), il nous a semblé utile cependant d'en exposer les principes fondamentaux. Les règles de sélection et la théorie de l'intensité seront considérés dans l'approximation du dipole électrique.

L'opérateur d'interaction entre une molécule et le vecteur champ électrique est de la forme :

$$H' = - \vec{p} \cdot \vec{E} \quad [2.1]$$

où  $\vec{p}$  est le moment dipolaire total de la molécule et  $\vec{E}$  le vecteur champ électrique de la radiation.  $\vec{p}$  peut être mis sous la forme :

$$\vec{p} = \vec{\mu} + \alpha \vec{E} + \beta \vec{E}^2 \quad [2.2]$$

$\vec{\mu}$  est le moment dipolaire intrinsèque,  $\alpha$  est un tenseur de polarisabilité de rang deux et  $\beta$  un tenseur d'hyperpolarisabilité de rang trois. Dans le premier cas ( $\vec{\mu}$ ), l'énergie du photon donne directement l'énergie de la transition, c'est le domaine de la spectroscopie infrarouge. Dans le second cas ( $\alpha$ ), la différence entre les énergies des photons incidents et diffusés donne l'énergie de la transition, c'est la diffusion Raman (fig. 2). Le troisième cas ( $\beta$ ) intéresse l'hyper Raman. Dans le cas de la diffusion Raman, qui concerne principalement ce travail, le passage de la molécule, d'un état vibrationnel initial  $|v\rangle$  défini par le nombre quantique  $v$ , à un état final  $|v'\rangle$  défini par le nombre quantique  $v'$ , est observable en diffusion Raman si :

$$|\langle \nu' | \alpha | \nu \rangle| = \left| \int \psi_{\nu'}^* \alpha \psi_{\nu} d\tau \right| \neq 0 \quad [2.3]$$

où  $\psi_{\nu}$  et  $\psi_{\nu'}$  sont les fonctions d'état vibrationnelles des deux états initial  $|\nu\rangle$  et final  $|\nu'\rangle$ .

Dans un système d'axes cartésien  $xyz$ , la forme développée de  $\alpha$  s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad [2.4]$$

Les composantes  $\alpha_{\rho\sigma}$  du tenseur se comportent comme les coordonnées  $\rho\sigma$  du système d'axes  $xyz$  et par conséquent doivent appartenir aux mêmes représentations irréductibles. L'intensité de la diffusion Raman dans un angle solide  $d\Omega$  est donnée par l'expression (30) :

$$I_d = I_i \frac{4\pi^2 \gamma^2 \bar{\nu}_d^{-4}}{d} \left| \sum_{\rho, \sigma} E_{d\rho} \alpha_{\rho\sigma} E_{i\sigma} \right|^2 d\Omega \quad [2.5]$$

$I_i$  est l'intensité de la radiation incidente polarisée rectilignement,  $\bar{\nu}_d$  est le nombre d'onde de la radiation diffusée et  $\gamma$  est un coefficient proche de  $1/137$  (30).

La mesure de l'intensité de la diffusion Raman collectée dans une direction donnée, pour une direction de

vibration donnée du vecteur  $\vec{E}_{dp}$  devrait permettre d'accéder aux valeurs relatives des carrés des composantes du tenseur de polarisabilité. Or le système d'axes xyz est mobile puisque relatif à la molécule et ne coïncide pas en général avec le système d'axes fixe XYZ lié à l'appareil utilisé. On définit alors un tenseur de diffusion  $\alpha_{XYZ}$  qui est relié au tenseur de polarisabilité  $\alpha_{xyz}$  de la molécule par la relation (31) :

$$\alpha_{XYZ} = \tilde{\Phi} \alpha_{xyz} \Phi \quad [2.6]$$

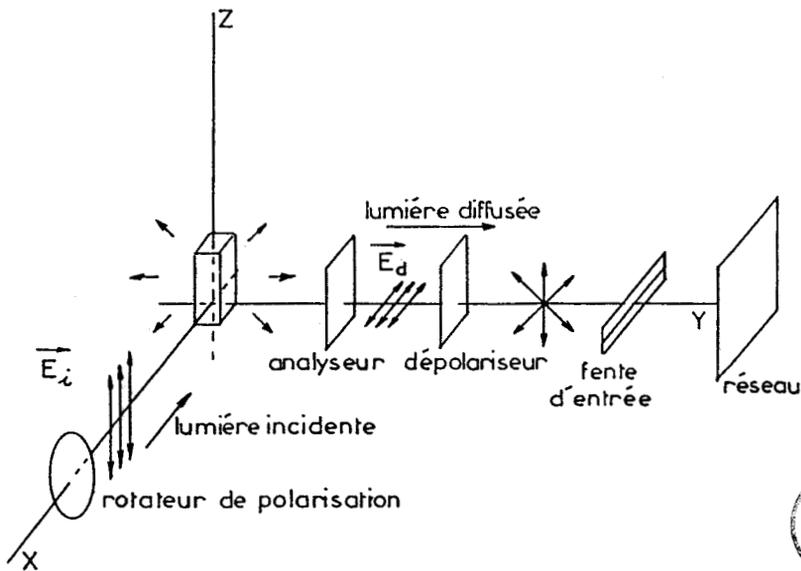
où  $\Phi$  est la matrice des cosinus directeurs des trois angles d'Euler (32) qui repèrent la positions du système mobile xyz par rapport au système fixe XYZ. Les observables seront donc les carrés des éléments du tenseur de diffusion  $\alpha_{XYZ}$  qui sont parfaitement définis dans le cas de monocristaux. Dans le cas de molécules orientées de façon aléatoire (liquides et gaz), les éléments du tenseur de diffusion ne sont plus définis, les observables sont alors des invariants établis à partir du tenseur de polarisabilité de la molécule (30). Dans les mesures de polarisation effectuées en lumière polarisée rectilignement, le montage le plus commun est celui dit à  $90^\circ$  où la direction de collection de la lumière diffusée est perpendiculaire à la direction du faisceau laser excitateur. Il est alors commode de définir un taux de dépolarisation  $p$  à partir des mesures des intensités  $I_{//}$  et  $I_{\perp}$  obtenues avec les directions de vibration

excitatrice  $\vec{E}_i$  et diffusée  $\vec{E}_d$ , respectivement parallèles et perpendiculaires entre elles :

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{//}} \quad [2.7]$$

$I_{\perp}$  et  $I_{//}$  s'expriment alors en fonction des invariants.

Le montage expérimental le plus couramment utilisé, pour les mesures de polarisation au moyen d'appareils conventionnels, est représenté sur la figure 6.



**Fig. 6** : Schéma expérimental de mesures de polarisation en spectrométrie conventionnelle.

Pour les mesures concernant les liquides, gaz et solides amorphes, différentes variantes dans la définition du taux de polarisation ainsi que dans les montages expérimentaux correspondants ont été utilisés (33,34). Le montage qui utilise simultanément un analyseur et un dépolariseur est celui qui est réputé donner la meilleure précision sur les mesures de  $p$  (35,36). Les mesures de  $I_{//}$  et  $I_{\perp}$  s'effectuent de la façon suivantes :

- Dans un premier temps, on éclaire l'échantillon avec une radiation polarisée issue d'un laser dont la direction du champ électrique  $\vec{E}_i$  est perpendiculaire au plan XOY et on recueille, grâce à un analyseur, la lumière diffusée ayant le vecteur champ électrique  $\vec{E}_d$  parallèle au vecteur champ électrique  $\vec{E}_i$ . L'intensité diffusée est alors nommée  $I_{//}$ .

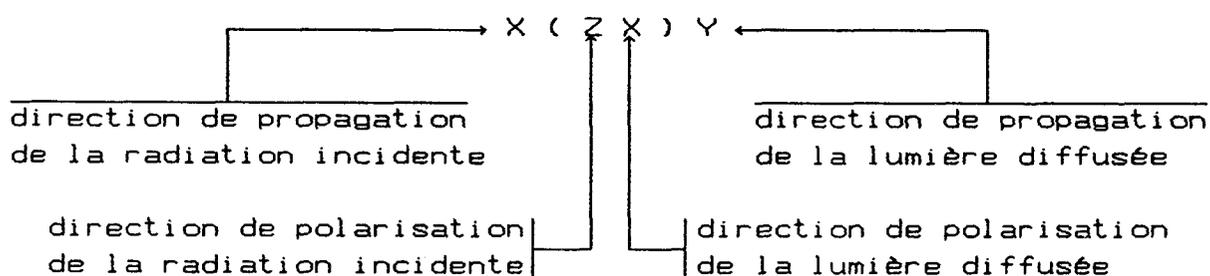
- Dans un second temps, on recueille la lumière diffusée telle que le vecteur  $\vec{E}_d$  soit perpendiculaire au vecteur  $\vec{E}_i$ . L'intensité diffusée mesurée est alors appelée  $I_{\perp}$ .

Une autre méthode, qui n'utilise pas d'analyseur et nécessite deux mesures avec  $\vec{E}_i$  respectivement parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion XOY, peut être avantageuse dans le cas de composés peu diffusants car des signaux plus intenses parviennent alors au détecteur. Toutefois, en général, la précision obtenue par cette seconde méthode est bien moindre que celle obtenue par la première méthode.

Dans le cas de monocristaux (37,38), l'obtention des spectres polarisés conduit à une évaluation expérimentale

directe des éléments du tenseur de diffusion ainsi qu'aux valeurs relatives des éléments du tenseur de polarisabilité  $\alpha_{xyz}$  si les axes cristallographiques xyz sont convenablement orientés par rapport aux axes XYZ de l'appareil.

La notation la plus utilisée, celle de Porto, (39) pour décrire les résultats de mesures de polarisation sur des monocristaux est la suivante :



Les coordonnées entre parenthèses indiquent l'élément du tenseur de diffusion considéré. Si les axes xyz du cristal coïncident avec les axes XYZ de l'appareil, les différentes positions respectives des polarisations incidente et diffusée par rapport aux axes cristallographiques doivent permettre d'atteindre les valeurs relatives des carrés des éléments du tenseur de polarisabilité.

La qualité des mesures de polarisation, tant pour les composés possédant des molécules orientées que pour des composés possédant des molécules réparties de façon aléatoire, dépend d'un certain nombre de conditions expérimentales dont nous citerons les principales (36). Celles concernant le laser sont

peu restrictives. Les lasers couramment utilisés pour l'illumination de l'échantillon peuvent être considérés comme une source de lumière se propageant de façon strictement parallèle. Cette condition est encore respectée quand le rayonnement est faiblement focalisé ; en effet, les angles de focalisation des lentilles sont de l'ordre du degré. D'autre part, le taux de polarisation rectiligne est supérieur à 99,9%.

- L'échantillon doit être éclairé normalement à ses faces qui seront taillées et polies de façon à minimiser l'effet de la biréfringence éventuelle.

L'angle de collection de la lumière diffusée doit être le plus faible possible pour qu'elle puisse encore être considérée comme parallèle et pour minimiser l'effet de la biréfringence.

L'analyseur polaroid de bonne qualité et adapté aux longueurs d'onde utilisées, doit être placé avant la première lentille de collection pour des raisons de biréfringence de l'échantillon et de réflexion différentes pour  $I_{\perp}$  et  $I_{//}$ . Toutefois, pour des angles de collection assez grands, le placement après la lentille de collection (là où le faisceau est quasi-parallèle) équivaut à une projection sur un sphère, ce qui correspond mieux avec les corrections théoriques proposées pour limiter les erreurs liées à la divergence (35, 36, 40, 41).

- Un dépolariseur efficace doit être interposé entre l'analyseur et la fente d'entrée du monochromateur pour s'affranchir de la réponse des réseaux à la lumière polarisée.

Le dépolariseur peut être un coin calcite-quartz qui nécessite une fente d'entrée du monochromateur assez longue et uniformément illuminée pour être totalement efficace (42). Une lame  $\lambda/4$  achromatique peut être également utilisée ; elle transforme théoriquement une lumière polarisée rectilignement en une lumière polarisée circulairement qui n'est pas discriminée par les réseaux.

Pour une précision élevée des mesures de polarisation, la modulation de la polarisation de la lumière incidente est préférable à celle de l'analyseur pour l'obtention des intensités  $I_{//}$  et  $I_{\perp}$ . Elle peut être obtenue par la rotation d'une lame demi-onde interposée sur le faisceau excitateur ou mieux par une cellule de Pockels qui permet d'éviter les jeux mécaniques.

Si une précision élevée des mesures n'est pas primordiale, la modulation de l'analyseur peut être avantageuse pour utiliser un angle de collection important sans correction. Il est indispensable alors d'employer un dépolariseur efficace ou une lame  $\lambda/2$  achromatique synchronisée avec l'analyseur.

Toutes les précautions énumérées sommairement ci-dessus permettent de réduire les causes d'erreurs expérimentales qui peuvent être importantes. Toutefois, chaque élément optique placé sur le trajet de la lumière diffusée en affaiblit l'intensité. Aussi, dans le cas de composés peu diffusants, un compromis doit être trouvé entre la qualité qui rapport signal/bruit et la précision théorique des taux de

dépolarisation. C'est pourquoi, on omet parfois le dépolariseur ainsi que l'analyseur, d'ailleurs.

## II.2. MESURE DE LA POLARISATION PAR LES MICROSPECTROMETRES

Les microspectromètres diffèrent des appareils conventionnels par quelques éléments optiques inhérents au principe même de l'appareil. Tout d'abord, les microsondes fonctionnent suivant un montage en rétrodiffusion, c'est-à-dire que la lumière diffusée est collectée à  $180^\circ$  de la direction de la lumière excitatrice. De ce fait, une lame semi-transparente est utilisée pour séparer faisceau excitateur et faisceau diffusé. D'autre part, les lumières excitatrice et diffusée ne peuvent plus être considérées comme parallèles, du fait de l'emploi d'un objectif à grande ouverture numérique pour focaliser et collecter celles-ci. Enfin, la faible longueur d'éclairement de la fente d'entrée du monochromateur devra être prise en compte pour l'utilisation éventuelle d'un dépolariseur.

### II.2.1. Effets induits par la lame semi-transparente et le système dispersif

Il est bien évident qu'une lame semi-transparente placée sur le parcours d'une lumière polarisée rectilignement n'est pas un élément optique neutre. La proportion de lumière transmise et réfléchie dépend en effet de la nature de la lame

et des directions de propagation et de polarisation de la lumière. Des études menées par des utilisateurs de microsonde Raman (43,44) ont montré qu'il était nécessaire d'apporter des corrections aux spectres enregistrés. Dans les appareils utilisés, la lame semi-transparente est une lame diélectrique inclinée à  $45^\circ$  par rapport au rayon laser. Elle réfléchit 10 à 20% de la lumière et en transmet par conséquent 90 à 80%, de façon à privilégier l'intensité de la lumière diffusée.

Afin d'évaluer les modifications introduites par les éléments optiques présents sur le trajet d'illumination de l'échantillon, nous avons utilisé le montage schématisé sur la figure 7 où, par souci de clarté, les miroirs de renvoi sont

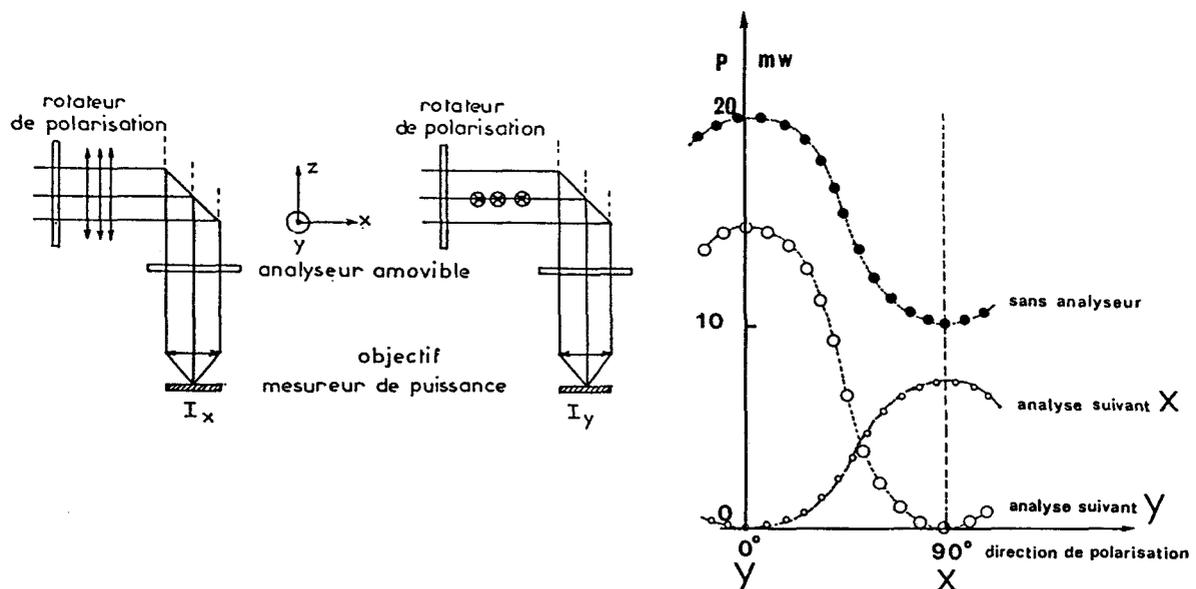


Fig. 7 : Montage expérimental et mesures de l'effet de la lame semi-transparente en réflexion.

Le laser utilisé, de marque Lexel, est de type continu et fournit approximativement une puissance maximum de 1W pour la radiation 514,5nm et 0,7W pour la radiation 488,0nm. Ces deux longueurs d'onde, largement employées en spectrométrie Raman, seront sélectionnées suivant la nature de l'échantillon. Un rotateur de polarisation de type  $\lambda/2$  permet d'orienter dans une direction quelconque le plan de polarisation autour de l'axe de propagation. Après réflexion sur la lame semi-transparente, l'intensité du faisceau est mesurée en fonction de l'orientation de  $\vec{E}_i$  par un mesureur de puissance (Spectra Physics 404), insensible à la direction de polarisation du faisceau qu'il reçoit. Ce mesureur est installé au lieu et place de l'échantillon et la puissance minimum détectée est de l'ordre de  $20\mu W$ . Le rapport  $R = I_Y/I_X$  est déterminé sur chaque appareil, pour chaque longueur d'onde excitatrice, pour les deux directions de vibration particulières,  $\vec{E}_{iY}$  et  $\vec{E}_{iX}$ . Sa valeur varie entre 1,5 et 2,2, selon l'appareil, et fait l'objet d'un contrôle périodique.

Il est à signaler que la lame semi-transparente n'induit aucune dépolarisation détectable par le wattmètre (fig. 7), si celui-ci est couplé avec un analyseur. En conséquence, avant l'objectif de focalisation, la lumière est parfaitement polarisée rectilignement.

Théoriquement, l'effet en transmission de la lame séparatrice sur la lumière diffusée est complémentaire de celui obtenu en réflexion sur la lumière excitatrice. Toutefois,

plutôt que de déterminer séparément l'effet induit par chacun des éléments optiques du trajet de la lumière diffusée, nous avons cherché à estimer globalement ces effets à partir du montage de la microsonde qui est adapté à la collection de la lumière diffusée émise à partir d'une source ponctuelle.

Afin de simuler une source de lumière diffusée, polarisée, nous avons utilisé le montage (43) schématisé sur la figure 8. La source polychromatique naturelle est une lampe à halogène qui émet une lumière focalisée par un condenseur de faisceau dont l'ouverture est ajustée à celle de l'objectif en service (UTK X50). Un polariseur est introduit sur le trajet optique. Le signal est enregistré en fonction de la longueur d'onde pour les positions particulières  $\vec{E}_{dX}$  et  $\vec{E}_{dY}$  du vecteur champ électrique diffusé, avec ou sans dépolariseur (du type coin de quartz-calcite). Les résultats sont reportés sur la figure 8.

L'examen des courbes obtenues sans dépolariseur montre que l'intensité transmise au détecteur est considérablement atténuée dans le cas où la lumière est polarisée parallèlement aux traits du réseau. On définit alors un facteur de transmission  $T = I_Y/I_X$  pour chaque longueur d'onde transmise ; ce facteur peut atteindre la valeur 30 en l'absence de dépolariseur. Par contre, la présence d'un dépolariseur placé avant la fente d'entrée du monochromateur améliore beaucoup cette situation puisque le facteur  $T$  n'excède plus 2,5. Toutefois, l'efficacité du dépolariseur n'est pas totale car les

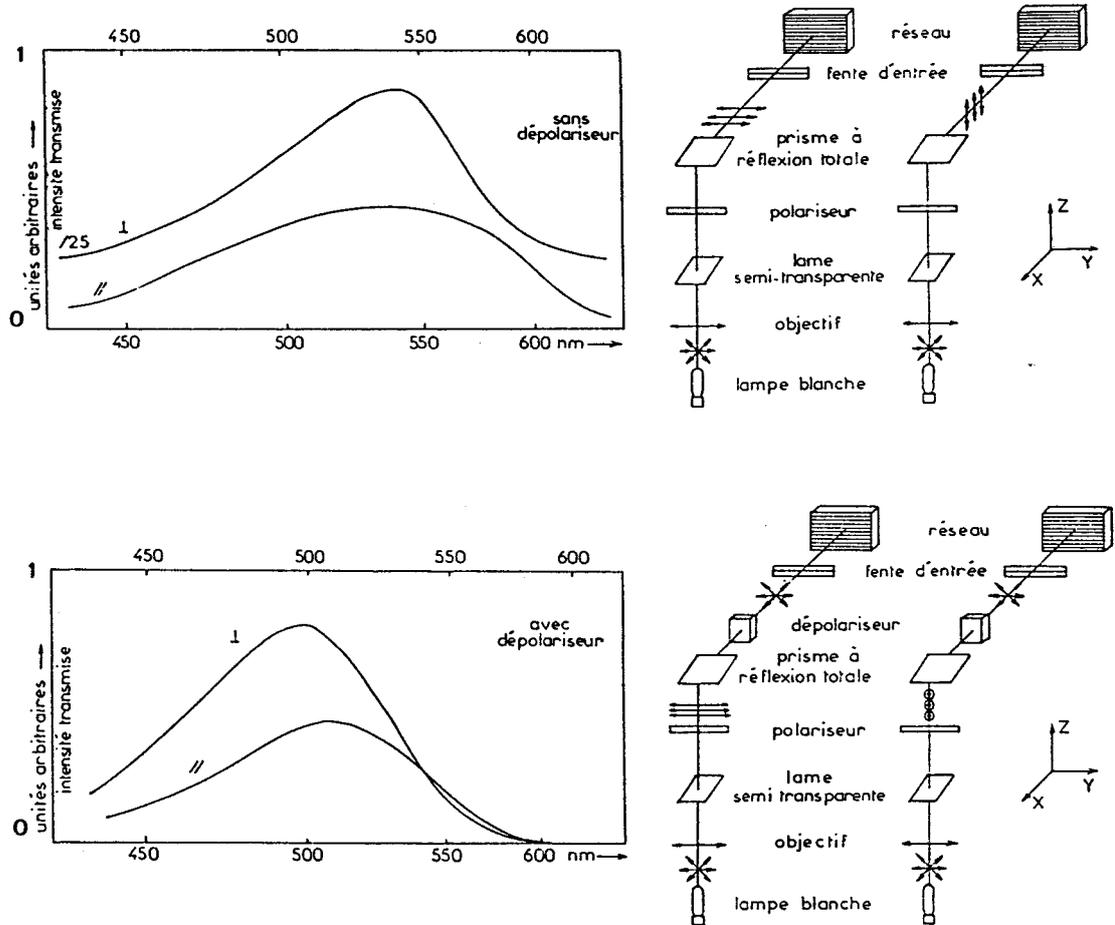


Fig. 8 : Montages expérimentaux et mesures du facteur de transmission  $T$ .



valeurs de  $T$  sont toujours supérieures aux valeurs de  $R$  ; ceci n'est pas surprenant puisque la fente n'est pas uniformément éclairée. Le facteur de transmission  $T$  rend compte, en fait, de l'effet global lié à l'ensemble lame semi-transparente, analyseur, dépolariseur, réseaux.

Pour obtenir des valeurs de taux de dépolarisation significatifs, deux solutions sont donc possibles :

- Moduler la polarisation de la lumière excitatrice avec une direction d'analyse fixe et optimisée par rapport aux réseaux ; on utilise alors le facteur de correction R qui permet d'exprimer le taux de dépolarisation expérimental sous la forme

$$p_{\text{exp}} = \frac{I_{Z(YX)\bar{Z}}}{I_{Z(XX)\bar{Z}} \times R} \quad [2.8]$$

- Moduler la position de l'analyseur avec une direction de polarisation incidente fixe ; on utilise alors le facteur de correction T.

Les valeurs de R sont connues avec une précision bien supérieure à celles de T ; d'autre part R et T dépendent de la longueur d'onde. La connaissance de deux valeurs de R, pour chaque appareil utilisé, est suffisante pour le travail présenté dans ce mémoire, à savoir R(488nm) et R(514,5nm). Par contre, chaque longueur d'onde de la lumière diffusée nécessite une valeur de T différente.

Aussi, la solution qui consiste à moduler la polarisation de la lumière excitatrice, et sans emploi de dépolariseur, sera utilisée préférentiellement. Le schéma général expérimental correspondant à ce choix est représenté sur la figure 9, dans le repère XYZ, lié à l'instrument, qui sera utilisé dans la suite de ce travail.

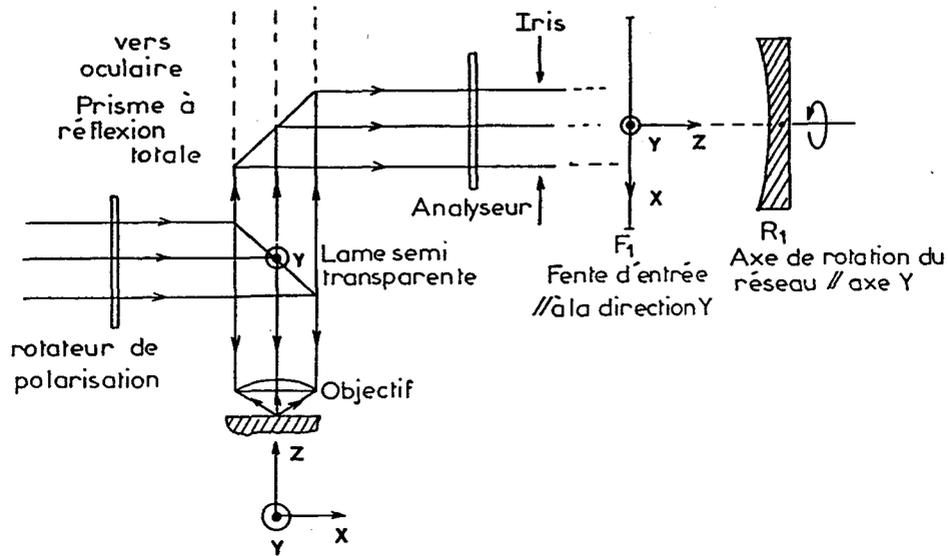


Fig. 9 : Montage expérimental dans le système de référence XYZ lié à l'instrument.



Cependant, il faut noter également que, tout comme en spectrométrie conventionnelle, il peut être avantageux pour des composés particulièrement peu diffusants de supprimer le maximum de pièces optiques sur le trajet de la lumière diffusée ; on pourra ainsi, éventuellement, supprimer l'analyseur (45) ou le dépolariseur dans la recherche d'un meilleur compromis, qualité du rapport signal/bruit, précision théorique des taux de dépolarisation.

## II.2.2. Dépolarisation induite par l'objectif de grande ouverture

Dans le paragraphe précédent (II.2.1.), ont été évalués et corrigés les effets provoqués sur la lumière polarisée par certains éléments optiques, excepté l'objectif, qui composent une microsonde à effet Raman. Toutefois, l'élément essentiel qui caractérise une microsonde est l'objectif à grande ouverture, qui focalise la lumière excitatrice et collecte la lumière diffusée. Les conditions requises pour de bonnes mesures de polarisation semblent à priori compromises. Or, la focalisation de la lumière apporte de tels avantages qu'il ne nous a pas paru inconcevable de tirer parti des mesures de polarisation en lumière focalisée. L'intérêt de l'emploi d'objectif à grande ouverture pour le flux de lumière diffusée, ainsi que pour sa collection, a été largement vérifié et démontré (4-6,16). Cet intérêt a naturellement trouvé son application dans toutes les installations actuelles de microsonde Raman (chap. I). Il a été démontré (16) en particulier que le flux élémentaire  $d\phi_z$  diffusé par une épaisseur  $dz$  de matériau homogène et isotrope pouvait s'écrire sous la forme :

$$d\phi_z = \pi \cdot A \cdot P_o \cdot \sin^2 \theta_m \cdot dz \quad [2.9]$$

où  $A$  est une constante propre à l'échantillon,  $P_o$  la puissance au niveau de l'échantillon et  $\theta_m$  l'angle de demi-ouverture de

l'objectif utilisé.

Ce résultat montre tout l'intérêt qu'il y a à utiliser des objectifs à grande ouverture, principalement lorsque la taille de l'échantillon diminue.

### II.2.2.1. Descriptions des objectifs utilisés

Un objectif de microscope possède plusieurs caractéristiques importantes. Parmi celles-ci, on peut citer son grandissement  $X$ , son ouverture numérique  $O.N.$ , son angle de demi-ouverture  $\theta_m$ , sa focale, sa distance frontale, son degré de correction des aberrations chromatiques ou de planéité de champ.

On dispose à l'heure actuelle d'excellents objectifs à sec dont l'ouverture numérique atteint 0,95 ; pour les objectifs à immersion dans l'huile, cette valeur peut atteindre 1,43. Une représentation schématique de l'ouverture numérique est indiquée sur la figure 10 (46).

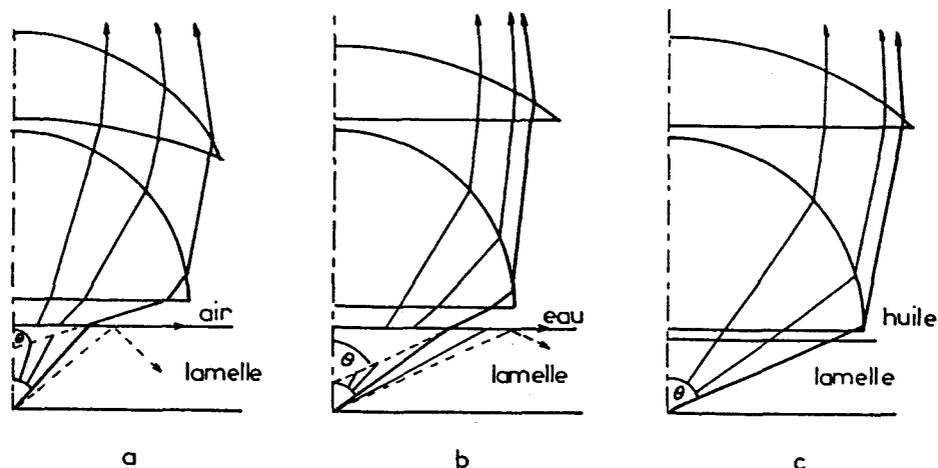


Fig. 10 : Représentation schématique de l'ouverture (46)

- a) d'un objectif à sec.
- b) d'un objectif à immersion à eau.
- c) d'un objectif à immersion à huile (huile et lamelle ont même indice).

L'augmentation de l'O.N va de pair avec l'augmentation du pouvoir séparateur de l'objectif  $y$  (47) :

$$y = 0,61 \lambda_0 / \text{O.N.} \quad [2.10]$$

qui n'est limité que par les phénomènes de diffraction. Avec un objectif d'O.N 0,95 et une longueur d'onde  $\lambda_0=514,5\text{nm}$ , la distinction visuelle théorique de deux points a lieu pour une distance minimum de  $0,66\mu\text{m}$ , ce qui est de l'ordre de grandeur de la tache de focalisation d'un faisceau laser par l'objectif considéré (16).

Les objectifs à sec utilisés dans le présent travail sont de la marque Leitz et possèdent des ouvertures numériques qui vont de 0,09 à 0,95. Ils sont à champ plan et achromatiques, ils sont répertoriés dans le tableau I, avec les caractéristiques données par le constructeur.

TABLEAU I : Caractéristiques des objectifs utilisés

Réf. Leitz	PLX160	NPLX100	NPLX50	UTKX50	X20	X10	X5
O.N	0,95	0,90	0,85	0,63	0,35	0,18	0,09
$\theta_m^\circ$	71,8	64,2	58,2	39,1	20,5	10,4	5,4
focale mm	1,6	2,5	5,0	-	12,7	25	50
distance frontale mm	0,08	0,10	0,38	6,5	0,90	14	14

Entre autres données, figure  $\theta_m$  qui est l'angle de

demi-ouverture de l'objectif, c'est-à-dire l'angle maximum de focalisation (ou de collection) qui se calcule à partir de l'O.N selon :

$$\theta_m = \text{Arc sin } (O.N/n) \quad [2.11]$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du milieu ; pour les objectifs fonctionnant à sec,  $n=1$ .

Il est à signaler que l'objectif UTKX50 permet, grâce à sa grande distance frontale, d'analyser un échantillon situé à une distance de 6,5mm de l'extrémité de cet objectif, tout en conservant le bénéfice d'une ouverture numérique élevée. Ce type d'objectifs est très utilisé pour les études "in situ" d'échantillons sensibles aux agents atmosphériques, ou dans des conditions particulières (19). Il est indispensable pour l'analyse d'inclusions profondes (23) et dans le cas de manipulations à température variable (48).

La lecture du tableau I montre que l'emploi d'un objectif d'O.N 0,95 implique un angle  $\theta_m$  de  $71,8^\circ$ , ce qui est fort loin des conditions idéales pour de bonnes mesures de polarisation (29,31,34). Cette évidence a découragé bon nombre d'utilisateurs d'employer les microsondes pour l'obtention de spectres Raman polarisés. Néanmoins, quelques travaux (45,49,50) citent l'emploi de microsondes pour l'étude de la polarisation de la diffusion Raman issue de microcristaux.

Il nous a donc paru souhaitable de posséder, d'une

part, une meilleure représentation de la radiation électromagnétique, caractérisée notamment par  $\vec{E}_i$  dans la région du point focal et, d'autre part, d'analyser l'influence du grand angle de collection sur la polarisation de la diffusion Raman.

### II.2.2.2. Le champ électrique $\vec{E}_i$ dans la région focale

L'étude de la focalisation d'un faisceau laser a été largement étudiée dans le passé (5,16,51-53) et a permis d'obtenir le diamètre minimum  $D_0$  de la tache de focalisation dans le plan focal, selon l'expression (5) :

$$\frac{1}{D_0^2} = \frac{1}{D_\omega^2} \left[ 1 - \frac{Z_1}{f} \right]^2 + \frac{1}{4f^2} \left[ \frac{\pi \cdot D_\omega}{2\lambda} \right]^2 \quad [2.12]$$

avec  $f$  la distance focale de l'objectif,  $D_\omega$  le diamètre du faisceau au niveau du waist et  $Z_1$  la distance du "waist" à l'objectif (fig. 11).

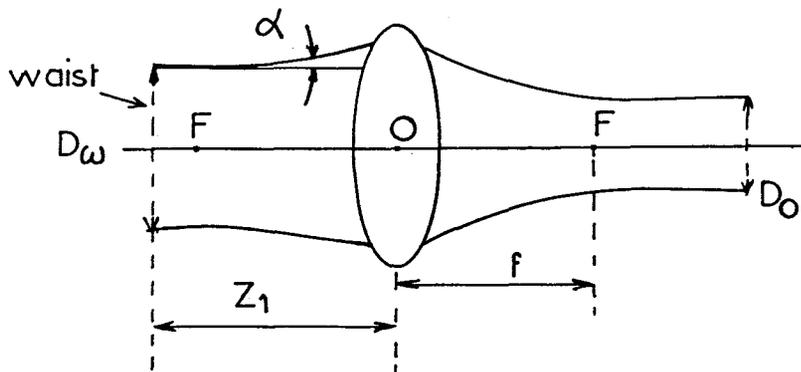


Fig. 11 : Focalisation d'un faisceau laser.

Ainsi, pour un objectif de grandissement  $X160$  et d'ouverture numérique  $0,95$ , il est théoriquement possible d'obtenir une tache de focalisation de l'ordre de  $0,5\mu\text{m}$ . La latitude de mise au point est alors extrêmement faible, d'où l'intérêt du système de réglage décrit sur la figure 4 du chapitre I.

En fait, les échantillons possèdent un indice de réfraction dont il faut tenir compte dans l'évaluation de la tache de focalisation (16,52,53).

Toutefois, pour exprimer les propriétés de polarisation de la lumière au niveau du point focal, il faut considérer la nature ondulatoire électromagnétique de la lumière.

Le problème a été considéré dès 1965 (54) et faisait suite à une série de travaux antérieurs (55-57) ; une description très complète d'une onde cohérente monochromatique, dans la région du point focal, a été réalisée. Dans les conventions indiquées sur la figure 12, une onde monochromatique polarisée dans la direction  $X$  est focalisée par un système aplanétique  $L$  d'angle de demi-ouverture  $\theta_m$ . L'axe  $Z$  est l'axe de révolution du système.

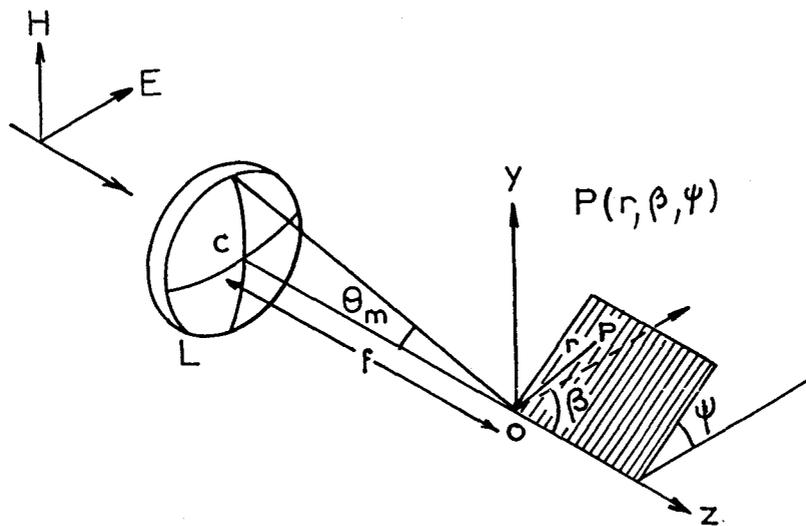


Fig. 12 : Schéma illustrant les notations utilisées.

Les coordonnées optiques longitudinales et transverses  $u$  et  $v$  du point  $P$  initialement repéré en coordonnées polaires  $r$ ,  $\beta$ ,  $\psi$ , sont décrites par :

$$\left. \begin{aligned} u &= k r \cos\beta \sin^2 \theta_m = k Z \sin^2 \theta_m \\ v &= k r \sin\beta \sin\theta_m = k (X^2 + Y^2)^{1/2} \sin\theta_m \end{aligned} \right\} \quad [2.13]$$

avec  $k = 2\pi/\lambda$ .

La distribution moyenne d'énergie  $\langle w_e \rangle$  dans la région focale a été déterminée en fonction des coordonnées  $u$  et  $v$ .

Les représentations dans les plans  $XOZ$ , ( $\psi=0$ ) et  $YOZ$ , ( $\psi=\pi/2$ ) sont données respectivement sur les figures 13 et 14.

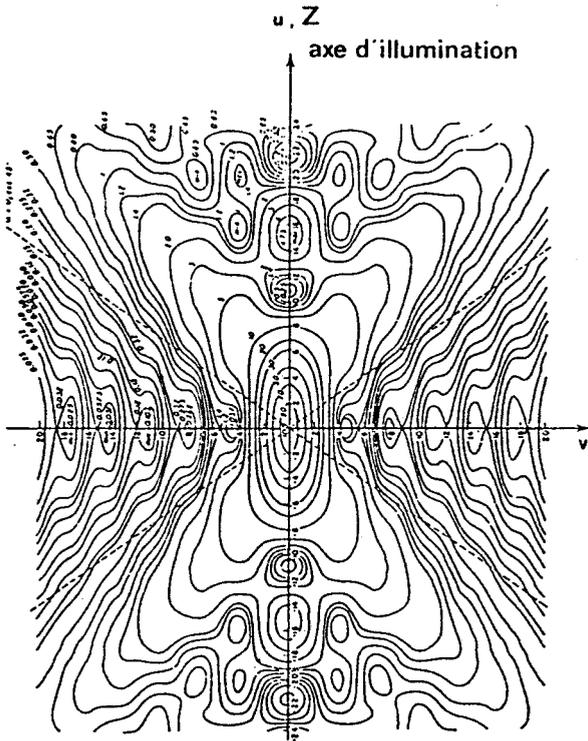


Fig. 13 : Représentation de la répartition de la densité d'énergie électrique moyenne dans la zone focale dans le plan XZ ( $\psi = 0$ ), (54).

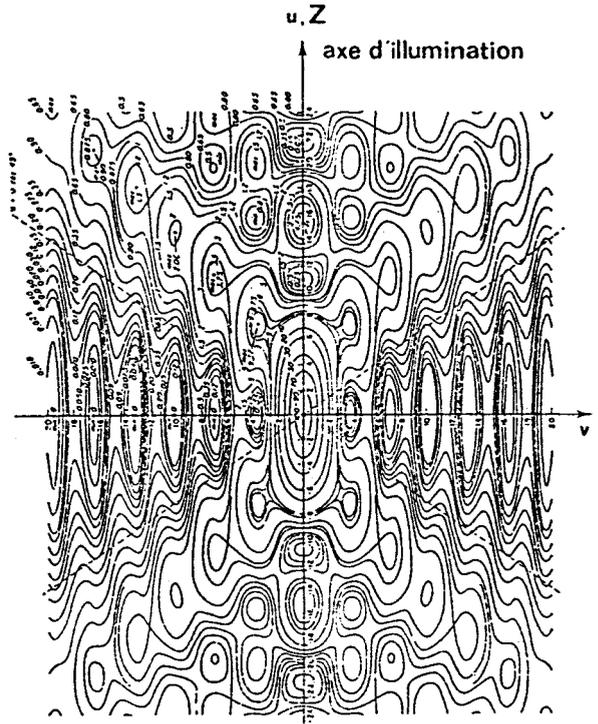


Fig. 14 : Représentation de la répartition de la densité d'énergie électrique moyenne dans la zone focale dans le plan YZ ( $\psi = \pi/2$ ), (54).

L'application de ces résultats (54) à la microspectrométrie Raman a été établie plus récemment (58) en considérant une structure spatiale gaussienne de l'énergie du laser par rapport à l'axe de propagation.

Théoriquement, seul le mode d'ordre le moins élevé  $TEM_{00}$  (transverse électromagnétique) présente une surface d'onde

uniphase et gaussienne (5,13). La répartition de l'énergie suivant les coordonnées  $u$  et  $v$  a été calculée pour trois types d'objectifs. Le résultat de ces calculs (58) est donné sur les figures 15 et 16.

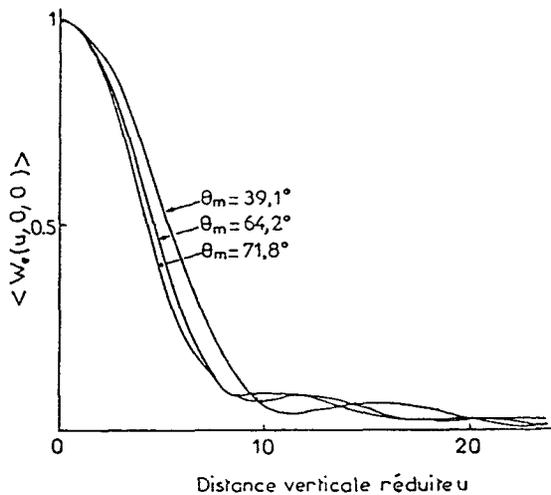


Fig. 15 : Densité d'énergie électrique moyenne normalisée en fonction de la distance verticale réduite  $u$ , (58).

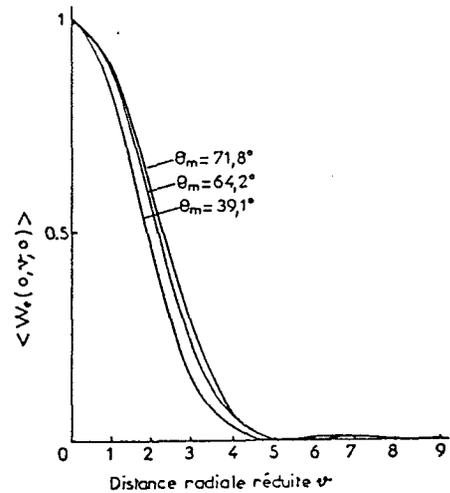


Fig. 16 : Densité d'énergie électrique moyenne normalisée en fonction de la distance radiale réduite  $v$ , (58).

Toutefois, ces représentations font abstraction de la différence d'indice de réfraction entre l'air et l'échantillon. Une prise en compte de cette réalité expérimentale a été effectuée plus récemment (59). Le modèle théorique de l'effet de l'objectif sur les mesures de polarisation qui est développé s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- La surface d'onde issue du laser est uniphase et gaussienne ;
- Le système de focalisation est aplanétique ;

- La surface de l'échantillon est perpendiculaire à l'axe de révolution du faisceau laser et au système employé pour la focalisation ;
- L'échantillon est homogène et isotrope optiquement ;
- Le point de focalisation est situé dans l'échantillon à une faible distance de la surface.

Le vecteur champ électrique incident  $\vec{E}_i$  d'un rayon situé dans le plan d'incidence  $xOz$ , sous une incidence  $\theta_i$  (figure 17), s'écrit :

$$\vec{E}^{(i)} = \begin{bmatrix} A_{\parallel} \cos \theta_i \\ A_{\perp} \\ -A_{\parallel} \sin \theta_i \end{bmatrix} e^{-i\tau_i} \quad [2.14]$$

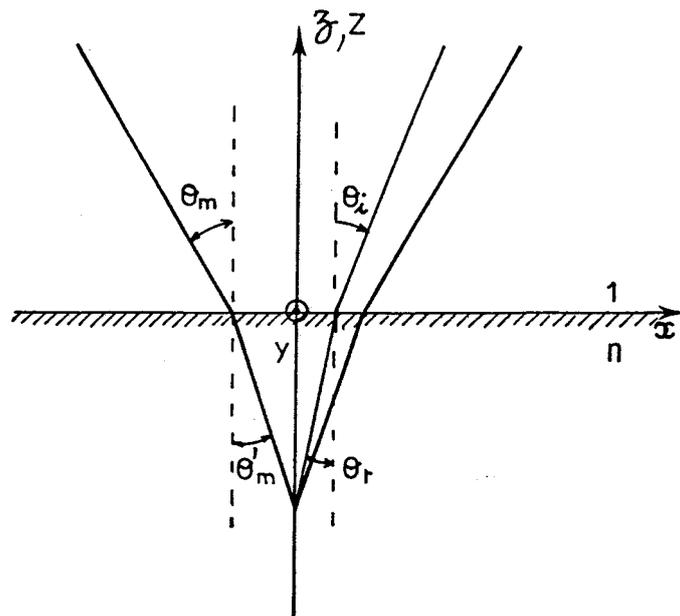


Fig. 17 : Schéma géométrique de propagation d'un rayon dans le plan d'incidence  $xOz$ .

$A_{//}$  et  $A_{\perp}$  sont respectivement les amplitudes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence,  $\tau_i = \omega [t - (x \sin\theta_i + z \cos\theta_i)/c]$

L'expression du champ électrique  $\vec{E}_t$  du rayon transmis sous un angle  $\theta_t$  dans le milieu d'indice de réfraction  $n$  est :

$$E(t) = \begin{bmatrix} T_{//} \cos \theta_t \\ T_{\perp} \\ -T_{//} \sin \theta_t \end{bmatrix} e^{-i\tau_t} \quad [2.15]$$

avec  $\tau_t = \omega [t - (x \sin\theta_t + z \cos\theta_t)/v]$  et  $v = c/n$  ;  $c$  et  $v$  sont les vitesses de propagation de la lumière dans les milieux d'indice respectif 1 et  $n$ . Les amplitudes du champ électrique transmis s'expriment en fonction de  $A_{//}$  et  $A_{\perp}$  au moyen de la relation de Fresnel :

$$T_{//} = \frac{2 \cos \theta_i}{n \cos \theta_i + \cos \theta_t} A_{//} \quad [2.16]$$

$$T_{\perp} = \frac{2 \cos \theta_i}{\cos \theta_i + n \cos \theta_t} A_{\perp} \quad [2.17]$$

En appliquant la loi de Descartes  $\sin\theta_i = n \sin\theta_t$  et en combinant les équations précédentes [2.14]-[2.17], l'expression du champ électrique  $\vec{E}_t$  dans l'échantillon devient :

$$E(t) = \begin{bmatrix} \frac{2m \cos \theta_i}{n^2 \cos \theta_i + m} A_{\parallel} \\ \frac{2 \cos \theta_i}{\cos \theta_i + m} A_{\perp} \\ - \frac{2 \cos \theta_i \sin \theta_i}{n^2 \cos \theta_i + m} A_{\parallel} \end{bmatrix} e^{-i\tau t} \quad [2.18]$$

où  $m = +\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_i}$ .

Il est nécessaire alors d'exprimer les coordonnées de  $E_{xyz}(t)$  dans le repère fixe XYZ de l'appareil. Les axes z et Z sont identiques et représentent l'axe de révolution du système. Le plan d'incidence est repéré par rapport au plan XOZ par l'angle dièdre  $\phi$  (fig. 18).

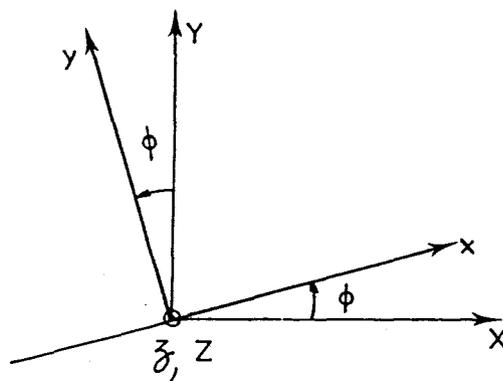


Fig. 18 : Orientation relative des deux systèmes d'axes xyz et XYZ.

Dès lors, il est commode d'introduire le vecteur de force  $\vec{a}$  défini dans un travail antérieur (57). Il représente une lumière parallèle polarisée avant focalisation, dans la direction X. Après focalisation, ce vecteur s'écrit, à une constante proportionnelle près, dans le repère XYZ :

$$a_{XYZ} \propto \begin{bmatrix} \cos \theta_i + (1 - \cos \theta_i) \sin^2 \phi \\ (\cos \theta_i - 1) \cos \phi \sin \phi \\ - \sin \theta_i \cos \phi \end{bmatrix} \cos^{1/2} \theta_i \quad [2.19]$$

Le facteur commun  $\cos^{1/2} \theta_i$  représente la condition d'aplanétisme (57) ; le vecteur  $\vec{a}_{XYZ}$  peut s'exprimer dans le système xyz du plan d'incidence, à partir de la matrice de transformation :

$$R = \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ - \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad [2.20]$$

et de l'expression

$$a_{xyz} = R a_{XYZ} \propto \begin{bmatrix} \cos \theta_i \cos \phi \\ - \sin \phi \\ - \sin \theta_i \cos \phi \end{bmatrix} \cos^{1/2} \theta_i \quad [2.21]$$

Les amplitudes de  $a_{xyz}$  [2.21] sont identiques, à une constante de proportionnalité près, à celles de  $E_{xyz}$  [2.14] et, en conséquence :  $A_{//} \propto \cos\phi \cos^{1/2}\theta_i$  et  $A_{\perp} \propto -\sin\phi \cos^{1/2}\theta_i$ .

Il est alors aisé de représenter les amplitudes de  $E_{XYZ}(t)$  par  $a_{XYZ}$  :

$$a_{XYZ} = \tilde{R} a_{xyz} \propto \begin{bmatrix} \frac{2m \cos\theta \cos^2\phi}{n^2 \cos\theta + m} + \frac{2 \cos\theta \sin^2\phi}{\cos\theta + m} \\ \frac{2m \cos\theta \sin\phi \cos\phi}{n^2 \cos\theta + m} - \frac{2 \cos\theta \sin\phi \cos\phi}{\cos\theta + m} \\ - \frac{2 \cos\theta \sin\phi \cos\phi}{n^2 \cos\theta + m} \end{bmatrix} \cos^{1/2}\theta \quad [2.22]$$

Pour des raisons de simplification, l'indice  $i$  et  $\theta_i$  a été supprimé puisque  $\theta_t$  n'apparaît plus.

Il est commode alors d'effectuer une transformation des coordonnées cartésiennes XYZ en coordonnées cylindriques sans dimensions,  $u$ ,  $v$  et  $\psi$  [2.13].

Le champ électrique dans la région du plan focal est la somme des contributions de chaque rayon  $\theta$  et de chaque plan d'incidence. Il s'exprime par :

$$E_{XYZ} \propto \int_0^{\theta_m} \int_0^{2\pi} a_{XYZ} e^{i[u \cos\theta / \sin^2\theta_m + \rho \cos(\phi-\psi)]} \sin\theta \, d\theta \, d\phi \quad [2.23]$$

avec  $\rho = v \sin\theta / \sin\theta_m$ .

L'intégration sur  $\phi$  est effectuée en terme de fonctions de Bessel (54) en utilisant les relations :

$$\int_0^{2\pi} \cos n\phi e^{i\rho \cos(\phi-\psi)} d\phi = 2\pi i^n J_n(\rho) \cos n\psi \quad [2.24]$$

et

$$\int_0^{2\pi} \sin n\phi e^{i\rho \cos(\phi-\psi)} d\phi = 2\pi i^n J_n(\rho) \sin n\psi \quad [2.25]$$

où  $n$  est un nombre entier.

L'expression du champ électrique peut s'écrire également sous la forme (54) :

$$E_{XYZ} = \begin{bmatrix} -i(I_0 + I_2 \cos 2\psi) \\ -iI_2 \sin 2\psi \\ -2 I_1 \cos \psi \end{bmatrix} \quad [2.26]$$

$I_0$ ,  $I_1$  et  $I_2$  sont des intégrales sur  $\theta$  et s'écrivent :

$$I_0(u, v, n) = 2 \int_0^{\theta_m} D(\theta) \sin\theta \left[ \frac{m}{n^2 \cos\theta + m} + \frac{1}{\cos\theta + m} \right] \cos\theta J_0 \left[ \frac{v \sin\theta}{\sin\theta_m} \right] \\ \times e^{iu \cos\theta / \sin^2\theta_m} \cos^{1/2}\theta \, d\theta, \quad [2.27]$$

$$I_1(u, v, n) = 2 \int_0^{\theta_m} D(\theta) \sin\theta \left[ \frac{\sin\theta}{n^2 \cos\theta + m} \right] \cos\theta J_1 \left[ \frac{v \sin\theta}{\sin\theta_m} \right] \\ \times e^{iu \cos\theta / \sin^2\theta_m} \cos^{1/2}\theta \, d\theta \quad [2.28]$$

et

$$I_2(u, v, n) = -2 \int_0^{\theta_m} D(\theta) \sin\theta \left[ \frac{m}{n^2 \cos\theta + m} - \frac{1}{\cos\theta + m} \right] \cos\theta J_2 \left[ \frac{v \sin\theta}{\sin\theta_m} \right] \\ \times e^{iu \cos\theta / \sin^2\theta_m} \cos^{1/2}\theta \, d\theta, \quad [2.29]$$

avec

$$D(\theta) = \frac{N}{\sin\theta} \exp(-\sin^2\theta / \sin^2\theta_m) \quad [2.30]$$

Cette fonction  $D(\theta)$  représente une répartition gaussienne radiale de l'énergie dans le faisceau laser (fig. 19),  $N$  est une constante de normalisation. Les intégrales, définies dans les équations [2.27]–[2.29] sont fonction de l'indice de réfraction  $n$ .

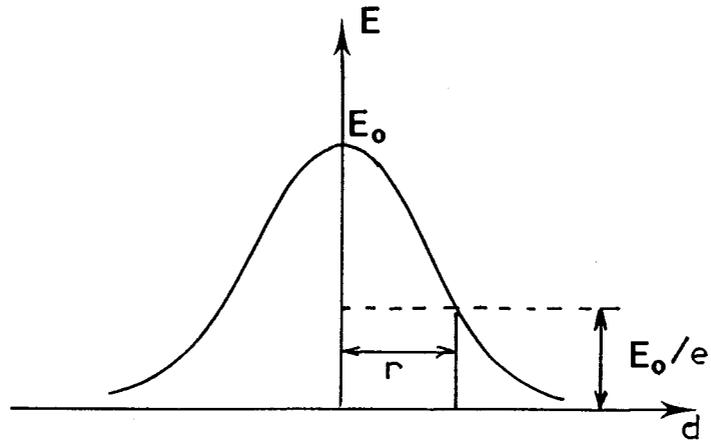


Fig. 19 : Distribution du champ électrique pour un faisceau gaussien.

### II.2.2.3. Intensité de la diffusion Raman

L'intensité de la diffusion Raman dans une direction donnée est proportionnelle à :

$$|\tilde{E}_i \alpha_{XYZ} E_d|^2 \quad [2.31]$$

L'expression de  $E_i$ , champ électrique incident, dans la région focale est donnée par [2.26] ; la direction de polarisation avant focalisation est suivant X. Le tenseur de diffusion  $\alpha_{XYZ}$  est exprimé à partir des axes fixes XYZ.

La direction de propagation et de polarisation d'un rayon diffusé peut être décrite à partir des angles d'Euler (31,32),  $\nu$ ,  $\phi$ ,  $\chi$ , définis sur la figure 20.

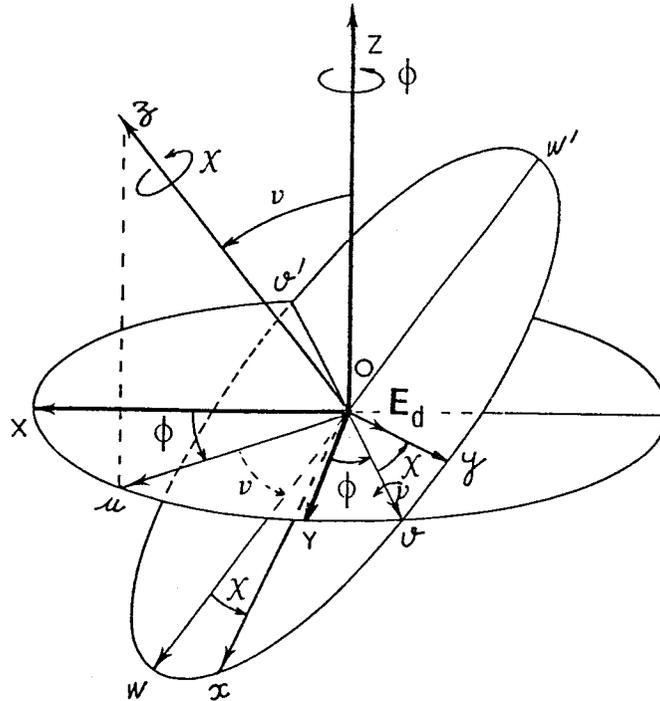


Fig. 20 : Représentation des angles d'Euler.

Les coordonnées du vecteur champ électrique diffusé  $\vec{E}_d$  sont proportionnelles à (58) :

$$E_d \propto \begin{bmatrix} -\cos \nu \cos \phi \sin \chi - \sin \phi \cos \chi \\ -\cos \nu \sin \phi \sin \chi + \cos \phi \cos \chi \\ \sin \nu \sin \chi \end{bmatrix} \quad [2.32]$$

L'intensité de la diffusion Raman, issue d'un volume  $V$  de l'échantillon illuminé dans la région focale et collectée sous un angle solide  $\Omega$ , peut être évaluée à une constante de

proportionnalité près par l'intégrale (58,59) :

$$I = \int_V \int_{\Omega} \left| \tilde{E}_i \alpha_{XYZ} E_d \right|^2 d\Omega dV \quad [2.33]$$

L'axe de révolution Z du cône d'illumination est confondu avec celui du cône de collection ; les angles solides des deux cônes sont donc égaux et sont exprimés par l'angle de demi-ouverture de l'objectif  $\theta_m$ . Le terme dV s'exprime en fonction de u, v et  $\psi$  [2.13] par (58) :

$$dV = \frac{k^3 v}{\sin^4 \theta'_m} du dv d\psi \quad [2.34]$$

La substitution des expressions de  $E_i$  [2.26] et de  $E_d$  [2.32] dans [2.33] conduit à l'expression générale :

$$I = \begin{aligned} & (\alpha_{XX}^2 A + \alpha_{XY}^2 A + \alpha_{XZ}^2 B) (2 C_0 + C_2) \\ & + (\alpha_{YX}^2 A + \alpha_{YY}^2 A + \alpha_{YZ}^2 B) C_2 \\ & + (\alpha_{ZX}^2 A + \alpha_{ZY}^2 A + \alpha_{ZZ}^2 B) 4C_1 \end{aligned} \quad [2.35]$$

où

$$C_j = 2\pi \int_0^\infty \int_0^\infty |I_j(u,v,n)|^2 v \, dv \, du, \quad j=0,1,2. \quad [2.36]$$

Les intégrales pour la lumière diffusée dans l'angle solide défini par le demi-angle d'ouverture  $\theta'_m$  sont aisément calculées :

$$A = \pi^2 \int_0^{\theta'_m} (\cos^2 \theta + 1) \sin \theta \, d\theta = \pi^2 \left( \frac{4}{3} - \cos \theta'_m - \frac{1}{3} \cos^3 \theta'_m \right) \quad [2.37]$$

et

$$B = 2\pi^2 \int_0^{\theta'_m} \sin^3 \theta \, d\theta = 2\pi^2 \left( \frac{2}{3} - \cos \theta'_m + \frac{1}{3} \cos^3 \theta'_m \right) \quad [2.38]$$

$\theta'_m = \text{Arcsin}(\sin \theta / n)$  ; c'est l'angle de demi-ouverture effectif dans l'échantillon.

Les intégrales  $C_j$  ( $j = 0,1,2$ ) ont été calculées à partir de l'expression [2.36] pour tous les objectifs disponibles qui sont répertoriés avec leurs caractéristiques dans le tableau I.

Les valeurs de A et de B sont obtenues à partir des expressions [2.37] et [2.38] pour les mêmes objectifs. Pour obtenir des résultats comparables pour tous les objectifs, il a été nécessaire d'introduire un facteur de normalisation qui tient compte de l'énergie totale dans la région focale (54,58) :

$$\langle W_e(u, v, \psi) \rangle = \frac{1}{16\pi} E_i E_i^* \quad [2.39]$$

soit

$$\frac{1}{16\pi} \left[ |I_0|^2 + 4|I_1|^2 \cos^2 \psi + |I_2|^2 + 2\cos 2\psi \operatorname{Re}(I_0 I_2^*) \right] \quad [2.40]$$

Cette expression est intégrée à partir de  $I_0$ ,  $I_1$  et  $I_2$  [2.27]–[2.29] pour donner :

$$W_e = \frac{N}{8\pi \sin^2 \theta_m} (C_0 + 2C_1 + C_2) \quad [2.41]$$

En imposant  $W_e=1$ , le facteur de normalisation N est calculée pour chaque objectif caractérisé par son  $\theta_m$ .

Tous les paramètres  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ , A et B ont été calculés pour les sept objectifs du tableau I et selon des valeurs d'indice de réfraction n qui varient de 1 à 4.

La solution analytique des intégrales donnant les coefficients  $C_j$  [2.36] n'ayant pas été trouvée, les intégrations sur  $\phi$ ,  $\theta$ ,  $v$  et  $u$  ont été réalisées par la méthode des rectangles. Le programme de calcul utilisé découle d'une première version (58) écrite pour le cas particulier où  $n=1$  ; il a été écrit par C. Depecker en langage FORTRAN, pour le miniordinateur Mini6/43 Bull (GCOS 6 Mode 400) installé au laboratoire (Un listing de ce programme est disponible sur demande).

Le calcul des  $C_j$  pour un  $\theta_m$  et un  $n$  donnés s'effectue en quatre étapes : calcul des fonctions de Bessel  $J_j$  correspondant à l'intégration sur  $\phi$  de  $0,5$  à  $179,5^\circ$  puis intégration sur  $\theta$  de  $0,5^\circ$  à  $(\theta_m - 0,5^\circ)$  et enfin intégration sur  $v$  de  $0$  à  $24$  et sur  $u$  de  $0$  à  $20$ . Les incréments ont été optimisés pour atteindre une précision de calcul acceptable sur les  $C_j$  avec un temps de calcul raisonnable. L'incrément utilisé pour les courbes présentées sur la figure 21 est 1 pour toutes les variables  $\phi$ ,  $\theta$ ,  $v$  et  $u$ .

Les valeurs de  $A$  et de  $B$  correspondant aux mêmes  $\theta_m$  et  $n$  ont été calculées plus facilement par les expressions analytiques [2.37] et [2.38] des intégrales sur  $\theta$  ; ces valeurs sont reportées sur la figure 22.

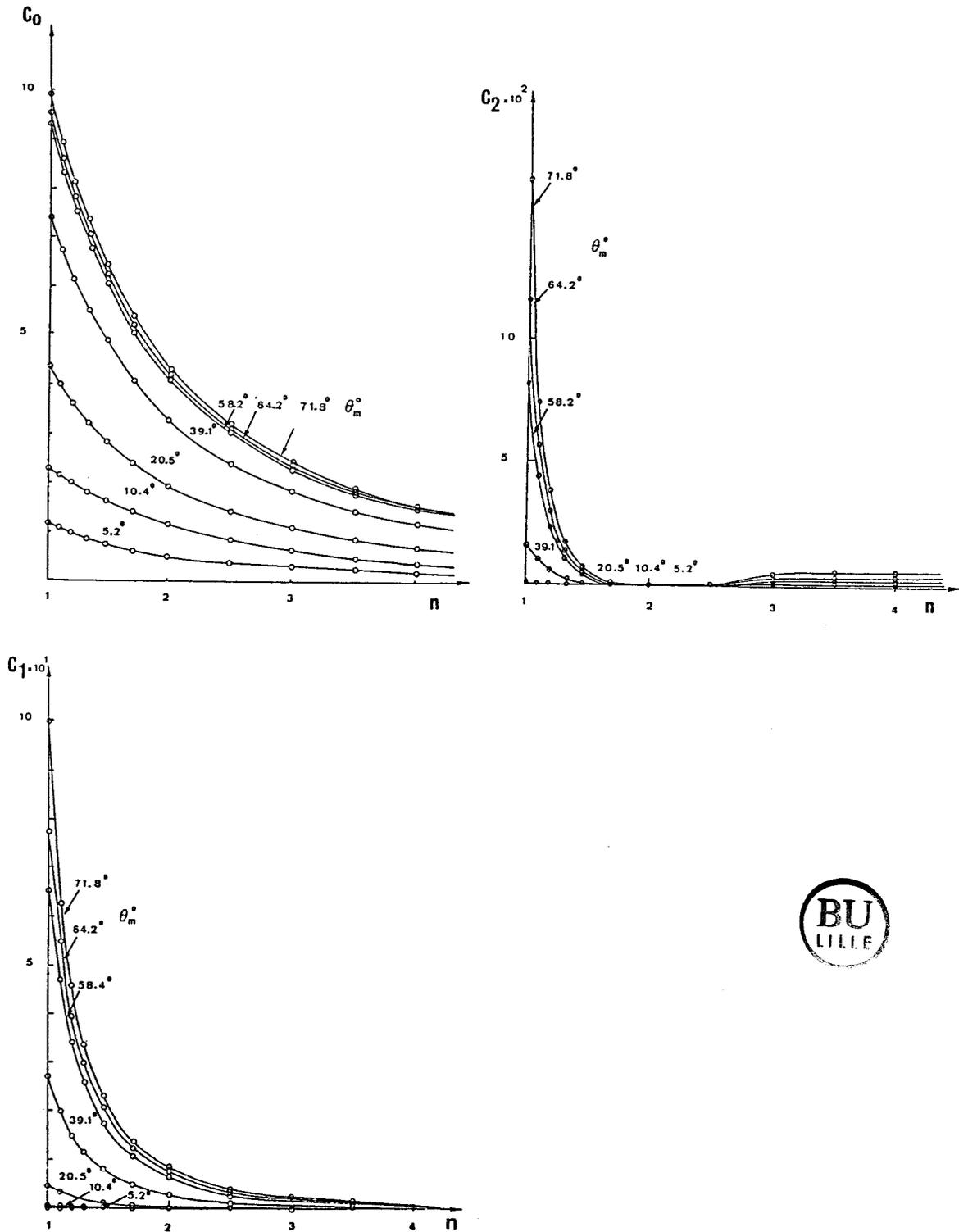


Fig. 21 : Variations des coefficients  $C_0$ ,  $C_1$ , et  $C_2$  de différents objectifs avec l'indice de réfraction  $n$  de l'échantillon.



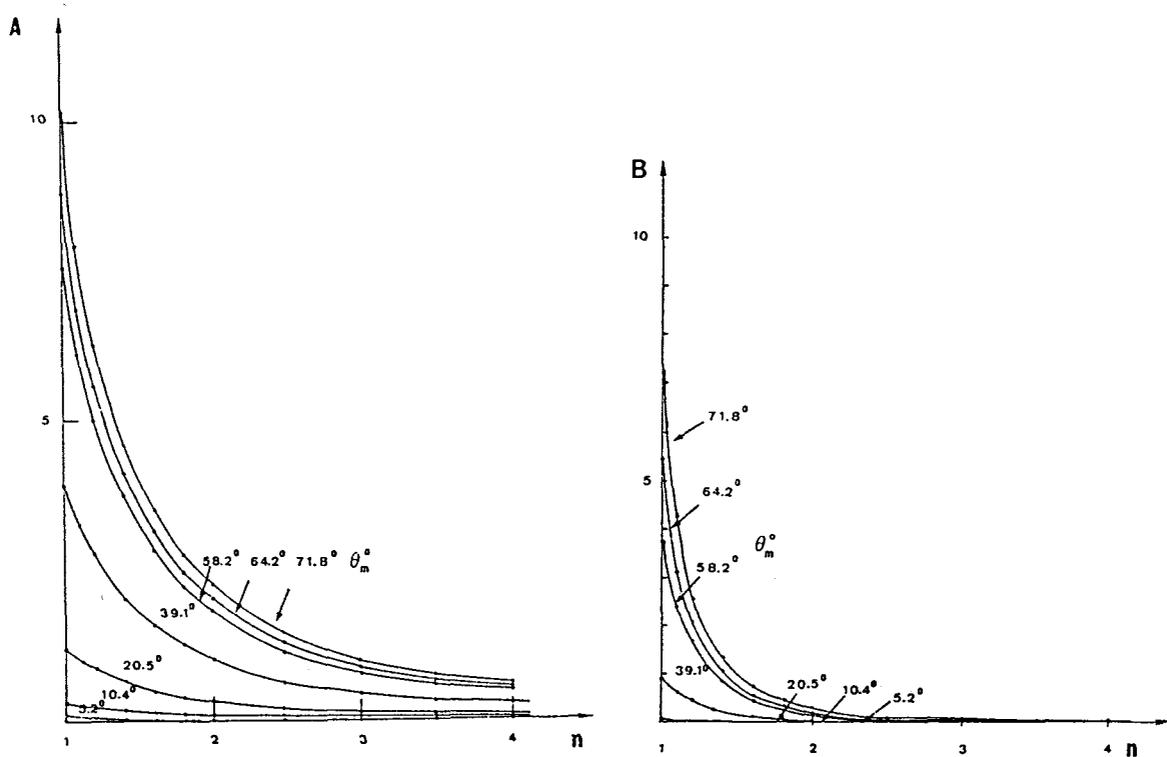


Fig. 22 : Variations des coefficients A et B de différents objectifs avec l'indice de réfraction  $n$  de l'échantillon.



L'examen des courbes présentées sur les figures 21 et 22 montre une très grande dépendance de l'ensemble des paramètres avec l'indice de réfraction (59) démontrant ainsi que ce facteur ne peut être négligé. On note que pour les trois objectifs les plus ouverts ( $\theta_m = 71,8^\circ$  ;  $64,2^\circ$  ;  $58,2^\circ$ ) les valeurs respectives de  $C_0$ ,  $C_1$  et  $C_2$  sont peu différentes ; les courbes  $C_0(n)$ ,  $C_1(n)$ ,  $C_2(n)$ ,  $A(n)$  et  $B(n)$  sont relativement proches les unes des autres. Par contre, les mêmes courbes

restent bien distinctes pour  $\theta_m = 39,1^\circ ; 20,5^\circ ; 10,4^\circ ; 5,2^\circ$  lorsque les valeurs sont suffisamment élevées pour être significatives. On remarque également la très faible valeur de  $C_2$  qui sera souvent négligeable dans les calculs futurs.

CHAPITRE III  
TAUX DE DEPOLARISATION DES MODES DE VIBRATION  
DE MOLECULES ORIENTEES DE FACON ALEATOIRE  
EFFET DE L'OUVERTURE DES OBJECTIFS UTILISES

Toutes les précautions expérimentales pour l'obtention de mesures significatives de la polarisation de la diffusion Raman étant prises, la correction de l'effet de la lame séparatrice sur l'intensité d'illumination étant effectuée, la mesure expérimentale de la dépolarisation introduite par l'objectif peut être envisagée. Nous nous proposons de réaliser la mesure des taux de dépolarisation de la diffusion Raman de molécules les plus variées, en nous limitant dans ce chapitre au cas des molécules orientées de façon aléatoire : les liquides qui constituent des échantillons homogènes et optiquement isotropes. Les coefficients calculés au chapitre précédent serviront de base au modèle théorique de l'effet de l'objectif qui sera comparé aux mesures expérimentales.

En spectrométrie Raman polarisée de liquides, les observables sont des fréquences auxquelles correspondent des taux de dépolarisation  $\rho$  défini par

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{//}} \quad [3.11]$$

Une bande est observée à chaque fois qu'il y a variation du tenseur de polarisabilité  $\alpha$  de la molécule. Cette variation peut survenir quand cette molécule entre en vibration. Il est bien connu qu'une molécule non linéaire constituée de  $n$  atomes possède  $3n-6$  possibilités de vibration définies par  $3n-6$  coordonnées normales  $Q_k$  auxquelles correspondent  $3n-6$

fréquences. Ces fréquences ne sont pas forcément distinctes et peuvent être observées soit en diffusion Raman, soit en absorption infrarouge ou bien ne pas être visibles par aucune de ces deux techniques. En diffusion Raman une transition vibrationnelle correspondant au saut quantique  $v \rightarrow v'$  est visible (27) si

$$\langle v' | \alpha_{\sigma\rho} | v \rangle = \int \psi_{v'} \alpha_{\sigma\rho} \psi_v d\tau \neq 0 \quad [3.2]$$

$\alpha_{\sigma\rho}$  est un élément du tenseur de polarisabilité  $\alpha_{xyz}$  de la molécule. chaque élément du tenseur est fonction des  $3n-6$  coordonnées normales de la molécule  $Q_1, \dots, Q_k, \dots, Q_{3n-6}$  et s'écrit

$$\alpha_{\sigma\rho} = \alpha_{\sigma\rho}^0 + \sum_k \left[ \frac{\partial \alpha_{\sigma\rho}}{\partial Q_k} \right] Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \left[ \frac{\partial^2 \alpha_{\sigma\rho}}{\partial Q_k \partial Q_{k'}} \right] Q_k Q_{k'} + \dots \quad [3.3]$$

Dans le cas de l'hypothèse harmonique que nous considérerons ici, le terme linéaire en  $Q_k$  est le seul à prendre en compte. Dès lors, il est facile de montrer (27) que  $\langle v' | \alpha_{\sigma\rho} | v \rangle$  est  $\neq 0$  si  $\partial \alpha_{\sigma\rho} / \partial Q_k$  est  $\neq 0$  et si  $v' = v \pm 1$ . Or  $\partial \alpha_{\sigma\rho} / \partial Q_k$  n'est pas un observable pour les molécules orientées de façon aléatoire. Les composantes du tenseur de polarisabilité  $\alpha_{\sigma\rho}$  dans le système mobile xyz sont reliées aux composantes du tenseur de diffusion  $\alpha_{XYZ}$  par la relation :

$$\alpha_{xyz} = \Phi \alpha_{XYZ} \tilde{\Phi} \quad [3.4]$$

où  $\Phi$  est la matrice des cosinus directeurs définis selon (31). Pour des molécules orientées de façon aléatoire, en considérant la moyenne de toutes les orientations moléculaires, il est possible de s'affranchir du calcul de  $\Phi$ . Il est alors classique de définir les trois invariants  $\Sigma^0$ ,  $\Sigma^1$  et  $\Sigma^2$  (30) qui sont reliés aux éléments  $\alpha_{\sigma\rho}$  du tenseur de polarisabilité  $\alpha_{xyz}$  par les relations

$$\Sigma^0 = \frac{1}{3} |\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}|^2, \quad [3.5]$$

$$\Sigma^1 = \frac{1}{2} \{ |\alpha_{xy} - \alpha_{yx}|^2 + |\alpha_{yz} - \alpha_{zy}|^2 + |\alpha_{zx} - \alpha_{xz}|^2 \} \quad [3.6]$$

$$\begin{aligned} \Sigma^2 = \frac{1}{2} \{ & |\alpha_{xy} + \alpha_{yx}|^2 + |\alpha_{yz} + \alpha_{zy}|^2 + |\alpha_{zx} + \alpha_{xz}|^2 \} \\ & + \frac{1}{3} \{ |\alpha_{xx} - \alpha_{yy}|^2 + |\alpha_{yy} - \alpha_{zz}|^2 + |\alpha_{zz} - \alpha_{xx}|^2 \}. \end{aligned} \quad [3.7]$$

$\Sigma^0$  est la partie isotrope du tenseur,  $\Sigma^2$  est l'anisotropie symétrique et  $\Sigma^1$  représente la partie antisymétrique du tenseur.

Inversement,

$$\alpha_{XYZ} = \tilde{\Phi} \alpha_{xyz} \Phi \quad [3.8]$$

et les éléments du tenseur de diffusion  $\alpha_{XYZ}$  sont reliés aux invariants  $\Sigma^0$ ,  $\Sigma^1$  et  $\Sigma^2$  par les relations :

$$|\alpha_{\sigma\rho}|^2 = \frac{1}{3} \Sigma^0 + \frac{2}{15} \Sigma^2 \quad \text{si } \sigma = \rho \quad [3.9]$$

$$|\alpha_{\sigma\rho}|^2 = \frac{1}{6} \Sigma^1 + \frac{1}{10} \Sigma^2 \quad \text{si } \sigma \neq \rho \quad [3.10]$$

L'intensité de la diffusion Raman obtenue en lumière focalisée a été donnée dans le chapitre précédent par l'expression [2.35] pour des échantillons homogènes et isotropes optiquement.

En plaçant un analyseur sur le trajet de la lumière diffusée dans la direction X avec les conventions déjà adoptées (faisceau se propageant suivant Z, polarisation incidente suivant X), l'intensité s'exprime alors par :

$$\begin{aligned}
I_{//} = & [\alpha_{XX}^2 A + \alpha_{XZ}^2 B] [2 C_0 + C_2] \\
& + [\alpha_{YX}^2 A + \alpha_{YZ}^2 B] C_2 \\
& + [\alpha_{ZX}^2 A + \alpha_{ZZ}^2 B] 4 C_1
\end{aligned} \tag{3.11}$$

Si la polarisation incidente est dans la direction Y pour une direction d'analyse fixe X (conforme aux précautions expérimentales évoquées au chapitre II), l'expression correspondante est :

$$\begin{aligned}
I_{\perp} = & [\alpha_{XX}^2 A + \alpha_{XZ}^2 B] C_2 \\
& + [\alpha_{YX}^2 A + \alpha_{YZ}^2 B] [2 C_0 + C_2] \\
& + [\alpha_{ZX}^2 A + \alpha_{ZZ}^2 B] 4 C_1
\end{aligned} \tag{3.12}$$

La substitution de  $|\alpha_{\sigma\rho}|^2$  par leurs valeurs exprimées en fonction de  $\Sigma^0$ ,  $\Sigma^1$  et  $\Sigma^2$ , conduit aux expressions générales suivantes :

$$\begin{aligned}
I_{//} = & \left[ \frac{1}{3} A \Sigma^0 + \frac{1}{6} B \Sigma^1 + \left( \frac{2}{15} A + \frac{1}{10} B \right) \Sigma^2 \right] 2 C_0 + \left[ \frac{1}{3} B \Sigma^0 + \frac{1}{6} A \Sigma^1 \right. \\
& \left. + \left( \frac{1}{10} A + \frac{2}{15} B \right) \Sigma^2 \right] 4 C_1 + \left[ \frac{1}{3} A \Sigma^0 + \left( \frac{1}{6} A + \frac{1}{3} B \right) \Sigma^1 + \left( \frac{7}{30} A + \frac{1}{5} B \right) \Sigma^2 \right] C_2
\end{aligned} \tag{3.13}$$

$$\begin{aligned}
 I_{\perp} = & \left( \frac{1}{6}\Sigma^1 + \frac{1}{10}\Sigma^2 \right) (A + B) 2C_0 + \left[ \frac{1}{3}B\Sigma^0 + \frac{1}{6}A\Sigma^1 + \left( \frac{1}{10}A + \frac{2}{15}B \right) \Sigma^2 \right] 4C_1 \\
 & + \left[ \frac{1}{3}A\Sigma^0 + \left( \frac{1}{6}A + \frac{1}{3}B \right) \Sigma^1 + \left( \frac{7}{30}A + \frac{1}{5}B \right) \Sigma^2 \right] C_2
 \end{aligned}
 \tag{3.14}$$

Ces expressions sont utilisées pour calculer le taux de dépolarisation théorique

$$\rho_{\text{cal}} = \frac{I_{\perp}}{I_{//}}
 \tag{3.15}$$

Les expressions théoriques peuvent être appliquées à tout mode de vibration actif en diffusion Raman avec ou sans effet de résonance pour des molécules orientées de façon aléatoire.

Nous avons recherché des exemples de molécules dont les taux de dépolarisation de bandes Raman sont bien connus en spectrométrie Raman classique : le tétrachlorure de carbone,  $\text{CCl}_4$ , pour la diffusion Raman hors résonance, le  $\beta$ -carotène, l'astaxanthine, le ferrocyclochrome c et un composé de coordination du nickel (II) pour la diffusion Raman de résonance. Les taux de dépolarisation des bandes Raman varient de 0 à  $\infty$  pour l'échantillonnage de molécules étudiées.

Les taux de dépolarisation des bandes Raman les plus caractéristiques sont mesurés par microspectrométrie en utilisant des objectifs d'ouverture différente et leurs valeurs

sont comparées aux valeurs calculées à partir des expressions théoriques [3.13] et [3.14] qui tiennent compte de l'ouverture de l'objectif utilisé et de l'indice de réfraction de l'échantillon.

### III.1. DIFFUSION RAMAN DE $\text{CCl}_4$

Le tétrachlorure de carbone est largement utilisé comme test de mesures de polarisation en spectroscopie Raman. La radiation excitatrice utilisée, 514,5nm, est très éloignée de la zone de longueur d'onde des bandes d'absorption électronique de  $\text{CCl}_4$  ; ainsi l'effet de résonance ou de pré-résonance est donc exclu. Le tenseur de polarisabilité  $\alpha_{xyz}$  est donc symétrique, les invariants non nuls sont  $\Sigma^0$  et  $\Sigma^2$  (30).

Les vibrations fondamentales ( $3n-6$  modes normaux) d'une molécule appartenant à un groupe de symétrie quelconque se répartissent en espèces de symétrie qui correspondent aux représentations irréductibles de ce groupe ; les coordonnées normales  $Q_k$  qui se rapportent à une même fréquence propre forment une base pour une représentation irréductible du groupe ponctuel de symétrie de la molécule au repos. La multiplicité de la fréquence est alors égale à la dimension de la représentation. Il est facile de démontrer que les coordonnées cartésiennes  $xyz$  forment aussi une base pour une représentation du groupe de symétrie.

Les composantes  $\alpha_{\sigma\rho}$  du tenseur de polarisabilité ou certaines de leurs combinaisons linéaires sont les bases de différentes représentations irréductibles du groupe ponctuel de symétrie de la molécule. Les composantes sont transformées par les opérations de symétrie du groupe comme le produit des coordonnées  $\sigma\rho$ . En définitive, seules seront actives en Raman les vibrations formant les bases des mêmes représentations irréductibles que les composantes du tenseur de polarisabilité (dernière colonne des tables de caractères). Les vibrations formant la base de la représentation irréductible totalement symétrique du groupe sont attendues polarisées.

La molécule  $\text{CCl}_4$  de groupe de symétrie  $T_d$  possède 4 modes de vibration actifs en Raman :  $A_1 + E + 2F_2$ . Les 2 modes étudiés sont le mode  $A_1$  observé à  $459\text{cm}^{-1}$  et le mode  $F_2$  à  $314\text{cm}^{-1}$ . Ces 2 modes correspondent respectivement au mouvement d'élongation totalement symétrique  $\nu_1$  et au mouvement de déformation  $\nu_4$ .

Pour le mode  $\nu_1(A_1)$ ,  $\Sigma^0, \Sigma^2$  ( $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$ ) et puisque  $\Sigma^1 = 0$ , l'équation générale permettant de calculer le taux de dépolarisation est :

$$\rho_{\text{cal}}(A_1) = \frac{4BC_1 + AC_2}{2AC_0 + 4BC_1 + AC_2} \quad [3.16]$$

Pour les autres modes, comme exemple  $\nu_4(F_2)$ ,  $\Sigma^0 = 0$  ( $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = 0$ ), on obtient :

$$\rho_{\text{cal}}^{(F_2)} = \frac{6(A+B)C_0 + 4(3A+4B)C_1 + (7A+6B)C_2}{2(4A+3B)C_0 + 4(3A+4B)C_1 + (7A+6B)C_2} \quad [3.17]$$

Les taux de dépolarisation [3.16] et [3.17] des modes  $\nu_1$  et  $\nu_4$  ont été calculés à partir des coefficients  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $A$  et  $B$  établis pour chaque objectif utilisé pour l'indice de réfraction  $n=1,46$  de  $\text{CCl}_4$ . À titre de comparaison, ont été portés les résultats calculés pour  $n=1$ . Tous ces résultats sont rassemblés dans le tableau I où figurent également les valeurs expérimentales  $\rho_{\text{exp}}$ .

Les taux de dépolarisation expérimentaux sont obtenus suivant le procédé décrit dans le chapitre II, à partir des intensités Raman intégrées, après correction de l'intensité réfléchie par la lame séparatrice.

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{I_{Z(YX)\bar{Z}}}{I_{Z(XX)\bar{Z}}} \cdot \frac{1}{R}$$

La direction d'analyse est gardée fixe selon  $X$ , favorable à une bonne sensibilité du spectromètre ; l'emploi d'un dépolariseur n'est pas nécessaire dans ce cas.

L'objectif utilisé a été légèrement immergé dans  $\text{CCl}_4$  pour éviter les turbulences engendrées à l'interface

TABLEAU I : Taux de dépolarisation des modes  $\nu_1(A_1)$  et  $\nu_4(F_2)$  de  $CCl_4$  (59)

$\theta_m^a$	$\nu_1(A_1) \quad 459 \text{ cm}^{-1}$			$\nu_4(F_2) \quad 314 \text{ cm}^{-1}$		
	$\rho_{cal}^b$	$\rho_{cal}^c$	$\rho_{exp}$	$\rho_{cal}^d$	$\rho_{cal}^e$	$\rho_{exp}$
71.8°	0.03	0.003	0.012±0.005	0.801	0.770	0.77±0.03
71.8°			0.01 ±0.005 <sup>f</sup>			0.76±0.03 <sup>f</sup>
64.8°	0.02	0.0025	0.01 ±0.005	0.795	0.767	0.77±0.03
58.2°	0.015	0.002	0.008±0.005	0.788	0.765	0.76±0.03
39.1°	0.004	0.001	0.008±0.005	0.770	0.758	0.76±0.03
20.5°	0.000	0.000	0.007±0.005	0.756	0.753	0.75±0.03
10.4°	0.000	0.000	0.008±0.005	0.751	0.750	0.75±0.03
5.2°	0.000	0.000	0.005±0.005	0.750	0.750	0.75±0.03
0°	0.000	0.000	0.003 <sup>g</sup>	0.750	0.750	0.750 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> Demi-angle d'ouverture

<sup>b</sup> Calculé à partir de l'équation [3.16] pour  $n = 1$

<sup>c</sup> Calculé à partir de l'équation [3.16] pour  $n = 1,46$

<sup>d</sup> Calculé à partir de l'équation [3.17] pour  $n = 1$

<sup>e</sup> Calculé à partir de l'équation [3.17] pour  $n = 1,46$

<sup>f</sup> Avec filtre spatial (iris)

<sup>g</sup> A partir de la référence (60)



liquide-air. Le tableau I permet de comparer les valeurs expérimentales et calculées pour tous les objectifs disponibles dont les angles de demi-ouverture  $\theta_m$  varient de 5,2 à 71,8°. Les valeurs portées dans ce tableau sont en fait la moyenne de quatre déterminations expérimentales de  $\rho_{exp}$  et l'erreur portée

$\Delta\rho_{\text{exp}}$  est la moyenne des écarts constatés par rapport à la valeur moyenne. Toutes les valeurs expérimentales sont en général effectuées avec un diaphragme de champ très ouvert. L'influence de la fermeture de ce diaphragme peut être constatée dans une détermination portant la référence f dans le tableau I précédent.

### III.2. DIFFUSION RAMAN DE RESONANCE

Quand la longueur d'onde de la radiation excitatrice s'approche ou coïncide avec une bande d'absorption électronique de la molécule étudiée, un important accroissement de l'intensité de la diffusion Raman peut survenir pour certains des modes de vibration. Ce phénomène est parfois accompagné d'émission de fluorescence, dont il est difficile de s'affranchir, et de la destruction de l'échantillon par photolyse ou thermolyse sous l'impact du laser. Pour ces raisons, quand la lumière excitatrice est focalisée par un objectif de microscope, il est parfois difficile d'obtenir le spectre Raman de molécules absorbantes.

Avec des échantillons liquides, la technique habituelle qui utilise une cuve à circulation rapide permet de s'affranchir des principaux problèmes. Néanmoins, cette technique retire tout l'intérêt de la résolution spatiale des microsondes. Aussi l'utilisation d'instruments à détection

multicanale est-elle mieux appropriée pour l'obtention de spectres Raman d'échantillons fixes. Les échantillons choisis dans cette étude sont disponibles dans des quantités qui autorisent l'emploi des cuves à circulation et les deux types de technique ont été utilisées. Aux erreurs expérimentales près, les résultats sont identiques, que ce soit avec des échantillons fixes et une détection multicanale ou des échantillons mobiles avec une détection monocanale.

En général, les taux de dépolarisation de la diffusion Raman de résonance sont différents du cas de la diffusion Raman non résonnante ; en spectroscopie Raman de résonance, il n'y a pas de limite théorique à la valeur des taux de dépolarisation des modes Raman qui peut tendre, dans certains cas, vers l'infini. En effet, le tenseur de polarisabilité n'est plus nécessairement symétrique,  $\alpha_{\sigma\rho}$  est différent de  $\alpha_{\rho\sigma}$  et l'invariant  $\Sigma^1$  est généralement non nul (30). Certains éléments du tenseur de polarisabilité atteignent des valeurs telles que les autres éléments deviennent tout à fait négligeables quand la radiation excitatrice est au voisinage d'une bande d'absorption électronique. D'une façon générale, l'expression des éléments du tenseur de polarisabilité est de la forme (61,62) :

$$\alpha_{\sigma\rho}^{(n\leftarrow m)} = \sum_m \left[ \frac{\langle m | R_\sigma | e \rangle \langle e | R_\rho | n \rangle}{(\bar{\nu}_e - \bar{\nu}_m - \bar{\nu}_0) - i\Gamma_e} + \frac{\langle m | R_\rho | e \rangle \langle e | R_\sigma | n \rangle}{(\bar{\nu}_e - \bar{\nu}_n + \bar{\nu}_0) - i\Gamma_e} \right] \quad [3.18]$$

$\alpha_{\rho\sigma}^{(n\leftarrow m)}$  est le  $\rho\sigma$  élément du tenseur pour une transition de

l'état initial ( $|m\rangle$ ) à l'état final ( $|n\rangle$ ) par l'intermédiaire de l'état ( $|e\rangle$ ).  $R_\sigma$  et  $R_\rho$  sont les notations du moment de transition associé à la transition électronique  $|e\rangle \leftarrow |g\rangle$  où  $g$  et  $e$  sont respectivement les états électroniques fondamentaux et excités. Le terme  $\Gamma_e$  est le facteur d'amortissement relatif à la durée de vie de l'état  $|e\rangle$ . L'approximation adiabatique introduite pour les trois états, initial, intermédiaire et final, permet d'écrire :

$$|m\rangle = |g\rangle|i\rangle ; |n\rangle = |g\rangle|j\rangle ; |e\rangle = |e\rangle|v\rangle ;$$

$|i\rangle$  et  $|j\rangle$  sont les niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental  $|g\rangle$  ;  $|v\rangle$  est le niveau vibrationnel de l'état électronique excité  $|e\rangle$ . Les représentations  $|j\rangle$  et  $|i\rangle$  sont les notations respectives des niveaux électroniques et vibrationnels (62). L'expression décrivant le terme  $\alpha_{\rho\sigma}$  devient :

$$\alpha_{\rho\sigma} (j \leftarrow i) = \sum_{e \neq g} \sum_v \left\{ \frac{(i|[g|R_\sigma|e|v\rangle)(v|[e|R_\rho|g]|j)}{(\bar{\nu}_{ev,gi} - \bar{\nu}_0) - i\Gamma_{ev}} \right. \\ \left. + \frac{(i|[g|R_\rho|e|v\rangle)(v|[e|R_\sigma|g]|j)}{(\bar{\nu}_{ev,gj} + \bar{\nu}_0) - i\Gamma_{ev}} \right\} \quad [3.19]$$

$\bar{\nu}_{ev,gi}$  et  $\bar{\nu}_{ev,gj}$  sont les nombres d'onde pour les transitions  $|e|v\rangle \leftarrow |g|i\rangle$  et  $|e|v\rangle \leftarrow |g|j\rangle$  (figure 23).

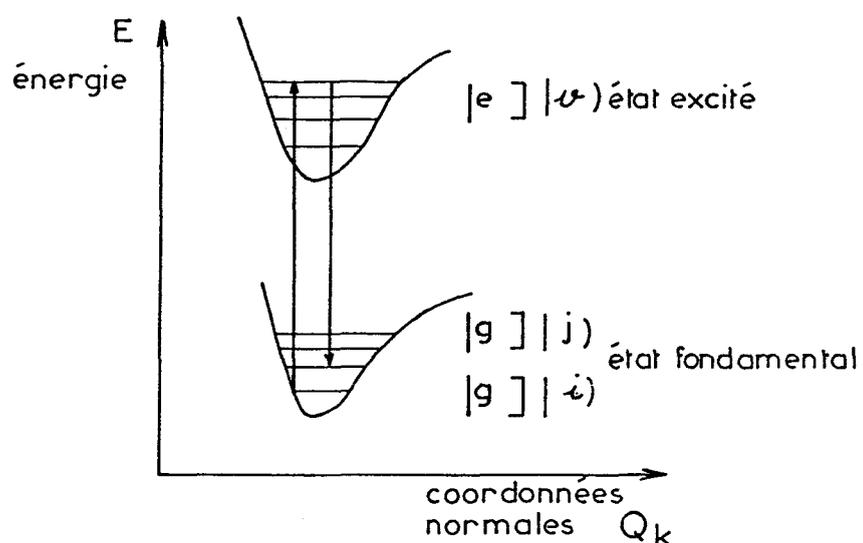


Fig. 23 : Diagramme des niveaux d'énergie électronique  $|j\rangle$  et vibrationnelle  $|i\rangle$ .

Les éléments de tenseur  $\alpha_{\rho\sigma}(j \leftarrow i)$  sont généralement mis sous la forme de quatre contributions (61,63) :

$$\alpha_{\rho\sigma}(j \leftarrow i) = A + B + C + D \quad [3.20]$$

Celles-ci dépendent des types de transitions électroniques et des modes de vibrations ; en général les termes C et D sont négligeables devant les termes A et B.

### III.2.1. $\beta$ -carotène et astaxanthine

La diffusion Raman due aux modes totalement symétriques  $\nu_1(A_g)$  et  $\nu_2(A_g)$  du  $\beta$ -carotène tout trans (64) et de l'astaxanthine (65) est exaltée pour la radiation excitatrice  $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$ .

Dans ce cas, on peut estimer que le terme  $\hat{A}$  participe exclusivement à la polarisabilité (66,67) :

$$A = \sum_{e \neq g} \sum_{\nu} \frac{[g_{\emptyset} | R_{\sigma} | e_{\emptyset}] [e_{\emptyset} | R_{\rho} | g_{\emptyset}]}{(\bar{\nu}_{e\nu, g_i} - \bar{\nu}_{\emptyset}) - i\Gamma_{e\nu}} (i|v)(v|j) \quad [3.21]$$

Dans la théorie d'Albrecht (61) les notations  $|e_{\emptyset}\rangle$  et  $|g_{\emptyset}\rangle$  sont utilisées à la place de  $|e\rangle$  et  $|g\rangle$  pour tenir compte de la perturbation de 1er ordre (extension de Herzberg-Teller) (68).

Seul l'élément  $\alpha_{zz}$  du tenseur de polarisabilité est différent de zéro, pour les deux modes de vibrations considérés;  $z$  est l'axe de la molécule chaîne (figure 24).

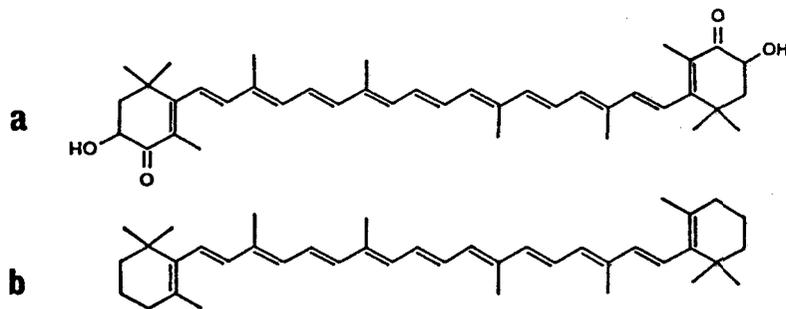


Fig. 24 : Structures moléculaires de l'astaxanthine (a) et du  $\beta$  carotène (b).

$$\Sigma^0 = \frac{1}{3} |\alpha_{zz}|^2, \quad \Sigma^1 = 0 \quad \text{et} \quad \Sigma^2 = \frac{2}{3} |\alpha_{zz}|^2$$

En substituant  $\Sigma^0$ ,  $\Sigma^1$  et  $\Sigma^2$  par leur valeur respective dans les équations [3.13] et [3.14], on obtient le taux de dépolarisation théorique des modes  $\nu_1$  et  $\nu_2$  en fonction des paramètres des objectifs  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ , A et B :

$$P_{\text{cal}} = \frac{(A+B)C_0 + 2(A+3B)C_1 + (2A+B)C_2}{(3A+B)C_0 + 2(A+3B)C_1 + (2A+B)C_2} \quad [3.22]$$

Les coefficients  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ , A et B sont obtenus à partir des courbes des figures 21 et 22, soit dans l'approximation  $n=1$ , soit en tenant compte de l'indice de réfraction du solvant,  $n=1,44$  pour le chloroforme. Les solutions étudiées de  $\beta$ -carotène et d'astaxanthine dans le chloroforme sont de l'ordre de  $10^{-5} \text{ mole}^{-1}$ . Les valeurs théoriques et expérimentales sont comparées dans le tableau II.

TABLEAU II : Taux de dépolarisation des modes Raman de résonance  $\nu_1$  et  $\nu_2$  du  $\beta$ -carotène et de l'astaxanthine en solution dans le chloroforme (59)

$\theta_m^a$	$\rho_{cal}^b$	$\rho_{cal}^c$	$\rho_{exp}$ , $\beta$ -carotene		$\rho_{exp}$ , astaxanthine	
			$\nu_1(A_g)$ 1525 $cm^{-1}$	$\nu_2(A_g)$ 1157 $cm^{-1}$	$\nu_1(A_g)$ 1523 $cm^{-1}$	$\nu_2(A_g)$ 1156 $cm^{-1}$
71.8°	0.411	0.358	0.35 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.36 ± 0.01	0.36 ± 0.01
71.8°			0.34 ± 0.02 <sup>d</sup>	0.34 ± 0.02	0.36 ± 0.01	0.36 ± 0.01
64.2°	0.392	0.356	0.33 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.36 ± 0.01	0.36 ± 0.01
58.2°	0.388	0.353	0.33 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.34 ± 0.01	0.34 ± 0.01
39.1°	0.359	0.344	0.33 ± 0.02	0.34 ± 0.02	0.35 ± 0.01	0.34 ± 0.01
20.5°	0.340	0.336	0.33 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.33 ± 0.02
10.4°	0.336	0.334	0.33 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.33 ± 0.02
5.2°	0.334	0.333	0.33 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.33 ± 0.02
~ 0°	0.333	0.333	0.333 ± 0.006 <sup>e</sup>	0.333 ± 0.006 <sup>e</sup>	0.333 ± 0.004 <sup>e</sup>	0.333 ± 0.004 <sup>e</sup>



<sup>a</sup>Demi-angle d'ouverture

<sup>b</sup>Calculé à partir de l'équation [3.22] pour  $n=1$

<sup>c</sup>Calculé à partir de l'équation [3.22] pour  $n=1,44$

<sup>d</sup>Avec filtre spatial (iris)

<sup>e</sup>A partir de la référence (65)

### III.2.2. Complexe poly-aza du nickel (II)

Le spectre Raman d'un complexe poly-aza du nickel (II) (figure 25) a été obtenu en solution dans le chloroforme par les techniques traditionnelles. Les modes situés à 1600, 1480 et 1350 $\text{cm}^{-1}$  ont des intensités très fortes si la radiation excitatrice est celle à 514,5nm (69).

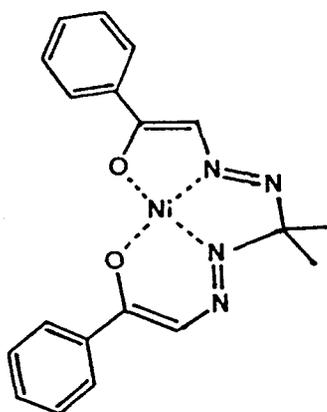


Fig. 25 : Structure moléculaire de NiHMK.

Le tenseur des modes  $A'$  ( $C_s$ ) est symétrique et la relation [3.22] s'applique pour les taux de dépolarisation de ces modes de vibration. Les résultats théoriques et expérimentaux sont rassemblés sur le tableau III, pour des mesures effectuées sur microsondes, en utilisant différents objectifs.

TABLEAU III : Taux de dépolarisation de modes Raman de résonance de NiHMK<sup>a</sup> en solution dans le chloroforme (59)

$\theta_m^b$	$\rho_{cal}^c$	$\rho_{cal}^d$	$\rho_{exp}$		
			1600cm <sup>-1</sup> (A')	1480cm <sup>-1</sup> (A')	1350cm <sup>-1</sup> (A')
71.8°	0.411	0.0358	0.36 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.36 ± 0.01
71.8°			0.34 ± 0.01 <sup>e</sup>	0.35 ± 0.01 <sup>e</sup>	0.35 ± 0.01 <sup>e</sup>
64.2°	0.392	0.356	0.34 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.35 ± 0.01
58.2°	0.388	0.353	0.34 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.34 ± 0.02
39.1°	0.359	0.344	0.34 ± 0.02	0.34 ± 0.02	0.33 ± 0.02
20.5°	0.340	0.336	0.33 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.34 ± 0.02
10.4°	0.336	0.334	0.32 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.32 ± 0.02
5.2°	0.333	0.333	0.33 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.33 ± 0.02
~ 0 °	0.333	0.333	0.333±0.008	0.333±0.008	0.333±0.008

<sup>a</sup>Réf. (70)

<sup>b</sup>Demi-angle d'ouverture

<sup>c</sup>Calculé à partir de l'équation [3.22] pour n=1

<sup>d</sup>Calculé à partir de l'équation [3.22] pour n=1,44

<sup>e</sup>Avec filtre spatial

### III.2.3. Ferrocytochrome c

La polarisation de la diffusion Raman de résonance du ferrocytochrome c (figure 26) a été étudiée en détail par les techniques conventionnelles (71-74). En plus de son intérêt dans le domaine biologique, cette molécule présente pour certains modes de vibration et à certaines longueurs d'onde d'excitation le phénomène de polarisation inverse de la diffusion Raman. Cette caractéristique est encore à l'heure actuelle l'objet de discussions (62,75).

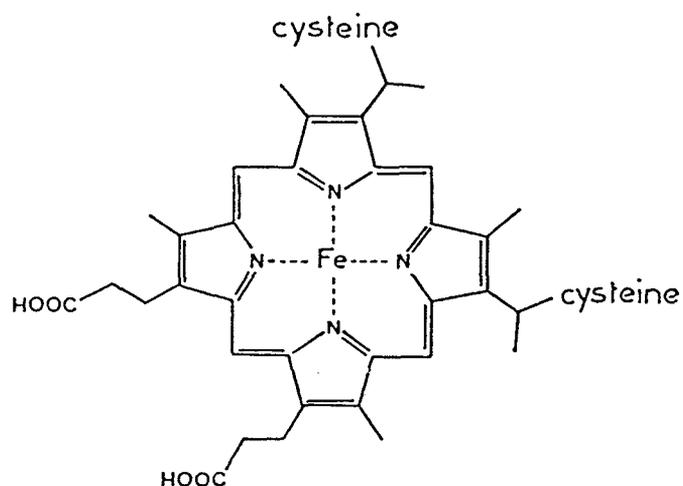
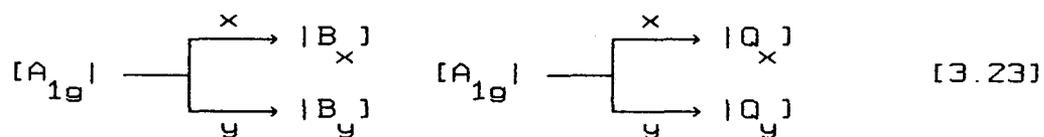


Fig. 26 : Structure moléculaire du ferrocytochrome c.

Par souci de clarté, la symétrie du ferrocytochrome c est assimilée à celle du groupe  $D_{4h}$ .

Il est bien connu que le spectre d'absorption électronique se compose d'une bande très intense dans le proche UV, appelée bande de Soret ou bande B, et d'une bande dans le visible, appelée bande Q. Cette bande est composée de deux maxima  $Q_{0-0}$  et  $Q_{1-0}$ . Les spectres de résonance Raman, obtenus avec des radiations excitatrices, dont les longueurs d'onde sont voisines de celle de la bande Q, montrent une exaltation de l'intensité de certains modes de vibration du noyau porphyrine. L'exaltation provient d'un couplage vibronique de deux états électroniques excités ( $e_0$  et  $s_0$ ) par l'intermédiaire d'une coordonnée normale  $Q_k$ . Les transitions électroniques de l'état fondamental  $[A_{1g}]$  aux états excités  $Q(e_0)$  et  $B(s_0)$  sont représentés par les schémas suivants (62) :



Les axes  $x$  et  $y$  sont dans le plan de la molécule et l'axe  $z$  est colinéaire à l'axe  $C_4$ .

Pour la résonance impliquant la bande  $Q_{0-0}$ , la transition Raman  $1 \leftarrow 0$  d'un mode  $a_{2g}$  :



peut être exprimée par le schéma suivant (62) :

$$\begin{array}{c}
 (a_{10} | [A_{10} | \begin{array}{l} \xrightarrow{x} |Q_x\rangle_{0-0} \langle Q_x|_{0-0} \\ \xrightarrow{y} |Q_y\rangle_{0-0} \langle Q_y|_{0-0} \end{array} \begin{array}{l} -a_{0-0}^y \\ a_{0-0}^x \end{array} \longrightarrow |A_{10}\rangle |a_{20}^1\rangle \quad [3.24]
 \end{array}$$

Ce diagramme conduit au tenseur :

$$[\alpha_{\rho\sigma}] = \begin{bmatrix} 0 & a_{0-0} & 0 \\ -a_{0-0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad [3.25]$$

Pour la résonance correspondant à la bande  $Q_{1-0}$ , la transition Raman s'exprime de la même façon (62) :

$$\begin{array}{c}
 (a_{10} | [A_{10} | \begin{array}{l} \xrightarrow{-a_{1-0}^x} |Q_x\rangle_{1-0} \langle Q_x|_{1-0} \\ \xrightarrow{-a_{1-0}^y} |Q_y\rangle_{1-0} \langle Q_y|_{1-0} \end{array} \begin{array}{l} -y \\ x \end{array} \longrightarrow |A_{10}\rangle |a_{20}^1\rangle \quad [3.26]
 \end{array}$$

Le tenseur correspondant s'écrit :

$$[\alpha_{\rho\sigma}] = \begin{bmatrix} 0 & -a_{1-0} & 0 \\ a_{1-0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad [3.27]$$

Pour ces deux cas de résonance (0-0 et 1-0), la contribution au tenseur de polarisabilité ne provient que du

terme B défini dans l'équation [3.20] (62) :

$$B = \sum_{e \neq g} \sum_{\nu} \sum_{s \neq e} \sum_a \left\{ \frac{[g_\emptyset | R_\sigma | e_\emptyset][e_\emptyset | h_k | s_\emptyset][s_\emptyset | R_\rho | g_\emptyset] (i|\nu)(\nu|Q_k|j)}{(\bar{\nu}_{e\nu,gi} - \bar{\nu}_\emptyset) - i\Gamma_{e\nu}} \frac{(\bar{\nu}_{e\emptyset} - \bar{\nu}_{s\emptyset})}{(\bar{\nu}_{e\emptyset} - \bar{\nu}_{s\emptyset})} \right. \\ \left. + \frac{[g_\emptyset | R_\rho | e_\emptyset][e_\emptyset | h_k | s_\emptyset][s_\emptyset | R_\sigma | g_\emptyset] (i|Q_k|\nu)(\nu|j)}{(\bar{\nu}_{e\nu,gi} - \bar{\nu}_\emptyset) - i\Gamma_{e\nu}} \frac{(\bar{\nu}_{e\emptyset} - \bar{\nu}_{s\emptyset})}{(\bar{\nu}_{e\emptyset} - \bar{\nu}_{s\emptyset})} \right\} \quad [3.28]$$

où  $Q_k$  est la coordonnée normale et  $h_k$  l'opérateur couplage vibronique ; les deux états électroniques  $|e_\emptyset\rangle$  et  $|s_\emptyset\rangle$  correspondent respectivement à la bande électronique Q et à la bande de Soret (B).

Pour la radiation excitatrice utilisée (514,5nm) la résonance est attribuable à la bande  $Q_{1-\emptyset}$  dont le maximum est situé vers 520nm. Les expressions pour les tenseurs correspondant aux modes de vibrations impliquées dans la résonance sont (72) :

$$\alpha(A_{1g})\alpha \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \alpha(B_{1g})\alpha \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \alpha(B_{2g})\alpha \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \alpha(A_{2g})\alpha \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Pour le mode  $A_{2g}$  à  $1585\text{cm}^{-1}$  les invariants deviennent

$\Sigma^0=0$ ,  $\Sigma^1=2$  et  $\Sigma^2=0$ . Le taux de dépolarisation théorique s'écrit alors :

$$P_{\text{cal}}^{(A_{2g})} = \frac{2(A+B)C_0 + 4AC_1 + (A+2B)C_2}{2BC_0 + 4AC_1 + (A+2B)C_2} \quad [3.29]$$

Pour le mode à  $1544\text{cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$  ou  $B_{2g}$ ),  $\Sigma^0=\Sigma^1=0$  et  $\Sigma^2=2$ . L'équation [3.17] peut être utilisée pour obtenir le taux de dépolarisation théorique.

Dans le cas du mode  $A_{1g}$  à  $1489\text{cm}^{-1}$ , les invariants deviennent  $\Sigma^0=4/3$ ,  $\Sigma^1=0$  et  $\Sigma^2=2/3$ . On obtient alors :

$$P_{\text{cal}}^{(A_{1g})} = \frac{2(A+B)C_0 + 4(A+8B)C_1 + (9A+2B)C_2}{2(BA+B)C_0 + 4(A+8B)C_1 + (9A+2B)C_2} \quad [3.30]$$

Les paramètres  $A$ ,  $B$ ,  $C_0$ ,  $C_1$  et  $C_2$  sont lus pour chaque objectif utilisé sur les courbes des figures 21 et 22, d'une part dans l'approximation  $n=1$  et d'autre part pour un indice de réfraction  $n=1,33$  du milieu aqueux.

Les différentes valeurs calculées des taux de dépolarisation sont comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau IV. Les taux de dépolarisation d'un certain nombre de raies Raman d'une solution aqueuse de ferrocytochrome c sont mesurés avec la radiation  $\lambda_0=514,5\text{nm}$  en utilisant différents objectifs et différentes concentrations en cytochrome. Les solutions aqueuses de ferrocytochrome ( $5 \times 10^{-4}$  -  $10^{-3}\text{M}$ ) sont

préparés sous argon à pH=6,5 en présence de dithionate. Comme les solutions sont très sensibles à l'air, les échantillons ont

**TABLEAU IV** : Taux de dépolarisation de modes Raman de résonance du ferrocyclochrome c en solution aqueuse (59)

$\theta_m^a$	$1585\text{cm}^{-1} (A_{2g})$			$1544\text{cm}^{-1} (B_{1g} \text{ or } B_{2g})$			$1489\text{cm}^{-1} (A_{1g})$		
	$\rho_{\text{cal}}^b$	$\rho_{\text{cal}}^c$	$\rho_{\text{exp}}$	$\rho_{\text{cal}}^d$	$\rho_{\text{cal}}^e$	$\rho_{\text{exp}}$	$\rho_{\text{cal}}^f$	$\rho_{\text{cal}}^g$	$\rho_{\text{exp}}$
39.1°	10.1	22.4	25±5	0.770	0.760	0.8 ±0.1	0.14	0.132	0.12±0.05
20.5°	32.5	58.3	>30	0.756	0.754	0.77±0.1	0.129	0.127	0.13±0.05
10.4°	128	227	>40	0.751	0.750	0.76±0.1	0.126	0.125	0.13±0.05
5.2°	477	848	>50	0.750	0.750	0.76±0.1	0.125	0.125	0.13±0.05
~ 0	∞	∞	100±30 <sup>h</sup>	0.75	0.75	0.75±0.1 <sup>h</sup>	0.125	0.125	0.13±0.1 <sup>h</sup>

$\theta_m^a$	$1397\text{cm}^{-1} (A_{2g}, B_{1g})$	$1360\text{cm}^{-1} (A_{1g}, A_{2g}, B_{1g})$	$1310\text{cm}^{-1} (A_{2g}, B_{1g})$
	$\rho_{\text{exp}}$	$\rho_{\text{exp}}$	$\rho_{\text{exp}}$
39.1°	1.8±0.2	0.7±0.1	5.5±0.5
20.5°	1.7±0.2	0.7±0.1	5.3±0.5
10.4°	1.8±0.2	0.6±0.1	5.8±0.5
5.2°	1.8±0.2	0.8±0.1	5.5±0.5
~ 0	1.7±0.2 <sup>h</sup>	0.5±0.1 <sup>h</sup>	3.4±1 <sup>h</sup>

<sup>a</sup>Demi-angle d'ouverture

<sup>b</sup>Calculé à partir de l'équation [3.29] pour n=1

<sup>c</sup>Calculé à partir de l'équation [3.29] pour n=1, 33

<sup>d</sup>Calculé à partir de l'équation [3.17] pour n=1

<sup>e</sup>Calculé à partir de l'équation [3.17] pour n=1, 33

<sup>f</sup>Calculé à partir de l'équation [3.30] pour n=1

<sup>g</sup>Calculé à partir de l'équation [3.30] pour n=1, 33

<sup>h</sup>A partir des références (72) et (73)



été placés dans des tubes capillaires ; cette technique nécessite toutefois une distance frontale, pour les objectifs, d'au moins  $200\mu\text{m}$ , ce qui limite les ouvertures des objectifs considérés.

Les taux de dépolarisation théoriques pour des lumières excitatrice et diffusée parallèles sont respectivement

$$\rho(A_{2g}) = \infty, \rho(A_{1g}) = 1/8 \text{ et } \rho(B_{1g}, B_{2g}) = 3/4$$

(63). Les déviations par rapport à ces valeurs (tableau IV) sont attribuables à une déformation de l'entité porphyrine et perte de la symétrie  $D_{4h}$  (75).

Les taux de dépolarisation d'échantillons comportant des molécules orientées de façon aléatoire ont été mesurés par des microsondes à effet Raman utilisant différents objectifs. Ces valeurs qui vont de 0 à  $\infty$  ont été comparées aux valeurs théoriques qui tiennent compte de la dépolarisation introduite par l'utilisation d'un objectif à grande ouverture.

Les valeurs théoriques et expérimentales concordent, aux erreurs expérimentales près, pour les coefficients A, B,  $C_0$ ,  $C_1$  et  $C_2$  correspondant à l'indice de réfraction de l'échantillon. Malgré toutes les précautions opératoires (chapitre II), les erreurs expérimentales peuvent être relativement importantes et sont la conséquence d'une série d'opérations instrumentales et de traitement de spectres. L'approximation qui consiste à négliger le changement d'indice

entre l'air et l'échantillon introduit une distorsion plus grande entre l'expérience et la théorie.

Toutefois, les différences les plus notables sont observées pour les très grandes ouvertures ; pour des valeurs de demi-angle d'ouverture inférieures à  $40^\circ$  les valeurs de  $\rho$  observées et calculées peuvent être assimilées à la valeur déterminée par les méthodes de spectrométrie Raman traditionnelle, aux erreurs expérimentales près. L'action du filtre spatial qui minimise l'influence des rayons diffusés latéraux par rapport aux rayons paraxiaux, diminue de fait la valeur relative du paramètre B de l'objectif par rapport au paramètre A. Les valeurs expérimentales des taux de dépolarisation obtenues avec un diaphragme sont naturellement inférieures aux valeurs théoriques qui ont été calculées pour des angles solides d'illumination et de collection égaux.

En définitive, à partir des résultats tant théoriques qu'expérimentaux de ce travail, il est possible d'affirmer que des mesures de polarisation quantitatives peuvent être effectuées en utilisant des microsondes ; il est, cependant, impératif de corriger l'effet introduit par la lame semi-transparente de l'appareil utilisé.



C H A P I T R E I V

INTENSITES RELATIVES DES MODES RAMAN POLARISES  
DE VIBRATIONS MOLECULAIRES DANS LES CRISTAUX  
EFFET DE L'OUVERTURE DES OBJECTIFS UTILISES

Les milieux organisés ou partiellement organisés sont généralement anisotropes quant à la propagation de la lumière ; ils le sont toujours quant à la diffusion Raman. Les milieux organisés peuvent être très variés : polymères, phospholipides biologiques, cristaux liquides, milieux homogènes sous contraintes mécaniques et électriques, ... Toutefois, les milieux organisés les plus connus sont les cristaux. Ceux-ci sont classés dans différents systèmes suivant les éléments de symétrie qu'ils possèdent et forment la traditionnelle classification des 7 réseaux de Bravais. Les éléments de symétrie du cristal sont nécessairement des éléments de symétrie de l'ellipsoïde des indices ou de la surface des indices.

Les cristaux appartenant au système cubique, comme le diamant, le silicium ou le germanium, ont un ellipsoïde des indices qui se réduit à une sphère (trois indices principaux de même valeur dans les trois directions). Du point de vue propagation de la lumière, le cristal cubique ne diffère pas d'un corps isotrope.

Les cristaux des systèmes quadratique (zircon), rhomboédrique (spath d'Islande ou calcite), hexagonal (quartz  $\alpha$ ) présentent des ellipsoïdes des indices qui sont de révolution autour de l'axe cristallographique d'ordre le plus élevé. Au point de vue optique, le cristal est dit uniaxe et l'axe optique est colinéaire à l'axe cristallographique principal. Deux indices principaux caractérisent le matériau optique, l'indice ordinaire  $n_o$  et l'indice extraordinaire  $n_e$ .

Les cristaux appartenant aux autres systèmes orthorhombique, monoclinique et triclinique, ne présentent plus d'axe de symétrie d'ordre supérieur à 2. Si le cristal appartient au système orthorhombique, comme la topaze par exemple, il présente trois axes cristallographiques : ces trois axes sont alors nécessairement les trois axes principaux de l'ellipsoïde des indices pour une radiation quelconque. Cet ellipsoïde des indices n'est pas de révolution et au point de vue optique le cristal est dit biaxe. Les axes optiques ne sont pas des axes de symétrie et leurs positions varient avec la longueur d'onde de la radiation lumineuse.

#### IV.1. CRISTAUX DU SYSTEME CUBIQUE : LE DIAMANT

Les cristaux du système cubique, diamant (76), silicium (77) et germanium ont été très étudiés par spectrométrie Raman conventionnelle. Plus récemment, les études sont reprises à l'aide des microsondes Raman, par exemple pour évaluer des effets de pression sur le diamant (78) ou pour vérifier l'orientation cristalline de microcristaux de silicium après recuit par laser (79-81) pour la réalisation de microcircuits pour l'électronique. Ces applications justifient à elles seules une recherche de la signification précise des mesures de polarisation par les microsondes Raman.

Le monocristal taillé de diamant nous a été

aimablement prêté par Madame Marie Louise Delé. L'échantillon se présente sous la forme d'une lamelle d'épaisseur 3mm dont les faces planes supérieure et inférieure ont grossièrement l'aspect d'un losange dont les diagonales mesurent 6 et 8mm (fig. 27).

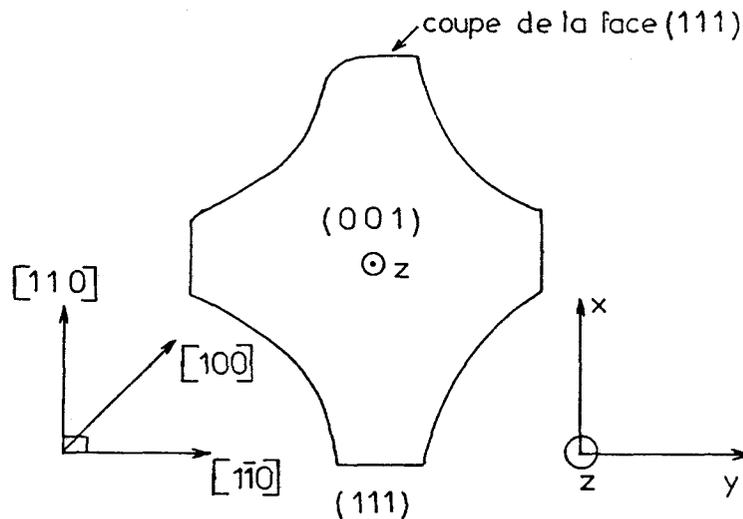


Fig. 27 : Schéma du cristal de diamant dans le plan (001).

L'échantillon a été taillé et poli selon la face (001) qui est la face illuminée par le faisceau laser. Cette face est orientée de façon à être perpendiculaire à la direction Z qui est la génératrice du cône d'illumination et de collection de la lumière diffusée. L'orientation dans le plan (001) par rapport aux axes X et Y s'effectue à l'aide d'une platine tournante.

#### IV.1.1. Les tenseurs de polarisabilité

Le diamant cristallise dans le groupe d'espace  $O_h^7$  avec

2 atomes par maille. Un mode triplement dégénéré est attendu en diffusion Raman. Les formes des tenseurs de polarisabilité dérivée sont les suivantes :

$$\begin{array}{ccc}
 F_{2g}(x) & F_{2g}(y) & F_{2g}(z) \\
 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}
 \end{array} \quad [4.1]$$

pour des axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  situés respectivement sur les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$ . Pour l'échantillon disponible, les axes  $x'$ ,  $y'$  et  $z'$  sont choisis respectivement colinéaires aux directions  $[110]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$  et  $[001]$  pour une raison de simplicité. Les éléments de tenseur [4.1] sont transformés par l'opération suivante :

$$\alpha(x', y', z') = \tilde{R} \alpha(x, y, z) R$$

$R$  est la matrice du changement d'axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  en  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ . Les expressions des tenseurs sont alors les suivantes :

$$\begin{array}{ccc}
 F_{2g}(x') & F_{2g}(y') & F_{2g}(z') \\
 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & d \\ -d & d & 0 \end{bmatrix} & 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & d \\ d & d & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -d & 0 & 0 \\ 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}
 \end{array} \quad [4.2]$$

Dans le cas d'une lumière parallèle ou considérée comme telle, les spectres Raman polarisés permettent d'accéder directement aux valeurs relatives du carré des éléments du tenseur par l'évaluation de l'intensité intégrée du pic à  $1333\text{cm}^{-1}$ . Si l'on fait coïncider les axes  $x'$ ,  $y'$  et  $z'$  du cristal avec les axes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  de l'appareil les intensités mesurées pour les configurations  $Z(\text{XX})\bar{Z}$  et  $Z(\text{YX})\bar{Z}$  sont :  $I_{(\text{XX})} \sim d^2$  et  $I_{(\text{YX})} \approx 0$ .

#### IV.1.2. Intensité Raman en lumière focalisée

Dans le cas d'une lumière focalisée les expressions des intensités correspondant aux tenseurs  $F_{2g}(x')$ ,  $F_{2g}(y')$  et  $F_{2g}(z')$  établies à partir de la relation générale [2.35] sont représentées dans le tableau I suivant :

TABLEAU I : Expressions corrigées de l'effet de l'objectif des intensités Raman du diamant (B2)

	$Z(\text{XX})\bar{Z}$	$Z(\text{YX})\bar{Z}$
$F_{2g}(x')$	$2d^2AC_1 + Bd^2(C_0+C_2)$	$2d^2AC_1 + Bd^2(C_0+C_2)$
$F_{2g}(y')$	$2d^2AC_1 + Bd^2(C_0+C_2)$	$2d^2AC_1 + Bd^2(C_0+C_2)$
$F_{2g}(z)$	$d^2A(2C_0 + C_2)$	$d^2AC_2$

Dans la configuration  $Z(XX)\bar{Z}$ , la relation [2.35] s'applique directement, pour la configuration  $Z(YX)\bar{Z}$ , il est nécessaire de permuter X en Y dans cette relation. L'intensité de la raie  $F_{2g}$  à  $1333\text{cm}^{-1}$  dans la configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  est proportionnelle à :

$$1/2 d^2 [(A+B)4C_0 + 8AC_1 + (2B+A)2C_2] \quad [4.3]$$

qui est la somme des contributions des trois tenseurs  $F_{2g}(x')$ ,  $F_{2g}(y')$ ,  $F_{2g}(z')$  dans la configuration considérée. Elle est fixée arbitrairement à 1000 pour établir une échelle d'intensité relative. Il est à noter que dans le cas d'une lumière parallèle cette expression [4.3] se réduit à  $d^2$ .

L'intensité de la bande à  $1333\text{cm}^{-1}$ , non permise par les règles de sélection, est proportionnelle à :

$$1/2 d^2 [4BC_0 + 8AC_1 + (2B+A)2C_2] \quad [4.4]$$

Cette expression tend vers zéro quand l'angle de demi-ouverture de l'objectif tend vers zéro.

Les coefficients  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ , A et B sont obtenus à partir des courbes des figures 21 et 22 pour l'indice de réfraction  $n=2,45$  pour les objectifs utilisés.

#### IV.1.3. Point de focalisation situé à la surface

Les résultats qui suivent sont relatifs à un volume

d'échantillon analysé proche de la surface avec une résolution en profondeur de l'ordre de  $3\mu\text{m}$ . Dans le tableau II sont comparées les valeurs expérimentales corrigées évidemment de l'effet de la lame séparatrice et les valeurs calculées à partir des équations [4.3] et [4.4] précédentes. On peut considérer à la vue de ces résultats qu'il y a bon accord entre le modèle théorique et l'expérience, compte-tenu des erreurs expérimentales.

**TABLEAU II** : Intensité relative calculée et expérimentale de la raie Raman du diamant obtenue avec différents objectifs : le faisceau laser est focalisé à la surface de l'échantillon (B2)

$\theta_m^a$	$Z(\text{XX})\bar{Z}$		$Z(\text{YX})\bar{Z}$	
	$F_{2g}^b$		$F_{2g}$	
	exp	et cal	exp	cal
$71,8^\circ$	1000		$59\pm 5$	38
$71,8^\circ{}^c$	1000		$54\pm 5$	
$64,2^\circ$	1000		$41\pm 5$	33
$58,2^\circ$	1000		$19\pm 5$	31
$39,1^\circ$	1000		$11\pm 5$	25
$20,5^\circ$	1000		$15\pm 5$	12
$10,4^\circ$	1000		$16\pm 5$	11
$5,4^\circ$	1000		$22\pm 5$	11

<sup>a</sup> $\theta_m$  : demi-angle d'ouverture des objectifs dans l'air.

<sup>b</sup>L'intensité de la raie à  $1333\text{cm}^{-1}$ ,  $Z(\text{XX})\bar{Z}$  est normalisée à 1000.

<sup>c</sup>Diaphragme de champ minimum

Ces erreurs expérimentales impliquent une orientation non parfaite de l'échantillon, un manque d'homogénéité de celui-ci et d'autres causes plus insidieuses. La fuite de polarisation ne tend pas vers une valeur négligeable pour les faibles ouvertures ; le manque d'homogénéité du cristal semble la cause principale d'erreurs. En effet, le volume de matière irradié est plus grand dans le cas d'un objectif de demi-angle d'ouverture  $\theta_m = 5,4^\circ$  que dans le cas d'un objectif dont le  $\theta_m$  est de  $71,8^\circ$ . D'autre part, à la lecture du tableau II, on constate que l'effet du diaphragme de champ affecte peu la fuite de polarisation. Cependant, il traduit néanmoins la réduction de l'angle de collection de la lumière diffusée et donc une diminution du facteur B.

#### IV.1.4. Le point de focalisation est situé sous la surface

Dans le cas d'un échantillon transparent comme le diamant, il est possible d'analyser un volume de matière sous la surface en utilisant un objectif de distance frontale convenable comme l'UTK X50 ( $\theta_m = 39,1^\circ$ ).

Les spectres polarisés ont été obtenus pour des points de focalisation situés à des distances  $d$  de la surface où :

$$d = x \operatorname{tg} \theta_m / \operatorname{tg} \theta'_m \quad [4.5]$$

$x$  est le déplacement de l'objectif selon l'axe Z (fig. 28),

$\theta_m = 39,1^\circ$  et :

$$\theta'_m = \text{Arsin} (1/n \sin \theta_m) \quad [4.6]$$

$$d = 3,1 \times \pm 0,003 \text{ mm}$$

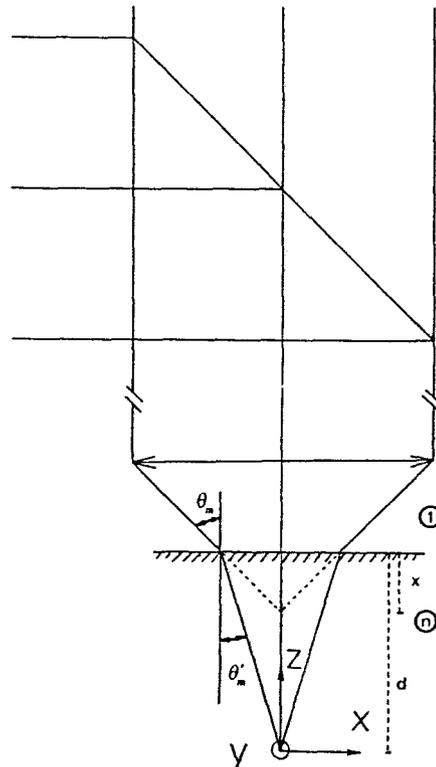


Fig. 28 : Schéma de principe lorsque le point de focalisation est situé sous la surface d'un matériau d'indice  $n$ .

Aucune différence n'est constatée de la surface  $d=0\text{mm}$  à une profondeur  $d=2\text{mm}$  sur les spectres de la figure 29, ce qui est en bon accord avec l'isotropie optique du diamant.

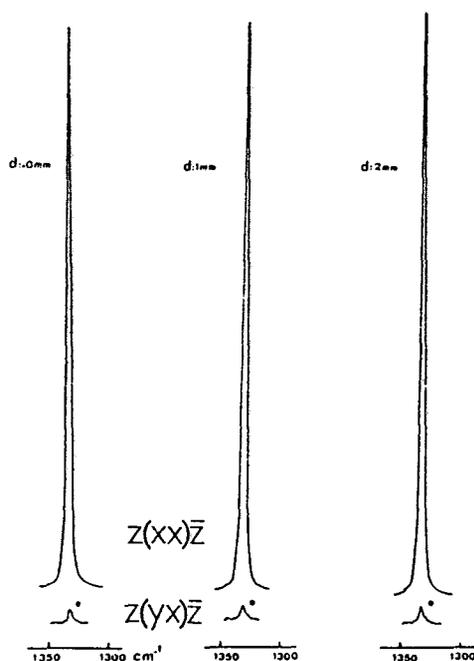


Fig. 29 : Spectres Raman polarisés du diamant. Le faisceau laser est focalisé à une distance  $d$  de la surface de l'échantillon. \* marque la fuite de polarisation constatée.

Sur cette figure, l'intensité mesurée selon  $Z(XX)\bar{Z}$  est gardée constante par une légère diminution de la puissance d'illumination afin de mieux comparer l'évolution de la fuite de polarisation. En effet, quand le point de focalisation est à l'intérieur de l'échantillon, la quantité de matière analysée est plus importante que lorsqu'il est situé à la surface.

#### IV.1.5. Rotation autour de l'axe Z

Le diamant est fixé à l'extrémité d'une tête goniométrique, elle-même fixée sur une platine porte-échantillon pouvant tourner dans deux plans perpendiculaires. Le système possède trois degrés de liberté en plus du réglage de la tête goniométrique :

- réglage en translation suivant X,

- réglage en rotation,  $\varphi$ , autour de Z dans le plan XY (fig. 30),
- réglage en rotation,  $\theta$ , autour de X dans le plan YZ (fig. 30).

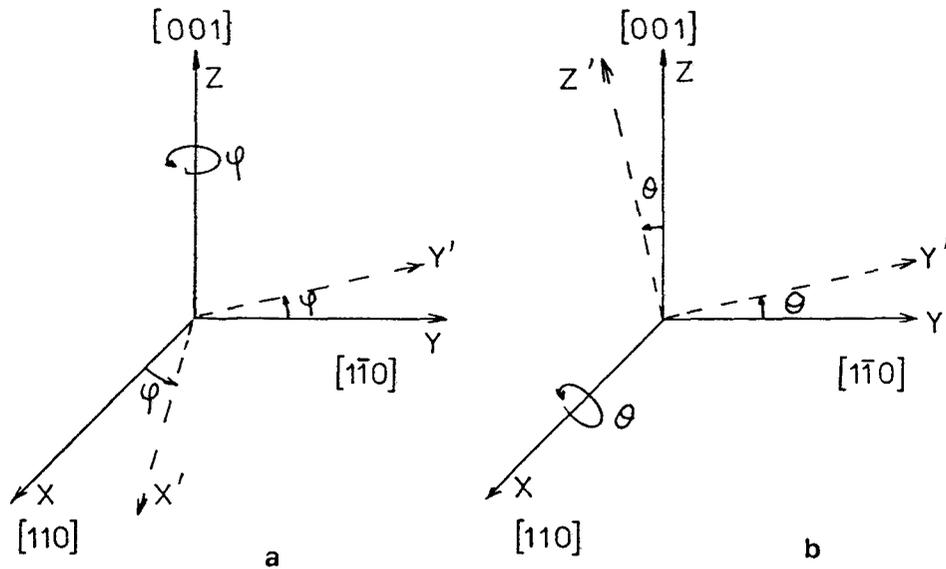


Fig. 30 : Orientation du diamant dans une rotation  $\varphi$  (a) ou  $\theta$  (b).

Dans sa position initiale, l'échantillon a ses directions  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$  et  $[001]$  respectivement colinéaires à X, Y et Z,  $\varphi=0$  et  $\theta=0$ .

Les manipulations sont réalisées avec l'objectif UTK X50 pour bénéficier de sa grande distance frontale ( $\sim 6\text{mm}$ ). La focalisation est ajustée sur la surface ( $\theta=0$ ) et l'angle  $\varphi$  prend les valeurs reportées sur le tableau III ; les expressions des tenseurs  $F_{2g}(x)$ ,  $F_{2g}(y)$  et  $F_{2g}(z)$  sont alors les suivantes :

$$F_{Z_0}(x) = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -d(\cos\varphi + \sin\varphi) \\ 0 & 0 & d(\cos\varphi - \sin\varphi) \\ -d(\cos\varphi + \sin\varphi) & d(\cos\varphi - \sin\varphi) & 0 \end{bmatrix} \quad [4.7]$$

$$F_{Z_0}(y) = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & d(\cos\varphi - \sin\varphi) \\ 0 & 0 & d(\cos\varphi + \sin\varphi) \\ d(\cos\varphi - \sin\varphi) & d(\cos\varphi + \sin\varphi) & 0 \end{bmatrix} \quad [4.8]$$

et

$$F_{Z_0}(z) = \begin{bmatrix} d(\sin^2\varphi - \cos^2\varphi) & -2d\cos\varphi\sin\varphi & 0 \\ -2d\cos\varphi\sin\varphi & d(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad [4.9]$$

L'application des expressions générales, dérivées de la relation [2.35], de la dépolarisation introduite par l'objectif donne respectivement pour les configurations  $Z(\overline{XX})\overline{Z}$  et  $Z(\overline{YX})\overline{Z}$  les intensités diffusées suivantes :

$$I_{Z(\overline{XX})\overline{Z}} = d^2 [(\cos\varphi + \sin\varphi)^2 (ZC_1A + C_0B + BC_2) + (\cos\varphi - \sin\varphi)^2 (ZC_1A + C_0B + BC_2) + (\sin^2\varphi - \cos^2\varphi)^2 (ZC_0A + C_2A) + (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) 4AC_2] \quad [4.10]$$

$$I_{Z(\overline{YX})\overline{Z}} = d^2 [(\cos\varphi + \sin\varphi)^2 (ZC_1A + C_0B + BC_2) + (\cos\varphi - \sin\varphi)^2 (ZC_1A + C_0B + BC_2) + (\sin^2\varphi - \cos^2\varphi)^2 AC_2 + \cos^2\varphi \sin^2\varphi (BAC_0 + 4AC_2)] \quad [4.11]$$

Dans le cas d'une lumière parallèle, ces expressions se réduisent à  $I_{Z(XX)}\bar{Z} = d^2(\sin^2\varphi - \cos^2\varphi)^2$  et à  $I_{Z(YX)}\bar{Z} = 4d^2\sin^2\varphi\cos^2\varphi$ .

Les valeurs expérimentales pour l'objectif  $\theta_m = 39,1^\circ$  corrigées de l'effet de la lame semi-transparente seront normalisées à  $1000(\sin^2\varphi - \cos^2\varphi)^2$  pour les angles  $\varphi = 0, 15, 75$  et  $90^\circ$  et à  $4000\sin^2\varphi\cos^2\varphi$  pour  $\varphi = 30, 45$  et  $60^\circ$ .

TABLEAU III : Intensité relative calculée et expérimentale de la raie  $F_{2g}$  du diamant en fonction de l'angle de rotation  $\varphi$

$\varphi^\circ$	$I_{Z(XX)}\bar{Z}$			$I_{Z(YX)}\bar{Z}$		
	$\theta_m = 0$	$\theta_m = 39,1^\circ$	exp	cal ( $\theta_m = 0$ )	cal ( $\theta_m = 39,1^\circ$ )	exp
0	1000	1000	1000	0	11	25
15	750	750	750	250	230	256
30	250	267	332	750	750	750
45	0	25	30	1000	1000	1000
60	250	267	214	750	750	750
75	750	750	750	250	230	255
90	1000	1000	1000	0	11	25

L'intensité de la raie à  $1333\text{cm}^{-1}$  est normalisée à  $1000(\sin^2\varphi - \cos^2\varphi)^2$  pour  $\varphi = 0, 15, 75, 90^\circ$  et à  $4000\sin^2\varphi\cos^2\varphi$  pour  $\varphi = 30, 45$  et  $65^\circ$  pour les orientations respectives  $I_{Z(XX)}\bar{Z}$  et  $I_{Z(YX)}\bar{Z}$

Les résultats expérimentaux et calculés sont comparés dans le tableau III. Ils montrent un bon accord aux erreurs

expérimentales près entre l'expérience et la théorie. Les erreurs expérimentales sont attribuables à la mesure des intensités intégrées mais aussi à une orientation et une homogénéité imparfaite de l'échantillon.

Le modèle théorique de la dépolarisation introduite par l'objectif s'applique ici pleinement puisque le système garde sa symétrie axiale ; l'axe du cône est perpendiculaire à la surface analysée. Cette symétrie n'est plus conservée dans le cas d'une rotation  $\theta$  autour de X.

#### IV.1.6. Rotation autour de l'axe X (fig. 30)

La matrice qui est associée à l'opération rotation  $\theta$  s'écrit :

$$R(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \quad [4.12]$$

Les nouvelles expressions des tenseurs de polarisabilité sont alors :

$$F_{2g}(x) = 1/2 \begin{bmatrix} 0 & d\sin\theta & -d\cos\theta \\ d\sin\theta & -2d\sin\theta\cos\theta & d(\cos^2\theta - \sin^2\theta) \\ -d\cos\theta & d(\cos^2\theta - \sin^2\theta) & 2d\sin\theta\cos\theta \end{bmatrix} \quad [4.13]$$

$$F_{2\theta}(y) = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & -d\sin\theta & d\cos\theta \\ -d\sin\theta & -2d\sin\theta\cos\theta & d(\cos^2\theta - \sin^2\theta) \\ d\cos\theta & d(\cos^2\theta - \sin^2\theta) & 2d\sin\theta\cos\theta \end{bmatrix} \quad [4.14]$$

$$F_{2\theta}(z) = \begin{bmatrix} -d & 0 & 0 \\ 0 & d\cos^2\theta & d\sin\theta\cos\theta \\ 0 & d\sin\theta\cos\theta & d\sin^2\theta \end{bmatrix} \quad [4.15]$$

L'application à ces tenseurs des expressions générales dérivées de la relation [2.35] donne les expressions théoriques des intensités diffusées en lumière focalisée dans l'hypothèse du modèle défini dans le chapitre II.

$$I_{Z(XX)}\bar{Z} = d^2 [\cos^2\theta(4AC_1 + 2BC_0 + BC_2) + \sin^2\theta AC_2 + \sin^2\theta\cos^2\theta(16BC_1 + BC_2) + (\cos^2\theta - \sin^2\theta)^2 BC_2 + \sin^4\theta 4BC_1 + A(2C_0 + C_2)] \quad [4.16]$$

et

$$I_{Z(YX)}\bar{Z} = d^2 [\cos^2\theta(BC_2 + 4AC_1) + \sin^2\theta(2C_0 + C_2)A + \sin^2\theta\cos^2\theta(16BC_1 + 2C_0 + BC_2) + (\cos^2\theta - \sin^2\theta)^2 B(2C_0 + C_2) + \sin^4\theta 4BC_1 + AC_2] \quad [4.17]$$

Dans le cas de lumière parallèle, les expressions [4.16] et [4.17] se réduisent respectivement à  $d^2$  et à  $d^2\sin^2\theta$ .

Il est important de rappeler que l'angle  $\theta$  lu sur la platine tournante n'est pas l'angle effectif dans l'échantillon qui est  $\theta' = \text{Arcsin}(1/n \sin\theta)$  compte-tenu de l'indice de réfraction  $n$  (fig. 31).

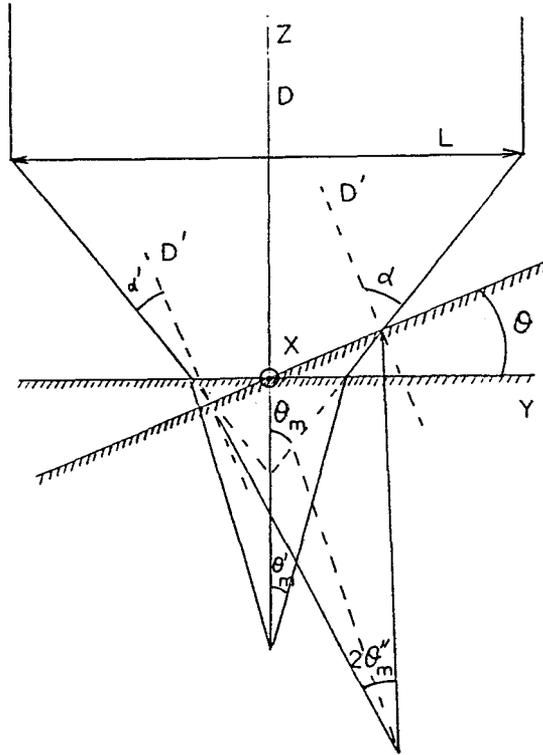


Fig. 31 : Schématisation de l'effet de l'inclinaison de la surface par rapport à l'axe d'illumination de l'échantillon d'incide  $n$ .

Les valeurs expérimentales des intensités mesurées avec l'objectif de demi-angle d'ouverture  $\theta_m = 39,1^\circ$  sont reportées, ainsi que les valeurs théoriques, dans le tableau IV. Les intensités ont été normalisées pour  $d^2 = 1000$ . Les valeurs calculées, dans le cas d'une lumière parallèle correspondant à un rayon réfracté  $\theta'$  par rapport à la normale à la surface illuminée, sont en accord avec les valeurs expérimentales

obtenues en lumière focalisée.

TABLEAU IV : Intensité relative calculée et expérimentale de la raie  $F_{2g}$  du diamant en fonction de l'angle de rotation  $\theta$

$\theta$	$\frac{I_{Z(X)Z}}{I_{Z(Y)Z}}$	cal ( $\theta = 0$ )	cal ( $\theta = 39,1^\circ$ )	exp
----------	-------------------------------	----------------------	-------------------------------	-----

0	0	0	25	11
15	5,9	10	35	22
18	7,1	15	39	52
30	11,5	39	61	50
40	14,9	66	86	108
45	16,4	79	99	109
50	17,9	94	113	122

L'intensité de la raie à  $1333\text{cm}^{-1}$  est normalisée à 1000.

$$\theta' = \text{Arcsin}(1/n \sin \theta), n = 2,45$$

Les corrections de la dépolarisation introduite par l'objectif ont été effectuées à titre de comparaison en considérant l'axe du cône comme rayon incident  $\theta$ . Il est bien entendu que dans ce cas aucune base théorique ne permette de justifier ces corrections. Or elles sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales estimées pour  $\theta = 39,1^\circ$ . L'approximation à une lumière parallèle peut alors se justifier.

## IV.2. LES CRISTAUX UNIAXES. LE QUARTZ $\alpha$

Le quartz  $\alpha$  est un matériau cristallin transparent qui est très abondant dans la nature. Parmi les cristaux monoaxes, le quartz  $\alpha$  est l'un des plus étudiés en diffusion Raman (83,84). Toutefois, il possède en plus de son anisotropie optique la particularité d'être piézo-électrique et de présenter le phénomène de polarisation rotatoire. Le quartz  $\alpha$  est encore l'objet de travaux pour les applications en géologie (85) et les études sous pression (86).

Le quartz  $\alpha$  nous a semblé l'échantillon test idéal (82,87) pour évaluer les mesures de polarisation en lumière focalisée d'échantillons biréfringents. Nous disposons de deux échantillons monocristallins taillés et polis ; ils nous ont été prêtés par Bernadette Pasquier. Ils se présentent sous la forme de lames cylindriques de 3cm de diamètre et de 1mm d'épaisseur. Pour l'un, les faces ont été taillées perpendiculairement à l'axe optique et pour l'autre parallèlement à l'axe.

### IV.2.1. Les tenseurs de polarisabilité

La symétrie du cristal de quartz  $\alpha$  est  $D_3$  ( $D_3^4$  pour un quartz lévogyre et  $D_3^6$  pour un quartz dextrogyre) avec neuf atomes par maille. L'application de la théorie des groupes prévoit 27 modes normaux dont 24 modes optiques :  $4A_1 + 4A_2 + 8E$ . Les 4 modes  $A_1$  sont actifs exclusivement en diffusion Raman, les 4 modes  $A_2$  sont actifs en absorption infrarouge, les 8 modes E

sont actifs à la fois en infrarouge et en Raman. Ces modes E, normalement doublement dégénérés se séparent chacun en une composante  $E_{LO}$  (longitudinal optique) et en une composante  $E_{TO}$  (transverse optique) dans le cas d'un cristal non centrosymétrique comme le quartz  $\alpha$ .

Les tenseurs de polarisabilité correspondant aux modes actifs en diffusion Raman sont les suivants :

$$\begin{array}{ccc}
 A_1 & E(x) & E_y \\
 \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 & & [4.18]
 \end{array}$$

Les modes de vibration du quartz  $\alpha$  ont été identifiés par Scott et Porto (83) dans le cas d'une lumière parallèle. Les valeurs relatives du carré des éléments a, b, c, d des tenseurs ont été obtenues par la mesure de l'intensité intégrée des bandes Raman. En particulier la bande intense à  $464\text{cm}^{-1}$  ( $A_1$ ) donne :  $a^2=906$ ,  $b^2=1000$  et celle à  $394\text{cm}^{-1}$  ( $E_{TO}$ ) donne  $c^2=11$  et  $d^2=1$  (84).

#### IV.2.2. Intensité Raman en lumière focalisée

Dans le cas où la lumière est focalisée par un objectif, les intensités intégrées corrigées du facteur de réflexion de la lame semi-transparente sont comparées aux valeurs calculées à partir de la relation générale [2.35].

Celle-ci est directement applicable si x, y et z sont

colinéaires respectivement à X, Y et Z ; l'axe  $C_3$  est représenté par z. L'échantillon dont les faces sont taillées perpendiculairement à l'axe z est utilisé dans ce cas.

Pour les expériences utilisant l'échantillon ayant ses faces parallèles à l'axe optique, la relation [2.35] est utilisée après permutation des coordonnées x, y et z qui deviennent respectivement colinéaires à Z, X et Y puis à Z, Y et X. L'application des différentes relations ainsi obtenues pour corriger l'effet de l'objectif conduit aux résultats rassemblés dans le tableau V pour six configurations de spectres polarisés où la direction d'analyse est gardée dans une position favorable par rapport aux réseaux de l'appareil.

En utilisant les abaques qui donnent les termes A, B,  $C_0$ ,  $C_1$  et  $C_2$  en fonction de n, on obtient les valeurs de ces coefficients pour les différents objectifs en ne considérant que l'indice ordinaire du quartz  $\alpha$ ,  $n_0=1,55$ .

#### IV.2.3. Point de focalisation situé à la surface de l'échantillon

L'échantillon est placé sur une platine tournante qui permet l'orientation de la lame de quartz dans le plan XY. Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide de la microsonde MOLE pour les configurations données dans le tableau V, en utilisant différents objectifs. Grâce aux échantillons disponibles, l'axe du cône est normal à la surface illuminée avec la meilleure précision possible. Pour l'ensemble des spectres, le laser est focalisé à la surface,

TABLEAU V : Expressions théoriques des intensités Raman du quartz  $\alpha$  corrigées de la dépolarisation introduite par l'objectif (BZ)

	$z(xx)\bar{z}$	$z(yx)\bar{z}$
$A_1$	$2a^2AC_0 + 4b^2BC_1 + a^2AC_2$	$4b^2BC_1 + a^2AC_2$
$E(x)$	$2c^2AC_0 + (c^2A + d^2B)C_2$	$2d^2BC_0 + (c^2A + d^2B)C_2$
$E(y)$	$2d^2BC_0 + 4d^2AC_1 + (c^2A + d^2B)C_2$	$2c^2AC_0 + 4d^2AC_1 + (c^2A + d^2B)C_2$
$E(x)+E(y)$	$2(c^2A + d^2B)C_0 + 4d^2AC_1 + 2(c^2A + d^2B)C_2$	$2(c^2A + d^2B)C_0 + 4d^2AC_1 + 2(c^2A + d^2B)C_2$
	$x(yy)\bar{x}$	$x(zy)\bar{x}$
$A_1$	$2a^2AC_0 + 4a^2BC_1 + a^2AC_2$	$4a^2BC_1 + a^2AC_2$
$E(x)$	$2c^2AC_0 + 4c^2BC_1 + (c^2A + d^2A)C_2$	$2d^2AC_0 + 4c^2BC_1 + (c^2A + d^2A)C_2$
$E(y)$	$2c^2BC_0 + 4c^2AC_1 + (c^2B + d^2B)C_2$	$2d^2BC_0 + 4c^2AC_1 + (c^2B + d^2B)C_2$
$E(x)+E(y)$	$2c^2(A+B)C_0 + 4c^2(A+B)C_1 + (c^2 + d^2)(A+B)C_2$	$2d^2(A+B)C_0 + 4c^2(A+B)C_1 + (c^2 + d^2)(A+B)C_2$
	$x(zz)\bar{x}$	$x(yz)\bar{x}$
$A_1$	$2b^2AC_0 + 4a^2BC_1 + b^2AC_2$	$4a^2BC_1 + b^2AC_2$
$E(x)$	$4c^2BC_1 + d^2AC_2$	$2d^2AC_0 + 4c^2BC_1 + d^2AC_2$
$E(y)$	$2d^2BC_0 + 4d^2AC_1 + (c^2B + d^2B)C_2$	$2c^2BC_0 + 4d^2AC_1 + (d^2B + c^2B)C_2$
$E(x)+E(y)$	$2d^2BC_0 + 4(c^2B + d^2A)C_1 + (c^2A + c^2B + d^2B)C_2$	$2(d^2A + c^2B)C_0 + 4(d^2A + c^2B)C_1 + (c^2A + c^2B + d^2B)C_2$

La longueur d'onde excitatrice est 514,5nm avec une puissance fournie de 75mW ; la résolution spectrale est d'environ  $4\text{cm}^{-1}$ . Les seuls modes Raman qui seront utilisés dans ce travail sont le mode  $A_1$  à  $464\text{cm}^{-1}$  et le mode  $E(TO)$  à  $394\text{cm}^{-1}$ . Les intensités intégrées ont été déterminées et comparées aux valeurs calculées dans le tableau VI, selon les différents objectifs utilisés. Les intensités ont été normalisées respectivement à 906 et 1000 pour les configurations  $z(xx)\bar{z}$ ,  $x(yy)\bar{x}$  et  $x(zz)\bar{x}$ .

Les valeurs calculées et les valeurs expérimentales sont de même ordre de grandeur sauf pour les configurations  $z(xx)\bar{z}$  et  $z(yx)\bar{z}$  où les fuites de polarisation peuvent être trente fois plus élevées que les valeurs attendues. L'effet de dépolarisation introduit par les objectifs de forte ouverture est bien plus important que celui prévu par les expressions qui ont été établies pour un matériau optiquement isotrope. Cette dépolarisation relativement importante est attribuable à la biréfringence du quartz  $\alpha$  et dépend de l'orientation des faisceaux incident et diffusé par rapport à l'axe optique. La dépolarisation apparaît importante quand l'axe du cône est colinéaire à l'axe optique ; elle est négligeable quand ceux-ci sont perpendiculaires. Cette observation n'est pas étonnante puisque, dans ce dernier cas, les directions de polarisation sont colinéaires aux lignes neutres de la lame. Les lignes neutres sont des directions privilégiées selon lesquelles les vibrations polarisées se propagent sans altération. L'effet de

TABLEAU VI : Intensité relative calculée et expérimentale des modes Raman à  $464\text{cm}^{-1}$  et  $394\text{cm}^{-1}$  du quartz  $\alpha$  obtenue avec différents objectifs. Le faisceau laser est focalisé à la surface de l'échantillon <sup>(82)</sup>

$\theta_m^a$	$z(xx)\bar{z}$				$z(yx)\bar{z}$			
	$A_1(464\text{cm}^{-1})$	$E(x)(394\text{cm}^{-1})$		$A_1(464\text{cm}^{-1})$	$E(y)(394\text{cm}^{-1})$			
	exp et cal	exp	cal	exp	cal	exp	cal	
71,8	906 <sup>b</sup>	22	11,1	74	2,5	22	11,1	
64,2	906	20	11,1	56	2,2	18	11,1	
58,2	906	20	11,1	47	1,6	23	11,1	
39,1	906	22	11,0	31	0,4	25	11,0	
20,5	906	25	11,0	12	0,1	23	11,0	
10,4	906	20	11,0	2	0,0	18	11,0	
5,4	906	20	11,0	0	0,0	19	11,0	
0 <sup>d</sup>	906	11	11	0	0,0	11	11	
		$x(yy)\bar{x}$		$x(yz)\bar{x}$				
71,8	906 <sup>b</sup>	23	12,1	5	2,3	<2	1,7	
64,2	906	17	12,0	7	1,8	<2	1,6	
58,2	906	35	11,8	5	1,5	<2	1,5	
39,1	906	30	11,4	5	0,4	<2	1,3	
20,5	906	30	11,2	5	0,1	<2	1,1	
10,4	906	30	11,1	<2	0,0	<2	1,0	
5,4	906	25	11,0	<1	0,0	<2	1,0	
0 <sup>d</sup>	906	11	11	0,0	0,0	1,0	1,0	
		$x(zz)\bar{x}$		$x(yz)\bar{x}$				
71,8	1000 <sup>c</sup>	<2	0,13	7	2,3	<2	1,5	
64,2	1000	<2	0,11	6	1,8	<2	1,4	
58,2	1000	<2	0,1	2	1,4	<2	1,3	
39,1	1000	<2	0,05	3	0,4	<2	1,2	
20,5	1000	<2	0,02	2	0,03	<2	1,08	
10,4	1000	<2	0,01	<2	0,005	<2	1,0	
5,4	1000	<2	0,005	<1	0,000	<2	1,0	
0 <sup>d</sup>	1000	0,000	0,000	0	0,000	1,0	1,0	

<sup>a</sup> $\theta_m$  demi-angle d'ouverture des objectifs dans l'air

<sup>b</sup>L'intensité de la raie à  $464\text{cm}^{-1}$  est normalisée à 906

<sup>c</sup>L'intensité de la raie à  $464\text{cm}^{-1}$  est normalisée à 1000

<sup>d</sup>A partir de la référence 84.



la biréfringence est mieux mis en évidence par l'étude des spectres polarisés obtenus selon la profondeur du point de focalisation.

#### IV.2.4. Point de focalisation situé sous la surface

Le quartz  $\alpha$  est un matériau totalement transparent à la radiation 514,5nm et il est aisé alors d'analyser un volume d'échantillon situé sous la surface en utilisant l'objectif UTK X50 ( $\theta_m = 39,1^\circ$ ). En raison de la biréfringence du quartz  $\alpha$ , le point de focalisation n'est pas unique, mais toutefois, la distance  $d$  du point de focalisation à la surface peut être estimée en considérant en première approximation la seule contribution du rayonnement ordinaire à la diffusion Raman. La distance  $d$  peut s'exprimer en fonction de  $x$ ,  $\theta_m$  et  $\theta'_m$ ;  $x$  est le déplacement de l'objectif selon l'axe Z (fig. 28) et  $\theta'_m = \text{Arcsin}(1/n_o \sin \theta_m)$ ,  $d = x \text{tg} \theta_m / \text{tg} \theta'_m$ . Pour  $\theta_m = 39,1^\circ$  et  $n_o = 1,544$   $d = 1,8x \pm 0,003 \text{mm}$ .

La figure 32 illustre les résultats obtenus pour les configurations croisées  $z(yx)\bar{z}$  et  $x(yz)\bar{x}$  pour lesquelles on peut suivre l'évolution de la fuite de polarisation de la bande ( $A_1$ ) à  $464 \text{cm}^{-1}$  en fonction de la profondeur  $d$ .

Pour faciliter les comparaisons, les intensités des bandes autorisées par les règles de sélection sont maintenues constantes par la diminution de la puissance laser. Ce sont :

- la bande à  $394 \text{cm}^{-1}$  ( $E_{T0}$ ) dans l'orientation  $z(yx)\bar{z}$
- la bande à  $509 \text{cm}^{-1}$  ( $E_{T0}$ ) dans l'orientation  $x(yz)\bar{x}$

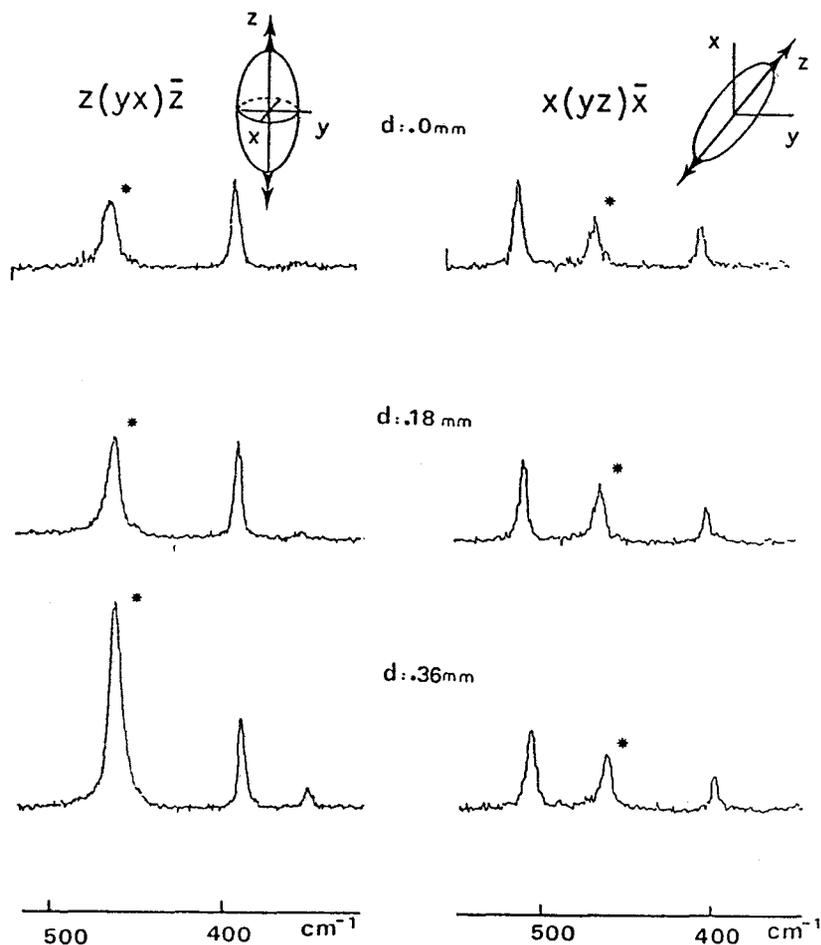


Fig. 32 : Spectres Raman polarisés du quartz  $\alpha$ . Le faisceau laser est focalisé à une distance  $d$  de la surface de l'échantillon. \* marque la fuite de polarisation constatée.

Quand l'axe du cône est colinéaire à l'axe optique, la fuite de polarisation augmente avec le trajet optique dans l'échantillon ; c'est le cas pour la configuration  $z(yx)\bar{z}$ . Pour les spectres obtenus dans la configuration  $x(yz)\bar{x}$ , on ne note pas de variation notable avec la profondeur  $d$  du point de focalisation. La biréfringence du quartz est bien la cause principale des fuites de polarisation en lumière focalisée.

La différence de marche maximum entre deux rayons excitateurs introduite par le quartz  $\alpha$  de la surface au point de

focalisation s'écrit :

$$\delta_{\text{exc}} = dn_0 \left[ (1 - \sin^2 \theta_m / n_e^2)^{1/2} - (1 - \sin^2 \theta_m / n_0^2)^{1/2} \right] \quad [4.19]$$

soit un déphasage de  $2\pi\delta_{\text{exc}}/\lambda_{\text{exc}}$ .

La différence de marche maximum entre deux rayons diffusés introduite par le matériau du point de focalisation à la surface s'écrit :

$$\delta_{\text{diff}} = dn_0 \left[ (1 - \sin^2 \theta_m / n_e^2)^{1/2} - (1 - \sin^2 \theta_m / n_0^2)^{1/2} \right] \quad [4.20]$$

le déphasage correspondant est  $2\pi\delta_{\text{diff}}/\lambda_{\text{diff}}$ .

Le déphasage maximum total est donc :

$$2\pi dn_0 \left[ (1 - \sin^2 \theta_m / n_e^2)^{1/2} - (1 - \sin^2 \theta_m / n_0^2)^{1/2} \right] \left[ \frac{1}{\lambda_{\text{exc}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{diff}}} \right] \quad [4.21]$$

en supposant négligeable le phénomène de dispersion des indices ordinaire et extraordinaire en fonction de la longueur d'onde,  $n_0 = n_0(\lambda)$  et  $n_e = n_e(\lambda)$ .

La relation [4.21] montre donc que la dépolarisation augmente avec l'épaisseur traversée et l'angle de demi-ouverture  $\theta_m$  et ce d'autant plus que la biréfringence caractérisée par la différence  $n_e - n_0$  est grande ; c'est effectivement ce qui est observé expérimentalement. Dans le cas où la direction Z du cône

d'illumination du faisceau laser est perpendiculaire à l'axe optique  $z$  et que les directions du champ électrique  $X$  ou  $Y$  sont colinéaires aux lignes neutres de la lame, les vibrations se propagent sans altération dans le matériau : il n'y a pas de déphasage appréciable entre les vibrations des différents rayons, quelle que soit la distance traversée par la lumière excitatrice et diffusée dans le matériau.

Il est à signaler que le phénomène de polarisation rotatoire présenté par le quartz ne peut guère être observé que pour une direction de propagation parallèle à l'axe optique. Dès que les rayons sont inclinés de quelques degrés sur l'axe optique, la biréfringence qui correspond à une différence d'indices beaucoup plus grande devient prépondérante : la différence,  $n_e - n_o = 0,0091$ , des deux indices principaux du quartz est en effet 128 fois plus importante que la différence  $n'' - n' = 0,000071$  des indices pour les deux vibrations circulaires qui se propagent sans altération le long de l'axe optique. Toutefois, pour des faibles distances de matière traversée, la contribution de la polarisation rotatoire à la dépolarisation des modes Raman est tout-à-fait négligeable et ne vient pas perturber les mesures de façon significative.

#### IV.2.5. Rotation autour de l'axe $Z$

Pour la lame taillée perpendiculairement à l'axe optique  $z$  et dans le cas où  $z$  est colinéaire à  $Z$ , une rotation  $\varphi$  autour de  $Z$  est sans effet sur les spectres polarisés

compte-tenu de la symétrie axiale de l'échantillon ; ceci se vérifie aisément sur le tenseur de polarisabilité associé au mode  $A_1$  qui n'est pas modifié par une rotation  $\varphi$  autour de Z selon la relation :

$$\alpha(A_1) = \tilde{R}(\varphi)\alpha(A_1)R(\varphi) \quad [4.22]$$

où

$$R(\varphi) = \begin{bmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad [4.23]$$

Expérimentalement, on vérifie que quelque soit l'angle de rotation  $\varphi$ , les spectres restent inchangés et la fuite de polarisation est imputable en grande partie à la biréfringence (IV.2.3.).

Pour la lame taillée parallèlement à l'axe une rotation  $\theta$  (fig. 33) autour de Z colinéaire à x permet de faire varier progressivement z de X à Y et de suivre l'évolution de la fuite de polarisation du mode  $A_1$  à  $464\text{cm}^{-1}$  en fonction de  $\theta$  dans le plan XY.

La matrice, associée à l'opération définie ci-dessus, s'écrit :

$$R(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \quad [4.24]$$

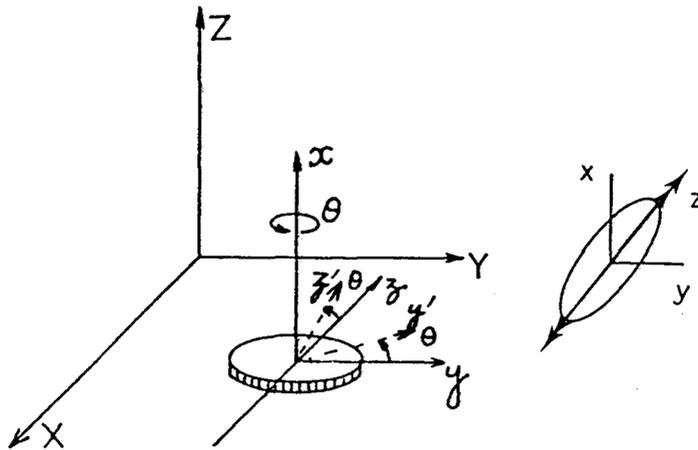


Fig. 33 : Rotation d'un angle  $\theta$  autour de l'axe  $x$ , dans le plan  $XY$ , de la lame de quartz taillée parallèlement à l'axe optique  $z$ .

Le tenseur de polarisabilité associé au mode  $A_1$  est transformé par une relation similaire à [4.22] et s'écrit :

$$A_1(\theta) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a\cos^2\theta + b\sin^2\theta & 0 \\ 0 & 0 & a\sin^2\theta + b\cos^2\theta \end{bmatrix} \quad [4.25]$$

L'application des formules générales de correction de la dépolarisation de l'objectif permet d'exprimer les intensités relatives théoriques en fonction de  $\theta$  et des paramètres  $A$ ,  $B$ ,  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  de l'objectif UTK X50 utilisé ( $\theta_m = 39,1^\circ$ ). On obtient

$$I_{x(zz)x}^- = a^2 B^4 C_1 + (a\sin^2\theta + b\cos^2\theta)^2 A(2C_0 + C_2) \quad [4.26]$$

$$I_{x(yz)x}^- = a^2 B^4 C_1 + (a\sin^2\theta + b\cos^2\theta)^2 A C_2 \quad [4.27]$$

TABLEAU VII : Fuites de polarisation calculée et expérimentale du mode  $A_1$  à  $464\text{cm}^{-1}$  du quartz  $\alpha$  en fonction de l'angle  $\theta$ . Les faces sont taillées parallèlement à l'axe optique.

$\theta^\circ$	$I_{x(zz)\bar{x}}$	$I_{x(yz)\bar{x}}$	
	cal et exp	cal	exp
0	1000	0,40	3
15	994	0,39	228
30	977	0,39	684
45	953	0,38	953
60	930	0,38	446
75	912	0,38	73
90	906	0,38	5

L'objectif utilisé est l'UTK X50 ( $\theta_m = 39,1^\circ$ ) ; la focalisation est faite en surface ; les intensités sont normalisées à  $906\sin^2\theta + 1000\cos^2\theta$ .

On constate à la lecture du tableau VII que les corrections de l'effet de l'objectif sont tout-à-fait négligeables par rapport aux mesures expérimentales, alors que les règles de sélection ne prévoient aucune diffusion Raman pour tout angle  $\theta$ , dans la configuration  $x(yz)\bar{x}$ . Ce résultat est tout-à-fait attendu au regard des mesures en lumière parallèle. Les seules mesures significatives sont en effet celles pour lesquelles les directions du champ électrique sont parallèles aux lignes neutres de la lame. Sinon, la biréfringence est très importante malgré le faible trajet optique de la lumière quand le point de focalisation est à la surface de l'échantillon (environ  $3\mu\text{m}$ ).

#### IV.2.6. Rotation autour de l'axe X

L'échantillon de quartz  $\alpha$  dont les faces sont parallèles à l'axe optique  $z$  est orienté selon le schéma de la figure 34.

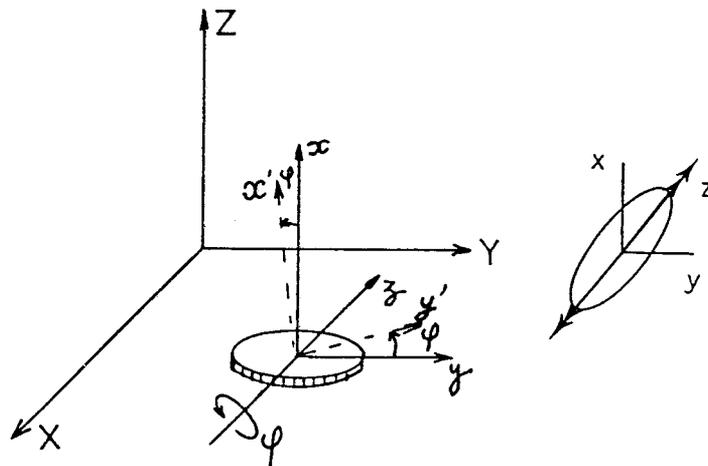


Fig. 34 : Rotation d'un angle  $\varphi$  autour de l'axe  $z$  dans le plan  $ZY$ , de la lame de quartz  $\alpha$  taillée parallèlement à l'axe optique  $z$ .

Dans l'équation  $R(\varphi)$ , rotation autour de l'axe  $z$ , le tenseur  $A_1$  reste inchangé [4.22]. Théoriquement, quelle que soit l'orientation de la lame, les intensités des modes  $A_1$  restent identiques et sont calculées à partir des relations déjà établies pour les configurations  $x(zz)\bar{x}$  et  $x(yz)\bar{x}$  en lumière polarisée. Les mesures sont effectuées avec l'objectif UTK X50 qui permet une rotation autour de  $z$  d'un angle maximum voisin de  $45^\circ$ . Pour des raisons pratiques liées à des difficultés de mise au point, il est difficile d'assurer avec certitude la

focalisation sur une surface inclinée pour des angles supérieurs à  $40^\circ$ .

Par une rotation de l'angle  $\varphi$ , l'axe du cône n'est plus perpendiculaire à la surface analysée ; il faut alors tenir compte de la réfraction : à l'intérieur du matériau  $\varphi' = \text{Arcsin}(1/n_o \sin \varphi)$ , si on considère exclusivement l'indice ordinaire  $n_o = 1,55$  du quartz  $\alpha$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII.

**TABEAU VIII** : Fuites de polarisation calculées et expérimentales du mode  $A_1$  à  $464\text{cm}^{-1}$  du quartz  $\alpha$  en fonction de l'angle  $\varphi$ . Les faces sont taillées parallèlement à l'axe optique.

$\varphi^\circ$	$\varphi'^\circ$	$I_{x(zz)x}$	$I_{x(yz)x}$	
		cal et exp	cal	exp
0	0	1000	0,4	3
15	9,6	1000	0,4	10
30	18,8	1000	0,4	12
45	27,1	1000	0,4	15

L'objectif utilisé est l'UTK X50 ( $\theta_m = 39,1^\circ$ ) ; la focalisation est faite en surface ; les intensités sont normalisées à 1000.

Les fuites de polarisation mesurées sont relativement faibles dans cette configuration malgré l'inclinaison de la surface par rapport à l'axe du cône. Toutefois, elles sont toujours d'un ordre de grandeur supérieur aux valeurs calculées.

selon le modèle établi dans le chapitre II. Les erreurs d'alignement sont ici nettement supérieures à la dépolarisation introduite par l'objectif pour un matériau isotrope optiquement (tableau IV).

#### IV.2.7. Rotation autour de l'axe Y

L'échantillon de quartz  $\alpha$  dont les faces sont perpendiculaires à l'axe z est orienté par rapport au système d'axes X, Y et Z selon le schéma de la figure 35.

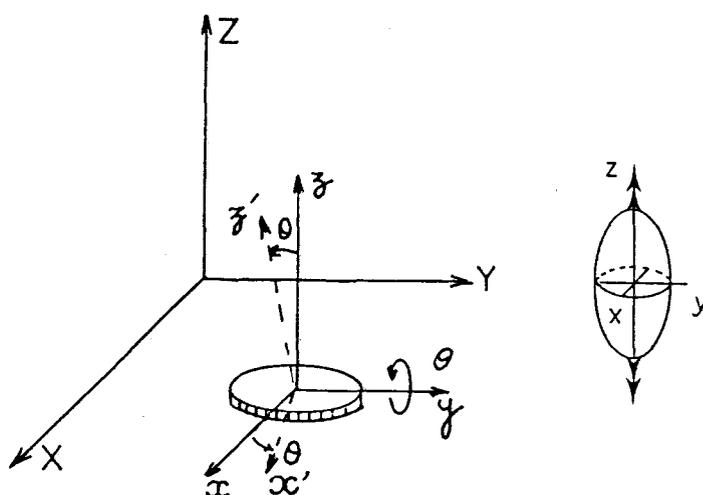


Fig. 35 : Rotation d'un angle  $\theta$  autour de l'axe y dans le plan ZX, de la lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe optique z.

Le tenseur de polarisabilité des modes  $A_1(\theta)$  résultant de l'opération  $R(\theta)$  s'écrit :

$$A_1(\theta) = \begin{bmatrix} a\cos^2\theta + b\sin^2\theta & 0 & (b-a)\sin\theta\cos\theta \\ 0 & a & 0 \\ (b-a)\sin\theta\cos\theta & 0 & a\sin^2\theta + b\cos^2\theta \end{bmatrix} \quad [4.28]$$

L'application des relations générales dérivées de [2.35] permet d'accéder aux expressions théoriques suivantes :

$$I_{z(xx)}\bar{z} = (a\cos^2\theta + b\sin^2\theta)^2 (2C_0 + C_2)A + (b-a)^2 \sin^2\theta \cos^2\theta [4AC_1 + (2C_0 + C_2)B] + (a\sin^2\theta + b\cos^2\theta)^2 4BC_1 \quad [4.29]$$

et

$$I_{z(yx)}\bar{z} = (a\cos^2\theta + b\sin^2\theta)^2 AC_2 + (b-a)^2 \sin^2\theta \cos^2\theta (BC_2 + 4AC_1) + (a\sin^2\theta + b\cos^2\theta)^2 4BC_1 \quad [4.30]$$

Pour des variations de  $\theta$  de  $0$  à  $45^\circ$ , on obtient les résultats rassemblés dans le tableau IX.

**TABLEAU IX** : Fuites de polarisation calculées et expérimentales du mode  $A_1$  à  $464\text{cm}^{-1}$  du quartz  $\alpha$  en fonction de l'angle  $\varphi$ . Les faces sont taillées perpendiculairement à l'axe optique.

$\varphi^\circ$	$\varphi'^\circ$	$I_{x(zz)}\bar{x}$		$I_{x(yz)}\bar{x}$	
		cal	et exp	cal	exp
0	0	906		0,40	31
15	9,6	912		0,41	141
30	18,8	929		0,42	163
45	27,1	952		0,43	84

L'objectif utilisé est l'UTK X50 ( $\theta_m = 39,1^\circ$ ) ; la focalisation est faite en surface ; les intensités sont normalisées à  $(30,1\cos^2\theta + 31,6\sin^2\theta)^2$ .

Même en considérant l'angle  $\theta' = \text{Arcsin}(1/n_o \sin \theta)$ , il est très difficile de trouver une signification aux mesures expérimentales quand l'angle  $\theta$  augmente. La biréfringence devient inévitable avec l'augmentation de  $\theta$  ; elle est la source principale de l'importante fuite de polarisation constatée.

#### IV.3. LES CRISTAUX BIAxes. LA TOPAZE $(\text{Al}(\text{FOH})_2)_2\text{SiO}_4$

Le cas des cristaux biaxes est nettement plus complexe que celui envisagé précédemment ; il ne se simplifie que partiellement dans le cas de cristaux orthorhombiques puisqu'alors les trois axes de symétrie cristallographique sont également les trois axes de l'ellipsoïde des indices pour une radiation quelconque ; c'est le cas du cristal de topaze.

L'échantillon nous a été prêté par Jean-Michel Beny (20) ; il se présente sous la forme d'un parallélépipède rectangle, de dimensions approximatives  $1\text{cm} \times 0,8\text{cm} \times 0,5\text{cm}$ , taillé et poli selon les directions des trois axes cristallographiques.

La topaze cristallise dans le système orthorhombique et appartient au groupe d'espace  $P_{bnm} \cong D_{2h}^{16}$  dont la maille élémentaire renferme quatre motifs. L'application de la théorie des groupes permet de calculer le nombre de modes de vibration attendus ; les espèces actives en spectroscopie Raman sont  $15A_g + 15B_g + 12B_{1g} + 12B_{3g}$  (20). Les tenseurs de polarisabilité

correspondants sont les suivants :

$$A_{\theta} \begin{bmatrix} a & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & b & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & c \end{bmatrix} \quad B_{1\theta} \begin{bmatrix} \emptyset & d & \emptyset \\ d & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & \emptyset \end{bmatrix} \quad B_{2\theta} \begin{bmatrix} \emptyset & \emptyset & e \\ \emptyset & \emptyset & \emptyset \\ e & \emptyset & \emptyset \end{bmatrix} \quad B_{3\theta} \begin{bmatrix} \emptyset & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & f \\ \emptyset & f & \emptyset \end{bmatrix} \quad [4.31]$$

En s'aidant de relations similaires à celles utilisées pour le diamant ou le quartz  $\alpha$ , on établit les expressions théoriques de l'intensité diffusée corrigée des effets de l'objectif pour différentes orientations dans le repère  $x, y, z$  lié au cristal (tableau X).

Les spectres Raman ont été enregistrés dans toutes ces orientations en utilisant soit un spectromètre Raman conventionnel monté en rétrodiffusion (Dilor RT30) soit la microsonde Raman avec des différents objectifs.

Nous n'avons pas effectué de comparaisons quantitatives entre les mesures expérimentales et les valeurs calculées à partir des relations théoriques car les dépolarisations observées sont beaucoup trop faibles pour être significatives pour tous les objectifs utilisés.

A titre d'exemple, on montre sur les figures 36 et 37 les spectres enregistrés dans les configurations  $z(xx)\bar{z}$  et  $y(zx)\bar{y}$  en conventionnel ( $\theta_m \sim 0^\circ$ ) et sur la microsonde avec un objectif NPL X100 ( $\theta_m = 64,2^\circ$ ).

On constate que les deux spectres sont pratiquement identiques. La faible biréfringence de la topaze est à l'origine

TABLEAU X : Expressions théoriques de l'intensité Raman diffusée en fonction de différentes orientations, corrigées de la dépolarisation par l'objectif pour la topaze (BZ)

	$z(xx)\bar{z}$	$z(xy)\bar{z}$
$A_g$	$a^2A(2Co+C_2) + c^2B_4C_1$	$b^2AC_2 + c^2B_4C_1$
$B_{1g}$	$d^2AC_2$	$d^2A(2Co+C_2)$
$B_{2g}$	$e^2A^4C_1 + e^2B(2Co+C_2)$	$e^2B(2Co+C_2)$
$B_{3g}$	$f^2BC_2$	$f^2A^4C_1 + f^2BC_2$
	$z(yy)\bar{z}$	$z(yx)\bar{z}$
$A_g$	$b^2A(2Co+C_2) + c^2B_4C_1$	$a^2AC_2 + c^2B_4C_1$
$B_{1g}$	$d^2AC_2$	$d^2A(2Co+C_2)$
$B_{2g}$	$e^2BC_2$	$e^2A^4C_1 + c^2BC_2$
$B_{3g}$	$f^2A^4C_1 + f^2B(2Co+C_2)$	$f^2B(2Co+C_2)$
	$x(yy)\bar{x}$	$x(yz)\bar{x}$
$A_g$	$a^2B_4C_1 + b^2A(2Co+C_2)$	$a^2B_4C_1 + c^2AC_2$
$B_{1g}$	$d^2A^4C_1 + d^2B(2Co+C_2)$	$d^2B(2Co+C_2)$
$B_{2g}$	$e^2BC_2$	$e^2BC_2 + e^2A^4C_1$
$B_{3g}$	$f^2AC_2$	$f^2A(2Co+C_2)$
	$x(zz)\bar{x}$	$x(zy)\bar{x}$
$A_g$	$a^2B_4C_1 + c^2A(2Co+C_2)$	$a^2B_4C_1 + b^2AC_2$
$B_{1g}$	$d^2BC_2$	$d^2BC_2 + d^2A^4C_1$
$B_{2g}$	$e^2B(2Co+C_2) + e^2A^4C_1$	$e^2B(2Co+C_2)$
$B_{3g}$	$f^2AC_2$	$f^2A(2Co+C_2)$
	$y(xx)\bar{y}$	$y(xz)\bar{y}$
$A_g$	$a^2A(2Co+C_2) + b^2B_4C_1$	$b^2B_4C_1 + e^2AC_2$
$B_{1g}$	$d^2A^4C_1 + d^2B(2Co+C_2)$	$d^2B(2Co+C_2)$
$B_{2g}$	$e^2AC_2$	$e^2A(2Co+C_2)$
$B_{3g}$	$f^2BC_2$	$f^2BC_2 + f^2A^4C_1$
	$y(zz)\bar{y}$	$y(zx)\bar{y}$
$A_g$	$b^2B_4C_1 + c^2A(2Co+C_2)$	$a^2AC_2 + b^2B_4C_1$
$B_{1g}$	$d^2BC_2$	$d^2A^4C_1 + d^2BC_2$
$B_{2g}$	$e^2AC_2$	$e^2A(2Co+C_2)$
$B_{3g}$	$f^2B(2Co+C_2) + f^2A^4C_1$	$f^2B(2Co+C_2)$

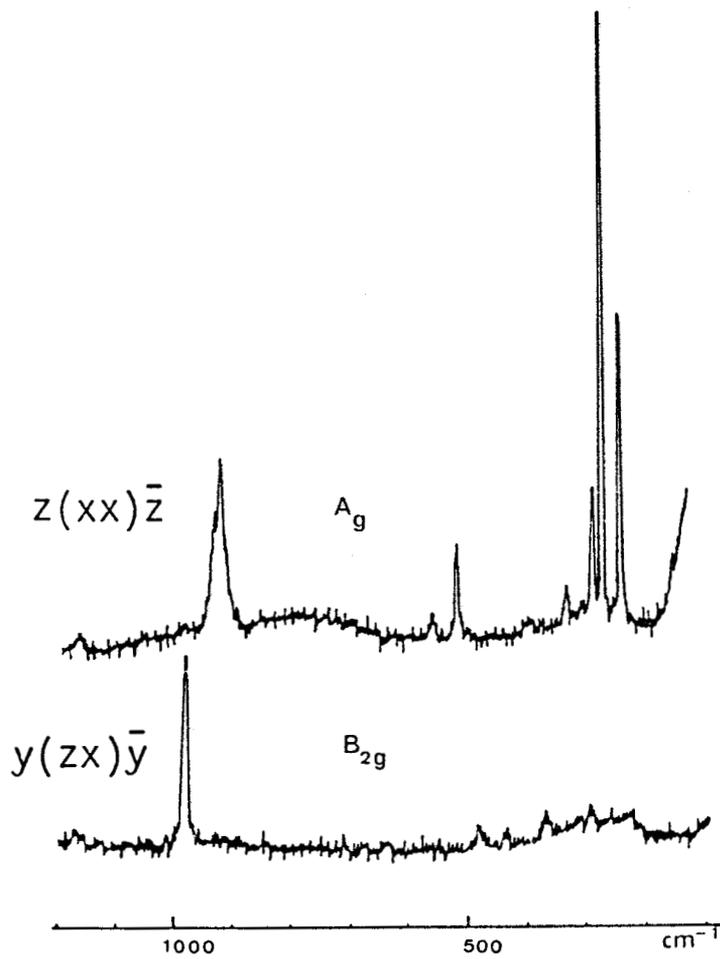


Fig. 37 : Spectres Raman polarisés de la topaze obtenus à l'aide d'une microsonde. Objectif utilisé  $\theta_m = 64,2^\circ$ . Le faisceau laser est focalisé à la surface de l'échantillon  $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ .

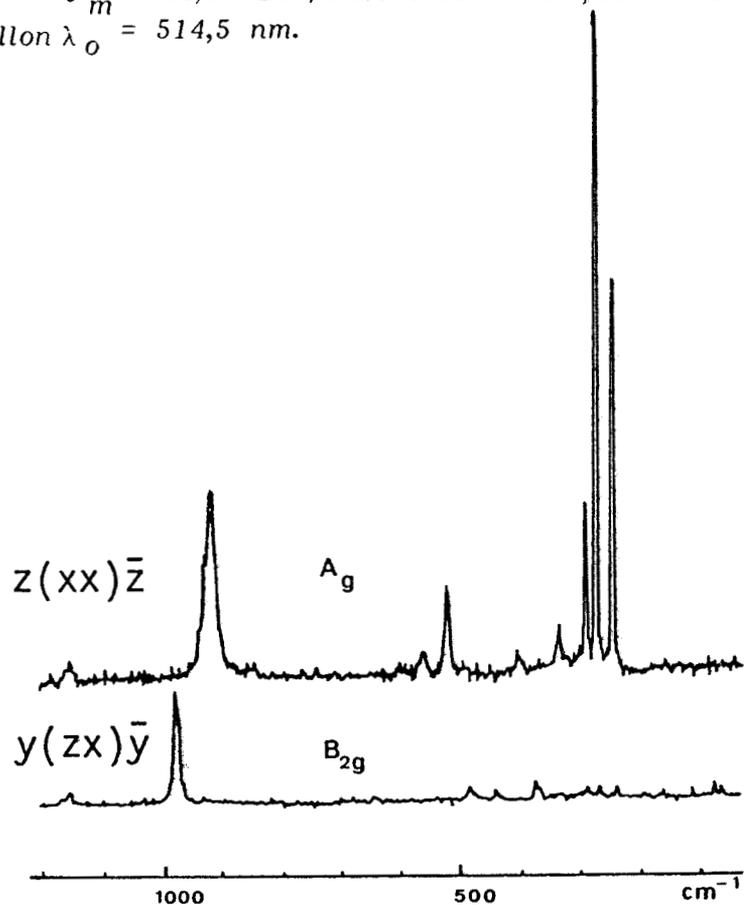


Fig. 36 : Spectres Raman polarisés de la topaze obtenus à l'aide d'un appareil classique utilisé en rétrodiffusion  $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ .

de la faible dépolarisation entraînée par les objectifs de grande ouverture.

#### IV.4. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Dans ce chapitre IV, l'analyse de la polarisation de la diffusion Raman excitée et collectée dans un grand angle solide a été étudiée pour des échantillons monocristallins de grande taille. Les résultats obtenus par les techniques conventionnelles pour ces échantillons très connus ont été comparés à nos résultats obtenus au moyen de microsondes.

Le principe de la détermination des valeurs relatives des carrés des éléments des tenseurs de polarisabilité par la mesure des intensités relatives des bandes Raman correspondant à des configurations données est relativement simple pour une lumière parallèle. Néanmoins les causes d'erreurs sont nombreuses et d'origine diverses (28,34) ; une orientation correcte est évidemment nécessaire et il faut pouvoir disposer d'échantillons monocristallins dont les faces sont parfaitement taillées perpendiculairement aux axes des indices principaux ; d'autre part, l'angle de collection n'est pas négligeable pour l'obtention d'un bon rapport signal/bruit sur les spectres polarisés. Les autres causes d'erreurs sont intrinsèques aux matériaux, telle la biréfringence dont l'effet est lié à une orientation imparfaite du cristal selon les directions des

indices principaux ou à un angle de collection de la lumière diffusée qui ne peut pas être toujours assimilé à  $0^\circ$  (88). Le pouvoir rotatoire de la polarisation rectiligne par différents matériaux est également un facteur de dépolarisation généralement invoqué.

Toutes les causes d'erreurs, intrinsèques aux matériaux, énoncées ci-dessus, existent également pour les mesures effectuées en lumière focalisée et elles sont amplifiées par les fortes valeurs des angles solides sous lesquels l'échantillon est illuminé et la lumière diffusée collectée. Toutefois, le faible trajet optique, quelques  $\mu\text{m}$ , de la lumière dans l'échantillon vient tempérer la dépolarisation introduite par la biréfringence ou le pouvoir rotatoire de la lumière pour les échantillons optiquement anisotropes.

Pour les échantillons optiquement isotropes, la dépolarisation introduite par l'objectif de focalisation et de collection peut être estimée par le modèle théorique (chapitre II) qui tient compte des propriétés optiques de tels échantillons cristallisés. La dépolarisation introduite par les objectifs ne devient appréciable que pour un angle de demi-ouverture supérieur à  $40^\circ$ , aux erreurs expérimentales près.

Les règles de sélection pour la diffusion Raman des cristaux sont identiques à celles énoncées pour les molécules isolées avec en plus la condition  $\vec{k} \rightarrow 0$ , où  $k$  est le vecteur d'onde. Le point correspondant à  $\vec{k} = 0$  est le centre de la première zone de Brillouin qui possède la symétrie entière de la

maille. Les règles de corrélation (89) entre les différents groupes de symétrie, moléculaire, de site, du cristal, s'appliquent généralement ; toutefois pour les groupes d'espace non centrosymétriques, la dégénérescence des modes optiques reste levée, même pour  $\vec{k}=\vec{0}$ . En effet, en l'absence de centre de symétrie, les modes polaires actifs en infrarouge le deviennent aussi en diffusion Raman et sont caractérisés par un moment de transition  $\vec{\mu}$  correspondant à une polarisation macroscopique  $\vec{P}$ . Selon que  $\vec{P}$  sera parallèle, perpendiculaire ou oblique par rapport à  $\vec{k}$ , on aura un mode longitudinal (LO), transversal (TO) ou oblique et des fréquences et intensités différentes. Les fréquences en diffusion Raman sont normalement fonction de l'angle que fait la direction d'observation par rapport à la direction d'excitation (28,29). Théoriquement, pour les mesures avec des grandes angles d'excitation et de collection, les valeurs des fréquences seraient une moyenne entre les cas de rétrodiffusion ( $\theta=\pi$ ) et de diffusion à  $90^\circ$  ( $\theta=\pi/2$ ) ; or, mis à part les directions proches de  $\theta=0^\circ$ , les spectres de diffusion Raman sont des spectres de purs phonons et la précision des mesures ne permet pas de détecter des variations de fréquence aussi faibles. En résumé, pour les mesures effectuées avec les microsondes, les différences de fréquences et d'intensités sont trop subtiles pour être observées et les spectres polarisés sont surtout caractéristiques de spectres de rétrodiffusion avec :  $k_i^{\vec{}}=k_p^{\vec{}}+k_d^{\vec{}}$ . Les vecteurs d'onde  $k_i^{\vec{}}$  et  $k_d^{\vec{}}$  des photons incidents et diffusés sont colinéaires et de signe contraire,  $|k_p^{\vec{}}|\sim 2|k_i^{\vec{}}|$  ;  $k_p^{\vec{}}$

est le vecteur d'onde du polariton qui est un phonon, dans ce cas, observé à la fréquence  $\nu_p = \nu_i - \nu_d$  pour les raies Stokes. Ce phonon correspond à un point situé au voisinage du centre de la zone de Brillouin.

Avec les sondes Raman, le faible trajet optique de la lumière dans le matériau autorise la prise de spectres polarisés quand l'axe du cône de focalisation n'est pas perpendiculaire à la surface. Toutefois, les spectres ne sont significatifs que pour des angles d'incidence inférieurs à  $30^\circ$ , en considérant en première approximation les lois de réfraction des composés isotropes. Cette possibilité peut être avantageuse dans le cas où la taille des cristaux n'est pas possible. Elle est par contre tout-à-fait inopérante pour les composés fortement biréfringents.

Récemment, des spectres polarisés de monocristaux de quartz  $\alpha$  ont été enregistrés sur des échantillons naturels (50, 90). Néanmoins, des fuites de polarisation très importantes sont constatées ; elles sont attribuées principalement à la "rugosité des faces" (50). L'immersion dans l'eau des cristaux permet d'abaisser quelque peu ces fuites de polarisation en diminuant le phénomène de double réfraction. La technique d'immersion dans un liquide d'indice voisin de celui de l'échantillon permettrait donc de s'affranchir de la majeure partie de la dépolarisation due à la biréfringence. Elle est tributaire cependant du spectre Raman propre au solvant et d'éventuelles impuretés fluorescentes.

D'autres facteurs qui n'ont pas été envisagés dans ce chapitre peuvent également avoir une influence sur les intensités des bandes Raman ; on peut citer la taille des particules et leur état de surface. Ces deux éléments, particulièrement importants en microanalyse Raman, ont été très étudiés (91-94). Ces effets ne deviennent réellement notables que si la taille des particules est inférieure à  $0,1\mu\text{m}$ . La dimension habituelle des cristaux étudiés en microspectrométrie nous préserve de tels ennuis et autorise l'enregistrement des spectres polarisés de diffusion Raman dans les conditions indiquées dans ce chapitre.

CHAPITRE V  
ETUDE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN  
DE MICROCRISTAUX ORIENTES

Dans le chapitre précédent, la faisabilité de la microspectrométrie Raman dans le domaine des spectres polarisés a été démontrée. Dès lors, dans certaines conditions, les performances de la microspectrométrie sont comparables aux techniques conventionnelles. La cristallogenèse des produits étudiés dans le présent chapitre n'a pu fournir que des monocristaux dont la dimension maximum est inférieure à  $100\mu\text{m}$ , taille qui est tout-à-fait convenable pour des études radiocristallographiques mais nettement insuffisante pour une étude par diffusion Raman au moyen des techniques classiques. Aussi, la microspectrométrie apparaît-elle comme la seule technique adaptée à une étude vibrationnelle polarisée de ces échantillons. D'ailleurs, récemment, quelques travaux (45, 48, 49) concernant les spectres Raman polarisés obtenus par les microsondes ont permis de démontrer l'intérêt de la microspectrométrie Raman polarisée dans l'étude vibrationnelle de l'état cristallisé même en supposant négligeable les effets de lame séparatrice et d'objectif. Le premier échantillon est un cristal moléculaire de diacétyldihydrazone et le second échantillon est un cristal de sulfate mixte de chrome (III) et de thallium (I) comportant des chaînes  $(\text{Cr}(\text{SO}_4)_3^{3-})_\infty$ . Ce dernier composé présente une série de transitions de phase en fonction de la température et l'étude sur monocristal de ce composé a été l'occasion d'une étude vibrationnelle complète d'une série de composés possédant des structures analogues.

### V.1. CRISTAL MOLECULAIRE DE BIACETYLDIHYDRAZONE

Nous disposons pour cette étude d'un monocristal de biacétyldihydrazone synthétisé au laboratoire. La cristallogénèse de ce composé a permis d'obtenir un cristal qui se présente sous la forme d'un parallélépipède rectangle dont les dimensions sont données sur la figure 38.

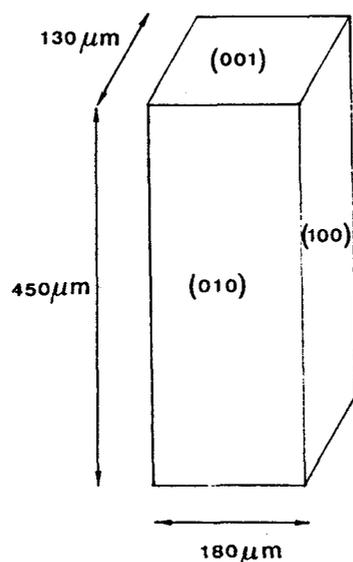


Fig. 38 : Schéma du cristal de biacétyldihydrazone.

Ces dimensions, compatibles avec une étude radiocristallographique, sont insuffisantes pour une étude par les moyens classiques de la spectrométrie Raman. L'étude radiocristallographique (95) montre que la structure cristalline appartient au système quadratique avec les paramètres  $a=b=12,177\text{Å}$  et  $c=4,116\text{Å}$ . Le groupe d'espace est  $P4_2/n\bar{C}_{4h}$  avec 4

molécules par maille ; les atomes C, H et N sont en position générale  $g$  alors que le centre de symétrie de la molécule est dans un site  $c$  ou  $d$  de symétrie  $C_i$  (figure 39).

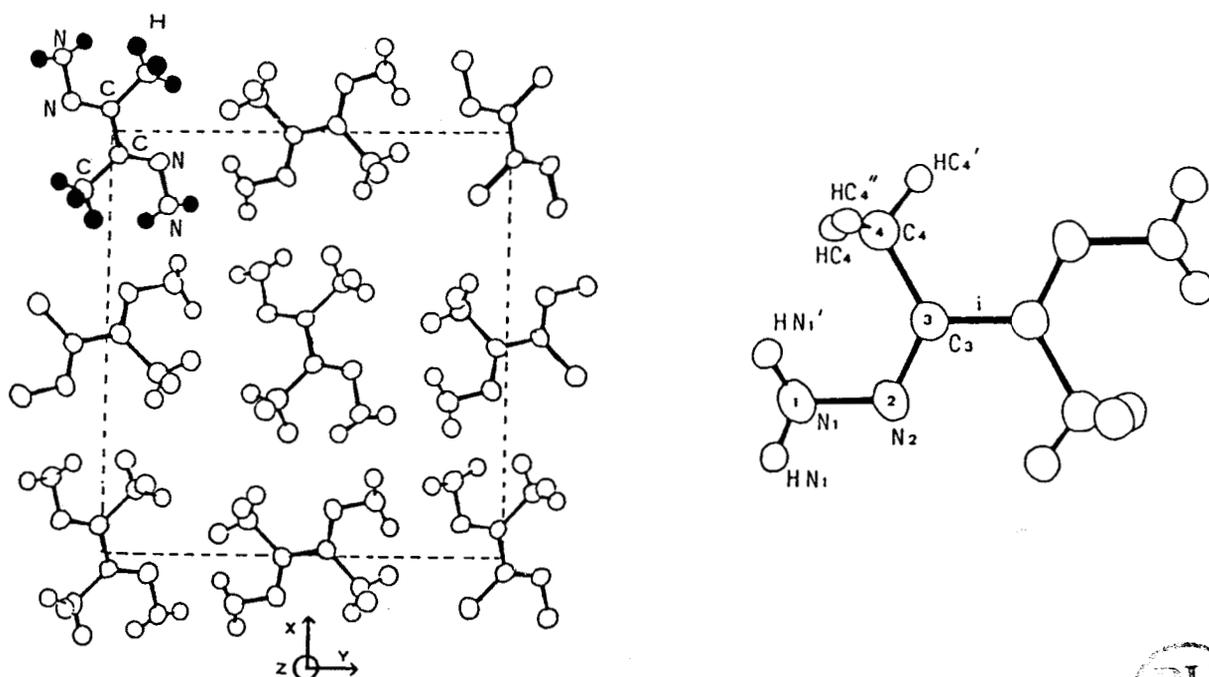


Fig. 39 : Schémas de la maille cristalline et de la molécule de biacétyldihydrone.

La corrélation entre le groupe de symétrie  $C_{2h}$  de la molécule, le groupe de site  $C_i$  et le groupe facteur  $C_{4h}$  de la maille est décrite dans le tableau I suivant :

TABLEAU I : Tableau de corrélation pour la molécule de biacétyldihydrazone dans le cristal

	$C_{2h}$	$C_i$	$C_{4h}$		
17	$A_g$	$A_g$ $R_x, R_y, R_z$	$A_g$	$x^2 + y^2, z^2$	R
			$B_g$	$x^2 - y^2, xy$	R
7	$B_g$		$E_g$	$(xz, yz)$	R
8	$A_u$	$A_u$ $T_x, T_y, T_z$	$A_u$	$z$	IR
			$B_u$		
16	$B_u$		$E_u$	$(x, y)$	IR

Les 216 modes normaux au centre de la zone de Brillouin ( $\vec{k}=\vec{0}$ ) constituent la représentation irréductible du groupe ponctuel  $C_{4h}$  :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 27A_g + 27B_g + 27E_g + 27A_u + 27B_u + 27E_u$$

Les modes  $A_g$ ,  $B_g$  et  $E_g$  sont actifs en diffusion Raman et les modes  $A_u$  et  $E_u$  en infrarouge. Les modes internes de la molécule se décomposent en  $24A_g + 24B_g + 24E_g + 24A_u + 24E_u$  et les modes externes en  $3A_g + 3B_g + 2A_u + 2E_u + 3B_u$  (inactifs), déduction faite des modes acoustiques  $A_u + E_u$ .

Les spectres polarisés permettent de séparer les modes Raman selon leur symétrie en orientant le cristal par rapport, d'une part, à la direction d'illumination et de collection et,

d'autre part, aux directions de polarisation et d'analyse de la lumière excitatrice et diffusée. Le microcristal est collé à l'extrémité d'une fine aiguille de quartz puis adapté sur une tête goniométrique ; les directions  $x, y, z$  colinéaires à  $a, b$  et  $c$  sont repérées aux moyens des rayons  $X$  et les indices des faces du cristal sont déterminés (figure 38). La tête goniométrique est ensuite fixée sur la platine du microscope. Le cristal est orienté par rapport au repère fixe de l'appareil  $X, Y, Z$  de façon à avoir les faces du cristal toujours perpendiculaires à l'axe du cône d'illumination. Dans ces conditions, les effets de biréfringence seront minimisés surtout si on utilise un objectif d'ouverture moyenne comme l'UTK X50 ( $\theta_m = 39,1^\circ$ ) et si le point de focalisation est situé près de la surface. D'un point de vue optique, le cristal est uniaxe mais les valeurs des deux indices n'ont pas été mesurées.

Les spectres tracés dans les différentes configurations possibles sont représentés sur les figures 40 et 41. Les modes  $A_g, B_g$  et  $E_g$  apparaissent sélectivement sur les spectres de configuration  $(zz), (yx)$  ou  $(xy)$  et  $(xz)$  ou  $(yz)$ .

L'"éclatement" des modes de la molécule isolée par l'effet de champ cristallin en modes  $A_g, B_g$  et  $E_g$  est très faible. Les modes  $A_g, B_g$  et  $E_g$  dans le cristal correspondant à un même mode de la molécule isolée sont effectivement observés à une même fréquence à  $2\text{cm}^{-1}$  près. Il est donc difficile de distinguer sur les spectres de moyennes fréquences, qui sont caractéristiques des modes internes, les fuites de polarisation

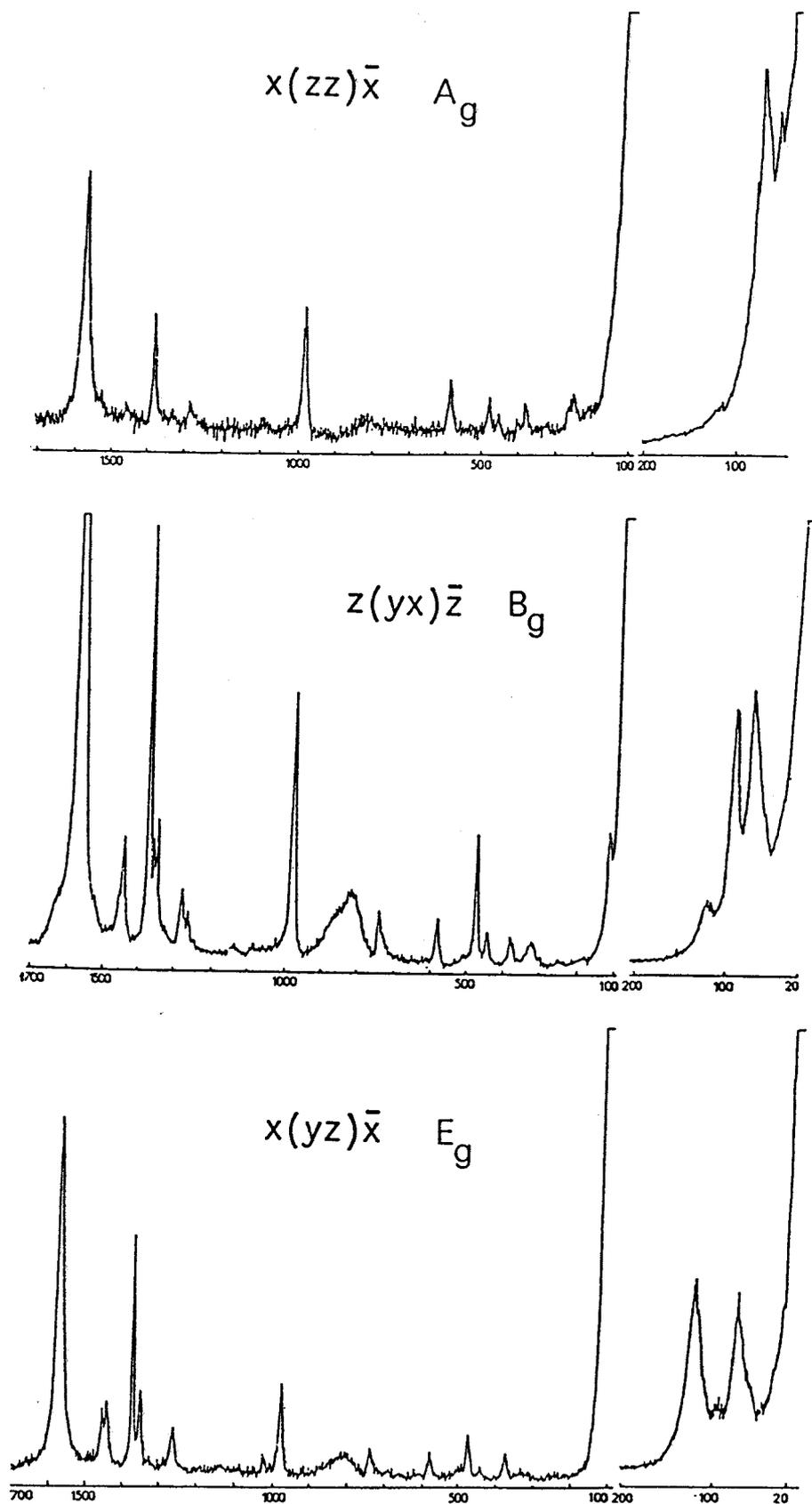


Fig. 40 : Spectres Raman polarisés d'un microcristal de biacétyldihydrazone ; objectif utilisé : UTK X 50 ( $\theta_m = 39,1^\circ$ ).

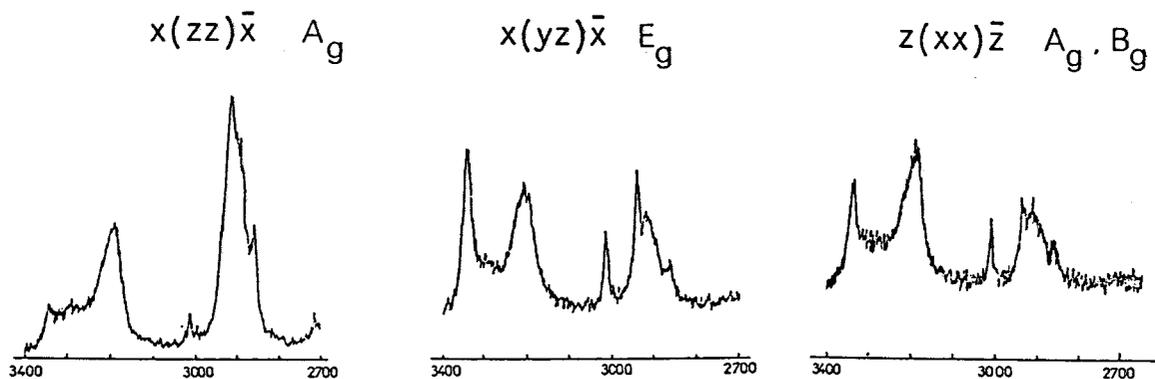
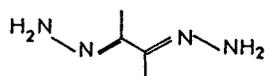


Fig. 41 : Spectres Raman polarisés d'un microcristal de biacétyldihydrazone dans la zone 2700-3400  $\text{cm}^{-1}$ .

dues à une orientation imparfaite du cristal et à l'utilisation d'une lumière focalisée. Les spectres de moyennes fréquences sont avant tout caractéristiques de l'entité moléculaire et sont analogues, quant aux fréquences, à ceux obtenus sur un échantillon en poudre ou en solution. Les valeurs des nombres d'onde reportées sur le tableau II sont celles d'un échantillon en poudre et sont en fait les valeurs moyennes des trois modes  $A_g$ ,  $B_g$  et  $E_g$  relatives au même mode moléculaire actif en Raman et des modes  $A_u$  et  $E_u$  du cristal correspondant à un même mode moléculaire actif en infrarouge. L'attribution de nombreux modes est proposée dans l'approximation de la vibration de groupe.

TABLEAU II : Nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) infrarouge et Raman du dihydrazone-2,3-butane-dione-2,3 (biacétyl dihydrazone) sous forme de poudre



Infrarouge (solide)	Raman (solide)	Attribution (96)
3340 F	3340 f	$\nu_a \text{NH}_2$
3196 F	3190 f	$\nu_s \text{NH}_2$
3012 f		
2938 f	2940 f	
	2910 f	$\nu_s + \nu_a \text{CH}_3$
2850 f	2860 f	
1637 m	1640 f	$\delta_{\text{NH}_2} \nu^2 \text{C=N}$
1576 m	1580 TF	
	1460 f	
1430 f	1445 f	
1410 f		
	1378 F	$\delta_a + \delta_s \text{CH}_3$
	1365 f	
	1352 f	
	1285 f	
	1265 f	
1250 f		
	1145 f	$\nu_a \text{C-CH}_3$
1128 TF		$\nu \text{C-C}$
1070 m		$\nu \text{N-NH}_2$
1000 f		
	980 F	r $\text{CH}_3$
930 F		
	840 L	
742 TF	745 f	$\nu_s \text{C-CH}_3$
667 f		$\delta_s \text{NH}_2$
	585 f	$\delta_{\text{NCC}}$
543 l		
461 TF	480 f	$\delta_{\text{CCCH}_3}$
368 L	383 f	
	330 f	
229 TF		t $\text{CH}_3$
190 F		
	120 m	
	100 TF	modes de réseau
	80 TF	
	40 f	

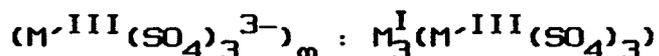
Intensité : TF, très forte ; F, forte ; m, moyenne ; L, large ; f, faible ; Tf, Très faible.  $\rho$  taux de dépolarisation ;  $\nu$  élongation ;  $\delta$  déformation dans le plan ;  $\delta$ , déformation hors du plan ; t, torsion ; r, balancement ; s, symétrique ; a, antissymétrique.

Dans la zone des basses fréquences, les modes externes sont plus caractéristiques du cristal. Trois modes Raman de réseau sont attendus dans les configurations ( $zz$ ),  $A_g$  ( $xy$ ),  $B_g$

et  $(yz)$ ,  $E_g$  ; ils sont caractéristiques des librations des molécules. La comparaison entre les spectres  $(zz)$  et  $(yx)$  montre que les fuites de polarisation sont faibles. La faible bande à  $120\text{cm}^{-1}$  sur le spectre  $(zz)$  est attribuée à une fuite de polarisation du mode  $B_g$  à  $120\text{cm}^{-1}$  observé en  $(yx)$ . En conséquence, le cristal est orienté correctement par rapport au repère X, Y, Z et l'effet de l'objectif peut être considéré comme négligeable. L'effet de la lame semi-transparente est ressenti exclusivement au niveau de la puissance d'illumination qui se répercute sur la qualité du rapport signal sur bruit. Les trois modes externes attendus dans chaque configuration sont observés sauf pour la configuration  $(zz)$  qui ne montre que deux modes  $A_g$  ; la troisième bande est vraisemblablement présente dans la bande intense de la lumière excitatrice. Cette hypothèse est justifiée par le fait que sur le spectre de poudre (tableau II) un mode de basse fréquence à  $40\text{cm}^{-1}$  est observé avec un appareil conventionnel à triple monochromateur. Il est à souligner la qualité exceptionnelle des spectres de basse fréquence surtout pour les configurations "croisées" avec un appareil optimisé, en fait, pour une bonne qualité des spectres de moyenne fréquence.

Cet exemple démontre que la microspectrométrie Raman polarisée peut être utilisée pour l'étude vibrationnelle des solides cristallisés malgré des performances moyennes, comparées à celles d'un triple monochromateur, dans la zone de basse fréquence.

## V.2. ETUDE VIBRATIONNELLE DE COMPOSES EN CHAINES INFINIES



L'exemple du monocristal de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  traité dans le présent paragraphe possède en lui-même un intérêt pour la caractérisation par spectroscopie de vibration d'une série de composés  $M^I_3(M^{III}(SO_4)_3)$  où  $M^I = NH_4^+$ ,  $Tl^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  et  $M^{III} = In$ ,  $Cr$ ,  $Fe$ ,  $Tl$ , possédant des structures analogues et présentant des transitions de phase en fonction de la température.

Tous ces composés possèdent en effet une structure de chaînes infinies  $(M^{III}(SO_4)_3^{3-})_{\infty}$  (figure 42) séparées par des cations  $M^I$  (97). Il a été démontré (98,99) pour le composé  $(NH_4)_3(In(SO_4)_3)$  l'existence d'une transition de phase  $P2_1/c \leftrightarrow R3C$  vers 400K. Cette transition est probablement du type ferroélectrique (100).

Toutefois, il n'existe pas de relation de symétrie groupe-sous groupe entre les groupes ponctuels respectifs des deux phases,  $2/m \equiv C_{2h}$  et  $3m \equiv C_{3v}$  (notation de Hermann-Mauguin = notation de Schönflies). Pour expliquer cette anomalie, l'hypothèse d'une phase intermédiaire de groupe de symétrie ponctuel  $\bar{3} \equiv C_{3i}$  a été postulée (98). Les trois phases appartenant respectivement aux trois groupes ponctuels  $2/m \equiv C_{2h}$ ,  $\bar{3} \equiv C_{3i}$  et  $3m \equiv C_{3v}$  seraient alors les sous-groupes d'une phase

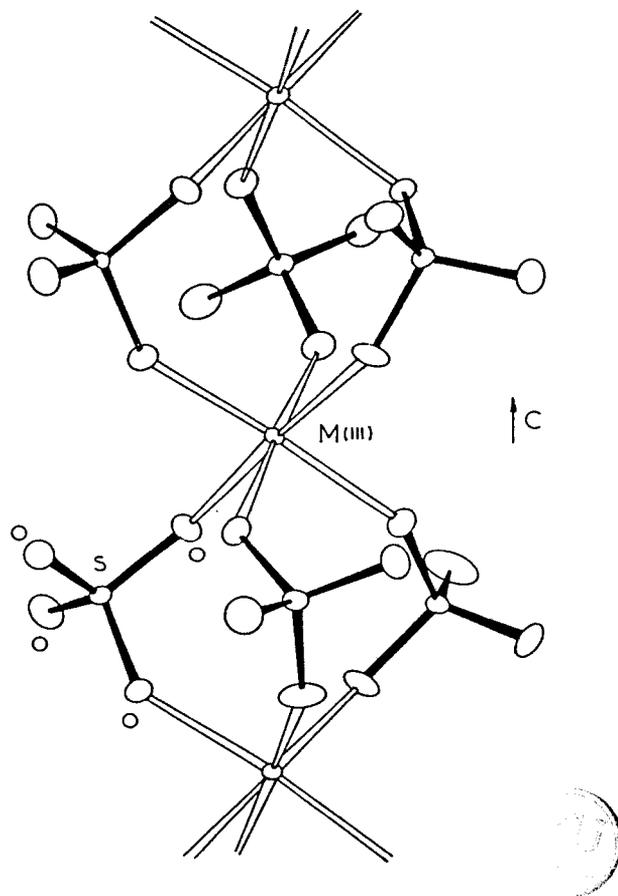


Fig. 42 : Structure des colonnes infinies de  $[In(SO_4)_3]^{3-}$  dans  $(NH_4)_3In(SO_4)_3$  (97).

prototype de plus haute symétrie  $\bar{3}m\bar{1}D_{3d}$  (98). L'étude vibrationnelle sur différents composés isotypes de  $(NH_4)_3(In(SO_4)_3)$  comporte une étude par diffusion Raman polarisée sur un monocristal de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  et une étude sur poudre de  $Tl_3(In(SO_4)_3)$ ,  $Tl_3(Fe(SO_4)_3)$  et  $Cs_3(Fe(SO_4)_3)$  pour mettre en évidence le rôle de la nature des cations  $M^I$  et  $M^{III}$  sur la séquence de transition de phase.

### V.2.1. Partie expérimentale

Les monocristaux de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  nous ont été fournis par G. Laplace et B. Jolibois de l'Université de Picardie. Ces cristaux qui ont été sélectionnés parmi les plus gros exemplaires se présentent sous la forme de prismes hexagonaux dont les dimensions et les indices des plans des faces sont indiqués sur la figure 43.

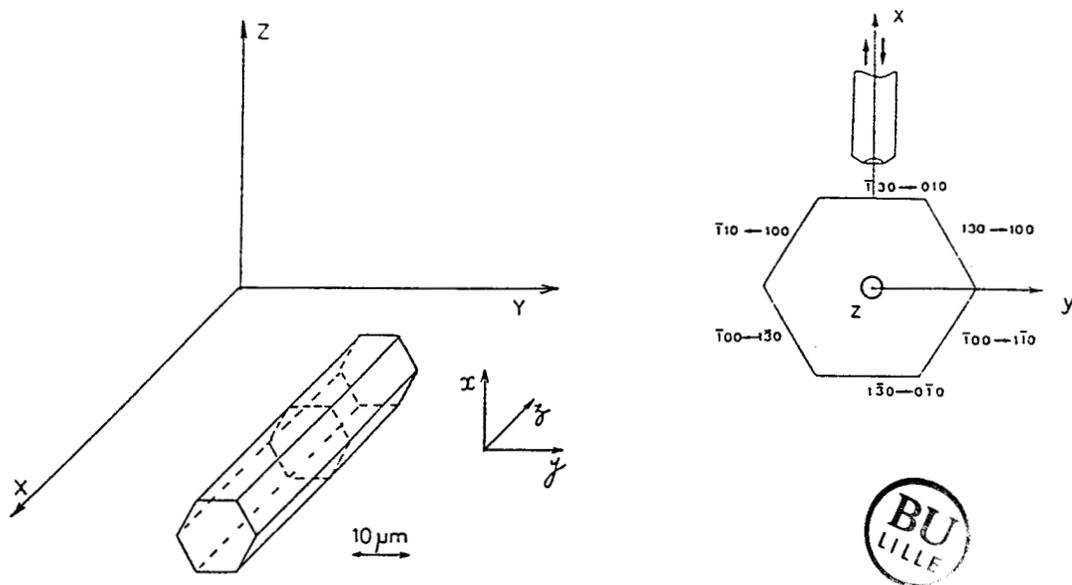


Fig. 43 : Schéma et orientation du monocristal de  $Tl_3[Cr(SO_4)_3]$  dans le repère XYZ.

L'utilisation de la microspectrométrie Raman a été rendue nécessaire à cause de la taille de l'échantillon,  $15\mu m$  entre les faces latérales et  $90\mu m$  entre les faces hexagonales

pour les plus gros d'entre eux. Les cristaux sont quasiment transparents à la lumière du jour avec cependant une très légère teinte verte. Pour minimiser les effets thermiques dus au laser, la puissance d'illumination utilisée est environ de 2mW au niveau de l'échantillon pour l'une quelconque des deux longueurs d'onde 514,5 et 488,0nm d'un laser à argon ionisé (Lexel).

À cause de sa petite taille, le cristal n'a pas été collé. En effet, la fluorescence de toutes les colles utilisées vient fortement perturber les mesures optiques. Aussi, les cristaux ont-ils été simplement posés sur une face latérale du prisme hexagonal, sur une platine tournante.

Les spectres Raman en fonction de la température ont été enregistrés en utilisant une platine chauffante Leitz, modèle 1350, adapté pour les études sous microscope. La régulation de température permet une précision de l'ordre du °C dans l'intervalle de température 20-500°C. Un disque de saphir de 400µm d'épaisseur recouvre le compartiment où se trouve l'échantillon. Fournie d'origine par le constructeur, la lame de saphir est taillée de façon à minimiser les effets de dépolarisation d'une vibration polarisée rectilignement. L'objectif utilisé est nécessairement un objectif de grande distance frontale comme l'UTK X50 ( $\theta_m = 39,1^\circ$ ).

Les spectres des poudres ont été enregistrés, soit par une microsonde, soit par un spectromètre conventionnel à triple monochromateur Dilor RT30 en utilisant alors la technique de la

cellule tournante même quand l'échantillon est chauffé par un microfour pouvant atteindre 250°C. Pour les spectres enregistrés à basse température, l'échantillon en poudre est introduit dans un cryostat Coderg adapté au RT30 ; la température minimale atteinte est de -190°C. Dans tous les cas, les températures affichées sont contrôlées à l'intérieur même de l'échantillon par le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes :

$$I_S/I_{AS} = \exp(h\nu/kT)$$

Le monocristal de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  dans la phase monoclinique est orienté dans le plan XY de façon à avoir z colinéaire à X et x ou y colinéaire à Y (figure 43). L'axe du cône d'illumination et de collection de la lumière, Z, est perpendiculaire à la face et colinéaire à x ou y ; x coïncide avec la direction du paramètre a, z avec celle de c et y fait un angle de l'ordre de 20° environ avec la direction de b. Pour le groupe facteur  $C_{2h}$ , les directions x et y sont équivalentes pour la diffusion Raman quant à la symétrie des modes mis en évidence. Les configurations expérimentales accessibles sans déplacement de l'échantillon sont donc  $x(zz)\bar{x}$  ou  $y(zz)\bar{y}$  et  $x(yz)\bar{x}$  ou  $y(xz)\bar{y}$ . Ces deux configurations permettent de séparer sans ambiguïté les modes  $A_g$  des modes  $B_g$ . Pour limiter les effets éventuels d'une biréfringence probable du cristal, le faisceau laser est focalisé au voisinage de la surface illuminée. Les spectres obtenus au moyen de la microsonde Mole

ont été réalisés pour différents points des 6 faces latérales du cristal ; les résultats sont pratiquement identiques confirmant l'homogénéité du cristal sélectionné et l'existence de valeurs proches pour les éléments yz et xz du tenseur de polarisabilité.

Le monocristal de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  de la phase II (rhomboédrique) posé dans le plan XY sur une face latérale est orienté d'une manière analogue au cristal monoclinique : z et y sont respectivement colinéaires à X et Y. De plus, l'axe du cône d'illumination et de collection de la lumière Z est perpendiculaire à la face considérée (figure 43) et colinéaire à x ; x coïncide avec la direction du paramètre a et z avec celle de c.

Les spectres d'absorption en infrarouge ont été enregistrés par l'intermédiaire d'un spectromètre Bruker IFS 113V travaillant par transformée de Fourier. Les spectres de transmission ont été obtenus dans la zone  $2000-400\text{cm}^{-1}$  à température ambiante sur des pastilles du produit dispersé dans KBr ; pour la zone  $400-20\text{cm}^{-1}$ , le polyéthylène remplace le KBr. Pour s'affranchir des phénomènes d'échange par  $Br^-$ , les spectres ont été également tracés pour les échantillons en émulsion dans le nujol et placés entre deux fenêtres de CsI. Pour éviter un changement de phase sous l'effet de la pression, des spectres de réflexion diffuse ont été tracés, notamment pour  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  dans le domaine  $2000-500\text{cm}^{-1}$  ; en effet, cette technique autorise l'enregistrement des spectres sans pastillage préalable (101).

### V.2.2. Spectres Raman polarisés de $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$ . Transitions de phases

$Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  cristallise dans deux systèmes cristallins selon les conditions de cristallisation (99). La détermination structurale par radiocristallographie de la forme hexagonale (phase II) a été effectuée récemment (102). Par contre, on ne dispose que de renseignements fragmentaires sur la forme monoclinique (phase I). Par analogie avec la structure de la phase basse température de  $(NH_4)_3(In(SO_4)_3)$  (97), la phase I de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  est supposée appartenir au groupe ponctuel de symétrie ou groupe facteur  $2/m \equiv C_{2h}$  et posséder 4 molécules par maille.

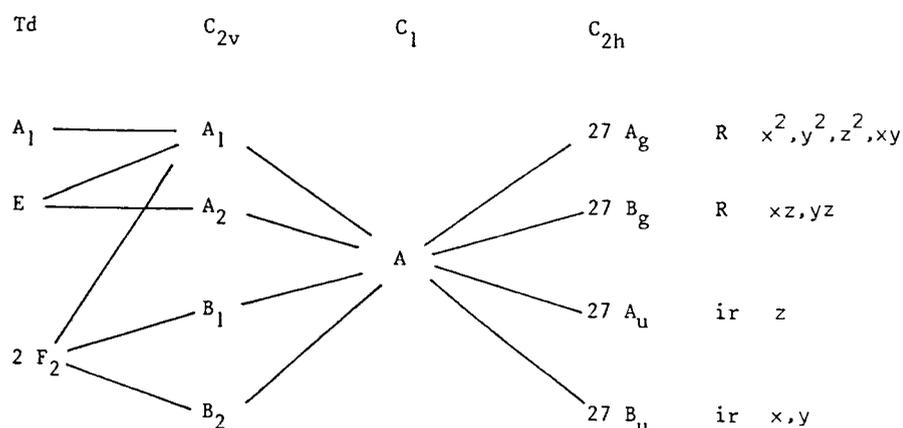
#### V.2.2.1. Structures et dénombrement des modes normaux

Les déterminations des structures des composés du type  $M^I(M^{III}(SO_4)_3)$  mettent en évidence des tétraèdres déformés pour  $SO_4$  qui pontent les ions  $M^{III}$  pour former des chaînes infinies  $(M^{III}(SO_4)_3)^{3-}$ . L'ion  $M^{III}$  possède un environnement octaédrique constitué de 6 atomes d'oxygène,  $M^{III}O_6$ ; entre les chaînes se logent les ions  $M^I$  par des contacts électrostatiques.

**Phase I.** Elle est monoclinique, le groupe facteur est  $C_{2h}$  et le nombre de molécules par mailles est 4. Tous les atomes Tl, Cr, S et O sont en position générale 4e de symétrie  $C_1$ . Les modes normaux sont dénombrés (103) au centre de la zone de Brillouin ( $\vec{k}=0$ ) par la méthode du site de Halford (89). Les 225 modes optiques attendus se répartissent en  $57A_g + 57B_g + 56A_u + 55B_u$  ;

les modes acoustiques sont  $A_u + 2B_u$ . Les modes  $A_g$  et  $B_g$  sont actifs en diffusion Raman et les modes  $A_u$  et  $B_u$  en absorption infrarouge.

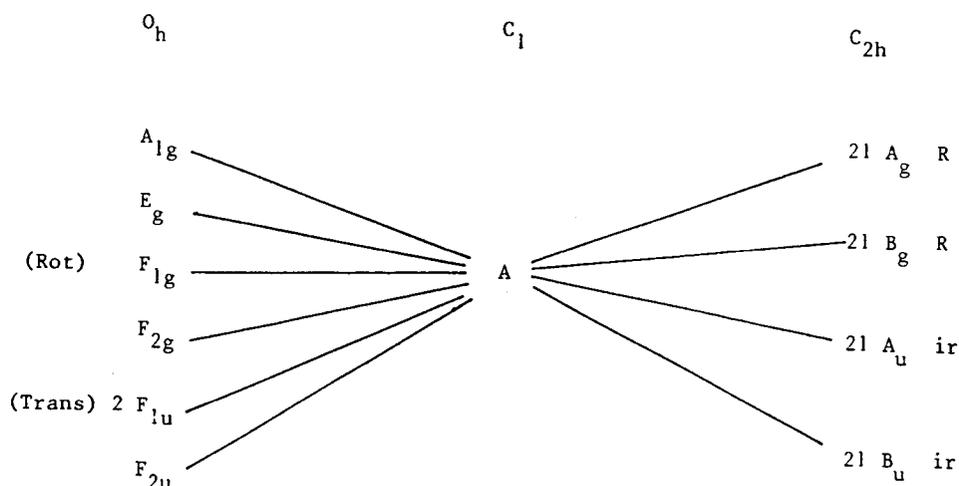
TABLEAU III : Tableau de corrélation pour les ions  $SO_4^{2-}$  dans la phase I



Le nombre et la nature des modes internes de l'ion  $SO_4^{2-}$  est déterminé à partir de la représentation irréductible du groupe T<sub>d</sub> :  $\Gamma_{vib}(T_d) = A_1 + E + 2F_2$ . Dans la maille cristalline, on obtient  $27A_g + 27B_g + 27A_u + 27B_u$ .

Les  $21A_g + 21B_g + 21A_u + 21B_u$  (Tableau IV) sont attribuables aux modes "internes et externes" des entités CrO<sub>6</sub>, déduction faite des redondances avec les modes des entités SO<sub>4</sub>. Les  $48A_g + 48B_g + 48A_u + 48B_u$  (issus des tableaux III et IV) peuvent être considérés comme des modes de vibration des chaînes  $(Cr(SO_4)_3)_\infty^{3-}$  dans la phase I.

TABLEAU IV : Tableau de corrélation pour les groupements  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6$  dans la phase I

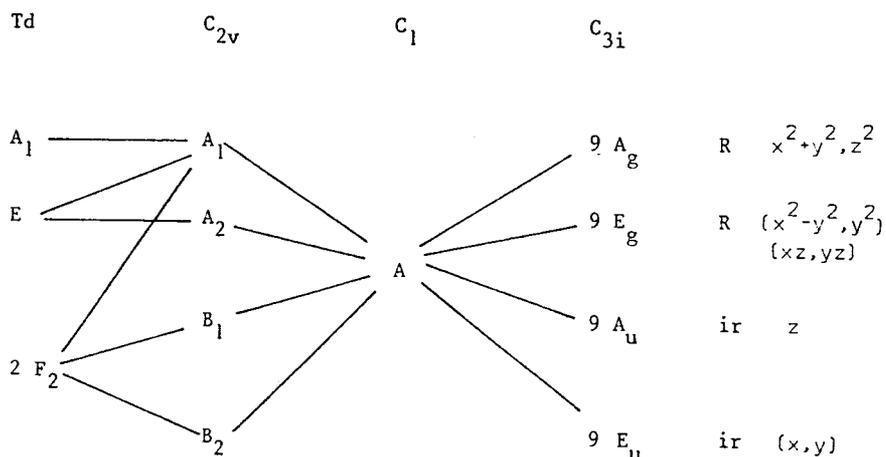


Les modes de réseau qui correspondent aux mouvements de translation des ions  $\text{Tl}^+$  par rapport aux chaînes sont  $9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$  dont  $A_u + 2B_u$  constituent les modes acoustiques.

**Phase II.** Elle est rhomboédrique, le groupe d'espace est  $R\bar{3} \equiv C_{3i}^2$  et  $Z=2$ . Les atomes de chrome occupent des sites 3a et 3b de symétrie  $C_{3i}$  alors que les atomes O, S et Tl sont en position générale 18f de symétrie  $C_1$ .

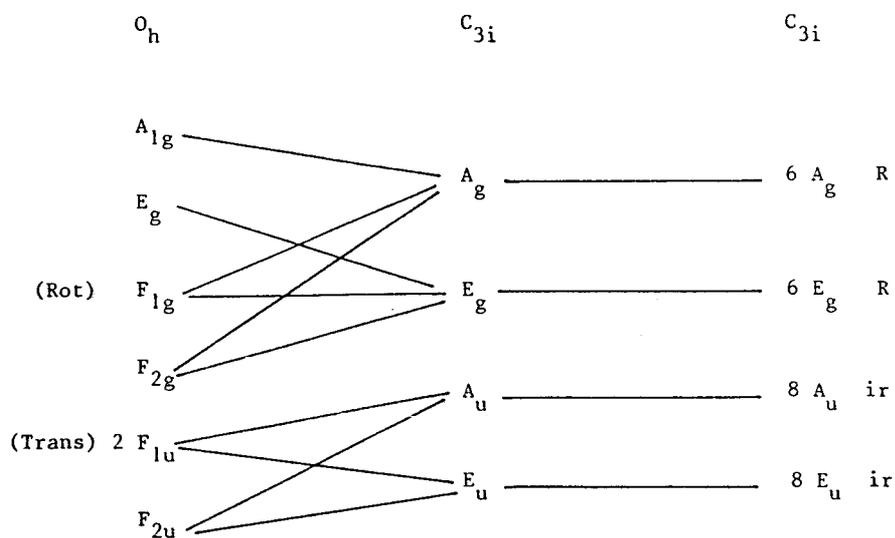
$18A_g + 18E_g + 19A_u + 19E_u$  modes optiques sont attendus ainsi que  $A_u + E_u$  modes acoustiques. Les modes de types g sont actifs en diffusion Raman et les modes de type u en absorption infrarouge.

TABLEAU V : Tableau de corrélation pour les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la phase II



9 $A_g$ +9 $E_g$ +9 $A_u$ +9 $E_u$  modes internes sont attendus pour les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans le cristal.

TABLEAU VI : Tableau de corrélation pour les groupements  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6$  dans la phase II

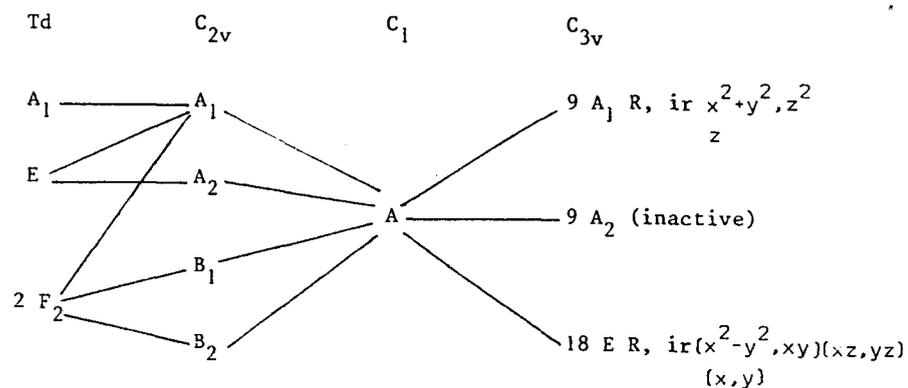


$6A_g + 6E_g + 8A_u + 8E_u$  sont attribuables aux modes "internes et externes" des entités  $CrO_6$ .  $15A_g + 15E_g + 17A_u + 17E_u$  (issus des tableaux V et VI) sont des modes de vibration des chaînes  $(Cr(SO_4)_3^{3-})_\infty$  dans la phase II. Les modes de translation des ions  $Tl^+$  sont  $3A_g + 3E_g + 3A_u + 3E_u$  donc  $A_u + E_u$  constituent les modes acoustiques.

**Phase III.** Elle est rhomboédrique le groupe facteur est  $C_{3v} \cong 3m$ ,  $Z=2$ . Les atomes de chrome occupent des sites 6a de symétrie  $C_3$  et les autres atomes O, S et Tl sont en position générale 18b de symétrie  $C_1$  (102).

$18A_1 + 37E$  modes optiques et  $A_1 + E$  modes acoustiques sont attendus. Dans cette phase, les modes sont à la fois actifs en Raman et en infrarouge.

**TABLEAU VII :** Tableau de corrélation pour les ions  $SO_4^{2-}$  dans la phase III



seuls quelques modes prévus par les règles de sélection sont observés. Un abaissement de température à 100K ne fait pas apparaître sur les spectres une résolution beaucoup plus grande. Les spectres Raman et de réflexion diffuse infrarouge de poudre conduisent à un nombre de modes observés bien inférieur au nombre prévu par les règles de sélection.

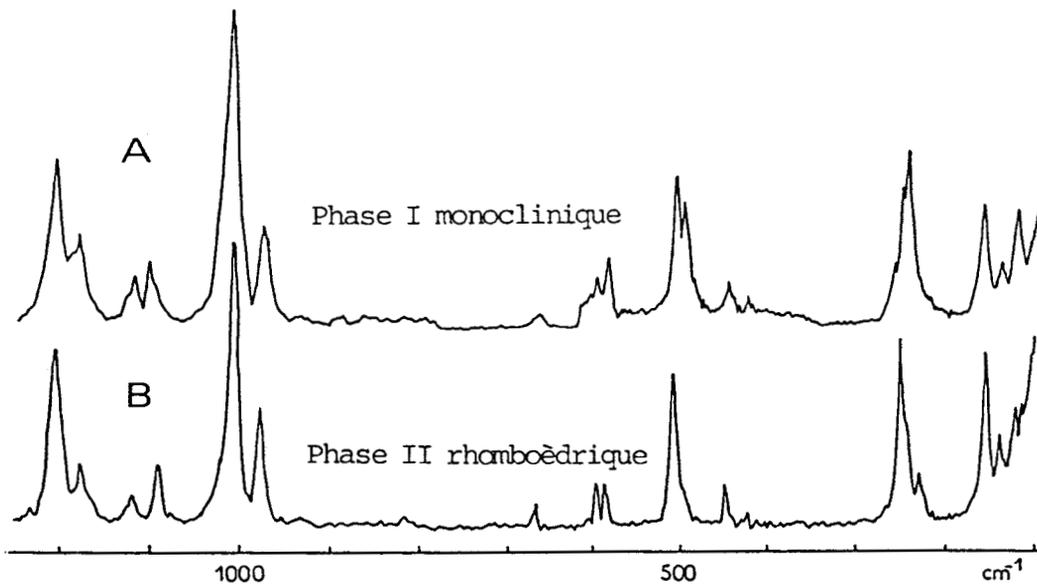


Fig. 44 : Spectres Raman de poudre de  $Tl_3[Cr(SO_4)_3]$  dans la phase monoclinique I (A) et rhomboédrique II (B) ;  $\lambda_0 = 514,5$  nm.

Toutefois, la séparation entre modes internes et externes aux chaînes  $(Cr(SO_4)_3^{3-})_\infty$  peut s'effectuer en considérant les largeurs à mi-hauteur des bandes Raman observées. En effet, celles dont le nombre d'onde est inférieur

à  $70\text{cm}^{-1}$  sont relativement intenses et fines pour être distinguées des modes internes aux chaînes beaucoup plus larges. De plus, ces modes de basses fréquences varient peu en fonction de la température entre 100 et 340K, que ce soit en fréquence ou en largeur de raie. Ce comportement suggère un caractère translationnel (104-106) de ces modes. Ces modes de phonons sont attribués tout naturellement aux modes de translation des cations  $\text{Tl}^+$  par rapport aux chaînes  $(\text{Cr}(\text{SO}_4)_3)^{3-}_\infty$  (figure 45) (106).

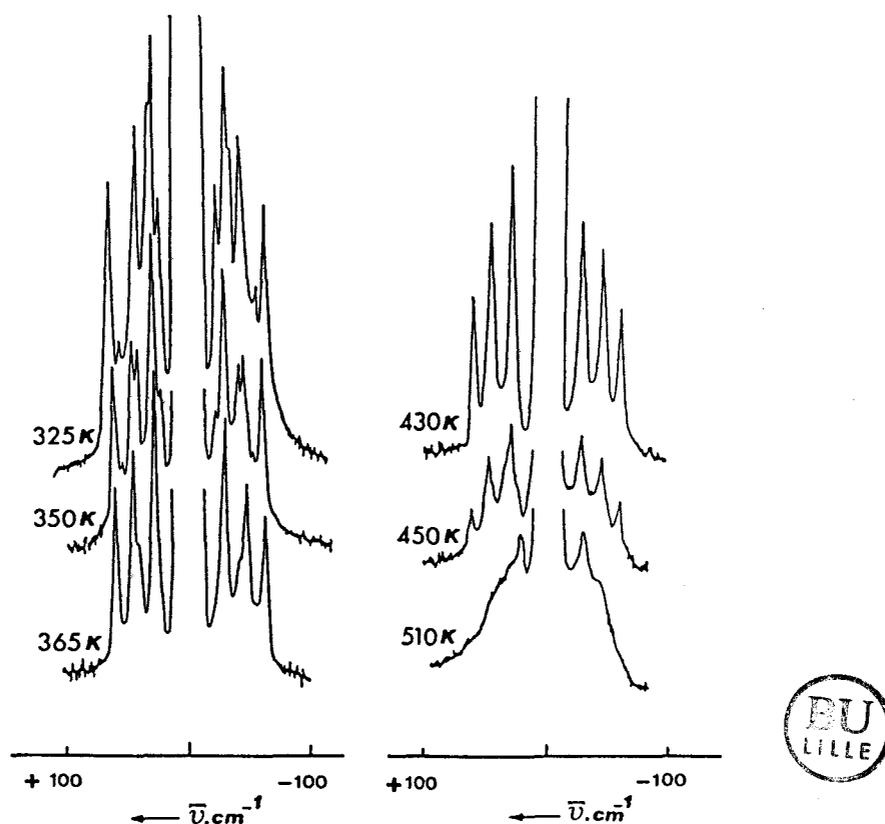


Fig. 45 : Spectres Raman de basse fréquence de poudre de  $\text{Tl}_3[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]$  à plusieurs températures :  $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ .

La séparation entre les modes  $A_g$  et  $B_g$  ne peut s'effectuer de façon expérimentale que par l'obtention des spectres Raman polarisés qui ont été tracés à l'aide de la microsonde dans différentes configurations dont  $x(zz)\bar{x}$  et  $x(yz)\bar{x}$ . Aux fuites de polarisation près, tous les modes  $A_g$  sont observés sur le spectre  $x(zz)\bar{x}$  ainsi que tous les modes  $B_g$  sur le spectre  $x(yz)\bar{x}$  (figures 46 et 47).

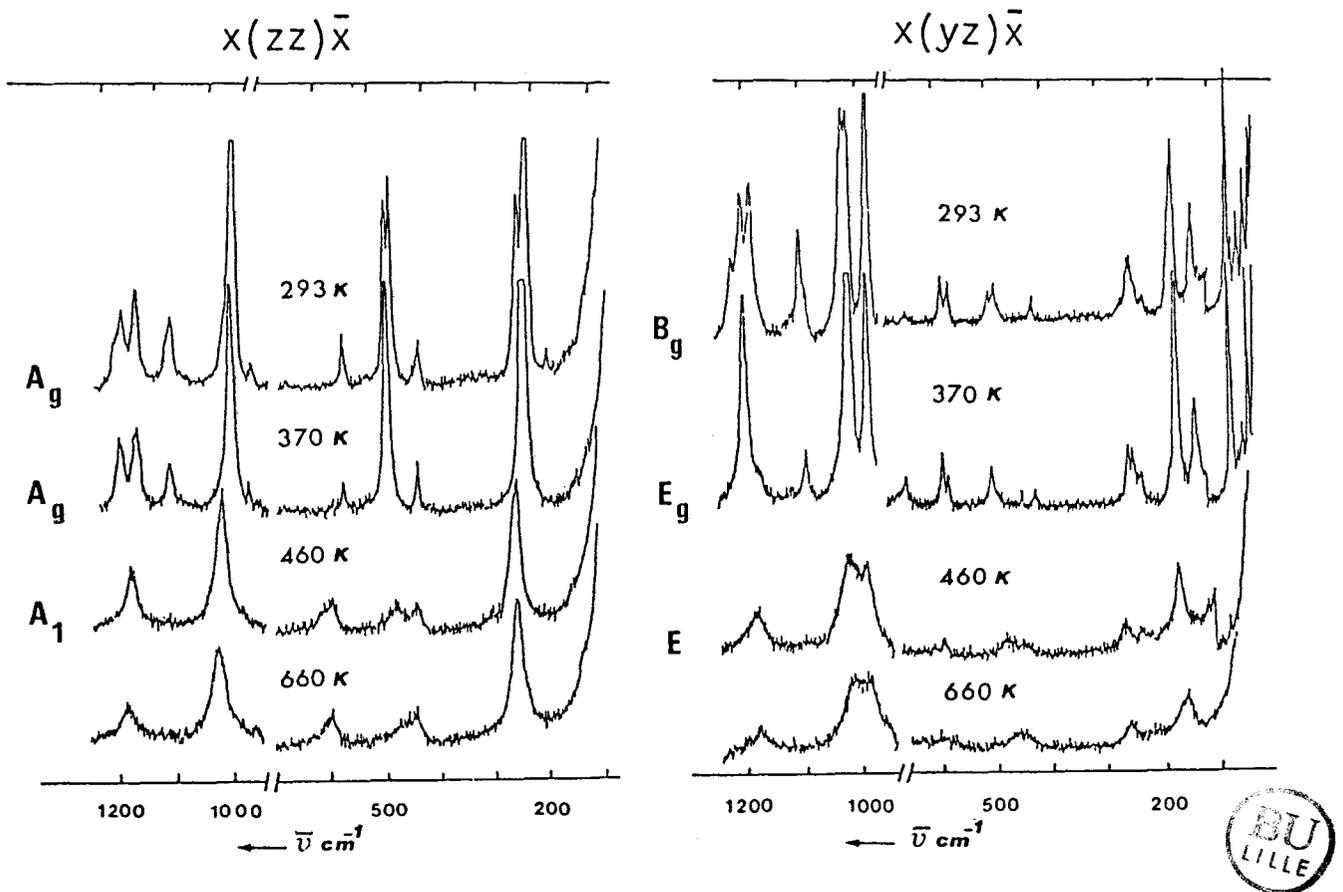


Fig. 46 : Spectres Raman polarisés dans les orientations  $x(zz)\bar{x}$  et  $x(yz)\bar{x}$  des différentes phases de  $Tl_3[Cr(SO_4)_3]$  à différentes températures ;  $\lambda_0 = 514,5$  nm.

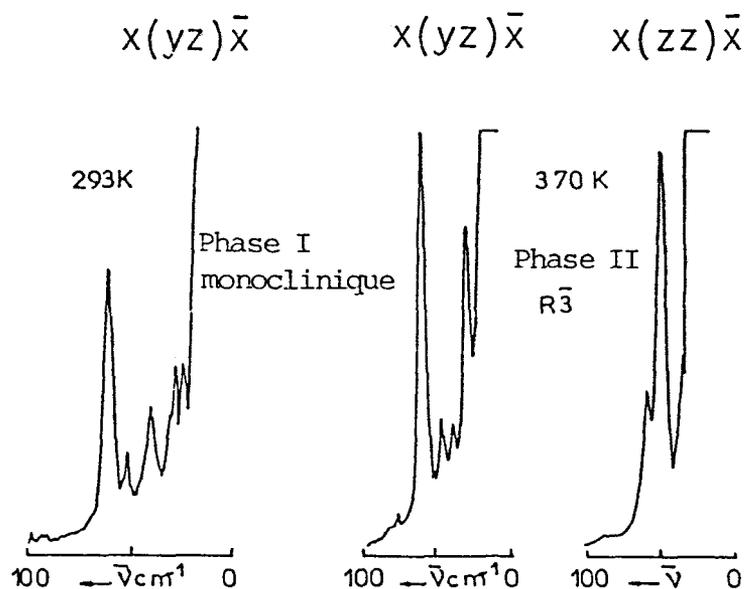


Fig. 47 : Spectres Raman polarisés de basse fréquence de la phase monoclinique I et rhomboédrique II dans différentes configurations ;  $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ .

Les modes Raman observés sont répertoriés dans le tableau IX pour les trois configurations  $x(yy)\bar{x}, A_g$  ;  $x(zz)\bar{x}, A_g$  ;  $x(yz)\bar{x}, B_g$ .

Par référence aux modes (figure 4B) bien connus de l'ion libre  $SO_4^{2-}$  (107), il est facile de localiser sur les spectres les zones de fréquences des modes internes des chaînes, dérivées des modes de l'ion libre.

Ainsi, dans la zone de nombres d'onde  $1300-900\text{cm}^{-1}$ ,  $11A_g+11B_g$  observés sont attribués aux vibrations d'élongation S-O. Le pontage des ions Cr(III) par les ions  $SO_4^{2-}$  se traduit

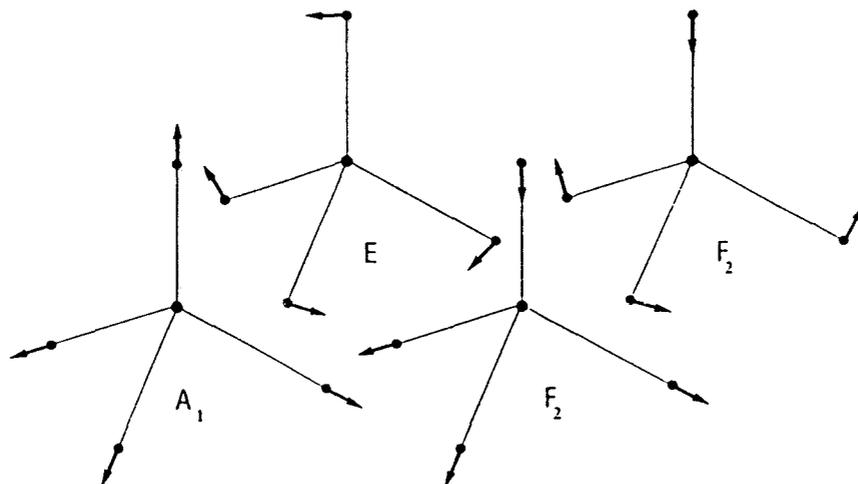


Fig. 48 : Modes de vibration de l'ion libre  $\text{SO}_4^{=}$  :  $A_1 (\nu_1)$  à  $981 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $E (\nu_2)$  à  $452 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F_2 (\nu_3)$  à  $1104 \text{ cm}^{-1}$  et  $F_2 (\nu_4)$  à  $613 \text{ cm}^{-1}$ .

par un allongement de deux distances S-O et un raccourcissement des deux distances S=O par rapport à l'ion libre. La coordination donne alors à l'ion  $\text{SO}_4^{=}$  une symétrie locale proche de  $C_{2v}$ . En conséquence, le mode triplement dégénéré  $F_2$  se scinde en trois composantes  $A_1+B_1+B_2$ . Cet effet est observé clairement sur les spectres de poudre infrarouge et Raman (figure 44A). Les spectres peuvent être comparés à ceux de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (104),  $\text{KHSO}_4$  (105) ou de  $\text{RbHSO}_4$  (106). La séparation en fréquence des modes Raman  $A_g$  et  $B_g$ , ainsi que des modes infrarouge  $A_u$  et  $B_u$ , n'est pas très grande et les modes ne sont séparés que sur les spectres polarisés. L'"éclatement" dû au champ cristallin prévoit dans la région  $1300-900 \text{ cm}^{-1}$   $12A_g+12B_g$  issus des modes  $A_1(\nu_1)$  et  $F_2(\nu_3)$  de l'ion libre  $\text{SO}_4^{=}$  dont

TABLEAU IX : Nombres d'onde Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) à 293K de la phase monoclinique de  $(\text{Tl}_3\text{Cr}(\text{SO}_4)_3)$  (48)

Attribution sommaire	$\times(\text{yy})\bar{x}, A_g$	$\times(\text{zz})\bar{x}, A_g$	$\times(\text{yz})\bar{x}, B_g$
Modes d'élongation	1212 m	1212 f	1218 f
$\nu(\text{S-O})$	-	1210 f	1214 f
	1202 m	1202 m	1201 m
	1184 f	1184 f	1184 f
	1176 m	1176 m	
	1122 m	1122 m	1120 f
	1115 m	1115 f	1110 f
	-	1112 m	1095 m
	1096 m	1096 f	1082 f
	1082 f	1082 f	1015 F
	1006 TF	1006 TF	1006 F
			972 TF
			665 f
Modes de déformation asymétrique $\delta(\text{S-O})$	602 f		
	596 f		595 m
	590 ép	592 f	
	582 m	582 m	582 m
		580 ép	
Modes d'élongation $\nu(\text{Cr-O})$	506 F	506 F	506 f
	496 F	496 F	496 f
Modes de déformation symétrique $\delta(\text{S-O})$	452 f	452 f	
	446 m	446 ép	444 f
	442 ép	442 m	424 f
Modes de déformation $\delta(\text{Cr-O})$	300 f		
	280 f		
	270 f	270 ép	
	256 F	256 F	258 f
	242 TF	242 TF	242 m
	215 f	-	218 f
	205 f	200 f	
		170 ép	168 ép
	160 m		161 F
	140 m	140 ép	
	120 f		124 m
	110 f		110 ép
Modes de translation des ions $\text{Tl}^+$			61 TF
			52 f
			43 m
			40 m
			30 f
			25 f
			20 f

m : moyenne, f : faible, F : forte, TF : très forte, ép : épaulement



$11A_g + 11B_g$  sont effectivement observés. Les modes de plus hautes fréquences sont attribués aux élongations des plus courtes liaisons S=O et ceux de plus basses fréquences aux élongations de S-O dans les ponts Cr-O-S-O-Cr (108). Les deux autres groupes de bandes dans les régions  $680-580\text{cm}^{-1}$  et  $450-420\text{cm}^{-1}$  sont dues aux déformations de  $\text{SO}_4^{2-}$  et peuvent être comparés aux spectres de sulfates de structures analogues (104-108). Il est vraisemblable que les modes de déformation des groupements  $\text{SO}_4$  soient couplés aux modes de vibration des entités  $\text{CrO}_6$ ; dans ces conditions, il est difficile de donner une attribution précise des modes de vibration dans l'approximation de la vibration de groupe.

Les bandes intenses  $A_g$  observées à 496, 506, 256 et  $242\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées toutefois aux modes d'élongation et de déformation des liaisons Cr-O de l'entité  $\text{CrO}_6$  (109, 110). Il n'a pas été possible d'attribuer de façon plus précise les autres modes des chaînes. Par contre, les modes attribués aux translations des ions  $\text{Tl}^+$  attendus en basse fréquence sont parfaitement visibles sur les spectres de la figure 47. Sur les 9 modes  $B_g$  attendus, 7 sont observés dans la configuration  $x(yz)\bar{x}$ ; par contre, les modes  $A_g$  sont plus difficilement observables sur le spectre à cause de la très large raie Rayleigh qui est difficilement éliminée par le double monochromateur de la microsonde dans les configurations  $x(zz)\bar{x}$  et  $x(yy)\bar{x}$ . Sur les 9  $A_g$  attendus, seuls 5 sont observés.

Quand la température passe de 100K à 340K, les spectres Raman de la phase I évoluent faiblement de façon

tout-à-fait continue. Les largeurs de bandes augmentent lentement alors que leurs nombres d'onde diminuent dans des proportions habituelles pour un cristal dans une phase unique et bien ordonnée.

Transition phase I,  $C_{2h}$   $\leftrightarrow$  phase II,  $C_{3i}^2$ . Vers 340K et dans un intervalle de 30K, les spectres Raman de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  se transforment. Dans la zone de moyenne fréquence, ces transformations sont évidentes ; sur le spectre  $x(yz)\bar{x}$  entre 1300 et 900 $cm^{-1}$ , le nombre de modes Raman passe de 11 à 4 (figure 44 et tableaux IX, X). Le nombre de bandes observées dans la région des modes d'élongation de  $SO_4$  est en accord avec le nombre prévu par les règles de sélection :  $4A_g + 4E_g$  dans le groupe  $C_{3i}^2 \cong R\bar{3}$ . La transition de phase est également mise en évidence par la réduction du nombre de modes  $A_g$  correspondant aux modes Cr-O : les deux modes  $A_g$  intenses de la phase I (496 et 506 $cm^{-1}$ ) évoluent vers un mode unique à 503 $cm^{-1}$  dans l'intervalle de température 320-360K. De même, les deux modes  $A_g$  de la phase I, à 256 et 242 $cm^{-1}$ , évoluent vers un mode unique à 250 $cm^{-1}$  avec disparition de l'épaule à 270 $cm^{-1}$ .

La transition de phase est encore mieux suivie par les variations des modes de phonons de basse fréquence entre 320 et 360K. Les  $9A_g + 9B_g$  modes de translation dans la phase I se réduisent à  $3A_g + 3E_g$  modes dans la phase II ; ces modes sont effectivement observés sur les spectres polarisés de la figure 47 à 61, 47, 29 $cm^{-1}$  ( $A_g$ ) et à 63, 48 et 33 $cm^{-1}$  ( $E_g$ ).

TABLEAU X : Nombres d'onde Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) à 370K de la phase rhomboédrique  $R\bar{3}$  de  $(\text{Tl}_3\text{Cr}(\text{SO}_4)_3)$  (48)

Attribution sommaire	$x(\text{zz})\bar{x}, A_g$	$x(\text{yz})\bar{x}, E_g$
Modes d'élongation	1202 m	1200 F
$\nu(\text{S-O})$	1170 m	1170 f <sup>a</sup>
	1112 m	1090 m
	1006 TF	1008 TF
	972 f <sup>a</sup>	974 TF
Modes de déformation asymétrique $\delta(\text{S-O})$		664 f
	580 f	596 f
		584 f
Modes d'élongation $\nu(\text{Cr-O})$		584 f
	503 F	503 f
Modes de déformation symétrique $\delta(\text{S-O})$	448 F	448 f
		424 f
Modes de déformation $\delta(\text{Cr-O})$	250 TF	250 f
		242 f
		228 ép
	150 f	170 ép
	130 f	161 F
		124 m
Modes de translation des ions $\text{Tl}^+$	61 f	63 F
	47 F	48 f
	29 f	33 F

<sup>a</sup>Fuite de polarisation

m : moyenne, f : faible, F : forte, TF : très forte, ép : épaulement

Les spectres de poudre en diffusion Raman ne mettent en évidence que trois modes dans la zone  $0-70\text{cm}^{-1}$  (figure 45) de la phase II : à 62, 47 et  $30\text{cm}^{-1}$ . Les effets de champ cristallin sont donc faibles et ne provoquent que de très faibles écarts de

fréquence entre les modes  $A_g$  et  $E_g$  ; ces modes ne sont résolus qu'en polarisation. Par contre, sur le spectre infrarouge de basse fréquence de la phase II (figure 49), quatre modes peuvent être observés vers 85, 75, 65 et  $55\text{cm}^{-1}$  ; ils correspondent aux quatre modes attendus  $2A_u + 2E_u$ .

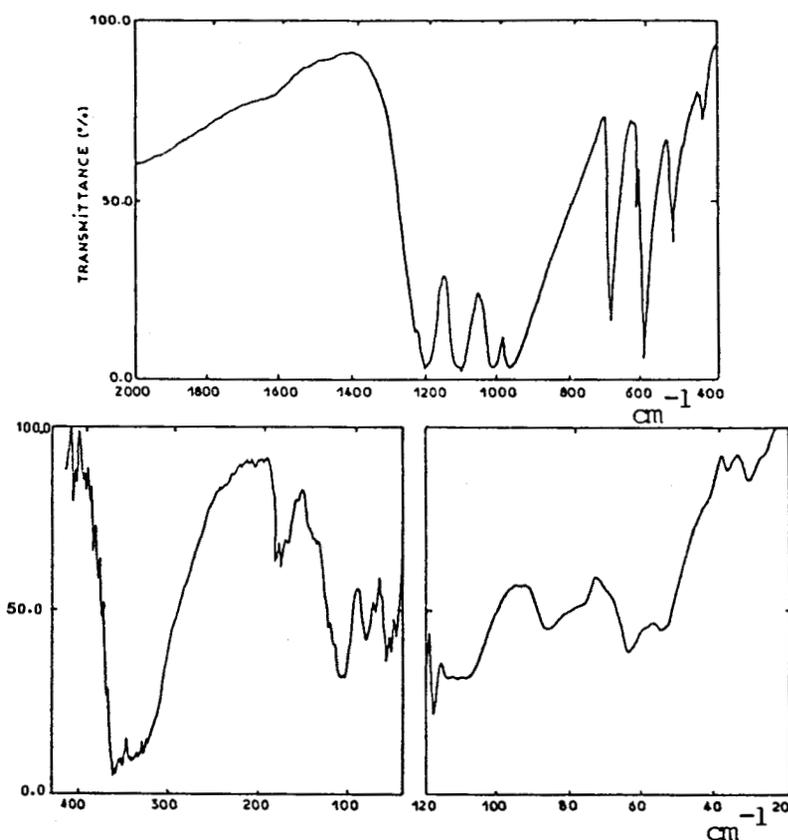


Fig. 49 : Spectres infrarouge de poudre de  $Tl_3[Cr(SO_4)_3]$  dans la phase II,  $R\bar{3}$ .

Sur le spectre Raman de poudre (figure 44B) de moyenne fréquence, 6 modes sont observés dans la zone  $1300-800\text{cm}^{-1}$ . Ce nombre était également celui observé pour la phase I (figure

44A). Les spectres infrarouge de moyenne fréquence (figure 49) ne mettent en évidence que 4 modes entre  $1300$  et  $800\text{cm}^{-1}$  et présentent la même allure que ceux obtenus pour la phase I. En conséquence, il ressort que les spectres de poudre ne mettent nettement en évidence que le pontage des ions  $\text{Cr(III)}$  par les ions  $\text{SO}_4^{=}$  avec passage du groupe de symétrie  $T_d$  au groupe de symétrie  $C_{2v}$ .

Pour préciser la température de la transition de phase, les spectres Raman de basse fréquence ont été enregistrés au cours de très faibles montées ou descentes en température. La transition s'amorce à  $325\text{K}$  et est terminée à  $355\text{K}$ ; la réversibilité complète de la transition n'a jamais pu être suivie pendant la durée d'une expérience, cependant, elle est totale après  $24\text{h}$  à  $100\text{K}$ . La transition phase I ( $C_{2h}$  → phase II ( $C_{3i}^2$ )) s'effectue en  $30\text{K}$  dans ce domaine de température ( $325\text{--}355\text{K}$ ); les deux phases coexistent (figure 45). Ces constatations indiquent que la transition est du 1er ordre (111-113). D'autre part, la facilité avec laquelle la transition s'effectue par simple broyage des cristaux semble indiquer qu'elle serait de nature ferroélastique (100).

Transition phase II,  $C_{3i}^2 \leftrightarrow$  phase III,  $C_{3v}$ . Au-delà de  $360\text{K}$ , les spectres Raman restent analogues et les variations en fonction de la température sont compatibles avec le comportement d'une phase unique et bien ordonnée. Dans un intervalle de  $40\text{K}$  autour de  $450\text{K}$ , l'allure des spectres change

radicalement. Ainsi, les raies fines et bien résolues des phonons de basse fréquence (figure 45) évoluent vers une bande large dont le maximum est à  $30\text{cm}^{-1}$ . Il est à noter qu'aucun des modes de basse fréquence n'a de déplacement significatif en fréquence qui suggère la présence d'un mode "mou" caractéristique d'une transition du 2ème ordre (113,114). Le nombre de mode de phonons optiques attendus dans la région  $0-70\text{cm}^{-1}$  pour la phase III,  $2A_1+5E$ , ne peut pas être observé expérimentalement.

Quoique la structure radiocristallographique de  $\text{Ti}_3(\text{Cr}(\text{SO}_4)_3)$  dans la phase III n'ait pas encore été déterminée, on peut raisonnablement admettre qu'elle doit être analogue à celle de  $(\text{NH}_4)_3(\text{In}(\text{SO}_4)_3)$  dans sa forme haute température (98), étant donné la ressemblance entre les spectres Raman et des résultats fragmentaires radiocristallographiques (102).

Dans le domaine spectral des vibrations d'élongation des groupements  $\text{SO}_4$ ,  $1200-950\text{cm}^{-1}$ , la transition est mieux mise en évidence dans la configuration  $x(\text{zz})\bar{x}$  (figure 46). Les  $4A_g$  de la phase II évoluent vers deux bandes non résolues pouvant contenir les  $4A_1$  attendus. Les spectres de la configuration  $x(\text{yz})\bar{x}$  passent de 4 raies bien résolues dans la phase II à 4 bandes beaucoup plus larges dans la phase III. L'élargissement des raies provient vraisemblablement des 8 modes E attendus dans la zone  $1200-950\text{cm}^{-1}$  dans cette phase III. Le passage phase II  $\rightarrow$  phase III se caractérise également par une transformation des massifs propres aux déformations des groupements  $\text{SO}_4$ ; ceci semble indiquer le rôle joué par les groupements  $\text{SO}_4$  dans le

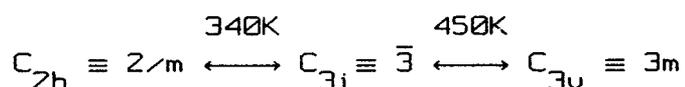
mécanisme de la transition de phase parallèlement à celui induit par les ions  $Tl^+$ . De plus, on observe une chute spectaculaire de l'intensité du mode à  $503\text{cm}^{-1}$  attribué aux élongations des liaisons Cr-O dans l'entité  $\text{CrO}_6$ .

Pour cerner avec plus de précision la température et la nature de la transition de phase,  $C_{3i}^2 \leftrightarrow C_{3v}$ , les spectres de basse fréquence Raman ont été enregistrés tous les 10K de 400 à 500K. La transition s'amorce à 430K et est terminée à 470K. La réversibilité de la transition est totale dans le même domaine de température. Le fort hystérisis de température, ainsi que la coexistence des deux phases, indiquent que la transition est du 1er ordre. La perte en résolution notée sur les spectres des phonons de basses fréquences peut être attribuée à un nombre plus grand de phonons,  $2A_1+5E$ , dans la même zone de fréquence pour la phase  $C_{3v}$  que pour la phase  $C_{3i}^2$ , avec en plus la possibilité d'un éclatement LO-TO (longitudinal optique-transversal optique) pour un groupe d'espace non centrosymétrique comme  $R3c \equiv C_{3v}^6$ .

Néanmoins, il est vraisemblable que le manque de finesse des raies Raman de basses fréquences puisse être attribué à un désordre translationnel statique ou dynamique des ions  $Tl^+$  dans la phase III ; en effet, dans les phases I (98) et II (102), les polyèdres de coordination des ions  $Tl^+$  sont bien définis alors que dans la phase III ils ne le sont plus avec autant de précision (98, 102).

Transition phase III,  $C_{3v}$  → phase IV,  $D_{3d}$ . Quand la température s'élève dans le domaine de stabilité de la phase III,  $C_{3v}$ , peu de variations sont observées sur les spectres Raman, hormis les effets thermiques normaux : élargissement des bandes et diminution des nombres d'onde en fonction de la température. Néanmoins, à partir de 620K, on constate une faible évolution des spectres dans le domaine spectral attribué aux déformations des groupements  $SO_4$ , vers 600 et 450 $cm^{-1}$ . Les modes  $A_1$  et E évolueraient vers des modes  $A_{1g}$  et  $E_g$  du groupe facteur  $D_{3d}$  de la phase IV. Cependant, sur le seul résultat de l'étude vibrationnelle, il est bien difficile d'affirmer ou d'infirmer l'existence de cette phase IV dont la symétrie reste tout-à-fait hypothétique ; son existence est confirmée par des mesures de permittivité électrique (102) qui indiquent une transition de phase à 630K juste avant la température de décomposition à 650K de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$ .

Dans le cas de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$ , la séquence de transitions de phases suivante a été mise en évidence par spectroscopie vibrationnelle :



Il n'existe pas de relation de groupe à sous-groupe entre les groupes ponctuels des phases I, II, III. Toutefois, ces groupes peuvent posséder un sur-groupe commun, en

l'occurrence le groupe  $D_{3d} \equiv \bar{3}m$ , qui peut être la phase prototype observée à haute température juste avant le point de fusion.

$$2/m \subset \bar{3}m, \bar{3} \subset \bar{3}m, 3m \subset \bar{3}m$$

et

$$2/m \not\subset \bar{3}, \bar{3} \not\subset 3m$$

La phase prototype doit respecter certaines conditions (112); en particulier le nombre de formules chimiques par maille élémentaire dans les groupes  $2/m$ ,  $\bar{3}$  et  $3m$  doit être un multiple entier de celui de  $\bar{3}m$ .

La phase intermédiaire  $C_{3i}^2 \equiv R\bar{3}$  avait été postulée dans des études structurales antérieures (98) pour expliquer la transition

$$P2_1/C \equiv C_{2h}^5 \leftrightarrow R3c \equiv C_{3v}^6$$

de  $(NH_4)_3(In(SO_4)_3)$ . Le pivotement des tétraèdres  $SO_4$  dans les chaînes  $(In(SO_4)_3^{3-})_\infty$  au cours de la transition ne pouvait s'expliquer sans la présence d'une phase intermédiaire dans laquelle les chaînes seraient parfaitement symétriques. Dans le cas de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$ , la phase intermédiaire est suffisamment stable pour être isolée et caractérisée par radiocristallographie (102) et spectroscopie de vibration (48, 49).

Des chaînes parfaitement symétriques sont effectivement mises en évidence dans la phase II de groupe d'espace  $R\bar{3}C_{3i}^2$  de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  (102). Le pivotement des tétraèdres  $SO_4$  est évidemment lié à une déformation des entités  $CrO_6$  et des polyèdres de coordination autour des ions  $Tl^+$ . Ce polyèdre est parfaitement défini (102), tout au moins tant que les forces d'interaction prévalent sur l'agitation thermique.

### V.2.3. Etude vibrationnelle des composés $M^I(M'^{III}(SO_4)_3)$ .

#### Transitions de phases

Les composés de formule générale  $M^I(M'^{III}(SO_4)_3)$  possèdent des structures isotopiques dont quelques unes ont été déterminées par radiocristallographie :  $(NH_4)_3In((SO_4)_3)$ ,  $P2_1/c$  (97) et  $R3c$  (98) et  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$ ,  $R\bar{3}$  (102).

Ces structures appartiennent à différents groupes ponctuels,  $2/m$ ,  $\bar{3}$  et  $3m$  qui ne présentent pas de relation de groupe à sous-groupe. En fonction de la nature des cations  $M(I)$  et  $M'(III)$ , l'un de ces trois groupes ponctuels est stabilisé à la température ambiante. Nous avons choisi d'étudier par spectroscopie de vibration trois composés appartenant chacun, à température ambiante, à des groupes ponctuels différents. Ces composés,  $Tl_3(In(SO_4)_3)$ ,  $Tl_3(Fe(SO_4)_3)$  et  $Cs_3(Fe(SO_4)_3)$  nous ont été fournis sous forme de poudre par G. Laplace et B. Jolibois (115). Les transitions de phase présentées par les trois composés ont été analysées par spectrométrie Raman conventionnelle afin de préciser si la séquence de transition

$2/m \rightarrow \bar{3} \rightarrow 3m \rightarrow \bar{3}m$  est générale pour tous les composés du type  $M^I(M^{III}(SO_4)_3)$ .

#### V.2.3.1. Structures et dénombrement des modes normaux

Le dénombrement théorique des modes de vibration utilise le même principe et les mêmes tableaux de corrélation (tableaux III à VIII) que ceux développés pour  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  dans des phases de groupe facteur correspondant. Il est toutefois à signaler que les structures radiocristallographiques des trois composés étudiés ne sont pas connues. Seules une étude sur poudre (116) a permis de déterminer les systèmes cristallins et leurs paramètres. Les structures de  $Tl_3(In(SO_4)_3)$ ,  $Tl_3(Fe(SO_4)_3)$  et  $Cs_3(Fe(SO_4)_3)$  sont supposées analogues respectivement à celles de  $(NH_4)_3(In(SO_4)_3)$ ,  $P2_1/c$ ,  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$ ,  $R\bar{3}$ , et  $(NH_4)_3(Fe(SO_4)_3)$ ,  $R3c$ .

Phase I,  $Tl_3(In(SO_4)_3)$  : monoclinique, groupe facteur  $C_{2h} \cong 2/m$ ,  $Z=4$ . Tous les atomes sont dans des sites 4e de symétrie  $C_1$ .

Phase II,  $Tl_3(Fe(SO_4)_3)$  : rhomboédrique, groupe facteur  $C_{3i} \cong \bar{3}$ ,  $Z=2$ . Les atomes de fer occupent les sites 3a et 3b de symétrie  $C_{3i}$ . Les atomes O, S, Tl sont dans les sites 18f de symétrie  $C_1$ .

Phase III,  $Cs_3(Fe(SO_4)_3)$  : rhomboédrique, groupe d'espace  $C_{3v}^6 \cong R3c$ ,  $Z=2$ . Les atomes de fer sont dans des sites 6a de symétrie  $C_3$  et les atomes O, S et Cs dans des sites 18b de symétrie  $C_1$  (117).

TABLEAU XI : Nombre de modes normaux des composés  $M_3^I M^{III}(SO_4)_3$  à température ambiante

Composé	$Tl_3(In(SO_4)_3)$	$Tl_3(Fe(SO_4)_3)$	$Cs_3(Fe(SO_4)_3)$
phase	I ( $C_{2h}, Z=4$ )	II ( $C_{3i}, Z=2$ )	III ( $C_{3v}^6, Z=2$ )
Nombre total de modes optiques	57A <sub>g</sub> + 57B <sub>g</sub> + 56A <sub>u</sub> + 55B <sub>u</sub>	18A <sub>g</sub> + 18E <sub>g</sub> + 19A <sub>u</sub> + 19E <sub>u</sub>	18A <sub>1</sub> + 37E
SO <sub>4</sub>	27A <sub>g</sub> + 27B <sub>g</sub> + 27A <sub>u</sub> + 27B <sub>u</sub>	9A <sub>g</sub> + 9E <sub>g</sub> + 9A <sub>u</sub> + 9E <sub>u</sub>	9A <sub>1</sub> + 18E
MO <sub>6</sub>	21A <sub>g</sub> + 21B <sub>g</sub> + 21A <sub>u</sub> + 21B <sub>u</sub>	6A <sub>g</sub> + 6E <sub>g</sub> + 8A <sub>u</sub> + 8E <sub>u</sub>	7A <sub>1</sub> + 14E
M <sup>I</sup>	9A <sub>g</sub> + 9B <sub>g</sub> + 8A <sub>u</sub> + 7B <sub>u</sub>	3A <sub>g</sub> + 3E <sub>g</sub> + 2A <sub>u</sub> + 2E <sub>u</sub>	2A <sub>1</sub> + 5E

#### V.2.3.2. Résultats

L'ordre par lequel les trois composés sont étudiés dans ce paragraphe est l'ordre inverse de l'évolution des phases de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  en fonction de la température (voir paragraphe V.2.2.). Il nous a semblé plus cohérent dans l'étude vibrationnelle de cette famille de composés de présenter par ordre de complexité croissante les différentes phases III, II et I.

Dans le cas d'échantillons en poudre les modes de vibrations ne peuvent pas être séparés selon leur symétrie par des mesures de polarisation. Aussi, dans le cas de bandes non résolues, nous avons utilisé un procédé de décomposition en bandes élémentaires en utilisant le profil théorique des bandes : gaussien, lorentzien ou bien une combinaison linéaire des deux ; outre ce paramètre, le profil est défini par une séquence, le maximum d'intensité et la largeur à mi-hauteur. Les meilleurs

valeurs de ces 4 paramètres sont obtenues par un affinement par moindres carrés en utilisant le programme SPEC (118) implanté sur un mini-ordinateur Mini 6/43 Bull (GCOS 6 Mode 400). L'hypothèse qui a servi de base aux calculs est le nombre de modes de la phase considérée à la plus basse température possible ; une élévation de température dans une phase unique élargit les bandes sans en modifier le nombre.

Phase III rhomboédrique  $R3c \equiv C_{3v}^6$ ,  $Cs_3(Fe(SO_4)_3)$ . Les bandes prévues par le dénombrement théorique ne sont pas toutes observées à 77K (figure 50A) (Tableau XII).

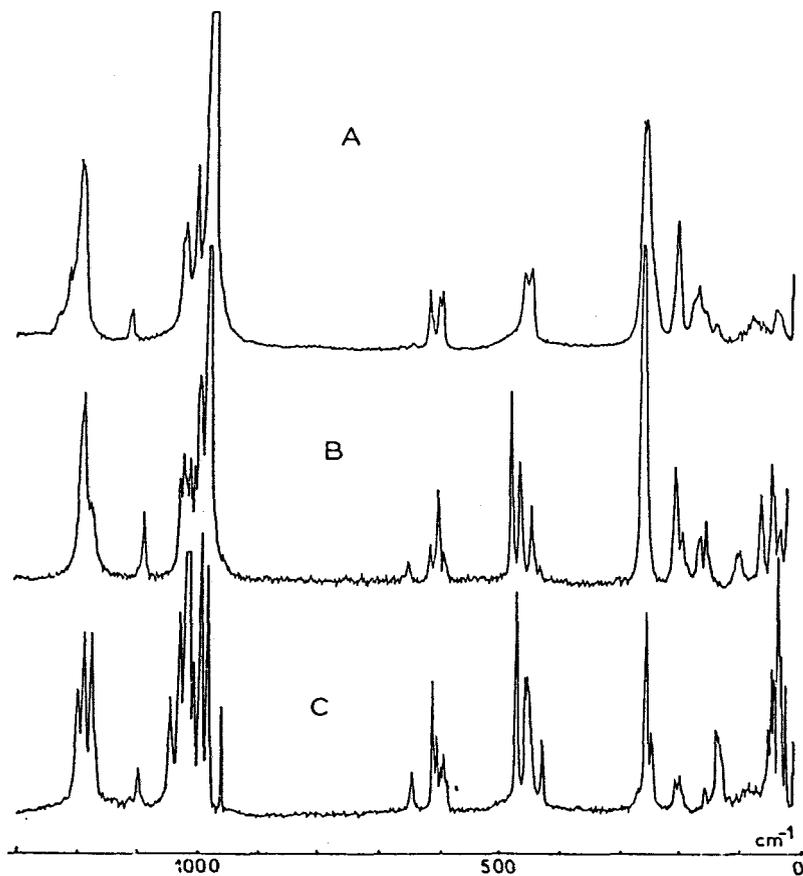


Fig. 50 : Spectres Raman de poudre à 77 K de : (A)  $Cs_3[Fe(SO_4)_3]$ ,  $C_{3v}^6$  ;  
(B)  $Tl_3[Fe(SO_4)_3]$ ,  $C_{3i}$  ; (C)  $Tl_3[In(SO_4)_3]$  ;  $\lambda_0 = 514,5$  nm.

TABLEAU XII : Nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) Raman à 77K et infrarouge ( $\text{cm}^{-1}$ ) à 300K de  $\text{Cs}_3(\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{C}_{30}^6 \equiv \text{R3c}$  (119)

Attribution sommaire	Raman	Infrarouge
Modes d'élongation	1237 ép	1220
$\nu(\text{S-O})$	1225 ép	1200 F
	1205 m	1110 F
	1115 f	1030 F
	1035 ép	1000 F
	1030 f	
	1010 m	
	990 TF	875 ép
Modes de déformation asymétrique	650 f	665 f
$\delta(\text{S-O})$	620 m	645
	615 ép	
	603 m	610 m
	597 m	595 m
Modes de déformation symétrique	463	510 f
$\delta(\text{S-O})$	447 m	485 f
		445 f
		450
(Fe-O)	263	314 m
	258 m	
	246 ép	264
	204 m	244 f
		200
Translation des ions $\text{Cs}^+$	178 ép	
	168 f	
	155 f	
	138 f	
	57 f	
	37,5 f	

f : faible, m : moyenne, F : forte, TF : très forte,

ép : épaulement

En particulier les  $2A_1+5E$  modes de phonons de basses fréquences forment une bande large vers  $50\text{cm}^{-1}$  (figure 51) peu caractéristique des modes de translation des ions  $\text{Cs}^+$ . Toujours à 77K, dans la zone de nombres d'onde  $1300-900\text{cm}^{-1}$  propre aux modes d'élongation des groupements  $\text{SO}_4$ , 8 modes sont dénombrés sur  $4A_1+8E$  attendus.

A la température ambiante (figure 52), 6 bandes et épaulements sont visibles seulement alors que les spectres infrarouge n'en montrent que 5 (figure 53).

Tout comme dans  $\text{Tl}_3(\text{Cr}(\text{SO}_4)_3)$ , les spectres infrarouge de poudre et à un degré moindre les spectres Raman, sont surtout caractéristiques de la coordination de l'ion sulfate qui passe de la symétrie  $T_d$  à une symétrie locale  $C_{2v}$  observable dans la zone  $1300-900\text{cm}^{-1}$  ( $2A_1+B_1+B_2$ ). L'effet de champ cristallin n'est que partiellement observé sur les spectres de poudre même à 77K. De même, dans les régions  $680-580\text{cm}^{-1}$  et  $480-420\text{cm}^{-1}$  attribuées aux modes de déformation de  $\text{SO}_4$ , on observe principalement à 77K l'éclatement du mode  $F_2$  en  $A_1+B_1+B_2$  (figure 50) à 640, 620 et  $600\text{cm}^{-1}$  et du mode  $E$  en  $A_1+A_2$  (460 et  $450\text{cm}^{-1}$ ). Les bandes situées entre 300 et  $100\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations  $\text{Fe-O}$  des unités  $\text{FeO}_6$ .

Il est difficile de suivre une éventuelle transition de phase puisque les effets de champ cristallin ne sont plus observables à partir de la température ambiante. Le manque de résolution des phonons de basse fréquence peut être attribué aux nombreux modes  $2A_1+5E$  attendus dans la zone  $70-0\text{cm}^{-1}$ . De plus,

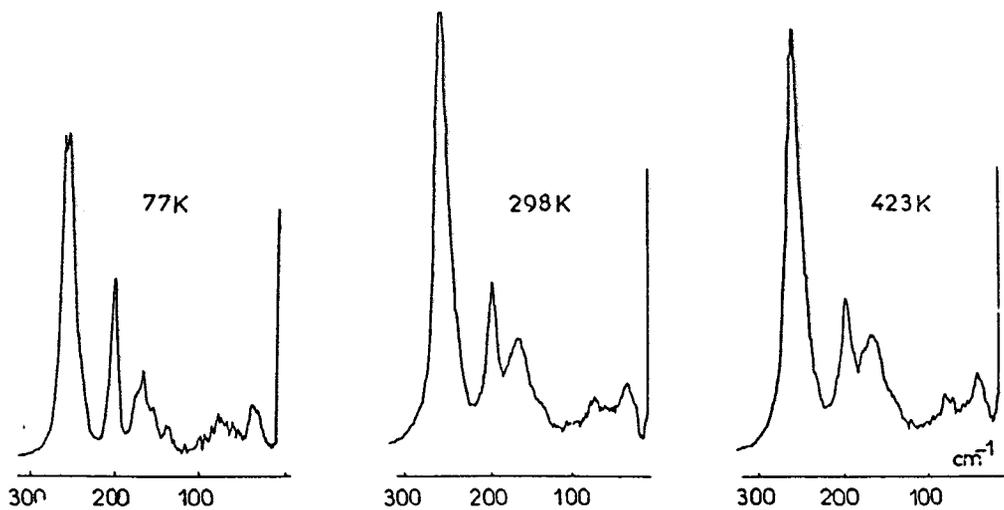


Fig. 51 : Spectres Raman de basse fréquence de  $Cs_3[Fe(SO_4)_3]$  en poudre à différentes températures :  $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ .

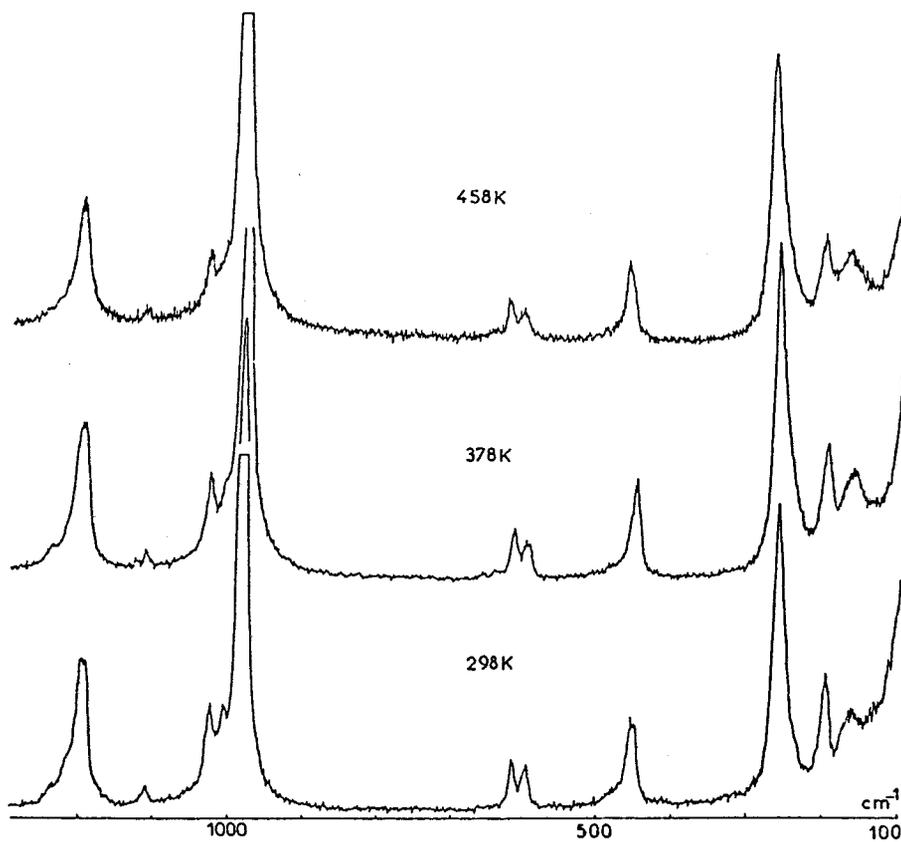


Fig. 52 : Spectres Raman de poudre de  $Cs_3[Fe(SO_4)_3]$  à différentes températures ;  $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ .



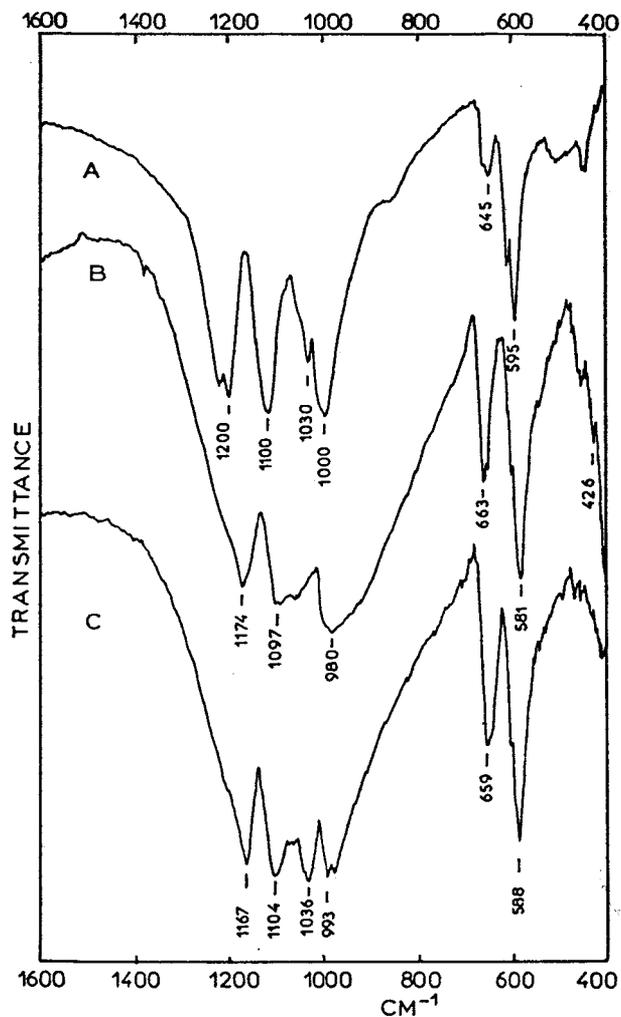


Fig. 53 : Spectres infrarouges de poudre à température ambiante : (A)  $Cs_3[Fe(SO_4)_3]$  (B)  $Tl_3[Fe(SO_4)_3]$  ; (C)  $Tl_3[In(SO_4)_3]$ .

un éclatement LO-TO possible pour le groupe d'espace  $R3C=C_{3v}^6$  peut doubler le nombre de ces modes. Un certain désordre statique peut être invoqué également comme facteur d'élargissement des raies Raman. En fait, la radiocristallographie (117) indique à température ambiante un facteur de température isotrope équivalent,  $B=2,15\text{\AA}^2$ , pour les

ions  $\text{Cs}^+$  qui montre un désordre relativement peu important. Il n'en demeure pas moins vrai que le schéma général de l'ensemble des "liaisons"  $\text{O} \dots \text{Cs}^+$  n'est pas aussi bien défini que celui des "liaisons"  $\text{O} \dots \text{Tl}^+$  dans  $\text{Tl}_3(\text{Cr}(\text{SO}_4)_3)$  (102).

Dans la gamme de température 77-490K, peu de variations sont observées sur les spectres Raman (figure 52) hormis une perte de résolution entraînée par l'élargissement des raies due à l'accroissement de température. Afin de vérifier cette observation, la décomposition (figure 54) en bandes élémentaires a été opérée à différentes températures dans la zone  $1040-920\text{cm}^{-1}$ .

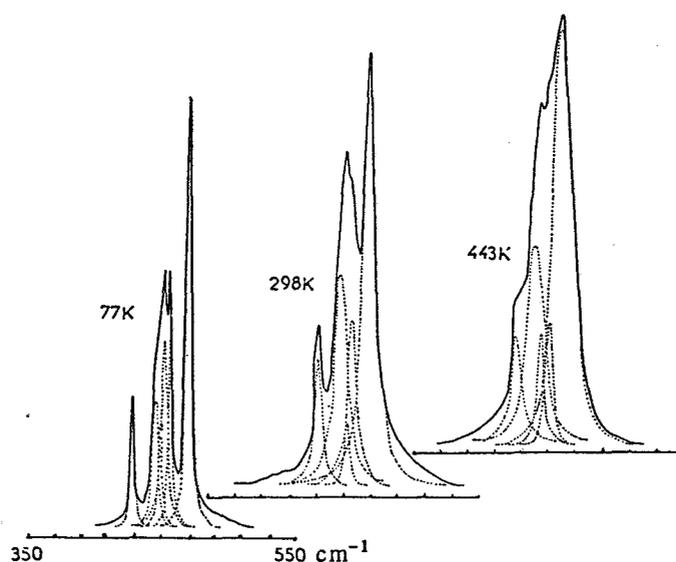


Fig. 54 : Spectres Raman de  $\text{Cs}_3[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$  dans la zone  $960-1040\text{cm}^{-1}$  ; en pointillé, décomposition en bandes élémentaires.

Les spectres décomposés sont compatibles avec une phase unique de groupe facteur  $C_{3v}$  entre 77 et 490K. Au-delà de 490K, aucune information précise n'a pu être obtenue sur une éventuelle phase prototype de groupe facteur  $D_{3d}\bar{3}m$ .

Phase II rhomboédrique  $\bar{3}C_{3i}$ ,  $Tl_3(Fe(SO_4)_3)$ . Si la plupart des modes actifs en diffusion Raman sont observés sur le spectre de basse température à 77K (figure 50 et tableau XIII), dès la température ambiante, la perte de résolution due à l'élargissement des raies Raman réduit le nombre de raies visibles directement sur le spectre. Néanmoins, les spectres de phonons de basses fréquences présentent de 77 à 423K trois raies fines (figure 55). La séparation entre modes internes et externes peut être estimée à partir des variations des largeurs de raies en fonction de la température. Les raies fines observées entre 0 et  $70\text{cm}^{-1}$  changent peu en largeur de raie et en fréquence lors de l'accroissement de température : ce comportement est caractéristique des modes de translation (104-106, 108). Les trois raies fines correspondent aux  $3A_g + 3E_g$  attendus pour les modes de translation de  $Tl^+$  ; la séparation entre les modes  $A_g$  et  $E_g$  est faible et non observée sur les spectres de poudre.

Les modes des chaînes sont décrits à partir des entités  $SO_4$  et  $FeO_6$ . La séparation en fréquences entre les modes  $A_g$  et  $E_g$  est faible et les modes ne sont séparés partiellement qu'à basse température sur les spectres de poudre. Dans la zone

de nombres d'onde caractéristiques des élongations (S-O) de 1300 à 900 $\text{cm}^{-1}$ , 8 bandes Raman sont dénombrés à 77K pour  $4A_g+4E_g$  attendus. A la température ambiante (figure 56), on n'observe plus que 6 bandes alors que 4 bandes sont présentes sur le spectre infrarouge (figure 53). L'effet du champ cristallin est mis en évidence à basse température dans les zones 680-580 $\text{cm}^{-1}$  et 480-420 $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux déformations des groupements  $\text{SO}_4$  ; 4 bandes,  $2A_g+2E_g$ , dérivant du mode  $\nu_2$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  libre, sont attendues et observées (figure 50 et tableau XIII) entre 480 et 420 $\text{cm}^{-1}$  tandis que seulement 4 raies sont présentes entre

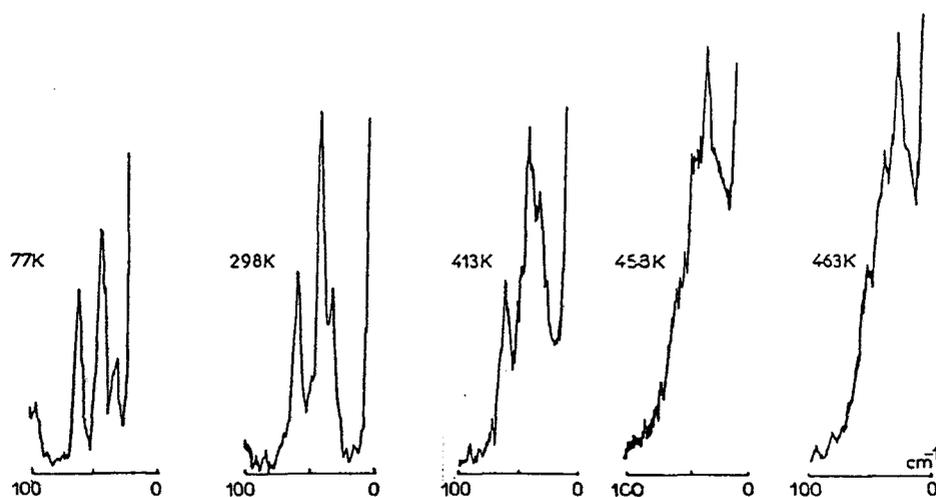


Fig. 55 : Spectres Raman de basse fréquence de poudre de  $\text{Tl}_3[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$  à différentes températures ;  $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ .

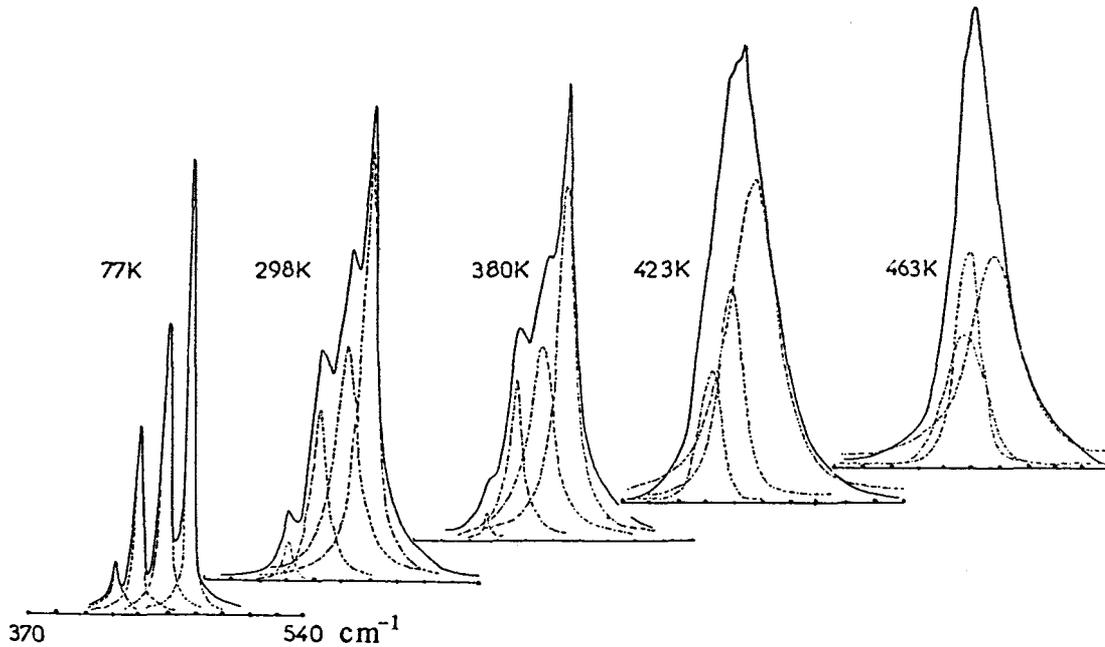


Fig. 58 : Spectres Raman de  $Tl_3[Fe(SO_4)_3]$  à différentes températures dans la zone  $370-540\text{ cm}^{-1}$  ; en pointillé, décomposition en bandes élémentaires.

Tous les résultats spectroscopiques sont en accord avec une phase unique et ordonnée entre 77 et 433K.

Transition de phase  $C_{3i} \leftrightarrow C_{3u}$ . Au voisinage de 433K, d'importants changements sont observés, notamment en basse fréquence et dans les zones spectrales correspondant aux déformations de  $SO_4$  (figures 55-58). Les raies fines et bien résolues entre  $20$  et  $70\text{ cm}^{-1}$  se transforment au-delà de 433K en un large massif centré vers  $30\text{ cm}^{-1}$  ( $2A_1+5E$ ) sans la mise en évidence de mode "mou" ; quoiqu'il soit difficile de démontrer la nature du groupe facteur de la nouvelle phase, il est naturel

TABLEAU XIII : Nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) Raman à 77K et infrarouge ( $\text{cm}^{-1}$ ) à 300K de  $\text{Tl}_3(\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{C}_{31}\text{H}_{33})$  (119)

Attribution sommaire	Raman	Infrarouge
Modes d'élongation	1197 F	
$\nu(\text{S-O})$	1182 ép	1174 F
	1090 TF	1097 F
	1032 f	1047 ép
	1026 f	
	1016 f	
	1008 f	
	1002 m	
	985 TF	980 F
Modes de déformation	658 f	663 m
asymétrique	650 f	653 ép
$\delta(\text{S-O})$	610 F	606 ép
	600 m	581 F
	588 m	556 ép
Modes de déformation	475 F	
symétrique	460 m	405 ép
$\delta(\text{S-O})$	443 m	425 m
	427 f	
(Fe-O)	260 TF	
	204 m	
	194 f	
	165 m	
	153 m	
	100 m	
	61 m	
Translation	40 m	
des ions $\text{Cs}^+$	30 f	

f : faible, m : moyenne, F : forte, TF : très forte,

ép : épaulement



680 et  $580\text{cm}^{-1}$  pour  $3A_g+3E_g$  attendus, issus du mode  $\nu_4$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  libre. Un accroissement de température masque partiellement l'effet du champ cristallin, néanmoins la décomposition des spectres en bandes élémentaires dans les zones  $680-580\text{cm}^{-1}$  et  $480-420\text{cm}^{-1}$  (figures 57 et 58) indique un nombre égal de bandes entre 77 et 423K.

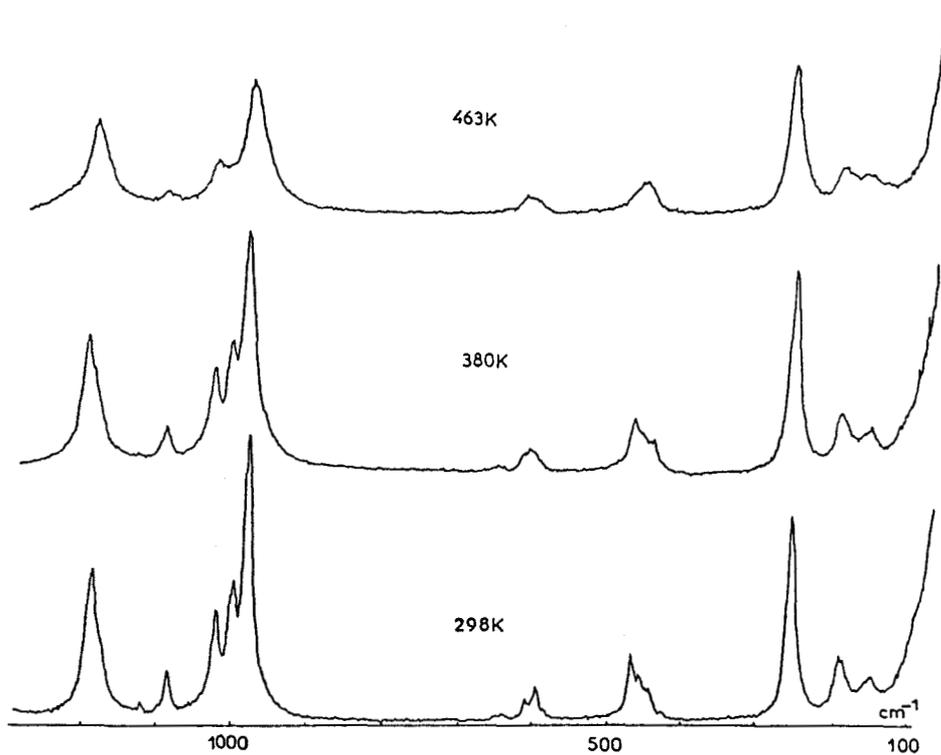


Fig. 56 : Spectres Raman de poudre de  $\text{Tl}_3[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$  à différentes températures ;  
 $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ .

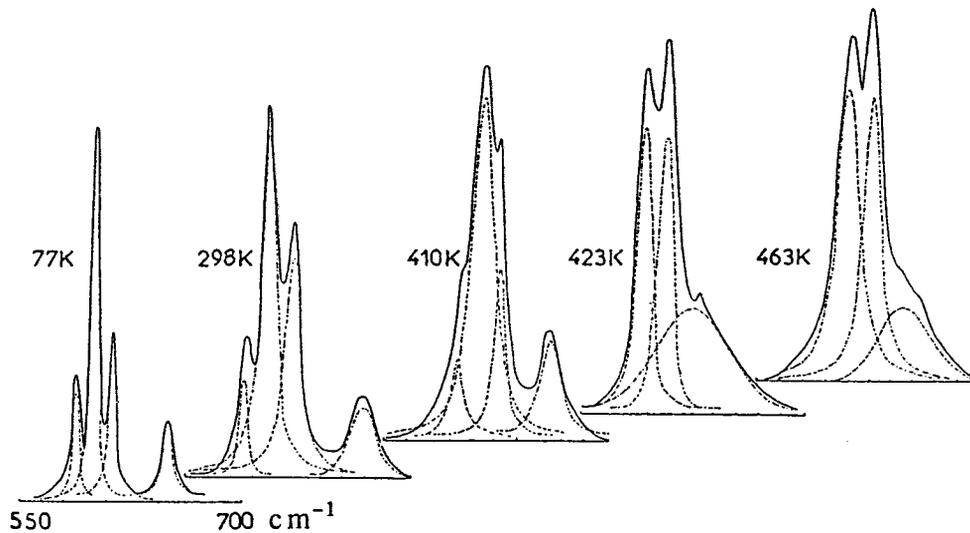


Fig. 57 : Spectres Raman de  $Tl_3[Fe(SO_4)_3]$  à différentes températures dans la zone  $550-700\text{ cm}^{-1}$  ; en pointillé, décomposition en bandes élémentaires.

Les bandes intenses entre  $300$  et  $100\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à des modes Fe-O dans les entités  $FeO_6$  sans qu'il soit possible de préciser la nature exacte de ces modes de vibrations.

Les trois raies fines observées au-dessous de  $70\text{cm}^{-1}$  ne correspondent pas aux  $3A_g + 3E_g$  attendus pour les translations des  $Tl^+$ . Ce fait a également été noté pour  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  dans la phase de même groupe facteur  $C_{3i}$  ; l'étude sur monocristal a permis dans ce cas la séparation entre les 3 modes  $A_g$  et les 3 modes  $E_g$  (§ V.2.2.2.).

par analogie avec le comportement de  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  de lui attribuer le groupe  $C_{3v} \cong 3m$ .

La transition  $C_{3i} \leftrightarrow C_{3v}$  est également mise en évidence par les modifications des bandes attribuées aux modes internes des chaînes : les  $2A_g + 2E_g$  dérivés du mode  $\nu_2$  de l'ion  $SO_4^{2-}$  libre se transforment à 433K en  $2A_1 + 4E$  modes non résolus (figure 58) ; de même les  $3A_g + 3E_g$  dérivés du mode  $\nu_4$  se transforment en  $3A_1 + 6E$  également non résolus (figure 57).

Les modifications simultanées des modes de translation de  $Tl^+$  et de déformation des  $SO_4$  indiquent bien que la déformation des polyèdres de coordination des ions  $Tl^+$  est liée au pivotement des  $SO_4$  dans la transition. Les modes de translation des  $Tl^+$  sont très sensibles à l'environnement. Ils indiquent que l'ordre à longue distance dans la phase II est respecté alors que dans la phase III un certain désordre existe dans l'environnement des atomes d'oxygène et de  $Tl^+$ . Le fort hystérésis de température (40K) autour de 433K de la transition réversible phase II,  $C_{3i} \leftrightarrow$  phase III,  $C_{3v}$ , est en accord avec une étude antérieure (116) par diffraction X en fonction de la température pour caractériser une transition du 1er ordre.

Un accroissement de température au-delà de 473K n'entraîne que peu de variation sur les spectres si ce n'est les effets normaux attendus pour une phase unique ; il n'existe donc pas pour  $Tl_3(Fe(SO_4)_3)$  comme pour  $Cs_3(Fe(SO_4)_3)$  de preuve d'existence d'une transition phase III,  $C_{3v} \leftrightarrow$  phase IV,  $D_{3d}$ .

Phase I monoclinique,  $C_{2h} \cong 2/m$ ,  $Tl_3(In(SO_4)_3)$ . La plupart des modes prévus par le dénombrement théorique dans le groupe facteur  $C_{2h}$  sont mis en évidence à 77K (figures 50, 59 et tableau XIV) sur les spectres Raman de poudre.

Dans la zone  $70-200\text{cm}^{-1}$ , 7 raies fines sont dénombrées à 77K sur les  $9A_g + 9B_g$  attendus (tableau XI). Les deux groupes de bandes dans les régions  $680-580\text{cm}^{-1}$  et  $480-420\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux mode de déformation  $\nu_4$  et  $\nu_2$  des ions  $SO_4^{2-}$  libres présentent de nombreuses raies fines à 77K sans atteindre toutefois le nombre théorique attendu,  $9A_g + 9B_g$  (dérivant de  $\nu_4$ ) et  $6A_g + 6B_g$  (dérivant de  $\nu_2$ ). Les raies Raman issues des modes d'élongation  $\nu_1$  et  $\nu_3$  sont observées entre  $1300$  et  $900\text{cm}^{-1}$  au nombre de 13 pour les  $12A_g + 12B_g$  attendus. Les bandes de plus hautes fréquences sont attribuées aux liaisons les plus courtes S=O et les bandes de plus basses fréquences au pontage In...O-S-O...In (108).

Les bandes observées entre  $300$  et  $70\text{cm}^{-1}$  sont attribuables aux modes des entités  $InO_6$  ; il n'a pas été possible de dénombrer et d'attribuer plus précisément les bandes dans cette zone de nombres d'onde.

Bien que l'effet du champ cristallin ne soit pas toujours mis clairement en évidence, les résultats spectroscopiques peuvent être interprétés valablement dans l'hypothèse du groupe facteur  $C_{2h}$ , avec 4 molécules par maille.

TABLEAU XIV : Nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) Raman à 77K et infrarouge ( $\text{cm}^{-1}$ ) à 300K de  $\text{Tl}_3(\text{In}(\text{SO}_4)_3) \cdot \text{C}_{2\text{H}} \cong 2/\text{m}$  (119)

Attribution sommaire	Raman	Infrarouge
Modes d'élongation	1220 ép	
$\nu(\text{S-O})$	1200 F	
	1190 F	1190 ép
	1177 F	1167 F
	1170 ép	1104 F
	1098 f	
	1045 m	1036 F
	1030 m	
	1015 TF	993 F
	1007 m	978 F
	995 m	
	986 F	
	960 m	
Modes de déformation asymétrique	645 f	659 m
$\delta(\text{S-O})$	612 m	
	605 m	
	598 f	598 ép
	594 f	588 m
	588 ép	
	583 ép	
Modes de déformation symétrique	473 F	
$\delta(\text{S-O})$	457 m	
	452 m	
	450 ép	410 f
	447 ép	
	430 f	
(Fe-O)	270 m	
	257 F	
	247 ép	
	205 f	
	196 f	
	155 f	
	135 F	
	130 F	
	125 m	
Translation des ions $\text{Cs}^+$	60 ép	
	52 m	
	46 m	
	42 m	
	36 F	
	33 m	
	29 m	

f : faible, m : moyenne, F : forte, TF : très forte,

ép : épaulement



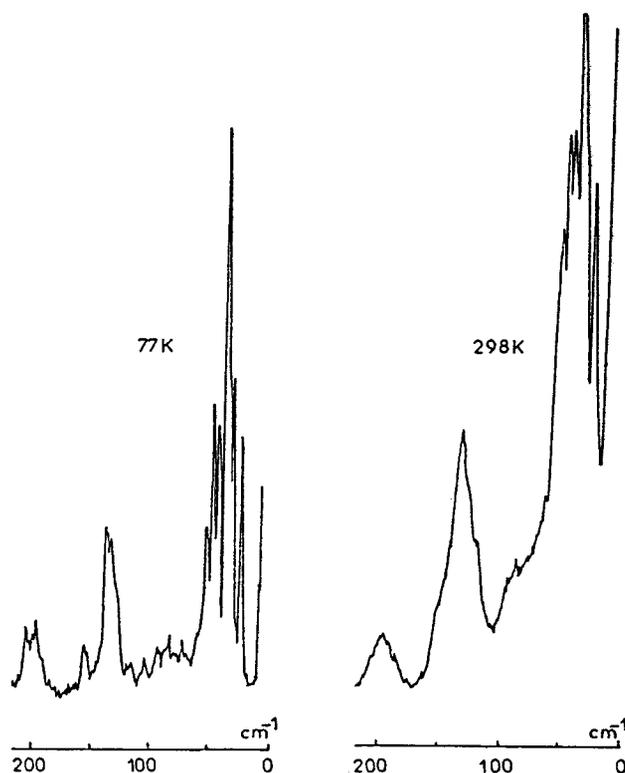


Fig. 59 : Spectres Raman de basse fréquence de poudre de  $Tl_3In(SO_4)_3$  à 77 et 298 K ;  $\lambda_0 = 514,5$  nm.

Transition de phase,  $C_{2h} \leftrightarrow C_{3v}$ . Un accroissement de température de 77 à 500K n'entraîne qu'un élargissement faible et continu de raies Raman avec une perte de résolution (figure 60). Toutefois, la décomposition des spectres, dans la zone  $550-350\text{cm}^{-1}$ , en bandes élémentaires (figure 61) indique pour des températures comprises entre 77 et 500K une phase unique. Au-dessus de 500K, des changements notables sont relevés dans plusieurs zones dont celle à  $550-350\text{cm}^{-1}$  et  $70-20\text{cm}^{-1}$ . Les raies fines de basses fréquences évoluent, dans un intervalle de température de 30K, en un massif centré vers  $40\text{cm}^{-1}$ .

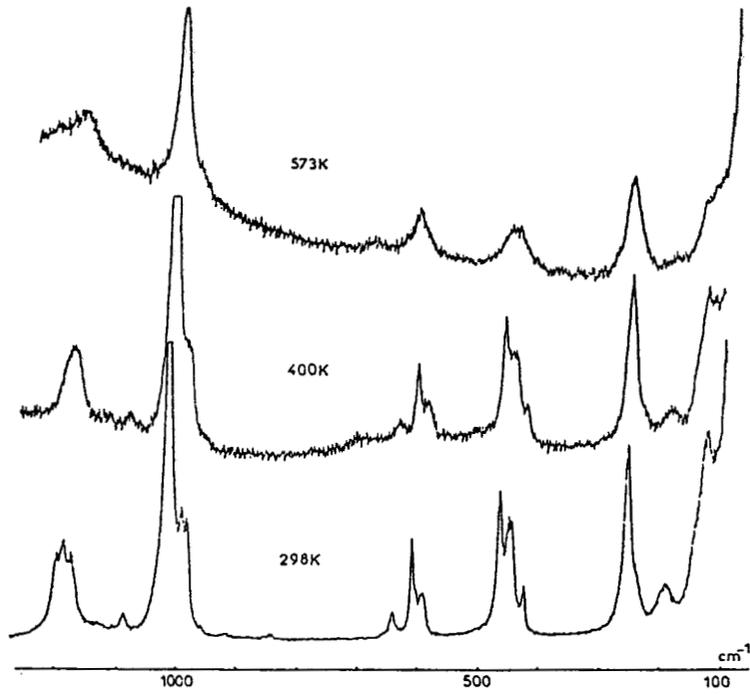


Fig. 60 : Spectres Raman de poudre de  $Tl_3[In(SO_4)_3]$  à différentes températures ;  
 $\lambda_o = 514,5 \text{ nm}$ .

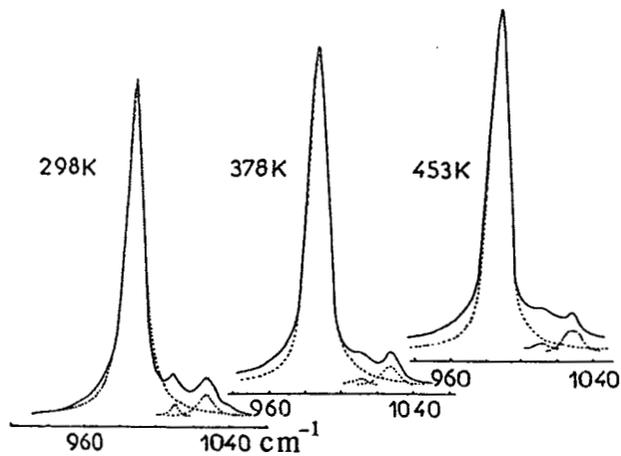


Fig. 61 : Spectres Raman de  $Tl_3[In(SO_4)_3]$  à différentes températures dans la zone  
 $350-550 \text{ cm}^{-1}$  ; en pointillé, décomposition en bandes élémentaires.

Les effets du champ cristallin ne sont plus résolus et il est difficile d'attribuer un groupe facteur à la nouvelle phase. Néanmoins l'analogie entre les spectres de phonons de basses fréquences de cette nouvelle phase avec ceux des phases III (§V.2.2.2.) indique un groupe facteur possible  $C_{3v}$  ; le domaine de stabilité de la phase II intermédiaire de groupe facteur  $C_{3i}$  doit être très faible comme dans le cas de  $(NH_4)_3(In(SO_4)_3)$  (98). La transition, phase I,  $C_{2h} \leftrightarrow$  phase III,  $C_{3v}$  située vers 515K est réversible et le fort hystérésis de température est caractéristique d'une transition du 1er ordre.

#### V.2.4. Discussion

La comparaison entre les études sur monocristal et sur poudre laisse transparaître une évidence : l'intérêt des spectres Raman polarisés par rapport aux spectres non polarisés pour suivre les transitions de phase.

L'utilisation de monocristaux de petites tailles ( $50\mu m$ ) par la microspectrométrie permet de s'affranchir de la cristallogénèse souvent délicate et hasardeuse de cristaux de quelques millimètres et donc de bénéficier de l'avantage de la séparation des modes de vibration par la polarisation de la diffusion Raman pour des microcristaux.

L'étude du microcristal  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$  a permis de caractériser par spectroscopie vibrationnelle la séquence de transitions de phases phase I,  $2/m \rightarrow$  phase II,  $\bar{3} \rightarrow$  phase III,  $3m$ .

La série de composés de formule générale

$M^I(M^{III}(SO_4)_3)$  possède des structure isotypes dont les groupes d'espace dépendent de la nature des ions  $M^I$  et  $M^{III}$ . Ces groupes d'espace appartiennent aux groupes ponctuels mis en évidence pour  $Tl_3(Cr(SO_4)_3)$ . La séquence de transition de phase apparait donc générale à tous les composés de ce type. Or, il n'existe pas de relation de groupe à sous-groupe entre les différents groupes ponctuels impliqués dans cette séquence de transitions. Si les preuves de l'existence d'une phase prototype à haute température sont réduites, cette phase prototype doit être invoquée néanmoins comme sur-groupe commun aux trois groupes ponctuels  $2/m$ ,  $\bar{3}$  et  $3m$ . La nature du cation  $M^I$  est un élément primordial de la stabilisation à la température ambiante de la phase. Seuls les cations  $NH_4^+$  et  $Tl^+$  peuvent stabiliser une phase de groupe ponctuel  $2/m$  et  $\bar{3}$  (97, 48, 102). Les cations alcalins  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  stabilisent des phases de groupe ponctuel  $3m$  dans un grand domaine de température (119, 120). La séquence de transitions de phases peut être schématisée par le diagramme de la figure 62.

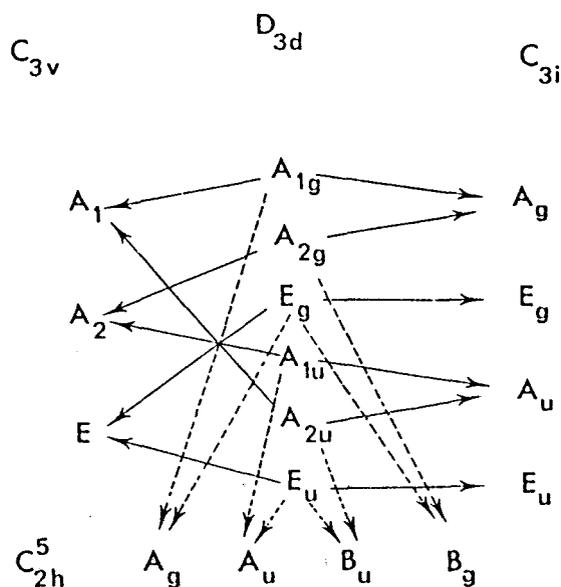


Fig. 62 : Tableau de corrélation entre les différents groupes facteurs  $C_{2h}^5$ ,  $C_{3i}$ ,  $C_{3v}$ ,  $D_{3d}$  présentés par les composés  $M^I[M^{III}(SO_4)_3]$ .

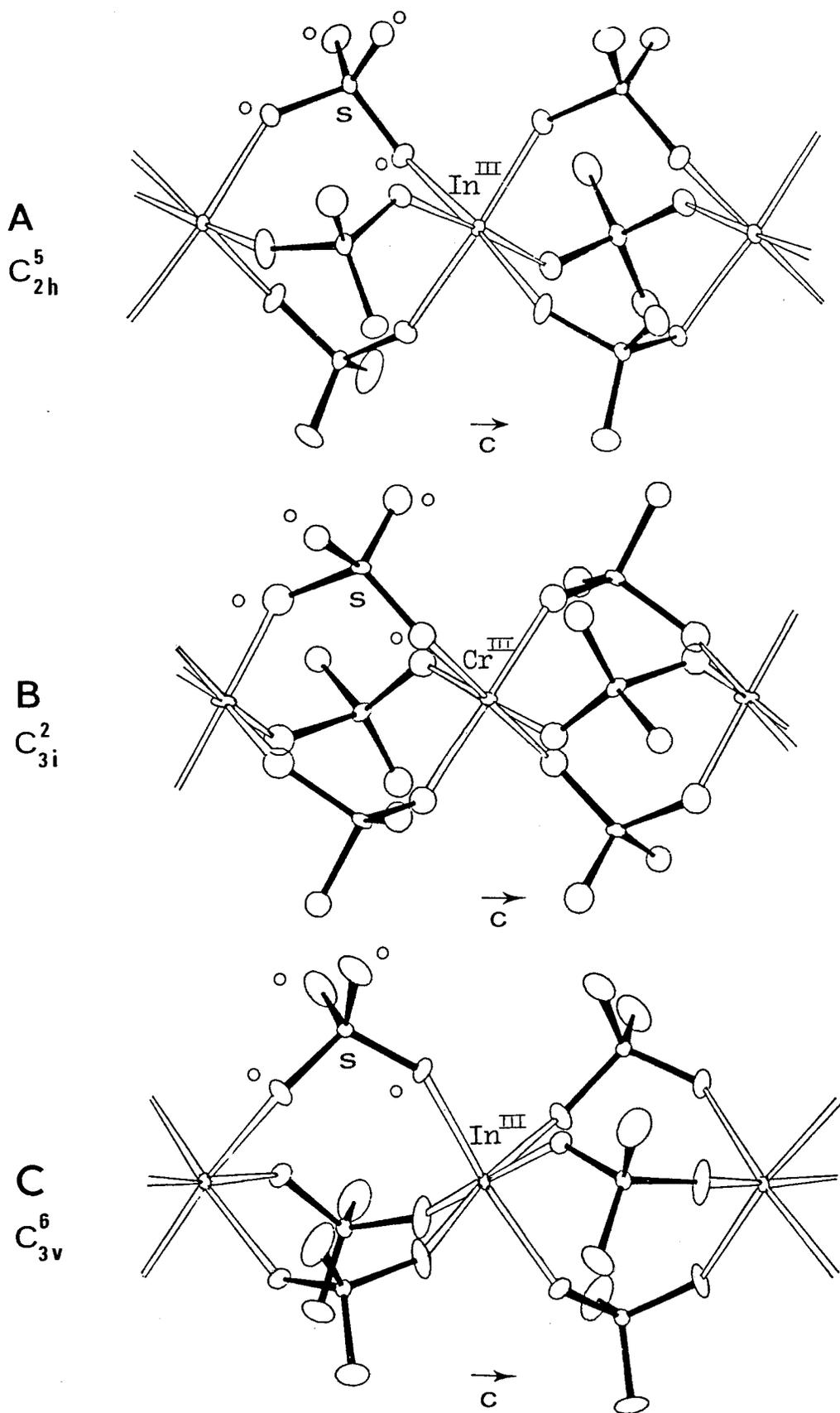


Fig. 63 : Schémas structuraux des colonnes : (A)  $In[(SO_4)_3]^{3-}_\infty$  dans  $(NH_4)_3 [In(SO_4)_3]$  (97), (B)  $[Cr(SO_4)_3]^{3-}_\infty$  dans  $Tl_3[Cr(SO_4)_3]$  (102) et  $[In(SO_4)_3]^{3-}_\infty$  dans  $NH_4[In(SO_4)_3]$  (98).

L'analyse structurale (97, 98, 102) des composés de groupe ponctuel  $2/m$ ,  $\bar{3}$  et  $3m$  permet de préciser le rôle des groupements sulfates dans les transitions de phases.

La première transition est le passage à des colonnes parfaitement symétriques caractérisées par le schéma (figure 63B) puis un pivotement de tous les groupements  $SO_4$  permet de conserver la relation de symétrie entre les colonnes (figure 63C). Les pivotements des sulfates sont liés à la nature du polyèdre de coordination formé par les atomes d'oxygène autour de  $M^I$ . La modification de structure qui accompagne le passage d'une phase à l'autre se produit sans rupture des liaisons mais avec un simple déplacement des atomes et ions d'un site d'équilibre à un autre site d'équilibre. Dans le cas des cations  $M^I = NH_4^+$  et  $Tl^+$ , les polyèdres sont parfaitement définis dans les phases I et II mais dans la phase III l'agitation thermique prévaut sur les forces d'interaction électrostatique.

**C H A P I T R E   V I**  
**DETERMINATION DE L'ORIENTATION CRISTALLINE LOCALE**  
**PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN**

Dans les chapitres précédents, il a été démontré que les études vibrationnelles par microspectrométrie Raman polarisée étaient significatives si certaines conditions opératoires étaient prises et certaines corrections effectuées. La microspectrométrie Raman polarisée a ainsi permis d'obtenir les valeurs relatives des carrés des éléments du tenseur de polarisabilité par la mesure des intensités intégrées des modes Raman pour des microcristaux d'orientation connue ; réciproquement, il est théoriquement possible d'atteindre, à partir des mesures d'intensité, l'orientation cristalline locale de microcristaux si les valeurs relatives des éléments du tenseur de polarisabilité sont connues pour le cristal considéré. Cette méthodologie a été utilisée largement en spectrométrie Raman conventionnelle polarisée pour déterminer l'orientation statistique des molécules chaînes dans des polymères (121-125) et l'ordre orientationnel dans des cristaux liquides avec une résolution spatiale de l'ordre du  $\mu\text{m}$  (126-129). Avec le développement récent de la technologie des circuits à haute intégration (130) le problème posé par les procédés de croissance cristalline par recuit sous laser, croissance épitaxiale par jet moléculaire, etc. (79-81, 131-134) nécessite l'analyse locale de l'orientation cristalline pour contrôler la dynamique de la cristallogenèse ; en effet toutes les techniques de fabrication utilisées entraînent des contraintes dans le matériau qui affectent le comportement de celui-ci (135).

Parmi les techniques utilisables pour contrôler, par exemple, la croissance de microcristaux de silicium de  $10\mu\text{m}$  sur silice (80,136) les techniques de microscopie électronique à balayage (137) permettent d'atteindre l'orientation cristalline avec une résolution en surface  $1\mu\text{m}^2$  et en profondeur de  $0,05\mu\text{m}$ . Elles nécessitent néanmoins une préparation soignée de l'échantillon ainsi qu'un vide poussé. Quant aux techniques de diffraction par les rayons X, elles sont non destructives mais ne possèdent qu'une résolution spatiale de l'ordre de  $30\mu\text{m}$  (138). Les déterminations par les microsondes à effet Raman possèdent à priori les avantages suivants : résolution en surface  $1\mu\text{m}$ , résolution en profondeur de  $0,5$  à  $3\mu\text{m}$  selon l'absorption du composé, non destruction et non préparation particulière de l'échantillon, étude possible au travers d'un matériau protecteur transparent comme la silice par exemple.

Après avoir rappelé les principes de la détermination de l'orientation cristalline par spectrométrie Raman polarisée, nous avons tenté de donner une méthode de cette détermination par microspectrométrie Raman polarisée sur des microcristaux. Cette méthode a été appliquée à l'orientation cristalline locale d'un revêtement d'oxyde de chrome projeté par une torche à plasma (139).

## VI.1. METHODOLOGIE DE LA DETERMINATION DE L'ORIENTATION CRISTALLINE PAR LES MICROSONDES RAMAN

L'intensité de la diffusion Raman issue d'un volume  $V$  de l'échantillon dans la région focale de l'objectif et collectée sous l'angle solide  $\Omega$  est proportionnelle à l'expression 2.33 (chapitre II).

$$I = \int_V \int_{\Omega} \left| \tilde{\mathbf{E}}_i \alpha_{XYZ} \mathbf{E}_d \right|^2 d\Omega \delta V$$

Le tenseur de diffusion,  $\alpha_{XYZ}$ , dans le système d'axes fixes  $XYZ$  est relié au tenseur de polarisabilité de la molécule  $\alpha_{xyz}$  par la relation 2.6 (chapitre II).

$$\alpha_{XYZ} = \tilde{\Phi} \alpha_{xyz} \Phi$$

où  $\Phi$  est la matrice des cosinus directeurs des trois angles d'Euler  $\Psi$ ,  $\Theta$ ,  $\varphi$  (figure 64).

$$\Phi = \begin{bmatrix} \cos\Theta\cos\Psi\cos\varphi - \sin\Psi\sin\varphi & \cos\Theta\sin\Psi\cos\varphi + \cos\Psi\sin\varphi & -\sin\Theta\cos\varphi \\ -\cos\Theta\cos\Psi\sin\varphi - \sin\Psi\cos\varphi & -\cos\Theta\sin\Psi\sin\varphi + \cos\Psi\cos\varphi & \sin\Theta\sin\varphi \\ \sin\Theta\cos\Psi & \sin\Theta\sin\Psi & \cos\Theta \end{bmatrix}$$

[6.1]

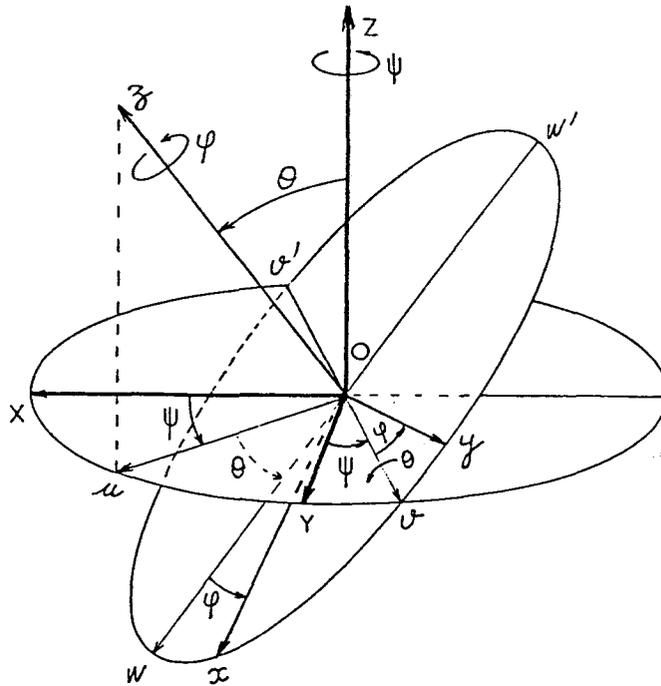


Fig. 64 : Représentation des angles d'Euler  $\psi$ ,  $\theta$  et  $\varphi$ .

Dans le cas d'une lumière focalisée, l'intensité diffusée s'exprime par la relation 2.35 (chapitre II).

$$I = (\alpha_{XX}^2 A + \alpha_{XY}^2 A + \alpha_{XZ}^2 B) 2C_0 + C_2 \\ + (\alpha_{YX}^2 A + \alpha_{YY}^2 A + \alpha_{YZ}^2 B) C_2 \\ + (\alpha_{ZX}^2 A + \alpha_{ZY}^2 A + \alpha_{ZZ}^2 B) 4C_1$$

où  $A$ ,  $B$ ,  $C_0$ ,  $C_1$  et  $C_2$  sont des coefficients définis pour chaque objectif et pour différents indices de réfraction des échantillons (figures 21 et 22). Il est à noter que dans le modèle proposé chapitre II, l'axe du cône d'illumination est normal à la surface illuminée. Il a été démontré que, dans le cas d'un échantillon faiblement anisotrope optiquement, la

dépolarisation introduite par l'objectif était négligeable pourvu que l'angle de demi-ouverture de l'objectif  $\theta_m$  soit inférieur à  $40^\circ$  et que l'épaisseur de matière traversée soit la plus faible possible (environ  $2\mu\text{m}$ ). Dans ces conditions,  $C_0 \gg C_1 \gg C_2$ ,  $A \gg B$  et le problème traité est alors considéré en lumière parallèle avec un diamètre de faisceau de  $1\mu\text{m}^2$ . Les deux observables expérimentaux  $\alpha_{XX}$  et  $\alpha_{YX}$  sont reliés aux valeurs des éléments du tenseur de polarisabilité par les relations (126) :

$$\begin{aligned}
 \alpha_{XX} = & \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \\
 & + \frac{1}{6} (2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}) (3\sin^2\theta\cos^2\psi - 1) \\
 & + \frac{1}{2} (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) [\cos 2\varphi (\cos^2\theta\cos^2\psi - \sin^2\psi) - \sin 2\varphi \cos\theta \sin 2\psi] \\
 & - \alpha_{xy} [\sin 2\varphi (\cos^2\theta\cos^2\psi - \sin^2\psi) + \cos 2\varphi \cos\theta \sin 2\psi] \\
 & + \alpha_{xz} \sin\theta (2 \cos\varphi \cos\theta \cos^2\psi - \sin\varphi \sin 2\psi) \\
 & - \alpha_{yz} \sin\theta (2 \sin\varphi \cos\theta \cos^2\psi + \cos\varphi \sin 2\psi)
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{YX} = & \frac{1}{4} (2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \sin^2\theta \sin 2\psi \\
 & + \frac{1}{4} (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) [\cos 2\varphi (1 + \cos^2\theta) \sin 2\psi + 2 \sin 2\varphi \cos\theta \cos 2\psi] \\
 & - \frac{1}{2} \alpha_{xy} [\sin 2\varphi (1 + \cos^2\theta) \sin 2\psi - 2 \cos\varphi \cos\theta \cos 2\psi] \\
 & + \alpha_{xz} \sin\theta (\cos\varphi \cos\theta \sin 2\psi + \sin\varphi \cos\psi) \\
 & - \alpha_{yz} \sin\theta (\sin\varphi \cos\theta \sin 2\psi - \cos\varphi \cos 2\psi)
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Théoriquement, si pour un mode normal de vibration donné, les éléments du tenseur de polarisabilité sont connus, la mesure de trois valeurs de  $\alpha_{XX}(\Psi, \vartheta, \varphi)$  ou de  $\alpha_{YX}(\Psi, \vartheta, \varphi)$  peut conduire aux valeurs des trois angles particuliers  $\Psi_0, \vartheta_0, \varphi_0$  qui définissent une orientation. La solution, en considérant les erreurs expérimentales comme négligeables, n'est pas unique; en effet, des valeurs identiques de  $\alpha_{XX}$  et  $\alpha_{YX}$  peuvent être obtenues si par exemple  $\Psi$  est remplacé par  $\pi - \Psi, -\Psi, \Psi + \pi/2$ ;  $\vartheta$  par  $-\vartheta$  et  $\varphi$  par  $\varphi + \pi$ . Pour obtenir une meilleure détermination des angles,  $\Psi, \vartheta$  et  $\varphi$ , il est possible d'opérer soit la rotation du vecteur  $\vec{E}_i$  (direction de la polarisation du champ électrique incident) dans le plan  $XY$ , soit la rotation de l'échantillon autour de l'axe  $Z$ ; nous avons choisi cette dernière solution: dans ces conditions l'angle  $\Psi_0$  devient  $\Psi_0 + \Psi$ . Les spectres enregistrés pour différentes valeurs de  $\Psi$  (de  $0$  à  $\pi$ ) permettent d'obtenir différentes déterminations de  $\alpha_{XX}(\Psi, \vartheta_0, \varphi_0)$  ou de  $\alpha_{YX}(\Psi, \vartheta_0, \varphi_0)$ . Un affinement par moindres carrés des paramètres  $\Psi_0, \vartheta_0, \varphi_0$  à partir des valeurs expérimentales  $\alpha_{XX}(\Psi)$  ou  $\alpha_{YX}(\Psi)$  et des expressions théoriques 6.2 et 6.3 doit donner en principe les meilleures valeurs de  $\Psi_0, \vartheta_0, \varphi_0$  compatibles avec la précision des mesures.

Il est à signaler que la validité des mesures dépend du fait que le faisceau laser est perpendiculaire ou non à la surface illuminée; s'il ne l'est pas, il faut tenir compte, dans le cas d'un milieu optiquement isotrope d'indice  $n$ , de la direction d'illumination  $Z'$  dans l'échantillon qui fait un angle

(i-r) avec Z, dans le plan d'incidence : i et r sont respectivement les angles d'incidence et de réfraction tels que  $\sin i = n \sin r$ . Comme l'axe z du cristal n'est pas dans le plan d'incidence, le problème devient complexe puisque le champ excitateur  $\vec{E}^{(t)}$  possède alors 3 composantes  $E_X^{(t)}$ ,  $E_Y^{(t)}$  et  $E_Z^{(t)}$  ainsi que le champ diffusé  $E_X^{(d)}$ ,  $E_Y^{(d)}$ ,  $E_Z^{(d)}$ . Celles-ci sont issues des composantes  $E_{//}^{(t)}$ ,  $E_{\perp}^{(t)}$  et  $E_{//}^{(d)}$  et  $E_{\perp}^{(d)}$  où le symbole // ou  $\perp$  se réfère au plan d'incidence.

Il faut aussi considérer la différence d'amplitude de l'excitation selon  $E_{//}^{(t)}$  et  $E_{\perp}^{(t)}$  (relation 2.18). Toutefois, la différence de l'intensité d'illumination entre  $(E_{//}^{(t)})^2$  et  $(E_{\perp}^{(t)})^2$  ne devient notable que pour un angle i supérieur à  $30^\circ$  pour un échantillon d'indice  $n=2,45$ . La complexité du traitement complet du problème apparait dissuasif, aussi nous proposons une solution technique plus simple qui consiste à travailler en immersion dans un composé isotrope d'indice proche au produit analysé.

La mise en oeuvre de la méthode est relativement facile pour un cristal du système cubique comme le diamant ou le silicium qui possède souvent des faces parfaitement définies. D'ailleurs la vérification du procédé a déjà été effectuée au chapitre IV pour l'estimation de l'effet de l'objectif avec un cristal de diamant dont les faces sont parfaitement définies et indexées. Il est à noter que la méthode est applicable aux cas des cristaux liquides (129,140) et des polymères (141) et permet l'analyse locale orientationnelle de microéchantillons sous

forme de fibres ou de films par exemple (142-146). Les hypothèses simplificatrices (125,126) sont à notre avis encore applicables dans le cas d'une analyse locale. La simplification la plus couramment pratiquée est de supposer une anisotropie axiale. De plus, pour la plupart des polymères semi-cristallins, la molécule chaîne est orientée selon un paramètre de la maille cristalline, par exemple  $\vec{c}$  : on considère alors  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  orientés de façon aléatoire autour de  $\vec{c}$  et la fonction de distribution qui dépend théoriquement de angles  $\psi$ ,  $\theta$  et  $\varphi$  ne dépend plus que de  $\theta$ . A partir des mesures de taux de dépolarisation de modes Raman, il est possible d'atteindre deux paramètres d'ordre  $\langle P_2 \rangle = 1/2(3\cos^2\theta - 1)$  et  $\langle P_4 \rangle = 1/2(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$  (126).

Si l'échantillon est isotrope, le paramètre d'ordre tend vers zéro et si le système est totalement "aligné", il tend vers l'unité. Parmi toutes les applications possibles qui seront effectuées à la suite de cette thèse, nous avons tenté de déterminer l'orientation cristalline locale sur une couche d'oxyde de chrome déposé par une torche à plasma (139).

## VI.2. ORIENTATION CRISTALLINE LOCALE D'UN FILM D'OXYDE DE CHROME

Les échantillons nous ont été fournis par le laboratoire de Thermodynamique et Plasma de Limoges. Ils ont été préparés par dépôt de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par l'intermédiaire d'une torche à plasma. L'observation de la surface du film montre facilement

une orientation macroscopique ; elle est mieux mise en valeur sous microscope où on peut distinguer, outre l'alignement macroscopique, des petites cristallites dont la plus grande dimension qui atteint  $50\mu\text{m}$ , est approximativement orientée parallèlement à la direction macroscopique mise en évidence. La surface des cristallites est estimée, autant que faire se peut, sensiblement parallèle au film. Des études relativement complètes consacrées aux caractéristiques de la diffusion Raman obtenue par des méthodes conventionnelles sur de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\alpha$  en poudre ou sous forme de monocristaux sont disponibles (147, 148).

#### VI.2.1. Diffusion Raman d'un cristal de $\text{Cr}_2\text{O}_3-\alpha$

L'oxyde de chrome dans sa phase  $\alpha$  appartient au système cristallin rhomboédrique de groupe d'espace  $R3C (D_{3d}^6)$  avec deux unités formulaires par maille. Les deux atomes de chrome sont situés juste au dessous et juste au dessus d'un triangle équilatéral formé par les atomes d'oxygène. Le dénombrement théorique des modes de phonons par la méthode du groupe facteur dans l'approximation  $\vec{k}=\vec{0}$  correspond à la représentation irréductible

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 5E_g + 5E_u$$

Puisque le cristal est centrosymétrique seuls les phonons  $2A_{1g} + 5A_g$  sont actifs en diffusion Raman. À chaque mode normal correspond un tenseur de polarisabilité de la forme :

$$A_{1g} \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \quad E_g \begin{bmatrix} c & -c & -d \\ -c & -c & d \\ -d & d & 0 \end{bmatrix} \quad (6.4)$$

L'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est un matériau qui possède un ordre antiferromagnétique à longue distance au dessous de la température de Néel à 300K. Normalement, à température ambiante, un spectre de magnons se superpose au spectre des phonons (148). Toutefois, l'oxyde de chrome étant très absorbant dans le domaine de longueur d'onde de la radiation excitatrice sous l'impact laser, l'échauffement est suffisant pour entraîner une augmentation de température au dessus de 300K et en conséquence le spectre Raman "à température ambiante" est caractéristique des phonons exclusivement (148). La forte absorption de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  aux radiations visibles impose l'utilisation soit d'une incidence rasante (147) soit d'un montage en rétrodiffusion (148).

Les résultats des études de diffusion Raman sur un monocristal de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  au dessus de la température de 300K sont rassemblés dans le tableau I.

Les valeurs relatives des intensités d'un même mode  $A_{1g}$  ou  $E_g$  donnent une estimation du carré des éléments du tenseur de polarisabilité correspondant.

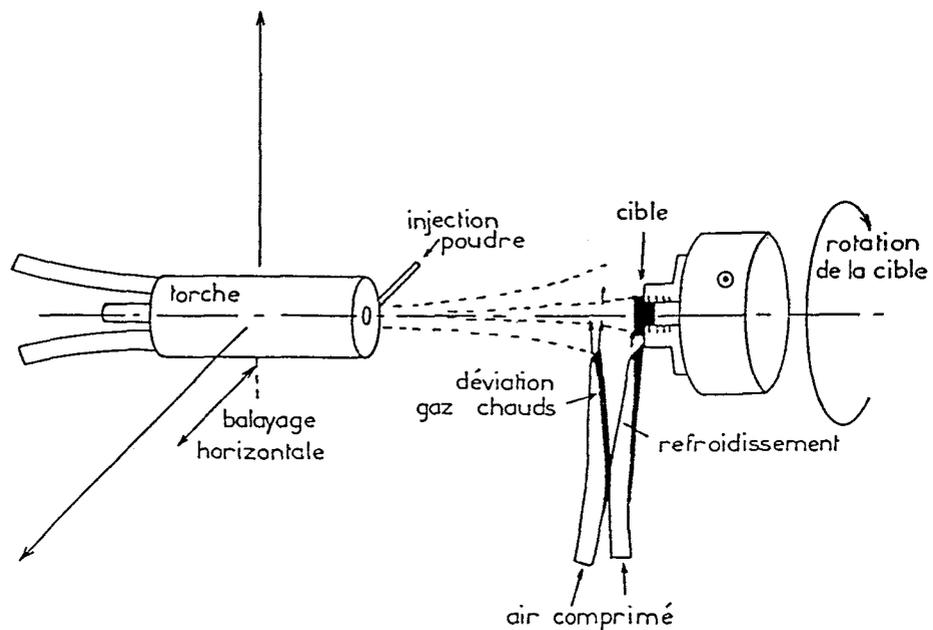
TABLEAU I : Nombres d'onde et intensité relative des modes Raman de phonons pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\alpha$  à  $T \sim 310\text{K}$  (148)

Symétrie	$\bar{\nu}$ $\text{cm}^{-1}$	$\alpha_{xx,yy}^2$	$\alpha_{zz}^2$	$\alpha_{xy}^2$	$\alpha_{xz,yz}^2$
$E_g$	235				
$A_{1g}$	266				
$E_g$	290				
$E_g$	352	2	0	2	7
$E_g$	528	0	0	0	2
$A_{1g}$	547	100	100	2	1
$E_g$	617	5	0	7	4

### VI.2.2. Analyse locale du dépôt de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ projeté par une torche à plasma

Le schéma de principe de la technique de fabrication de dépôt projeté par une torche à plasma est représenté figure 65.

Cette technique qui permet la production d'un dépôt adhérent très fin et très résistant de matériau réfractaire est utilisée industriellement dans la fabrication de pièces destinées entre autres à des systèmes de freinage. Les propriétés mécaniques de tels matériaux dépendent essentiellement des divers paramètres inhérents au procédé de fabrication. Il est donc souhaitable de posséder une bonne



*Fig. 65 : Schéma expérimental de fabrication des échantillons d'oxyde de chrome par projection par une torche à plasma (150).*

connaissance de la nature et de l'orientation cristalline locale par rapport par exemple à la distance et à la direction de la torche à plasma du point du dépôt analysé. À l'oeil nu, si l'on observe déjà une orientation préférentielle dans la direction du rayon de la cible, l'examen microscopique révèle d'importantes hétérogénéités de la surface du matériau. Des petites plaquettes d'environ  $20 \times 40 \mu\text{m}$  sont mises en évidence ainsi que des plages d'apparence plus amorphe. Ces observations vont guider les analyses ponctuelles tout d'abord par microsonde X puis par microsonde Raman.

L'analyse élémentaire locale par microsonde X révèle une certaine hétérogénéité de composition quant à l'analyse du chrome et de l'oxygène qui sont les seuls éléments significatifs constituant le dépôt (149). Aucune interaction chimique avec le

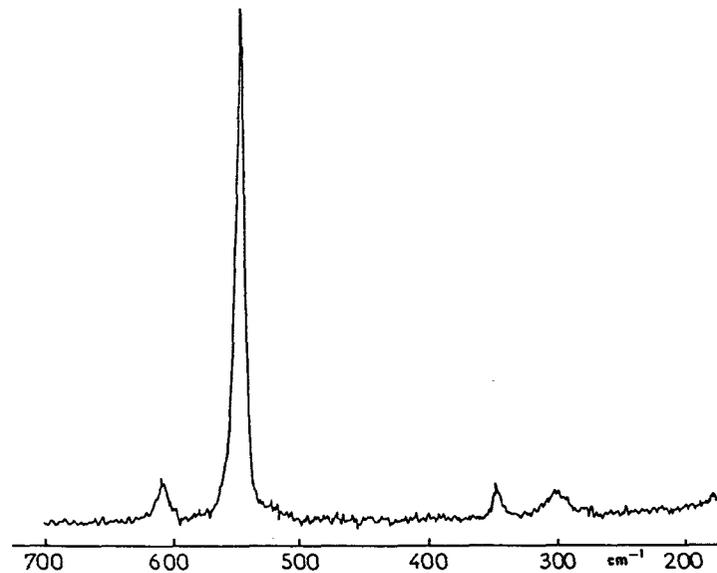
support cible n'est mis en évidence. La résolution spatiale de la microsonde X permet de distinguer une différence d'analyse entre les plaquettes et les zones amorphes. Plus exactement, 3 déterminations ponctuelles ont été effectuées, dont les résultats sont les suivants :

73,4% Cr    26,2% O    soit  $\sim\text{Cr}_2\text{O}_{2,35}$

72,7% Cr    16,8% O    soit  $\sim\text{Cr}_2\text{O}_{2,44}$

69,9% Cr    29,8% O    soit  $\sim\text{Cr}_2\text{O}_{2,79}$

La poudre d'oxyde de chrome qui a servie à l'élaboration des échantillons (fig. 66) a pour formule



**Fig. 66 :** Spectre Raman de la poudre initiale d'oxyde de chrome enregistré à la microsonde ; taille des particules  $\approx 30 \mu\text{m}$  ; objectif  $\times 160$ ,  $\theta_m = 71,8^\circ$  ;  $\lambda_0 = 514,5\text{nm}$  ; puissance au voisinage de l'échantillon 5mW.

$\text{Cr}_2\text{O}_{2,87}$ . L'analyse ponctuelle montre bien l'hétérogénéité de composition du dépôt ; la composition varie en effet de 26,2 à 29,8% en chrome entre les zones amorphes et les cristallites. Elle révèle ainsi une déficience en oxygène par rapport au

composé initial qui a servi dans la projection par la torche à plasma. L'hétérogénéité chimique est mieux mise en évidence par la microsonde à effet Raman en utilisant un objectif tel que le X160, ON 0,95. Deux types de spectres sont alors obtenus suivant le point analysé. L'analyse ponctuelle est effectuée pour différents points situés le long de la direction privilégiée macroscopique puis pour différents points situés dans une direction perpendiculaire (fig. 67) ; la distribution des

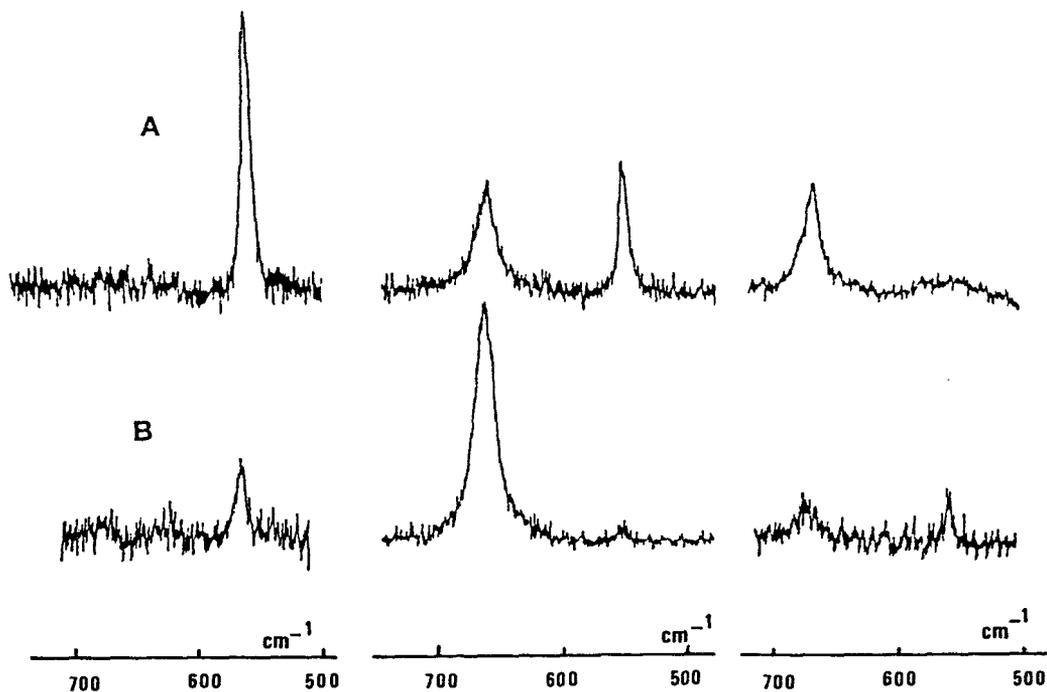


Fig. 67 : Spectres Raman non polarisés en différents points des échantillons d'oxyde de chrome obtenus par projection par une torche à plasma :  
 A : dans une direction parallèle à la direction macroscopique privilégiée.  
 B : dans une direction perpendiculaire à la direction macroscopique privilégiée.

Objectif x 160,  $\theta_m = 71,8^\circ$  ;  $\lambda_0 = 514,5\text{nm}$  ; puissance au voisinage de l'échantillon 5 mW.

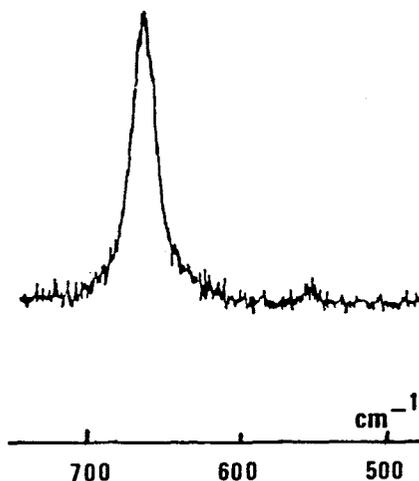
deux phases est aléatoire et leur proportion respective diffère d'un point à un autre et d'un échantillon à l'autre. Quoique les

deux phases coexistent souvent à l'échelle de la résolution spatiale de la microsonde Raman, il a été possible de distinguer des points où la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\alpha$  est seule, de zones où la phase inconnue  $\text{CrOx}$  est également unique. Avec l'objectif X160 utilisé, la résolution latérale est de  $1\mu\text{m}^2$  alors que la nature très absorbante des oxydes de chrome impose une résolution en profondeur estimée de l'ordre de  $0,5\mu\text{m}$ . Les résultats de microspectrométrie Raman sont comparés dans le tableau II aux propriétés de diffusion Raman de la poudre de formule  $\text{Cr}_2\text{O}_{2,87}$  qui a servi initialement, ainsi qu'à celles d'un monocristal de  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\alpha$  à  $T\sim 310\text{K}$ .

TABLEAU II : Comparaison des résultats de microspectrométrie Raman entre le monocristal, la poudre et le dépôt par projection (139)

Symétrie	$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$	
	monocristal	poudre	plasma : $\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CrOx}$
$E_g$	235			
$A_{1g}$	266			
$E_g$	290	300		
$E_g$	252	356		
$E_g$	528	534 ép	525	
$A_{1g}$	547	550 large	556	
$E_g$	617	617	619	668

Si la phase correspondant à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est facilement identifiée, il n'en est pas de même de la phase correspondant à un oxyde inférieur  $\text{CrO}_x$ . Le seul mode intense relevé (fig. 68)



*Fig. 68 : Spectre Raman de la phase  $\text{CrO}_x$  ; objectif  $\times 160$ ,  $\theta_m = 71,8^\circ$  ;  $\lambda_0 = 514,5\text{nm}$  ; puissance au voisinage de l'échantillon 5 mW.*

pour cette phase ne correspond en effet ni à un mode de magnons de  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\alpha$  situés à d'autres nombres d'onde ni à un mode infrarouge (150) interdit par les règles de sélection. Il s'agit bien à notre avis d'une phase différente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\alpha$ . Nous n'avons pas cherché à identifier et à caractériser cette phase par d'autres techniques comme l'ESCA par exemple. Nous avons par contre cherché à évaluer l'orientation cristalline des petites cristallites, là où la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\alpha$  est seule présente, par rapport au plan de l'échantillon et à la direction privilégiée macroscopique observée. Pour ce faire, l'échantillon est positionné dans le plan XY et la direction macroscopique est

alignée dans un premier temps avec la direction X et les spectres sont alors tracés pour les configurations XX et YX en différents points d'une même ligne X puis d'une ligne perpendiculaire Y. Pour une même configuration les spectres sont pratiquement identiques pour toutes cristallites étudiées. Dans un deuxième temps, les spectres sont tracés pour une seule cristallite pour différentes positions angulaires de la direction privilégiée avec la direction X. Seul le mode  $A_{1g}$  à  $556\text{cm}^{-1}$  est facilement mis en évidence. Les modes  $E_g$  possèdent des intensités si faibles (fig. 67, tableau III) qu'il n'est pas envisageable d'effectuer une étude quantitative de l'orientation par leur intermédiaire. Les observables  $\alpha_{XX}$  et  $\alpha_{YX}$  sont reliés aux éléments du tenseur de polarisabilité des modes  $A_{1g}$  (6.4) par les relations dérivées des expressions générales (6.2) et (6.3) :

$$\alpha_{XX} = \frac{1}{3} (2a+b) + \frac{1}{3} (b-a) (3\sin^2\theta_0 \cos^2(\Psi+\Psi_0) - 1) \quad (6.6)$$

$$\alpha_{YX} = \frac{1}{2} (b-a) \sin^2\theta_0 \sin^2(\Psi+\Psi_0) \quad (6.7)$$

$\alpha_{XX}$  et  $\alpha_{YX}$  sont indépendants de l'angle  $\varphi$  qui correspond à la rotation autour de l'axe z colinéaire à l'axe  $C_3$  du cristal. Le tableau III donne les variations relatives de l'intensité du mode  $A_{1g}$  en fonction de l'angle  $\Psi$ .

Quelque soit la valeur de l'angle  $\Psi$ , les observables  $\alpha_{XX}^2$  et  $\alpha_{YX}^2$ , qui découlent directement de la mesure des

intensités intégrées à  $556\text{cm}^{-1}$ , restent approximativement constants.

TABLEAU III : Variations des intensités du mode  $A_{1g}$  à  $556\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  déposé par une torche à plasma en fonction de l'angle de rotation autour de Z

$\psi^\circ$	$\alpha_{XX}^2$ laser focalisé et défocalisé	$\alpha_{YX}^2$ laser focalisé	$\alpha_{YX}^2$ laser défocalisé
0	100	6	12
15	100	12	15
30	100	9	10
45	100	9	15
60	100	11	13
75	100	12	15
90	100	13	15

$\alpha_{XX}^2$  a été normalisé à 100, objectif UTK 50,  $\theta_m = 39,1^\circ$ ,  
 $\lambda_0 = 514,5\text{nm}$

Cette observation était prévisible au regard des valeurs estimées pour  $a^2$  et  $b^2$  dans la référence (147) :  $a^2=b^2=100$ . Suivant les dernières valeurs de  $a^2$  et  $b^2$ ,  $\alpha_{XX}^2=100$  et  $\alpha_{YX}^2=0$ . En fait, les valeurs de  $a^2$  et  $b^2$  sont suffisamment proches pour que les variations de  $\alpha_{XX}^2$  et  $\alpha_{YX}^2$  en fonction des variations de  $\psi$  ne soient pas significatives. Néanmoins la forte "fuite de polarisation" caractérisée par la valeur de  $\alpha_{YX}^2$  est certainement la contribution de différentes sources de dépolarisation. Ainsi,  $a$  n'est pas strictement égal à  $b$  et l'effet de dépolarisation dû à la biréfringence n'est pas à

exclure totalement ; enfin, il faut noter que la dépolarisation introduite par l'objectif de  $\theta_m = 39,1^\circ$  est tout-à-fait négligeable dans le cas présent.

Bien que dans le cas d'une rotation autour de l'axe X les deux angles  $\theta$  et  $\psi$  varient simultanément, on peut néanmoins vérifier sur les spectres correspondant à  $\alpha_{XX}^2$  et  $\alpha_{YX}^2$  que  $\text{Cr}_2\text{O}_3\alpha$  présente une caractéristique isotrope tout au moins sur le mode  $A_{1g}$  à  $556\text{cm}^{-1}$ . Les variations des intensités relatives de ce mode  $A_{1g}$  en fonction de l'angle de rotation expérimental autour de X figurent dans le tableau IV. Les valeurs très proches pour  $a^2$  et  $b^2$  dans le tenseur correspondant à ce mode  $A_{1g}$  ne nous permettent pas d'obtenir des variations significatives des observables  $\alpha_{XX}^2$  et  $\alpha_{YX}^2$ . Il n'est donc pas possible d'atteindre l'orientation locale des cristallites de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\alpha$  par l'intermédiaire des caractéristiques vibrationnelles du mode  $A_{1g}$ .

TABLEAU IV : Variations des intensités relatives du mode  $A_{1g}$  à  $556\text{cm}^{-1}$  en fonction de l'angle de rotation autour de X

$\psi^\circ$	$\alpha_{XX}^2$ laser focalisé et défocalisé	$\alpha_{YX}^2$ laser focalisé	$\alpha_{YX}^2$ laser défocalisé
0	100	15	17
5	100	15	16
10	100	11	13
15	100	12	17
30	100	10	15
45	100	10	14

$\alpha_{XX}^2$  a été normalisé à 100.

Nous nous sommes assignés alors le seul but de l'orientation de l'axe  $C_3$  des cristallites de  $Cr_2O_3\alpha$  par rapport à la direction macroscopique privilégiée dans le plan de la surface traitée. Les expressions théoriques de  $\alpha_{XX}$  et  $\alpha_{YY}$  pour le mode  $E_g$  peuvent être écrites à partir des éléments du tenseur (6.4) et des relations (6.6) et (6.7). Toutefois, seules des estimations grossières pour  $d^2$  et  $c^2$  sont disponibles (147). Dès lors, nous nous sommes limités à une interprétation purement qualitative à partir des spectres  $Z(XX)\bar{Z}$  et  $Z(YX)\bar{Z}$  obtenus pour différentes orientations autour de Z dans le plan XY.

La qualité des spectres dépend essentiellement de l'ouverture de l'objectif utilisé, compte-tenu de la nature très absorbante de l'échantillon. Les spectres qui ont servi pour déterminer la direction de l'axe  $C_3$  colinéaire à z, dans les cristallites de  $Cr_2O_3\alpha$ , ont été obtenus avec l'objectif X160 d'ouverture numérique 0,95 doté d'une faible distance focale, environ 80 $\mu$ m. Aussi, la rotation autour de l'axe Z dans le plan XY de l'échantillon est la seule techniquement possible.

L'échantillon est orienté initialement avec la direction macroscopique parallèle à X puis les spectres sont tracés pour une même cristallite de  $Cr_2O_3\alpha$  pour différents angles  $\psi$  de rotation autour de Z (fig. 69). Comme précédemment décrit, l'intensité du mode  $A_{1g}$  à  $556cm^{-1}$  reste à peu près constante quelque soit  $\psi$ , sur le spectre  $Z(XX)\bar{Z}$ , par contre l'intensité du mode  $E_g$  à  $619cm^{-1}$  qui est maximum pour  $\psi=0$  dans

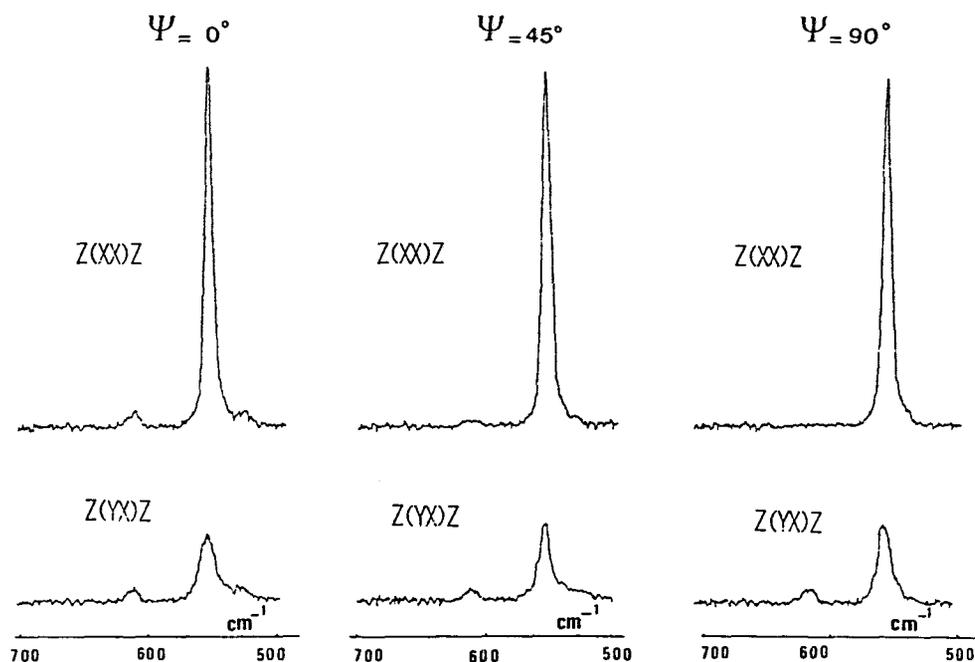


Fig. 69 : Spectres Raman d'une cristallite d'oxyde de chrome dans différentes orientations autour de l'axe Z.

l'orientation initiale, devient négligeable pour  $\Psi=90^\circ$ . Quant aux spectres de la configuration  $Z(YX)\bar{Z}$ , il ne mettent en évidence aucune variation notable pour l'intensité du mode  $E_g$  à  $619\text{cm}^{-1}$ . Des résultats analogues sont obtenus pour différentes cristallites dans l'échantillon. On peut raisonnablement déduire de ces résultats que l'axe z colinéaire à  $C_3$  est à peu près orienté perpendiculairement à la direction macroscopique qui correspond en fait à un cercle autour de l'axe de rotation de la cible pendant la projection. En effet, quand  $\alpha_{XX}$  correspond à  $\alpha_{ZZ}$ , l'intensité devient nulle pour les modes  $E_g$  et en particulier celui à  $619\text{cm}^{-1}$ . Dans tous les autres cas,  $\alpha_{XX}$  est

non nul. Il est donc vraisemblable que l'axe  $C_3$  des cristallites de  $Cr_2O_3\alpha$  est dans le plan du dépôt avec une direction perpendiculaire à la tangente au cercle décrit par la cible.

Un ordre orientationnel est donc vraisemblable pour toutes les cristallites de  $Cr_2O_3\alpha$  de l'échantillon au sein d'une matrice d'apparence amorphe correspondant à la phase  $CrOx$  inconnue.

La méthode exposée dans ce chapitre pour la détermination de l'orientation cristalline de microcristaux apparaît relativement complexe pour les systèmes cristallins non cubiques. Néanmoins, elle est techniquement applicable pour l'oxyde de chrome puisque la nature très absorbante du matériau limite la quantité de matière analysée et en conséquence l'effet de la biréfringence. Il est à noter, de plus, que les caractéristiques vibrationnelles intrinsèques au matériau, représentées par les valeurs des éléments des tenseurs de polarisabilité des modes, sont le gage d'une bonne détermination de l'orientation cristalline. La nature très focalisée de la lumière excitatrice et diffusée n'est pas le handicap majeur pour l'utilisation de la microspectrométrie Raman polarisée à la détermination locale de l'orientation cristalline. Les propriétés intrinsèques aux matériaux, système cristallin, intensité Raman des modes de vibration, surface analysée bien perpendiculaire au faisceau excitateur, sont des paramètres plus critiques que la dépolarisation introduite par l'objectif du microscope.

## CONCLUSION

Le présent mémoire a permis de donner une signification aux mesures de polarisation par microspectrométrie Raman. Compte-tenu de certaines corrections inhérentes au montage optique utilisé dans les microspectromètres et en particulier à l'objectif de grande ouverture, les microsondes à effet Raman peuvent fournir les mêmes renseignements que les spectromètres classiques quant aux mesures de polarisation.

Le chapitre I a permis de définir les différences instrumentales significatives entre les spectromètres Raman conventionnels et les microspectromètres. Les conséquences sur les mesures de polarisation de l'utilisation de lames semi-transparentes et d'objectifs de grande ouverture numérique ont été déterminées dans le chapitre II. Le paramètre qu'il est indispensable de corriger avant toute mesure quantitative est la différence d'intensité de la lumière excitatrice provoquée par la lame semi-transparente selon la direction de polarisation. Un modèle théorique de la focalisation d'une lumière polarisée rectilignement issue d'un laser, par un objectif de microscope a permis d'évaluer la dépolarisation introduite par la grande ouverture et ce pour les différents objectifs disponibles et pour différents indices de réfraction de milieux non biréfringents. La comparaison entre les taux de dépolarisation mesurés expérimentalement et les taux calculés théoriquement pour différents modes normaux de vibration a été effectuée dans le chapitre III pour des molécules orientées de façon aléatoire dans les cas de la diffusion Raman et de la diffusion Raman de

résonance. Le bon accord entre la théorie et l'expérience démontre que la dépolarisation introduite par l'objectif ne devient notable que pour une ouverture numérique supérieure à 0,60., d'autre part, plus l'indice de réfraction de l'échantillon est élevé, plus la dépolarisation est faible.

Dans le cas de composés monocristallins, chapitre IV, les valeurs relatives des carrés des éléments du tenseur de polarisabilité ne sont en bon accord que pour les composés ne présentant pas de biréfringence. Toutefois, la faible épaisseur d'échantillon analysé nécessaire pour les microsondes permet de minimiser dans la plupart des cas la dépolarisation provoquée par la biréfringence. Cette dépolarisation induite par la biréfringence n'est pas beaucoup plus élevée en microspectrométrie qu'en spectrométrie conventionnelle, dès lors que les conditions d'orientation et de polarisation de la lumière par rapport aux directions des indices principaux et des faces du cristal sont respectées.

Disposant de petits monocristaux dont la taille était insuffisante pour l'utilisation des techniques classiques de spectrométrie Raman polarisée, nous avons pu mener à bien dans le chapitre V l'étude vibrationnelle des transitions de phase présentées par des composés en chaîne du type  $M_3^I[M^{III}(SO_4)_3]$  à partir de microcristaux orientés par les techniques radiocristallographiques.

Le chapitre VI expose une méthode générale de détermination de l'orientation de microcristaux par des mesures

d'intensité en lumière polarisée. Cette méthode est plus facilement mise en oeuvre pour les cristaux du système cubique. Néanmoins, un exemple de détermination d'orientation cristalline locale a pu être mené à terme pour un dépôt d'oxyde de chrome par une torche à plasma.

En résumé, les microsondes à effet Raman possèdent à peu de choses près les mêmes performances que les appareils conventionnels quant aux mesures de polarisation pourvu que certaines précautions expérimentales soient respectées. Dès lors, il est possible d'atteindre au moyen des microsondes à effet Raman l'orientation cristalline et les ordres orientationnels moléculaires locaux dans divers matériaux avec une résolution spatiale de l'ordre de  $\mu\text{m}^3$ , c'est-à-dire un gain de  $10^9$  par rapport à celle d'un appareil conventionnel, environ un  $\text{mm}^3$ . Il est donc envisageable d'obtenir l'ordre orientationnel moléculaire dans des membranes de cellules vivantes, dans des fibres et films de divers matériaux polymères et inorganiques.

## BIBLIOGRAPHIE

1. - W. HUG, *Raman Spectroscopy Linear and non linear*, J. LASCOMBE, P.V. HUONG, Ed., Wiley Heyden (1982).
2. - W. HUG, *Applied Spectroscopy*, 35, 115 (1981).
3. - M.R. OBOODI, M.A. DAVIES, V. GUNNIA, M.B. BLACKBURN, M. DIEM, *J. Raman Spectrosc.*, 16, 6 (1985).
4. - M. DELHAYE, M. MIGEON, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 262 (1966).
5. - H. HOGELNIK, T. LI, *Applied Optics*, 5, 1550 (1966).
6. - T. HIRSCHFELD, *J. Opt. Soc. Am.* 63, 476 (1973).
7. - G.J. ROSASCO, E.S. ETZ, W.A. CASSAT, *Proceedings of the 4th I.C.O.R.S., Brunswick* (1974).
8. - G.J. ROSASCO, E.S. ETZ, W.A. CASSAT, *Applied Spectrosc.*, 29, 396 (1975).
9. - M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT, *Proceedings of the 4th I.C.O.R.S. Brunswick* (1974).
- 10 - M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT, *J. Raman Spectrosc.*, 3, 33 (1975).
- 11 - P. DHAMELINCOURT, P. BISSON, *Microscopica Acta*, 79, 267 (1977).
- 12 - P. DHAMELINCOURT, J. BARBILLAT, M. DELHAYE, *J. de Physique, Colloque C<sub>2</sub>, supplément au n° 2*, 45 (1984).
- 13 - J. BARBILLAT, *Thèse d'Etat, Lille* (1983).

- 14 - P. DHAMELINCOURT, M. DELHAYE, E. DA SILVA, J.P. CORNARD, B. LENAIN, *Proceedings of the 10th I.C.O.R.S., Eugene (USA) (1986).*
- 15 - M. DELHAYE, A. DEFFONTAINE, A. CHAPPUT, M. BRIDOUX, J. Raman *Spectrosc.*, 15, 264 (1984).
- 16 - P. DHAMELINCOURT, *Thèse d'Etat, Lille (1979).*
- 17 - H. SURBECK, W. HUG, M. GREMAUD, M. BRIDOUX, A. DEFFONTAINE, E. DA SILVA, *Opt. Commun.*, 38, 57 (1981).
- 18 - *Compte Rendu des "Journées d'Etude sur les Applications de la Microsonde MOLE", l'Actualité Chimique (1980).*
- 19 - E. PAYEN, M.C. DHAMELINCOURT, P. DHAMELINCOURT, J. GRIMBLLOT et J.P. BONNELLE, *Appl. Spectrosc.* 36, 30 (1982).
- 20 - E.S. ETZ et J.J. BLAHA, *Microbeam Analysis, D. Newsberg. Ed. (1979).*
- 21 - *Compte-rendu de la réunion spécialisée de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Terra Cognita, 7, 1 (1987).*
- 22 - R. LEFEVRE, J. BARBILLAT, J.P. CUIT, P. DHAMELINCOURT et J. LAUREYNS, *C.R. Acad. Sci. Ser. D*, 288 (1), 19 (1979).
- 23 - M.L. DELE, J.P. POIROT, H.J. SCHUBNEL, *Rev. Gemm. a.f.g.* 88, 15, (1986).
- 24 - C. LARGEAU, E. CASADEVAL, C. BERKALOFF, P. DHAMELINCOURT, *Phytochemistry* 19, 1043 (1980).
- 25 - ADAR Fran, *A.C.S. Symp. Ser. 295 (Microbeam Process : Inorg. Mater. Character)* 230 (1986).
- 26 - J. LAUREYNS, *Rapports industriels internes.*

- 27 - G. PLACZEK, *Handbuch der Radiologie*, Vol. VI, 2, 209 (1934).
- 28 - J.C. DECIUS, R.M. HEXTER, *Molecular Vibrations in crystals*, Mac Graw Hill Ed. (1977).
- 29 - *The Raman Effect*, A. Anderson. Ed., (M. Dekker, New York) (1971).
- 30 - O. SONNICH MORTENSEN, S. HASSING dans *Advances in I.R. and Raman Spectroscopy*, Vol. 6, R.J.H. Clark, R.E. Hester, Eds, Heyden (1980).
- 31 - E.B. WILSON, J.C. DECIUS, P.C. CROSS, *Molecular Vibrations*, Mac Graw Hill, Ed., (1955).
- 32 - M.E. ROSE, *Elementary theory of Angular Momentum*, Wiley (1957).
- 33 - H. CLAASSEN, H. SELING, J. SHAMIR, *Appl. Spectrosc.* 23, 1 (1969).
- 34 - D.A. LONG, *Raman Spectroscopy*, Mac Graw Hill Ed. (1977).
- 35 - M. CONSTANT, *Thèse d'Etat*, Lille (1978).
- 36 - W. HUG, *Communication personnelle*.
- 37 - R. LOUDON, *Adv. Phys.* 13, 423 (1964).
- 38 - H. POULET, J.P. MATHIEU, *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*, Gordon et Breach Ed. (1970).
- 39 - S.P.S. PORTO, *J. Opt. Soc. Am.*, 56, 1585 (1966).
- 40 - J.A. KONINGSTEIN, H.J. BERNSTEIN, *Spectrochim. Acta*, 18, 1249 (1962).
- 41 - M.G. MILES, G.E. GLASS, R.S. TOBIAS, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5738 (1966).
- 42 - G.F. BAILEY, J.R. SCHERER, *Spectr. Letters*, 2, 261 (1969).

- 43 - M.E. ANDERSEN, R.Z. MUGLI, *Anal. Chem.* 53, 1772 (1981).
- 44 - B.W. COOK, G.D. OGILVIE, *Microbeam Analysis*, 294 (1982).
- 45 - P. GARD, F. CRUEGE, C. SOURISSEAU, O. GOROCHOV, *J. Raman Spectrosc.* 17, 283 (1986).
- 46 - *Documentation Leitz, Optique du microscope* (1974).
- 47 - G. BRUHAT, 5<sup>ème</sup> Edition, Masson, Ed. (1959).
- 48 - C. BREMARD, J. LAUREYNS, F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI, *J. of Solid State Chem.*, 59, 210 (1985).
- 49 - F. ABRAHAM, C. BREMARD, J. LAUREYNS, G. NOWOGROCKI, *Raman Spectroscopy Linear and non linear*, J. Lascombe, P.V. Huong, Ed. Wiley Heyden (1982).
- 50 - M.E. ANDERSEN, J.G. DELLY, *Microbeam Analysis*, J.T. Armstrong Ed., 33 (1985).
- 51 - M. BORN, E. WOLF, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Ed. 2<sup>ème</sup> Ed. (1964).
- 52 - J.J. BARRETT, N.I. ADAMS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 58, 3 (1968).
- 53 - G.J. ROSASCO, *Advances in Infrared and Raman spectrosc.*, Vol. 7, R.J.H. Clark et R.E. Hester Ed. Heyden (1980).
- 54 - A. BOIVIN, E. WOLF, *Physical Review* 138, 6B, B1561 (1965).
- 55 - H.H. HOPKINS, a) *Proc. Phys. Soc.* 55, 116 (1943) ; b) *Nature* 155, 275 (1945).
- 56 - J. FOCKE, *Opt. Acta* 4, 124 (1957).
- 57 - B. RICHARDS, E. WOLF, *Proc. Roy. Soc. Londres*, A 253, 358 (1959).

- 58 - G. TURRELL, *J. Raman Spectrosc.*, 15, 2 (1984).
- 59 - C. BREMARD, J. LAUREYNS, J.C. MERLIN, G. TURRELL, *J. Raman Spectrosc. sous presse* (1987).
- 60 - W. KIEFER et J.A. TOP, *Appl. Spectrosc.* 28, 26 (1974).
- 61 - J. TANG et A.C. ALBRECHT, *Raman Spectroscopy*, vol. 2, H.A. Szymanski, Ed., Plenum Press (1970).
- 62 - HIRO-O-HAMAGUCHI, *Advances in I.R. and Raman Spectroscopy*, R.J.H. Clark et R.E. Hester, Eds, Vol. 12, Wiley-Heyden (1985).
- 63 - Robin J.H. CLARK et Trevor J. DINES, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 131 (1986).
- 64 - J.C. MERLIN, *Thèse d'Etat*, Lille (1979).
- 65 - P.S. PERSHAN, dans *Molecular Physics of Liquid Crystals*, G.R. Luckhurst et G.W. Gray, Eds., Academic Press, New York (1979).
- 66 - F. INAGAKI, M. TASUMI, T. MIYAZAWA, *J. Mol. Spectrosc.* 50, 286 (1974).
- 67 - R.J.H. CLARK, N.R. D'URSO, P.F. ZAGALSKY, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6693 (1980).
- 68 - G. HERZBERG et E. TELLER, *Z. Physik Chem. (Leipzig)* B.21, 410 (1933).
- 69 - R. BARIZ, C. BREMARD, S. SUEUR, *J. of Molecular Structure*, 143, 403 (1986).
- 70 - F. ABRAHAM, J.P. CAPON, G. NOWOGROCKI, S. SUEUR, C. BREMARD, *Acta Crystallogr., Sect. C* 41, 706 (1985).
- 71 - T.G. SPIRO, T.C. STREKAS, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 69, 2622 (1972).
- 72 - D.W. COLLINS, D.B. FITCHEN et A. LEWIS, *J. Chem. Phys.* 59, 5714 (1973).

- 73 - D.W. COLLINS, P.M. CHAMPION et D.B. FITCHER, *Chem. Phys. Lett.* 40, 416 (1976).
- 74 - R. SHIH-LIANG CHAO et E.R. LIPPINCOTT, *Appl. Spectrosc.* 30, 270 (1976).
- 75 - R. SCHWEITZER, W. DREYBRODT, *J. Raman Spectrosc.* 16, 111 (1985).
- 76 - S.A. SOLIN, A.K. RAMDAS, *Phys. Rev.* 1, 1687 (1970).
- 77 - T.R. HART, R.L. AGGARVAL, B. LAX, *Phys. Rev.* 155, 712 (1967).
- 78 - S.K. SHARMA, H.K. MAO, P.M. BELL, J.A. XU, *J. of Raman Spectrosc.*, 16, 5, (1985).
- 79 - S. NAKASHIMA, Y. INOUE, A. MITSUISHI, *J. Appl. Phys.* 56, 10 (1984).
- 80 - J.B. HOPKINS, L.A. FARROW, *J. Appl. Phys.* 59, 4, 1103 (1986).
- 81 - Y. MASAYOSHI, K. NAMBU, Y. ITOH, K. YAMAMOTO, *J. Appl. Phys.* 59, 4, 1350 (1986).
- 82 - C. BREMARD, J. LAUREYNS, G. TURRELL, *Canad. Journal of Spectrosc.* sous presse (1987).
- 83 - J.F. SCOTT, S.P.S. PORTO, *Phys. Rev.*, 101, 903 (1967).
- 84 - J.D. MASSO, C.Y. SHE, D.F. EDWARDS, *Phys. Rev. B*, 1, 4179 (1970).
- 85 - P. DHAMELINCOURT, J.M. BENY, J. DUBESSY, B. POTY, *Bull. Mineral.* 102 (1979).
- 86 - K.J. DEAN, W.F. SHERMAN, G.R. WILKINSON, *Spectrochim. Acta*, 38 A, 1105, (1982).
- 87 - C. BREMARD, P. DHAMELINCOURT, J. LAUREYNS, G. TURRELL, *Appl. Spectrosc.*, 39, 1036 (1985).

- 88 - S.P.S. PORTO, J.A. GIORDMAINE, T.C. DAMEN, *Phys. Rev.*, 147, 608 (1966).
- 89 - R.S. HALFORD, *J. Chem. Phys.* 14 (1946).
- 90 - M.E. ANDERSEN, J.G. DELLY, *Pittsburgh Conference Abstract*, 694 (1984).
- 91 - E. SALJE, *J. Appl. Crystallogr.* 6, 442 (1973).
- 92 - H.S. BENNET, G.J. ROSASCO, *Appl. Opt.* 17, 491 (1978).
- 93 - W. HAYES, R. LOUDON, *Scattering of Light by crystals*, Wiley, New York (1978).
- 94 - R. RUPPIN, *J. Phys. C*, 8, 1969 (1975).
- 95 - F. ABRAHAM, C. BREMARD, *Travaux soumis à publication*.
- 96 - R. BARIZ, *Thèse de Doctorat*, Lille (1987).
- 97 - B. JOLIBOIS, G. LAPLACE, F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI, *Acta Crystallogr.* 36, 2717 (1980).
- 98 - B. JOLIBOIS, G. LAPLACE, F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI, *J. Solid State Chem.*, 40, 69 (1981).
- 99 - G. LAPLACE, B. JOLIBOIS, *J. Appl. Crystal.*, 12, 615 (1979).
- 100 - J.C. TOLEDANO, *Ann. Telecom.*, 29, 249 (1974).
- 101 - C. DEPECKER, B. SOMBRET, P. LEGRAND, *Analysis*, 13, 8 (1985).
- 102 - F. ABRAHAM, C. BREMARD, B. JOLIBOIS, M. DRACHE, J. LAUREYNS, G. NOWOGROCKI, "Réunion Française de Ferroélectricité", Le Mans, (1982).
- 103 - G. TURRELL, "Infrared and Raman Spectra of Crystals", Academic, London (1972).

- 104 - A. GOYPIRON, J. DE VILLEPIN, A. NOVAK, *Spectrochim. Acta, Part. A.31*, 805 (1975).
- 105 - A. GOYPIRON, J. DE VILLEPIN, M. LE POSTOLLEC, *J. Raman Spectrosc.* 9, 297 (1980).
- 106 - N. TOUPRY, H. POULET, M. LE POSTOLLEC, *J. Raman Spectrosc.*, 11, 81 (1981).
- 107 - NAKAMOTO, *Infrarouge and Raman spectra of Inorganic and coordination compounds*, 3ème édition, Wiley Interscience Publication (1978).
- 108 - R. MERCIER, C. SOURISSEAU, G. LUCAZEAU, *J. Raman Spectrosc.*, 6, 195 (1977).
- 109 - G. LUCOSKY, R.J. SLADEK, J.W. ALLEN, *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, 16, 4716 (1977).
- 110 - M.A. NABAR, D.S. PHANASGAONKAR, *Spectrochim. Acta*, 39 A, 9 (1983).
- 111 - L. LANDAU, et E. LIFSHITZ, *Physique statistique*, Editions Mir, Moscou (1967).
- 112 - G. PASCOLI, *Thèse 3ème Cycle*, Lille (1981).
- 113 - R.M. PICK, *Bulletin de la Soc. Chim. de France*, 9, 10 (1982).
- 114 - J.F. SCOTT, *Rev. Modern. Physics*, 46, 1 (1974).
- 115 - G. LAPLACE, B. JOLIBOIS, *J. Appl. Cristallogr.*, 12, 615 (1979).
- 116 - B. JOLIBOIS, G. LAPLACE, F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI, *Travaux non publiés*.
- 117 - B. JOLIBOIS, G. LAPLACE, F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI, *Travaux non publiés*.

- 118 - A. MITTERMITE, Travaux non publiés.
- 119 - C. BREMARD, J. LAUREYNS, F. ABRAHAM, *J. Raman Spectrosc.* 17, 397 (1986).
- 120 - F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI, C. BREMARD, J. LAUREYNS, Travaux non publiés.
- 121 - M. TASUMI, T. SHIMANOUCI, *J. Chem. Phys.*, 43, 1245 (1965).
- 122 - R.G. SNYDER, *J. Mol. Spectrosc.*, 37, 353 (1971).
- 123 - J. PURVIS, D. BOWER, I.M. WARD, *Polymer* 14, 398 (1973).
- 124 - P. HENDRA dans *Polymer Spectroscopy*, Dieter.O.Hummel, Ed., Verlag Chemie (1974).
- 125 - I.W. WARD, *Structure and properties of oriented polymers*, Appl. Sc. Publ. L.T.D., London (1975).
- 126 - SHEN JEN, Noel A. CLARK, P.S. PERSHAN, E.B. PRIESTLEY, *J. Chem. Phys.*, 66, 4635 (1977).
- 127 - K. MIYANO, *J. Chem. Phys.*, 69 (11), 4807, (1978).
- 128 - M. CONSTANT, D. DECOSTER, *J. Chem. Phys.*, 76, 1708, (1982).
- 129 - D. DECOSTER, Thèse, Lille (1983).
- 130 - H.J. LEAMY dans *Laser and Electron Beam Interactions with solids*, North Holland Publishing Co, New York (1982).
- 131 - S. NAKASHIMA, S. OIMA, A. MITSUISHI, T. NISHIMURA, T. FUKUMOTO, Y. AKASAKA, *Solid State Communic.* 40, 765 (1981).

- 132 - S. NAKASHIMA, Y. INOUE, M. MIYAUCHI, A. MITSUISHI, T. NISHIMURA, T. FUKUMOTO, Y. AKASAKA, *Appl. Phys. Lett.*, 41 (6), 524 (1982).
- 133 - S. NAKASHIMA, Y. INOUE, M. MIYAUCHI, A. MITSUISHI, T. NISHIMURA, T. FUKUMOTO, Y. AKASAKA, *J. Appl. Phys.* 54 (5), 2611 (1983).
- 134 - S. KAMBAYASHI, T. MANIASAKI, T. NAKAKUBO, M. WATANABE, H. TANGO, *18ème Conf. Solid. Stat. Devices Mater*, 415 (1986).
- 135 - H. BAUGMART, R. PHILIPP, H.J. LEAMY dans *Laser and Electron Beam Interactions with solids*, North Holland Publishing Co, New-York (1982).
- 136 - J.B. HOPKINS, L.A. FARROW, G.J. FISANICK, *Appl. Phys. Lett.* 44 (5), 535, (1984).
- 137 - D.C. JOY, D.E. NEWBURY, D.L. DAVIDSON, *J. Appl. Phys.*, 53, 81 (1982).
- 138 - T. HISHIOKA, Y. SHINODA, Y. OHMACHI, *Appl. Phys. Lett.*, 43, 92 (1983).
- 139 - J. LAUREYNS, G. TURRELL, P. QUINTARD, P. CHAGNON, *Raman Spectroscopy linear and non linear*, J. Lascombe, P.V. Huong, Eds, Wiley-Heyden (1982).
- 140 - D. DECOSTER, M. CONSTANT, J. LAUREYNS, *Chem. Phys. Lett.*, 87, 305, (1982).
- 141 - F. ADAR, H. NOETHER, *Polymer*, 26 (13), 1935 (1985).
- 142 - M. DELHAYE, M. DUPEYRAT, R. DUPEYRAT, Y. LEVY, *J. Raman Spectrosc.*, 8, 6 (1979).
- 143 - W.L. PETICOLAS, M. HARRAND, R. DUPEYRAT, *J. Raman Spectrosc.*, 12, 130, (1982).
- 144 - M. MASSON, R. DUPEYRAT, *Microbeam Analysis*, 289, K.F.J. Heinrich Ed, San Francisco Press (1982).

- 145 - M. HARRAND, *J. Chem. Phys.*, 79, 11 (1983).
- 146 - M. HARRAND, *J. Chem. Phys.*, 85, 5 (1986).
- 147 - I.R. BEATTIE, T.R. GILSON, *J. Chem. Soc. (A)*, 980 (1970).
- 148 - T.R. HART, R.L. AGGARVAL, B. LAX dans "Light Scattering in solids"  
Balkanski Ed., Flammarion, Paris (1971).
- 149 - D. LEMAGUER, *Communication personnelle*.
- 150 - C. DEPECKER, B. SOMBRET, P. LEGRAND, G. TURRELL, P. QUINTARD,  
*Infrared Phys.*, 24, 115 (1984).

## The Effect of High-Numerical-Aperture Objectives on Polarization Measurements in Micro-Raman Spectrometry

C. BREMARD, P. DHAMELINCOURT, J. LAUREYNS, and G. TURRELL\*

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, LP.2641 CNRS, Université de Lille I, Bâtiment C.5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Polarized Raman spectra of the reference materials carbon tetrachloride and  $\alpha$ -quartz are obtained with the Raman microprobe MOLE with the use of different high-numerical-aperture objectives. The depolarization ratios of the Raman bands of isotropic samples are in good agreement with those obtained with the use of conventional instruments, provided that the reflection or transmission factor of the beamsplitter is introduced as a correction. Even with the very wide-aperture objectives used, the depolarization effect is not large and can be evaluated theoretically. Correct polarized spectra of anisotropic samples can also be obtained with a Raman microspectrometer. Here again, the depolarization effect induced by the wide-aperture objective is not large and can be evaluated theoretically if the birefringence of the crystal does not play a significant role. The depolarization induced by the birefringence is especially important when incident and scattered light propagate in a direction close to the optical axis of the crystal, but can be minimized by a reduction of the optical path within the sample.

Index Headings: Polarization; Micro-Raman spectrometry.

Volume 87, number 3

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

26 March 1982

### INVESTIGATION OF ORIENTATIONAL BEHAVIOUR OF NEMATIC AND SMECTIC A COMPOUNDS USING THE RAMAN MICROPROBE

Didier DECOSTER

Centre Hyperfréquences et Semi-conducteurs (LA 287 CNRS), Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

and

Monique CONSTANT and Jacky LAUREYNS

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LP 2641 CNRS), Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 18 December 1981

The Raman microprobe technique, has been used to probe orientational order in oriented samples of nematic  $CB_5$  and nematic and smectic  $CB_8$  versus spatial localization of the analysed microvolume. In the nematic state, the influence of long-wavelength director fluctuations is pointed out and an elastic constant derived.

*Journal of Molecular Structure*, 142 (1986) 13-16  
 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands

13

*Journal of Molecular Structure*, 142 (1986) 439-442  
 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands

439

#### POLARIZATION MEASUREMENTS IN MICRO-RAMAN AND MICROFLUORESCENCE SPECTROMETRIES

C. BREMARD, P. DHAMELINCOURT, J. LAUREYNS, and G. TURRELL

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, LP. 2641 CNRS, U.S.T.L.  
 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France).

#### ABSTRACT

The depolarization ratios of the Raman and resonance Raman bands of both isotropic and anisotropic samples performed with micro-Raman spectrometers are in good agreement with those obtained with conventional instruments, provided that corrections are made for the effects of the beam splitter and the high numerical aperture objectives. The polarization measurements have been extended to micro-fluorescence spectrometry and correct results are obtained.

#### RAMAN AND INFRARED SPECTROSCOPIC STUDIES OF NOVEL POLY-AZA CHAINS

R. BARIZ, C. BREMARD, J. LAUREYNS, and J.C. MERLIN

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LP. 2641 CNRS)  
 Université de Lille I, Bât. C.5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

#### ABSTRACT

The preliminary results concerning the synthesis, the structural and spectroscopic studies of a new series of linear poly-aza-molecules are reported in the present work. All the Raman spectra are characterized by a remarkable simplicity of the spectral features and exhibit a high degree of similitude with the spectra of polyene compounds.

## Polarization Measurements in Raman Microspectroscopy

### I—Isotropic Samples

Claude Brémard, Jacky Laureyns, Jean-Claude Merlia and George Turrell\*  
Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman CNRS (LP 2641), Université des Sciences et Techniques de Lille,  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

A quantitative analysis is made of the problem of obtaining accurate polarization measurements in Raman microspectroscopy. The introduction of experimentally determined correction factors arising from the optical properties of the beam splitter allows the depolarization by the microscope objective to be studied separately. Correction curves are calculated for the various parameters which characterize the light-excitation path and the light-collection path. These parameters are functions of both the numerical aperture of the objective and the refractive index of the (isotropic) sample. The introduction of these parameters into the expressions for the depolarization ratios of various Raman and resonance Raman bands accounts well for the differences noted between the results of the present microprobe measurements and those obtained with conventional instruments. The values determined here are, within experimental error, in agreement with the calculated results over a large range of depolarization ratios.

JS2 1697955510 04-10-87 10-54-50

## Polarisation Rectiligne en Microspectrométrie Raman.

### II. Echantillons Anisotropes

C. Brémard\*, J. Laureyns, et G. Turrell

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, C.N.R.S. L.P. 2641 Université des Sciences et  
Techniques de Lille Flandres Artois, Bât. C.5 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

\* To whom all correspondence should be addressed

Received: December 1, 1986

Accepted (in revised form): February 20, 1987

#### Abstract

A number of meaningful quantitative measurements of polarization have been made by Raman microspectroscopy. After correction for the effect of the beamsplitter used in these instruments, the depolarization introduced by the large aperture objectives were evaluated theoretically with the use of the characteristics of the objectives and the (isotropic) refractive index of the samples. In the case of cubic crystals the theoretical expressions account for the observed depolarizations. For uniaxial and biaxial crystals the birefringence introduces an additional depolarization which is significant when the sample is illuminated along an optical axis. This depolarization, which depends on the birefringence of the sample material, can be reduced to a negligible value with the use of an objective of moderate numerical aperture, if the effective volume of the sample is near the surface.

#### Résumé

Des mesures quantitatives significatives de polarisation ont été effectuées par microspectrométrie Raman. Après correction de l'effet de la lame séparatrice utilisée dans les instruments, la dépolarisation introduite par l'objectif de grande ouverture numérique a été évaluée théoriquement en tenant compte des paramètres de l'objectif et de l'indice isotrope de réfraction de l'échantillon. Dans le cas des cristaux cubiques les expressions théoriques rendent compte des dépolarisations observées. Pour les cristaux uniaxiaux et biaxiaux, la biréfringence introduit un facteur de dépolarisation supplémentaire qui est particulièrement important quand l'échantillon est illuminé selon les axes optiques. Cette dépolarisation dépend essentiellement de la biréfringence du matériau; elle peut être réduite en utilisant un objectif d'ouverture moyenne, à une valeur négligeable, si le volume d'échantillon analysé est proche de la surface.

## Vibrational Study of the Unusual Phase Sequence in $Tl_2Cr(SO_4)_3$ : A Compound Containing $[Cr(SO_4)_3]^-$ Columns

CLAUDE BRÉMARD\* AND JACKY LAUREYNS

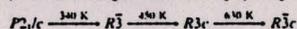
*Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman CNRS, Université  
Sciences et Techniques de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France*

AND FRANCIS ABRAHAM AND GUY NOWOGROCKI

*Laboratoire de Cristalchimie et Physicochimie du Solide UA-CNRS 452,  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, B.P. 108, 59652 Villeneuve  
d'Ascq Cédex, France*

Received October 12, 1984; in revised form January 9, 1985

The polarized Raman spectra of small single crystals of  $Tl_2Cr(SO_4)_3$  have been recorded using the Raman microprobe technique in the temperature range 295–660 K. The behavior of the external modes is analyzed on polycrystalline samples with conventional Raman spectrometer from 100 K to the decomposition temperature 660 K. Analysis of the spectra, in connection with dielectric measurements and X-ray data show that  $Tl_2Cr(SO_4)_3$  undergoes the following space group phase sequence



in accordance with the point group relationship

$$2/m \rightarrow \bar{3} \rightarrow 3m \rightarrow \bar{3}m.$$

© 1985 Academic Press, Inc.

JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, VOL. 17, 397-405 (1986)

## Vibrational Spectra and Phase Transitions in Columnar $M_2^I[M^{III}(SO_4)_3]$ Compounds

Claude Brémard\* and Jacky Laureyins

*Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (L.P. 2641 CNRS), Bât. C.5, Université de Lille I, 59655 Villeneuve  
d'Ascq Cédex, France*

Francis Abraham

*Laboratoire de Cristalchimie et Physicochimie du Solide, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, B.P. 108,  
59652 Villeneuve d'Ascq Cédex, France*

Compounds of general formula  $M_2^I[M^{III}(SO_4)_3]$  exhibit a columnar structure and, at room temperature, belong to the  $C_{2h}^2$ ,  $C_{3i}^2$  and  $C_{3h}^2$  symmetry space groups with, respectively,  $M^I = Tl$ ,  $M^{III} = In$ ;  $M^I = Tl$ ,  $M^{III} = Fe$ ; and  $M^I = Cs$ ,  $M^{III} = Fe$ .

The Raman spectra of powder samples have been recorded in the temperature range 77–600 K. These vibrational studies indicate the role played by the  $SO_4$  groups and  $M^I$  cations in the phase transitions. All the compounds follow a space group phase sequence in accordance with the general point group relationship  $2/m \rightarrow \bar{3} \rightarrow 3m \rightarrow \bar{3}m$ .

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 288 (8 janvier 1979)

Série D – 19

GÉOLOGIE. — *Caractérisation minéralogique directe, par microsonde laser à effet Raman, des alternances calcite-aronite mises en évidence chimiquement par microanalyse ionique dans une Algue Solénopore triasique. Note (\*) de Roger Lefèvre, Jacques Barbillat, Jean-Pierre Cuif, Paul Dhamelinourt et Jacky Laureyins, transmise par Jean Aubouin.*

La microanalyse laser à effet Raman de cellules d'une Algue Solénopore triasique montre directement une alternance de fines couches de calcite et d'aronite. Ce résultat était suggéré indirectement par des microanalyses ioniques, qui mettaient en évidence une zonation chimique en Sr et Mg, et des spectres de diffraction X, qui montraient un mélange des deux minéraux.

*Laser microanalysis with Raman effect of cells of triassic Solenopora Algae shows directly calcite-aronite alternations. This result confirms secondary ion microanalysis showing a chemical zonation in Sr and Mg, and X-Ray diffraction patterns showing calcite-aronite mixture.*

## RESUME

Les appareils conventionnels de spectrométrie Raman nécessitent des tailles d'échantillon analysé de l'ordre du millimètre alors que les microsondes permettent actuellement d'exciter et d'analyser la diffusion Raman d'échantillons dont la taille minimale est de l'ordre du micromètre. Le résultat essentiel du travail présenté est de donner une signification aux mesures de polarisation de la diffusion Raman par les microspectromètres et de montrer ainsi que les microsondes présentent des performances tout à fait comparables aux spectromètres classiques dès lors que certaines corrections sont effectuées.

Après avoir évalué les effets des différents éléments optiques significatifs qui distinguent une microsonde d'un appareil conventionnel, la dépolarisation introduite par l'objectif de grande ouverture a été mesurée pour divers modes normaux de vibration de composés fluides et solides dans les cas de la diffusion Raman et Raman de résonance. Cette dépolarisation mesurée a été comparée aux valeurs calculées à partir d'un modèle théorique de l'effet de l'objectif qui tient compte de l'indice de réfraction de l'échantillon. Un bon accord expérience-théorie est observé pour les matériaux non biréfringents. Toutefois pour les autres composés, la dépolarisation induite par la biréfringence est minimisée par la faible quantité de matière analysée dès lors que les conditions d'orientation respective de l'axe du faisceau excitateur et de la direction de polarisation par rapport aux faces et aux indices principaux sont respectées.

L'analyse par microspectrométrie Raman polarisée d'une séquence de transitions de phases de composés du type  $M^I[M^{III}(SO_4)_3]$  a été réalisée à partir de microcristaux orientés par les techniques radiocristallographiques. Par ailleurs une méthode de détermination de l'orientation cristalline locale a été proposée et mise en oeuvre pour un dépôt d'oxyde de chrome projeté par une torche à plasma ; cette méthode est applicable à toute détermination locale d'orientation cristalline et moléculaire : cristaux liquides, films de polymères, membranes cellulaires...



Mots-clés: Polarisation - Diffusion Raman - Microspectrométrie

Transitions de phases - Orientation cristalline.