

Photoniques

LA LUMIÈRE ET SES APPLICATIONS

N° 96 · Mai - Juin 2019

■ FOCUS

La Région Grand-Est



■ ACHETER

Un spectromètre
Raman classique



■ PORTRAIT

Marie Curie



■ COMPRENDRE

La diffusion Raman
exaltée de surface

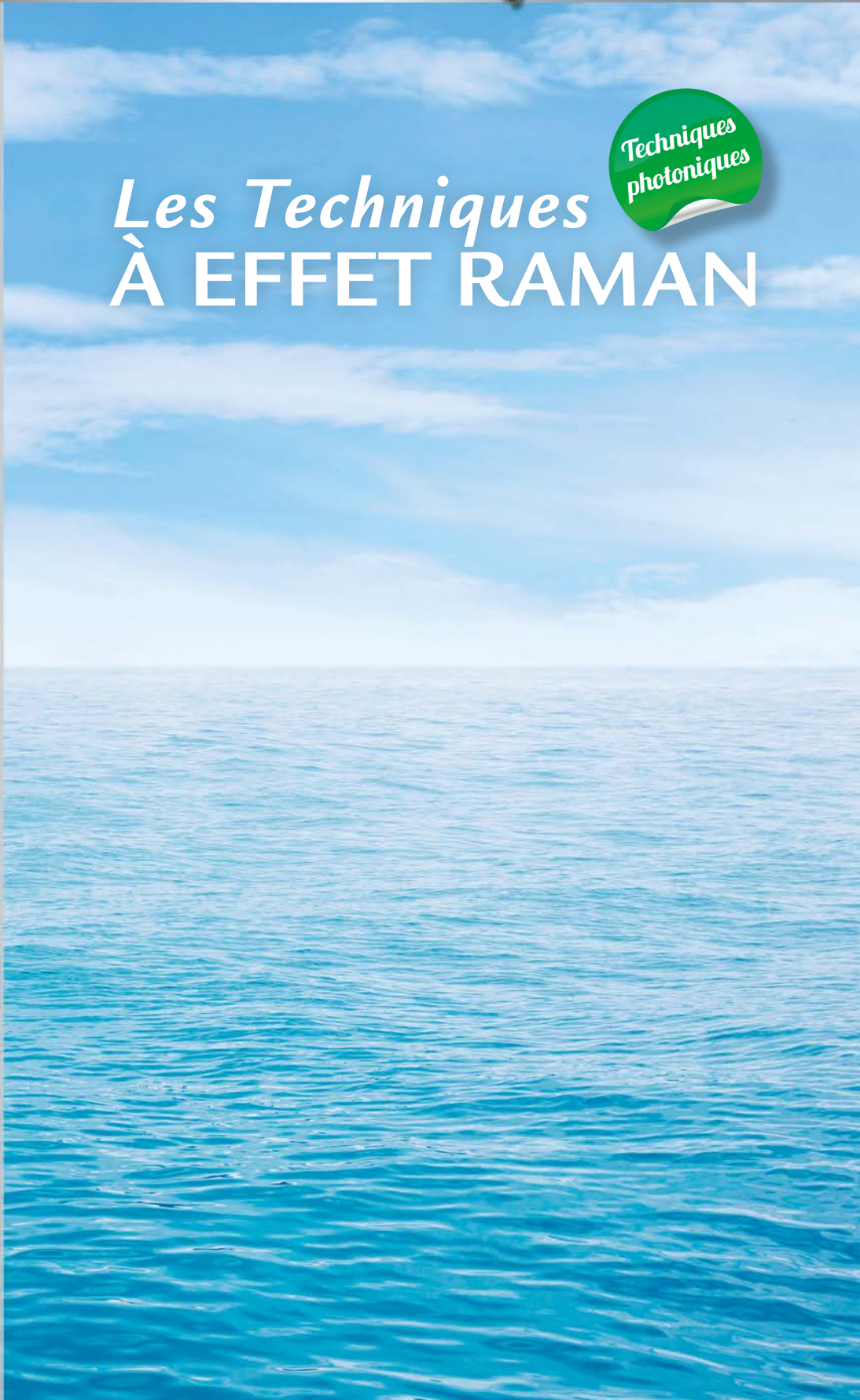


France/EU: 19€ - Reste du monde: 25€

www.photoniques.com

Les Techniques À EFFET RAMAN

Techniques
photoniques



DC à 500 kHz / 5 MHz

Détection synchrone MFLI Analyseur d'impédance MFIA

À partir de

EUR 5.400,-

À partir de

EUR 9.800,-

Chaque instrument inclus



Analyseur de spectre



Module d'imagerie



Balayage paramétrique



Conditions de seuil, protection



Oscilloscope avec FFT



Interface Python, MATLAB®, C, .NET et LabVIEW®

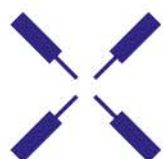
Options de mise-à-niveau

4 boucles PID/PLL

- Simulation de la réponse pour la recherche initiale des paramètres PID
- Auto-tune pour minimiser l'erreur résiduelle
- Mode PLL avec une phase déroulée jusqu'à $\pm 1024 \pi$

Modulation AM/FM

- Génération et analyse des signaux AM/FM
- Analyse des pics satellites d'ordre supérieur
- Contrôle des paramètres de filtre pour chaque fréquence



Zurich
Instruments

Your Application. Measured.

Intl. +41 44 515 0410
info@zhinst.com
www.zhinst.com

Discutons vos applications
Prenez contact avec nous

Le bleu de la mer

On connaît l'histoire. Il y a cent ans, le jeune Râman, tout juste nommé professeur de physique à l'University of Calcutta, est invité à une conférence à Oxford. Il profite de son (long) voyage en bateau vers l'Angleterre pour étudier la couleur bleue de l'océan – qu'il attribue à un processus de diffusion optique et non, selon la croyance populaire, à la réflexion du ciel. Il affina son modèle quelques années plus tard, en s'inspirant de l'effet Compton. Ses travaux aboutissent le 28 février 1928 à la découverte de la diffusion inélastique de photons, que l'on appelle désormais l'effet Râman*. En mémoire de cette découverte, cette date est désormais célébrée chaque année comme l'Indian National Science Day. Tout au long de ce numéro d'avant l'été, nous vous proposons de balayer quelques-unes des retombées applicatives, artistiques et industrielles de cette belle découverte.



Riad HAIDAR
Rédacteur en chef

À propos de bleu et de mer... moi aussi je m'apprête à prendre le large ! J'arrive en effet au terme de mon mandat de rédacteur en chef de Photoniques. Je tiens à remercier les partenaires de la revue pour leur soutien et leur confiance. Ainsi que chacun des membres du comité et de l'équipe de rédaction, acteurs infatigables, inspiration inestimable, soutien indéfectible. Et également vous, ami lecteur, pour votre fidélité et vos marques continues de sympathie et d'intérêt. Je suis heureux et fier du chemin parcouru ensemble.

Je souhaite bon vent à mon successeur, Nicolas Bonod, et à vous une ...

Bonne lecture !

* Nota : bien que l'histoire lui ait attaché le nom de Râman, cet effet a été découvert indépendamment, et quasi-simultanément, par deux chercheurs soviétiques, Landsberg et Mandelstam.

SOMMAIRE 96 Mai - Juin 2019

■ ÉDITORIAL ET ACTUALITÉS DE LA SFO	2
■ ACTUALITÉS DES PÔLES ET ASSOCIATIONS	4
■ ACTUALITÉS DE LA PROFESSION	9
■ FOCUS L'optique photonique en région Grand Est	12
■ PORTRAIT Opticien Célèbre. Marie Curie	14
■ TECHNIQUES RAMAN	
Imagerie moléculaire vibrationnelle : un nouvel outil pour la biologie et la médecine	18
Thermométrie Raman cohérente pour l'étude de la combustion	23
La spectroscopie Raman pour l'environnement marin	30
L'analyse Raman des objets et œuvres d'art	34
■ CAHIER TECHNIQUE	
Comprendre. Introduction à la spectroscopie Raman classique et à la diffusion Raman exaltée de surface	39
■ PRODUITS	
Acheter. Un spectromètre Raman	43
Nouveautés	48



Crédit photo (couverture): © iStockPhoto

Photoniques est éditée par EDP Sciences,
17 avenue du Hoggar,
P.A. de Courtabœuf,
91944 Les Ulis Cedex A, France
Tél.: +33 (0)1 69 18 75 75
Fax: +33 (0)1 69 07 45 17
RCS: 308 392 687 – ISSN: 1629-4475
www.photoniques.com
www.edpsciences.org

 Photoniques est la revue de
la Société française d'optique
2 avenue Augustin Fresnel
Société Française d'Optique 91127 Palaiseau Cedex, France
mariam.mello@institutoptique.fr
Tél.: +33 (0)1 64 53 31 82
Fax: +33 (0)1 64 53 31 84

Directeur de publication Jean-Marc Quilbé
Tél.: +33 (0)1 69 18 75 75

Rédaction

Rédacteur en chef Riad Haidar,
Mobile: +33 (0)6 85 04 78 52,
riad.haidar@edpsciences.org

Journaliste et secrétaire de rédaction Vincent Colpin
vincent.colpin@edpsciences.org

Mise en page Studio wake up!
<https://studiowakeup.com>

Comité de rédaction

Pierre Baudoz (Observatoire de Paris),
Nicolas Bonod (Institut Fresnel, Marseille),
Azzedine Boudrioua (Institut Galilée, Paris 13),
Émilie Colin (Lumibird),
Céline Fiorini-Debuisschert (CEA),
Wolfgang Knapp (Club laser et procédés),
Patrice Le Boudec (IDIL Fibres Optiques),
Christian Merry (Laser Components),
François Piuze (Société Française de Physique),
Marie-Claire Schanne-Klein (École polytechnique),
Christophe Simon-Boisson (Thales LAS France),
Costel Subran (F2S - Fédération des Sociétés Scientifiques),
Ivan Testart (Photonics France).

Publicité Annie Keller
Mobile: +33 (0)6 74 89 11 47
Tél./Fax: +33 (0)1 69 28 33 69
annie.keller@edpsciences.org

Gestion des abonnements

Photoniques
EDP Sciences
17 avenue du Hoggar - PA de Courtabœuf
BP 112 – 91944 Les Ulis cedex A
abonnements@edpsciences.org

Impression

Fabrigère imprimeur
B.P. 10
87500 Saint-Yrieix la Perche

Dépôt légal Juillet 2019

Routing STAMP (95)



LE MOT DE LA PRÉSIDENTE



Pascale NOUCHI
Présidente de la SFO

Chers adhérentes et adhérents à la Société Française d'Optique,

L'une des missions de la SFO est de promouvoir les Clubs et les Commissions de la SFO existants, mais aussi de susciter de nouveaux Clubs ou de nouvelles Commissions. Cette année 2019 est donc marquée par la naissance de la Commission « Optique sans Frontières ». Nous l'avons créée sur le modèle de la Commission « Femmes & Physique, réussir la parité en Optique », en lien étroit avec la Société Française de Physique (SFP). Cette Commission s'inscrit dans une démarche de solidarité scientifique internationale et a pour ambition de faciliter le déploiement de l'optique dans les pays où les conditions économiques et sociales ne sont pas favorables au développement des sciences, et cela en coopération avec les collègues de ces pays. Je vous encourage à consulter le site de la SFO pour plus d'informations et, pourquoi pas, à y participer. Cette commission est co-animée par Riad Haidar et François Piuze, également président de la Commission « Physique sans Frontières » de la SFP. Riad Haidar est bien connu des lecteurs de la revue Photoniques, puisqu'il en est le Rédacteur en Chef depuis plusieurs années et qu'il nous raconte brillamment dans chaque numéro l'histoire d'un(e) opticien(ne) célèbre.

Notre deuxième école thématique « *High-precision physics using disseminated optical frequency reference and optical frequency comb* » s'est terminée fin avril. Elle a de nouveau rencontré un vif succès auprès de tous les participants, élèves comme orateurs. Un grand merci à Caroline Champenois (Laboratoire Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires) et Anne Amy-Klein (Laboratoire Physique des Lasers) qui ont porté ce projet avec beaucoup de dynamisme. Un grand merci également à tout le comité scientifique. Ensemble, ils ont su établir un programme de très haut niveau qui a attiré des étudiants, chercheurs et ingénieurs du monde entier. L'école thématique de 2020 « *Waves in complex media : from theory to practice* » est déjà réservée, elle aura lieu du 12 au 24 avril 2020. Je vous invite dès maintenant à nous faire part de vos propositions pour les écoles futures.

Enfin, l'Assemblée Générale 2019 de la SFO se tiendra conjointement aux Journées Nationales d'Optique Guidée le 2 juillet à Palaiseau. Je vous invite à y participer pour échanger sur les évolutions de notre société et aider notre Conseil d'Administration à orienter au mieux ses actions futures.

Bien amicalement,
Pascale NOUCHI

ANNONCEURS					
Ardop Industrie	39	Imagine Optic	27	Optoprism	43
CIOE China International		Kerdry	15	Photonex	III ^e c.
Optoelectronic Exposition	13	Lambert Instruments	17	ScienTec	45
Edmund Optics	19	Laser Components	25	Spectrogon	41
EDP Sciences	16	Micronora	48	Spectros Optical Systems	14
Horiba Jobin Yvon	9	Newport	29	Trio Optics	33
HTDS	46	Ophir	21	WITec	44
Idil Fibres Optiques	47	Opton Laser International	IV ^e c.	Zurich Instruments	II ^e c.

École thématique SFO 2019 : bilan et perspectives

Plus de 60 participants et visiteurs d'un jour se sont retrouvés à l'École de Physique des Houches du 23 au 26 avril 2019 pour la deuxième école thématique de la SFO, consacrée aux mesures de précision basées sur les références de fréquence optique transmises par fibre optique et les peignes de fréquence. Des doctorant(e)s, post-doctorant(e)s, chercheurs/chercheuses et ingénieur(e)s sont venus d'Europe et d'Asie avec des bagages scientifiques et techniques très diverses, pour apprendre les fondements de la métrologie des fréquences optiques, du transfert temps/fréquence, des mesures de fréquence et de leur mise en pratique. Grâce à des cours passionnants

et adaptés à ce vaste public, les spécialistes du domaine ont présenté plusieurs expériences de précision impliquant des peignes de fréquence optique qui ont révélé un vaste panorama d'applications aujourd'hui accessibles. Ces applications concernent les tests des modèles fondamentaux, la géodésie et les observations astrophysiques, ainsi que les nouveaux protocoles de spectroscopie atomique ou moléculaire.

Les échanges entre élèves et orateurs se sont poursuivis lors des séances posters et de discussions informelles favorisées par la convivialité du lieu. Comme les peignes de fréquence optique apparaissent de plus en plus comme un outil incontournable,

l'école a aussi offert l'opportunité à ses fabricants et aux participants de se rencontrer pendant une demi-journée, autour de conférences techniques et de discussions informelles.

Les enjeux auxquels peuvent répondre l'utilisation de liens optiques fibrés et de peignes de fréquence sont tels que nous envisageons une deuxième édition de cette école d'ici 2 ou 3 ans.

Anne Amy-Klein (LPL, UP13-CNRS) et Caroline Champenois (PIIM, AMU-CNRS) www.sfoptique.org, rubrique Écoles thématiques

Tous les événements de l'agenda SFO : <http://www.sfoptique.org/agenda/>



Congrès OPTIQUE Dijon 2020

Le programme des conférences plénières du congrès est maintenant affiché : 10 conférenciers/conférencières de renom ont répondu favorablement à l'invitation de la Société Française d'Optique !

En savoir plus : <https://www.sfoptique.org/pages/congres-optique/optique-dijon-2020/>



25^e Congrès Général de la SFP : sessions thématiques SFO

L'édition 2019 du Congrès Général de la Société Française de Physique aura lieu du 8 au 12 juillet à la Cité des Congrès de Nantes. La Société Française d'Optique présente 2 sessions au sein de ce congrès : une session biophotonique pilotée par le club Photonique et Sciences du Vivant (PSV), et une session nanophotonique sous l'égide du club éponyme.

Pour les Sciences du Vivant, Sandrine Lévêque-Fort du LPM-ISMO présentera une conférence sur les « Nouvelles approches en microscopie super-résolue pour la biologie ». Elizabeth Boer-Duchemin du LPM-ISMO et Philippe Lalanne, LP2N-IOGS Aquitaine, contribueront à la session Nanophotonique Matériaux, Plasmonique, et nanophotonique résonante. Ils présenteront respectivement des conférences sur « Une nanosource de photons et de plasmons » et sur « Une théorie modale des nanorésonateurs : un exemple de physique non-Hermitienne ». Chacune de ces sessions laissera également la place à plusieurs interventions issues de contributions.

En savoir plus : <https://indico.in2p3.fr/event/16792/>

AGENDA

39^e JNOG

2 au 4 juillet 2019
C2N – campus Paris-Saclay
Les 39^e Journées Nationales d'Optique Guidée (Clubs SFO)

IPOE 2019

8 au 11 juillet 2019
École supérieure du professorat et de l'éducation - Cergy-Pontoise
Interface Properties in Organic and Hybrid Electronics (IPOE 2019) se focalisera sur les phénomènes ayant lieu aux interfaces organique / organique, organique / inorganique, et organique / métallique (Parrainage SFO)

25^e congrès de la SFP

8 au 12 juillet 2019
Cité des congrès, Nantes
La Société Française d'Optique présentent deux sessions au sein du congrès de la Société Française de Physique (Parrainage SFO)

Atelier Mlima

10 au 12 juillet 2019
Campus Valrose de l'Université de Nice
Workshop on Machine-Learning-Assisted Image Formation (Parrainage SFO)

French Photonics Days



Vif succès et un beau bilan pour cette première édition sur le thème de « La photonique : nouvelle ère du quantique » avec plus de 125 participants, acteurs académiques et industriels. Co-organisée par Photonics France, SupOptique Alumni et ALPHA-RLH au sein de l'Institut d'Optique Graduate School de Bordeaux, notre 1^{re} édition des French Photonics Days a été largement plébiscitée. Les présentations très didactiques ont permis de mettre à l'honneur le savoir-faire français ainsi que des start-ups dont le potentiel de croissance est fort. Des discussions ont pu s'engager entre les différents participants, permettant à chacun de mieux comprendre le chemin parcouru et les avancées probables de la photonique quantique dans les prochaines années, que ce soit pour des applications de cryptographie, d'instrumentation, de navigation ou liées à l'ordinateur quantique. Une session a également été consacrée aux aspects de formation, mettant en lumière l'évolution des mécanismes et méthodologies permettant de former les étudiants aux nouveaux métiers de demain. Rendez-vous est pris pour le second semestre 2020 pour la prochaine édition ! Thématique et lieu à préciser.

Photonics France a été auditionnée le 20 mai par la mission parlementaire sur les technologies quantiques. 3 axes de travail sont proposés : construire une filière forte sur les plans académiques, industriels et de la formation ; fixer des priorités technologiques et structurer leur financement par la complémentarité des guichets et enfin poursuivre notre participation au flagship européen.

Commission formation emploi

La commission s'est réunie pour la première fois le 15 mars avec pour objectifs de reprendre la feuille de route 2018 et de fixer les priorités de travail. Les premières conclusions et actions sont :

1. Mener une enquête de Photonics France sur les besoins de recrutement à court, moyen et long terme. Objectif : lancement juin 2019.
2. Mener une étude sur les métiers et leurs évolutions : Photonics France prépare un accord pluriannuel avec le Ministère du Travail et l'UIMM afin de mener un diagnostic sur les métiers de la profession et un plan d'actions pour accompagner les mutations.
3. Faire connaître la photonique aux jeunes pour les attirer vers nos métiers.

La priorité est d'avoir des outils de diffusion large : vidéos sur la photonique et les métiers et des outils de communication facilement reproductibles pour les organismes de formation. Des dispositifs de culture scientifique et technique seront aussi mobilisés.

Membres de la commission : Elisabeth Boéri, Pyla (présidente) ; Kerdry ; Lycée Fresnel ; Minalogic ; Institut d'optique ; Enssat ; Houmault ; Lumibird ; Sedi Ati Fibres Optiques ; Optitec ; Sofradir ; Saint Gobain Cristaux et Détecteurs ; Safran ; Thales ; Amplitude ; Ministère du Travail ; Ministère de l'Économie ; Ministère de l'Éducation Nationale.

Le CNSO est devenu la Commission Nationale de Sécurité Optique de Photonics France

Le 1^{er} janvier 2019, le Comité National de Sécurité Optique (CNSO) est devenu la Commission Nationale de Sécurité Optique de Photonics France présidée par Franck Rigolet, Irepa Laser. Ses missions restent les mêmes : rassembler et diffuser toute l'information relative à la sécurité optique ; contribuer à la rédaction des textes réglementaires et des normes ; améliorer la prévention des risques dans les entreprises et les laboratoires ; promouvoir la sécurité optique ; et uniformiser les bonnes pratiques en termes de formation à la sécurité optique et de contrôle d'installation laser.

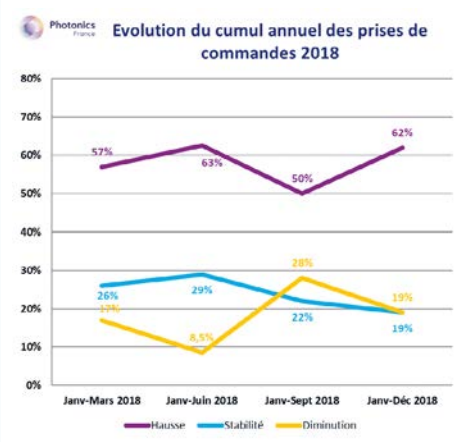
3 comités ont été constitués :

- Un Comité de pilotage de 4 membres fondateurs : Alpha-RLH, Cea, CLP, Irepa Laser auxquels s'ajoutent 4 membres élus : Ardop, Laser Components, Minuit Une, Socotec.
- Un Comité technique : Ardop, Cea, Dga, Irepa Laser, Minuit Une, Pyla, Safran, Socotec, Univ. Lille.
- Un Comité de labellisation : Alphanov, Alpha-RLH, Cea, CLP, Irepa Laser, Pyla, Univ. Lille.

Plus d'informations :

cnso@photonics-france.org

Vous souhaitez découvrir la synthèse annuelle du baromètre économique de l'Optique Photonique ? Rdv sur notre site !



CONTACTER PHOTONICS FRANCE

Tél. : 01 53 46 27 09

contact@photonics-france.org

www.photonics-france.org

EPIC Annual General Meeting 2019 by EPIC European Photonics Industry Consortium



La 16^e Assemblée Générale annuelle d'EPIC s'est tenue à Glasgow du 10 au 12 avril et a réuni 230 présidents, PDG et décideurs, issus principalement de sociétés membres d'EPIC venant de 29 pays. L'événement comprenait des

visites d'entreprises, des présentations sur les technologies et les marchés, avec un très haut niveau de conférenciers invités, des discussions en groupe et la présentation des membres d'EPIC au Royaume-Uni. Mais le cœur de l'événement était vraiment le réseautage!

L'Assemblée Générale annuelle s'est déroulée dans le plus pur style écossais, avec whisky, joueurs de cornemuse, haggis. Les participants ont également célébré le 25^e anniversaire de la SOA - Scottish Optoelectronics Association, avec une réception de réseautage à l'Hôtel de Ville de Glasgow.



La traditionnelle course à pied d'EPIC pour les lève-tôt s'est déroulée dans la fraîcheur matinale du 11 avril avec un joueur de cornemuse encourageant les coureurs le long de la rivière Clyde.

À la fin de la réunion, le lieu de la 17^e Assemblée Générale annuelle d'EPIC a été annoncé, elle se tiendra du 15 au 17 avril 2020 à Vilnius, en Lituanie.



ÉVÉNEMENTS EPIC À VENIR

Les événements EPIC sont réputés pour leur excellente mise en réseau, la création de nouvelles connexions et le renforcement de celles existantes. Connecter les membres de l'EPIC, c'est créer une confiance entre les leaders et les experts du secteur de la photonique.

5-6 juin 2019 Sommet mondial EPIC sur la technologie de la photonique quantique industrielle à l'ICFO, Barcelone, Espagne

25 juin 2019 Conférence EPIC sur la mise en forme, l'analyse et la surveillance du faisceau laser dans les applications de traitement des matériaux au Laser World of Photonics, Munich, Allemagne

26 juin 2019 Petit-déjeuner des dirigeants membres d'EPIC exposants au Laser World of Photonics, Munich, Allemagne

27 juin 2019 Réunion EPIC sur la structuration de surface au salon Laser World of Photonics, Munich, Allemagne

16 juillet 2019 6km B2Run de la Photonique EPIC, Munich, Allemagne

29-30 août 2019 Sommet mondial EPIC sur la technologie de la photonique, Berlin, Allemagne

Découvrez les événements EPIC à venir sur www.epic-assoc.com/epic-events

Forum des adhérents : l'Europe au cœur de la phase IV



Le Forum des adhérents du pôle s'est tenu le 21 mars 2019 sur le site de l'Aerocampus Aquitaine à Latresne. Cette journée a rassemblé membres,

partenaires et financeurs afin de fêter l'entrée d'ALPHA-RLH dans la phase IV des pôles de compétitivité (2019-2022) et de favoriser la mise en réseau et les collaborations.

À cette occasion, l'Europe, au cœur de la phase IV, a été mise à l'honneur avec la présentation de la Plateforme Européenne de Collaboration des Clusters (ECCP) et de plusieurs projets européens dans lesquels le pôle et ses membres sont impliqués. Ulla Engelmann, Chef d'Unité Technologies

avancées, Clusters et Économie sociale de la Commission européenne, a rappelé l'importance des clusters au niveau européen et leur rôle clé pour soutenir l'innovation et servir ainsi le développement économique et la cohésion sociale.

Le pôle a souligné l'importance des projets européens pour la compétitivité et la croissance des entreprises, en particulier les PME. Il encouragera donc ses adhérents à déposer des projets collaboratifs à l'Europe.

La mission Chine du pôle ALPHA-RLH poursuit sa route

Du 20 au 22 mars 2019, le pôle ALPHA-RLH était présent sur le salon Laser World of Photonics China à Shanghai aux côtés de quatre sociétés membres : Aurea Technology, Leukos, Novae Laser et Photonis.

Le bilan est très positif pour les entreprises qui ont pu ainsi promouvoir leur activité et leurs technologies auprès des acteurs clés du laser, de l'optique et de la photonique en Asie. Cette participation a été coordonnée par Balthazar Boyer, délégué Chine du pôle. Dans le cadre d'une mission Chine, il accompagne depuis plusieurs années dix adhérents dans leurs

relations scientifiques, techniques et commerciales avec des partenaires et clients chinois.

Balthazar Boyer, sa collaboratrice Lei Hui et Emmanuel Fretel, Responsable Photonique-Laser, ont également rendu visite au Professeur Yu Jin à Shanghai Jiao Tong University. Il travaille actuellement sur des systèmes LIBS et sur le traitement des spectres par des méthodes d'intelligence artificielle, permettant à terme de démocratiser cette technologie. Cela pourrait déboucher sur des collaborations et des mises en relation avec les adhérents du pôle.

La photonique quantique à l'honneur en Nouvelle-Aquitaine

Organisée par Photonics France, l'Association des anciens élèves de SupOptique et le pôle ALPHA-RLH, la première édition des French Photonics Days avait pour thème « La photonique, nouvelle ère du quantique ». Elle a rassemblé plus de 120 participants le 4 avril 2019 à l'Institut d'Optique d'Aquitaine à Talence. Trois sessions de conférences (situation et enjeux, perspectives industrielles et applicatives, formation et entrepreneuriat) ont réuni un panel d'experts. Parmi eux, des industriels, start-ups, centres de formation et de recherche, membres du

pôle ALPHA-RLH, ont mis en avant les compétences et technologies innovantes de l'écosystème photonique néo-aquitain : Airbus, Aurea Technology, CEA, Institut d'Optique Graduate School, Muquans, Onera, PYLA et Thales.

Il ressort de cette journée que la photonique quantique est une technologie de rupture avec de nombreuses applications : capteurs, calcul quantique, cryptographie, télécommunications, navigation, instrumentation, matériaux... pour des marchés tels que la défense, le spatial...

Afin de poursuivre le développement de cette technologie d'avenir, l'objectif est désormais de structurer une filière nationale entre les acteurs de l'industrie, de la recherche et de la formation.



Stéphane Laurent, nouveau collaborateur du pôle



Stéphane Laurent, mis à disposition par le groupe NEHS, intègre l'équipe du pôle ALPHA-RLH en tant que Chargé de mission PERF-in-PME - DAS « Santé, Dispositifs Médicaux & Autonomie ». Il aura pour mission la prospection de nouveaux projets de R&D et d'adhérents en région Nouvelle-Aquitaine, apportera un appui à l'animation du domaine d'activité « Santé » via le dispositif PERF-in-PME qui vise à accélérer les projets d'innovation dans les PME et ETI de la Nouvelle-Aquitaine.

AGENDA

- **Assemblée Générale du pôle ALPHA-RLH**
4 juillet, Bordeaux
- **Journée PHAROS « Systèmes photoniques et électroniques à énergie dirigée & contre-mesures »**
10 juillet, Brive

Nouveau Directeur Général



Le pôle Optitec annonce l'arrivée d'un nouveau Directeur Général, Marc Ricci, au sein de son organisation. Titulaire d'un doctorat en physique, Marc Ricci a cofondé en 2011 et dirigé jusqu'en 2018, la société Crosslux dans le domaine du photovoltaïque intégré au bâtiment. Membre du conseil d'administration du pôle Optitec depuis 2013 puis du Bureau à partir de 2015, il en devient le trésorier en 2016.

Sa connaissance de l'écosystème de l'innovation, la pratique des processus de R&D et de développement commercial, associées à son expérience de créateur et de chef d'entreprise lui permettront de mettre en œuvre la nouvelle stratégie du pôle Optitec en s'appuyant sur le réseau des adhérents et la compétence de l'équipe en place.

La photonique dans le sud de la France, une opportunité pour les jeunes talents

Un événement européen sur la jeunesse, organisé par la Région Sud Provence-Alpes-Côte-D'azur, s'est tenu le 3 avril dernier à Bruxelles.

Sous l'invitation du Président du Conseil Régional et Député européen Mr. Renaud Muselier, le Président du pôle Optitec, Mr. Gérard Berginc, a participé à la table ronde, dans les locaux de la Région Sud à Bruxelles, afin de présenter les actions du pôle en faveur de la jeunesse dans le sud de la France, aux côtés du Commissaire européen à l'éducation, culture, jeunesse et sport Mr Tibor Navracsics, du Représentant Permanent adjoint de la France auprès de l'UE Mr Fabrice Dubreuil et de la Vice-présidente Relations Internationales d'Aix-Marseille Université Mme Sylvie Daviet.

Lors de son intervention, Mr Berginc a souligné l'importance de la photonique en tant que technologie clé qui offre de formidables perspectives pour l'industrie européenne ainsi que pour les jeunes diplômés.

Mr Berginc a également évoqué les besoins des 130 entreprises qui composent le cœur du réseau Optitec. Une très large majorité d'entre elles (89 %) est constituée de PME, TPE et start-ups, représentatives de la structure du secteur. 96 % de ces entreprises ont besoin de nouveaux talents et prévoient des recrutements à court terme, soit dans moins d'un an.

Les enjeux des ressources humaines, qu'il s'agisse du recrutement de jeunes qualifiés ou de la formation initiale et continue, sont au centre des préoccupations d'Optitec.



La réalité virtuelle, outil de développement pour les entreprises

Le 25 avril dernier, le pôle a organisé une journée pour présenter les enjeux de la réalité virtuelle comme outil d'aide à la décision, à l'information et à la communication dans les entreprises des secteurs de l'énergie, du transport (aérospatial, naval, automobile, ferroviaire), de la construction, des services, du médical, de l'industrie, des smart cities, de l'agriculture, de la téléphonie, de la défense et de la sécurité.

Cette rencontre, qui avait pour objectif de faire émerger des collaborations business et de R&D, a été rythmée par une table ronde sur le thème : « Le potentiel de la réalité virtuelle et augmentée appliqué aux entreprises innovantes », des stands et démonstrateurs de solutions RA/RV et une session de rendez-vous BtoB avec les intervenants.

L'intérêt des participants et la qualité des échanges lors de cette journée démontrent le rôle clé de la réalité virtuelle et augmentée dans les années à venir. Véritable enjeu pour les entreprises, la réalité virtuelle et augmentée devrait transformer toutes les grandes industries et connaître des taux de croissance annuels respectifs de 65,1 % et 72 % entre 2018 et 2025.

Le développement de la réalité augmentée et mixte (hardware et software) constitue ainsi l'un des grands défis technologiques mis en lumière par le pôle Optitec dans ses différents champs d'application que sont la sécurité, la santé et les sciences du vivant, l'industrie du futur, la ville et les mobilités intelligentes, et l'agriculture numérique.

AGENDA

SALON DU BOURGET

17 au 23 juin 2019 – Paris, France

Venez rencontrer les entreprises de la filière sur le pavillon de La Région Sud, Provence Alpes Côte d'Azur.

Contact : Regina Zainetdinova, Chargée d'affaires Europe / International - regina.zainetdinova@pole-optitec.com

LASER WORLD OF PHOTONICS

24 au 27 juin 2019 – Munich, Allemagne

Ce rendez-vous mondial de l'industrie optique-photonique allie innovation technologique et application industrielle.

Contact : Regina Zainetdinova, Chargée d'affaires Europe / International - regina.zainetdinova@pole-optitec.com

BlueDay Mer & Lumière : pêche, environnement et photonique



Co-organisé par le Pôle Mer Bretagne Atlantique, l'Ifremer et Photonics Bretagne, le BlueDay Mer & Lumière a réuni 50 personnes jeudi 16 mai (journée internationale de la lumière) à la Station Ifremer de Lorient, faisant ainsi salle comble. Cette journée a permis de mettre en exergue les applications de la lumière dans le domaine de la mer et plus particulièrement de l'haliéutique (attraction, répulsion, sélectivité des espèces...) et de l'environnement marin (qualité de l'eau, détection de micro-organismes...) pour l'observation, l'étude et la gestion durable des ressources et des écosystèmes. C'était également l'occasion pour Idil Fibres Optiques, Le Verre Fluoré, SensUp du groupe Lumibird, Oxsius et Photon Lines de présenter leurs technologies photoniques. Ce BlueDay s'est clôturé par la visite du bassin d'essais à circulation et des démonstrations.

OIP4NWE : 1^{re} réunion de projet pour les partenaires

Les 12 partenaires du nord-ouest de l'Europe à l'origine du projet européen OIP4NWE (Open-Innovation Photonics pilot for North-West Europe), dont Photonics Bretagne, se sont réunis le 14 mai, à l'Institut Tyndall, à Cork en Irlande. Cette 1^{re} réunion de projet a initié des échanges au sujet des circuits intégrés photoniques pour relever de futurs défis, notamment réduire les coûts et les délais de production des produits innovants de demain.

Deep Blue lutte contre la pollution des océans

Porté par Oxsius, en partenariat avec l'Institut Foton et Ifremer, le projet DEEP BLUE est arrivé à son terme au bout de deux ans de recherche et développement. Ce projet, labellisé par le Pôle Images & Réseaux et le Pôle Mer Bretagne Atlantique, a consisté à développer une nouvelle source laser afin de détecter des micro-nanoplastiques, des bactéries, des hydrocarbures ou d'autres polluants dans les océans. L'utilisation de dispositifs d'amélioration des propriétés spectrales et spatiales de lasers à basse longueur d'onde (<450 nm) issus de lecteurs Blu-ray permet de répondre aux exigences de coût, taille, stabilité et consommation électrique requises pour un déploiement de lasers de métrologie à grande échelle.

EN BREF

Wavetel annonce un partenariat avec la société Suisse Menhir Photonics pour la distribution de leurs lasers femtoseconde, MENHIR-1550, destinés entre autres aux applications micro-ondes bas bruit, à l'optique non linéaire ou aux télécommunications.

Le savoir-faire de Kerdry s'est posé sur Mars en réalisant des dépôts d'or sur des pièces mécaniques et des pièces en céramique qui équipent la sonde de la mission américaine Mars InSight.

Photonics Bretagne souhaite la bienvenue à ses nouveaux adhérents : Idea Optical, CBB Capbiotek, Pôle Cristal et HTDS.

Cédric O, Secrétaire d'État au Numérique, visite iXblue



Invité par Éric Bothorel, député de la 5^e circonscription des Côtes d'Armor, Cédric O, nouveau Secrétaire d'État au Numérique auprès du Ministre de l'Économie, a été accueilli vendredi 26 avril par la French Tech de Lannion. Cédric O a notamment visité iXblue (fibre optique spéciale et systèmes de navigation) avec un œil avisé et intéressé dû à son passé au sein du groupe Safran. Une rencontre très appréciée.

Une délégation bretonne en visite à Liège et Aix-La-Chapelle

Accompagnés par Photonics Bretagne dans le cadre du projet Interreg Europe STEPHANIE, les photoniciens bretons des entreprises Oxsius, Diafir, Idil, Kerdry, iXblue et de l'Institut Foton sont allés visiter les 8 et 9 avril le centre spatial de Liège et les Fraunhofers photoniques à Aix-La-Chapelle, autour du campus d'Aachen. De belles complémentarités et un fort potentiel de collaborations en perspective !

AGENDA

Laser World of Photonics

24 au 27 juin, Munich (Allemagne)
Photonics Bretagne : Hall B3
Stand 423/3

Assemblée Générale de Photonics Bretagne

5 juillet, Lannion
Inauguration du partenariat agrophotonique avec Arvalis, Institut du Végétal

Journée MIR

22 octobre, Rennes

Des fibres optiques pour la spectroscopie moyen IR

Des physiciens du Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB, CNRS/UTBM/Univ. Bourgogne) ont mis au point une nouvelle technique pour la spectroscopie du moyen infrarouge, uniquement à partir de composants standards d'optoélectronique et de fibres optiques. La lumière peut interagir avec les molécules jusqu'à 100 fois plus qu'avec les dispositifs travaillant dans le proche infrarouge, ce qui permet une détection rapide et sensible du gaz à analyser.

A. Parriaux et al.,
Communications Physics 1, 17 (2018)

HARMONI ouvre la voie pour l'exploitation scientifique de l'ELT

Le Laboratoire d'Astrophysique de Marseille (AMU, CNRS, CNES), le Centre de Recherche Astrophysique de Lyon (CNRS, UCBL1, ENS de Lyon), l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie de Toulouse (CNRS, CNES, Univ Toulouse III), l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (CNRS, UGA) et l'ONERA viennent de finaliser, avec succès, la phase de concept préliminaire d'HARMONI, le spectro-imageur à très haute résolution de l'Extremely Large Telescope.

Avec une résolution spatiale de 10 millisecondes d'arc, HARMONI fournira des informations d'une précision inégalée sur les galaxies et leur évolution depuis 1 milliard d'années seulement après le Big-Bang.

Les équipes sont maintenant mobilisées pour finaliser la conception, et débiter les intégrations et tests à partir de 2021 ; les premières observations sont prévues pour 2025.

Mesure temporelle d'une onde lumineuse

En combinant l'approche des lentilles temporelles avec une mesure hétérodyne, des physiciens du Laboratoire Physique des Lasers, atomes et molécules (PhLAM, CNRS/Univ. Lille) ont conçu et démontré une nouvelle approche permettant de mesurer en temps réel à la fois l'intensité et la phase de la lumière avec une résolution de 80 femtosecondes et sur une durée de plusieurs dizaines de picosecondes. Un encodage spatial leur a permis de capturer le signal comme une image à deux dimensions, l'un des axes correspondant à l'amplitude des quadratures et l'autre à l'évolution temporelle. Ce travail est publié dans la revue Nature Photonics : A. Tikan et al., Nature Photonics (2018), <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0113-8>



LabRAM HR Evolution La recherche Raman en toute simplicité !

- Imagerie confocale Raman ultra rapide
- Résolution spatiale limitée par la diffraction
- Résolution spectrale la plus élevée
- Large plage spectrale grâce à une conception achromatique unique
- Compatibilité avec plusieurs lasers et plusieurs détecteurs
- Système entièrement automatisé avec contrôle logiciel puissant

Instruments flexibles pour diverses applications, notamment : AFM-Raman et TERS, photoluminescence, chauffage et refroidissement d'échantillons ...



Témoignage d'entrepreneur : Fabien Napolitano, iXblue

Les innovations nées de la photonique sont présentes partout dans notre vie quotidienne, dans les laboratoires de recherche, et sur les chaînes de production ou de contrôle des industriels. Certaines innovations débouchent sur une activité économique, et deviennent un moteur de création et de développement des entreprises. Dans ce numéro, nous interviewons Fabien Napolitano, Directeur Général de la société iXblue.

Pouvez-vous décrire vos produits en 3 mots-clés ?

Fibres, modulation et instrumentation. La photonique est pour nous une technologie transverse que l'on retrouve au cœur d'un nombre très large d'applications. Notre activité photonique est répartie sur trois sites : les fibres optiques spéciales et réseaux de Bragg à Lannion, les modulateurs optiques et solutions de modulation intégrées à Besançon, les gyromètres à fibre optique à Saint-Germain-en-Laye. Nos composants photoniques sont utilisés pour des amplificateurs, des lasers à fibres, des systèmes de communications optiques et des capteurs. Nos gyromètres à fibre optique sont au cœur des systèmes de navigation inertielle que nous vendons dans le monde entier.



Pouvez-vous décrire la genèse du concept-phare ou de l'idée-phare ?

L'idée phare est que la maîtrise des technologies, des composants aux instruments, est la clef pour pousser les performances aux limites de la physique et offrir le meilleur à nos clients. Nous avons toujours été guidés par ce fil conducteur qui associé à une très forte capacité d'adapter nos offres pour des applications spécifiques, sont nos marques de fabrique.

Nous investissons donc en continu dans le développement de nos procédés et technologies et nous avons bâti au cours des années des infrastructures de production au plus haut niveau mondial.

Afin de faciliter les transferts technologiques, nous nous appuyons sur les plateformes technologiques que sont Femto-ST et Photonics Bretagne qui sont des partenaires privilégiés en matière de développement. Nous avons de nombreuses collaborations avec les universités, notamment à travers plusieurs thèses en cours et des laboratoires communs de recherche. À ce sujet on peut citer iXAtom, laboratoire commun avec l'Institut d'Optique d'Aquitaine, dans lequel nous travaillons sur la métrologie inertielle du futur à base d'atomes froids.

Pouvez-vous dire un mot sur la genèse de l'entreprise (comment passer de l'idée au produit) ?

Il y a en fait trois genèses.

À Lannion, l'histoire débute en 1963 au sein de France Telecom et le CNET et ensuite d'iXFiber. Cette dernière, créée en 2006 et intégrée depuis dans iXblue, regroupe au départ quelques passionnés qui choisissent de continuer l'aventure après l'explosion de la bulle

Télécom en adressant des marchés de niche à très forte valeur ajoutée.

À Besançon, c'est la création en 2000 d'une spin off, Photline Technologies, issue de l'Institut Femto-ST, qui a permis de réaliser un transfert depuis la recherche sur les modulateurs optiques vers l'industrie, avant de rejoindre iXblue en 2015.

À Saint-Germain-en-Laye, c'est l'héritage direct des technologies de gyromètres à fibre optique développées à partir des années 80 au sein de Photonetics par notre Président Hervé Arditty et notre Directeur Scientifique Hervé Lefèvre.

Ces trois origines ont convergé dans iXblue. De quelques passionnés au début des années 2000 nous sommes maintenant plus de 300 à travailler autour de la photonique dont la moitié en province.

Quel est le marché identifié (taille, lieu géographique, public ciblé, marché existant et/ou à construire) ?

Le marché est vraiment à l'international. D'ailleurs nous réalisons 80 % de nos ventes à l'export. Aujourd'hui nous voyons des potentiels de croissance importante dans trois directions : le spatial avec un mouvement de fond pour mettre l'optique au cœur des futurs satellites, les environnements durcis en particulier aux radiations extrêmes et enfin l'Asie et spécifiquement la Chine.

Quel est le paysage concurrentiel (France et étranger) ?

Il n'y a pas de concurrence en France pour nos deux technologies de fibres optiques spéciales et pour nos modulateurs optiques. À l'international, le paysage est très différent avec une concurrence d'abord américaine et, dans le futur, asiatique. Notre challenge permanent est de développer nos technologies avec toujours une longueur d'avance pour répondre au mieux aux besoins de nos clients.

Quelqu'un a dit : « le vingt-et-unième siècle sera photonique ». À iXblue, nous en sommes convaincus !



THE LEADING PHOTONICS INDUSTRY ASSOCIATION

EXPLORING MARKETS
EXPANDING APPLICATIONS
CONNECTING PEOPLE

EPIC fosters a vibrant photonics ecosystem by maintaining a strong network and acting as a catalyst and facilitator for technological and commercial advancement. EPIC publishes market and technology reports, organizes technical workshops and B2B roundtables, international delegations, engages in advocacy and lobbying, European funded projects, finance and investment, education and training activities, standards and roadmaps, and pavilions at exhibitions.

www.epic-assoc.com

L'optique photonique en région Grand Est

L'industrie historique du territoire Grand Est a assuré un développement solide à la photonique, et permis à des entreprises innovantes de voir le jour. La R&D est soutenue par des instituts et laboratoires actifs, avec d'importantes collaborations transfrontalières.

Après s'être fédérée autour de Rhenaphotonics de 2003 à 2014, la photonique en région Grand Est s'appuie aujourd'hui sur la **Chaire photonique de Metz** (<http://www.chairphotonics.eu/>), créée en 2017 à l'initiative de CentraleSupélec et de la Fondation Supélec, associées à AIRBUS group GDI Simulation ainsi des partenaires publics du niveau local à celui de l'Europe. Cette chaire a pour objectifs à la fois d'encourager l'innovation et le transfert technologique, et de développer la formation et l'éducation sur l'importance de la lumière et des technologies optiques.

Les nombreux laboratoires et initiatives témoignent du dynamisme de la recherche en région Grand Est :

- **LMOPS** (Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, <http://lmops.univ-lorraine.fr/>) dont CentraleSupélec partage la tutelle avec l'université de Lorraine, et dont fait partie la Chaire photonique de Metz.
- **ICube** (<https://icube.unistra.fr/>), rattaché à l'université de Strasbourg et au CNRS, qui héberge plusieurs équipes travaillant sur les débouchés de l'optique photonique - l'équipe « IPP » (Instrumentation et Procédés Photoniques) ; l'équipe « TRIO » (Téledétection, Radiométrie et Imagerie Optique) ; l'équipe « MaCEPV » (Matériaux pour Composants Electroniques et Photovoltaïques) ; et l'équipe « SMH » (Systèmes et Microsystèmes Hétérogènes).
- **L'IPCMS** (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de l'université de Strasbourg, <http://www.ipcms.unistra.fr/>) héberge un département d'Optique ultrarapide et de Nanophotonique (DON).



Un exemple de l'instrumentation photonique en Grand Est développée à ICube (projet FUI « SPIRIT ») : une caméra intensifiée à obturation ultrarapide offrant des performances à l'état de l'art mondial avec un brevet et transfert technologique vers la société Optronis GmbH. (Crédit : ICube, équipe SMH)

- **L'ISIS** (Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires, <https://isis.unistra.fr/>) héberge le Laboratoire des Nanostructures dirigé par l'expert en plasmonique Thomas Ebbesen.
- **L'IRCAD** (Institut de Recherche contre les Cancers de l'Appareil Digestif, <https://www.ircad.fr/>), travaille avec ICube sur la mise au point de techniques chirurgicales mini invasives guidées par l'image.
- **L'IRIMAS** (Institut de Recherche en Informatique, Mathématiques, Automatique et Signal, <https://www.irimas.uha.fr/>) de l'université de Haute-Alsace à Mulhouse, est actif en vision industrielle et vision 3D, en imagerie polarimétrique et multispectrale, en microscopie optique (fluorescence, tomographie diffractive) et sur l'IA appliquée au traitement d'images.
- **L'IS2M** et le **LPIM** (Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires <http://www.lpim.uha.fr/>) développent une expertise sur les photopolymères.
- À l'**IS2M** (Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, <https://www.is2m.uha.fr/>), l'axe Molécules, Nano- et Micro-Systèmes (MNM'S) développe des procédés de structuration non conventionnels basés sur des phénomènes de photostructuration.
- À l'**Université de Technologie de Troyes**, le laboratoire **L2n** (Lumière, nanomatériaux, nanotechnologies - www.l2n.utt.fr), composante de l'**Institut Charles Delaunay** de l'Université de Technologie de Troyes (<http://icd.utt.fr/>), travaille sur la nano-optique et la nanophotonique. Le L2n utilise et gère la plateforme Nano'mat (1000 m², dont

750 m² de salles blanches) dédiée à la nano-optique.

- **Georgia Tech Lorraine** (<https://lorraine.gatech.edu/>), antenne du Georgia Institute of Technology implantée sur le Technopôle de Metz, héberge une unité mixte internationale (UMI) active sur les matériaux pour la photonique.
- **IREPA LASER** (<https://www.irepa-laser.com/>) développe des solutions laser à destination des industriels.
- L'institut **Carnot MICA** (Materials Institute Carnot Alsace - <http://www.carnot-mica.fr/>) est une initiative de fédération et structuration de la recherche sur les matériaux innovants et leur caractérisation.
- Enfin l'**ISL** (Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis, <https://www.isl.eu/>) mène des travaux pour la défense et la sécurité, qui s'appuient sur le laser et les techniques d'imagerie.

Au plan transfrontalier, des collaborations ont vu le jour avec la Karlsruhe School of Optics & Photonics, l'université de Stuttgart, ou encore l'université de Fribourg. Le projet RHIN-SOLAR est dédié au développement de la photovoltaïque organique. Du côté de la Suisse, des collaborations avec l'université de Bâle et le CSEM (Centre suisse d'électronique et de microtechnique) portent sur la fabrication de microlentilles.

Enfin des projets de R&D sont menés en partenariat avec des entreprises allemandes (**Optronis**, **DALIM**), belges (**Multitel**, **Optec**, **Lasea**) ou suisse (**Asulab**).

Du côté des entreprises offreuses de solutions, on recense des acteurs dans plusieurs domaines clés : **BEAM**, spécialisé dans la fabrication additive métallique ; **Holo3** expert en métrologie 3D ; **V-Optics** avec une offre de traitements de surfaces optiques ; **Telmat**

Industrie avec une solution pour les mensurations dans l'industrie textile ; **Pertech Solutions** spécialisée dans la réalité augmentée ; **Light Vision** qui a mis au point des lunettes pour les personnes atteintes de déficience visuelle ; l'implantation française de **Lumasense Technologies** avec ses capteurs de température et détection des gaz ; Siemens Haguenau fait également des capteurs à gaz optiques ; le bureau d'études **Photon & Polymers** intervient dans la caractérisation des matériaux photopolymères.

Du côté de la demande, l'industrie utilisatrice est historiquement représentée en région Grand Est. Elle s'équipe de dispositifs pour l'usinage, la métrologie, le traitement des matériaux ou encore l'instrumentation, à l'image d'industriels tels que Peugeot, Osram, Millipore, Hager... Les acteurs du biomédical et des biotechnologies, regroupés au sein du pôle de compétitivité Alsace Biovalley, sont utilisateurs de systèmes d'optique de microfluorescence.

Vincent Colpin

Photoniques remercie pour leur contribution à cet article :

Amandine Elchinger, *Scientific Network Coordinator, Laboratoire ICube*
Sylvain Lecler, *Responsable de l'équipe Instrumentation et Procédés Photoniques (IPP), Laboratoire ICube*
Paul Montgomery, *Directeur-Adjoint ICube, responsable du Département D-ESSP, Chair SPIE Photonics Europe, Laboratoire ICube*
Paul Smigielski, *Président d'Honneur du club CDOP/SFO, Membre du Comité Directeur de l'IREPA Laser, Membre du Comité de Fond'Action Alsace, Fondateur du club CMOI/SFO, Fondateur d'Holo3*

SPIE Photonics Europe à Strasbourg en 2020

La recherche comme les entreprises seront présentes au congrès biennal organisé depuis 2004 par SPIE Europe. Après un détour par Bruxelles de 2010 à 2016, il se tiendra de nouveau à Strasbourg en 2020 avec des chercheurs du laboratoire ICube à la Chaire locale. En parallèle des conférences, la partie « salon » du congrès avait rassemblé en 2018 plus de 130 exposants.

The World's
 Most Influential
 Optoelectronic Exhibition

CHINA INTERNATIONAL
 OPTOELECTRONIC
 EXPO

CIOE
 2019

SEPT. 4-7, 2019
 SHENZHEN • CHINA



OPTICAL
 COMMUNICATIONS
 EXPO



INFRARED
 APPLICATIONS
 EXPO



LASERS TECHNOLOGY &
 INTELLIGENT MANUFACTURING
 EXPO



PRECISION OPTICS
 LENS & CAMERA MODULE
 EXPO



PHOTONICS
 INNOVATION
 PAVILION



OPTOELECTRONIC
 SENSOR
 EXPO



CHINA INTERNATIONAL
 OPTOELECTRONIC CONFERENCE

Exhibition Area **110,000 m²**

Exhibitor **2000+**

Visitor **70000+**



For more information, please visit

www.cioe.cn/en

Marie Skłodowska-Curie

Marie Skłodowska Curie a été pionnière dans l'étude du phénomène de radioactivité et a découvert le radium et le polonium, deux éléments largement plus radioactifs que l'uranium. Elle est la première femme à obtenir un prix Nobel (physique en 1903), la première personne à obtenir 2 prix Nobel et la seule personne à ce jour à s'être vue décerner 2 prix Nobel dans deux disciplines scientifiques distinctes (physique et chimie). Elle partage le premier prix Nobel de physique avec Henri Becquerel et Pierre Curie sur l'étude de la radioactivité et elle reçoit le second prix Nobel de chimie en 1911 pour ses contributions à l'extraction et la purification du radium et à son étude, notamment en le situant dans le tableau de Mendeleiev.

Nicolas BONOD, nicolas.bonod@fresnel.fr



7 novembre 1867 Naissance à Varsovie (Pologne)	
1891	Arrivée à Paris
1903	Soutenance de thèse, Prix Nobel de physique.
1906	Professeure de physique à la faculté des sciences de la Sorbonne
1911	Prix Nobel de chimie
1914	Directrice du laboratoire Curie de l'Institut du radium
4 juillet 1934 Mort à Sancellemoz (Haute Savoie)	
avril 1995 Transfert au Panthéon	

© Fondation Nobel

Marie Skłodowska est née le 7 novembre 1867 à Varsovie en Pologne de parents enseignants, son père enseignait les mathématiques et la physique et sa mère était institutrice. Marie Skłodowska est la benjamine d'une fratrie de 4 enfants qui comprend 3 sœurs et un frère.

Premiers pas

Marie Skłodowska est éveillée aux sciences par ses parents et consacre un temps important aux études scientifiques. La mort prématurée de sa mère alors qu'elle n'a que 10 ans l'a conduite à se plonger dans les études scientifiques. Après une scolarité brillante, Marie Skłodowska conclut son parcours dans le secondaire en obtenant une médaille d'or. Mais une difficulté de taille se dresse alors

sur son parcours puisque les universités d'état polonaises sont à cette date interdites aux femmes. Elle s'inscrit à l'« Université Volante » qui est une université illégale fondée en Pologne en 1885 dans le but d'éduquer et d'émanciper la jeunesse polonaise et en particulier les femmes au travers des études et de l'accès aux connaissances. Ses frères et sœurs ont également suivi les cours dispensés dans cette université volante. Elle quitte Varsovie (alors sous domination soviétique) pour Cracovie (alors sous domination autrichienne).

Elle quitte la Pologne en 1891 pour s'installer à Paris ; la France ayant une réputation d'accueil et permettant l'inscription des femmes à l'université. L'objectif de Marie Skłodowska à l'époque était de retourner, à l'issue de ses études, enseigner en Pologne. Arrivée à Paris, elle s'inscrit en licence de physique. Étudiante acharnée, elle obtient sa licence de physique en 1893 en majorant sa promotion. Elle obtient sa licence de mathématiques l'année suivante en terminant seconde. Marie Skłodowska, qui a toujours été attirée par l'enseignement, hésite à cette époque à rentrer en Pologne. Mais elle décide finalement de rester en France. Elle est reçue première au concours de l'agrégation pour l'enseignement des sciences mathématiques pour les filles. Elle rencontre Pierre Curie, qui est alors à la tête du département de physique à l'École supérieure de physique et de chimie industrielles (ESPCI) de la ville de Paris. Le couple se marie l'année suivante en juillet 1895. Leur première fille, Irène, naît en septembre 1897. Marie cherche alors un sujet pour poursuivre son cursus dans le cadre d'une thèse de doctorat.

Votre partenaire pour l'optique de précision et pour vos systèmes optiques

SPECTROS SA 4107 Ettingen Suisse Tel.+41 61 726 20 20

www.spectros.ch

SPECTROS OPTICAL SYSTEMS



Travaux sur la radioactivité

À cette époque, deux avancées majeures voient le jour et vont grandement influencer la thématique de recherche de Marie Skłodowska-Curie. La première est la découverte des rayons X en 1895 par Wilhelm Röntgen, physicien allemand, qui reçoit pour cette occasion le premier prix Nobel de physique en 1901. La seconde est la mise en évidence en 1896 du rayonnement radioactif par Henri Becquerel par des sels d'uranium, rayonnement alors appelé rayonnement uranique. Cette découverte inspire grandement Marie Skłodowska-Curie qui choisit ce sujet de recherche pour sa thèse de doctorat. Comme on peut le lire dans sa thèse, voici résumée la problématique à l'époque : « *M. Becquerel crut d'abord que ce sel, qui est fluorescent, se comportait comme le sulfure de zinc... Mais la suite de ses expériences montra que le phénomène observé n'était nullement relié à la fluorescence. Il n'est pas nécessaire que le sel soit éclairé.* » On comprend à la lecture de ces lignes la nouveauté de ces phénomènes tout juste mis en évidence. Comment et pourquoi un élément atomique pouvait-il émettre un rayonnement et produire de la chaleur sans source d'énergie extérieure ?

Marie Skłodowska-Curie mènera ses travaux de thèse dans un atelier rudimentaire mis à sa disposition par l'ESPCI. Elle s'intéresse en particulier aux capacités d'ionisation de rayonnements émis par divers sels et minéraux contenant de l'uranium comme la pechblende et la chalcopite. En collaboration avec Pierre Curie qui l'a rejointe dans ces travaux, elle comprend que la radioactivité est indépendante de l'état du minerai mais dépend de la proportion d'uranium dans le minerai. Pierre et Marie Curie font venir plusieurs tonnes de pechblende qu'ils stockent dans un hangar à proximité de leur

laboratoire. Ils travaillent alors à l'extraction et à la séparation d'atomes radioactifs. Au cours de l'année 1898, elle annonce la découverte de deux nouveaux éléments atomiques. Tout d'abord, en juillet 1898, la découverte d'un élément beaucoup plus radioactif que l'uranium, élément appelé polonium par l'académie des sciences en référence à la Pologne, son pays natal. Elle annonce ensuite la découverte d'un élément encore plus radioactif, le radium. Elle parvient à extraire un décigramme de chlorure de radium et à situer le radium dans le tableau périodique des éléments, le tableau de Mendeleiev. Elle soutient en juin 1903 sa thèse intitulée « Recherches sur les substances radioactives » à la faculté des sciences de Paris. On peut notamment lire en introduction de son mémoire de thèse : « *Cependant, au point de vue chimique, un point est définitivement établi ; c'est l'existence d'un élément nouveau fortement radioactif : le radium. La préparation du chlorure de radium et la détermination du poids atomique du radium constituent la partie la plus importante de mon travail personnel.* »

À la suite de ces travaux, Marie Skłodowska-Curie reçoit le prix Nobel de physique qu'elle partage avec Henri Becquerel et Pierre Curie. Henri Becquerel reçoit la moitié de ce prix et Pierre et Marie Curie se partagent la seconde moitié. L'obtention de ce prix va permettre à Pierre d'obtenir une chaire de professeur à l'université de Paris et à Marie d'obtenir le poste de chef de travaux de cette chaire. Marie donne naissance à leur seconde fille, Eve, le 6 décembre 1904.

Un drame survient le 19 avril 1906 avec la mort accidentelle de Pierre Curie, renversé par une voiture tirée par des chevaux. Marie Skłodowska-Curie est profondément affectée par le décès de son époux. Elle prend alors la chaire qu'occupait Pierre et devient

THIN FILM TECHNOLOGIES

- METALLIC COATING
- OPTICAL COATING
- PHOTOLITHOGRAPHY
up to 200 mm
- OPTICAL FIBER COATING
- COMBINAISON OF METALLIC AND OPTICAL COATING ON THE SAME SUBSTRATE

commercial@kerdry.com
www.kerdry.com

professeure à la faculté des sciences de l'université de la Sorbonne. Elle deviendra professeure titulaire en 1908, sa chaire prenant alors l'intitulé Physique générale et radioactivité. Elle publie en 1910 le traité de la radioactivité. Elle participe cette même année à la première édition du congrès Solvay aux côtés de Einstein, Planck, Langevin, Poincaré et beaucoup d'autres. Elle participera à d'autres éditions de ce congrès et y sera toujours la seule femme présente. Marie Skłodowska-Curie reçoit en 1911 son second prix Nobel, de chimie cette fois-ci, pour sa découverte du radium et du polonium.

Les conditions de travail dans son laboratoire n'étant pas adaptées à la manipulation de sels radioactifs, elle fonde en 1909 avec le directeur de l'Institut Pasteur, l'institut du radium, aujourd'hui appelé institut Curie. Ce centre a été pensé dès le départ pour allier recherches, enseignements et soins. Cet institut regroupe deux laboratoires, l'un en physique et chimie dirigé par Marie Skłodowska-Curie et l'autre en radiothérapie. Les travaux de ce nouvel institut, situé rue d'Ulm, s'achèvent en 1914, année où éclate la première guerre mondiale. Marie Skłodowska-Curie se rend rapidement compte de l'intérêt des rayonnements radioactifs pour le domaine de la santé, notamment en radiographie et radiothérapie. Elle se rend régulièrement sur le front de guerre pour effectuer des radiographies des soldats blessés par des éclats d'obus, souvent accompagnée de sa fille Irène. À la fin de la guerre, elle se consacre pleinement à ses activités de recherche à l'institut du radium. Sa fille Irène deviendra son assistante. Elle travaille notamment aux effets des rayonnements sur les tumeurs cancéreuses. Une difficulté à laquelle elle est confrontée est l'approvisionnement en radium, élément très rare et onéreux. Une aventure retentissante est celle de l'obtention d'un gramme de radium permise par une campagne sans précédent aux États-Unis, organisée par une journaliste auprès des femmes. Marie Skłodowska-Curie se rendra en personne aux États-Unis en 1921 récupérer ce gramme de radium qu'elle ramènera ensuite à Paris.

Marie Skłodowska-Curie manipule des éléments hautement radioactifs depuis plus d'une vingtaine d'années et commence à en ressentir les effets néfastes sur sa santé. Elle souffre particulièrement des yeux et des oreilles. Elle s'est doutée assez tôt que la radiation du radium pouvait être à l'origine de ses troubles mais elle n'a jamais partagé ses doutes concernant la dangerosité du radium. Elle est atteinte par la suite d'une leucémie. Elle décède en Haute-Savoie en juillet 1936 à l'âge de 66 ans. Elle sera inhumée au cimetière de Sceaux aux côtés de Pierre Curie. Les dépouilles de Pierre et Marie seront transférées au Panthéon en avril 1995 sur décision du président François Mitterrand. De nombreuses personnalités scientifiques et politiques ont assisté à la cérémonie, dont le président polonais Lech Walesa.

Sa fille Irène poursuivra ces travaux sur les éléments radioactifs. Elle recevra elle aussi le prix Nobel de chimie qu'elle partagera avec son mari Frédéric Joliot-Curie. Signalons enfin que malgré l'énorme impact de leurs travaux sur l'obtention d'éléments radioactifs, Pierre et Marie Curie n'ont jamais breveté leurs découvertes et n'ont pas cherché à développer d'activités commerciales autour du radium, préférant mettre leur énergie au partage de leurs connaissances au plus grand nombre. Marie Skłodowska-Curie est une représentante emblématique du monde académique par sa capacité à dépasser les barrières culturelles limitant la place des femmes dans le monde scientifique et par son implication sans faille dans l'enseignement et la recherche. Elle a également permis l'essor des recherches pluridisciplinaires en faisant le pont entre physique et chimie puis en se tournant vers le domaine médical.

POUR EN SAVOIR PLUS

- [1] Site Fondation Nobel, *Marie Curie*, www.nobelprize.org
- [2] *Madame Curie* (Gallimard, Paris, 1938).
- [3] Wikipedia : Marie Curie
- [4] Musée Curie, <https://musee.curie.fr/>.



Sous la lumière, les hommes
 Par Riad Haidar et préfacé par Pierre Chavel



On imagine mal aujourd'hui le parcours de ces savants, grands esprits audacieux, caractères courageux et trempés, fins politologues, qui ont construit la science que nous pratiquons et imaginé le monde tel que nous le connaissons aujourd'hui. Ce livre reprend, à travers une sélection de biographies, comme autant de trajectoires symboliques, les grandes lignes de cette aventure millénaire.

laboutique.edpsciences.fr

ISBN : 978-2-7598-1082-6
 19 € TTC

Advanced Imaging Solutions



HiCATT

Image intensifier attachment for high-speed cameras

- Extreme light sensitivity
- Ultra-short shutter speed
- Versatile precision timing options

Lambert sCMOS, HiCAM Fluo and LIFA Scientific cameras and light sources

- High-speed fluorescence microscopy
- Fluorescence lifetime imaging microscopy
- Modulated light sources

Simple software for complex applications

- Long duration high-speed imaging straight to SSD
- Simultaneous multi-camera recording
- Fast and easy fluorescence lifetime imaging

Lambert 

Lambert Instruments
info@lambertinstruments.com
+31 50 501 8461

IMAGERIE MOLÉCULAIRE VIBRATIONNELLE

un nouvel outil pour la biologie et la médecine

Hervé RIGNEAULT

Aix Marseille Univ,
École Centrale de Marseille, CNRS,
Institut Fresnel UMR 7249,
13397 Marseille, France
herve.rigneault@fresnel.fr

Les biomolécules peuvent être visualisées directement en microscopie optique en mesurant leurs modes vibratoires, et ceci dans des environnements complexes comme les cellules et les tissus. Cependant le passage des mesures spectroscopiques en cuvette à l'imagerie des systèmes vivants a nécessité des efforts tout particuliers qui ont aujourd'hui atteint une maturité capable d'apporter des solutions novatrices en biologie et en médecine. Cet article présente les grandes lignes des recherches et réalisations en imagerie spectroscopique vibrationnelle en partant des concepts de base pour aller vers les applications.

De la spectroscopie vibrationnelle à l'imagerie vibrationnelle

La spectroscopie vibrationnelle exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets appelés modes vibratoires. Ces modes vibratoires absorbent dans le domaine du proche et lointain infrarouge (IR) (de 2 μm à 1000 μm) et sont utilisés comme une véritable signature moléculaire (*figure 1a*). C'est l'américain William Coblentz qui en 1905 publia le premier recueil des spectres IR compilant ainsi des centaines de spectres issus de fastidieuses mesures réalisées avec ses propres appareils. La spectroscopie IR se développa alors rapidement comme outil de caractérisation en chimie avant d'être détrônée par la résonance magnétique nucléaire dont la dépendance à la composition chimique fut découverte en 1950. Pour les applications relevant des sciences du vivant, la spectroscopie IR est une méthode de caractérisation largement utilisée,

cependant ses apports sont limités pour les applications in vivo du fait de la forte absorption de l'eau dans le proche et lointain IR. Ce problème peut être résolu en utilisant la diffusion Raman qui permet d'obtenir une signature des modes vibratoires moléculaires dans le domaine du visible où l'absorption par l'eau est faible (*figure 1b*). Découverte en 1928 par Chandrashekhara Venkata Râman [1] et indépendamment par Grigory Landsberg et Leonid Mandelstam [2] la diffusion Raman est un phénomène inélastique où une lumière incidente de pulsation ω_1 est diffusée en une radiation $\omega_1 - \Omega_R$, où Ω_R est la pulsation du mode vibratoire moléculaire (considéré ici comme unique). Une analyse spectroscopique de la lumière diffusée permet de remonter à Ω_R . Bien que permettant en principe de connaître les modes vibratoires de n'importe quelle molécule, et ceci dans un milieu aqueux, la diffusion Raman restera cependant peu utilisée jusque dans les années 60 (date de la découverte de l'effet laser) du fait de la faible section efficace Raman (1 photon sur 1 million de photons incidents est diffusé) et des signaux parasites (comme

la fluorescence) qui viennent perturber l'analyse des spectres obtenus. Découverte peu de temps après l'invention du laser, la diffusion Raman cohérente [3] allait permettre d'obtenir un gain de sensibilité d'environ un million sur la diffusion Raman. Dans ce processus d'interaction lumière matière, deux ondes incidentes (idéalement des impulsions ultra courtes pour bénéficier de puissances crêtes importantes – de l'ordre du GW/cm^2) de pulsation ω_1 et $\omega_1 - \Omega_R$ vont échanger leur énergie avec le mode vibratoire moléculaire. Quatre processus se réalisent alors qui conduisent soit à la création de nouvelles pulsations (effets CARS et CSRS – pour *coherent anti-Stokes Raman scattering* et *coherent Stokes Raman scattering*), soit à l'échange d'énergie entre les ondes incidentes (effets SRG et SRL – pour *stimulated Raman gain* et *stimulated Raman loss*) (*figure 1c*). Ces 2 processus, tous concomitants, sont les résultats de mélanges à quatre ondes résonants, c'est-à-dire impliquant le mode vibratoire Ω_R . Ils sont de plus cohérents et entretiennent une relation de phase précise avec les champs incidents à ω_1

et $\omega_1 - \Omega_R$. Ainsi les modes vibratoires, de toutes les molécules présentes dans la zone d'interaction lumière matière, vont vibrer de concert et les processus CARS, CSRS, SRL et SRG vont bénéficier de l'addition cohérente des ondes diffusées augmentant ainsi d'un facteur 10^6 la sensibilité du Raman cohérent par rapport au Raman spontané. Tout d'abord exploitée à des fins spectroscopiques, la diffusion Raman cohérente allait bouleverser le domaine de l'imagerie moléculaire avec la construction du premier microscope CARS en 1982 par Duncan et al. [4] et grandement améliorée par Zumbusch et al. en 1999 grâce à l'utilisation de lasers à solides [5]. Ces travaux allaient lancer toute une communauté sur la voie de l'imagerie moléculaire sans marquage et subir une cure de jouvence en 2008 avec la réalisation des premiers microscopes SRS (*stimulated Raman scattering*) [6,7]. Aujourd'hui, la microscopie Raman cohérente s'affiche comme une technologie d'avenir incontournable dans les domaines de l'imagerie fonctionnelle des cellules et

des tissus, du suivi de la pénétration d'actifs moléculaires dans les tissus et s'invite dans le monde du diagnostic in vivo et en temps réel du cancer [8].

La mise en œuvre technologique

La mise en œuvre d'une expérience de Raman cohérent nécessite d'avoir à disposition deux lasers impulsionnels de pulsations ω_1 et $\omega_1 - \Omega_R$ et présentant un taux de répétition précisément identique. Ceci afin de pouvoir assurer un recouvrement temporel des impulsions (à ω_1 et $\omega_1 - \Omega_R$) au niveau de l'échantillon. Ce recouvrement est nécessaire pour activer les mélanges d'ondes générant les signaux CARS et SRS. Dans la terminologie consacrée du Raman cohérent on appelle 'pompe' l'impulsion incidente de plus haute énergie $\omega_p = \omega_1$ et 'Stokes' celle de plus basse énergie. Quand $\omega_s = \omega_1 - \Omega_R$, c'est-à-dire $\omega_p - \omega_s = \Omega_R$, le mélange d'onde entre les impulsions pompe et Stokes est résonant avec un mode vibratoire moléculaire Ω_R , et les processus

L'OPTIQUE EST NOTRE AVENIR™



NOUVEAU TECHSPEC®

Lentilles Asphériques de Qualité Laser $\lambda/40$

- Tolérance de surface asphérique (RMS) de $\lambda/40$
- Rapport de Strehl garanti $> 0,8$
- Traitements raie laser en V avec une réflexion $< 0,25\%$

Les **Lentilles Asphériques de Qualité Laser TECHSPEC®** sont fabriquées par MRF de précision. La surface ultralisse offre une performance limitée par la diffraction à la longueur d'onde de conception. Avec un substrat de silice fondue et une qualité de surface de 10-5, ces lentilles sont conçues pour les applications les plus exigeantes.

Pour en savoir plus sur nos capacités de production :

www.edmundmanufacturing.fr



Rendez-vous visite à **LASER PHOTONICS**

Munich, 24 - 27 Juin 2019
Hall B1, Stand 511

+33 (0) 820 207 555
sales@edmundoptics.fr

EO Edmund optics | worldwide

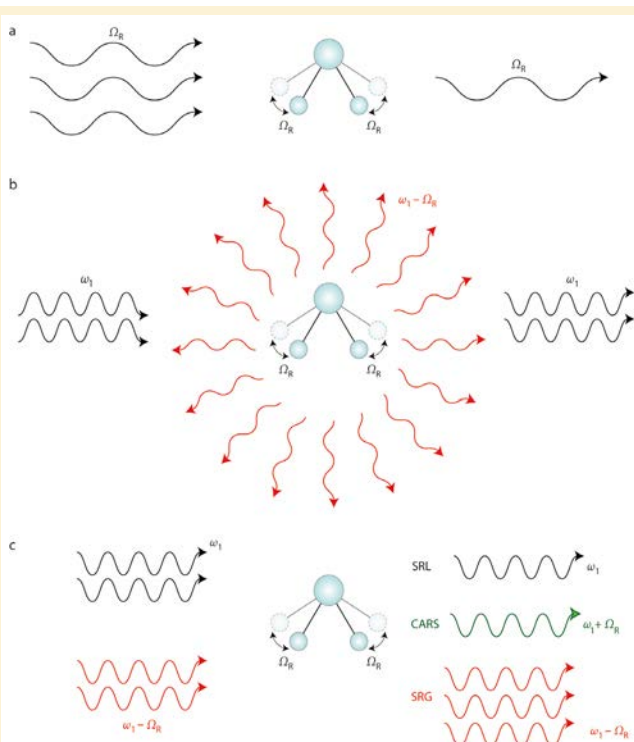


Figure 1. Les processus d'interaction entre les modes vibratoires moléculaires et la lumière. **(a)** Cas de l'absorption infrarouge où une radiation incidente de pulsation Ω_R est absorbée par un mode vibratoire à Ω_R . **(b)** Cas de la diffusion Raman où une radiation incidente de pulsation ω_1 est diffusée inélastiquement avec un changement de fréquence $\omega_1 - \Omega_R$. **(c)** Cas de la diffusion Raman cohérente où deux ondes de pulsation ω_1 et $\omega_1 - \Omega_R$ interagissent avec un mode vibratoire moléculaire pour donner naissance à (i) une déplétion de

l'onde à ω_1 (effet SRL - *stimulated Raman loss*), (ii) une amplification de l'onde à $\omega_1 - \Omega_R$ (effet SRG - *stimulated Raman gain*) et (iii) la création d'une nouvelle onde à la fréquence $\omega_1 + \Omega_R$ (effet CARS - *coherent anti-Stokes Raman scattering*). Une dernière onde, non représentée, est également créée à la fréquence $\omega_1 - 2\Omega_R$ (effet CSRS - *coherent Stokes Raman scattering*) mais elle est généralement non utilisée en imagerie.

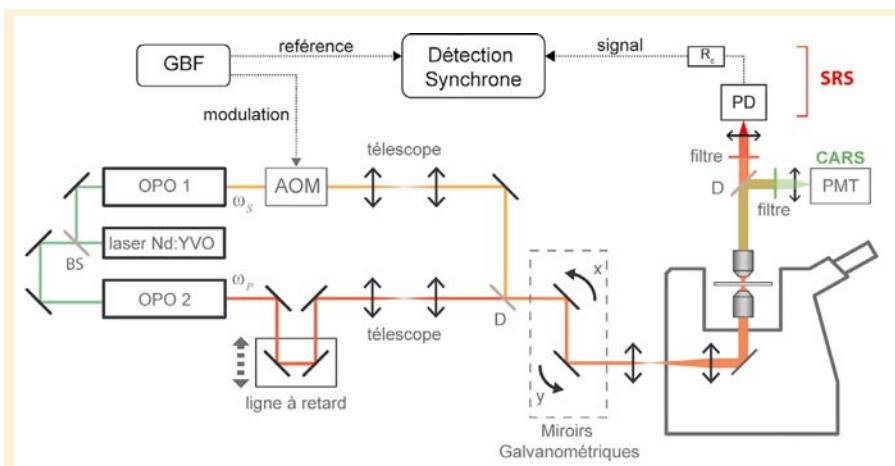


Figure 2. Un microscope Raman cohérent utilise des oscillateurs paramétriques optiques (OPO) qui délivrent des trains d'impulsions de fréquence précisément identique. Les impulsions pompe et Stokes, synchronisées temporellement, sont focalisées sur l'échantillon où elles activent les contrastes CARS et SRS. Le signal CARS est détecté à l'aide d'un photomultiplicateur (PMT) alors que le signal SRS utilise une photodiode (PD) et un amplificateur à détection synchrone. GBF : générateur basse fréquence, R_c : résistance de charge, AOM : modulateur acousto-optique, D : miroir dichroïque de recombinaison.

CARS et SRS présentent une sélectivité chimique. Si $\omega_p - \omega_s \neq \Omega_R$ alors les processus CARS et SRS sont faibles ou nuls car non résonants avec les modes vibratoires, ils ne présentent alors pas de sélectivité chimique. Idéalement l'un au moins des lasers doit être accordable en longueur d'onde pour pouvoir faire varier la différence de fréquence $\omega_p - \omega_s$ et ainsi pouvoir adresser un mode vibratoire moléculaire quelconque. On note dans la littérature plusieurs types de mise en oeuvre de la microscopie Raman cohérente dont la plus courante est celle indiquée sur la Figure 2. Le montage utilise des oscillateurs paramétriques optiques (OPO) qui ont la propriété d'être accordables en fréquence (et donc en pulsation ω). Dans la pratique un des OPO garde une longueur d'onde fixe (OPO1) et on fait varier la longueur d'onde de OPO2 (dans le proche IR) de telle sorte que $\omega_p - \omega_s = \Omega_R$ (où $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$). On exprime alors en cm^{-1} l'écart en fréquence des deux impulsions pompe et Stokes et le système peut ainsi balayer tout le spectre vibrationnel des liaisons chimiques existantes situées entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

Dans la pratique on préfère utiliser des impulsions dont la durée est de l'ordre de quelques ps (10^{-12} s), ceci afin d'assurer une résolution spectrale de quelques 10 cm^{-1} dans

la différence $\omega_p - \omega_s$. Cette résolution spectrale est nécessaire pour adresser les modes vibratoires les plus fins des liaisons chimiques. À l'aide d'une ligne à retard, les trains d'impulsions sont synchronisés temporellement et recombinaison sur un miroir D puis envoyés dans des scanners galvanométriques qui vont permettre de balayer les deux impulsions focalisées, à l'aide d'un objectif de microscope, sur l'échantillon. Au point de focalisation, et avec des puissances de quelques dizaines de mW (pour des impulsions de 5 ps avec une fréquence de répétition de 80 MHz) les puissances lasers crêtes sont suffisantes pour activer les mélanges de fréquences du Raman cohérent. On détecte alors le signal CARS à la pulsation $\omega_p + \Omega_R = 2\omega_p - \omega_s$ à l'aide d'un objectif de collection et d'un détecteur sensible du type

photomultiplicateur. Le signal SRS nécessite une instrumentation plus lourde ; il s'agit de moduler un des faisceaux et d'observer le transfert de modulation lié à l'effet SRS sur l'autre faisceau (cas de OPO2 ω_p sur la figure 2). En pratique les signaux CARS et SRS sont acquis conjointement.

Quelques applications de l'imagerie Raman cohérente

La microscopie Raman cohérente permet d'imager les modes vibratoires moléculaires sans avoir à préparer l'échantillon d'aucune façon. Activés seulement au point de focalisation d'un objectif de microscope que l'on balaye dans l'échantillon, les contrastes CARS et SRS produisent des images tridimensionnelles avec une résolution en dessous du micromètre. Les liaisons carbone/hydrogène CH_2 et CH_3 donnent d'importants signaux en Raman cohérent à cause de la forte section efficace Raman de ces modes vibratoires mais aussi parce que ces liaisons sont présentes en grand nombre dans les protéines et les lipides. L'organisation des couches lipidiques joue en particulier un rôle très important dans le caractère fonctionnel de la myéline. Cette substance grasse est trouvée dans certaines cellules du système nerveux ainsi que dans le système nerveux périphérique (les nerfs). La myéline entoure les fibres nerveuses et sert à les isoler et à les protéger, comme le fait le plastique autour des fils électriques. Dans le cas de certaines maladies comme la sclérose en plaque, les gaines de myéline

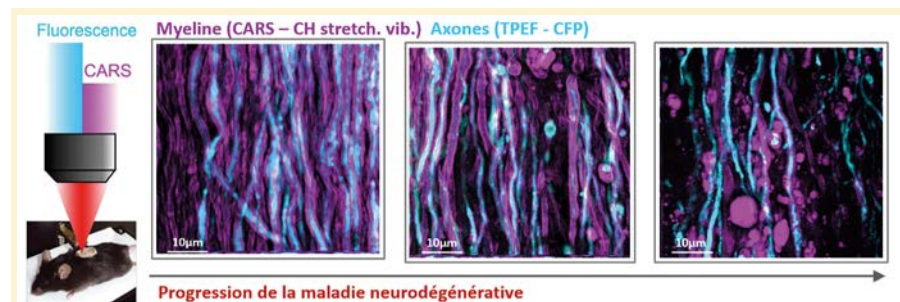


Figure 3. Imagerie sans marquage chez le petit animal. Images CARS (rouge) des gaines de myéline chez la souris lors de l'évolution d'un modèle de sclérose en plaque. Les axones sont marqués en bleu par un fluorophore (CFP).

subissent des affections majeures qui conduisent à leur déstructuration. La *figure 3* montre des images CARS des gaines de myélines (en rouge) au cours de la progression d'une sclérose en plaque chez un modèle murin (encéphalomyélite allergique expérimentale - EAE). Dans le cas de souris saines, on observe comment la gaine de myéline entoure tout l'axone (ici marqué avec la protéine fluorescente CFP) : lors de l'évolution de la maladie, la myéline se déstructure en amas globulaires qui finissent par envahir tout l'espace inter-axone, produisant alors des déficiences motrices majeures chez les individus atteints [9]. Les liaisons carbone/hydrogène ne sont pas les seules qui peuvent être imagées à l'aide du Raman cohérent. En principe toutes les liaisons chimiques qui signent en Raman peuvent être suivies et imagées. Dans la pratique cette spécificité moléculaire est cependant limitée car les cellules et tissus sont constitués eux

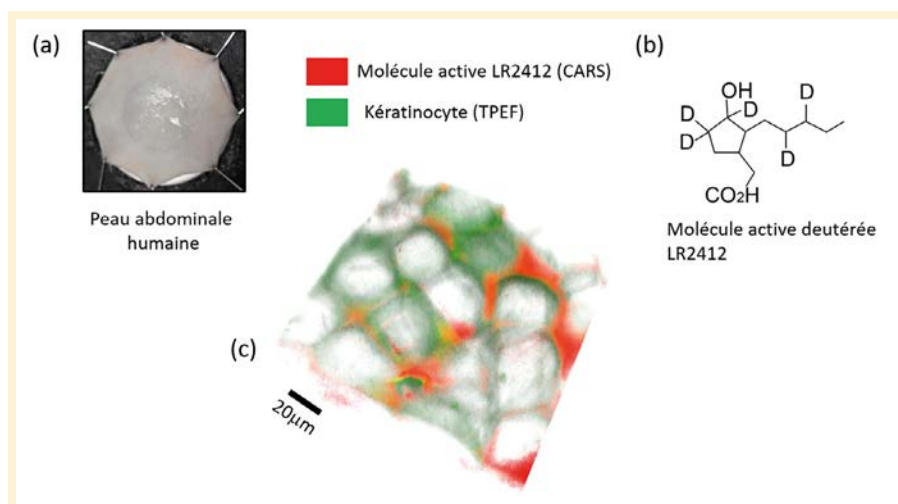


Figure 4. Étude de la pénétration d'actifs moléculaires dans la peau par microscopie Raman cohérente. (a) Échantillon de peau abdominale mis au contact (b) d'une molécule deutérée active en cosmétique. (c) Répartition de l'actif (CARS - rouge) au sein de l'épiderme (auto-fluorescence à deux photons - vert).

aussi de protéines et de lipides dont les signatures Raman sont présentes; le monde du vivant est construit avec les mêmes liaisons chimiques ! Afin de retrouver une spécificité moléculaire il est intéressant d'utiliser un marqueur

isotopique comme par exemple le deutérium. Cet isotope de l'hydrogène n'altère pas la structure et la fonctionnalité des bio-molécules. La liaison carbone / deutérium est particulièrement intéressante car elle présente

**DESIGNED TO MEASURE.
EVERY LASER. EVERYWHERE.**

www.ophiropt.com/photronics

LASER World of PHOTONICS Venez nous rendre visite dans le Hall A2, Stand 209

Connaissez votre faisceau laser: Puissance, Energie, Profil & Caustique

- La plage de mesure la plus étendue
- Du fW à plus de 100 kW – du EUV au FIR
- Mesures dynamiques et en temps réel
- Solutions standard et OEM
- Plus de 40 ans d'expérience
- Présence globale
- Développements spécifiques aux besoins clients
- Service de calibration mondial

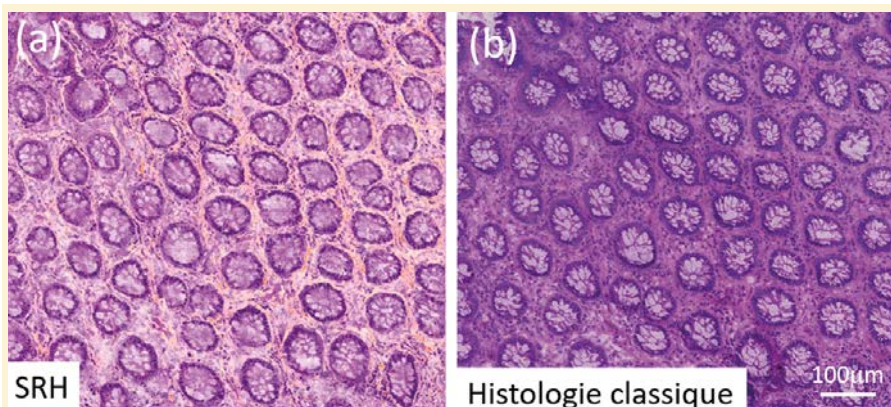


Figure 5. Comparaison des images SRH (*stimulated Raman histology*) (a) et histologique (marquage éosine et hématoxyline) (b) sur un échantillon de colon sain humain.

une signature Raman à 2100 cm^{-1} , un domaine spectral quasiment vierge de modes vibratoires pour les molécules endogènes que l'on trouve dans les systèmes vivants. Nous avons utilisé récemment cette stratégie pour imager des composés moléculaires actifs en pharmacologie et en cosmétique pénétrant dans la peau humaine [10]. La *figure 4a* présente des échantillons de peau abdominale humaine qui sont utilisés et mis en contact avec les molécules actives dont on veut suivre la pénétration transcutanée. En utilisant la signature C-D, il est alors possible d'imager la répartition d'un composé actif (*figure 4b* – cas de la molécule LR2412 utilisée dans la crème anti-âge Visionnaire commercialisée par Lancôme) dans l'épiderme. La *figure 4c* précise le mode de pénétration de cette molécule active (en rouge) qui se localise entre les cornéocytes (cellules de la surface de la peau) imagées ici par leur signal d'autofluorescence à deux photons (en vert).

Perspectives

Déjà largement utilisé pour étendre le champ des connaissances en biologie aussi bien au niveau cellulaire que tissulaire, le Raman cohérent devient désormais un outil d'imagerie incontournable grâce à de nouvelles perspectives [8]. C'est tout d'abord l'utilisation des marquages alkyne (carbone triple liaison hydrogène, $\text{-C}\equiv\text{C-}$) qui permet de suivre les synthèses d'ADN et d'ARN ainsi que

le métabolisme de molécules médicamenteuses directement dans les cellules. Le marquage par des groupes alkynes a cette propriété d'être 'bio-orthogonal', c'est-à-dire de ne pas interférer avec le métabolisme, il est alors possible de suivre comment une structure moléculaire est métabolisée par la machinerie cellulaire [11]. Dans le domaine biomédical, des études récentes démontrent la possibilité d'utiliser les images SRS acquises sur les bandes CH_2 (2850 cm^{-1}) et CH_3 (2950 cm^{-1}) pour détecter la progression de tumeurs dans les tissus. Cette approche appelée histologie Raman stimulée (SRH – *stimulated Raman histology*)

permet d'obtenir des images quasiment identiques à celles obtenues à l'hôpital en histologie classique mais dans des temps cinquante fois plus courts (quelques dizaines de minutes pour le SRH contre 10-24 h pour l'histologie classique) [12,13]. La *figure 5* présente la comparaison entre une image SRH et celle obtenue en histologie classique et démontre l'intérêt du SRH dans un contexte intra-opératoire pour détecter rapidement des tissus cancéreux. Des perspectives s'ouvrent également du côté instrumental où des efforts sont menés pour réaliser une imagerie Raman cohérente en endoscopie. Pour cela de nouvelles fibres optiques comportant un cœur creux sont réalisées ; elles ont la propriété de transporter des impulsions ultra-courtes sans distorsions spectrales et temporelles, nécessaires à l'activation des contrastes CARS et SRS [14]. Depuis sa première mise en oeuvre en 1982, l'imagerie Raman cohérente n'a cessé de puiser sa force dans les avancées technologiques en optoélectronique et dans l'ingénierie moléculaire, tout cela devrait continuer, et il y a fort à parier que ces développements vont mener l'imagerie CARS et SRS vers les laboratoires de biologie, l'hôpital et les applications industrielles.

POUR EN SAVOIR PLUS

- [1] C. V. Raman, K. S. Krishnan, "A new radiation," *Indian Journal of Physics* **2**, 387 (1928)
- [2] G. S. Landsberg, L. I. Mandelstam, "New phenomenon in scattering of light (preliminary report)," *Journal of the Russian Physico-Chemical Society, Physics Section* **5**, 335 (1928)
- [3] N. Bloembergen, "The stimulated Raman effect," *American Journal of Physics* **35**, 989 (1967)
- [4] M. D. Duncan et al., "Scanning coherent anti-Stokes Raman microscope," *Optics Letters*, **7**, 350 (1982)
- [5] A. Zumbusch et al., "Vibrational microscopy using coherent anti-Stokes Raman scattering," *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4014 (1999)
- [6] C. W. Freudiger et al., "Label-free biomedical imaging with high sensitivity by stimulated Raman scattering microscopy," *Science* **322**, 1857 (2008)
- [7] P. Nandakumar et al., "Vibrational imaging based on stimulated Raman scattering microscopy," *New J. Phys.* **11**, 033026 (2009)
- [8] J. X. Cheng, X. S. Xie, "Vibrational spectroscopic imaging of living systems: An emerging platform for biology and medicine," *Science* **350**, 1054 (2015)
- [9] P. Gasecka et al., "Lipid order degradation in autoimmune demyelination probed by polarized coherent Raman microscopy," *Biophysical Journal* **113**, 1520 (2017)
- [10] X. Chen et al., "Quantitative 3D molecular cutaneous absorption in human skin using label free nonlinear microscopy," *Journal of Controlled Release* **200**, 78 (2015)

THERMOMÉTRIE RAMAN COHÉRENTE pour l'étude de la combustion

Michael SCHERMAN¹

Joanna BARROS²

Rosa SANTAGATA¹

Alexandre BRESSON¹

Brigitte ATTAL-TRETOUT¹

¹ ONERA/DPHY, Palaiseau, France

² CERN, Meyrin, Suisse

michael.scherman@onera.fr

La combustion est un sujet d'intérêt pour une large variété de domaines d'applications civils ou militaires. Comprendre les phénomènes physico-chimiques à l'œuvre dans ces milieux complexes, et les décrire à l'aide de modèles éprouvés, sont des enjeux majeurs qui requièrent des mesures fiables et quantitatives. La spectroscopie par diffusion Raman anti-Stokes cohérente (DRASC ou CARS en anglais) a démontré des performances inégalées pour la mesure de température. Cette technique a été implémentée avec de nombreuses architectures laser, et appliquée avec succès à un large éventail de milieux.

Spectroscopie pour le diagnostic non invasif des écoulements réactifs

L'étude de la combustion, et des écoulements réactifs en général (flammes, plasma...), est un sujet d'intérêt pour une large variété de domaines d'applications civils ou militaires, et s'étend de la propulsion et l'énergie (moteurs d'avions et fusées), aux analyses (chimie) et au traitement médical (décontamination plasma). Ces milieux sont souvent complexes, turbulents, multi-espèces et multi-phasiques. Il y règne de hautes températures et pressions, et d'éventuels déséquilibres thermodynamiques. Comprendre les phénomènes physico-chimiques à l'œuvre, et les décrire à l'aide de modèles éprouvés, sont des enjeux

majeurs qui permettent d'affiner les simulations numériques, et sont la clé vers la réduction des coûts de conception et d'optimisation des dispositifs industriels. Cette confrontation des modèles avec l'expérience requiert notamment de disposer de mesures expérimentales fiables et quantitatives.

En particulier, la température et la composition chimique sont des éléments essentiels à la description des cinétiques réactionnelles des milieux étudiés. Les diagnostics lasers ont d'ores et déjà prouvé leur capacité à fournir des mesures locales précises, non invasives, et instantanées dans ces environnements. Parmi les plus connus, la spectroscopie par diffusion Raman anti-Stokes cohérente (DRASC ou CARS en anglais), version non-linéaire de la spectroscopie Raman,

permet d'atteindre des performances inégalées pour la mesure de température. Cette technique robuste a été utilisée dans de nombreuses configurations expérimentales et appliquée à un très large éventail de milieux (gazeux, liquides, multiphasiques, plasma...) dont nous proposons un aperçu dans cet article.

L'effet Raman

Découvert en 1928 simultanément par C.V. Raman (Prix Nobel 1930) et G.S. Landsberg, l'effet Raman [1] est le résultat de l'interaction inélastique entre une onde électromagnétique et un milieu matériel. Un faisceau lumineux incident, appelé pompe, se propageant au sein d'une population d'atomes ou molécules, loin de toute résonance électronique, peut en effet subir de la diffusion selon plusieurs processus :

- la diffusion de Mie sur des particules d'une taille proche de la longueur d'onde incidente, ou la diffusion Rayleigh sur les molécules beaucoup plus petites, se font sans modification d'énergie des photons ;
- la diffusion Raman implique un échange d'énergie avec les molécules du milieu via un processus à deux photons : le processus Stokes décrit le cas où le photon diffusé est moins énergétique que l'incident (longueur

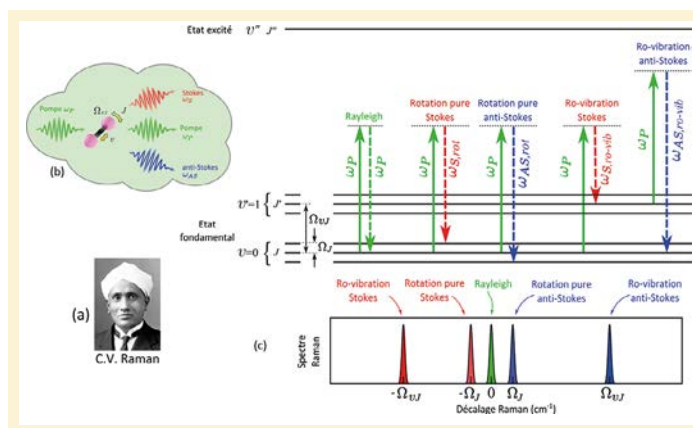
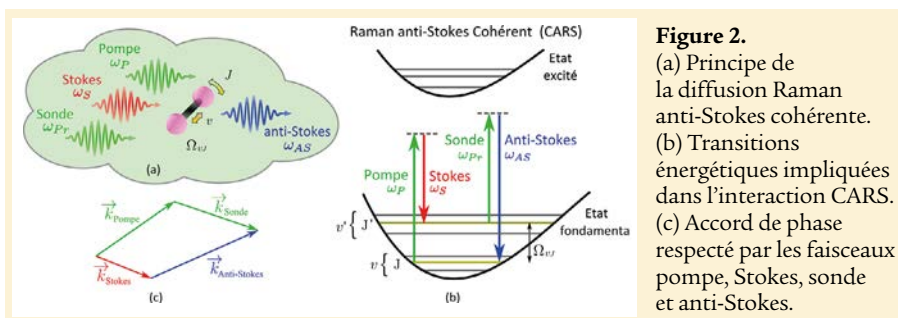


Figure 1. (a) C.V. Raman, (b) schéma de principe de la diffusion Raman, (c) illustration des différents mécanismes à l'origine du spectre de la lumière diffusée.

**Figure 2.**

(a) Principe de la diffusion Raman anti-Stokes cohérente. (b) Transitions énergétiques impliquées dans l'interaction CARS. (c) Accord de phase respecté par les faisceaux pompe, Stokes, sonde et anti-Stokes.

d'onde décalée vers le rouge), tandis que le processus anti-Stokes concerne des photons ayant gagné de l'énergie (décalés vers le bleu) comme illustré sur la *Figure 1*.

Ces échanges d'énergie sont quantifiés et les décalages spectraux observés par rapport à la longueur d'onde incidente renseignent sur la structure ro-vibrationnelle des molécules qui répondent. Les transitions concernées par cette réponse obéissent à des règles de sélection qui classent les motifs spectraux observés au sein de différentes bandes et branches, par exemple Q ($\Delta v = 1$, $\Delta J = 0$), S ($\Delta J = +2$), ou O ($\Delta J = -2$), où Δv et ΔJ désignent les modifications des nombres quantiques de vibration v et de rotation J . Lorsque les niveaux impliqués appartiennent au même niveau de vibration ($\Delta v = 0$), la transition Raman est dite de « rotation pure », et correspond généralement à de faibles décalages énergétiques ($0-500 \text{ cm}^{-1}$). Lorsque des bandes de vibration $\Delta v = 1$ sont impliquées, la transition ro-vibrationnelle engendre un décalage plus important ($1000-4000 \text{ cm}^{-1}$) des photons diffusés par rapport à l'excitation ; on parle alors de bandes froide (pour $v = 0$) ou bien chaude (impliquant $v = 1$ et plus). Par ailleurs, les transitions Raman possèdent des sections efficaces de diffusion calculées à partir du tenseur de polarisabilité de la molécule, et l'amplitude des raies Raman dépend directement de la population des niveaux de départ. Ainsi, le profil du spectre Raman dépendra de la nature de la molécule qui répond, de l'état du milieu et donc des conditions thermodynamiques qui régissent sa population et de la composition moléculaire par les largeurs de raies.

Spectroscopie par diffusion Raman anti-Stokes cohérente (CARS)

En 1965 une déclinaison de l'effet Raman, la CARS [2-4] a été observée pour la première fois par Maker et Terhune. Il s'agit d'un processus d'interaction lumière-matière non-linéaire, dit de mélange à 4 ondes, au cours duquel trois faisceaux, pompe (ω_p), Stokes (ω_{st}) et sonde (ω_s), sont envoyés dans le milieu à analyser. Un quatrième faisceau, l'anti-Stokes (ω_{AS}), est alors généré par le milieu. Les deux premiers faisceaux, pompe et Stokes, excitent de manière cohérente le milieu. Lorsque leur différence énergétique entre en résonance avec une transition ro-vibrationnelle $\Omega_{v,J}$ (résonance à 2 photons), qui est active en Raman pour la molécule sondée, une cohérence macroscopique est induite dans le milieu qui oscille à la fréquence $\omega_p - \omega_{st} = \Omega_{v,J}$. Un troisième faisceau, la sonde, permet d'interroger cette cohérence et de créer le faisceau anti-Stokes à la fréquence $\omega_{AS} = \omega_s + (\omega_p - \omega_{st}) = \Omega_{v,J}$ vérifiant la loi de conservation de l'énergie.

Par rapport à la spectroscopie Raman spontanée, la CARS possède plusieurs avantages. Un premier avantage est que le signal anti-Stokes est décalé dans le bleu, ce qui assure l'absence d'interférence de fluorescence ; on dit que le signal est créé sur fond noir. De plus, la grande efficacité de diffusion du processus non linéaire permet de créer un signal intense qui autorise une acquisition rapide. En effet, le processus CARS permet d'amplifier le signal Raman anti-Stokes sur une bande spectrale réduite, fixée par l'excitation pompe/Stokes. Par ailleurs, le processus étant non-linéaire, le signal est généré dans un petit angle solide où

la diffusion cohérente est intense. Il est amplifié dans une direction privilégiée imposée par la relation d'accord de phase. On obtient alors une bonne résolution spatiale sur la gamme spectrale de vibration sélectionnée. Mais, cette amplification présente aussi des inconvénients comme la présence d'interférences avec un fond cohérent non-résonant et une modélisation des spectres plus complexe. Un dernier atout notable est que le signal CARS varie rapidement avec la concentration, puisque son intensité est proportionnelle au carré de la concentration des molécules ($\propto n^2$), alors que le signal Raman spontané ne varie que linéairement avec la concentration ($\propto n$). Le signal CARS pourra donc être mesuré en un seul tir laser sur la plupart des espèces majoritaires (c'est-à-dire avec des concentrations molaires supérieures à 10 % typiquement).

Le principe de la spectroscopie CARS repose donc sur la génération et la collection du faisceau anti-Stokes, qui est analysé à l'aide d'un spectromètre et détecté sur la matrice d'un imageur (CCD, ou CMOS par exemple). Le signal dépend de la transition Raman sondée, et on obtient en conséquence, pour chaque molécule, un spectre caractéristique de la nature de la molécule qui est active et situé dans une fenêtre spectrale ro-vibrationnelle particulière. Il dépend également de paramètres thermodynamiques qui influencent les formes de raies et leurs amplitudes, comme la concentration, la pression et la température.

Forte de ces atouts, la spectroscopie CARS trouve de nombreuses applications [4-6] pour le diagnostic en phase gazeuse permettant d'étudier des milieux réactifs complexes tels que la combustion, les plasmas et les écoulements supersoniques, mais aussi la microscopie des milieux condensés, et les sciences de la vie (analyse de tissus, cellules et bactéries, spectroscopie in vivo, endoscopie...).

Thermométrie CARS

L'analyse du contenu spectral du spectre CARS, proportionnel au module carré de la susceptibilité non linéaire complexe, permet de mesurer

la température. En effet, les intensités de raies sont fonction des populations des deux niveaux vibrationnels impliqués dans la transition Raman. Le profil spectral renseigne donc sur la distribution de population sur les multiples états ro-vibrationnels sondés, populations qui obéissent à une loi de Boltzmann dépendant de T , comme illustré sur la *Figure 3a*. En comparant le spectre expérimental à des spectres simulés et en les ajustant, on réalise donc une mesure de température ro-vibrationnelle.

Cette technique est bien adaptée aux mesures de température dans un petit volume focal (ponctuel), car le signal est fort, même dans les environnements hostiles, et la mesure est réalisable en un tir laser unique avec une bonne résolution. En CARS, la mesure dépend du profil spectral et non de l'intensité absolue, ce qui permet d'obtenir une mesure précise. Les températures de rotation T_{rot} et de vibration T_{vib} sont accessibles séparément et les écarts par rapport à la distribution à l'équilibre de Boltzmann peuvent être mesurés, ce qui est extrêmement intéressant dans le cas de milieux hors-équilibre comme les plasmas. La *Figure 3b* montre un exemple de spectres de N_2 enregistrés dans l'air ambiant et dans une flamme de pré-mélange méthane-air. Dans l'air (trait bleu), le spectre est étroit et essentiellement constitué de la première bande froide. Il indique que la distribution de population se concentre sur un petit nombre de niveaux rotationnels à cette

température (~ 300 K). À l'inverse, dans la flamme (trait rouge), trois bandes de vibration sont visibles (une froide et deux chaudes) et de nombreuses raies de rotation ($J \sim 0-40$) apparaissent résolues dans chaque bande. L'influence de la température sur les amplitudes des raies suit la distribution de Boltzmann. Par ailleurs, l'intensité du signal CARS diminue rapidement lorsque T augmente car le nombre de molécules n par unité de volume diminue.

Régimes spectraux et temporels

La spectroscopie CARS utilisée comme une mesure de température a été mise en œuvre dans de multiples régimes spectraux et temporels, qui permettent de générer des signaux aux contenus très différents et qui pilotent directement la performance finale de la mesure. La CARS étant un effet non-linéaire, l'efficacité du processus est proportionnelle à la puissance instantanée de chacun des lasers impliqués. L'utilisation de lasers impulsions (ns - fs), qui fournissent d'importantes puissances crêtes, est donc bien adaptée à cette technique. Trois principaux régimes temporels (*Figure 4*) ont été étudiés : l'utilisation d'impulsions nanosecondes, relativement longues par rapport à la durée de vie des cohérences Raman (quelques centaines de ps à $P = 1$ bar), les impulsions ultra-courtes femtosecondes, et un régime hybride impliquant un mélange d'impulsions courtes et longues.

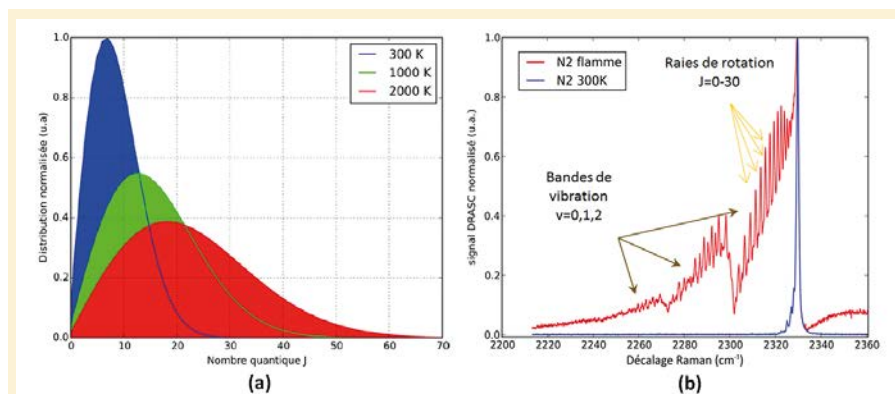


Figure 3. (a) Distribution de population sur les niveaux de rotation indexés par leur nombre quantique J en fonction de la température, tiré de la thèse de M. Nafa (2018). (b) Exemple de spectres CARS ro-vibrationnels mesurés sur N_2 dans l'air ambiant (300 K) et dans une flamme CH_4/air (~ 2000 K) (extrait de Scherman et al., Opt. Lett. (2016)). (a), (b) : Figures soumises au droit d'auteur et non couvertes par la licence Creative Commons.



small components
MASSIVE IMPACT

We Manufacture
 IR Detectors

- (x)InGaAs Photodiodes
- PbS & PbSe Detectors
- Pyroelectric Detectors

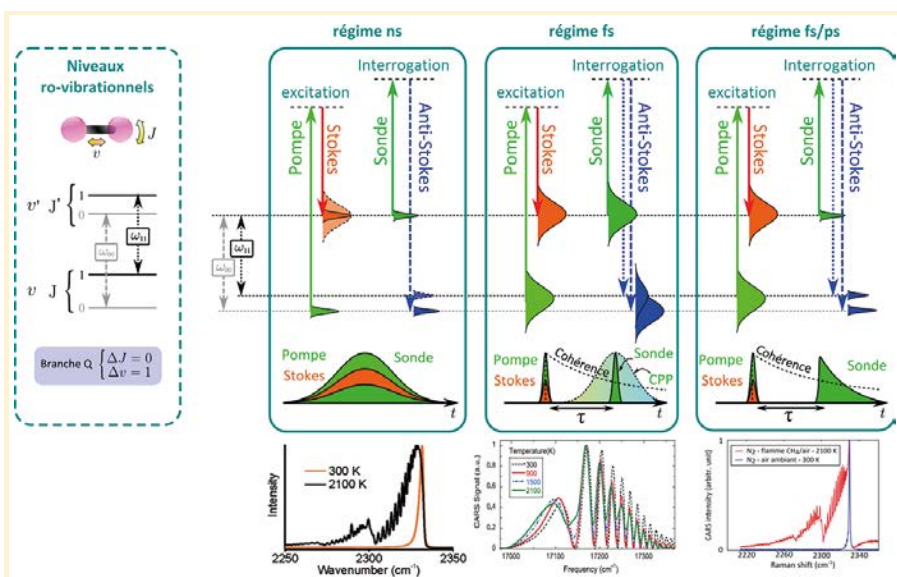


Figure 4. (a) Principaux régimes temporels mis en œuvre en thermométrie CARS et exemples de spectres obtenus sur la branche Q de N_2 : nanoseconde, femtoseconde (CPP), et hybride femto/picoseconde (spectres tirés de Ehn et al., *Applied Spectroscopy* (2017) et D. Richardson et al., *Appl. Phys. B* (2011)). Figure soumise au droit d'auteur et non couverte par la licence Creative Commons.

Régime nanoseconde

La spectroscopie CARS a été développée historiquement en régime nanoseconde. Elle utilise généralement des lasers accordables à colorants qui permettent de balayer la fréquence d'un des lasers (généralement le Stokes) sur de larges plages. Les principaux développements de cette technologie ont concerné la possibilité de mesurer plusieurs espèces en même temps dans des environnements difficiles. Pour cela, des lasers de pompe ou Stokes à spectres larges sont utilisés afin d'exciter de manière instantanée toutes les cohérences Raman correspondant à un large ensemble de niveaux ro-vibrationnels (CARS multiplex). En utilisant plusieurs faisceaux de pompe ou Stokes, il est possible de sonder simultanément plusieurs domaines spectraux (CARS *dual-pump* ou *triple-pump*). L'accès simultané aux températures de plusieurs espèces avec une impulsion unique a ainsi été démontré, notamment sur CO_2 , N_2 ou H_2 .

Le principal atout de la spectroscopie nanoseconde est sa bonne résolution spectrale ($\sim 0,01 \text{ cm}^{-1}$). Cependant, cette dernière est généralement superflue car l'écart entre les raies Raman sondées varie généralement entre 0,1 et quelques cm^{-1} . De plus, pour obtenir

des signaux CARS d'intensité suffisante, il faut employer des impulsions très énergétiques ($\sim 10\text{-}100 \text{ mJ}$) qui ne peuvent être produites qu'à de faibles cadences de répétition (quelques Hz). Ces technologies ne donnaient pas accès aux dynamiques d'évolution rapide des phénomènes turbulents. On a pu cependant, sonder des phénomènes cycliques en synchronisant les lasers ou en datant les instants de mesure par rapport au phénomène observé.

D'autre part, la limitation principale de ce régime est la génération d'un fond non résonant qui interfère avec le spectre ro-vibrationnel et biaise ainsi la mesure de température. Des méthodes jouant sur la configuration des polarisations ont permis de le réduire mais au prix d'une diminution de l'amplitude du signal recueilli. De plus, le spectre mesuré est sensible aux effets collisionnels entre molécules qui décalent et couplent les raies Raman essentiellement à hautes pressions. Enfin, d'un point de vue pratique, ces lasers ont des volumes importants, difficilement déplaçables et leurs fluctuations tir à tir sont importantes ($\sim 10\text{-}30 \%$). L'emploi de lasers picosecondes a permis de démontrer des performances et limitations similaires. Néanmoins, très récemment, l'apparition de systèmes

de type *burst-pulse*, qui fournissent des trains d'impulsions très énergétiques ($\sim 50 \text{ mJ}$) à très haute cadence (100 kHz) durant des temps courts ($\sim 1 \text{ ms}$), a créé un regain d'intérêt pour ce régime qui offre la possibilité de suivre des événements turbulents.

Régime femtoseconde

Une toute autre méthode de spectroscopie a vu le jour avec le développement des lasers femtosecondes fonctionnant à haute cadence (kHz-MHz). La technologie aboutie de ces sources offre aujourd'hui une robustesse et une excellente stabilité tir à tir. Les grandes largeurs spectrales (de quelques centaines à quelques milliers de cm^{-1}) mises en jeu permettent d'exciter une large bande ro-vibrationnelle en un tir laser unique. Avec une sonde de grande largeur spectrale, on génère un signal anti-Stokes où les multiples contributions ro-vibrationnelles se mélangent et interfèrent. Dans ce cas, le contenu spectral est donc perdu. Cependant, l'information ro-vibrationnelle peut être retrouvée dans le signal de battement mesuré en balayant l'impulsion de sonde, qui révèle l'évolution des cohérences dans le temps. Des mesures de température sur une vapeur d'hélium chauffée entre 300 K et 1100 K ont ainsi pu être démontrées par l'équipe de M. Motzkus en 1999, mais elles nécessitent de sonder le milieu à de multiples délais, ce qui limite fortement la cadence d'acquisition en compliquant la mesure.

L'avantage principal de ce régime est la très faible largeur temporelle des impulsions qui permet de conjuguer de fortes puissances crêtes à de grandes largeurs spectrales pour exciter, en un tir unique, les cohérences sur une bande large. De plus, les faibles durées des impulsions rendent l'interaction peu sensible aux collisions, donc à la pression et à la composition du mélange. Enfin, il est possible de s'affranchir du fond non résonant, qui n'est produit que lorsqu'il y a recouvrement temporel des trois impulsions lasers, en décalant temporellement la sonde après l'excitation.

Pour permettre des mesures en un tir laser unique, T. Lang et M. Motzkus

ont proposé en 2002 de disperser temporellement l'impulsion de sonde sur quelques picosecondes, de sorte à imprimer le signal d'évolution temporel de la cohérence le long du spectre anti-Stokes, que l'on analyse avec un spectromètre. Cette méthode, appelée CPP-CARS (*chirped probe pulse*), a permis d'effectuer des mesures de température dans les flammes, en impulsion unique, à haute cadence (1-5 kHz) d'abord par l'équipe de J. Gord de l'Air Force Research Laboratory en 2009 puis dans plusieurs autres laboratoires comme celui de R. Lucht à l'université de Purdue (USA), ou de F. Grisch et B. Barviau au Coria à Rouen. Cependant, le signal CPP mesuré n'est pas aussi simple à exploiter qu'un spectre classique, et il nécessite une modélisation complexe et coûteuse en temps de calcul. Cette dernière exige notamment une très bonne connaissance du profil temporel de l'impulsion de sonde, ce qui complique son utilisation en présence de hublots épais, de fortes pressions, ou de gradients thermiques importants. Enfin, la technique ne permet pas de s'affranchir de la contribution non-résonante, car à l'inverse, elle l'exploite pour amplifier le signal utile. Elle a cependant été appliquée avec succès à plusieurs cas pratiques (flammes, sprays), et continue aujourd'hui à être exploitée et fournit des mesures robustes et précises.

Régime fs/ps

Un régime mixte, dit hybride femto-picoseconde (fs/ps-CARS), proposé par Stauffer en 2006, exploite astucieusement les propriétés des deux régimes décrits précédemment. Il consiste (i) à utiliser des impulsions femtosecondes pour l'excitation pompe-Stokes afin de bénéficier des hautes puissances crêtes et des spectres larges permettant d'exciter efficacement les cohérences sur une large bande ; (ii) puis à sonder les cohérences avec une impulsion plus longue (1-100 ps), fine spectralement de sorte à obtenir un spectre anti-Stokes bien résolu. On conserve ainsi un spectre de raies, similaire à celui qui était obtenu en nanoseconde, tout en ouvrant la mesure à la haute cadence et à la

suppression du fond non-résonant en décalant temporellement, très légèrement la sonde de l'excitation. Ce régime temporel s'est révélé très performant et a largement diffusé dans de nombreux laboratoires, dont les travaux pionniers en thermométrie menés par l'équipe de J. Gord et S. Roy (Spectral Energies). Par la suite, C.J. Kliewer et A. Bohlin ont pu effectuer en 2014 des mesures très innovantes comme la CARS ultra-large bande ($>4200 \text{ cm}^{-1}$) utilisant un Stokes supercontinuum, ou l'imagerie hyperspectrale en tir unique (CARS 2D). Ce régime représente aujourd'hui l'état de l'art international et définit un nouveau standard pour la thermométrie laser ponctuelle, sur lequel nous sommes également investis à l'ONERA depuis 2014 [6]. D'un point de vue expérimental, l'enjeu consiste à générer et combiner des impulsions lasers très différentes. Par exemple, des techniques de façonnage spectral (*4f-pulse shapers*, étalons Fabry Perot, filtres de Bragg en volume, etc.) sont utilisées pour générer, à partir d'une impulsion femtoseconde, une impulsion picoseconde ayant un profil temporel asymétrique qui optimise l'interaction CARS et minimise la génération de fond non résonnant. Dans les cas où des énergies plus importantes sont nécessaires (mesures 1D ou 2D), on peut utiliser un second laser picoseconde asservi sur l'oscillateur femtoseconde, ou un amplificateur laser placé sur un des faisceaux.

Géométries d'excitation et dimension de la mesure

Plusieurs géométries d'excitation (*Figure 5*) ont été étudiées pour obtenir une interaction CARS efficace de façon simple. Ces dernières sont également conditionnées au type de mesure souhaité.

CARS ponctuelle

La configuration historique pour l'interaction CARS utilise des faisceaux parallèles focalisés à l'aide d'une lentille, afin qu'ils ne se croisent et n'interagissent qu'au point focal de la mesure. Dans cette configuration, le

imagine  optic™

WAVEFRONT SENSORS
&
ADAPTIVE OPTICS



HIGH-POWER LASERS

ACHIEVE THE PERFECT FOCUSING



BIO IMAGING

CORRECT ABERRATIONS - IMPROVE IMAGING



EUV/X-RAYS SENSING

ACTIVE WAVEFRONT CONTROL

18 rue Charles de Gaulle
91400 Orsay, France
+33 (0) 1 64 86 15 60
contact@imagine-optic.com

signal CARS est généré dans un petit volume, de forme allongée dans la direction de propagation des lasers (volume typique $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 1 \text{mm}$). Pour sonder une zone plus large, il faut balayer le point de mesure sur l'objet à analyser (flamme ou écoulement stationnaire ou périodique). La géométrie BOXCARS, qui permet de vérifier avec une bonne approximation l'accord de phase, consiste à superposer la sonde et le Stokes sur un même axe, de sorte à générer l'anti-Stokes quasiment confondu avec le trajet de la pompe, ce qui simplifie les alignements (après filtrage spectral). La configuration BOXCARS repliée (*folded BOXCARS*) consiste à placer la sonde sur un des sommets du carré dont pompe et Stokes forment une diagonale, et à détecter l'anti-Stokes sur le dernier sommet du carré. Cette dernière est essentiellement utilisée pour acquérir des spectres de rotation pure pour lesquels le signal à détecter se trouve très proche spectralement des fréquences pompe et sonde et doit donc être isolé plus efficacement géométriquement.

CARS 1D

Pour augmenter la dimension de la mesure, une méthode simple peut être immédiatement dérivée de la géométrie BOXCARS. Elle consiste à utiliser des lentilles cylindriques pour focaliser les faisceaux le long d'une ligne, que l'on image ensuite le long de la fente d'entrée du spectromètre. On retrouve alors sur la matrice CCD qui recueille le spectre, une image formée dans la direction horizontale du spectre, et dans la direction verticale de la coordonnée spatiale de la ligne. Un exemple de ce type de mesure obtenue par C.J. Kliewer et A. Bohlin est présenté sur la *Figure 5b* dans le cas d'une spectroscopie de rotation pure de la branche S de N_2 . Cette méthode permet donc de mesurer instantanément la température le long d'une ligne. Cependant, l'étalement de la puissance laser le long d'un spot allongé oblige à utiliser des impulsions de forte puissance pour obtenir des spectres exploitables en

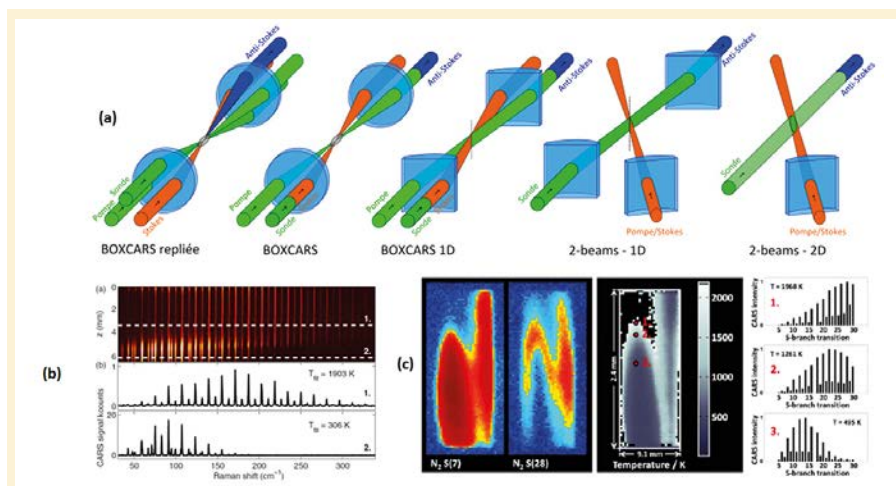


Figure 5. (a) Géométries d'interaction des faisceaux avec le milieu ; (b) CARS 1D rotationnelle en tir unique pour la mesure de température (d'après A. Bohlin et al., Proc. Combust. Inst. (2015)) ; (c) imagerie hyper spectrale en tir unique obtenue par CARS 2D sur N_2 (d'après A. Bohlin et C.J. Kliewer, J. Phys. Chem. (2014)). (b), (c) : Figures soumises au droit d'auteur et non couvertes par la licence Creative Commons.

tir unique. Par ailleurs, pour simplifier sa mise en oeuvre, les auteurs ont proposé une géométrie, appelée 2-beams CARS, qui place les faisceaux légèrement hors accord de phase en recombinaison pompe et Stokes le long d'un même trajet optique. Ils peuvent ainsi obtenir des signaux suffisamment intenses si les déplacements Raman sondés ne sont pas trop grands.

CARS 2D

Avoir accès au champ de température instantané en deux dimensions est un défi qui a été très récemment relevé. L'obtention d'images CARS hyper-spectrales en tir unique a ainsi été réalisée en exploitant astucieusement deux concepts :

- la géométrie 2-beams CARS est utilisée pour croiser un faisceau de sonde collimaté et une nappe laser pompe/Stokes afin de générer un signal anti-Stokes sur une région 2D située à l'intersection des deux ;
- la régularité de l'espacement entre les raies de rotation pure (branche S), et la finesse des raies Raman par rapport à l'écart inter-raies, laisse de nombreux pixels inutilisés dans l'intervalle entre deux raies pour imaginer une portion d'espace.

La mesure en tir unique de plusieurs composantes de la branche S

en chaque point de la région décrite précédemment, donne accès au champ de température instantané sur une région 2D de l'espace, et a été démontré en 2013 sur une région de $9 \times 24 \text{mm}^2$ par A. Bohlin et C.J. Kliewer en régime hybride fs/ps. Cependant cette implémentation nécessite des impulsions lasers de très haute énergie et la mesure n'a pu être démontrée qu'à basse cadence (20 Hz). Une mesure du même type a par la suite été démontrée par l'équipe de S. Roy en utilisant la technologie laser *burst-pulse* pour sonder un plan à haute cadence (100 kHz) pendant un temps très court (1 ms).

Applications et perspectives

Forte de toutes les déclinaisons proposées précédemment, la CARS a été utilisée pour sonder des milieux en combustion de natures très variées, des flammes de laboratoire aux chambres de combustions simulant des moteurs aéronautiques réels : chambres haute pression (10-60 bar), à injection multi-phasique (moteur fusée cryogénique), écoulements supersoniques, etc. Le diagnostic CARS fournit également des mesures précieuses pour les études amont comme l'interaction flamme/plasma développée à des fins d'allumage ou de stabilisation. Les espèces analysées sont celles que l'on retrouve dans les réactifs ou

produits majoritaires comme N_2 , H_2 , CO_2 , H_2O , CH_4 , HCl , O_2 ...

Parmi eux, l'azote représente un bon traceur moléculaire car il est présent en abondance dans l'air utilisé comme comburant, et est le plus souvent inerte. Pour sonder des espèces minoritaires, le signal est amplifié en rapprochant les fréquences excitatrices d'une résonance à un photon. Cet effet (ERE-CARS) a été démontré par B. Trétout dans les années 80, puis récemment en régime fs/ps (FREE-CARS) par H. Stauffer, pour la mesure de température et concentration sur CH , OH , NO et C_2 .

La thermométrie laser CARS est aujourd'hui une technique avantageuse pour sonder les écoulements réactifs d'une manière non-intrusive. Ses excellentes performances ont été démontrées dans des milieux complexes où règnent des conditions sévères comme des hautes pressions et températures, des régimes hors équilibre

thermodynamique, des vitesses supersoniques et des turbulences importantes. Pour ces raisons, la technique CARS représente aujourd'hui le moyen le plus précis pour mesurer de manière non invasive la température mais l'instrumentation reste très sophistiquée. Les capacités technologiques disruptives apportées récemment par les sources lasers ultra-courtes et ultra-haute cadence ont permis d'élargir très sensiblement son potentiel à des performances nouvelles :

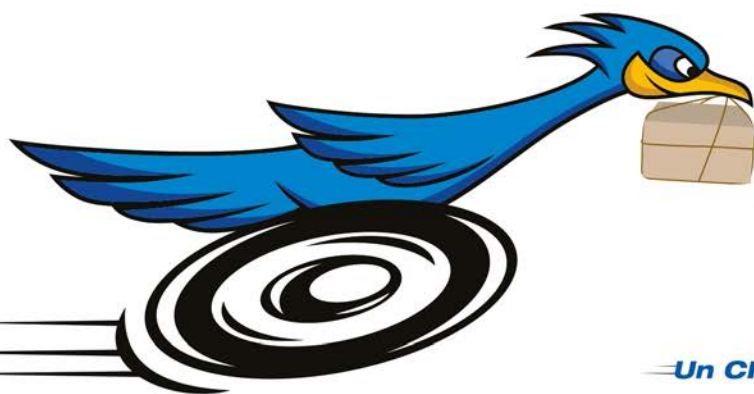
l'augmentation de la dimensionnalité (1D, 2D) de la mesure et l'augmentation de la cadence de plus de 3 ordres de grandeur sont aujourd'hui atteintes. On peut donc imaginer suivre des écoulements inédits ou jusqu'alors inaccessibles (propergols aluminisés) qui promettent d'ouvrir des pans de compréhension très nouveaux sur des phénomènes physiques complexes, pour lesquels les données expérimentales manquent cruellement pour permettre de valider les modèles.

POUR EN SAVOIR PLUS

- [1] D.A. Long, *Raman spectroscopy* (McGraw-Hill International Book Company, 1977)
- [2] A.C. Eckbreth, *Laser diagnostics for combustion temperature and species* (Gordon and Breach, 1996)
- [3] S.A. Druet, J.-P. Taran, CARS spectroscopy, *Progress in Quantum Electronics* (1981)
- [4] A.K. Patnaik et al., Recent advances in ultrafast-laser-based spectroscopy and imaging for reacting plasmas and flames, *Plasma Sources Science and Technology* (2017)
- [5] A. Ehn et al., Advanced laser-based techniques for gas-phase diagnostics in combustion and aerospace engineering, *Applied Spectroscopy* (2017)
- [6] M. Scherman et al., Rovibrational hybrid fs/ps CARS using a volume Bragg grating for N_2 thermometry, *Optics Letters* (2016)

La recherche prend du temps.

Pas les commandes de matériel.



Des milliers de produits en stock et une livraison en 2 jours GRATUITE*

Equiper votre labo ou vos installations de recherche doit être rapide et efficace. Chez MKS, nous avons compris cela. C'est pourquoi nous augmentons considérablement nos stocks, nous vous proposons une nouvelle expérience d'achat en ligne simplifiée et la livraison en 2 jours GRATUITE*.

L'achat de produits Newport pour votre labo vient de gagner beaucoup en facilité et en rapidité.

— **Un CHOIX plus rapide** — Trouvez plus vite avec la recherche améliorée et des filtres

— **Une LIVRAISON plus rapide** — Livraison en 2 jours GRATUITE* sur tous vos produits Newport préférés

— **Des RÉSULTATS plus rapide** — L'excellente qualité des produits et de notre support technique vous ouvre la voie du succès

Soyez réactifs avec Newport. Il n'y a pas de temps à perdre. Visitez www.newport.com dès aujourd'hui.

* Pour plus de détails et les conditions, consultez www.newport.com/free2day. S'applique uniquement aux commandes passées et livrées en Amérique du Nord et en Europe.



Pour plus d'informations sur notre marque Newport, visitez www.newport.com.



Un choix, une livraison et des résultats plus rapides.

LA SPECTROSCOPIE RAMAN pour l'environnement marin

Morgan TARDIVEL¹

Florent COLAS¹

Emmanuel RINNERT²

¹ IFREMER/REM/RDT/LDCM,
ZI de la Pointe du Diable,
CS10070, 29280 Plouzané

² IFREMER/REM/LG/LCG, ZI de
la Pointe du Diable,
CS10070, 29280 Plouzané
emmanuel.rinnert@ifremer.fr

Dans ce contexte, des méthodes d'analyses chimiques ont été développées et sont régulièrement effectuées en routine. Cependant, la plupart de ces analyses est menée en laboratoire après collecte, transport et stockage des échantillons. Cette méthodologie fournit des jeux de données très bien caractérisés d'un point de vue métrologique mais souffrant d'une faible résolution spatiale et temporelle. Ainsi, il est nécessaire de disposer de capteurs de terrain pour compléter ces données. De nombreux laboratoires développent de nouveaux instruments de mesure pour l'identification et la quantification de composés d'intérêt. Ils doivent répondre à des critères stricts tant du point de vue de la mesure que des contraintes opérationnelles : faibles masse et volume pour une bonne manœuvrabilité en condition difficile, résistance à la pression hydrostatique, à la corrosion et à la bio corrosion, faible consommation électrique...

Dans ce contexte, la spectroscopie Raman marine et sous marine connaît un intérêt croissant dans la communauté océanographique. En effet, elle permet l'identification des molécules contenues dans un échantillon solide, liquide ou gazeux. C'est une technique non destructrice, non invasive, ne nécessitant pas de prétraitement des échantillons. En outre, contrairement à la spectroscopie d'absorption

L'analyse des composés chimiques est au cœur de nombreuses applications en sciences marines et environnementales : surveillance dans le cadre de la Directive cadre sur l'eau (Directive 2000/60/CE) et la Directive cadre stratégie milieu marin (2008/56/CE), études d'impact des activités industrielles marines, surveillance de l'état sanitaire des eaux et produits de la mer, études écosystémiques ou biogéochimiques...

infrarouge, elle est applicable aux échantillons aqueux, en raison de la faible section efficace de diffusion Raman des molécules d'eau. Son inconvénient majeur, sa faible sensibilité, est maintenant sur le point d'être repoussé grâce à l'essor du SERS (*surface enhanced Raman scattering*). Finalement, comme nous allons le montrer, elle repose sur une instrumentation compatible avec un environnement difficile.

Minéraux et gaz, une exploration guidée

L'exploration des fonds marins est souvent synonyme d'expérimentations en conditions extrêmes. Les vecteurs qui permettent d'atteindre ces milieux où la lumière ne pénètre pas, où les températures varient de presque

0 °C à plus de 300 °C, où la pression hydrostatique atteint souvent plusieurs centaines de bars, contraignent les investigations. Notamment, la quantité d'échantillons remontés du fond vers le navire est souvent jugée trop faible compte tenu des besoins grandissants des communautés scientifiques dont les objectifs sont pluridisciplinaires. Ainsi, orienter ou encore rationaliser les prélèvements prend une grande importance dans les missions d'exploration. Des instruments complexes aux capteurs mono-paramètres, la panoplie est vaste concernant les grandeurs physiques. En revanche, l'analyse chimique renseignant sur la composition moléculaire des échantillons est plus orpheline. La spectroscopie Raman est une technique de choix car

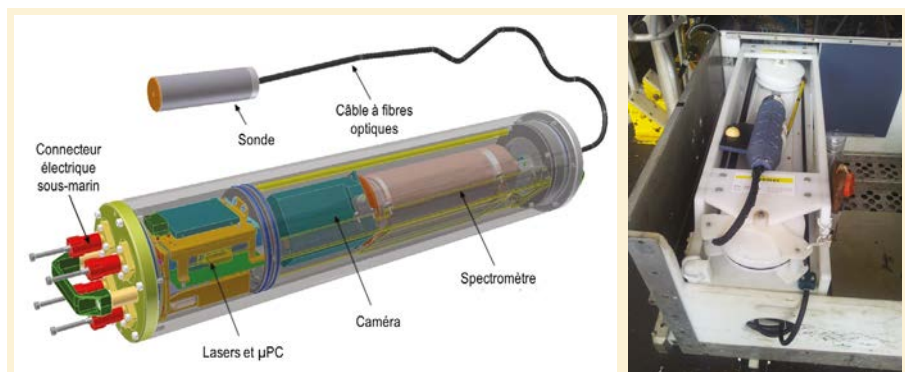
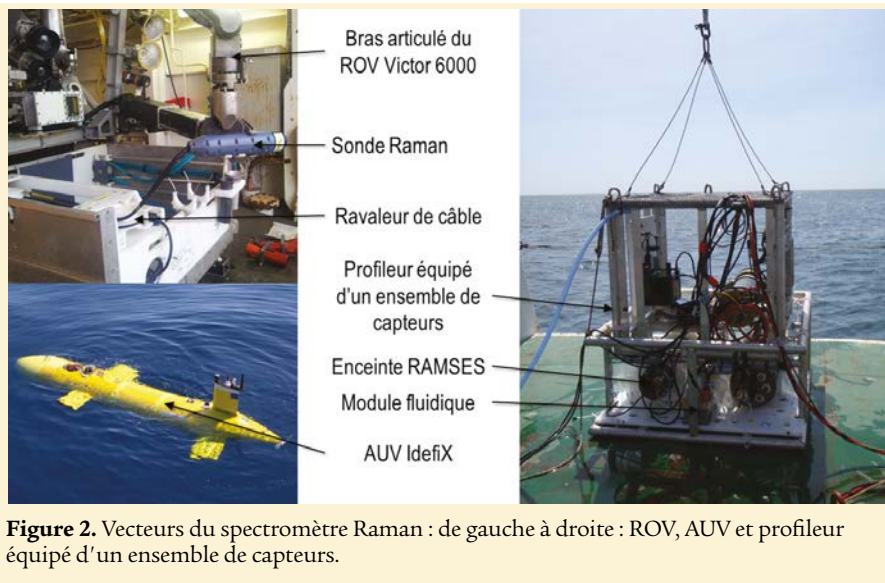


Figure 1. À gauche, vue CAO du spectromètre Raman *in situ* indiquant les composants essentiels et à droite, le spectromètre intégré au ROV (*remotely operated vehicle*) Victor 6000 avant une plongée.



pompes péristaltiques et de vannes est ajouté [1]. Le spectromètre peut être déployé à partir de différents vecteurs tels qu'un ROV (*remotely operated vehicle*), un AUV (*autonomous unmanned vehicle*) ou un profileur (*figure 2*).

Ainsi, cet outil versatile peut s'adapter à de nombreuses problématiques de l'océanographie : étude des minéraux, analyse de gaz libres émis par le fond ou détection et dosage de composés d'intérêt.

Un exemple d'application en exploration : l'analyse de gaz libres

Les résultats présentés ici ont été obtenus lors de la campagne Marsite Cruise réalisée en novembre 2014 à bord du *N/O Pourquoi Pas ?* Cette campagne a eu lieu dans le cadre du projet européen Marsite dont l'objectif était d'étudier la sismicité en mer de Marmara. Cette région du globe est en effet potentiellement impactée par les aléas sismiques car elle est située le long de la faille Nord-Anatolienne. Des séismes ont lieu dans la partie ouest de la mer de Marmara, une zone constituée de couches sédimentaires riches en gaz. L'origine de ce gaz prend une part importante dans cette étude notamment pour différencier non seulement le type du gaz (méthane CH_4 ou dioxyde de carbone CO_2 par exemple) mais également son origine (biogénique ou thermogénique).

Durant cette campagne d'exploration des sorties de gaz le long de la faille Nord-Anatolienne, la sonde dédiée à l'analyse des gaz a été déployée (*figure 3*). Elle est initialement remplie d'eau de mer comme le montre le spectre vert de la *figure 3*. Ce spectre présente en effet les elongations symétriques et antisymétriques des hydroxydes de l'eau ainsi que les elongations des liaisons SO présentes dans les sulfates de l'eau de mer. Cette sonde est positionnée à la verticale de la sortie de gaz à analyser. En fonction du débit, le temps de remplissage de la cellule est de quelques secondes à une minute. S'en suit une acquisition d'une minute constituée de deux accumulations. Les données

elle renseigne sur les vibrations des atomes constituant les molécules. L'analyse étant relativement rapide (quelques dizaines de secondes), le signal peut être transmis à bord du navire rapidement afin d'être interprété pour ou par les océanographes. Il est alors possible d'aiguiller la prise d'échantillons, qu'ils soient solides ou gazeux, en fonction des besoins. Le temps nécessaire à l'acquisition de la donnée au fond et à son traitement à bord est très largement rentabilisé en ciblant les échantillons à prélever et en orientant l'exploration sur les sites de plus grand intérêt en réduisant les risques de se focaliser sur une zone restreinte aux compositions semblables. L'identification minéralogique des solides ou encore la composition des gaz émis par les fonds sont des domaines d'application de la spectroscopie Raman *in situ*.

Raman, spectroscopie en environnement sous-marin : Ramses

Le spectromètre Raman sous-marin est le fruit d'une collaboration entre Horiba Scientific et l'Ifremer. Il a été conçu pour permettre l'acquisition des spectres Raman à l'aide d'une sonde manipulable par le bras articulé des engins sous-marins océanographiques. Le système est constitué d'une enceinte et d'une sonde toutes

deux en titane reliées par un câble à fibres optiques (*figure 1*). La première contient deux lasers, l'un émettant à 532 nm et l'autre à 691 nm, un spectromètre axial à prisme de Carpenter couplé à une caméra ainsi qu'un ensemble de cartes électroniques et un PC embarqué. La sonde est constituée d'optiques passives pour l'illumination des échantillons et la collection de la lumière diffusée. Le câble optique sous-marin assurant la liaison mesure 8 m de long pour permettre au bras articulé de positionner précisément la sonde au point d'analyse. Un ravaleur de câble rembobine le câble sous-marin au fur et à mesure des opérations pour limiter les risques d'accrochage. Ce système est qualifié pour un fonctionnement à 4800 m de profondeur sur une gamme de températures allant de 0 à 30 °C dans l'eau. Sa masse apparente est de 57 kg dans l'air et 11 kg dans l'eau (il pèse 570 newton dans l'air et 110 newton dans l'eau).

En fonction de l'état des échantillons à analyser, la sonde est équipée de divers modules. Pour les échantillons solides, un embout y est fixé de manière à protéger le hublot des chocs lors de l'analyse tout en assurant le maintien du focus le temps de l'analyse. Pour les gaz, un collecteur en forme d'entonnoir assure le prélèvement des bulles et leur guidage jusqu'à une chambre d'analyse. Pour les liquides, un module constitué de

brutes remontent en temps réel et permettent de déterminer rapidement la composition des gaz majoritaires. Le spectre bleu de la figure 3 met en évidence les élongations symétriques des liaisons CH de la molécule de méthane. D'autres contributions marginales sont imputables à des composés aromatiques gazeux mais aussi sulfurés.

Durant cette campagne d'exploration, des sorties riches en CO₂ ont également été caractérisées. Les analyses réalisées à terre sur les prélèvements sont en corrélation avec ces analyses Raman *in situ*. Bien que la sensibilité et la justesse soient dégradées par rapport aux techniques de laboratoire, l'analyse *in situ* permet non seulement de guider les prélèvements mais aussi d'ajuster rapidement le planning des expérimentations en fond de mer.

Identification des contaminations

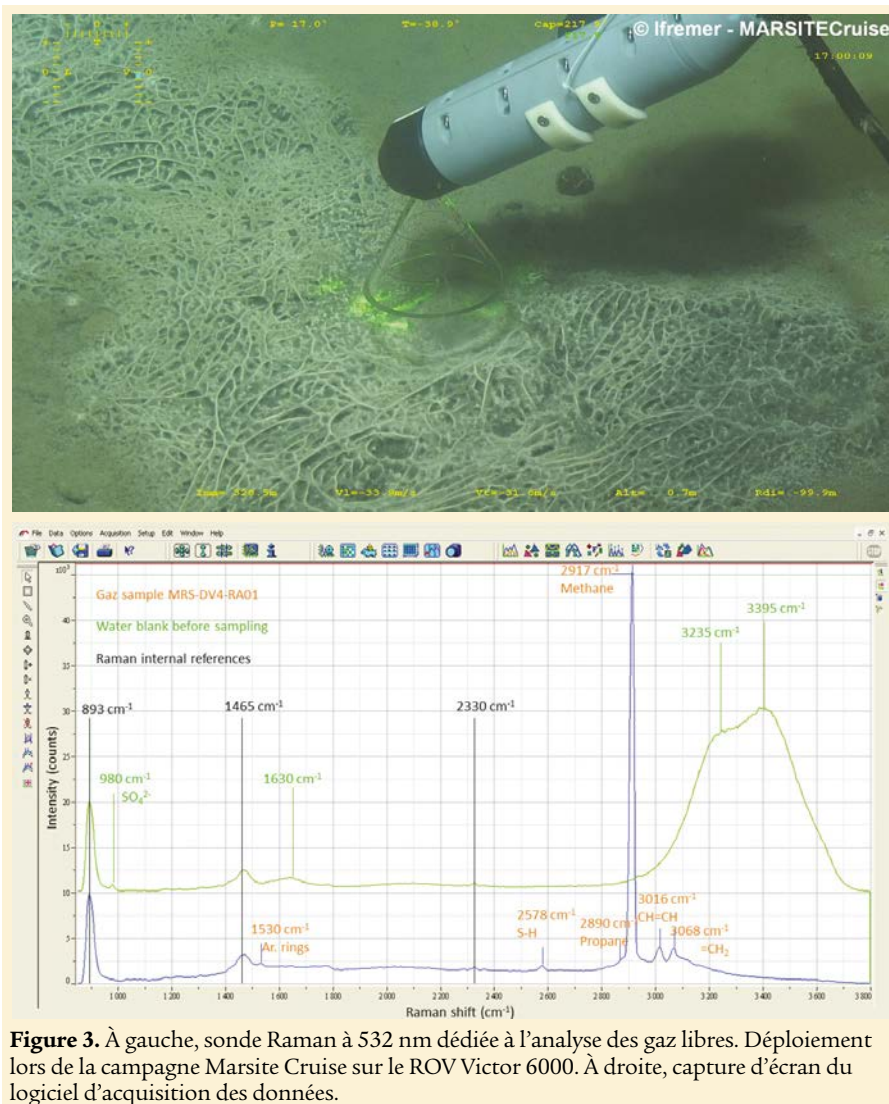
La spectroscopie Raman *in situ* trouve également un intérêt dans une toute autre problématique. Il s'agit encore une fois de tirer profit de la lecture en temps réel des données analytiques au plus proche du milieu naturel. Les contaminations du milieu marin qu'elles soient ponctuelles ou chroniques sont très recherchées à la fois pour protéger le milieu et les populations environnantes mais également pour identifier les sources d'origine. S'agissant d'un domaine d'application très strict et normalisé, cette méthode n'a pas encore percé le marché analytique. Cependant, le potentiel n'est pas moins intéressant. Les applications en exploration mentionnées

précédemment s'intéressent à des analytes solides, donc denses, ou à des gaz qui, compte tenu de la pression hydrostatique, sont fortement comprimés donc également denses. À l'opposé, le domaine de l'analyse des contaminations est majoritairement du ressort des faibles niveaux de concentration. Il faut nécessairement avoir recours à des techniques d'amplification du signal.

Amplification du signal par effet SERS (surface enhanced Raman scattering)

Le SERS a été observé pour la première fois en 1974 par le groupe de Fleischmann. Il se traduit par l'exaltation de la diffusion Raman des molécules au voisinage de structures de métaux nobles dont les dimensions sont de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, capables de générer des plasmons de surface. Il est d'autant plus remarquable que les facteurs d'exaltation peuvent atteindre 10¹¹ ouvrant la possibilité de détecter des molécules uniques. Ainsi, le couplage de la spectrométrie Raman à des substrats nanostructurés permet de repousser la limitation principale de la spectroscopie Raman : sa faible sensibilité.

Le SERS a bénéficié de l'essor des nanosciences et nanotechnologies. Il est maintenant possible de contrôler la matière à l'échelle nanométrique et de fabriquer les structures aux formes et dimensions variées en fonction des propriétés optiques souhaitées. Toutefois, le développement de ces substrats repose sur le choix du meilleur compromis entre sensibilité et répétabilité. En effet, l'exaltation locale du champ électrique est d'autant plus importante que les nanoparticules sont proches les unes des autres aboutissant à l'apparition de points chauds ou *hot-spots*. Toutefois, l'exaltation dépend alors drastiquement de la distance inter-particules et il est nécessaire de contrôler leur position relative au nanomètre près. Ainsi, des échantillons dont la géométrie est moins contraignante sont généralement employés. Un gain en sensibilité est alors nécessaire pour atteindre les seuils de détections adaptés.



Concentration par fonctionnalisation chimique

Pour cela, une stratégie couramment mise en œuvre consiste à fonctionnaliser les nanoparticules par une couche moléculaire pour pré-concentrer les molécules d'intérêt à proximité des zones sensibles. À titre d'exemple, dans le cas de composés de type HAP, une fonctionnalisation à fort caractère hydrophobe est déposée à la surface du substrat, aboutissant à une augmentation locale de la concentration en hydrocarbures [2]. La *figure 4* montre les spectres SERS obtenus en conditions opérationnelles en zone côtière de la mer d'Iroise avec le spectromètre sous-marin. Ils montrent le spectre du naphthalène, un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) appartenant à la liste des substances prioritaires¹. Ces spectres ont été obtenus lors de la calibration de notre système avec un substrat fabriqué par synthèse chimique. La limite de détection sur ce composé est inférieure à 100 µg/L.

Conclusion

La spectroscopie Raman est donc une technique d'intérêt pour diverses applications *in situ* en océanographie en milieu côtier ou par grand fond, pour des analyses d'échantillons solides, liquides ou gazeux. En outre, l'essor du SERS grâce au développement des techniques de nanofabrication a ouvert la voie à l'analyse de composés à l'état de trace, démultipliant les champs

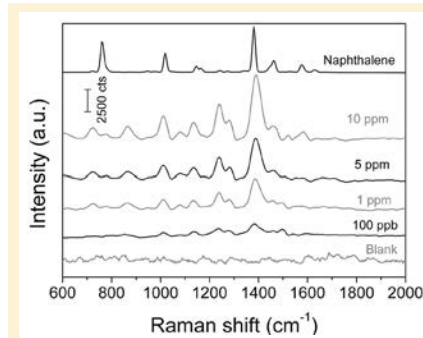


Figure 4. Spectres de calibration du naphthalène en conditions opérationnelles.

d'investigation possibles. Depuis quelques années, l'analyse Raman de laboratoire joue également un rôle central dans la thématique émergente des microplastiques. Ces contaminants solides du milieu naturel sont en effet de plus en plus étudiés compte tenu de leur fréquence d'occurrence et de leurs impacts sur l'environnement. Ces contaminants se trouvent à des échelles de plus en plus petites. La spectroscopie Raman étant aisément couplée à des techniques de microscopie optique, c'est une technique qui est de plus en plus employée pour l'identification et l'analyse des microplastiques en tant que contaminants du milieu naturel [3].

Toutes ces analyses génèrent actuellement des jeux de données très complexes et volumineux, dont l'interprétation requiert des experts. Ainsi un des axes de recherche cruciaux pour la spectroscopie Raman en tant qu'outil pour les sciences environnementales et l'océanographie concerne le traitement et l'analyse des spectres automatisés reposant sur une approche chimiométrique.

POUR EN SAVOIR PLUS

- [1] Peron O., et al. First steps of *in situ* surface-enhanced raman scattering during shipboard experiments. *Applied Spectroscopy*, **64**, 1086-1093 (2010)
- [2] Tijunelyte I., et al. Diazonium salt-based surface-enhanced Raman spectroscopy nanosensor: detection and quantitation of aromatic hydrocarbons in water samples. *Sensors*, **17**, 1198 (2017)
- [3] Frere L., et al. A semi-automated Raman micro-spectroscopy method for morphological and chemical characterizations of microplastic litter. *Marine Pollution Bulletin*, **113**, 461-468 (2016)

¹ Une liste de substances, dites prioritaires, a été établie dans la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60/CE) et est régulièrement révisée. Ces substances, dont certaines sont considérées dangereuses, sont des composés appartenant à différentes familles (métaux, les dérivés du pétrole, les pesticides, les solvants...). Dans les pays de la communauté européenne leurs rejets, émissions et pertes doivent faire l'objet d'une réduction progressive et, s'agissant des substances dangereuses prioritaires, d'un arrêt ou d'une suppression progressive, au plus tard vingt ans après la date d'inscription de ces substances dans la liste des substances prioritaires.

TRIOPTICS
FRANCE

UN UNIVERS DE PRÉCISION

- Solutions multi-axes pour applications exigeantes
- Utilisation en Micro et Nano-usinage laser, MEMS, semi-conducteurs, optique-photonique, Synchrotrons, métrologie, biosciences...
- Moteurs linéaires, servomoteurs, paliers à air. Contrôle et asservissements avancés
- Large gamme d'hexapodes et de tripodes haute précision



Micro et nano-usinage
Laser XYR

Platine standard
XY - Répét. +30 nm





Tripodes et Hexapodes
hybrides® à moteurs linéaires

Montage de métrologie -
Platines LM-XYZ





Hexapode sous vide
et ultra-vide

Portique à moteurs
linéaires



* Hybrid Hexapod® est un dispositif breveté et une marque déposée.

Trioptics France

76 rue d'Alsace
69100 Villeurbanne
Téll. 07 72 44 02 03
Fax : 04 72 44 05 06
www.trioptics.fr

Distributeur
Officiel

ALIO

www.photoniques.com | Photoniques 96
https://doi.org/10.1051/photon/20199630

33

L'ANALYSE RAMAN

des objets et œuvres d'art

Philippe COLOMBAN
Sorbonne Université, MONARIS
UMR 8233 CNRS, Paris
philippe.colomban@sorbonne-universite.fr

Notre expérience de l'art passe en grande partie par la vision. Comme les spectroscopies optiques prolongent notre perception du monde extérieur, elles sont particulièrement efficaces pour compléter l'analyse visuelle des œuvres faites d'assemblages de matières colorées. Aussi ces spectroscopies en particulier la diffusion inélastique (effet Raman, méthode non-invasive et mobile), sont de plus en plus utilisées pour étudier notre héritage culturel. Nous présentons un résumé de l'état de l'art et quelques perspectives.

Identifier la matière colorée

La couleur d'un solide résulte de la présence de (nano/micro)hétérogénéités, de défauts ponctuels ou d'agents colorants (des ions de métaux de transition – à couche 3d incomplète – et de lanthanides – couche 4f incomplète – ou des complexes ayant des transitions électroniques dans le visible, du violet au rouge profond). Une organisation ordonnée de la matière produisant des interférences est aussi efficace. La sensibilité de notre vision étant remarquable, quelques dixièmes de % en masse suffisent à colorer fortement la matière, amorphe ou cristallisée. Les solutions

techniques de coloration sont donc très nombreuses, caractéristiques d'un savoir-faire particulier (lieu, période, voire atelier) mais l'identification de ces agents colorants est souvent difficile, surtout si l'analyse doit être sans danger pour les objets. Les informations recherchées sont la nature de l'agent, les matières premières, le mode opératoire et les voies d'échanges des savoirs et des objets.

La valeur élevée et/ou la rareté de nombreux objets culturels imposent d'utiliser des méthodes non-destructives (préservation de l'échantillon) ou mieux non-invasives (pas de prélèvement et si possible pas de contact). Les techniques utilisant un rayonnement sont par nature non-destructives et

les développements des sources (lasers, tubes RX), des détecteurs (CCD) et des électroniques de contrôle ont conduit à une diminution de taille des instruments permettant leur portabilité (instruments mobiles, voire de type pistolet : « *handheld* » ou « *palm* »), et les ont rendus accessibles à des communautés plus nombreuses, la miniaturisation abaissant les coûts (*tableau 1*). Les méthodes mobiles de choix sont la réflectométrie UV-visible (identification de certains agents colorants et matrices à partir de leurs spectres de réflexion UV-nIR-IR), la fluorescence X (mesure (semi-) quantitative de la composition élémentaire) et la diffusion Raman (diffusion inélastique de la lumière (visible), identification de la

TYPE D'INSTRUMENT	LASER	PUISSANCE À L'ÉCHANTILLON mW	OPTIQUE (GROSSISSEMENT)	PRIX K€ (HT)	RÉSOLUTION SPECTRALE MAXIMALE cm ⁻¹	DOMAINE SPECTRAL cm ⁻¹	TYPES DE MATÉRIAUX IDENTIFIABLES
Fixe	Plusieurs UV à nIR	10 ⁻⁴ à 10	×5 à ×200	>150	~0,1	Étendu 10 à 10 000	Tous, si utilisation plusieurs lasers
Transportable	Plusieurs (généralement 2)	idem	×5 à ×100	~100-120	~1	Étendu ~100 à 6000	La plupart, si utilisation plusieurs lasers
Mobile à tête déportée	1 seul (bleu, vert ou nIR/IR)	0,1 à 30	×5 à ×200	~100	~3-5	Large ~100 à ~3000	Beaucoup si laser et optique adaptés
Mini instrument (pistolet)	1 ou 2 (diode ajustable)	<2	Fixe et Faible (<~5)	<50	>5	~150 à ~3000	Composés bien cristallisés ou très covalents (bandes fines intenses)

Tableau 1. Caractéristiques et critères de sélection des instruments Raman [4,5].

structure moléculaire). Étant une diffusion, cette dernière spectroscopie se fait sans contact avec l'objet d'étude, généralement sans préparation de l'objet autre qu'un dépoussiérage et à des échelles modulables, de quelques centaines de nanomètres à plusieurs cm² (imagerie) : la plupart des longueurs d'onde de travail sont bien adaptées aux optiques développées pour le visible ou compatibles (proche UV et IR).

Comme l'absorption ou la réflexion infrarouge, la diffusion inélastique de la lumière est une spectroscopie vibrationnelle. Les « pics Raman » correspondent aux modes de vibration (élongation, déformation, libration et translation/modes de réseaux) des « unités vibrationnelles ». Ces « unités » sont assimilables à des entités moléculaires et les spectroscopies infrarouge et Raman sont qualifiées de spectroscopie ou de microscopie « moléculaire ». Deux différences fondamentales les séparent : en spectroscopie infrarouge le couplage lumière-matière se fait via la variation du dipôle électrique instantané lors du déplacement des atomes ; en diffusion Raman c'est via la variation de la polarisabilité électronique, en d'autres termes la variation de la distribution électronique de la liaison chimique. Il en résulte deux différences : un spectre infrarouge est représentatif de toute la matière analysée mais le couplage dipolaire conduit à des bandes larges, donc à une connaissance « moyennée » de la matière ; au contraire la sonde Raman très locale conduit à des raies fines, fonction de la structure multi-échelle, ce qui permet d'étudier les degrés de désordre, y compris ceux de composés amorphes. Cependant l'intensité des pics Raman est extrêmement variable, quasi nulle pour les composés à liaison ionique (pas d'électron entre atomes) ou métallique (pénétration quasi nulle donc peu d'interaction) mais très forte pour la matière à liaisons covalentes, d'autant plus forte que le nombre d'électrons impliqués sera grand. La diffusion inélastique (Raman) est $\sim 10^6$ fois plus faible que la diffusion élastique (Rayleigh) ce qui impose d'éliminer cette dernière et d'avoir des

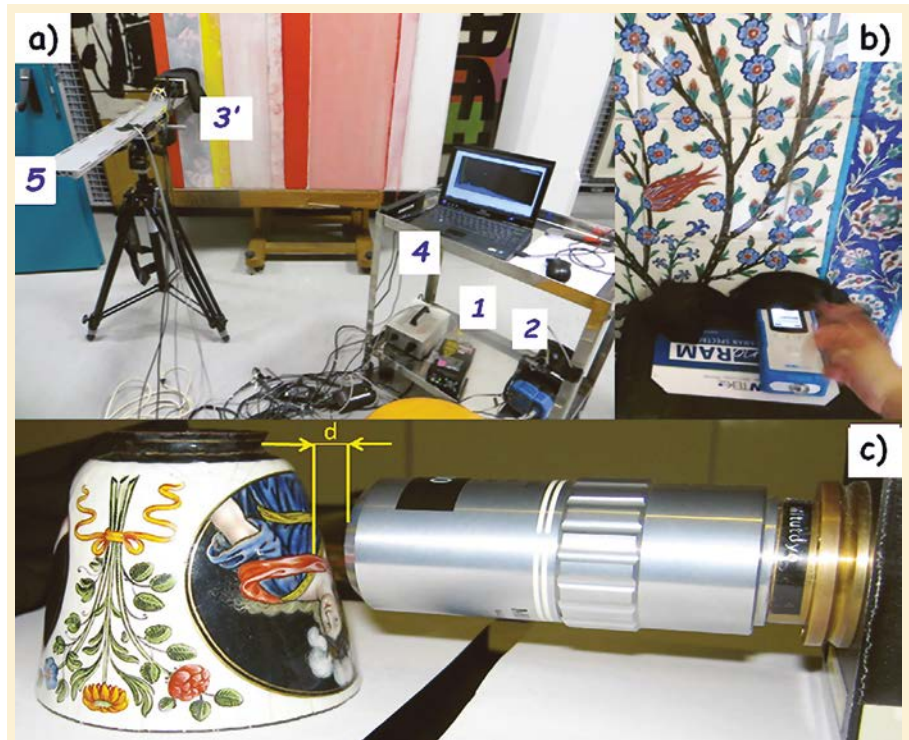


Figure 1. Variété des œuvres analysables sur site (réserves de musées, bâtiments, grotte...) avec des dispositifs Raman mobiles : 1, laser ; 2, spectromètre, la partie bleue contient le détecteur CCD refroidi à -70 °C par effet Peltier ; 3, tête déportée, reliée par fibre optique au laser et au spectromètre, et contenant le filtre « Edge » (passe-haut) de rejection de la diffusion élastique Rayleigh ; 4, ordinateur de commande et d'exploitation des spectres ; 5, support à déplacement micrométrique – les objectifs de microscope utilisés ont typiquement des grossissements de $\times 10$ à $\times 200$; (c), des ouvertures numériques de 0,5 à 0,9 et des distances de travail (d) allant de du mm à plusieurs cm. La focalisation doit être contrôlée à $0,2$ μm pour les grossissements les plus forts (diamètre de spot maximal 0,3-0,5 μm) en utilisant des dispositifs micrométriques horizontaux et verticaux. En (b) exemple de spectromètre ultra-miniaturisé à optique non modifiable. Si au laboratoire, avec des échantillons « plats » une grande ouverture numérique (ON ~ 0.9) est un avantage, les conditions extérieures (pollution lumineuse mal écrantée), la forme des objets imposent des optiques à très longue distance de travail et à plus faible ON.

détecteurs très performants, refroidis à -70 °C (par effet Peltier) ou même à -200 °C (N₂ liquide). La diffusion Raman (du nom du spectroscopiste Indien Sir Chandrashekhara Venkata Râman qui obtint le Prix Nobel en 1930 pour ses travaux bien qu'il ne fut pas le premier !), prédite théoriquement indépendamment en 1922 par L. Brillouin (France) et A. Smekal (Russie), expérimentée en 1928 par des équipes françaises, allemande, russe et indienne est donc à la fois un outil exceptionnel pour répondre à certaines questions mais inefficace pour d'autres. La technique ne se développa qu'avec l'apparition des lasers (>1970) et surtout des CCD (>1980) [1].

Lorsque la matière est transparente pour la longueur d'onde de l'excitation

laser (quelques eV), l'interaction primaire avec les niveaux électroniques est considérée comme virtuelle et seule l'interaction finale avec les niveaux vibrationnels (10 à 4000 $\text{cm}^{-1} \Leftrightarrow \sim 10^{-3}$ à 500 meV) détermine le spectre ; en revanche si la matière est colorée, et absorbe fortement la lumière laser et donc interagit avec les transitions électroniques, l'intensité des modes de vibrations du chromophore est alors exacerbée [2,3]. Cet effet peut être recherché pour augmenter la sensibilité de la méthode en mettant en contact avec la matière une surface « donneuse d'électrons efficaces », généralement un colloïde plasmonique (Ag⁰, Cu⁰ ou Au⁰) : c'est l'effet SERS (*surface enhanced Raman scattering* : diffusion Raman exaltée de surface).

Dans quelques cas on peut détecter par SERS la molécule isolée, mais généralement la concentration détectable minimum est de l'ordre de quelques μMoles , ce qui est déjà remarquable.

Instrumentation

Les différentes sources lasers (continues) de l'ultraviolet (355 et 256 nm) à l'infrarouge (1024 et 1580 nm) utilisées doivent avoir une largeur de bande fine ($\sim\text{MHz}$) et un mode bien contrôlé (Tem^{00}). Les systèmes à laser pulsé, plus puissants mais à impulsion très courte ne sont pas utilisés pour l'analyse des objets d'art mais pour leur « nettoyage ».

Si certains dispositifs mobiles ont la même sensibilité que les systèmes fixes, ils souffrent de faiblesses intrinsèques comme l'utilisation de composants moins onéreux et donc moins performants. L'effet Raman se produit aussi dans les fibres optiques de liaisons ce qui augmente le background des systèmes à tête déportée (figure 1) ; la faible qualité des optiques des systèmes miniaturisés peu onéreux (tableau 1) contribue aussi au background et seuls les systèmes mobiles sophistiqués offrent une combinaison de bonne résolution et de background reproductible permettant de mesurer précisément aussi bien les bandes fines que larges.

Quelles informations peut-on extraire ?

La nature des phases à étudier détermine l'instrumentation nécessaire. L'effet Raman comme toute diffusion dépendant de ν^4 , un laser bleu ou vert est préférable ; la moindre efficacité des miroirs et le coût des optiques dans l'UV rendent inutile d'aller vers des sources UV. Si la fluorescence est intrinsèque à l'objet d'étude, alors une source laser peu énergétique, NIR par exemple, sera nécessaire pour détecter le signal Raman de matériaux organiques. La difficulté est maximale pour les matériaux composites ou hybrides, organiques et inorganiques. La solution est

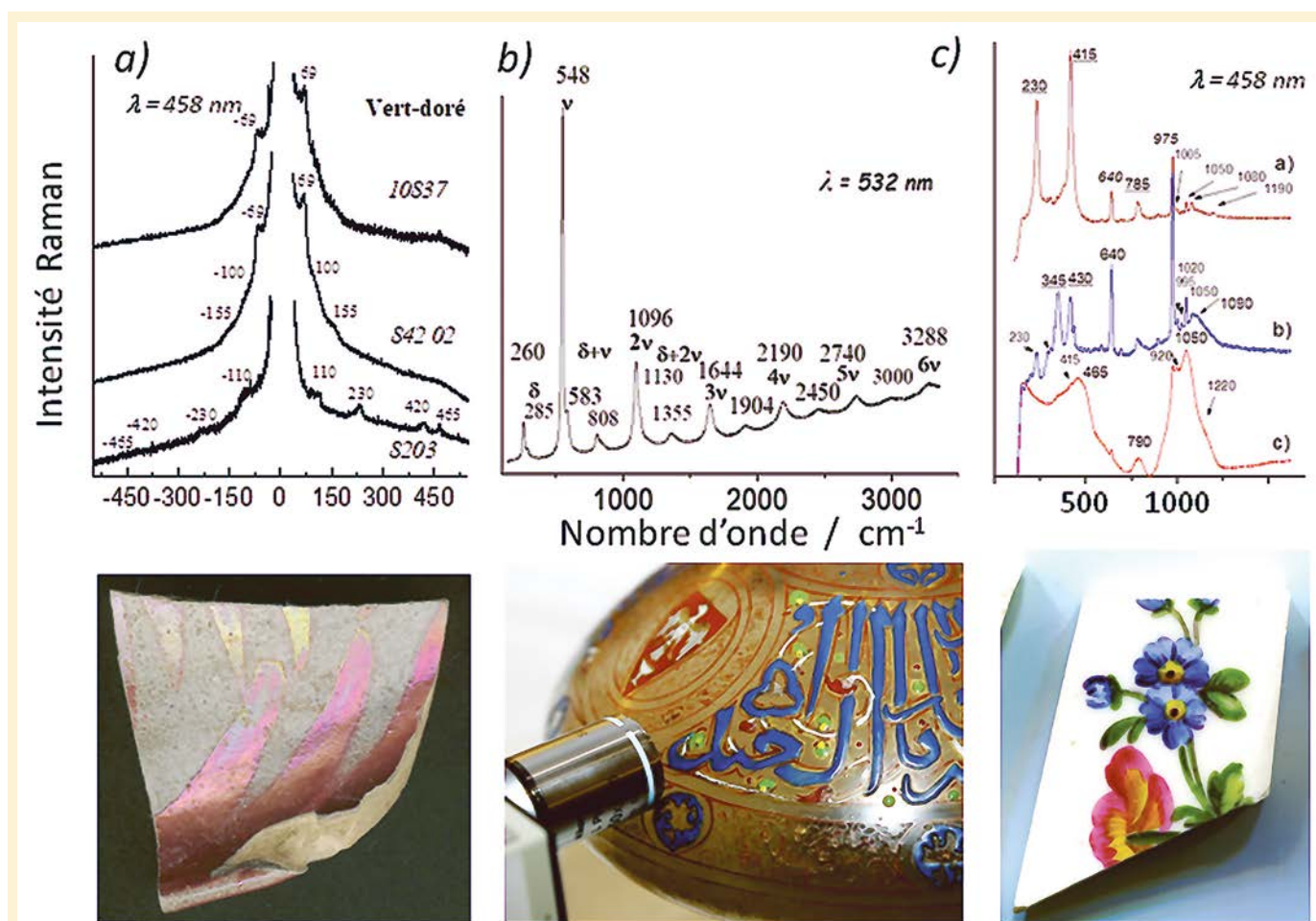


Figure 2. Exemples de spectres Raman : a) aux faibles énergies, près du pic Rayleigh (diffusion élastique) le premier pic observé vers 70 cm^{-1} coté Stokes et son équivalent anti-Stokes à -70 cm^{-1} est relatif aux nanoparticules de cuivre produisant par interférence le lustre montré en dessous d'un tessou de poterie Abbasside (9^e siècle), les pics à 230 et 420 cm^{-1} correspondent à de la cristobalite (SiO_2) se formant par dissolution des grains de quartz (pic à 455 cm^{-1}) dans l'émail ; mesure au laboratoire ; b) exemple de spectre résonnant mesuré sur l'émail bleu d'une bouteille en verre émaillé Mamelouk (14^e siècle) : les deux premiers pics sont les modes fondamentaux du chromophore, l'ion S_3^- encapsulé dans les cavités de la matrice feldspathique du lapis lazuli (lazurite), les autres pics étant les harmoniques et combinaisons, non observées dans un spectre « classique », non-résonant ; c) spectres « standards » des phases observées dans une porcelaine à pâte tendre : a-souligné pics de la cristobalite, b-pics de la pseudo-wollastonite (CaSiO_3) et c-phase vitreuse liant les grains (bande large vers 500 et 1000 cm^{-1}).

OBJET	PHASES IDENTIFIABLES	INFORMATION SCIENTIFIQUE	INFORMATION ARTISTIQUE/CULTURELLE
Peintures rupestres	Substrat, Pigments et dépôts	Phase structure	Mode opératoire Etat de conservation
Outils préhistoriques	Silex/chert, Résines de collages, Résidus d'usages	Histoire thermique	Mode opératoire
Fresques	Pigments Matrice Minéraux	Phase, structure	Mode opératoire Origine des pigments Routes commerciales
Gemmes, manuscrits médiévaux	Minéraux	Secondes phases, bulles (liquide/gaz) Degré de cristallinité, défauts	Routes commerciales
Porcelaines, poteries	Phases amorphes et cristallisées	Composition/types Température de cuisson Matières premières	Mode opératoire Période de production Routes commerciales
Verre, vitraux et émaux	Phases amorphes Nano/micro précipités	Compositions/types	Mode opératoire Période de production, Routes commerciales
Patines et couches de corrosion	Phases amorphes et cristallisées	Composition Corrosion active/passive	Mode opératoire Etat de conservation
Murs en pierre, béton, etc.	Phases amorphes et cristallisées	Composition Corrosion active/passive	Etat de conservation
Tissus	Fibres, colorants, mordants	Bandes caractéristiques (exaltée par SERS)	Mode opératoire Etat de conservation

Tableau 2. Objets à base de matériaux 'inorganiques' analysés par microspectroscopie Raman et types d'information recueillie. Dans certains cas les phases organiques peuvent aussi être détectées/identifiées.

d'examiner la matière point par point (*mapping*), avec une résolution spatiale suffisante pour individualiser grains avec et sans fluorescence.

Matière minérale : fresques, verre, céramiques, émaux, gemmes, et couches de corrosion

Pour la matière ayant une bonne stabilité thermochimique, l'analyse peut être faite avec tout type de laser. Si la matière est bien cristallisée, avec un spectre Raman constitué de raies fines, une bonne résolution, meilleure que $4\text{-}5\text{ cm}^{-1}$ est indispensable pour par exemple identifier les phases d'une couche de corrosion (mélange de sulfates, nitrates, chlorures, oxalates...) dont les pics se recouvrent. La principale difficulté est l'analyse des phases amorphes, leurs

spectres larges étant difficilement extraits du background des instruments à performances limitées. Le *tableau 2* montre la variété des études. Un des avantages de l'analyse Raman est de pouvoir relier certains des paramètres Raman (forme des raies, intensités absolues ou relatives) aux compositions, à l'état structural et donc à la technologie de production (synthèse, température, phases caractéristiques) et ainsi de différencier origines et/ou périodes de production. Dans le cas des gemmes certaines secondes phases (cristaux, liquides ou gaz encapsulés dans des micro-bulles) sont caractéristiques de la mine d'extraction. L'étude des couches de corrosion permet d'évaluer l'état de conservation (corrosion active ou passive) voire de dater via les teneurs résiduelles en espèces protoniques ou l'intensité absolue

du spectre Raman. En relation avec les données historiques (recettes anciennes, documentation technique des 19^e et 20^e siècles) et la connaissance des pratiques par la fabrication de répliques, les informations obtenues permettent de valider les propositions de chaîne opératoire, d'origine et de période de production, d'authentifier vrais et faux et de mesurer l'état de conservation/détérioration. L'identification de matériaux toxiques est importante en conservation (rouges, jaunes, verts à base d'arsenic, jaune d'uranium, etc.). Les informations d'analyse élémentaire obtenues par fluorescence X simplifient l'identification des spectres Raman et sont indispensables pour identifier les ions colorant des verres (dissous dans le réseau amorphe ils n'ont pas de signature Raman) en l'absence d'analyse UV-visible.

Matière organique : art contemporain

À partir de la fin du 19^e siècle, de nombreux créateurs utilisent des composés synthétiques organiques ou inorganiques alors que leurs prédécesseurs utilisaient des minéraux (sulfures, carbonates...), parfois rares comme le lapis lazuli, parfois modifiés par traitements thermiques (sulfures, arsénates...) ou des pigments céramiques (smalt : verre au cobalt, jaunes de plomb à l'antimoine ou à l'étain...). La révolution des Impressionnistes, de la peinture de chevalet sur le vif, « à la campagne » est en grande partie due à la disponibilité de tubes de couleurs formulés par des fabricants utilisant de nouveaux agents colorants minéraux comme par exemple la solution solide CdS-CdSe offrant toute une gamme du jaune au rouge typique du Fauvisme. Les fabricants brevetant leur mixture utilisent des composés à stabilité limitée (jaune de chrome des tableaux de Van Gogh) ou qui par mélange réagissent et se dégradent lentement, en particulier sous l'action de la lumière. Dans les années 1950 différentes écoles rassemblent dans les œuvres une variété de matériaux (plastiques, métaux, bois, collages...), et les problèmes de conservation (ou simplement de nettoyage) deviennent critiques. L'analyse mobile Raman, couplée à la réflexion (spéculaire) infrarouge avec instrument mobile identifie les matrices (laque naturelle, peinture vinylique, acrylique, à l'huile, tempera, colles...) et les pigments organiques ou inorganiques. Au laboratoire avec le concours de l'effet SERS, par micro-prélèvement ou bien micro-dépôt de colloïdes d'argent les agents colorants utilisés dans des lithographies, les gravures, les tissus sont identifiés et il a été ainsi possible par l'équipe de l'Art Institute of Chicago (F. Pozzi, RAA 2017, Evora) de suivre la pénétration des colorants occidentaux au Japon dans la seconde partie du 19^e siècle. Mais seule l'utilisation de plusieurs lasers d'excitation combinée avec une analyse de nombreux points

(imagerie) avec des optiques à très fort grossissement et un couplage avec l'analyse infrarouge permet d'identifier l'ensemble des ingrédients.

Matière mixte : peinture de chevalet

La peinture de chevalet est considérée en Occident comme l'art majeur alors qu'en Orient c'est la céramique. Ces peintures sont généralement recouvertes par un vernis, renouvelé périodiquement, qui se dégrade à la lumière en s'obscurcissant. Son importante fluorescence rend quasi impossible une analyse Raman « par le dessus ». En revanche la fluorescence X et dans une moindre mesure la diffraction X peuvent identifier les matières sous-jacentes au vernis mais avec une faible résolution. Les écailles prélevées, en particulier lors de restauration ou simplement en recueillant celles qui tombent « naturellement » lors de déplacements des peintures donnent accès à la section, à la stratigraphie de la peinture et rendent possible l'analyse microscopique (Raman et autres techniques) : les couches de base sur le substrat de bois ou le canevas textile, le fond de couleur, les couches superposées pour obtenir la couleur désirée ou provenant de remords, de corrections peuvent être identifiées, dégradations comprises ; par exemple le blanc de plomb réagit avec le rouge de cinabre (vermillon) utilisé pour les carnations pour donner du sulfure de plomb noir !

Perspectives

Si les communautés anglo-saxonnes du marché de l'art et des musées ont recours aux techniques d'analyse depuis plusieurs décades, leur usage en France se développe depuis peu. La communauté académique française est très impliquée en particulier dans le développement de la microscopie Raman : la MOLE (Molecular Examiner, le premier microscope Raman) est une invention française des années 1975 du LASIR-CNRS (M. Delhay, P. Dhamelincourt, F. Wallard et coll.) et de Jobin-Yvon (M. Leclercq et coll. [1]). Les premières analyses sur site avec un Raman mobile datent du début des années 2000 sur des céramiques au musée, et des vitraux en place (Sainte-Chapelle, 2005), puis en 2009 sur des peintures rupestres dans les montagnes d'Afrique du Sud. La technique est largement employée par de nombreuses équipes en Europe (Pompéi, conservation de sculptures monumentales, identification de faux, etc.) comme en « Forinsique » (détection de drogues, de traces d'explosifs, identification de traces de peinture, identification de produits toxiques, de médicaments) où l'analyse Raman est une des techniques de base. Le développement des performances et la miniaturisation des dispositifs portables concourent à une utilisation de plus en plus large de cette méthode d'analyse.

POUR EN SAVOIR PLUS

- [1] F. Adar, M. Delhay, E. Da Silva, Evolution of Instrumentation for Detection of the Raman Effect as Driven by Available Technologies and by Developing Applications, http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/waters_symposium_pittcon.pdf
- [2] Ph. Colmban, Analyse non destructive des objets d'art par méthodes spectroscopiques portables, *Techniques de l'ingénieur, Recherche et Innovation* RE217 v1 (2012)
- [3] Ph. Colmban, The destructive/non-destructive identification of enamelled pottery and glass artifacts and associated pigments - A brief overview, *Arts* 2, 77-110 (2013)
- [4] Ph. Colmban, L. Bellot-Gurlet, Analyses non destructives par spectroscopies infrarouge et Raman - Du laboratoire au site, *Les Nouvelles de l'Archéologie*, 138 (2015) <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01552261>
- [5] Ph. Colmban, L. Bellot-Gurlet, Le laboratoire mobile au chevet des œuvres d'art, quelques exemples, *L'Actualité Chimique* 418-419, 82-90 (2017) <https://hal.archives-ouvertes.fr/>

Introduction à la spectroscopie Raman classique et à la diffusion Raman exaltée de surface

Nordin FELIDJ, Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, CNRS UMR 7086, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France
nordin.felidj@univ-paris-diderot.fr

Parmi les méthodes analytiques instrumentales, les techniques de spectroscopie vibrationnelle se sont imposées depuis longtemps. Elles permettent d'identifier la composition chimique de substances et de les quantifier. Parmi ces techniques, la spectroscopie Raman exploite un effet qui tient son nom d'un physicien Indien, Sir Raman, qui, le premier en 1928, mit en évidence ce phénomène (il obtint le prix Nobel pour cela en 1930).

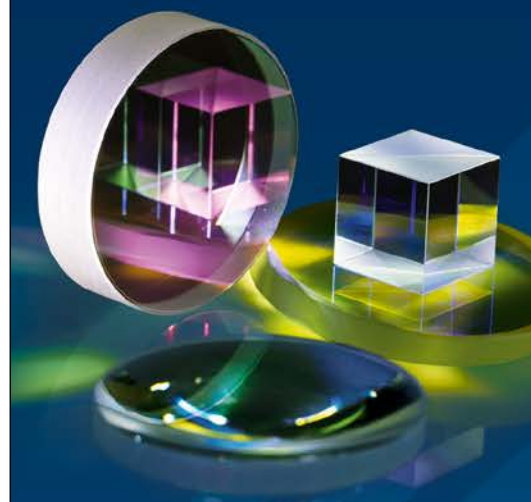
Comme la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie Raman permet d'accéder aux niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules. Le processus mis en jeu est lié à une variation de la polarisabilité de la molécule au cours d'une transition vibrationnelle. Contrairement à la spectroscopie IR, dont elle est pourtant complémentaire par ses règles de sélection, la spectroscopie Raman est longtemps restée une méthode peu utilisée malgré les nombreux avantages attrayants qu'elle présente. Tout d'abord, la préparation des échantillons peut être réduite au minimum puisqu'il est possible de travailler à l'état liquide, gazeux ou solide. Enfin, cette technique ouvre des applications dans le domaine biologique ou médical, car la diffusion Raman de l'eau est très faible, ce qui permet son utilisation comme solvant.

Observation expérimentale de l'effet Raman

Si on éclaire une substance par une radiation monochromatique intense de fréquence ν_0 (provenant d'une source laser), les photons constituant cette radiation peuvent être transmis, absorbés ou diffusés dans toutes les directions de l'espace. L'analyse spectroscopique de la lumière diffusée montre que l'essentiel des photons réémis ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement incident. Cette diffusion sans changement de fréquence est appelée diffusion Rayleigh (ou diffusion élastique). Pour moins d'un million de photons diffusés, un changement de fréquence est observé : cette diffusion inélastique de la lumière constitue l'effet Raman. Les fréquences des photons diffusés de façon inélastique valent $\nu_{RS} = \nu_0 - \nu_V$ et $\nu_{RAS} = \nu_0 + \nu_V$ (où ν_V représente la fréquence d'un mode

COATING « IBS »

Optiques dédiées
« Lasers de Haute Puissance »



Miroirs haute réflectivité

LIDT > 40 J/cm² @ 1064 nm, 10 ns, 20 Hz

Polariseurs Couches Minces

Rapport de contraste $T_p / T_s > 1000:1$

Lames semi-réfléchissantes de précision

Tolérance de réflectivité: $\pm 0.1\%$

Filtres dichroïques

R > 99.5% @ 1028 – 1080 nm
et T > 99% à 980 nm

R > 99.9% @ 1064 nm
et T > 99% à 808 nm

Filtres NOTCH

OD de 6,0 @ 532 nm
T > 90% sur gamme 400 – 700 nm

www.eksmaoptics.com

Représenté en France par:

ARDOP
INDUSTRIE

+33 1 69 63 26 09 | sales@ardop.com
www.ardop.com

de vibration de la molécule). On parle ainsi de diffusion Raman Stokes et Raman anti-Stokes pour les fréquences respectives ν_{RS} et ν_{RAS} . À titre d'exemple, nous présentons sur la *figure 1* le spectre Raman du tétrachlorure de carbone (CCl_4), excité par la raie à 632,8 nm d'un laser He-Ne. Comme en spectroscopie IR, on indique la position des raies Raman en nombre d'onde ($\tilde{\nu}=1/\lambda$) exprimé en cm^{-1} . De plus, plutôt que de repérer ces raies par le nombre d'onde absolu, on préférera faire coïncider le zéro de l'échelle horizontale avec le nombre d'onde de la raie excitatrice (voir *figure 1*).

On remarquera ainsi que l'intensité des raies Stokes, détectées vers les plus basses fréquences, est toujours supérieure à celle des raies anti-Stokes, comme illustré sur le spectre de la *figure 1*. Il est d'usage de compter positivement l'échelle des nombres d'onde des spectres Raman pour les raies Stokes, compte tenu de leur plus grande intensité.

Description élémentaire de l'effet Raman

L'appréhension du phénomène de diffusion Raman fait intervenir la polarisabilité α . Cette grandeur exprime la faculté du nuage électronique d'un système moléculaire à se déformer sous l'effet d'un champ électrique E_0 , pour acquérir un moment dipolaire induit $P : P = \alpha E_0$. En fait, α n'est pas un simple coefficient de proportionnalité, mais un tenseur de rang 2.

Si le champ E_0 oscille à la fréquence ν_0 le moment dipolaire induit oscille également à cette fréquence et rayonne un champ. Il s'agit de la diffusion Rayleigh. De plus, la polarisabilité α fluctue également au cours des vibrations de la molécule. Autrement dit, la déformation du nuage électronique sous l'effet d'un champ électrique E_0 est modulée par les mouvements de vibration. Par conséquent, outre la diffusion Rayleigh à la fréquence ν_0 , les modes de vibration qui modulent la polarisabilité sont à l'origine d'un rayonnement supplémentaire aux fréquences $\nu_{RS} = \nu_0 - \nu_V$ et $\nu_{RAS} = \nu_0 + \nu_V$ (où ν_V représente la fréquence d'un mode de vibration de la molécule). Ce traitement classique reproduit bien les observations expérimentales en termes de position des raies Rayleigh et Raman, mais non les intensités relatives correctes concernant les raies Stokes et anti-Stokes.

Pour rendre compte de la différence d'intensité des raies Raman Stokes et anti-Stokes, il est nécessaire de faire intervenir la quantification des niveaux d'énergie de la molécule. Ainsi, dans le cadre d'une description quantique, on peut montrer que le rapport des intensités Raman Stokes et anti Stokes est proportionnel au rapport des populations des niveaux vibrationnels, qui obéit à une loi de Boltzmann. Une conséquence de cette loi est que l'intensité Stokes est systématiquement inférieure à l'intensité anti-Stokes, en accord avec les observations expérimentales (voir la *figure 1*).

Règles de sélection et symétrie des vibrations

Tous les modes de vibration d'une molécule ne sont pas observables en diffusion Raman. Il existe en effet des règles de sélection qui établissent les critères d'activité des raies Raman. L'analyse des vibrations des molécules, ainsi que la détermination de leur activité en Raman nécessite de faire intervenir les propriétés de symétrie de la molécule. L'application des résultats connus de la théorie des groupes apporte ainsi une solution élégante à la prévision du nombre de modes de vibration et de leur activité. On peut ainsi montrer qu'un mode de vibration Q sera actif en Raman si Q se transforme comme l'une au moins des composantes de la polarisabilité α , données dans la table de caractère du groupe de symétrie de la molécule. Voici quelques règles permettant de prévoir l'activité Raman et IR :

- Si la molécule possède un centre de symétrie, il n'existe aucune vibration commune aux spectres IR et Raman. Les vibrations symétriques par rapport à ce centre sont actives en Raman, alors que les vibrations antisymétriques sont actives en IR. Cette règle montre l'aspect complémentaire des spectrométries IR et Raman, qui est exclusif lorsqu'il existe un centre de symétrie. Dans le cas contraire, si certains modes sont actifs à la fois en IR et en Raman, cela indique de façon certaine que la molécule ne possède pas de centre de symétrie.
- Si la molécule possède au moins un axe de symétrie d'ordre supérieur à deux, des modes dégénérés apparaissent. Par exemple, une dégénérescence double signifie que deux modes sont confondus en une seule raie.
- Les vibrations totalement symétriques sont toujours actives en Raman, pour tous les groupes de symétrie. Les raies correspondantes sont souvent intenses. Lorsqu'elles sont actives également en IR, elles sont en revanche de faible intensité dans ce spectre. L'inverse est vrai : les raies qui sont actives en IR et Raman, et très intenses en IR, sont souvent de faible intensité dans le spectre Raman.

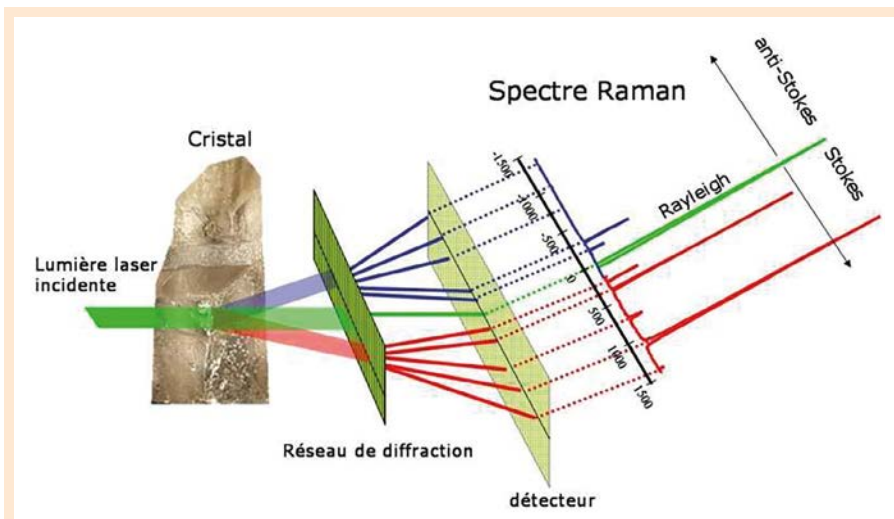


Figure 1. Principe de l'effet Raman. (Crédit : Philippe Gillet, 2004)

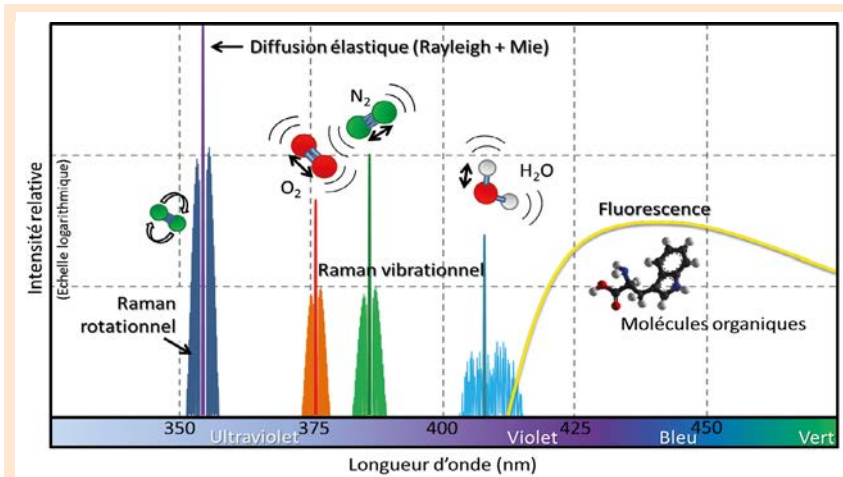


Figure 2. (a) Spectre de la diffusion Raman et de la fluorescence, permettant le sondage d'espèces chimiques spécifiques. (Crédit : Kilohn Limahn)

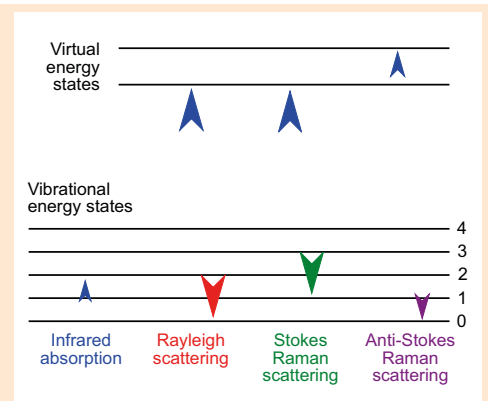


Figure 2. (b) Diagramme des niveaux d'énergie impliqués dans la spectroscopie infrarouge, la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman. L'épaisseur des lignes indique qualitativement l'intensité des signaux de chaque transition.

Instrumentation

En une trentaine d'années, l'instrumentation en spectrométrie Raman a bénéficié de progrès très importants en optique, électronique de détection et de pilotage, et informatique. Les spectromètres Raman et micro-Raman confocal (analyse sous microscope) sont aujourd'hui des outils performants et d'une grande fiabilité. Quel que soit le modèle, la configuration de base se compose des éléments suivants :

- Une source de lumière laser : traditionnellement, les lasers continus à argon ionisé restent les plus utilisés. Ils offrent des raies puissantes dans le visible et l'ultra-violet. Cependant, les plus abordables sont probablement les diodes lasers. Les longueurs d'onde disponibles nombreuses dans le visible (685, 785, 810 nm...), s'accompagnent de puissances pouvant aller jusqu'à 1 W continu. Une puissance de quelques dizaines de mW est largement suffisante pour obtenir un signal détectable. Notons enfin que la présence de nombreuses raies parasites accompagnant l'émission laser peut être gênante, et on utilise alors un filtre interférentiel devant l'échantillon pour les éliminer.
- Le spectrographe : un double ou même triple monochromateur est nécessaire pour extraire le signal Raman. En effet, la diffusion Rayleigh de l'échantillon

pouvant être un million de fois plus intense que l'émission Raman, la diffusion parasite de l'émission Rayleigh créée par les imperfections des réseaux de diffraction rend la détection Raman impossible. D'où la présence du double ou triple spectrographe. Le premier servira à séparer et bloquer la raie d'excitation laser, et le deuxième (puis le troisième éventuellement), à séparer spectralement la diffusion Raman des parasites générés par le premier.

- La détection : la diffusion étant déjà peu intense par nature, le signal Raman se réduit à quelques photons par seconde. Dans les montages récents, on utilise des détections dites multi canaux, avec

SPECTROGON

State of the art products

Filtres Interférentiels

- De 200 à 15000 nm
- Passe-bande
- Passe-haut
- Passe-bas
- Large bande
- Densité neutre
- Disponible en stock



Réseaux Holographiques

- De 150 à 2000 nm
- Compression d'impulsion
- Télécom
- Accordabilité spectrale
- Monochromateurs
- Spectroscopie
- Disponible en stock



UK (parle français): sales.uk@spectrogon.com • Tel +44 1592770000
 Sweden (headquarters): sales.se@spectrogon.com • Tel +46 86382800
 US: sales.us@spectrogon.com • Tel +1 9733311191

www.spectrogon.com

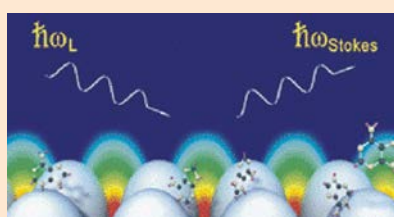
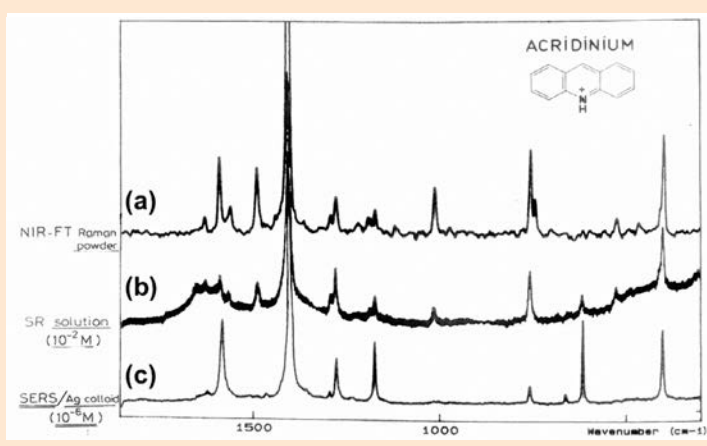


Figure 3. Sous excitation laser, le moment dipolaire induit des molécules adsorbées à la surface de structures métalliques est considérablement amplifié, grâce à une exaltation du champ électrique. Cette exaltation, d'origine électromagnétique, liée à l'excitation des plasmons de surface localisés, est à l'origine de l'effet DRES.

Figure 4. (a) Spectre Raman spontané de l'acridinium sous forme de poudre. (b) Spectre Raman spontané d'une solution diluée d'acridinium (10^{-2} M). (c) Spectre DRES d'une solution diluée d'acridinium (10^{-6} M) dans une solution colloïdale de particules d'argent (excitation laser : 514,5 nm).



lesquelles il est possible d'analyser simultanément un grand nombre d'éléments spectraux, très rapidement. Des détecteurs CCD (*charge coupled devices*) refroidis par effet Peltier (40 °C) présentent un bruit extrêmement faible (équivalent à moins d'un photon par minute), et permettent la détection de signaux à très bas niveau. La tête de détection multicanale étant composée d'une matrice bidimensionnelle de diodes, celle-ci est particulièrement bien adaptée pour les études en imagerie Raman. Il est ainsi possible d'accéder à la distribution de différentes espèces chimiques dans un échantillon (repérées par des pics Raman différents), avec une limite de résolution de l'ordre du micromètre.

La diffusion Raman exaltée de surface

La spectroscopie Raman classique (ou spontanée) est une technique très peu sensible, ce qui limite l'analyse de produits à faible concentration. Néanmoins, l'adsorption de molécules à la surface de nanostructures métalliques (principalement or et argent), permet d'exalter leur signature Raman, y compris à très faible concentration. On parlera de diffusion Raman exaltée de surface (DRES ou SERS en anglais, pour *surface enhanced Raman scattering*) [2]. Cette adsorption doit se faire sur une surface rugueuse, dans une solution colloïdale ou sur des substrats de particules métalliques autoassemblées ou lithographiées. L'exaltation des spectres Raman peut atteindre

ainsi un facteur de l'ordre de 10^7 - 10^8 . Un autre aspect de l'effet DRES est l'extinction de la fluorescence des adsorbats. Aussi, les avantages de cette méthode facile à mettre en œuvre ont suscité de nombreuses études et des applications dans des domaines aussi variés que la médecine, la pharmacologie, la défense ou le monde de l'art.

Les premières observations d'un spectre Raman exalté de surface ont été faites au milieu des années 70 dans le cas de la pyridine adsorbée à la surface d'une électrode d'argent rendue rugueuse par des cycles d'oxydo-réduction, et en solution colloïdale d'argent agrégé [3]. L'origine de l'effet DRES est attribuée à l'amplification du champ électrique local, consécutif à l'excitation des plasmons de surface localisés (PSL). Ce phénomène optique correspond à une oscillation collective en phase des électrons de conduction à la surface de la nanostructure, sous excitation lumineuse. Ces oscillations se traduisent par une forte amplification du champ local, ressentie par la molécule adsorbée, et donc de son moment dipolaire induit. L'exaltation des spectres Raman peut également s'expliquer par une augmentation de la polarisabilité de la molécule lors de son interaction avec la surface métallique, mais le facteur d'exaltation associé n'excède pas 100.

Pour illustrer cet effet DRES, la figure 4 montre le spectre Raman exalté de surface de la molécule d'acridinium.

On constate que le spectre DRES de l'acridinium à 10^{-6} M (ou mole par litre) est beaucoup plus intense que le spectre Raman spontané de l'acridinium à 10^{-2} M, malgré 4 ordres de grandeur en moins en termes de concentration.

Conclusion

Rarement une spectroscopie s'est révélée aussi riche, tant par la multiplicité de ses effets que par l'étendue du champ de ses applications. Il existe en effet d'autres effets Raman intéressants comme la diffusion Raman résonante (pour laquelle une exaltation de certaines raies est observée, à condition que la longueur d'onde laser soit voisine de celle d'une transition électronique de la molécule étudiée).

À ces effets linéaires s'ajoutent des effets non linéaires observables lorsque le champ électrique créé par le rayonnement incident est très élevé (c'est le cas des lasers pulsés, avec des puissances crêtes jusqu'au gigawatt). Ces effets non linéaires ont donné naissance à des techniques telles que l'effet Raman stimulé, l'effet hyper Raman, ou la diffusion Raman anti-Stokes cohérente (DRASC, ou CARS en anglais pour *coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*).

POUR EN SAVOIR PLUS

- [1] C.V. Raman, *The molecular scattering of light*. Nobel Lectures: Physics, 1922-1941, 267-275 (1930)
- [2] M. Moskovitz, *Persistent misconceptions regarding SERS*. Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 5301 (2013)
- [3] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, *Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode*. Chemical Physics Letters **26**, 163-166 (1974)

ACHETER

Un spectromètre Raman

Alexandre CHEVILLOT-BIRAUD, Stéphanie LAU-TRUONG,
Leïla BOUBEKEUR-LECAQUE, Nordin FELIDJ
Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, CNRS UMR 7086,
15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France
nordin.felidj@univ-paris-diderot.fr

Parmi les méthodes analytiques instrumentales, les techniques de spectroscopie vibrationnelle se sont imposées depuis longtemps. Elles permettent d'identifier la composition chimique de substances et de les quantifier. Parmi ces techniques, la spectroscopie Raman exploite un effet qui tient son nom d'un physicien indien, Sir Raman, qui, le premier en 1928, mit en évidence ce phénomène (il obtint le prix Nobel pour cela en 1930) [1,2]. Comme la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie Raman permet d'accéder aux niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules. Le processus mis en jeu est lié à une variation de la polarisabilité de la molécule au cours d'une transition vibrationnelle. Cette technique ouvre des applications dans le domaine biologique ou médical, car la diffusion Raman de l'eau est très faible, ce qui permet son utilisation comme solvant.

Principe de l'effet Raman

Si on éclaire un milieu matériel par une radiation monochromatique intense de fréquence ν_0 (provenant d'une source laser par exemple), les photons constituant cette radiation peuvent être transmis, absorbés ou diffusés dans toutes les directions de l'espace. L'analyse spectroscopique de la lumière diffusée montre que l'essentiel des photons réémis a la même fréquence ν_0 que le rayonnement incident. Cette diffusion sans changement de fréquence est appelée diffusion Rayleigh (ou diffusion élastique). Pour moins d'un million de photons diffusés, un changement de fréquence est observé : cette diffusion inélastique de la lumière constitue

l'effet Raman. Les fréquences des photons diffusés de façon inélastique valent $\nu_{RS} = \nu_0 - \nu_v$ et $\nu_{RAS} = \nu_0 + \nu_v$ (où ν_v représente la fréquence d'un mode de vibration de la molécule). On parlera ainsi de diffusion Raman Stokes et Raman anti-Stokes pour les fréquences respectives ν_{RS} et ν_{RAS} .

Dans le cadre d'une description quantique, on peut montrer que le rapport des intensités Raman Stokes et anti-Stokes est proportionnel au rapport des populations des niveaux vibrationnels, qui obéit à une loi de Boltzmann. Une conséquence de cette loi est que l'intensité Stokes est systématiquement supérieure à l'intensité anti-Stokes, et le ratio de ces intensités donne accès à la température du milieu sondé par effet Raman.



Une offre complète de solutions pour la spectroscopie Raman

SPECTROMÈTRES



LASERS



355/405/457/473/515/532/561/633/660/785/1064

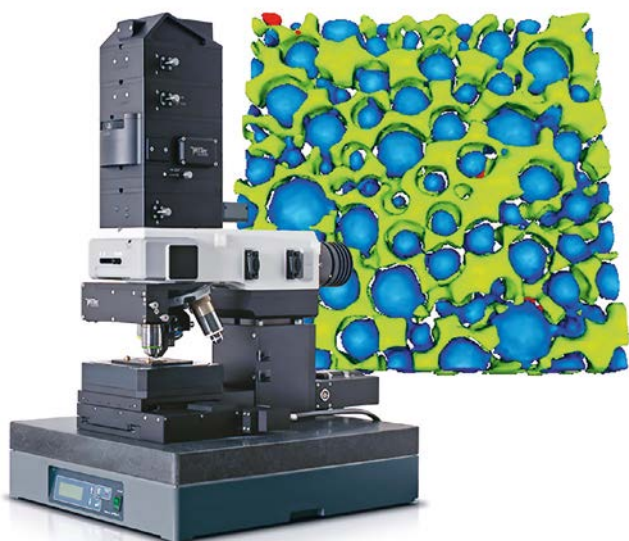


FILTRES



Microscope d'imagerie Raman 3D

Le microscope confocal Raman alpha300 de WITec est un unique instrument capable d'acquérir des images spectrales Raman ultrarapides tout en conservant une haute résolution spatiale et spectrale. Cette propriété est particulièrement importante pour la caractérisation et la visualisation des composés chimiques à la surface et à l'intérieur des échantillons. L'alpha300 permet l'analyse en profondeur, l'imagerie 3D et l'acquisition d'images Raman sur des échantillons très rugueux. En effet la technologie TrueSurface, unique aux microscopes WITec, permet de corriger la position du plan focal lors de l'analyse Raman en utilisant la topographie réelle de l'échantillon. Les images Raman ultrarapides sont obtenues à la vitesse de 1300 spectres par seconde tout en maintenant la résolution spatiale à la limite de diffraction, soit 200nm.



La modularité du Microscope WITec permet l'intégration facile et sans compromis d'autres techniques de microscopie. WITec est pionnier dans le développement de plateformes expérimentales intégrant la microscopie Raman, l'AFM, le SNOM. Le passage d'une technique à l'autre se faisant juste en tournant la tourelle d'objectifs. L'intégration de la profilométrie optique au microscope Raman, patente de WITec, a permis pour la première fois l'imagerie Raman à haute résolution sur de larges échantillons, rugueux et fortement inclinés. Cette solution évite le polissage et les différentes méthodes complexes de préparation d'échantillons. Avec l'introduction du RISE, WITec a rendu pour la première fois possible, sur un seul instrument, l'acquisition d'images corrélées Raman et MEB dans la même région de l'échantillon.

CONTACT

WITec Representation France
 Dr. Philippe Ayasse
 11 quai Augagneur, 69003 Lyon France
 Tél. : +33(0) 4 78 84 04 62
 Mobile : +33 6 12 13 21 73
 E-mail : philippe.ayasse@witec.de

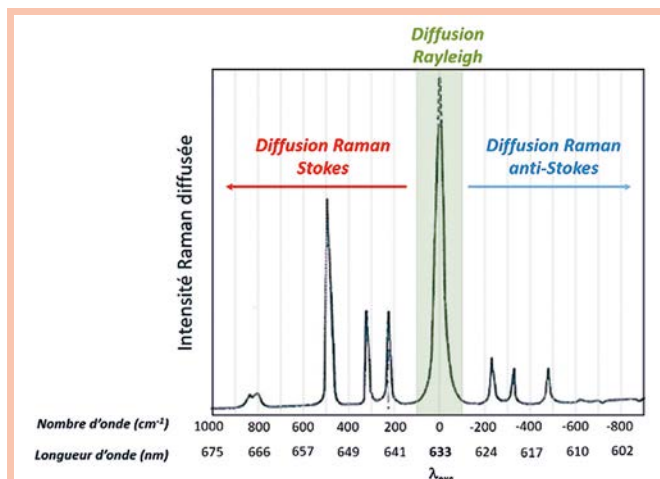


Figure 1. Spectre Raman du tétrachlorure de carbone (CCl₄), excité par la raie laser à 632,8 nm.

À titre d'exemple, nous présentons sur la *figure 1* le spectre Raman du tétrachlorure de carbone (CCl₄), excité par la raie à 632,8 nm d'un laser He-Ne.

Il est important de rappeler que le processus Raman est en général peu efficace (moins de 1 photon sur 10⁶ photons diffusés) et qu'il est donc indispensable d'éliminer la diffusion Rayleigh, principale composante de la lumière diffusée, en utilisant un monochromateur ou des filtres (*edge* ou *notch*). Cependant si la longueur d'onde d'excitation laser incidente correspond à l'énergie requise pour une transition électronique dans la molécule, la diffusion Raman se trouve fortement exaltée (gain de 10³ à 10⁴) et on parle alors de Raman résonant.

Informations extraites et avantages de la spectroscopie Raman

La spectroscopie de diffusion Raman permet de caractériser la structure moléculaire et fournit des indications sur la cristallinité des échantillons solides. Elle présente du point de vue de sa mise en œuvre de nombreux avantages tels que :

- aucune nécessité de préparation préalable de l'échantillon,
- analyse des échantillons organiques ou inorganiques sous forme gaz, liquide, solide (cristallin, poudre, amorphe...),
- analyse généralement non destructive et sans contact ce qui permet d'étudier des échantillons dans une enceinte fermée à travers une fenêtre transparente (étude à température et/ou à pression variables),
- résolution spatiale élevée pouvant aller en dessous du μm,
- imagerie possible par balayage du faisceau laser permettant une cartographie chimique des échantillons hétérogènes,
- analyse en profondeur des échantillons transparents grâce à un système optique confocal (résolution axiale élevée),
- plusieurs longueurs d'onde laser peuvent être utilisées pour augmenter le signal (en exploitant la résonance électronique moléculaire) et/ou minimiser les processus de luminescence intrinsèque de l'échantillon.

La détermination de structure moléculaire en s'appuyant sur les fréquences de groupes caractéristiques est riche en spectroscopie Raman. En effet, il est possible d'enregistrer

des spectres Raman à moins de 50 cm^{-1} de la raie d'excitation, là où la spectroscopie d'absorption infra-rouge est aveugle puisqu'il est difficile d'accéder par cette dernière aux modes vibrationnels en dessous de 100 cm^{-1} .

Enfin, la spectroscopie Raman est à privilégier par rapport à la spectroscopie d'absorption IR pour l'analyse de substances dissoutes en solution aqueuse. En effet, l'eau absorbe fortement dans le moyen IR alors qu'elle diffuse très peu la lumière visible. L'intensité du signal Raman de l'eau étant donc très faible, il devient possible d'étudier par exemple les biomolécules telles que les protéines dans un milieu aqueux proche sans dénaturer leur structure. Rarement une spectroscopie s'est révélée aussi riche, tant par la multiplicité de ces effets que par l'étendue du champ de ses applications.

Instrumentation

En une trentaine d'années, l'instrumentation en spectrométrie Raman a bénéficié de progrès très importants en optique, électronique de détection, de pilotage, et informatique. Les spectromètres Raman et micro-Raman confocal (analyse sous microscope) sont aujourd'hui des outils performants et d'une grande fiabilité. Quelque soit le modèle, la configuration de base se compose des éléments suivants (voir le schéma des composants sur la figure 2).

- Une source laser : initialement, les lasers continus à argon ionisé étaient les plus utilisés. Ils offrent des raies puissantes dans le visible et l'ultra-violet. Cependant, les plus abordables sont probablement les diodes lasers. Les longueurs d'onde disponibles sont

nombreuses dans le visible (532, 633, 810 nm...), et s'accompagnent de puissances pouvant aller jusqu'à 1 W en continu. Une puissance de quelques dizaines de mW est largement suffisante pour obtenir un signal détectable. Notons enfin que la présence de nombreuses raies parasites accompagnant l'émission laser peut être gênante. On utilise alors un filtre interférentiel devant l'échantillon pour les éliminer.

- Un spectrographe : un double ou triple monochromateur est nécessaire pour extraire le signal Raman. En effet, la diffusion Rayleigh de l'échantillon pouvant être un million de fois plus intense que l'émission Raman, la diffusion parasite de l'émission Rayleigh rend la détection Raman impossible. Le premier monochromateur servira à séparer et bloquer la raie d'excitation laser, et le deuxième (puis le troisième éventuellement), à séparer spectralement la diffusion Raman.
- Une détection : la diffusion Raman étant déjà peu intense par nature, le signal se réduit à quelques photons par seconde. Dans les montages récents, on utilise des détections dites multi-canaux, avec lesquelles il est possible d'analyser simultanément un grand nombre d'éléments spectraux, très rapidement. Des détecteurs CCD (*charge coupled devices*) refroidis par effet Peltier ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$) ou par azote liquide, présentent un bruit extrêmement faible (équivalent à moins d'un photon par minute), et permet la détection de signaux à très bas niveau. La tête de détection multicanale étant composée d'une matrice bidimensionnelle de diodes,

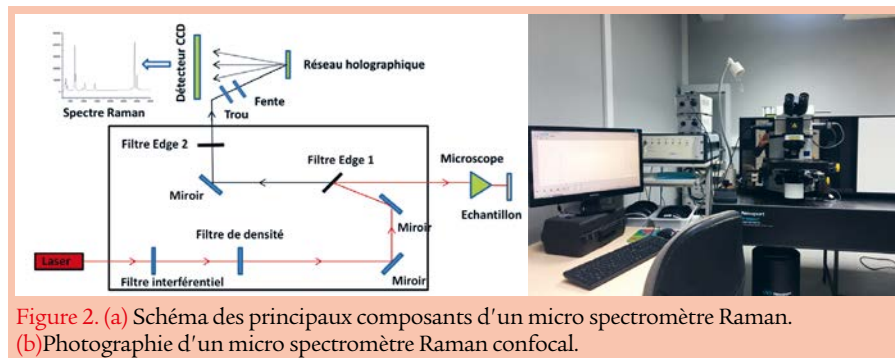


Figure 2. (a) Schéma des principaux composants d'un micro spectromètre Raman. (b) Photographie d'un micro spectromètre Raman confocal.



SCIENTEC
La SoluTion à vos mesures

PHOTOMÉTRIE

Colorimétrie - Radiométrie
MESURE ET ÉVALUATION DE TOUTES LES SOURCES LUMINEUSES

Éclairage, chromaticité, Indice de Rendu des Couleurs IRC, température de couleur, longueurs d'ondes crête et dominante, valeurs spectrales, pureté d'excitation, écarts de valeurs...



APPAREILS PORTABLES DE HAUTE QUALITÉ À PRIX ABORDABLE

Luxmètre IRC CL-70F
Économique & performant
Tactile et portable
Tête de mesure rotative



Luxmètre T-10A
Précis & performant
Conforme aux normes JIS/DIN
Mesures multi-points



Spectroradiomètre CL-500A
Tout-en-un
Appareil à réseau
Simple et rapide



KONICA MINOLTA

Photomètre Chromamètre CL-200A
Polyvalent & léger
R&D et production

ScienTec c'est aussi de la formation, du SAV, de la calibration et la distribution de :
Luxmètres, Photomètres, Chromamètres, Analyseur d'écran, Photogoniomètres, Vidéocolorimètres, Spectroradiomètres, Sources de référence...





info@scientec.fr - 01 64 53 27 00 - www.scientec.fr

MARQUE/ FABRIQUANT	DISTRIBUTEURS	PORTABLE	PAILLASSE	MICROSCOPIE	FT-RAMAN
Avantes	Optoprim Tél. 01 41 90 61 80 - info@optoprim.fr	non	oui	non	non
Bruker	Bruker France Tél. 01 64 61 81 10 - info.bopt.fr@bruker.com	oui	oui	oui	oui
BW tek (racheté par Metrohm en juillet 2018)	Opton Laser Tél. 01 69 41 04 05 - contact@optonlaser.com	oui	oui	non	non
Craic	CRAIC Technologies USA Tél. (00) 1 310 573 8180 - sales@microspectra.com	non	oui	oui	non
Enspectr	Lot Quantum Design Tél. 01 69 19 49 49 - info@lot-qd.fr	oui	oui	oui	non
Hamamatsu	Hamamatsu Photonics Tél. 01 69 53 71 00 - info@hamamatsu.fr	oui	non	non	non
Horiba	Horiba France Tél. 01 69 74 72 00 - @horiba.com	non	oui	oui	non
Jasco	JASCO France Tél. 01 64 97 09 60 - paris@jascofrance.fr	non	oui	non	oui
Kaiser	Kaiser Optical Systems Tél. 04 72 16 82 94 - saleseurope@kosi.com	non	oui	oui	non
Metrohm	Metrohm France Tél. 01 64 86 97 00 - info@metrohm.fr	oui	non	non	non
Ocean Optics	IDIL Fibres Optiques Tél. 02 96 05 40 20 - yi-mei.liu@idil.fr	oui	oui	non	non
Photothermal Spectroscopy Corp.	Metrohm France Tél. 01 64 86 97 00 - info@metrohm.fr	non	non	oui	non
Renishaw	Renishaw Tél. 01 64 61 84 84 - france@renishaw.com	non	non	oui	non
Spectroscopy & Imaging GmbH	Scientec Tél. 01 64 53 27 00 - info@scientec.fr	non	non	oui	non
Thermo Fisher Scientific	ThermoFisher Scientific Tél. 01 60 92 48 00 karine.gorin-ninat@thermofisher.com	oui	oui	oui	oui
Timegate Instruments Ltd	Teknologiantie Finland Tél. (35) 8 407 504 425 jussi.soukkamaki@timegate.com	non	oui	non	non
Wasatch Photonics	Optoprim - Tél. 01 41 90 61 80 - info@optoprim.fr Pro-Lite - Tél. 05 47 48 90 70 - info@pro-lite.fr	non	oui	non	non
Witec	WITec GmbH Germany Tél. (49) 0 731 140 700 - info@WITec.de	non	oui	oui	non



**LA FLEXIBILITÉ ET L'EXPERTISE
AU SERVICE DE L'INNOVATION**



Hi-Tech Detection Systems

OPTOÉLECTRONIQUE

DES SOLUTIONS ET UN SERVICE SUR MESURE POUR PETITES À TRÈS GRANDES SÉRIES - PRODUITS STANDARDS - SOLUTIONS SPÉCIFIQUES

ÉMETTEURS UV-VIS-IR
LEDs et Power LEDs / Sources lumineuses à LED ou Xénon
Diodes lasers / Lampes flash Xénon / Corps noirs miniatures

DÉTECTEURS UV-VIS-IR
Pyrodecteurs / Thermopiles / Imageurs thermiques
Photodiodes PIN et APD / Si, InGaAs / Barettes, quad
SPCM, CPM, Compteurs de photons
Modules SiPM Lynx



APPLICATIONS : INDUSTRIELLES, GRAND PUBLIC, AÉRONAUTIQUES, MÉDICALES, BIOMÉDICALES, SCIENTIFIQUE, DÉFENSE, AUTOMOBILE

Société HTDS - info@htds.fr - www.htds.fr - Tel : +33 (0)1 64 86 28 28

celle-ci est particulièrement bien adaptée pour les études en imagerie Raman. Il est ainsi possible d'accéder à la distribution de différentes espèces chimiques dans un échantillon (repérées par des pics Raman différents), avec une limite de résolution spatiale de l'ordre du micromètre.

Guide : comment choisir son instrument, pour quelle application ?

Voici quelques indications pour guider le choix d'un instrument en fonction de l'application visée.

1. Les dispositifs portables autonomes (moins de 2 kg), dédiés au terrain pour les analyses de substances dangereuses (police, douanes, forces gouvernementales...). Ces appareils sont aussi utilisés en contrôle qualité ou pour la vérification des produits à travers l'emballage avec des affichages du type PASS/FAIL (avec un écran intégré et communication sans fil). Les configurations sont figées en termes de plages spectrales, de longueurs d'ondes d'excitation, avec une résolution spectrale limitée.
2. Les appareils de « paillasse » qui, pour certains, peuvent être transportés. Il y a en général un choix limité de plage spectrale, longueur d'onde et résolution possibles suivant les modèles. Ces systèmes sont proposés, soit sous forme d'ensembles à composer avec source laser, spectromètre, accessoires optiques et interface de pilotage avec un ordinateur, ou sous forme d'appareil dédié et capoté pour être mis à disposition d'utilisateurs non experts en sécurité laser et/ou dans des locaux avec de la lumière ambiante.
3. Les spectromètres Raman de recherche qui vont disposer de configurations modulaires et évolutives avec plusieurs longueurs d'onde d'excitation, des plages spectrales les plus grandes et des résolutions ultimes ($\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$). Ils disposent d'un microscope et de caméra pour la visualisation de l'échantillon. De plus, ces systèmes sont capables de faire des cartographies Raman avec des résolutions spatiales de l'ordre du micromètre. Ils sont de type confocal (ou pseudo confocal) permettant, grâce à un filtre spatial, d'améliorer la résolution en contrôlant le volume sondé. Ils peuvent aussi être couplés à d'autres techniques d'analyses (microscopies AFM, MEB, spectroscopie XPS...).
4. Si les trois premières catégories utilisent des dispositifs dispersifs, il existe aussi des spectromètres Raman à transformée de Fourier (FT-Raman), soit sous forme de module à insérer dans un spectromètre FTIR, soit des appareils dédiés. La plupart du temps, la longueur d'onde disponible est 1064 nm ce qui permet de s'affranchir de la fluorescence dans de nombreux cas. Cependant, le rendement Raman est plus faible que pour les longueurs d'onde dans le visible, avec un risque d'échauffement de l'échantillon dans l'infrarouge si celui-ci absorbe à cette longueur d'onde.

POUR EN SAVOIR PLUS

[1] C. V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature* **121**, 501 (1928)

[2] C. V. Raman, *The molecular scattering of light*. Nobel Lectures: Physics, 1922-1941, 267-275 (1930)

UNLOCK THE UNKNOWN

ASK

APPLIED SPECTRAL KNOWLEDGE

Use our **Raman analysis tools** for deeper insight into applied research, materials identification and process control.



info@idil.fr

Tel 02 96 05 40 20

www.idil.fr



MICRONORA

SALON INTERNATIONAL DES MICROTECHNIQUES



Précision / Miniaturisation
Intégration de fonctions complexes



22 - 25 sept. 2020
Besançon - France

Aéronautique, Luxe
Médical, Automobile
Télécommunications,
Défense, Nucléaire...

Découpage fin, Micro-usinage, Outillage,
Décolletage, Fabrication additive, Micro-
assemblage, Automatisation, Robotique,
Injection, Surmoulage, Métrologie, Mesure,
Contrôle, Microfabrication, Nanotechnologie,
Interconnexion, Packaging microélectronique,
Ingénierie, Traitements, Laser, Technologies
de production ...

micronora.com

CS 62125 - 25052 BESANÇON Cedex
Tél. +33 (0)3 81 52 17 35



EXPOSEZ

PRODUITS | NOUVEAUTÉS

| Diodes lasers monomodes forte puissance

Sheaumann laser présente une famille de diodes lasers monomodes haute puissance sous forme de puce sur substrat aux longueurs de 3 mm (C3), 4 mm (C4) et 6 mm (C6). Le C6 fournit jusqu'à 650 mW de puissance de sortie moyenne à 1064 nm. Les 980 nm C3 et 785 nm C4 atteignent en moyenne 500 mW et 450 mW, respectivement. Les diodes de 3 mm et 4 mm sont également disponibles en montages Sheaumann non plans C-Mount et CL-Mount.

www.lasercomponents.fr

| LEDs large spectre



HTDS propose une gamme de LEDs couvrant un spectre UV, visible et IR, de 255 nm à 1064 nm, offrant d'importantes durées de vie et destinée à se substituer à la majorité des sources de lumière traditionnelle dans les applications industrielles, grand public, médical, aéronautique, militaire, éclairage et signalisation.

www.htds.fr

| Tube multi-éléments



Le système de tube multi-éléments Techspec permet de créer des systèmes optiques combinant différents composants, par exemple pour le prototypage et la création de designs optiques atypiques. Le système se base sur une combinaison de tubes externes avec des montures optiques internes simples et des montures internes pour paires optiques afin de créer un système complet. Il accueille des optiques circulaires avec des diamètres de 5 à 25,4 mm. Le déplacement des montures sur les tubes permet de régler l'espacement optique à l'infini le long de l'axe optique. Une clé de serrage à alésage creux permet le passage d'un faisceau pendant le réglage.

www.edmundoptics.fr

Objectifs télécentriques



La série TC Core Plus comprend des objectifs télécentriques à champ de vision large pour caméras matricielles, conçus pour les capteurs CMOS 1/1,8" et 2/3" de dernière génération. Leur conception opto-mécanique permet de mesurer de grands objets dans un espace réduit. Ces objectifs offrent un large champ de vision avec une mécanique dotée d'un facteur de forme ultra compact, une distance de travail optimisée pour réduire les dimensions du système, et une intégration facile qui ne nécessite pas de brides supplémentaires.

<https://vision.i2s.fr>

I Microscopes à rayons X

Les microscopes à rayons X Zeiss Xradia Versa 610 et 620 promettent une imagerie non destructive et plus rapide sans sacrifier ni la résolution ni le contraste sur toute la plage d'énergies disponibles. Les deux nouveaux instruments fournissent une source de rayons X de grande puissance pour un flux de rayons X nettement supérieur, ce qui permet de maintenir la résolution sur des échantillons de grande taille, même sur de longues distances de travail, tout en maximisant simultanément la résolution et le flux de rayons X pour un rendement plus élevé. Cela conduit à des tomographies plus rapides et donc à un débit jusqu'à deux fois plus élevé, sans compromettre la résolution spatiale.

www.zeiss.com

Spectromètres Raman

Opton Laser distribue les produits du fabricant de systèmes de spectroscopie Optosky, qui propose une gamme de spectromètres et de systèmes Raman compacts et légers, offrant des solutions portables pour tout type de mesures Raman in situ. Le mini spectromètre couvre la gamme spectrale 200-1100 nm avec une résolution jusqu'à 0,5 nm. Le système Raman portable offre une puissance ajustable via le logiciel et peut intégrer deux longueurs d'ondes parmi 532, 785 et 1064 nm. Applications : archéologie, contrôle pharmaceutique, minéralogie et gemmologie...

www.optonlaser.com

I Portiques 2 axes

PI propose deux nouveaux portiques XY offrant robustesse et précision pour répondre aux exigences industrielles - fabrication additive, inspection optique 2D et 3D, assemblage, impression numérique. Un axe Z peut être installé en fonction de l'application. Ces solutions modulaires sont dotées de moteurs linéaires, et d'un guidage mécanique ou à coussin d'air, pour des courses XY jusqu'à 1000 x 500 mm à une vitesse de 2 m/sec, avec une précision de $\pm 2 \mu\text{m}$. Les encodeurs linéaires absolus offrent une résolution de 1 nm.

www.physikinstrumente.com

I Barrettes et matrices photodiodes

HTDS annonce de nouvelles barrettes et matrices photodiodes APD en silicium. Répondant aux besoins d'applications telles que véhicules autonomes, drones, détection d'obstacles, ou encore télémétrie, ces barrettes et matrices permettent de réaliser des systèmes LIDAR à très haute résolution. Elles offrent une grande sensibilité spectrale entre 500 et 1000 nm, avec un temps de montée extrêmement rapide et une bande passante de 300 MHz. La taille réduite de l'optique optimise le rapport signal sur bruit pour une détection au-delà de 200 mètres. Ces photodiodes peuvent être personnalisées par un choix de la sensibilité (binning) et du nombre d'éléments (entre 8 et 64).

www.htds.fr



Photonex EUROPE 2019

L'ÉVÉNEMENT WHERE PHOTONICS
COMES ALIVE!

9 & 10 OCTOBRE
RICOH ARENA
COVENTRY



VENEZ
CHERCHER
L'INSPIRATION
Et découvrir les
nouveau

Forfaits
sur-mesure
pour les
exposants
d'outre-mer



2 JOURS 950 PARTICIPANTS 60+ EXPOSANTS

BON A SAVOIR

Photonex Europe est l'événement n° 1 au Royaume-Uni, organisé au même endroit que Vacuum Expo, Enlighten Conference et met en avant Quantum Technologies, Graphene Expo et The Enterprise Zone



Pour plus d'informations
www.photonex.org

LASERS ET SOURCES | SPECTROSCOPIE & IMAGERIE | OPTOMÉCANIQUES | TEST LASERS & COMPOSANTS

MIRCAT-QT SOURCE LASER QCL ULTRA-ACCORDABLE



- 1000cm⁻¹, cw ou pulsé
- Rapide 5000cm⁻¹/s, faible bruit

SPERO-QT - MICROSCOPE MID-IR (QCL)



- Imagerie hyper-spectrale temps réel
- Cartographie chimique sans marqueur
- Champ large, 480x480 pixels
- Vitesse, > 7M points spectraux/s

**DRS DAYLIGHT
SOLUTIONS**

**Princeton
Instruments**

- 1^{er} Spectromètre imageur sans aucune aberration
- Performances ultimes (QE % et SNR)
- Simplicité d'utilisation et coût très attractif

**CONTACTEZ-NOUS
POUR UNE DÉMONSTRATION**

FERGIE™

