



HAL
open science

Vibrations des verres d'oxydes observées par diffusion hyper-Raman

Guilhem Simon

► **To cite this version:**

Guilhem Simon. Vibrations des verres d'oxydes observées par diffusion hyper-Raman. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT: . tel-00374838

HAL Id: tel-00374838

<https://theses.hal.science/tel-00374838>

Submitted on 13 Apr 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Sciences et Techniques du Languedoc

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Discipline : Milieux denses et matériaux

École Doctorale : Sciences physiques et chimiques

Formation Doctorale : Matériaux

Vibrations des verres d'oxydes
observées par diffusion hyper-Raman

présentée

par

Guilhem SIMON

Ingénieur ENSPG (INP Grenoble)

Soutenue 15 mars 2007 devant le Jury composé de :

M. V. Lorman	Professeur, Université Montpellier II,	Président du Jury
M. P. Colombar	Directeur de recherche, Université Pierre et Marie Curie,	Rapporteur
M. S. Elliott	Professeur, University of Cambridge,	Rapporteur
M. P. Richet	Professeur, Institut de Physique du Globe de Paris,	Examineur
M. B. Hehlen	Professeur, Université Montpellier II,	Directeur de thèse

UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Sciences et Techniques du Languedoc

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Discipline : Milieux denses et matériaux

École Doctorale : Sciences physiques et chimiques

Formation Doctorale : Matériaux

Vibrations des verres d'oxydes
observées par diffusion hyper-Raman

présentée

par

Guilhem SIMON

Ingénieur ENSPG (INP Grenoble)

Soutenue 15 mars 2007 devant le Jury composé de :

M. V. Lorman	Professeur, Université Montpellier II,	Président du Jury
M. P. Colomban	Directeur de recherche, Université Pierre et Marie Curie,	Rapporteur
M. S. Elliott	Professeur, University of Cambridge,	Rapporteur
M. P. Richet	Professeur, Institut de Physique du Globe de Paris,	Examineur
M. B. Hehlen	Professeur, Université Montpellier II,	Directeur de thèse

remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble du personnel du LCVN pour m'avoir accueilli et aidé à réaliser ce travail dans de bonnes conditions.

Un grand merci à Bernard Hehlen pour avoir dirigé cette thèse et m'avoir toujours fait confiance. Merci également pour ta disponibilité pendant cette période et tes réponses toujours claires.

Je tiens également à remercier tous les membres de l'équipe de physique des verres et spectroscopie en particulier Marie Foret, responsable du groupe, pour sa considération et son soutien, ainsi qu'Eric Courtens pour son aide précieuse lors de l'analyse des spectres. J'ai également eu la chance de profiter des conseils d'Emmanuel Longueteau qui a su me passer le témoin pour monter le spectrographe hyper-Raman dans les meilleures conditions possibles.

J'aimerai aussi remercier tous les personnels qui ont participé à la réalisation du projet hyper-Raman, en particulier Guillaume Prévot, qui a coordonné la partie technique et qui encore aujourd'hui travaille à l'amélioration du dispositif.

J'aimerai également remercier Marie-Hélène Chaupinet et Philippe Lambremont de Saint-Gobain Recherche pour la synthèse des échantillons de B_2O_3 , Alexandar Matic de l'université Chalmers de Göteborg pour les échantillons de borate dopés au lithium, Pascal Richet de l'Institut de Physique du Globe de Paris pour les échantillons de sodosilicate, Masatochi Araï de l'Institute of Material Science de Tsukuba au Japon pour les échantillons de silice densifiée ainsi que Laurent Podevin pour la mise en forme de ces échantillons.

Je tiens aussi à adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, en particulier Vladimir Lorman qui a présidé le jury ainsi que Philippe Colombari et Stephen Elliott qui ont accepté d'être rapporteurs.

Merci aussi aux thésards qui m'ont précédé ou qui vont me suivre : Antoine, Djamel, Grégory, Guillaume, Sébastien et Simon. Nos discussions tantôt sérieuses, tantôt légères ont contribué à la réussite de ce travail.

Mes remerciements vont également à mes parents qui m'ont toujours encouragé à faire des études, ainsi qu'à mes amis, qui par leur seule présence et leur soutien, ont contribué à mon succès.

Enfin je tiens à remercier Pauline qui m'a soutenu de la plus belle des manières et qui est pour beaucoup dans l'accomplissement de ce travail.

Table des matières

Introduction	13
1 Définitions et considérations générales	15
1.1 Les verres et le phénomène de transition vitreuse	15
1.2 Structure des verres	17
1.3 Propriétés thermiques et anomalies	17
2 Spectroscopie des verres	23
2.1 Fonction de distribution radiale	23
2.2 Diffusion inélastique des neutrons	26
2.3 Spectroscopies optiques	27
2.4 Diffusion hyper-Raman dans les verres	31
3 Dispositif expérimental	41
3.1 Qualité des échantillons pour la diffusion hyper-Raman	43
3.2 Le laser	43
3.3 Le spectrographe	46
3.4 Volume diffusant et couplage avec le spectrographe	48
3.5 Analyse de polarisation	51
3.6 Performances du dispositif	53
4 Étude de v-SiO₂	59
4.1 Diffusion hyper-Raman par le pic boson de la silice : résultats antérieurs	60
4.2 Spectres de vibrations de la silice	62
4.3 Modèle de structure	64
4.4 Analyse des modes hyper-Raman de la silice	66
4.5 Étude de la silice densifiée	72
4.6 Synthèse des résultats majeurs	76
5 Étude de v-B₂O₃	77
5.1 Synthèse de v -B ₂ O ₃	77
5.2 Modèle structural	77
5.3 Spectres de vibrations des verres au bore	80
5.4 Analyse des modes hyper-Raman de v -B ₂ O ₃	83
5.5 Les polaritons	88
5.6 La région du pic boson	90
5.7 Synthèse des résultats majeurs	98

Conclusions et perspectives	99
A Caractérisation du laser	103
B Rapports de dépolarisation Raman et hyper-Raman	105
C Éléments de théorie des groupes	109
D Spectroscopie des verres de sodosilicate	113

Remarque

La plupart des courbes présentées dans ce document sont des spectres de vibrations mesurés par différentes techniques (hyper-Raman, infrarouge, Raman, neutrons, ...). À ce titre, l'unité utilisée pour représenter la fréquence des phénomènes est le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} . Toutefois les fréquences de certaines figures, reproduites à partir de la littérature, sont exprimées dans des unités différentes. Le lecteur pourra se référer au tableau suivant pour effectuer une conversion :

Unités \ conversion	Thz	cm^{-1}	meV	K
Fréquence (Thz)	-	33,3	4,13	48
Nombre d'onde (cm^{-1})	$3,00 \cdot 10^{-2}$	-	$1,25 \cdot 10^{-1}$	1,44
Énergie (meV)	$2,42 \cdot 10^{-1}$	8,06	-	11,6
Température (K)	$2,08 \cdot 10^{-1}$	$6,94 \cdot 10^{-1}$	$8,60 \cdot 10^{-2}$	-

TAB. 1 – Table de conversion pour les différentes unités utilisées dans le document.

Introduction

Le verre est un matériau qui existe à l'état naturel : les obsidiennes étaient utilisées dans la préhistoire pour confectionner des pointes de flèches et des couteaux. Si la découverte de la fabrication du verre a sûrement eu lieu dans différentes régions du monde [77], la plus ancienne fabrique de verre, datée du II^{ème} av. J.-C., a été découverte en Égypte [70]. Au cours de l'histoire l'art verrier et la science du verre ont toujours évolué. Aujourd'hui encore malgré ses origines anciennes il présente un grand intérêt technologique et fondamental, et il est l'objet de nombreuses recherches. C'est sa nature désordonnée qui rend difficile son analyse structurale à l'échelle *intermédiaire*, c'est à dire entre les tailles moléculaires et les dimensions macroscopiques où le milieu est homogène. La compréhension des propriétés physiques à cette échelle est d'ailleurs un objectif qui dépasse largement le domaine du verre. Par exemple, il n'existe pas d'expérience capable de donner des informations sur la structure des systèmes désordonnés à l'échelle de quelques nanomètres. L'analyse des vibrations est un moyen indirect de sonder la structure et c'est par ce biais que nous avons décidé d'aborder cette problématique. Les techniques «classiques» sont la diffusion inélastique des neutrons ainsi que les spectroscopies optiques infrarouge (IR) et Raman. En 1965, Tehrune *et al.* [92] réalisent les spectres hyper-Raman de l'eau et de la silice. Cette première observation expérimentale de la diffusion hyper-Raman (DHR) a conduit par la suite à différentes descriptions microscopiques du phénomène [7, 14]. L'intérêt majeur de cette spectroscopie réside dans ses règles de sélection qui sont complémentaires de celles des spectroscopies IR et Raman. Par exemple, les modes polaires sont toujours actifs en DHR, et il existe des modes de vibrations actifs uniquement dans cette spectroscopie optique. Mais les très faibles sections efficaces de diffusion de ce processus ($\sim 10^6$ fois plus faible qu'en Raman) n'ont pas permis de démocratiser cette spectroscopie. Bien qu'elle fut testée dans les verres et les liquides [17], elle a été pendant longtemps réservée à des matériaux très favorables, comme les cristaux ferroélectriques [98]. La DHR a été abondamment utilisée dans ces systèmes, car c'est la seule technique qui permette une mesure très précise des modes polaires mous lors des transitions de phases paraélectrique/ferroélectrique.

En 2000 des expériences de diffusion hyper-Raman effectuées au Japon¹, ont permis de montrer que le pic boson hyper-Raman de la silice correspondait à des modes de libration de tétraèdres rigides SiO₄ [45]. Cette conclusion a largement contribué à trancher une controverse de plus de quarante ans. Les fortes potentia-

¹B. Hehlen, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Sapporo, Japon (Invitation du Pr. K. Inoue).

lités de cette spectroscopie pour l'étude des vibrations ont motivé la construction d'un spectrographe hyper-Raman au LCVN à Montpellier. En effet, les avancées technologiques de ces dernières années dans le domaine des lasers de puissance, des diffractographes de grande ouverture numérique, et des caméras CCD permettent aujourd'hui la conception de spectromètres très lumineux.

La dernière pièce du dispositif (le diffractographe) a été livrée en avril 2004, soit six mois après le début de ma thèse. Mon premier travail aura été de qualifier les différents modules du banc de mesure, et de concevoir certains éléments d'optique extérieurs afin d'optimiser le signal hyper-Raman. Les premiers spectres ont été obtenus durant l'été 2004. L'optimisation des réglages et les améliorations optiques apportées permettent aujourd'hui d'avoir une intensité environ dix fois supérieure au montage initial, ce qui donne lieu à un spectrographe ~ 30 fois plus lumineux que celui utilisé au Japon par B. Hehlen. Mon sujet de recherche a alors consisté à étudier les vibrations de verres simples SiO_2 , B_2O_3 , par DHR, en m'appuyant sur les autres spectroscopies vibrationnelles. Pour mener à bien ce travail, il a été parfois nécessaire de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans des verres binaires, $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{SiO}_2$, $x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$, ainsi que dans une série de verres de silices densifiées de façon permanente.

Après avoir replacé l'intérêt de ces études dans le contexte international, je décrirai les principes des différentes spectroscopies vibrationnelles, en incluant bien sûr la diffusion hyper-Raman. La troisième partie concerne le calcul et la description des éléments d'optique du banc de mesure. L'optimisation des performances du dispositif permet maintenant d'effectuer la DHR dans des systèmes aussi variés que les polymères (PMMA), les liquides (H_2O , CCl_4 , éthanol), les relaxeurs ferroélectriques (PMN), ouvrant ainsi largement l'étendue des potentialités de cette spectroscopie. Les deux dernières parties sont dédiées aux résultats obtenus dans la silice et B_2O_3 . Dans ces verres, l'analyse des règles de sélection hyper-Raman, et la comparaison avec les spectroscopies Raman, infrarouge et de neutrons, ont permis de préciser la nature des vibrations en incluant le pic boson à basse fréquence.

Chapitre 1

Définitions et considérations générales

1.1 Les verres et le phénomène de transition vitreuse

Dans le langage courant le verre est un matériau cassant et transparent. La définition du dictionnaire : *Substance minérale, transparente et isotrope, obtenue par la fusion d'oxydes (par ex. sable siliceux) avec des fondants (par ex. oxydes alcalins), et des stabilisants (par ex. oxyde alcalino-terreux)*, se rapporte aux verres que l'on rencontre au quotidien. Dans le langage scientifique sa définition est plus vaste et aussi plus difficile à cerner avec précision. Elle est sujette à évolution, on parlera par exemple de verre de spin pour des solides magnétiques. C'est vrai que les verres sont essentiellement des solides non-cristallins obtenus par le figeage de liquides sur-fondus. Mais ce n'est pas le seul mode d'obtention d'un verre : formation à partir d'une phase gazeuse (évaporation sous vide, pulvérisation cathodique, ...), formation à partir d'une phase solide (bombardement par un rayonnement neutron, action mécanique, ...). De même, il existe de nombreuses substances vitrifiables autres que les oxydes : certains éléments chimiques peuvent vitrifier isolément (phosphore, sélénium, soufre), les chalcogénures qui se forment dans les alliages binaires (As-S, As-Se, ...), les composés organiques (éthanol, glycérol, o-terphényl, ...) Les polymères organiques (polystyrène, polyéthylène, PMMA, ...), les métaux sous forme d'alliage comme Cu-Zn ou Fe-B peuvent vitrifier sous certaines conditions. Tous ces verres possèdent toutefois la propriété de passer progressivement et réversiblement vers un état de plus en plus fluide lorsqu'on élève la température. C'est le phénomène de *transition vitreuse* que nous définirons plus en détail par la suite. On peut donc appliquer la définition suivante utilisée dans plusieurs ouvrages de référence [104, 21] :

Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse.

Un liquide peut cristalliser à T_f , cette transition de phase du premier ordre s'accompagne d'une diminution du volume spécifique (l'eau est un contre exemple notable), un liquide qui réussit à atteindre une température inférieure à T_f sans

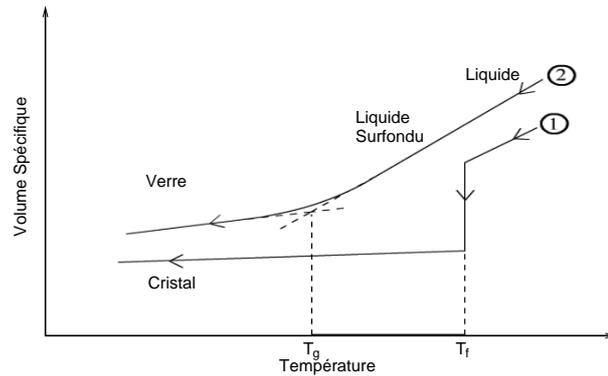


FIG. 1.1 – Illustration de la transition vitreuse

cristalliser est appelé liquide surfondu (figure 1.1).

Les propriétés thermodynamiques d'un liquide surfondu sont simplement celles du liquide extrapolées à des températures plus basses. Si un liquide surfondu est refroidi, sa viscosité va croître et les molécules qui le composent vont bouger de plus en plus lentement. À partir d'une certaine température/viscosité les molécules n'auront plus la possibilité de se réarranger avant que la température ne diminue encore. La structure de ce matériau devient en quelque sorte «gelée» et l'échelle de temps des réarrangements moléculaires devient très grande devant les temps d'observation. Ces changements n'apparaissent pas brutalement mais le long d'une plage de température, appelée température de transition vitreuse. Ces processus relaxationnels sont l'objet de nombreuses études et ont déjà été décrits par plusieurs modèles. Ils sont la clé de la transition vitreuse. Nous ne les étudierons pas dans ce travail et pour plus d'information on pourra se rapporter à de nombreux articles de revues récents ou livres concernant le sujet, par exemple [58, 20].

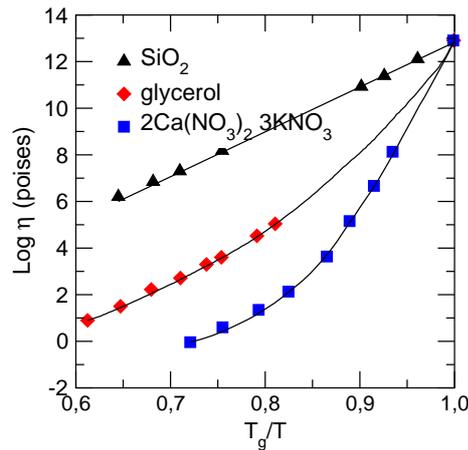


FIG. 1.2 – Viscosité en fonction du logarithme de l'inverse de la température pour différents liquides formateurs de verre, d'après [13].

Une autre définition de T_g est la température à laquelle le liquide surfondu va atteindre la viscosité $\eta \approx 10^{13}$ poise. Ceci nous amène à introduire la classification d'Angell [2] (figure 1.2) qui est basée sur la dépendance en fonction de la tempéra-

ture de la viscosité du liquide formateur de verre $\eta(T)$. Les matériaux pour lesquels la courbe $\ln(\eta)$ en fonction de $(1/T)$ est linéaire seront appelés verres *forts* (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , ...) et ceux dont les courbes sont non-linéaires (décrits par le modèle empirique de Vogel-Tammann-Fulcher, $\ln(\eta) \propto 1/(T - T_0)$) seront appelés *fragiles* (typiquement les polymères ou les mélanges ioniques). Les verres *forts* sont caractérisés par des liaisons covalentes, les verres intermédiaires par des liaisons d'énergie plus faible et enfin les verres *fragiles* par des liaisons de type Van der Waals. Une mesure du degré de fragilité est le rapport de l'énergie d'activation de la viscosité effective à la température de transition vitreuse, E_g par T_g :

$$F = E_g/T_g = \frac{R}{T_g} \left(\frac{\partial \ln(\eta)}{\partial (1/T)} \right)_{T=T_g} . \quad (1.1)$$

On utilise aussi un indice de fragilité :

$$m = \frac{F}{\ln 10} . \quad (1.2)$$

Pour les verres forts $m \simeq 20$, pour les intermédiaires $m \simeq 50$, et pour les fragiles $m \geq 70$.

1.2 Structure des verres

Les cristaux sont des solides dont la structure est très bien définie : ils sont formés par la répétition périodique d'une maille élémentaire. Cette relation d'*ordre* à longue distance permet généralement une description détaillée de leurs propriétés structurale, mécanique, optique, électronique et magnétique. Cette situation change dans les systèmes désordonnés pour lesquels l'absence de périodicité ne permet pas une analyse structurale simple et les modèles développés sur les matériaux cristallins ne peuvent pas strictement s'appliquer. Mais il existe des points communs entre les verres d'oxydes simples et les cristaux :

- les unités structurales élémentaires (*i. e.* les tétraèdres SiO_4 pour la silice) sont généralement bien définies,
- à l'échelle macroscopique le verre est un milieu homogène défini par son module d'Young E , son coefficient de Poisson σ et sa densité ρ .

C'est donc plutôt la connexion aléatoire entre unités structurales qui donne au verre sa structure hétérogène. Le désordre *topologique* caractéristique de l'état vitreux apparaît alors à une échelle intermédiaire entre l'ordre local et le milieu homogène, c'est à dire dans la gamme du nanomètre. La connaissance de la structure des verres aux échelles nanométriques est donc primordiale pour appréhender leurs propriétés physiques macroscopiques, mais aussi les propriétés thermiques à basse température.

1.3 Propriétés thermiques et anomalies

En 1912, Debye propose un modèle pour évaluer la densité d'état $g_D(\omega)$ (VDOS) à basse température dans les cristaux. Dans cette approximation, seuls les modes

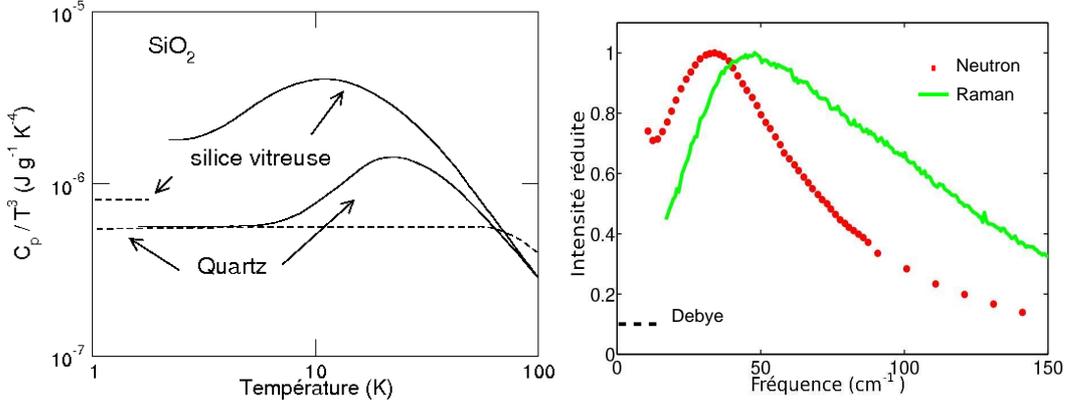
acoustiques participent à $g_D(\omega)$ et on peut l'exprimer à partir de v_t, v_l les vitesses acoustiques transverse et longitudinale dans un échantillon de volume V :

$$g_D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2, \quad \text{soit} \quad \frac{g_D(\omega)}{\omega^2} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) = \text{Cte.} \quad (1.3)$$

On peut aussi calculer la chaleur spécifique C_v à basse température :

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} n k_b \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad \text{soit} \quad \frac{C_v}{T^3} = \frac{12\pi^4 n k_b}{5\theta_D^3} = \text{Cte}, \quad (1.4)$$

avec n le nombre d'atomes par unité de volume, k_b la constante de Boltzmann, T la température absolue et θ_D la température de Debye défini par $\theta_D = \frac{\hbar v_D}{k_b} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$ où $\frac{3}{v_D^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}$. Le modèle de Debye prévoit ainsi une variation en T^3 de $C_v(T)$.



(a) Excès de chaleur spécifique par rapport au modèle de Debye pour la silice vitreuse et le quartz, d'après [105]. Les lignes en pointillé représentent les niveaux de Debye calculés à partir des constantes des matériaux.

(b) Comparaison de la densité d'état mesurée en neutrons d'après [45] et de l'intensité Raman réduite à basse fréquence.

FIG. 1.3 – Le pic boson de la silice.

On observe un très bon accord avec la théorie pour les matériaux cristallins. En revanche, à basse température, la chaleur spécifique des verres dépasse le niveau de Debye. L'excès de C_p/T^3 peut s'expliquer par l'existence de *systèmes à deux niveaux* en dessous de 1 K, et par des modes supplémentaires dans une gamme de fréquences donnée par $\hbar\omega \sim 5 k_B T$, où T est la position du pic de $\frac{C_p}{T^3}$. Cette propriété a été mise en évidence pour la première fois par Zeller et Pohl en 1971 dans la silice vitreuse (figure 1.3a) [105]. On constate sur cette figure qu'en dessous de 10 K la chaleur spécifique du quartz tend vers le niveau de Debye, prédit par l'équation 1.4, alors que dans le verre cette valeur n'est jamais atteinte. L'excès apparent vers 20 K dans le cristal est lié à la courbure des branches acoustiques qui deviennent plates en bord de zone de Brillouin. Le modèle de Debye qui considère une dispersion de la forme $\omega = vq$ n'est alors plus adapté. L'excès de C_p des verres en dessous de ~ 10

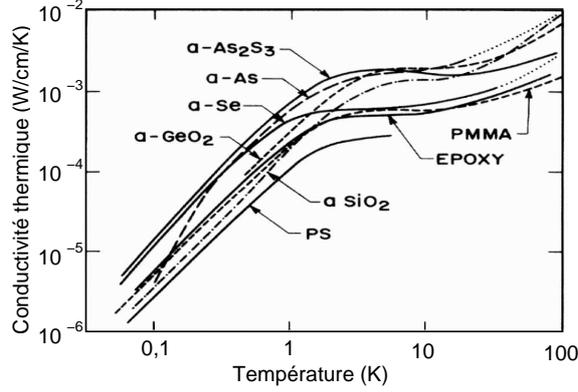


FIG. 1.4 – Conductivité thermique en fonction de la température pour différents verres d’après Graebner[37].

κ est associé à la présence de modes de vibrations qui ne sont pas contenus dans le modèle de Debye. De fait, lorsque l’on trace le VDOS normalisé par ω^2 mesuré en diffusion inélastique des neutrons, il apparaît un pic à basse fréquence alors que l’équation 1.4 prédit une constante. Cet excès de modes par rapport au niveau de Debye est appelé pic boson. Il est aussi reproduit en Raman, mais présente souvent une forme très différente de celle obtenue en neutron comme le montre la figure 1.3b dans le cas de la silice vitreuse. Le nombre de modes en excès dépend aussi du verre. Il est d’autant plus important que le verre est *fort*. La silice est un des matériaux qui présentent le plus grand écart au niveau de Debye.

La conductivité thermique mesure la capacité d’un matériau à transporter de la chaleur. Aux basses températures, la chaleur est transportée par les phonons acoustiques, et la conductivité est d’autant plus grande que leur libre parcours moyen ℓ est élevé. On peut écrire :

$$\kappa(T) = \int_0^\infty \frac{dC_p(\omega, T)}{d\omega} v(\omega, T) \ell(\omega, T) d\omega \quad (1.5)$$

où v est la vitesse des ondes planes. Dans les cristaux κ suit une loi en T^3 entre 0,1 et 1 K, puis continue à augmenter jusqu’à environ 30K où elle atteint un maximum, et diminue ensuite à plus haute température. Dans les matériaux désordonnés, κ suit une loi en T^n à très basse température, où n varie entre 1,8 et 2 selon le matériau, puis présente un «plateau» autour 10 K, visible pour différents verres sur la figure 1.4, et enfin augmente à nouveau avec la température. L’origine de ce plateau est très débattue, car il est associé à des phonons acoustiques dont l’énergie est comparable aux excitations qui produisent le pic boson.

En dessous de 1K, le comportement des propriétés thermiques (dépendance en T de la chaleur spécifique et en $\sim T^2$ de la conductivité thermique), ainsi que la très forte atténuation des ondes sonores sont bien expliqués par le modèle des systèmes à deux niveaux (*Two Level Systems-TLS*). Ce modèle a été introduit pour la première fois par Anderson, Halperin, et Varma en 1972 [1] et indépendamment par Phillips [72]. Dans un verre, un certain nombre d’atomes, ou groupe d’atomes, peuvent prendre deux positions d’équilibre à peu près équivalentes. Ceci peut être

représenté par une particule dans un double puits de potentiel asymétrique séparé par une barrière d'énergie V . A très basse température, lorsque le passage de la barrière n'est pas possible par activation thermique, certains atomes peuvent passer d'un puits à l'autre par effet tunnel, c'est le Tunneling Model (*TM*). On appelle Δ , l'asymétrie et Δ_0 , l'énergie de couplage. L'énergie totale du système est donnée par $E = \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta^2}$. Les atomes qui contribuent à la chaleur spécifique à très basse température sont ceux pour lesquels Δ_0 est de l'ordre de $k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. A cause de la structure désordonnée, on observe une très large distribution de Δ , Δ_0 et V . Il en découle que la densité $n(E)$ est une constante et le nombre de systèmes dont l'énergie E est inférieure à $k_B T$ est proportionnel à T . Il est alors possible de calculer la chaleur spécifique à très basse température ($< 4K$) qui est déterminée par les TLS et le TM, on trouve $C_p \propto T$. Mais au dessus de $1K$ les propriétés des verres s'écartent des prédictions et le modèle des TLS a dû être étendu pour rendre compte de l'atténuation du son observée. L'interaction dominante n'est plus de type quantique mais de type classique. On parle de relaxation structurale. Ces atomes ou groupes d'atomes passent d'une configuration à une autre en passant la barrière d'énergie par activation thermique. Ceci est décrit par le modèle des relaxations activées thermiquement sur lequel nous ne nous étendrons pas. Ces processus activés thermiquement ainsi que les TLS et TM sont compris dans un modèle phénoménologique plus général : le *Soft Potential Model (SPM)* [40]. L'approche phénoménologique des potentiels mous consiste à supposer que la dynamique basse fréquence des verres est caractérisée par la présence d'excitations vibrationnelles qui coexistent avec les TLS. L'origine microscopique de ces modes n'est pas clairement établie. Ces excitations seraient à l'origine du pic boson des verres, et leur interaction avec les modes acoustiques provoquerait la forte diminution du libre parcours moyen, et donc le plateau de conductivité vers 10 K. Pour obtenir un plateau il faut en effet que la largeur à mi-hauteur Γ des phonons du bain thermique suive une loi de la forme $\Gamma \propto \Omega^\alpha$, avec $\alpha \gtrsim 4$ [76]. Cela traduit un élargissement très rapide, et donc une forte diminution du libre parcours moyen ℓ en fonction de la fréquence. Lorsque $\Omega \cong \Gamma$ la description en onde plane des phonons n'est plus valable. Cela signe la fin des branches acoustiques et le passage d'un régime propagatif vers un régime diffusif («cross-over») pour la fréquence $\omega_{co} = \frac{\Gamma}{2\pi}$. Des expériences de diffusion inélastique des RX (IXS) dans un verre de silice densifiée ($d\text{-SiO}_2$) ont récemment permis de démontrer l'existence d'une telle loi de puissance pour des phonons longitudinaux acoustiques (avec $\alpha=4,6$, $q_{co}=2 \text{ nm}^{-1}$, et $\frac{\Omega_{co}}{2\pi} \cong 2 \text{ THz}$ [75, 27]). L'origine de ce fort élargissement reste très débattue. Il pourrait provenir d'un processus de diffusion Rayleigh des phonons acoustiques de haute fréquence par le désordre structural. Cependant, les fluctuations de densité dans $d\text{-SiO}_2$ sont faibles ($\sim 1 \%$) à l'échelle de $\sim 0,3 \text{ \AA}$ ($\frac{2\pi}{q_{co}}$), ce qui tend à réfuter cette hypothèse. Une autre interprétation consiste à prendre en compte le désordre de constantes élastiques des verres à l'échelle de quelques nanomètres. En recensant l'ensemble des résultats IXS obtenus dans différents verres, B. Rufflé *et al.* [79] ont mis en évidence une corrélation entre la position du pic boson et celle du cross-over. Cette observation va dans le sens du SPM et suggère que la loi de puissance en $\omega^{\gtrsim 4}$ proviendrait d'une hybridation des phonons acoustiques avec les modes du pic boson

[41]. Ce couplage serait plus ou moins efficace suivant le nombre et la nature de ces modes. Cette hybridation des phonons acoustiques de fin de branche par des modes locaux créés par le désordre structural est reproduite par les simulations [89]. La réalité peut combiner ces différentes interprétations. Diffusion Rayleigh élastique des phonons acoustiques par les hétérogénéités structurales ou de constantes élastiques, ou diffusion Rayleigh inélastique par couplage avec des modes optiques locaux sont des processus qui peuvent coexister. Le poids de chacun est probablement différent d'un verre à l'autre, et la question est de savoir celui qui domine dans l'établissement des propriétés thermiques (vibrationnelles) à basse température/fréquence.

Ce sont les mécanismes relaxationnels et vibrationnels de basse fréquence qui contrôlent la transition vitreuse à haute température, et sont à l'origine des propriétés thermodynamiques à basse température. Par exemple, pic boson, excès de chaleur spécifique et plateau de conductivité thermique sont trois volets d'un même problème. Nous avons choisi de l'aborder à partir d'une étude des vibrations de basse fréquence dans des verres d'oxydes modèles. Ce travail spectroscopique nous a naturellement amené à interpréter l'ensemble des spectres de phonons, avec comme objectif final une meilleure compréhension de la structure des verres à courte, mais aussi à moyenne distance.

Chapitre 2

Spectroscopie des verres

2.1 Fonction de distribution radiale

Pour caractériser la structure locale d'un verre il est intéressant d'introduire la fonction de distribution radiale $g(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$. $g(r)dr$ représente le nombre d'atomes (ou de particules) situés à une distance comprise entre r et $r + dr$ d'une origine arbitraire. $\rho(r)$ est égale à 0 quand r est inférieur aux distances interatomiques et tend vers la densité ρ du matériau homogène quand r devient très grand. $g(r)$ est une fonction de corrélation de paires qui représente la probabilité de trouver une particule à une distance r d'une particule origine fixée arbitrairement. On peut accéder à $g(r)$ en utilisant la diffusion inélastique de rayonnement (rayons X, neutrons, ...). L'intensité diffusée par un échantillon de N particules irradiées par un rayonnement incident de vecteur d'onde \vec{k}_i s'écrit :

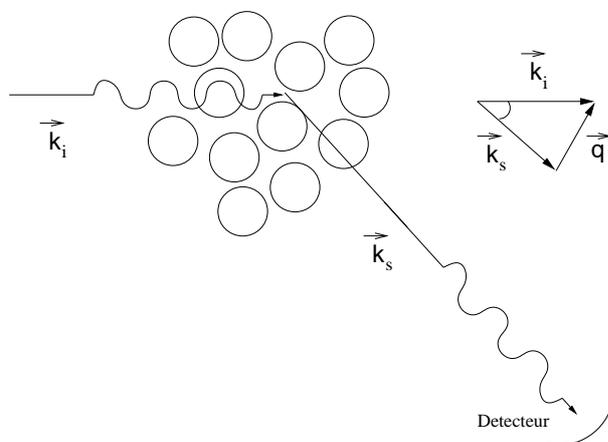


FIG. 2.1 – Diffusion élastique de rayonnement.

$$I(\vec{q}) \propto \left\langle \left| \sum_{i=1}^N \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_i) \right|^2 \right\rangle \quad (2.1)$$

$$= \left\langle \sum_{i=1}^N \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}_i) \sum_{j=1}^N \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right\rangle \quad (2.2)$$

où $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ est le vecteur de diffusion de notre expérience. L'intensité diffusée est donc proportionnelle au facteur de structure statique défini par :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \rho(\vec{q}) \rho(-\vec{q}) \right\rangle \quad (2.3)$$

où $\rho(\vec{q})$ est la transformée de Fourier de $\rho(\vec{r})$. On peut réécrire $S(\vec{q})$ pour un milieu homogène et isotrope [31] :

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho \int \exp - (i \vec{q} \cdot \vec{r}) d \vec{r} \quad (2.4)$$

$$= 1 + (2\pi)^3 \rho g(\vec{q}) \quad (2.5)$$

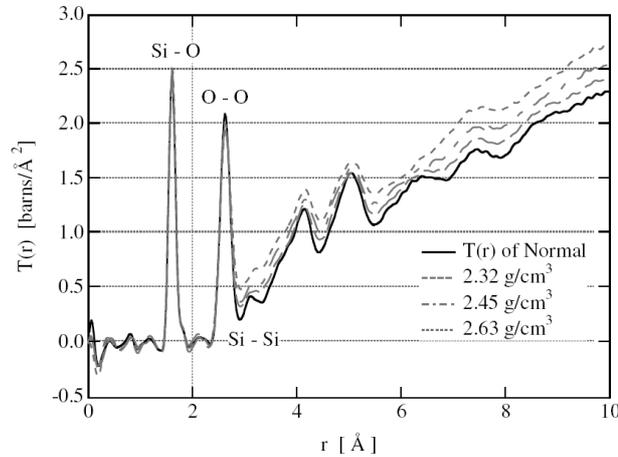


FIG. 2.2 – Fonction de corrélation de paires de la silice et de silices densifiées obtenue par diffusion inélastique des neutrons d'après [51]

Finalement on obtiendra l'expression de $g(r)$ en calculant la transformée de Fourier inverse de $g(\vec{q})$. La figure 2.2 représente la fonction de corrélation de paires d'après [51]. Les pics à 1,6 Å et 2,6 Å sont associés respectivement aux distances Si-O et O-O du tétraèdre SiO_4 , unités structurales élémentaires de la silice. Cette information permet aussi de déterminer les angles des liaisons inter- et intra-moléculaires *e. g.* $\text{Si-O-Si} \cong 109^\circ$. Dans le cas de la silice, on constate qu'au delà de ~ 6 Å, les pics de $g(r)$ deviennent très larges. Ceci est dû au désordre, et notamment à la distribution angulaire des liaisons qui devient très importante, typiquement au delà des

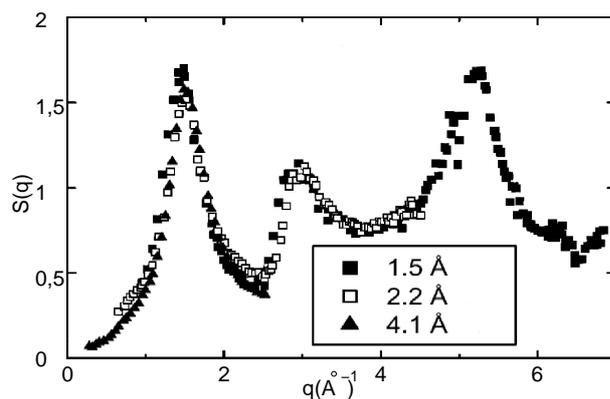


FIG. 2.3 – Facteur de structure de la silice obtenu par diffusion de neutrons de différentes énergies d’après [24].

seconds voisins. La mesure de $S(\vec{q})$ et donc de $g(r)$, délivre des informations fiables sur l’ordre local, c’est à dire pour des échelles inférieures à quelques Å. On peut toutefois noter la présence d’un pic autour de $\vec{q}=1,5 \text{ \AA}^{-1}$ dans le facteur de structure de la silice de la figure 2.2. Ce pic ne peut être associé à aucune distance de liaison particulière. Il est appelé premier pic de diffraction (*FSDP*, pour *First Sharp Diffraction Peak*). C’est une caractéristique très générale des systèmes désordonnés qui indique qu’il doit exister dans les verres une taille caractéristique ($\frac{2\pi}{q} \sim 4,1 \text{ \AA}$ pour la silice) qui reflète une organisation spécifique de la structure : *l’échelle intermédiaire*. Il existe bien sûr d’autres techniques de structure comme la *RMN*, par exemple. Tous ces outils restent néanmoins des sondes locales qui ne donnent généralement pas d’informations au delà des seconds voisins.

Une méthode indirecte pour contourner ce vide spectroscopique est d’étudier les vibrations. En effet, il est bien établi dans les cristaux que les modes normaux de vibration sont le reflet de la structure. Bien que le désordre complique considérablement cette analyse en «modes normaux», on doit s’attendre à ce que cette correspondance structure/vibration soit également applicable dans les verres. De fait, on constate que les spectroscopies vibrationnelles appliquées aux systèmes désordonnés donnent des informations structurales à moyenne distance, inaccessibles par ailleurs. Un très bon exemple est la formation d’anneaux dans les verres d’oxydes simples SiO_2 et B_2O_3 par exemple. Les modes associés à ces structures particulières, $(\text{Si-O-Si})_n$ (avec $n=3$ ou 4) dans SiO_2 et B_3O_3 dans B_2O_3 , ont des pics très fins facilement identifiables par diffusion Raman de la lumière. C’est par ce biais que nous avons décidé de sonder la structure des verres, et dans la partie suivante nous allons énoncer les idées générales des spectroscopies vibrationnelles traditionnelles disponibles. Les techniques expérimentales qui donnent accès aux modes de vibrations sont essentiellement la diffusion inélastique de la lumière, des rayons X ou des neutrons. Dans les systèmes désordonnés, c’est en général la confrontation des données expérimentales obtenues par les différentes spectroscopies qui permet une analyse fine des vibrations.

2.2 Diffusion inélastique des neutrons

Les neutrons thermiques ont des énergies qui correspondent à celles des vibrations dans les solides : ils sont donc un outil privilégié pour sonder la dynamique des matériaux en général, et des verres en particulier. L'interaction entre les neutrons et la matière se fait principalement par l'intermédiaire du noyau (forces nucléaires ou magnétiques). On caractérise la diffusion par un paramètre unique : la longueur de diffusion b qui décrit la force de l'interaction entre un neutron incident situé en \vec{r} et des noyaux localisés en $\vec{r}_i(t)$. Cette interaction est décrite par le pseudo-potentiel de Fermi :

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar}{M} \sum_{i=1}^N b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (2.6)$$

où M désigne la masse atomique. La longueur de diffusion varie pour chaque isotope et dépend de l'état de spin du noyau. Pour une espèce atomique donnée la moyenne \bar{b} des longueurs de diffusion prises sur les différents isotopes est appelée longueur de diffusion cohérente. Dans une expérience de neutrons on mesure la double section efficace différentielle :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi} \int e^{i\omega t} dt \sum_{i,j} \bar{b}_j^* b_i \langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_j(0)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i(t)} \rangle \quad (2.7)$$

Cette quantité définit la probabilité qu'un neutron incident soit diffusé dans un angle solide $d\Omega$ autour de la direction \vec{q} avec une énergie comprise entre $\hbar\omega$ et $\hbar(\omega + d\omega)$. On peut toujours décomposer 2.7 en un terme cohérent ($i \neq j$) et un terme incohérent ($i = j$). On a alors la relation suivante :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{coh} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{incoh}$$

avec les valeurs de sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente suivantes : $\sigma_{coh} = 4\pi|\bar{b}|^2$ et $\sigma_{inc} = 4\pi(|b|^2 - |\bar{b}|^2)$

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = N \frac{k_f}{k_i} \frac{\sigma_c}{4\pi} S_c(\vec{q}, \omega) + N \frac{k_f}{k_i} \frac{\sigma_i}{4\pi} S_i(\vec{q}, \omega) \quad (2.8)$$

La partie cohérente représente le cas où les ondes diffusées interfèrent entre elles alors que la partie incohérente représente le cas où il n'y a pas d'interférence. Dans une expérience de neutrons on mesure le spectre $S(\vec{q}, \omega)$. L'intégrale sur tous les \vec{q} donne accès à la densité d'état vibrationnelle $g(\omega)$ qui représente le nombre de modes par unité de fréquence. Toutefois il est impossible d'obtenir une valeur absolue de $g(\omega)$ par l'expérience car on ne peut pas déterminer, *a priori*, quel type d'atome vibre à une fréquence donnée. On utilise alors l'approximation incohérente qui permet de relier la densité d'état vibrationnelle $g(\omega)$ au spectre de diffusion. On considère que la diffusion s'effectue par un atome moyen qui diffuse de manière incohérente. Le déplacement de cette atome moyen par rapport à sa position d'équilibre est considéré comme ayant une distribution gaussienne. On obtient alors :

$$S_i(\vec{q}, \omega) = q^2 e^{-[\vec{q}\cdot\langle u(\vec{l}) \rangle]^2} \frac{k_B T}{2M} \frac{g(\omega)}{\omega^2} \quad (2.9)$$

où $e^{-[\vec{q} \cdot \langle \vec{u}(l) \rangle]^2}$ est le facteur de Debye-Waller et $\langle \vec{u}(l) \rangle$ représente le champ de déplacement de l'atome moyen de masse atomique moyenne \bar{M} .

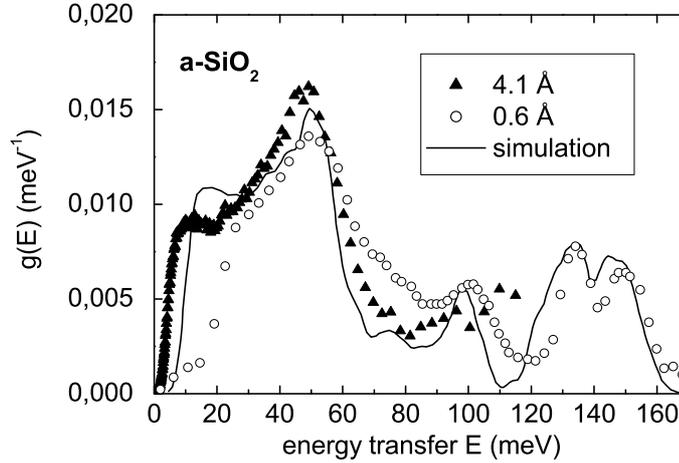


FIG. 2.4 – Densité d'état mesurée en diffusion inélastique des neutrons pour différentes énergies incidentes comparée à la simulation numérique d'après [24].

La figure 2.4 représente la densité d'état de la silice mesurée par diffusion inélastique de neutrons d'après [10], [24]. Les \blacktriangle représentent les résultats obtenus avec des neutrons basse énergie (neutrons froids) et les \circ ceux obtenus avec des neutrons haute énergie (neutrons thermiques). Ces données sont comparés à la simulation [5] obtenue par dynamique moléculaire. Du point de vue de l'expérience, le problème de la diffusion de neutrons est que toutes les vibrations sont actives et pondérées par les différentes longueurs de diffusion des atomes. La plupart du temps, il est donc impossible d'indexer les spectres neutrons en attribuant un mode de vibration à une bande dans la densité d'état¹. Il est alors intéressant d'utiliser les spectroscopies optiques qui obéissent à des règles de sélection plus strictes et ont une meilleure résolution spectrale que la diffusion inélastique des neutrons.

2.3 Spectroscopies optiques

Quand on irradie un matériau, la lumière diffusée est proportionnelle au spectre des corrélations de la polarisation \vec{p} induite dans un milieu par le champ électrique incident $\vec{E}_i \propto e^{-i\omega t}$. Pour une molécule m , \vec{p}^m peut s'exprimer en fonction du champ local \vec{E} :

$$\vec{p}^m = \alpha^m \vec{E} + \beta^m : \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.10)$$

où α^m et β^m sont les susceptibilités de rang un et deux respectivement. Le moment dipolaire total est alors $\vec{P} = \vec{\mu}^m + \vec{p}^m$, où $\vec{\mu}^m$ est le moment dipolaire permanent de la molécule m . C'est la modulation de μ , α^m et β^m par les modes de coordonnées

¹Sauf bien sûr si on fait appel à la simulation numérique.

normales Q^ξ pour le mode ξ , qui donne le moment dipolaire infrarouge $\vec{\mu}_m = \frac{\partial \vec{\mu}^m}{\partial Q^\xi}$, et les tenseurs de polarisabilité Raman et hyper-Raman, $\alpha^{\xi,m} = \frac{\partial \alpha^m}{\partial Q^\xi}$ et $\beta^{\xi,m} = \frac{\partial \beta^m}{\partial Q^\xi}$, respectivement.

Spectroscopie infrarouge

Les ondes élastiques dites polaires sont celles qui font fluctuer le moment dipolaire $\vec{\mu}$ du milieu. Ces vibrations créent une onde de polarisation \vec{P} qui varie périodiquement en fonction du temps et de l'espace suivant les mêmes lois de déplacements. Il apparaît donc dans le milieu un champ électromagnétique associé à ces ondes élastiques. Dans les matériaux isotropes, l'association des équations de Maxwell avec la relation $\epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E} = \vec{P}$ entraîne :

$$\vec{E} = \frac{\frac{\omega^2}{c^2}\vec{P} - \vec{q}(\vec{q} \cdot \vec{p})}{\epsilon_0 \left(q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right)} , \quad (2.11)$$

où \vec{q} est le vecteur d'onde et c la vitesse de la lumière dans le milieu. Cette relation montre que deux types d'ondes planes polaires de structures différentes, sont susceptibles de se propager :

- les ondes de polarisation longitudinales pour lesquelles \vec{p} est parallèle à \vec{q} . Elles produisent un champ longitudinal $\vec{E}_L \parallel \vec{q}$ et indépendant de q

$$\vec{E}_L = -\frac{\vec{P}}{\epsilon_0} , \quad (2.12)$$

- les ondes de polarisation transverses

$$\vec{E}_T = -\frac{\omega^2}{\epsilon_0(q^2 c^2 - \omega^2)} \vec{P} . \quad (2.13)$$

Ce champ est également parallèle à \vec{P} . Il a une valeur différente de \vec{E}_L et varie avec \vec{q} . Dans l'approximation $c \rightarrow \infty$ on constate que lorsqu'une vibration donne naissance à une onde de polarisation, la composante transverse du champ moyen produit est nulle ($\vec{E}_T=0$) alors que la composante longitudinale est elle non-nulle ($\vec{E}_L = -\frac{\vec{P}}{\epsilon_0}$). Les forces à grand rayon d'action induites par \vec{E}_L ont pour effet de déplacer la fréquence longitudinale du mode polaire. Cet effet est l'origine de l'éclatement (splitting) TO-LO.

L'absorption infrarouge constitue la méthode la plus traditionnelle pour observer les vibrations polaires. C'est un processus direct d'interaction entre un photon incident et une onde élastique de polarisation de même fréquence. Comme la gamme spectrale des bandes de phonons se situe entre ~ 1 THz et 100 Tz, l'onde incidente polychromatique aura des longueurs d'ondes dans le domaine de l'infrarouge. L'onde

réfléchi par le matériau est caractérisée par son déphasage ϕ et son amplitude r ; elle a pour amplitude complexe $\underline{r} = \sqrt{R}e^{i\phi}$. Les relations de Fresnel relient $R=r^2$ à l'indice complexe $\underline{n} = n + ik$, où n et k sont l'indice de réfraction et d'extinction, respectivement. L'information sur ϕ est perdue lors d'une mesure d'intensité ($I \propto |r|^2$). Toutefois l'utilisation des relations de Kramers-Kronig permet de déterminer ϕ lorsque $|R(\omega)|$ a été mesuré sur tout le spectre [73] :

$$\phi(\omega_0) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{d \ln R(\omega)}{\omega} \ln \left| \frac{\omega + \omega_0}{\omega - \omega_0} \right| d\omega \quad (2.14)$$

La relation $\underline{n} = n + ik = \sqrt{\underline{\epsilon}}$ permet d'accéder à la partie réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') de $\underline{\epsilon}$, et donc aux spectres TO et LO à travers les égalités :

$$\begin{aligned} \omega_{TO} &= \epsilon''(\omega) \\ \omega_{LO} &= -Im \left(\frac{1}{\underline{\epsilon}(\omega)} \right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

L'obtention du spectre en fréquence des vibrations polaires par réflectivité IR n'est donc pas une mesure directe et demande un traitement de $R(\omega)$. D'autre part, le transfert d'énergie entre l'onde incidente et les phonons donne lieu à des longueurs de pénétration extrêmement faibles, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres dans les verres d'oxydes. Cette spectroscopie est donc particulièrement sensible à la surface des matériaux. La transmission IR mesure elle directement l'absorption du milieu, et donc $\omega_{TO} = \epsilon''(\omega)$. Dans ce cas, il sera toutefois nécessaire de travailler sur des échantillons de très faible épaisseur que l'on pourra faire croître sur un matériau transparent dans l'infrarouge (galette de silicium par exemple).

Les ondes de polarisation transverses sont aussi susceptibles de se coupler avec le champ électromagnétique incident, donnant lieu à une excitation mixte électromécanique que l'on nomme *polariton*. Bien que ce couplage existe toujours, il devient résonant lorsque l'énergie des phonons $\hbar\omega_{TO}$ est comparable à celle des photons incidents $\hbar\omega_i$ de vitesse c dans le milieu :

$$\omega_i = cq = \omega_{TO} \cong 10^{13} Hz \quad . \quad (2.16)$$

Cela correspond à de très petites valeurs de vecteur d'onde $q \cong 300 \text{ cm}^{-1}$. Les polaritons pourront donc être observés aux très petits angles de diffusion, typiquement $\theta \leq 10^\circ$. Cette interaction photon-phonon peut se comprendre par le fait qu'il est impossible qu'une onde de polarisation transverse ait une vitesse de phase supérieure à celle de la lumière dans le milieu. En conséquence, aux petits \vec{q} , la fréquence des modes TO $\omega_{TO}(q)$ va s'écarter de sa valeur ω_{TO} et décroître avec une pente inférieure à celle de la branche des photons (figure 2.5). Dans les matériaux présentant plusieurs couples TO-LO, il est possible de montrer que les branches TO et LO se confondent à $q=0$. Les courbes LO ne sont elles pas modifiées car les ondes électromagnétiques transversales n'interagissent pas avec les ondes élastiques longitudinales. Les polaritons peuvent être mesurés en spectroscopie Raman ou hyper-Raman [16], pourvu que les modes soient actifs par symétrie. L'avantage en hyper-Raman est double. D'une part les modes polaires sont toujours actifs et d'autre part, la séparation en fréquence entre ω_s et ω_i permet l'observation des polaritons à plus grand angles.

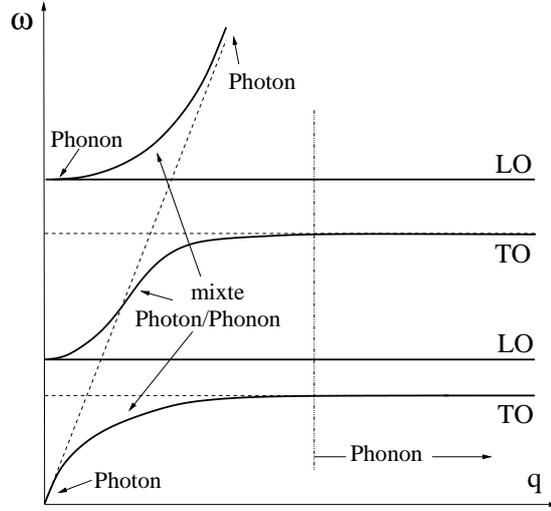


FIG. 2.5 – Interaction entre les phonons et le photons.

Diffusion Raman

Il existe de nombreux ouvrages qui donnent une description classique ou quantique de la diffusion Raman. Il ne s'agit pas ici d'en faire un rappel exhaustif, mais plutôt de rappeler le type de vibrations actives en Raman. La fluctuation de la polarisabilité α par un mode de coordonnée normale $Q \propto \cos(\omega_M t)$ vibrant à la fréquence ω_M peut s'écrire au premier ordre :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha' Q \quad , \quad (2.17)$$

avec α_0 la polarisabilité statique, et $\alpha' = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0$, la variation de α autour de la position d'équilibre. La modulation du champ électrique incident $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t$ de fréquence ω_0 par la molécule vibrant à la fréquence ω_M fait apparaître deux contributions dans le terme du premier ordre en E de l'équation 2.10 :

$$\vec{P}^{(1)} = \bar{\alpha} \vec{E} = \bar{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} Q_0 \bar{\alpha}' \vec{E}_0 \cos [(\omega_0 \pm \omega_M) t] \quad . \quad (2.18)$$

Le premier terme est à l'origine de la diffusion Rayleigh (diffusion sans changement de fréquence), et le second est à l'origine de la diffusion Raman Stokes (signe -) et anti-Stokes (signe +). On peut remarquer qu'un mode sera actif en Raman si $\alpha' = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0$. Deux exemples simples sont représentés sur la figure 2.6.

On définit aussi le rapport de dépolarisation :

$$\rho = \frac{I_{VH}}{I_{VV}} \quad . \quad (2.19)$$

Cette grandeur mesure le rapport de l'intensité diffusée polarisée perpendiculairement (H) à la polarisation de l'onde incidente (prise verticalement, V), à l'intensité

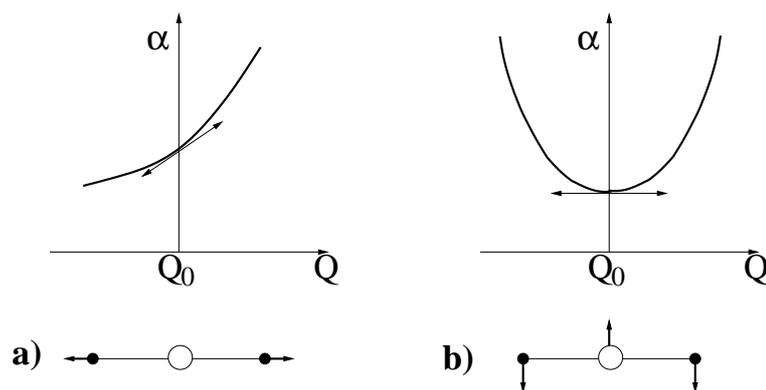


FIG. 2.6 – Activité des modes Raman pour la molécule de CO_2 . Le mode représenté en **a)** sera actif en Raman car $\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \neq 0$, tandis que celui schématisé en **b)** sera inactif en Raman car $\frac{\partial\alpha}{\partial Q} = 0$.

diffusée polarisée parallèlement à l'onde incidente. ρ est une fonction des différents éléments de tenseur α_{ij} pour le mode Q et donne des informations sur la symétrie (vecteurs propres) du mode considéré.

2.4 Diffusion hyper-Raman dans les verres

La diffusion hyper-Raman (DHR) est un processus à trois photons où deux photons incidents à la fréquence ω_i interagissent avec le milieu pour émettre un photon autour de la fréquence double $2\omega_i \pm \omega_v$, où ω_v est une vibration du milieu. L'intérêt de cette spectroscopie est que les règles de sélection sont différentes de celles des spectroscopies infrarouge et Raman. Il existe notamment des modes qui sont uniquement actifs en DHR. La DHR permet aussi la mesure directe des composantes Transverses Optiques (TO) et Longitudinales Optiques (LO) des modes polaires.

Traitement classique de l'effet hyper-Raman

La DHR correspond à la modulation du tenseur d'hyper-polarisabilité β_{ijk} par les vibrations du milieu. Ce terme est proportionnel au carré du champ incident. D'après 2.10 on a : $p_i^{(2)} \propto \beta_{ijk} E_j E_k$ où $p_i^{(2)}$ représente la contribution de l'effet hyper-Raman à la polarisation totale, et $E = E_0 \cos \omega_i t$ est le champ incident². On peut décomposer β en une partie statique et une partie dynamique :

$$\beta_{ijk} = \beta_{ijk}^0 + \left(\frac{\partial \beta_{ijk}}{\partial Q_l} \right)_0 Q_l \quad . \quad (2.20)$$

Le deuxième terme représente les fluctuations de β_{ijk} autour de la position d'équilibre. Q est la coordonnée normale d'une vibration du milieu et peut s'exprimer en

²En toute rigueur il faudrait considérer le champ local.

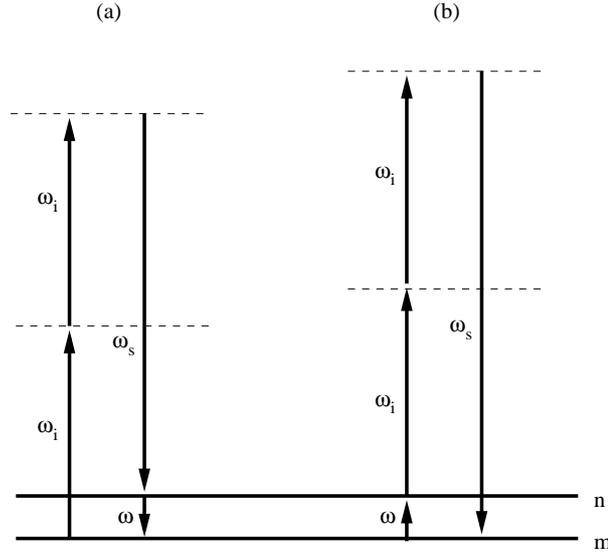


FIG. 2.7 – Diagramme vectoriel de la DHR Stokes (a) et Anti-Stokes (b)

première approximation, comme un mouvement harmonique :

$$Q = Q_0 \cos \omega t \quad . \quad (2.21)$$

On obtient alors une expression de $p_i^{(2)}$:

$$p_i^{(2)} = \frac{1}{2} \beta_{ijk}^0 E_{j0} E_{k0} + \frac{1}{2} \beta_{ijk}^0 E_{j0} E_{k0} \cos(2\omega_i t) + \left(\frac{\partial \beta_{ijk}}{\partial Q_l} \right)_0 Q_{0l} E_{0j} E_{0k} \frac{1}{4} [2 \cos \omega t + \cos(2\omega_i + \omega)t + \cos(2\omega_i - \omega)t] . \quad (2.22)$$

Le deuxième terme de l'équation 2.22 rend compte de la diffusion hyper-Rayleigh à la fréquence double 2ω , et les quatrième et cinquième termes correspondent à la diffusion hyper-Raman aux fréquences $\omega_s = 2\omega_i \pm \omega$, où les signes - et + définissent les processus de diffusion Stokes et anti-Stokes, respectivement. Pour un vecteur d'onde incident \vec{k}_i et diffusé \vec{k}_s , on définit également les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement :

$$\begin{cases} 2\omega_i = \omega_s \pm \omega \\ 2\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{q} \end{cases} . \quad (2.23)$$

Section efficace de diffusion

En 1984, Denisov *et al.* [16] proposent une théorie classique pour calculer l'intensité hyper-Raman diffusée dans les verres. Cette partie résume leurs conclusions. Les études que nous avons menées montrent que dans certains cas ce formalisme ne rend pas compte correctement des observations expérimentales. Certaines modifications devront être apportées, mais cela dépasse le cadre de ce travail.

L'intensité hyper-Raman $I_j(\omega_s)$ calculée à partir de la polarisation non linéaire $\vec{P}(\omega_s, \vec{r})$ induite par un champ électrique incident $\vec{E}(\omega_i)$ s'écrit :

$$I_j(\omega_s) = \frac{\omega_s^4 n}{2\pi c^3} \phi_j(\omega_s) = \frac{\omega_s^4 n}{2\pi c^3} \left| \int d\vec{r} P_j(\omega_s, \vec{r}) F(\vec{r}) \right|^2 \quad (2.24)$$

avec

$$P_j(\omega_s, \vec{r}) = \chi_{jmnl} E_m(\omega_i) E_n(\omega_i) Q_l^*(\omega_v, \vec{q}, \vec{r}) \quad , \quad (2.25)$$

et

$$F(\vec{r}) = \exp \left[i(2\vec{k}_i - \vec{k}_s) \cdot \vec{r} \right] \quad . \quad (2.26)$$

Dans ces équations n désigne l'indice de réfraction du milieu, c la vitesse de la lumière, χ_{jmnl} représente la susceptibilité au second ordre, $Q(\omega_v, \vec{q}, \vec{r})$ est la coordonnée normale de vibration de fréquence ω_v et de vecteur d'onde \vec{q} ; les indices j, m, n et l se réfèrent aux axes du laboratoire. Dans notre cas $m = n$ car les deux photons incidents sont du même rayonnement. Le tenseur χ_{jmnl} est donc symétrique en m et n , et n'a que deux éléments indépendants. De plus, si le milieu est transparent aux fréquences ω_i et ω_s , le tenseur χ_{jmnl} sera symétrique suivant les trois indices j, m, n . Pour un milieu isotrope ($\infty\infty m$) la susceptibilité HR n'aura qu'une composante indépendante (tableau 2.1). Dans le cas général, $\phi_j(\omega_s)$ peut s'écrire comme la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de $P_j(\omega_s, \vec{r})$:

$$\begin{aligned} \phi_j(\omega_s) &= \int d\vec{r}' \left\langle F(\vec{r}) P_j(\vec{r}) F^*(\vec{r} - \vec{r}') P_j^*(\vec{r} - \vec{r}') \right\rangle_r \\ &= \int d\vec{r}' \left\langle \chi_{jmnl}^*(\vec{r} - \vec{r}') Q_l^*(\vec{r} - \vec{r}') \chi_{jmnl}(\vec{r}) Q_l(\vec{r}) \right\rangle_r F(\vec{r}') I_{mn}^2 \quad , \end{aligned} \quad (2.27)$$

où $I_{mn}^2 = |E_m|^2 |E_n|^2$ et $\chi_{jmnl}(\vec{r})$ sont les composantes du tenseur hyper-Raman au point \vec{r} , les vecteurs \vec{r} et \vec{r}' couvrant tous les points de l'échantillon. $\langle \dots \rangle_r$ représente une moyenne sur tous les \vec{r} . Dans les cristaux parfaits la fonction de corrélation dans l'équation 2.27 est une fonction sinusoïdale. Dans les verres, la détermination de cette fonction n'est possible que sous certaines approximations concernant les propriétés des vibrations. Les fonctions $\chi_{jmnl}(\vec{r})$ et $Q_l(\vec{r})$ étant indépendantes, on peut transformer 2.27 :

$$\phi_j(\omega_s) = \int d\vec{r}' h_{jmnl}(\vec{r}') W_l(\vec{r}') F(\vec{r}') I_{mn}^2 \quad (2.28)$$

avec

$$h_{jmnl}(\vec{r}') = \left\langle \chi_{jmnl}(\vec{r}) \chi_{jmnl}(\vec{r} - \vec{r}') \right\rangle_r \quad (2.29)$$

et

$$W_l(\vec{r}') = \left\langle Q_l^*(\vec{r}) Q_l(\vec{r} - \vec{r}') \right\rangle_r \quad . \quad (2.30)$$

Denisov *et al.* ont systématiquement observés une dépendance en \vec{q} des excitations qu'ils mesuraient en hyper-Raman. Cela les a amené à formuler d'hypothèse selon laquelle ces modes sont des ondes planes caractérisées par un vecteur d'onde \vec{q} , et dont le déplacement s'écrit :

$$W_l(\vec{r}') = W_l e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'} \quad . \quad (2.31)$$

Cette description peut éventuellement rendre compte de l'activité des modes polaires, mais en aucun cas de celle des modes locaux pour lesquels \vec{q} n'est pas défini. Pour tenir compte de cette seconde contribution à la diffusion HR, les auteurs [16] font alors apparaître deux termes dans la susceptibilité $\chi_{jmn}(\vec{r})$. Le premier, $\bar{\chi}$, représente la valeur moyenne de la susceptibilité non-linéaire et ne dépend pas de \vec{r} . Le deuxième, $\Delta\chi_{jmn}(\vec{r})$, représente la fluctuation autour de la valeur moyenne en un point donné. On a alors :

$$\chi_{jmn}(\vec{r}) = \bar{\chi}_{jmn} + \Delta\chi_{jmn}(\vec{r}) \quad (2.32)$$

Dans les cristaux, $\Delta\chi_{jmn}(\vec{r}) = 0$ donc $\chi_{jmn}(\vec{r}) = \bar{\chi}_{jmn}(\vec{r})$ est déterminée par le groupe d'espace du cristal étudié. Les verres étant des milieux isotropes et homogènes à l'échelle macroscopique, ils sont caractérisés par le groupe d'espace $\infty\infty m$, dans lequel toutes les directions sont des axes C_∞ et tous les points sont des centres d'inversion. Les valeurs du tenseur $\bar{\chi}_{jmn}$ correspondantes sont données dans le tableau 2.1. À l'échelle moléculaire les verres d'oxydes sont composés d'Unités

l	jmn									
	xxx	yyy	zzz	xyy	yzz	zxx	xzz	yxx	zyy	xyz
x	3a			a			a			
y		3a			a			a		
z			3a			a			a	

TAB. 2.1 – Tenseur de susceptibilité hyper-Raman $\bar{\chi}$ pour milieu isotrope ($\infty\infty m$). x, y, z sont les axes du laboratoire.

Structurales Élémentaires (USE) qui peuvent être très bien définies telles comme les tétraèdres SiO_4 de la silice ou bien les triangles BO_3 et les anneaux boroxols B_3O_3 de l'oxyde de bore. La symétrie des modes propres qui découlent de cette description locale de la structure est donnée par les groupes ponctuels correspondants aux USE. Dans la description de Denisov, leur activité est liée aux fluctuations de $\Delta\chi$. Cette description structurale permet de réécrire l'équation 2.27 :

$$\begin{aligned} \phi_j(\omega_s) = & \int d\vec{r}' e^{i\vec{\Delta k}\cdot\vec{r}'} (\bar{\chi}_{jmn})^2 I_{mn}^2 W_l \\ & + \int d\vec{r}' e^{i\vec{\Delta k}\cdot\vec{r}'} \left\langle \Delta\chi_{jmn}(\vec{r}) \Delta\chi_{jmn}(\vec{r} - \vec{r}') \right\rangle_r I_{mn}^2 W_l \quad , \end{aligned} \quad (2.33)$$

où $\vec{\Delta k} = 2\vec{k}_i - \vec{k}_s - \vec{q}$. L'intégrale dans le premier terme de l'équation 2.33 est la fonction delta. De manière générale la fonction de corrélation $\left\langle \Delta\chi_{jmn}(\vec{r}) \Delta\chi_{jmn}(\vec{r} - \vec{r}') \right\rangle_r$

décroit de manière exponentielle. On obtient alors une expression pour l'équation 2.33 :

$$\begin{aligned} \phi_j(\omega_s) &= 2\pi(\bar{\chi}_{jmnt})^2 I_{mn}^2 W_l \delta(\vec{\Delta k}) \\ &+ \sum_v (\Delta\chi_{v,jmnt})^2 W_l g_v(\omega_v) I_{mn}^2, \end{aligned} \quad (2.34)$$

où $g_v(\omega_v)$ est la densité d'état vibrationnelle du mode v à la fréquence $\omega_v = 2\omega_i - \omega_s$ et

$$(\Delta\chi_{v,jmnt})^2 = \left\langle [\Delta\chi_{jmnt}(\vec{r})]^2 \right\rangle_r, \quad (2.35)$$

pour le mode v .

Le premier terme de l'équation 2.34 ne dépend pas des fluctuations locales de la susceptibilité non-linéaire. La diffusion hyper-Raman décrite par ce terme doit suivre les règles de sélection du groupe d'espace $\infty\infty m$ (c'est le cas de la diffusion par les modes polaires). Le deuxième terme est proportionnel à la densité d'état vibrationnelle et suit les règles de sélection du groupe ponctuel associé aux USE correspondantes.

Règles de sélection des modes polaires ($\bar{\chi}$)

Nous allons considérer ici les règles de sélection pour les modes TO et LO dans le cas d'un milieu homogène et isotrope. Si le champ électrique \vec{E}_v associé à une vibration est perpendiculaire au vecteur d'onde \vec{q} de cette vibration ($\vec{E}_v \perp \vec{q}$), les modes TO seront excités. A l'inverse, si $\vec{E}_v \parallel \vec{q}$, seuls les modes LO seront excités.

On va considérer les différentes géométries de diffusion : 90° , 180° , 0° qui sont représentées dans la figure 2.8.

- Prenons comme premier exemple celui de la diffusion à 90° (figure 2.8a). Si le faisceau laser se propage selon l'axe x ($\vec{k}_i \parallel Ox$) et le faisceau diffusé est collecté suivant l'axe y ($\vec{k}_s \parallel Oy$), alors le vecteur d'onde de la vibration excitée \vec{q} sera dans plan (Oxy) (figure 2.8a). Si on considère les champs électriques associés \vec{E}_i , \vec{E}_s et \vec{E}_v il y a quatre cas de figure pour l'observation de la diffusion hyper-Raman :

- $\vec{E}_i \parallel \vec{E}_s \parallel Oz$, soit $j=m=n=z=V$. D'après la table 2.1 seule la composante $\chi_{zzzz} = 3a$ est non nulle. La vibration excitée est polarisée suivant l'axe z donc seuls les modes TO seront actifs avec une intensité $I_{VV} \propto (3a_{TO})^2$.
- $\vec{E}_i \parallel (Oz)$, $\vec{E}_s \parallel (Ox)$ (VH). La composante non nulle du tenseur hyper-Raman est $\chi_{xxzz} = a$. D'autre part, $\vec{E}_v \parallel (Ox)$ donc les modes TO et les modes LO seront actifs avec une intensité $I_{VH} \propto \frac{1}{2}a_{TO}^2 + \frac{1}{2}a_{LO}^2$.

- Lors d'une diffusion à 180° avec $\vec{k}_i \parallel (Oy)$, $\vec{k}_s \parallel (Oy)$ et donc $\vec{q} \parallel (Oy)$, on observera uniquement les modes TO (2.8). En effet :

- $\vec{E}_i \parallel V$ et $\vec{E}_s \parallel V$, $\vec{E}_v \parallel (Oz)$ donne $I_{VV} \propto 9a_{TO}^2$.
- $\vec{E}_i \parallel V$ et $\vec{E}_s \parallel H$, $\vec{E}_v \parallel (Ox)$ donne $I_{VH} \propto a_{TO}^2$.

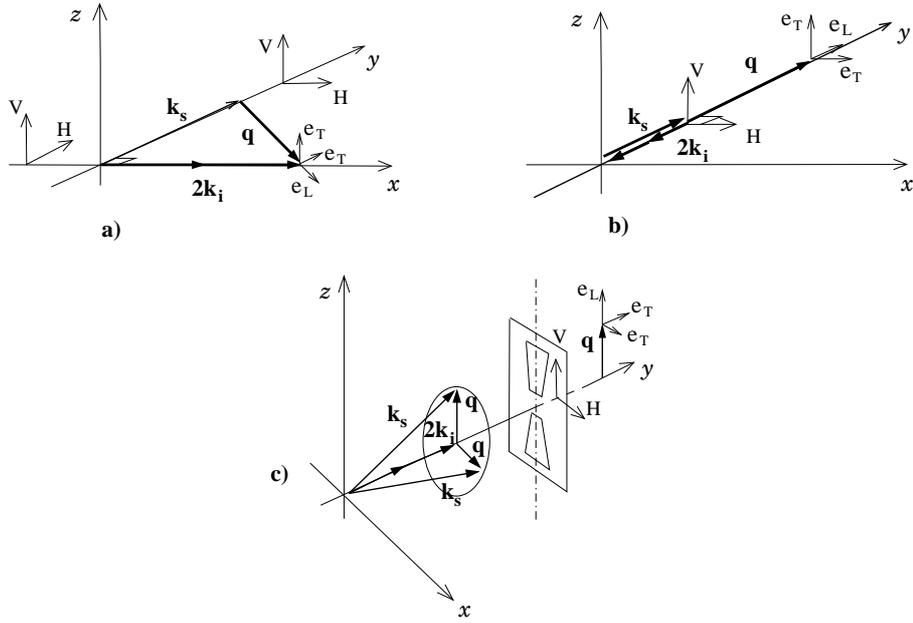


FIG. 2.8 – Diagrammes de diffusion dans les différentes géométries : a) 90° , b) 180° , c) 0° .

géométrie	polarisation			
	I_{VV}	I_{VH}	I_{HV}	I_{HH}
90°	$9a_{TO}^2$	$\frac{1}{2}a_{TO}^2 + \frac{1}{2}a_{LO}^2$	a_{TO}^2	$\frac{1}{2}a_{TO}^2 + \frac{1}{2}a_{LO}^2$
180°	$9a_{TO}^2$	a_{TO}^2	a_{TO}^2	$9a_{TO}^2$
0°	$9a_{LO}^2$	a_{TO}^2	a_{LO}^2	$9a_{TO}^2$

TAB. 2.2 – Intensité des modes dans les différentes géométries de diffusion pour le groupe d'espace ($\infty\infty m$).

• Enfin pour une géométrie de diffusion à 0° , le vecteur de diffusion \vec{q} peut prendre toutes les orientations, comme indiqué sur la figure 2.8c. L'utilisation d'un diaphragme permet de sélectionner la direction de \vec{q} de manière à obtenir une mesure précise des modes LO ayant une intensité $\propto 9a_{LO}^2$ en VV.

Les valeurs des intensités diffusées pour les différentes géométries et polarisations sont résumées dans le tableau 2.2.

Règles de sélection moléculaires ($\Delta\chi$)

Les vibrations non polaires qui diffusent de façon incohérente, vont suivre les règles de sélection moléculaires associées aux unités structurales élémentaires. Ces règles de sélection dépendent de la structure *locale* du verre. Les matrices des tenseurs HR des modes pour l'ensemble des groupes ponctuels sont connues [17]. Par exemple, la représentation des modes dans le cas d'une molécule isolée de CH_4 est dessiné sur la figure 2.9. Comme nous le verrons plus loin, la silice peut être décrite par un

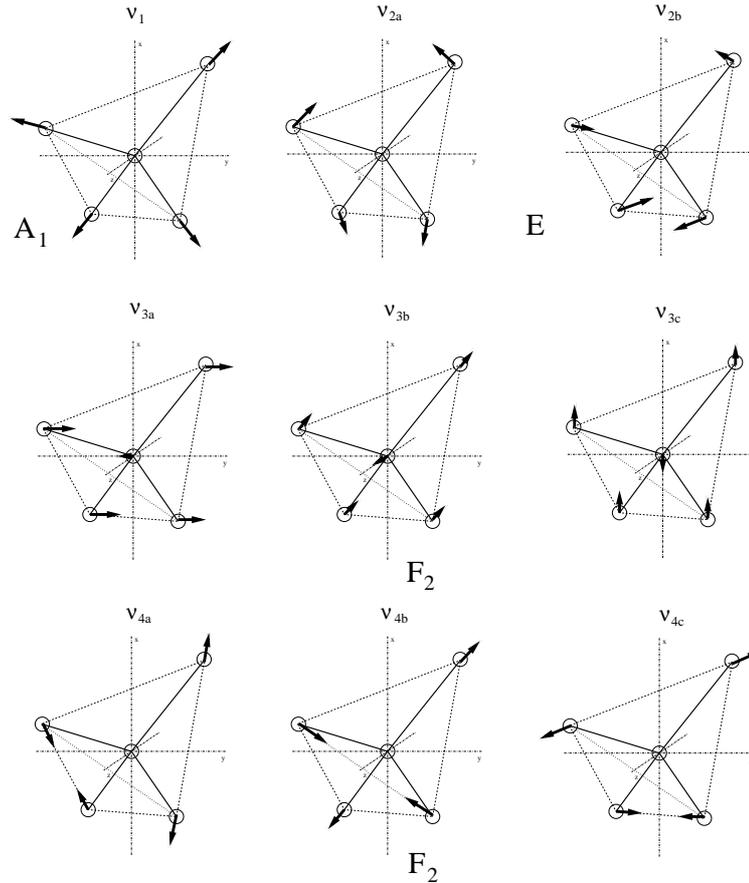


FIG. 2.9 – Modes normaux pour une molécule de CH_4 appartenant au groupe ponctuel T_d , d'après [49].

réseau de tétraèdres SiO_4 appartenants au groupe ponctuel T_d . Pour le verre de B_2O_3 , l'arrangement local est constitué de triangles BO_3 et d'anneaux B_3O_3 tous deux appartenants au groupe ponctuel D_{3h} . On peut enfin noter que ces règles de sélection moléculaires se rapportent à des molécules isolées de symétrie parfaite, ce qui ne correspond pas au cas d'un verre réel.

La description faite par Denisov reste approximative. En effet, si expérimentalement on observe bien une dépendance très forte des modes polaires en fonction du vecteur d'onde \vec{q} , leurs rapports de dépolariation ne sont généralement pas ceux du tableau 2.2. On trouve plutôt des valeurs intermédiaires entre celles attendues pour une diffusion liée à $\bar{\chi}$ et celles calculées par l'intermédiaire de $\Delta\chi$. Ceci n'est pas vraiment étonnant car un mode optique, polaire ou non, a forcément une ori-

gine locale, et la séparation faite dans l'équation 2.32 n'est qu'approximative. C'est probablement la nature mixte mécanique/électromagnétique des modes polaires qui leur confère une extension spatiale suffisamment grande pour donner une diffusion hyper-Raman qui dépend de \vec{q} .

Diffusion cohérente et incohérente

De manière générale, l'intensité HR d'une molécule de symétrie ξ qui vibre dans une unité structurale m , est proportionnelle au carré de la somme des fluctuations de la polarisation, $\delta \vec{p}^{\xi,m}$

$$I_{HR}^{\xi} \propto \left| \sum_m \delta \vec{p}^{\xi,m} \right|^2 . \quad (2.36)$$

Quand les USE vibrent de façon incohérente, c'est à dire sans relation de phase, les termes croisés de 2.36 sont nuls en moyenne et le signe somme peut sortir du carré. En analogie avec le Raman, on obtient alors l'intensité hyper-Raman incohérente :

$$I_{HR}^{\xi} \propto \sum_m |\delta \vec{p}^{\xi,m}|^2 = \sum_m \left| \beta^{\xi,m} : \vec{E} \vec{E} \right|^2 \quad (2.37)$$

où $\beta^{\xi,m}$ est la modulation de β^m pour le mode ξ : $\beta^{\xi,m} = \frac{\partial \beta^m}{\partial Q^{\xi}}$. Cette équation s'applique généralement aux vibrations *internes* non-polaires pour lesquelles la diffusion est d'origine «locale» et donc indépendante de \vec{q} . Dans un verre, les USE prennent toutes les orientations possibles, et l'expression 2.37 doit tenir compte de cette moyenne isotrope. Le détail de ce calcul est donné dans l'annexe B. Il permet d'aboutir au rapport de dépolarisation pour chaque mode ξ :

$$\rho_{HRS}^{\xi,inc} = \frac{I_{VH}^{\xi,inc}}{I_{VV}^{\xi,inc}} , \quad (2.38)$$

où VV correspond au cas où $\vec{e}_s \parallel \vec{E}_i$ et VH à celui où $\vec{e}_s \perp \vec{E}_i$. Lorsque plusieurs unités vibrent avec une relation de phase, il y a cohérence, et les termes croisés de la somme dans l'équation 2.36 ne sont plus nuls. En hyper-Raman cela se produit dans deux situations différentes :

- pour les vibrations polaires, où la mise en phase est produite par couplage avec le champ de polarisation,
- pour les modes *externes* (mouvements de translation et de rotation d'unités structurales rigides) qui imposent un mouvement d'ensemble de plusieurs unités voisines.

L'équation 2.36 peut alors être séparée en deux termes :

$$I_{HR}^{\xi} \propto \sum_m |\delta \vec{p}^{\xi,m}|^2 + \sum_{m \neq n} \delta \vec{p}^{\xi,m} \delta \vec{p}^{\xi,n} . \quad (2.39)$$

Le point important est que l'intensité diffusée par les modes sera affectée par le terme cohérent à droite de l'équation 2.39. C'est l'existence d'une corrélation entre

les modes ξ dans les USE m et n distantes de r , qui rend non-nul le terme cohérent. Il est important de noter ici qu'un effet majeur de ce terme est d'augmenter considérablement le signal hyper-Raman. C'est pour cette raison que cette spectroscopie est principalement sensible aux modes polaires, dont la section efficace de diffusion est en général 10 à 100 fois supérieure à celles des diffuseurs parfaitement incohérents. Un avantage de l'équation 2.39 par rapport à la description de Denisov *et al.* est qu'un même mode ξ diffuse à la fois par sa partie cohérente et incohérente. Un diffuseur parfaitement incohérent, suivra les règles de sélection de $\Delta\chi$, et un mode polaire se propageant dans un milieu parfaitement homogène suivra les règles de sélection de $\bar{\chi}$. Dans tous les autres cas les règles de sélection seront intermédiaires entre celles déduites de la structure locale et celles du milieu moyen. La difficulté réside dans la description des corrélations entre les unités m et n qui devra être prise en compte dans le terme cohérent de 2.39. Son expression dépend de la nature des mouvements du mode ξ , et pour les modes polaires elle dépend aussi de la forme du champ de polarisation. On peut trouver dans la littérature des descriptions théoriques des modes polaires dans les verres [15, 68], mais elles ne sont pas directement applicables à la DHR. On peut seulement supposer que la cohérence des modes de polarisation est produite soit par la mise en phase des dipôles voisins par le champ électrique local, soit par couplage avec le champ électrique incident. Le développement ci-dessus ne constitue qu'une ébauche pour le traitement de la diffusion hyper-Raman. Beaucoup reste à faire sur le plan théorique. Le travail expérimental décrit dans les chapitres suivants montre qu'une théorie sera essentielle pour mieux interpréter les informations de cette spectroscopie lorsqu'elle est appliquée aux verres.

Chapitre 3

Dispositif expérimental

La diffusion hyper-Raman fut mise en évidence expérimentalement pour la première fois en 1965 [92]. Une difficulté majeure de cette spectroscopie provient de l'intensité diffusée qui est $\sim 10^6$ plus faible que celle observée en spectroscopie Raman. Les progrès technologiques de ces 15 dernières années permettent aujourd'hui d'envisager cette spectroscopie dans des matériaux beaucoup moins favorables comme les verres, par exemple. Le dispositif expérimental développé au Laboratoire des Colloïdes Verres et Nanomatériaux (LCVN) est présenté sur la figure 3.1. Il est constitué d'un laser solide Nd :YAG pulsé, émettant un faisceau monomode (TEM_{00}) à la longueur d'onde $\lambda_0=1064$ nm. Le faisceau est focalisé dans l'échantillon grâce à une lentille de focale (f_1), comprise entre 10 et 100 mm, typiquement. Compte tenu de la divergence du faisceau laser $\theta=3,4$ mrad (Angle total) la taille du faisceau (beam-waist) au niveau de l'échantillon est comprise entre 1,6 et 17,7 μm , respectivement (cf. §3.4). Le dispositif permet de collecter la lumière diffusée par l'échantillon sous différents angles de diffusion. Les plus fréquents sont : $\theta = (\vec{k}_i, \vec{k}_f)=0^\circ, 90^\circ$ et 180° . Un doublet afocal, constitué d'un objectif photo ($f_2 = 50$ mm) d'ouverture numérique $ON = \frac{f_2}{1,5}$ suivi d'un triplet achromatique de focale $f_3=230$ mm, permet de faire l'image du volume diffusant sur la fente d'entrée du spectrographe. Le spectrographe à réseau de type *Cerzny-Turner* [66] a une focale $f_4=640$ mm et une ouverture numérique $ON = \frac{f_4}{5,6}$. Deux réseaux carrés de côté $\ell=108$ mm sont disponibles. Le premier de densité 600 traits/mm est utilisé pour sa forte luminosité et le second de densité 1800 traits/mm est utilisé pour sa meilleure résolution (cf. §3.3). L'acquisition de ces spectres est assurée par un capteur CCD refroidit à l'azote liquide constitué de 2048×512 pixels. Un montage associant un polariseur de Glan et une lame $\frac{\lambda}{2}$ positionnée en sortie du laser permet, d'une part de modifier l'intensité incidente dans l'échantillon et d'autre part, de changer la polarisation du faisceau (V ou H, typiquement). Un système équivalent positionné devant la fente d'entrée du spectrographe permet d'effectuer l'analyse de polarisation de la lumière diffusée (cf. §3.5). Un dispositif doubleur de fréquence peut être positionné sur le faisceau incident. Cela offre la possibilité d'effectuer la spectroscopie Raman et hyper-Raman sur le même dispositif et de mesurer les intensités relatives des deux phénomènes. Enfin, un périscope amovible conçu au Laboratoire, permet d'imager la fente d'entrée sur un moniteur de contrôle. Les caractéristiques techniques de chacun des composants sont détaillées dans les paragraphes suivants.

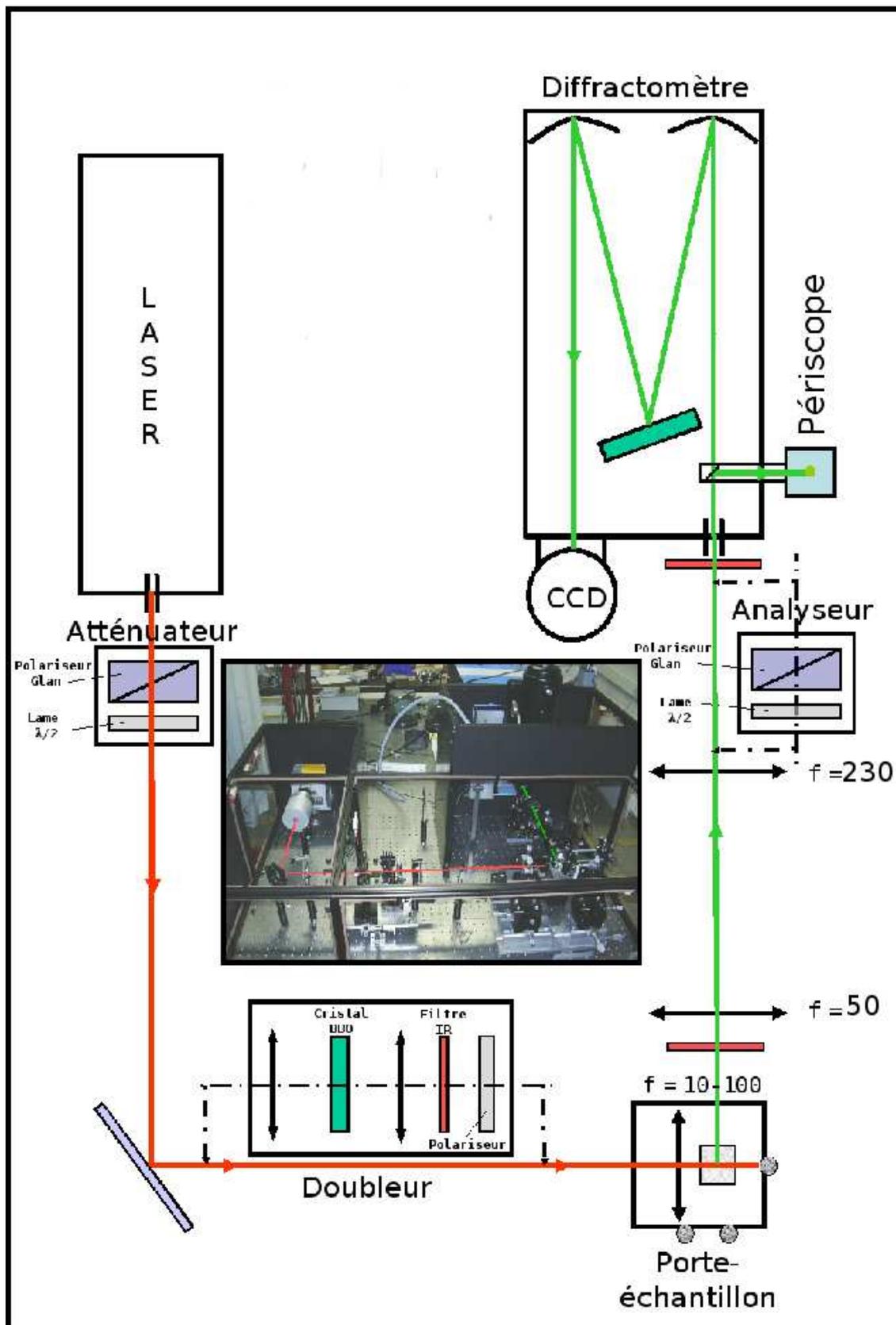


FIG. 3.1 – Schéma de principe du spectrographe hyper-Raman

3.1 Qualité des échantillons pour la diffusion hyper-Raman

La diffusion hyper-Raman (DHR) nécessite des puissances incidentes élevées pour compenser la faible probabilité du processus. Son efficacité est par ailleurs une fonction quadratique du flux incident. Pour obtenir des spectres de qualité, il sera donc souvent nécessaire de travailler aux puissances les plus élevées possibles, supportables par les matériaux. Les matériaux candidats à la DHR devront donc être raisonnablement transparents dans le domaine de longueur d'onde allant de 1064 nm (faisceau fondamental) à 532 nm (seconde harmonique). La qualité optique sera aussi un critère majeur de réussite. Par exemple, la présence de défauts au niveau microscopique (impuretés chimiques) ou macroscopiques (micro-bulles) diminue considérablement le seuil d'endommagement («claquage») du matériau. De ce point de vue, les surfaces sont généralement plus sensibles que le volume. Il s'avère que les verres d'oxydes que nous avons étudiés sont très résistants au flux. Ceci est particulièrement vrai pour les silices industrielles qui sont de très bonne qualité optique et supportent la puissance maximum que délivre notre laser soit une puissance moyenne $P_{moy}=8.2$ W, et une puissance crête $P_c=50$ kW.

Les matériaux qui sont caractérisés par des liaisons ioniques possèdent en général un champ interne plus faible comparé à celui associé aux matériaux dont les liaisons sont plutôt de type covalentes. C'est le cas par exemples des cristaux ferroélectriques, qui en plus ont des constantes diélectriques très élevées. Ils vont donc naturellement s'ioniser pour de faibles puissances incidentes. Toutefois, leur très grande sensibilité hyper-Raman permet d'obtenir des spectres de qualité malgré des taux d'irradiation de l'ordre de 10 fois inférieurs à ceux des verres.

Pour toutes ces raisons, il est souvent difficile de connaître *a priori* comment va réagir un matériau sous irradiation. La première étape de la DHR consistera donc à définir pour chaque système, les caractéristiques optimales du laser en terme de puissance de crête, de puissance moyenne et de taux de répétition. Les «claquages» éventuels produiront des traces d'endommagement de quelques dizaines de μm^3 . Pour limiter au mieux ces effets, il est nécessaire de caractériser précisément le laser dans ses différents régimes de fonctionnement.

3.2 Le laser

La source est un laser déclenché par commutation de pertes (Q-Switch)¹. Le milieu amplificateur solide est un grenat d'aluminium et yttrium dopé avec des ions néodymes (Nd :YAG) pompé par diode laser fibrée délivrant une puissance de 40 W. Il délivre des impulsions infrarouges de longueur d'onde 1064 nm à des taux de répétition variant de 1 Hz à 100 kHz et des courants de diode compris entre 20 A et 38 A. Les caractéristiques techniques données par le constructeur sont reportées dans le tableau 3.1. Nous avons caractérisé ce laser (puissance moyenne, puissance crête, largeur et forme temporelle des impulsions) dans toute la gamme de courant de diode et taux de répétition accessibles. L'ensemble des résultats est détaillé dans

¹Modèle "Navigator 1" J40-X30SC-106QM-2 commercialisé par Spectra Physics

Longueur d'onde	1064 nm
Mode	TEM ₀₀
Puissance moyenne	> 6 W
Energie par impulsion	> 6 μ J
Durée des impulsions	< 30 ns
Puissance crête	> 20 kW
Diamètre du faisceau	0,45 mm
Divergence du faisceau (angle total)	3.4 mrad
M^2 (écart par rapport au faisceau gaussien)	<1,15

TAB. 3.1 – Caractéristiques techniques du laser à 10 kHz

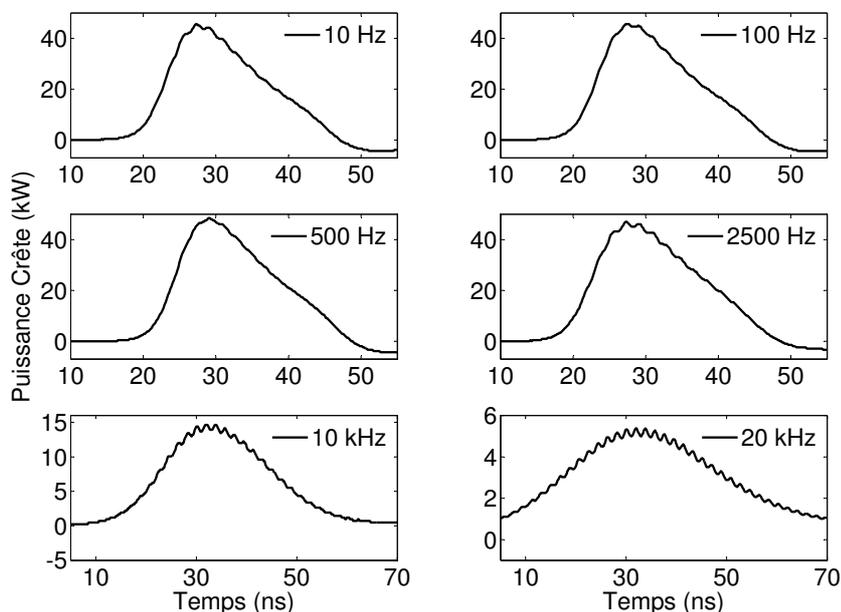


FIG. 3.2 – Profil temporel des impulsions laser pour un courant de diode de 35A.

l'annexe A. La figure 3.2 représente l'évolution du profil temporel d'une impulsion laser pour des taux de répétition variant de 10 Hz à 20 kHz. On peut remarquer que le profil est légèrement dissymétrique, notamment aux faibles cadences.

Nous définirons en détail les paramètres du faisceau laser dans la partie 3.4. Mais on peut remarquer que l'intensité diffusée en DHR décroît quadratiquement dès que l'on s'éloigne de la focale dans laquelle l'énergie du faisceau est concentrée. On peut donc considérer que la DHR se produira uniquement dans cette région. Si la fente d'entrée du spectrographe est suffisamment large pour que le volume diffusant soit entièrement collecté l'intensité DHR peut s'écrire d'après [17] :

$$I^{HR} \sim \beta^2 \frac{I_0^2}{S^2} V \sim \beta^2 I_0^2 \frac{\ell_0}{S} \quad , \quad (3.1)$$

où β est l'hyperpolarisabilité, I_0 l'intensité incidente au foyer, $V \approx \ell_0 S$ le volume diffusant avec ℓ_0 et S la longueur du volume diffusant et la section au foyer, respec-

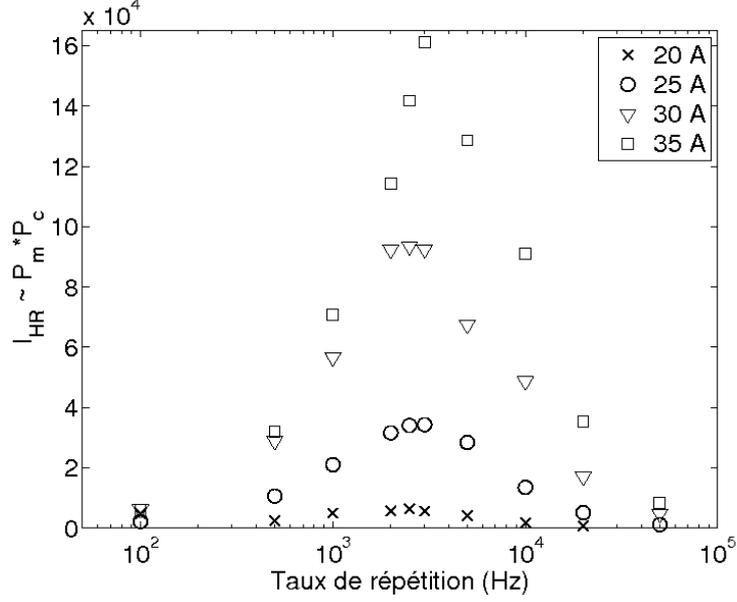


FIG. 3.3 – Efficacité hyper-Raman en fonction du taux de répétition pour différents courants de diode.

tivement. D'autre part, $S \sim W_0^2$ et d'après [87] $\ell_0 \sim W_0^2 \sim f_1$ où W_0 est la «taille du faisceau» (Beam-Waist) au foyer et f_1 la focale de la lentille de focalisation. Le facteur géométrique $\frac{\ell_0}{S}$ est une constante indépendante de la focale utilisée. Ainsi dans le cas où l'optique permet de collecter entièrement le volume diffusant, on a $I^{HR} \sim \beta^2 I_0^2$ et l'intensité ne dépendra pas du degré de focalisation du faisceau dans l'échantillon. Ceci est intéressant pour les échantillons sensibles au flux car on peut diminuer la densité de puissance sans perte de signal, simplement en augmentant la distance focale de la lentille f_1 . Mais augmenter la taille du volume diffusant impose une ouverture de fente plus grande à l'entrée du spectrographe et engendrera une perte de résolution. La valeur de l'intensité HR donnée par l'équation 3.1 doit être modifiée dans le cas d'une impulsion de forme gaussienne : pour un pulse de forme gaussienne l'intensité hyper-Raman diffusée est alors proportionnelle à la durée d'une impulsion laser τ et au taux de répétition f du laser :

$$I^{HR} \sim \beta^2 I_0^2 \sim \beta^2 P_c^2 \tau f \sim \beta^2 P_m P_c \quad . \quad (3.2)$$

La figure 3.3 représente le produit $P_m \times P_c$ en fonction du taux de répétition du laser pour différents courants de diode (cf. annexe A). On remarque que l'intensité I_{HR} sera maximale pour des taux de répétition compris entre 2000 Hz et 3000 Hz. C'est donc dans cette gamme de taux de répétition que notre dispositif aura le rendement le meilleur pour la DHR.

3.3 Le spectrographe

Pour optimiser l'observation du processus hyper-Raman il est nécessaire de collecter la lumière diffusée par l'échantillon sous l'angle solide le plus grand possible. Cette grande ouverture numérique doit altérer au minimum la résolution spectrale du dispositif pour permettre la mesure des excitations de basse fréquence dans les verres, telles que les modes de relaxation, ou bien le pic boson. De façon générale, la transmission d'un spectrographe est le produit de convolution de la fonction du réseau (R) par la fonction «fente» (F), et par la fonction d'aberration (A), soit :

$$T(\omega) = R(\omega) * F(\omega) * A(\omega) \quad . \quad (3.3)$$

On peut associer à la largeur spectrale de $R(\omega)$ (largeur à mi-hauteur), sa dispersion linéique, D_ℓ , c'est à dire la distance Δx (μm) au foyer de la focale f du spectrographe par unité de longueur d'onde $\Delta\lambda$ (nm) :

$$D_\ell = \frac{mf}{a \cos \theta_m} \quad , \quad (3.4)$$

où a est le pas du réseau et θ_m l'angle de diffraction à l'ordre m . On constate qu'au premier ordre, la dispersion linéique sera d'autant meilleure que f est grande et que le nombre de traits par mm ($\frac{1}{a}$) est grand. Le pouvoir de résolution ($P.R.$) est donné par la relation :

$$P.R. = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = Nm \quad (3.5)$$

où N est le nombre total de traits éclairés. On constate alors que :

- Pour une ouverture numérique donnée (luminosité), augmenter la focale f du spectrographe améliore certes la résolution de $R(\omega)$, mais impose des réseaux de plus en plus grands.
- Augmenter le nombre de traits par mm améliore aussi la résolution, mais diminue l'intensité par unité de fréquence sur la caméra CCD.
- Travailler sous incidence plutôt rasante pour le réseau augmente D_ℓ et $P.R.$, mais ce n'est pas une solution convenable car elle impose un réseau de taille démesurée si on veut collecter toute la lumière diffusée.
- Il faut que la résolution de la fonction réseau soit dans la mesure du possible, compatible avec la largeur de fente d'entrée.
- De fait des grandes ouvertures requises, le dispositif devra être corrigé au mieux de l'effet des aberrations.

Il faut également que la taille des pixels de la caméra CCD ne limite pas la résolution spectrale du spectrographe. Enfin, il est nécessaire que le dispositif d'illumination de l'échantillon et de collection de la lumière diffusée (lentilles f_1, f_2, f_3 de la figure 3.1) se couple convenablement avec le spectrographe pour que la totalité de la lumière diffusée soit analysée. Emmanuel Longueteau ATER au Laboratoire en 2002-2003 a développé un programme de «jeté de rayons» de façon à définir le dispositif «idéal» pour notre application. Dans son calcul, il a pris en compte certaines contraintes généralement imposées par les constructeurs, telles que le grandissement du spectrographe (égal à 1), la taille maximum pour le réseau (~ 10 cm de côté),

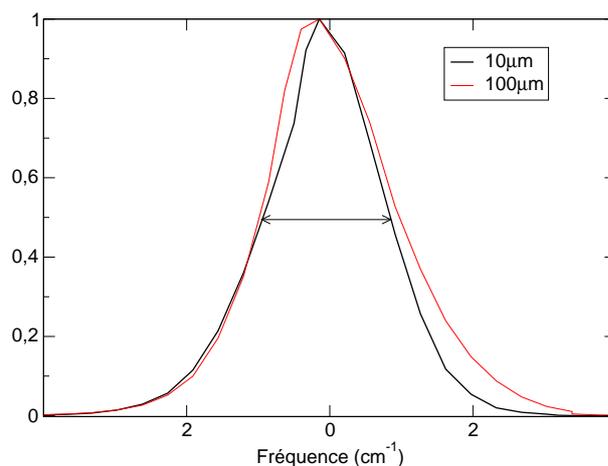


FIG. 3.4 – Fonction d'appareil en fonction de l'ouverture de la fente

et l'ordre de diffraction ($m=1$). Ce travail nous a permis de choisir un dispositif commercial qui répondait au mieux à nos exigences. Nous avons opté pour un spectrographe de type *FHR 640* commercialisé par Jobin-Yvon Horriba, de focale $f=640$ mm et d'ouverture numérique $O.N.=\frac{f}{5,6}$. Quelques modifications ont été apportées : positionnement vertical du bâti, pièce d'adaptation pour accueillir la caméra CCD, mise en place d'un périscope de visualisation de la fente d'entrée (développé au Laboratoire). Deux réseaux de 108 mm de cotés peuvent être positionnés. Le premier, très lumineux, a une densité de 600 traits/mm. Sa couverture spectrale d'environ 2500 cm^{-1} sur la CCD, permet d'acquérir en une seule fois la totalité du spectre des phonons, avec une résolution de l'ordre de 6 cm^{-1} pour une ouverture de fente de $100 \mu\text{m}$. Le second possède 1800 traits/mm et permet d'atteindre des résolutions expérimentales de l'ordre de 2 cm^{-1} , avec $100 \mu\text{m}$ d'ouverture de fente. Sa dispersion linéique $D_\ell \cong 1,25 \text{ mm.nm}^{-1}$ et son pouvoir de résolution $P.R. \cong 200000$ donnent une résolution de la fonction réseau à $\lambda = 532 \text{ nm}$ (fréquence double du laser), $\Delta\nu_{1800} \cong 0,1 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur, bien inférieure à la valeur expérimentale, montre que la résolution est limitée par la largeur de la fente ou par les aberrations. En utilisant la valeur de D_ℓ calculée plus haut, on peut associer une largeur en fréquence $\Delta\nu_{fente} \cong 2,8 \text{ cm}^{-1}$ à une ouverture de $100 \mu\text{m}$. Cette valeur est en assez bon accord avec la valeur expérimentale $\Delta\nu_{exp} \cong 2,1 \text{ cm}^{-1}$ (figure 3.4) et tend à montrer que dans ce cas, la résolution est totalement dominée par la fonction Fente (F). Toutefois, lorsque l'on ferme la fente jusqu'à $10 \mu\text{m}$ on n'augmente pas la résolution d'un facteur 10 comme on devrait s'y attendre, et de plus, la fonction d'appareil de la figure 3.4 devient dissymétrique. Cette dissymétrie est liée aux effets d'aberrations qui ne sont plus négligeables pour les petites ouvertures. L'ensemble de nos mesures montre qu'il est difficile d'obtenir des résolutions inférieures à $\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$ avec notre appareil. Enfin, on peut aussi vérifier que le spectrographe se couple convenablement avec le détecteur CCD car la largeur spatiale d'une fonction d'appareil de $1,5 \text{ cm}^{-1}$ de largeur spectrale est $\Delta x_{exp}=53 \mu\text{m}$. La taille d'un pixel étant de $13,5 \mu\text{m}$, la fonction d'appareil couvrira au moins 4 pixels à mi-hauteur, et la CCD ne limitera jamais la résolution du dispositif. Pour de moins bonnes résolutions, il suffira de coupler les pixels par deux, voire trois, ce qui permettra par ailleurs de réduire le

bruit de lecture du capteur.

3.4 Volume diffusant et couplage avec le spectrographe

La répartition radiale de l'amplitude du champ électrique $E(r)$ du mode TEM₀₀ délivré par le laser peut être approximée par une fonction gaussienne :

$$E(r) = E_0 e^{-\frac{r^2}{W^2}} \quad \text{et pour l'intensité} \quad I(r) = I_0 e^{-\frac{2r^2}{W^2}} \quad . \quad (3.6)$$

où E_0 et I_0 sont le champ et l'intensité en $r=0$, respectivement. W définit la demi largeur gaussienne de $E(r)$, c'est à dire le rayon pour lequel $\frac{E}{E_0} = e^{-1}$, ou de façon similaire, le rayon pour lequel l'intensité I a diminué de e^{-2} , soit $I=0,135 I_0$ (cf. figure 3.5). En intégrant $I(r)$, on peut montrer que 86,5 % de la puissance est contenue

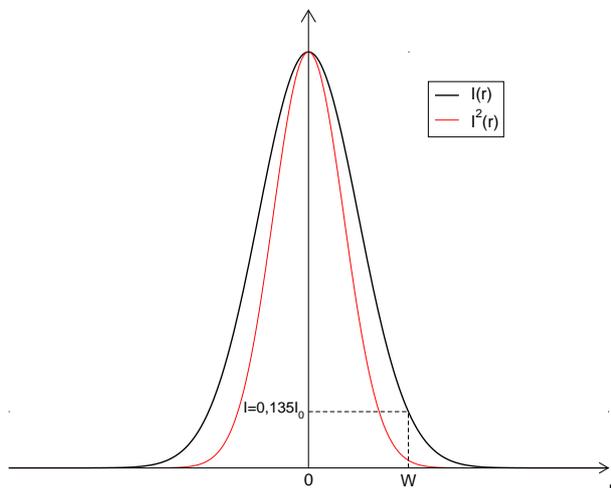


FIG. 3.5 – Profil radial de l'intensité d'un faisceau gaussien.

dans la tache de rayon W [12]. La figure 3.6 reproduit l'enveloppe d'un faisceau gaussien se propageant le long de l'axe (Oz). Le plus petit diamètre du faisceau est égal à $2W_0$ à la «taille» du faisceau ou «Beam-Waist» ($z=0$), où les fronts d'ondes sont des plans. La dépendance du rayon $W(z)$ en fonction de la distance z au centre s'écrit [12] :

$$W^2(z) = W_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi W_0^2} \right)^2 \right] \quad (3.7)$$

Sur la figure 3.6, θ_0 définit la divergence du faisceau, c'est à dire l'angle de diffraction en champ lointain :

$$\theta_0 = \frac{\lambda}{\pi W_0} \quad (3.8)$$

Le profil d'intensité le long de l'axe optique z est décrit par la longueur ℓ_0 qui définit l'étendue de la région pour laquelle $W(z) \lesssim \sqrt{\alpha} W_0$. La valeur de α est

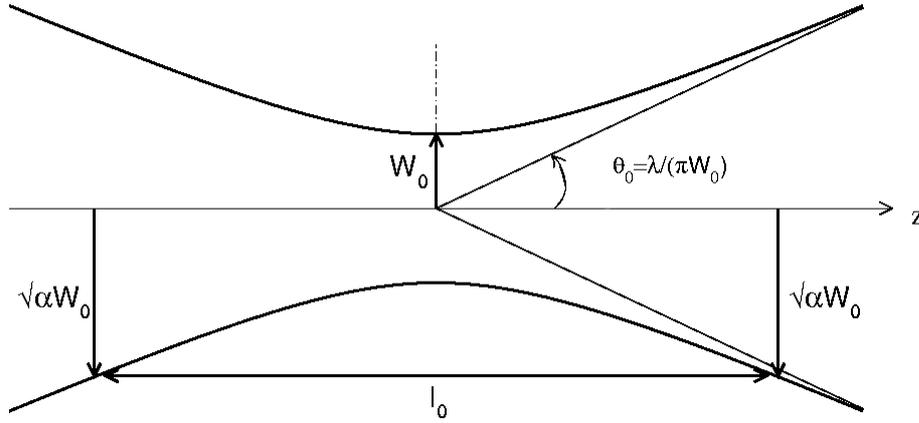


FIG. 3.6 – Définition des grandeurs caractéristiques d'un mode gaussien dans la région du "beam Waist".

arbitraire (par exemple, $\alpha = \frac{1}{0.9}$ [87]). Toutefois la valeur de ℓ_0 pour $\alpha = 2$ définit le "paramètre confocal" du faisceau. Dans ce cas on a :

$$\ell_0 = \frac{2\pi}{\lambda} W_0^2 \quad . \quad (3.9)$$

La région $|z| < \frac{\ell_0}{2}$ est appelée région du «champ proche» et celle pour laquelle $|z| > \frac{\ell_0}{2}$ est la région du «champ lointain». Dans cette dernière, le faisceau gaussien se comporte comme s'il émanait d'une source ponctuelle de divergence de demi-angle θ_0 . Une des propriétés importante d'un faisceau gaussien est, si l'on peut négliger les aberrations, qu'il se transforme en un autre faisceau gaussien après le passage d'une lentille. La figure 3.7 schématise une telle transformation et reproduit exactement notre configuration expérimentale où W_0 et θ_0 sont la taille et la divergence du laser, et f_1 la lentille de focalisation dans l'échantillon. Si l'on néglige le dioptre air/échantillon on peut trouver la taille W_1 ainsi que la distance focale z_1 [12] :

$$W_1^2 = \frac{W_0^2}{\left(\frac{z_0}{f} - 1\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda} \frac{W_0^2}{2f}\right)^2} \quad (3.10)$$

$$z_1 = f + \frac{(z_0 - f)f^2}{(z_0 - f)^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda} \frac{W_0^2}{2f}\right)^2} \quad (3.11)$$

La valeur de W_1 sera peu affectée par le passage dans l'échantillon d'indice n . Par contre, pour des courtes distances focales f_1 , la valeur de z_1 peut changer de façon significative en valeur relative. Pour prendre en compte cet effet on peut, en première approximation, remplacer $\frac{2\pi}{\lambda}$ (vecteur d'onde \vec{k} dans l'air) par $\frac{2\pi n}{\lambda}$ (vecteur d'onde \vec{k} dans le milieu d'indice n) sur la profondeur z_{ech} traversée dans le milieu n .

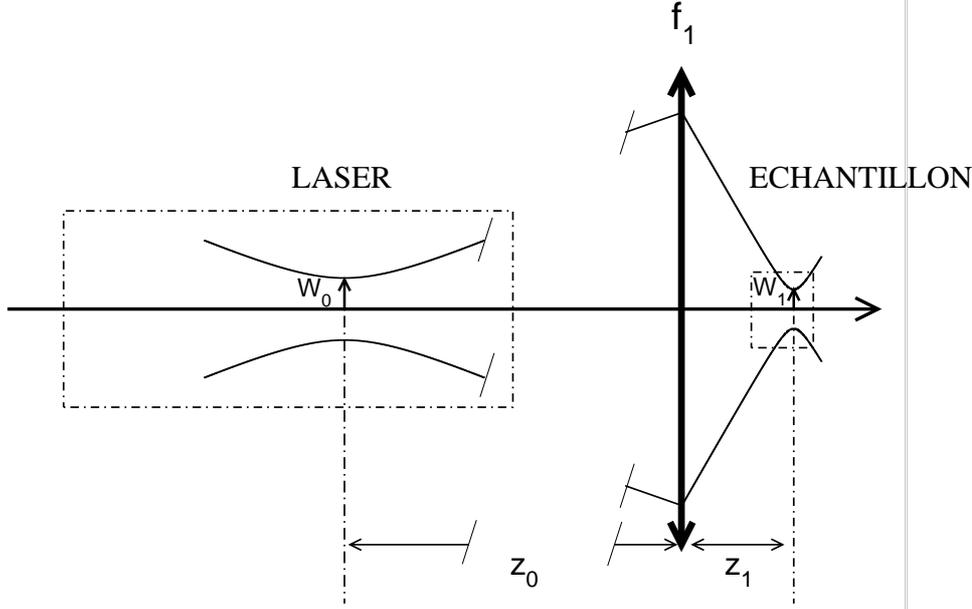


FIG. 3.7 – Passage du faisceau gaussien de waist W_0 issu du laser, à travers la lentille de focalisation f_1 .

Il faut toutefois noter qu'à la différence de la diffusion Raman dont l'intensité est une fonction linéaire de celle de la source, l'intensité de la diffusion HR est elle une fonction quadratique, soit $I_{HR} \propto I^2$. On a alors :

$$I_{HR}(2\omega) \propto e^{-\frac{4r^2}{W^2}} \quad , \quad (3.12)$$

Le volume diffusant autour de la fréquence double (2ω) est donc plus petit que le volume diffusant à la fréquence fondamentale (ω) comme le montre la figure 3.5. Par analogie entre 3.6 et 3.12 on a :

$$W_1(2\omega) = \frac{W_1(\omega)}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad \ell_1(2\omega) = \frac{\ell_1(\omega)}{2} \quad . \quad (3.13)$$

Cet effet est très intéressant car on aura naturellement une meilleure résolution spatiale en hyper-Raman qu'en Raman. La meilleure définition du volume diffusant implique également une meilleure résolution spectrale car la fente d'entrée sera plus étroite dans le premier cas. Enfin, la réduction d'un facteur deux du «paramètre confocal» ℓ_0 et donc de la profondeur de champ, permettra de perdre moins de signal sur des échantillons plus fins étudiés en rétrodiffusion (très favorable pour les études sous haute pression hydrostatique).

Nous avons calculé dans le tableau 3.2 la taille du faisceau à la focale ($W_1(2\omega)$), le paramètre confocal $\ell_1(2\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} W_1^2(2\omega)$ et la distance focale z_1 , pour les lentilles de focalisation disponibles sur notre spectrographe. Les caractéristiques du laser pour le calcul sont données dans le tableau 3.1 ($W_0=0,225$ mm, $\theta_0=1,7$ mrad), la distance z_0 est d'environ 1000 mm.

Enfin, on peut vérifier que pour le doublet afocal f_2, f_3 de grandissement $G = \frac{230}{50}$ (figure 3.1), l'ouverture numérique au niveau de la fente d'entrée devient $O.N. = 7$.

f(mm)		10	20	30	47	100
hyper Raman ($\lambda=1064$ nm)	$W_1(2\omega)$ (μm)	1,6	3,2	4,9	7,8	17,7
	$\ell_1(2\omega)$ (mm)	0,031	0,125	0,286	0,727	3,69
	$z_1(2\omega)$ (mm)	10,1	20,4	30,9	49,3	111,1
Raman ($\lambda=532$ nm)	$W_1(\omega)$ (μm)	2,3	4,6	7,0	11,1	25
	$\ell_1(\omega)$ (mm)	0,062	0,250	0,572	1,454	7,38
	$z_1(\omega)$ (mm)	10,1	20,4	30,9	49,3	111,1

TAB. 3.2 – Paramètre du faisceau laser après le passage des différentes lentilles disponibles. La spectroscopie Raman est effectuée à $\lambda=532$ nm en plaçant un doubleur de fréquence sur le trajet du faisceau incident. Pour les calculs nous avons considérés que cela ne modifiait pas W_0 et θ_0 .

Cette valeur est légèrement supérieure à 5,6 et garantit que toute l'intensité diffusée sera bien analysée par le spectrographe. D'autre part, les volumes diffusants HR compris entre 3 et 35 μm ($f_1=10\text{-}100$ mm) donnent des ouvertures de fente de 13,8 à 160 μm compatibles avec les résolutions de l'ordre du cm^{-1} que l'on veut atteindre (cf. §3.3).

3.5 Analyse de polarisation

L'analyse de la polarisation est essentielle pour la détermination des bandes spectrales. Le dispositif utilisé à l'entrée du spectrographe pour analyser est composé d'une lame $\frac{\lambda}{2}$ suivie d'un polariseur à prismes de type Glan-Thompson [44] ayant un angle d'acceptance ($\gtrsim 12^\circ$) du même ordre que la divergence du faisceau sur la fente d'entrée. Il est réglé de manière à toujours transmettre la composante V de la lumière ce qui permet de s'affranchir de la dépendance en polarisation de la transmission des réseaux. Le spectre en polarisation H est obtenu en faisant tourner de 90° la polarisation du faisceau diffusé grâce à une rotation de 45° de la lame $\frac{\lambda}{2}$. Nous avons mesuré la précision de ce dispositif d'analyse en réalisant la spectroscopie Raman du tétrachlorure de carbone (CCl_4). Le CCl_4 est liquide aux conditions normales de température et de pression. La molécule forme un tétraèdre régulier avec les atomes de chlore au sommet et l'atome de carbone au centre. CCl_4 appartient au groupe ponctuel T_d . La représentation irréductible pour les vibrations est :

$$\Gamma = 2F_2(IR, R, HR) + A_1(R, HR) + E(R) + F_1(HR) \quad . \quad (3.14)$$

Les abréviations entre parenthèse donnent l'activité des modes en absorption infra-rouge (IR), Raman (R), hyper-Raman (HR). Il faut noter que l'étude de ce liquide est intéressante car il présente la même symétrie locale que le silice vitreuse. Le mode

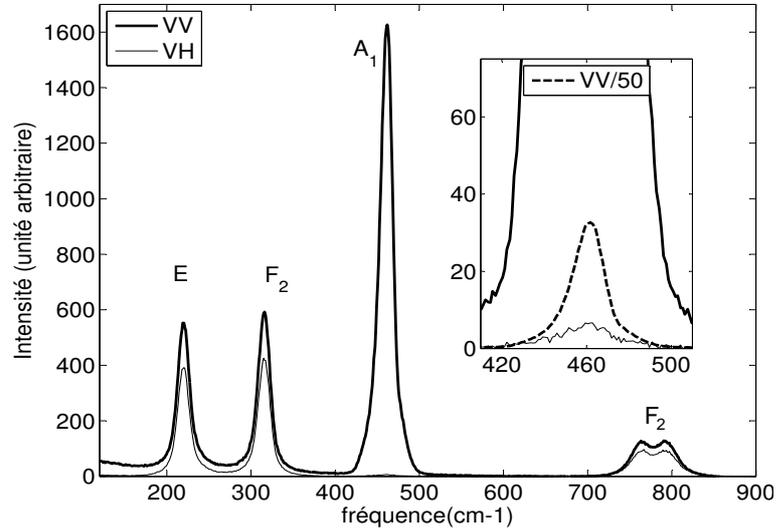


FIG. 3.8 – Analyse de la polarisation du spectre Raman de CCl_4

A_1 à 451 cm^{-1} correspond à un étirement symétrique des liaisons C-Cl et les règles de sélection moléculaires prévoient un rapport de dépolarisation $\rho_{A_1}^{theo} = \frac{I_{VH}}{I_{VV}} = 0$. Les meilleures mesures donnent $\rho_{A_1} = 0,0039 \pm 0,0002$ [64]. Ce léger écart avec la valeur théorique est expliqué par les interactions entre les molécules dans le liquide qui modifient la symétrie du tétraèdre et permettent la diffusion en VH [64]. La figure 3.8 présente le spectre Raman de CCl_4 mesuré sur le spectrographe hyper-Raman en utilisant un faisceau visible ($\lambda = 532\text{ nm}$) produit par le cristal *BBO* doubleur de fréquence. Les bandes à 218 cm^{-1} , 314 cm^{-1} et le doublet vers 780 cm^{-1} sont associées au mode E et aux deux modes F_2 , respectivement. Leurs rapports de dépolarisation mesurés sont $\rho_E = 0,748$, $\rho_{F_2}(314\text{ cm}^{-1}) = 0,735$ et $\rho_{F_2}(780\text{ cm}^{-1}) \cong 0,74$. Ils sont à comparer à la valeur théorique $\rho = \frac{3}{4}$ pour ces modes. Pour le mode A_1 , on trouve $\rho_{A_1} = 0,0044 \pm 0,0005$. Ce résultat montre que notre équipement sélectionne la polarisation avec une précision meilleure que 1 %. Des mesures de polarisation très précises sont donc possibles au moins jusqu'à 800 cm^{-1} pourvu que les modes diffusent de manière suffisamment forte pour que le résultat ne soit pas limité par la statistique.

La spectroscopie de la silice montre que le système d'analyse reste relativement fiable pour des fréquences supérieures à 800 cm^{-1} . Pour une géométrie de diffusion à 90° les modes LO sont inactifs par symétrie en VV. La figure 3.9 montre que cette règle est très bien vérifiée pour le LO à 500 cm^{-1} . Par contre le LO vers 1250 cm^{-1} semble donner une faible contribution en VV (flèche sur la figure 3.9), ce qui équivaudrait à une fuite d'environ 3 %. Toutefois l'origine de cette réminiscence du LO n'est pas claire. Cela pourrait provenir de l'analyse de polarisation qui se dégrade à haute fréquence ou bien d'une fuite des LO à cause de la grande ouverture numérique. Cependant, des expériences faites dans des monocristaux ferroélectriques (perovskites ABO_3) montrent que cette dernière hypothèse ne doit pas être retenue.

Il n'est pas exclu non plus que cet épaulement provienne d'un mode qui pointe à une fréquence proche de celle du LO.

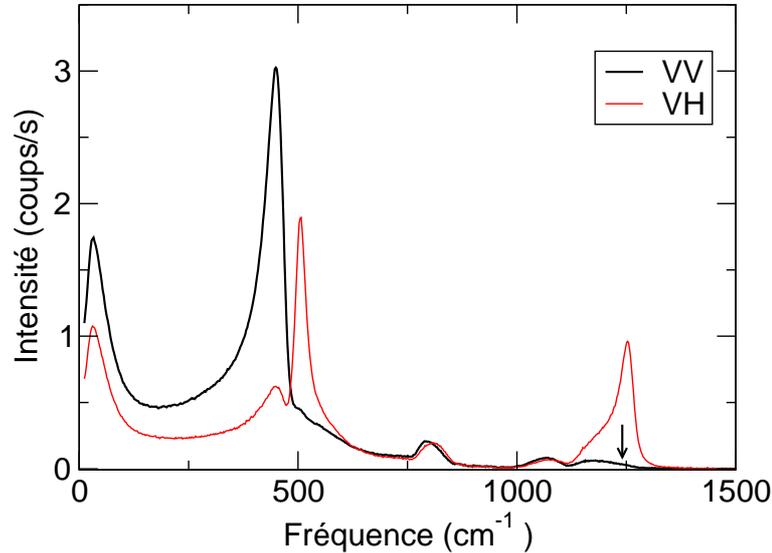


FIG. 3.9 – Spectre hyper-Raman polarisé de la silice à 90 degrés

3.6 Performances du dispositif

Une fois le spectrographe pleinement opérationnel nous avons testé des matériaux de différentes natures pour valider l'étendue de ses possibilités. Nous avons obtenu des spectres hyper-Raman dans les liquides organiques et inorganiques comme le tétrachlorure de carbone (CCl_4), l'eau et l'éthanol. Dans des solides : cristaux ferroélectriques (PbTiO_3 , SrTiO_3), les relaxeurs ($\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) et les polymères (PMMA). Nous avons aussi monté une platine chauffante pour mesurer la DHR à haute température.

Spectroscopie HR dans les polymères

La figure 3.10 représente le premier spectre de DHR obtenu sur un verre de polymère : le polyméthylmetacrylate (PMMA). Le spectre HR fait apparaître de nombreux modes de vibration. L'encart sur cette figure montre la partie basse fréquence du spectre mesurée grâce au réseau 1800 traits/mm. On distingue clairement le pic boson HR qui malheureusement n'est pas résolu avec notre dispositif. La possibilité d'effectuer la diffusion HR dans des systèmes aussi peu propices que les polymères est très importante. En effet, dans ces systèmes désordonnés, la nature des vibrations et du pic boson en particulier est encore très mal comprise et la DHR apportera une expertise nouvelle sur ce thème.

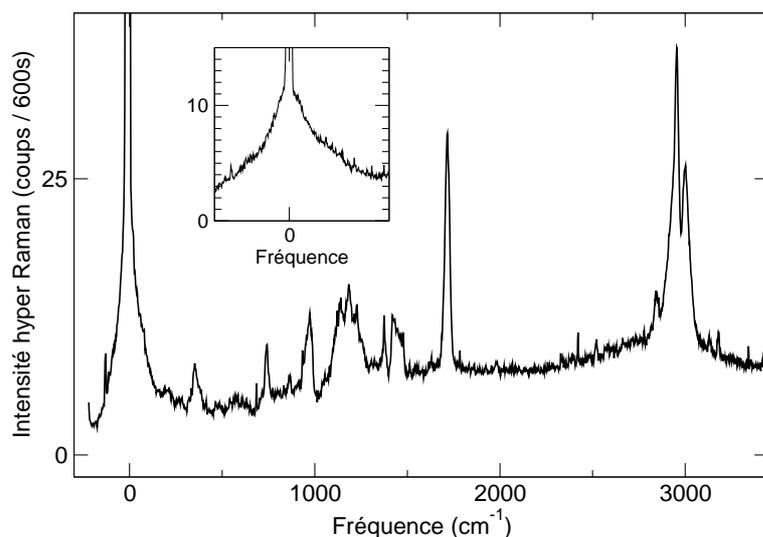


FIG. 3.10 – Diffusion HR dans un polymère de PMMA. Le spectre présenté dans l’encart a été obtenu avec la configuration "haute résolution" du spectrographe. Ce dernier ne peut pas être résolu, en partie à cause du signal hyper-Rayleigh ($\omega=0$) qui limite le contraste à basse fréquence.

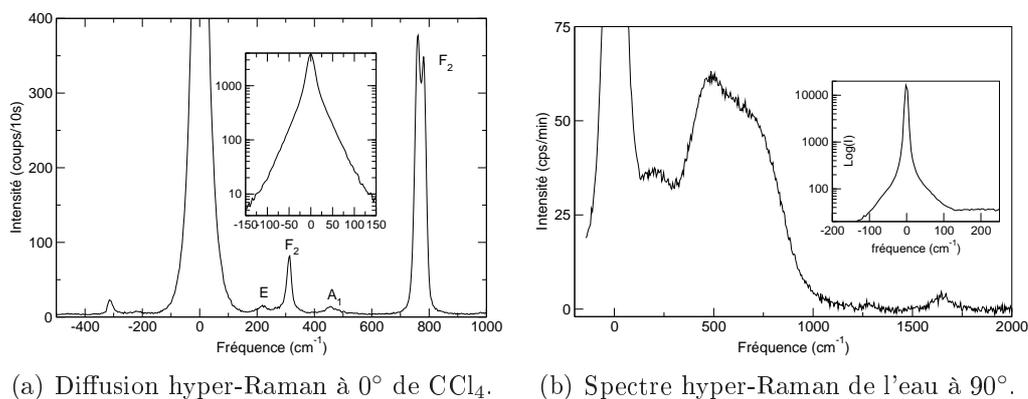


FIG. 3.11 – Exemple de spectres hyper-Raman dans les liquides. Les encarts représentent le signal hyper-Rayleigh en échelle logarithmique.

Spectroscopie HR dans les liquides

La figure 3.11a présente le spectre hyper-Raman de CCl_4 . Les intensités données en cps/10s montrent que la diffusion HR est très facile dans ce liquide. Ceci est aussi vrai dans l’eau (figure 3.11b). Dans le cas du CCl_4 , on observe bien les deux modes F_2 ainsi que le mode A_1 , normalement attendus (Eq. 3.14). Le mode E , interdit par symétrie donne une faible contribution à la diffusion. L’origine de cette intensité, bien qu’encore mal comprise, montre que les règles de sélection attendues pour une molécule isolée ne s’appliquent pas exactement dans le cas des molécules en interactions (liquides et solides). Mais la signature spectrale probablement la plus intéressante se trouve à basse fréquence. L’encart centré sur la région comprise

entre -150 et 150 cm^{-1} . On observe sur cette représentation que le signal hyper-Rayleigh possède deux composantes distinctes. La plus étroite en fréquence a été associée à la diffusion des mouvements de rotation des tétraèdres CCl_4 («rotational diffusion»), tandis que la composante plus rapide correspond des mouvements de rotations collectifs [54]. Cette conclusion est très intéressante car elle appuie très bien notre interprétation sur l'origine du pic boson de la silice vitreuse (cf. chapitre 4) [45].

Spectroscopie HR des cristaux ferroélectriques relaxeurs

Les relaxeurs ferroélectriques sont des solutions solides localement désordonnées de type perovskite ($\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$) et dont les propriétés diélectriques exceptionnelles en font des candidats de choix pour de nombreuses applications (capteurs de déplacement, capteurs infrarouges, mémoires à trois dimensions, ...). Ce comportement serait relié à la présence de nanodomains polaires dans ces matériaux. Toutefois, la relation entre la structure à l'échelle nanométrique et les propriétés physiques macroscopiques reste mal comprise. Bien que la spectroscopie HR soit une technique très utilisée pour étudier les systèmes ferroélectriques, elle n'avait encore jamais été appliquée aux relaxeurs. Nous avons choisi d'étudier tout d'abord PMN ($\text{PMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) qui est un modèle dans cette famille de matériaux. La spectroscopie est très difficile, car ce matériau est très sensible au flux nous obligeant à travailler à des puissances très faibles ($\sim 2 \text{ kW}$ crête). Sa structure moyenne de symétrie cubique donne la représentation irréductible suivante :

$$\Gamma = 3F_1(\text{IR}, \text{HR}) + F_2(\text{HR}) \quad (3.15)$$

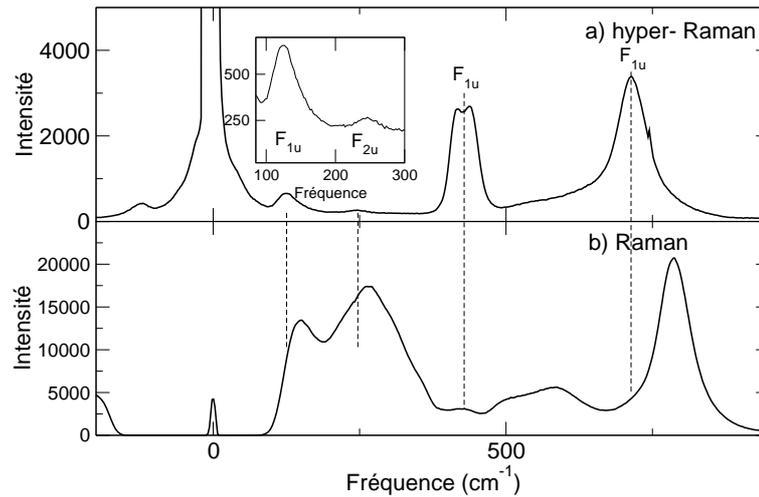
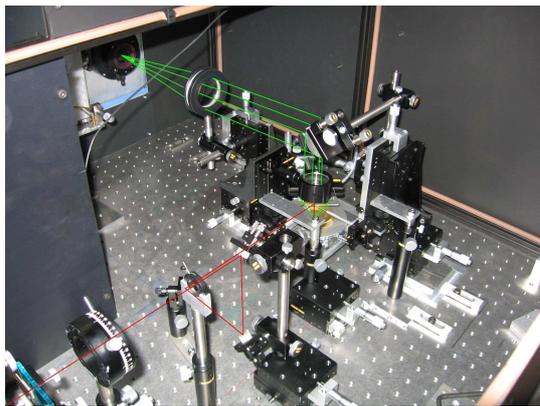


FIG. 3.12 – Comparaison des spectres hyper-Raman **a)** et Raman (avec filtre Notch) **b)** du relaxeur ferroélectrique $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

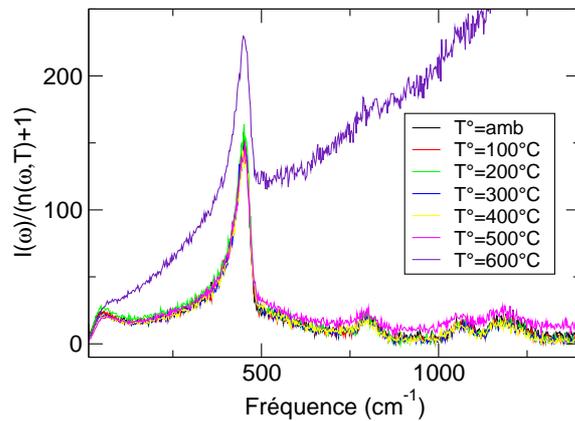
Les trois modes polaires F_1 correspondent globalement à des mouvements en opposition de phase de l'ion central (B' ou B'') vis à vis de la cage d'ion A et/ou

des octaèdres d'oxygène. Du fait de leur caractère polaire, ces trois modes possèdent une composante transverse optique TO et longitudinale optique LO. Le mode F_2 n'est pas polaire, et correspond à un mouvement en opposition de phase des atomes d'oxygène seuls [98]. Il est actif uniquement en hyper-Raman, d'où son appellation de «mode silencieux». La figure 3.12 présente le premier spectre hyper-Raman obtenu dans PMN, ainsi que le spectre Raman correspondant. Ce spectre HR constitue la première observation directe des modes de vibration dans un relaxeur en phase cubique. On constate tout d'abord que les pics HR ne sont pas reproduits en Raman, ce qui suggère que le signal Raman ne provient probablement pas de vibrations de centre de zone. Le spectre est d'autre part dominé par la composante LO des modes de symétrie F_{1u} . Enfin, on observe le mode «silencieux» de symétrie F_{2u} vers 250 cm^{-1} . L'ensemble de ce travail a fait l'objet d'une publication [47].

Mesures en température



(a) Montage d'une platine chauffante sur le spectrographe hyper-Raman. Les faisceaux incidents (infrarouge) et diffusé (visible) sont dessinés en rouge et vert, respectivement, pour plus de clarté.



(b) Diffusion hyper-Raman de la silice en fonction de la température. Les spectres sont normalisés par la facteur d'occupation de Bose. A partir de 600 °C , le rayonnement du corps noir rend impossible l'exploitation des résultats.

FIG. 3.13 – Montage de la platine chauffante et mesures en température obtenues sur un échantillon de silice de type suprasil.

Nous avons également adapté un four sur le spectrographe hyper-Raman. La platine² ($T_{max}=1500\text{ °C}$) a été montée en rétrodiffusion (figure 3.13a). La spectroscopie hyper-Raman de la silice a été possible jusqu'à $\sim 500\text{ °C}$. Au delà, le rayonnement du corps noir crée un bruit de fond qui noie le signal hyper-Raman comme le montre la figure 3.13b. Pour mesurer à des températures supérieures on peut imaginer un système de synchronisation de la caméra CCD avec la cellule Q -switch du laser. On réduirait ainsi la quantité de rayonnement parasite en sélectionnant des fenêtres temporelles d'acquisition de même taille que la largeur des impulsions laser. De cette

²Modèle TS1500, commercialisé par Linkam.

façon, on peut espérer améliorer le rapport signal sur bruit de trois à quatre ordres de grandeur.

Chapitre 4

Étude de *v*-SiO₂

Le réseau de silice est formé de tétraèdres SiO₄ connectés par les atomes d'oxygènes (oxygènes pontants). La forme des tétraèdres est très bien définie avec une distance $d_{\text{Si-O}} = 1.608 \pm 4.10^{-3} \text{ \AA}$ et un angle O-Si-O de $109,7^\circ \pm 4,5^\circ$ [31]. Ces valeurs dépendent peu des conditions de préparation. Les tétraèdres sont orientés aléatoirement avec une distribution d'angle Si-O-Si de $145 \pm 12,5^\circ$ comme le montre les expériences de diffraction [63], les simulations numériques [39] et les études RMN [18, 65]. Les expériences de diffraction des RX et des neutrons [71, 103] font aussi apparaître une pseudo-périodicité caractérisée par un premier pic fin de diffraction (FSDP) au nombre d'onde $Q=1,51 \text{ \AA}^{-1}$. Cette structure représentative d'un ordre à moyenne distance a été reproduite par les simulations [22]. Les calculs *ab-initio* montrent que le réseau de silice s'organise en anneaux faisant intervenir de 3 à 9 tétraèdres [67]. Ce sont les anneaux à 5 et 6 qui sont les plus nombreux. Les anneaux de petite taille (3 et 4 tétraèdres) sont très facilement identifiables par diffusion Raman à travers leur mode de «respiration» qui donne un pic fin à $\omega = 495 \text{ cm}^{-1}$ (n=4) et $\omega = 606 \text{ cm}^{-1}$ (n=3). Les simulations ont permis d'estimer que $\sim 2,9 \pm 1,3\%$ et $0,22 \pm 0,15\%$ des atomes d'oxygènes appartiennent aux anneaux à 3 et 4, respectivement.

Dans cette partie nous résumerons les résultats hyper-Raman antérieurs et l'interprétation sur les modes du pic boson qui en a été faite par Hehlen *et al.* [45]. Par la suite, nous décrirons les modes de vibrations de la silice sur tout le spectre en comparant les résultats des spectroscopies infrarouge, Raman, hyper-Raman et de neutrons. Nous essaierons enfin de comprendre l'évolution de la structure de ce verre modèle en faisant varier indépendamment la densité et la teneur en sodium. Les échantillons de silice nous ont été fournis par le Dr. M. Arai (KEK, Institute of Materials Structure Science, Tsukuba, Japon). La silice de référence, de type Suprasil F300, a une densité $\rho=2,21 \text{ g.cm}^{-3}$, les échantillons densifiés ont des densités $\rho=2,63 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho=2,41 \text{ g.cm}^{-3}$. Les verres sodosilicatés $x\text{Na}_2\text{O} : (1-x)\text{Si}_2\text{O}$, que nous noterons NS, ont été synthésés, par le Pr. P. Richet (Institut de Physique du Globe de Paris). Nous avons trois types de verre NS4, NS3, NS4 qui contiennent 20%, 25% et 33% molaire de sodium, respectivement. Nous n'avons pas analysé les résultats des NS mais les premiers spectres Raman et hyper-Raman sont présentés en annexe D.

4.1 Diffusion hyper-Raman par le pic boson de la silice : résultats antérieurs

Les mesures de chaleur spécifique montrent que la silice est un des verres qui présente à basse température le plus grand excès de modes par rapport au niveau de Debye. Ce pic boson a été observé par absorption IR, diffusion Raman et neutrons, et depuis peu par spectroscopie hyper-Raman. La figure 4.1 reproduite d'après [45] compare le résultat des différentes spectroscopies optiques vibrationnelles. Les spectres sont très différents montrant ainsi qu'il existe dans le verre des règles de sélection très marquées.

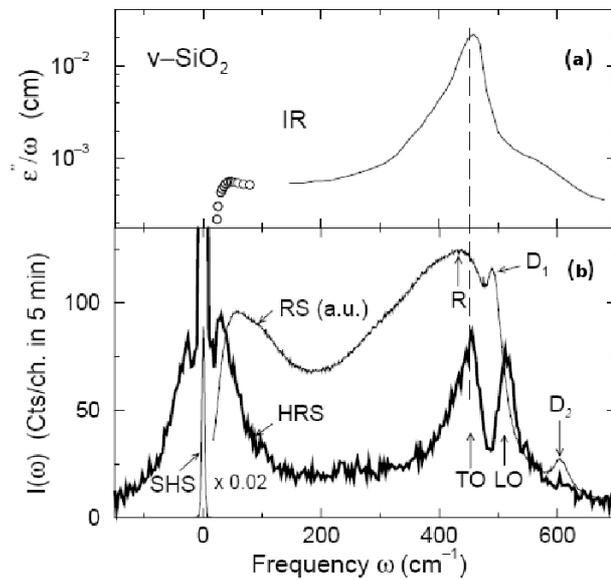


FIG. 4.1 – Comparaison des différentes spectroscopies optiques vibrationnelles dans v-SiO₂. **a)** absorption infrarouge reproduit d'après [50] (basses fréquences) et [32] (hautes fréquences). **b)** Raman (RS) et hyper-Raman (HRS). D₁ et D₂ indiquent les modes de respiration d'anneaux à 4 et 3 tétraèdres, respectivement. La bande large «R» correspond à des mouvements d'anneaux de plus grande taille.

En 1970, Shuker et Gammon [81] postulent que l'on peut relier la densité d'état vibrationnelle $g(\omega)$ au spectre Raman par l'intermédiaire d'un coefficient de couplage $C(\omega)$:

$$I_R(\omega) = \sum_b C_b \left[\frac{1 + n(\omega)}{n(\omega)} \right] g_b(\omega) \quad (4.1)$$

Dans l'expression originale 4.1 la valeur du coefficient de couplage change suivant le mode b considéré, et le spectre Raman est la somme sur tous les modes b qui participent à la VDOS. Sous l'approximation «très forte» suivant laquelle le pic boson Raman est une mesure de la densité d'état de *tous* les modes de basse fréquence, cette équation a été simplifiée pour apparaître plus tard sous la forme :

$$I_R(\omega) = C(\omega) [1 + n(\omega)] g(\omega) \quad (4.2)$$

De nombreuses études ont porté par la suite sur la mesure de $C(\omega)$ dans le but de mettre en évidence une certaine universalité de ce coefficient [83]. Différents modèles théoriques ont montré, par exemple, que $C(\omega)$ doit être proportionnel à ω^2 si le pic boson provient de modes de type acoustiques [52, 61], et $C(\omega)=Cte$ si il est relié à la présence de modes optiques locaux. On trouve expérimentalement $C(\omega) \propto \omega$ [83, 25], c'est à dire une loi intermédiaire entre les deux cas extrêmes. Cette observation pourrait éventuellement s'expliquer dans le cadre du SPM [40], si l'on considère que le PB est constitué de vibrations hybrides, issues du couplage entre les modes acoustiques et des modes optiques locaux ou quasi-locaux. Cependant la différence très nette entre le PB Raman et hyper-Raman observée sur la figure 4.1 démontre que chaque spectroscopie voit les modes de vibrations avec ses propres règles de sélection et que l'analyse de $C(\omega)$ à partir de l'équation simplifiée 4.2 doit se faire avec grande précaution. Le spectre hyper-Raman reproduit bien le mode TO vers $\omega=468 \text{ cm}^{-1}$ que l'on observe en spectroscopie IR. Les résultats IR ont été représentés en échelle semi-logarithmique pour mettre en avant la très faible efficacité infrarouge des modes du pic boson. On remarque d'autre part sur la figure 4.3 que le pic boson HR se superpose très bien avec $\frac{g(\omega)}{\omega^2}$ à basse fréquence avec un coefficient de couplage $C(\omega)=Cte$. Cela suggère que les modes du PB HR sont de nature optique, et d'autre part que ce sont ces modes qui dominent dans la VDOS de la silice à basse température. Si l'on considère le groupe ponctuel T_d auquel appartiennent les tétraèdres SiO_4 constitutifs de la silice, les seuls modes actifs en hyper-Raman et inactifs en IR et Raman, dans le cas d'une structure parfaite, sont les librations d'unités rigides de type F_1 . Le pic boson hyper-Raman de la silice a donc été attribué à des modes de symétrie F_1 mettant en jeu plusieurs tétraèdres (figure 4.1).

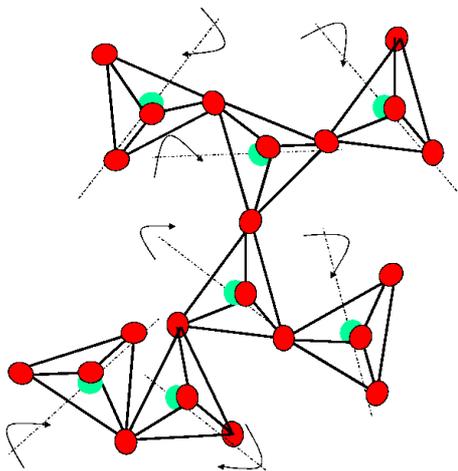


FIG. 4.2 – Représentation des mouvements de libration des tétraèdres SiO_4 de la silice.

Ces conclusions ont confirmé des résultats expérimentaux antérieurs [11], ainsi que des simulations [4, 90]. Cette interprétation est aussi étayée par des mesures réalisées dans la phase haute température du quartz (phase β) qui appartient au groupe d'espace hexagonal D_6 . La transition de phase qui intervient à une température T_c de $573 \text{ }^\circ\text{C}$ entre la forme β et α du quartz est contrôlée par un mode mou de

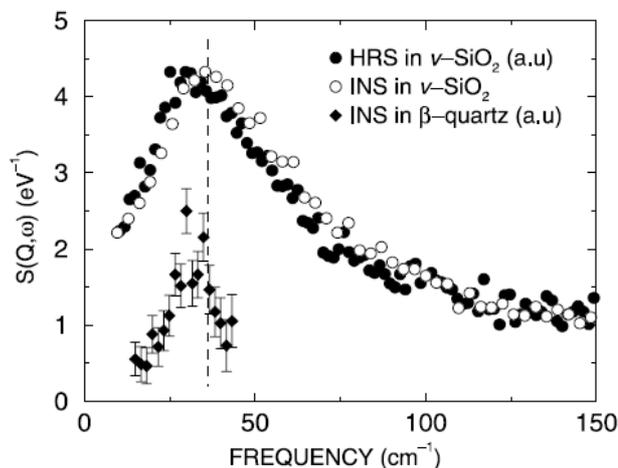


FIG. 4.3 – Spectroscopie hyper-Raman de la silice mise à l'échelle du facteur de structure de ν -SiO₂ mesuré à $Q=2\text{\AA}^{-1}$. Le mode mou du β – quartz à 1250 K est aussi représenté. La ligne pointillée indique la fréquence de ce mode attendu pour une température $T=T_g \sim 1600$ K (D'après [45]).

symétrie B_1 . Ce mode correspond à un mouvement de rotation des tétraèdres rigides SiO₄ [8], inactif en Raman et en IR, et actif uniquement en hyper-Raman [93]. A 1523 °C, sa fréquence mesurée à partir d'une expérience de diffusion inélastique des neutrons est $\omega_0=31.6$ cm⁻¹ [19]. Si on extrapole cette valeur pour une température correspondant à la T_g de la silice on obtient une fréquence $\omega_0 \sim 36$ cm⁻¹, très proche de celle du pic boson à la température ambiante (figure 4.3). Il semblerait donc que le pic boson de la silice provienne du gel à T_g du mode mou de la transition β - α du quartz [46].

4.2 Spectres de vibrations de la silice

La figure 4.4, reproduite d'après [13], fait le sommaire des résultats obtenus par les différentes spectroscopies optiques¹. Les deux panneaux du haut présentent les données IR, et les suivants montrent les spectres de diffusion Raman, hyper-Raman et de neutrons, respectivement. Il est évident que chaque spectroscopie donne accès à des informations différentes. La figure 4.4a représente la partie imaginaire de la constante diélectrique longitudinale (ϵ''_{\parallel}) divisée par ω . Cette quantité est définie par :

$$\epsilon''_{\parallel} = -\epsilon_{\infty}^2 \text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon}\right) \quad (4.3)$$

où ϵ_{∞} est la constante diélectrique de haute fréquence. La normalisation par ω ($\epsilon''_{\parallel}/\omega$) permet de la comparer directement avec les intensités Raman et hyper-Raman corrigées, $I/\omega(n+1)$. La division par $\omega(n+1)$ élimine les effets de température sans perte d'information spectrale à basse fréquence. Le panneau **b**) reproduit la constante diélectrique transverse (ϵ''_{\perp}) d'après [32, 33]. Les modes actifs en **a**) et **b**) font fluctuer

¹Nous avons remplacé le spectre hyper-Raman en **d**) par nos nouvelles mesures. L'indexation des modes de la densité d'état en **e**) a été effectuée à partir de [88, 101].

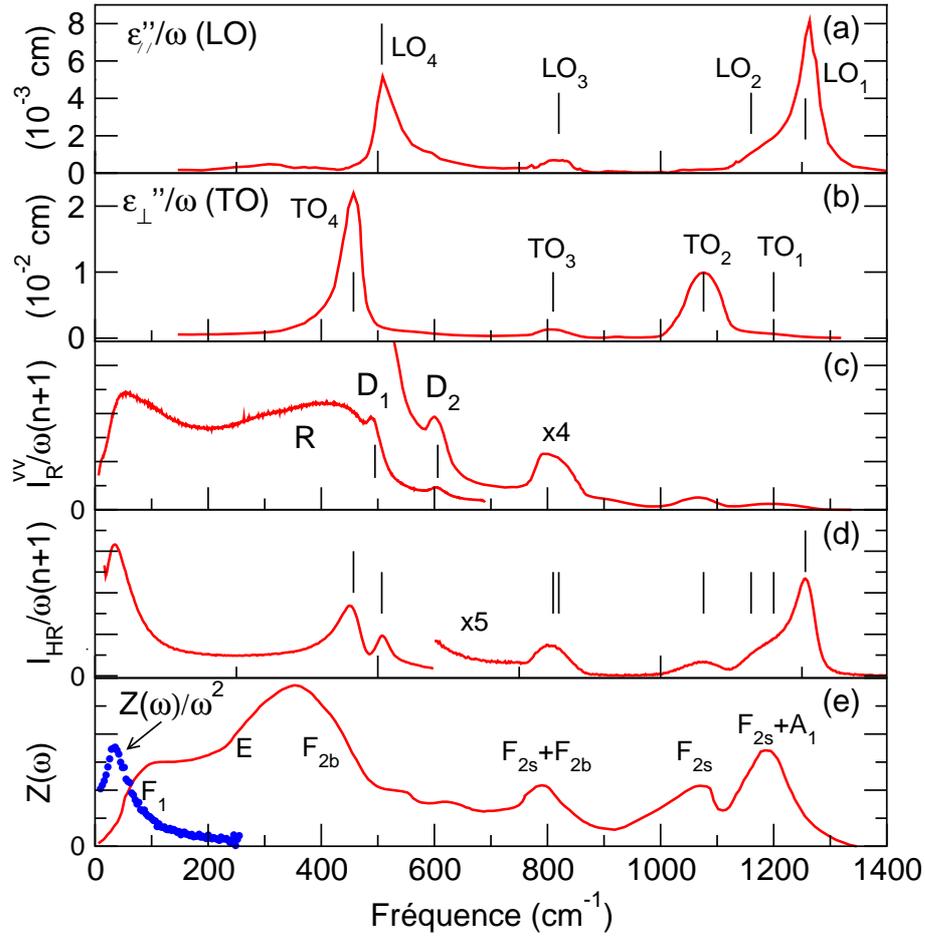


FIG. 4.4 – Spectroscopies vibrationnelles de la silice vitreuse. **a)** Infrarouge (LO), **b)** Infrarouge (TO), **c)** Raman (VV), **d)** hyper-Raman (V+H), **e)** Densité d'état vibrationnelle mesurée en neutrons. Les vibrations sont indexés à partir d'une analyse locale des modes de tétraèdres [88, 101].

la polarisation, alors que ceux actifs en **c)** sont associés à des fluctuations de polarisabilité. Il ne faut pas associer la bande large Raman notée R en **c)** avec le doublet infrarouge TO_4 - LO_4 . Leur coïncidence en fréquence est spécifique à SiO_2 , et n'apparaît ni dans GeO_2 , ni dans BeF_2 , qui forment aussi un réseau de tétraèdres [29]. Le spectre hyper-Raman a été obtenu par diffusion à 90° sans analyse de polarisation. Il reproduit essentiellement les modes polaires TO et LO, ainsi que le pic boson à basse fréquence. On notera la qualité de ce spectre obtenu sur notre dispositif, en comparaison de la première mesure faite au Japon (figure 4.1 [45]). Le gain d'intensité est supérieur à 30 ce qui permet maintenant une analyse fine des vibrations actives en hyper-Raman. Enfin en **e)**, la densité d'état mesurée par diffusion des neutrons reproduit finalement assez bien l'ensemble des bandes de phonons observées par spectroscopies optiques.

Afin de caractériser les vibrations de la silice il faut tout d'abord définir un modèle structural. On peut le faire de plusieurs façons. Une première possibilité est de considérer la succession de liaisons Si-O-Si. On détermine alors l'ensemble des vibra-

tions en projetant les déplacements atomiques sur des mouvements spécifiques des atomes, comme par exemple ceux de rotation de l'oxygène perpendiculairement au plan Si-O-Si (rocking), ceux de flexions de la liaison Si-O-Si (bending) et ceux d'élongation de la liaison Si-O (stretching). Pour une structure parfaite, la symétrie des modes normaux de vibration est déterminée dans le groupe ponctuel C_{2v} . Le poids de chacune de ces vibrations dans la densité d'état a été modélisé par Taraskin et Elliott [88]. Les résultats présentés sur la figure 4.5a montrent que globalement, tous les modes du groupe ponctuel C_{2v} participent à toutes les fréquences, avec une dominante pour les mouvements de rotations jusqu'à ~ 28 THz (~ 925 cm^{-1}) et les modes de stretching au delà. Cette très large distribution spectrale des modes est dûe en partie à la mauvaise définition de cette structure élémentaire dans le verre, caractérisée par une distribution angulaire des liaisons Si-O-Si de l'ordre de 25° .

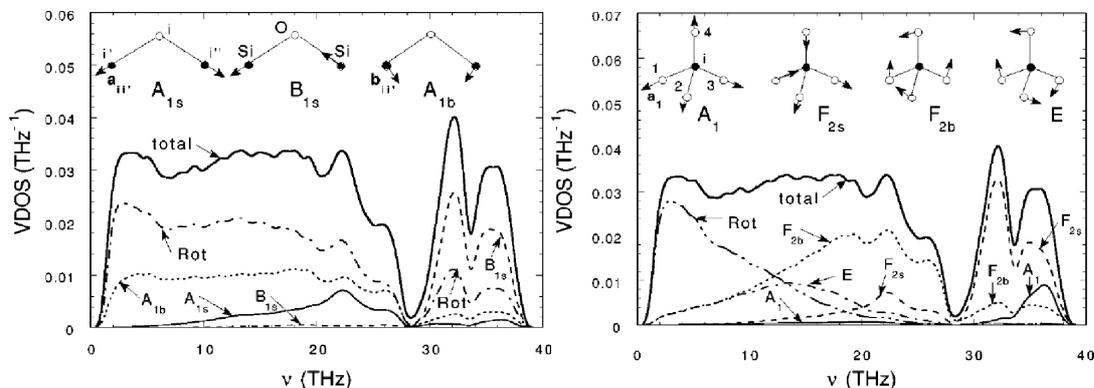


FIG. 4.5 – Analyse des modes de vibration de la silice d'après [88]. Projection des modes de vibrations du groupe ponctuel **a)** C_{2v} et **b)** T_d .

Une autre façon de modéliser le réseau de silice est de considérer une succession de tétraèdres SiO_4 . L'avantage de cette description est que ces unités structurales élémentaires (USE) sont très bien définies dans le matériau. Elles font partie du groupe ponctuel T_d . La projection des mouvements atomiques sur les unités tétraédriques (figure 4.5b) montre que ce sont plutôt les rotations qui dominent à basse fréquence, les mouvements de bending aux fréquences intermédiaires, et ceux de stretching à haute fréquence. Nous avons basé notre analyse des vibrations sur ce modèle de structure car la régularité des tétraèdres suggère que les règles de sélection optique du groupe ponctuel T_d doivent s'appliquer, au moins partiellement, dans $v\text{-SiO}_2$.

4.3 Modèle de structure

Les vibrations attendues pour le groupe ponctuel T_d sont :

$$\Gamma = 2F_2(IR, R, HR) + A_1(R, HR) + E(R) + F_1(HR) \quad . \quad (4.4)$$

Le tableau 4.1 donne les valeurs des tenseurs de polarisabilité α , d'hyperpolarisabilité β ainsi que l'activité des modes dans les trois spectroscopies optiques. Les

Modes	IR	Raman (α)	hyper- Raman (β)
F_2	μ_x, μ_y, μ_z	$\begin{vmatrix} \cdot & d & d \\ d & \cdot & d \\ d & d & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} c & d & d & \cdot & d & d \\ d & c & d & d & \cdot & d \\ d & d & c & d & d & \cdot \end{vmatrix}$
A_1	-	$\begin{vmatrix} b+\sqrt{3}c & \cdot & \cdot \\ \cdot & b-\sqrt{3}c & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & a & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a \end{vmatrix}$
E	-	$\begin{vmatrix} b-\sqrt{3}b & \cdot & \cdot \\ \cdot & b+\sqrt{3}b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{vmatrix}$	-
F_1	-	-	$\begin{vmatrix} \cdot & e & -e & \cdot & \cdot & -d \\ -d & d & \cdot & \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -e & \cdot \end{vmatrix}$

TAB. 4.1 – Symétrie des modes dans le groupe ponctuel moléculaire T_d , et leur activité en absorption infrarouge, diffusion Raman et hyper-Raman.

éléments de matrice α_{ij}^ξ et β_{ijk}^ξ sont exprimés dans le référentiel de la molécule. Les six colonnes des tenseurs β^ξ pour chaque mode ξ sont exprimées en utilisant la notation indicielle de Kleinman² [35]. Elles correspondent aux combinaisons jk des deux photons incidents donnés dans l'ordre suivant : $xx yy zz yz zx xy$. Les lignes correspondent à la composante i du champ électrique diffusé. Dans notre cas, les deux photons incidents proviennent du même faisceau infrarouge incident, et on a donc $j = k$. En hyper-Raman ces éléments sont reliés au terme $\Delta\chi$ de l'équation 2.32. Une autre information importante pour la caractérisation des modes est le rapport de dépolarisation $\rho = \frac{I_{HV}}{I_{VV}}$. Une composante du tenseur de polarisabilité α_{IJ} dans le référentiel du laboratoire peut s'écrire en fonction des éléments de tenseur α_{pq} dans le référentiel de la molécule :

$$\alpha_{IJ} = \sum_{p=x}^z \sum_{q=x}^z a_{Ip} a_{Jq} \alpha_{pq} \quad , \quad (4.5)$$

où les coefficients a sont les cosinus directeurs entre les deux systèmes d'axes. Ce calcul est précisé dans l'annexe B. Nous utiliserons ici les relations simplifiées qui en découlent [7, 14]. Les intensités sont données par les relations suivantes calculées par Cyvin [14].

$$I_{VV}^R \propto \langle \alpha_{ZZ}^2 \rangle = \frac{1}{5} \sum_i \alpha_{ii}^2 + \frac{2}{15} \sum_{i,j} \alpha_{ii} \alpha_{jj} + \frac{4}{15} \sum_j \alpha_{ij}^2 \quad ,$$

² $\beta_{ijj} = \beta_{ij}$ et $\beta_{ijk \neq j} = \beta_{i,9-(j+k)}$.

et

$$I_{HV}^R \propto \langle \alpha_{XZ}^2 \rangle = \frac{1}{15} \sum_i \alpha_{ii}^2 - \frac{1}{15} \sum_{i,j} \alpha_{ii} \alpha_{jj} + \frac{1}{5} \sum_j \alpha_{ij}^2 \quad .$$

Pour une vibration totalement dépolarisée, le rapport de dépolarisation Raman, ρ^R , sera égal à $\frac{3}{4}$. C'est la valeur maximum que puisse atteindre ρ^R dans le milieu isotrope. De la même manière que pour l'effet Raman la composante du tenseur β_{IJK} du tenseur d'hyperpolarisabilité dans le référentiel du laboratoire peut s'écrire en fonction des éléments de tenseur β_{pqr} dans le référentiel de la molécule :

$$\beta_{ijk} = \sum_{p=x}^z \sum_{q=x}^z \sum_{r=x}^z a_{ip} a_{jq} a_{kr} \beta_{pqr} \quad . \quad (4.6)$$

Les résultats pour $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$ (cf. annexe B) peuvent s'écrire sous une forme simplifiée donnée par Bersohn [7] :

$$\begin{aligned} I_{VV} \propto \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle &= \frac{1}{7} \alpha + \frac{2}{35} \beta_1 + \frac{2}{35} \beta_2 + \frac{1}{35} \beta_3 + \frac{2}{35} \beta_4 + \frac{1}{35} \beta_5 \\ &+ \frac{1}{105} \gamma_1 + \frac{1}{105} \gamma_2 + \frac{2}{105} \gamma_3 + \frac{1}{210} \delta_1 + \frac{1}{105} \delta_2 \quad , \end{aligned} \quad (4.7)$$

et

$$\begin{aligned} I_{VH} \propto \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle &= \frac{1}{35} \alpha + \frac{4}{105} \beta_1 - \frac{1}{35} \beta_2 + \frac{3}{35} \beta_3 - \frac{1}{35} \beta_4 + \frac{2}{105} \beta_5 \\ &+ \frac{1}{35} \gamma_1 - \frac{1}{210} \gamma_2 - \frac{1}{105} \gamma_3 + \frac{1}{70} \delta_1 - \frac{1}{210} \delta_2 \quad . \end{aligned} \quad (4.8)$$

avec

$$\begin{aligned} \alpha &= \sum_i \beta_{iii}^2 & \gamma_1 &= \sum_{i,j,k} (\beta_{ijj} \beta_{jkk}) \\ \beta_1 &= \sum_{i,j} \beta_{iii} \beta_{ijj} & \gamma_2 &= \sum_{i,j,k} (\beta_{jij} + \beta_{jji}) (\beta_{kik} + \beta_{kki}) \\ \beta_2 &= \sum_{i,j} \beta_{iii} (\beta_{jij} + \beta_{jji}) & \gamma_3 &= \sum_{i,j,k} \beta_{ijj} (\beta_{kik} + \beta_{kki}) \\ \beta_3 &= \sum_{i,j} \beta_{ijj}^2 & \delta_1 &= \sum_{i,j,k} (\beta_{ijk} + \beta_{ikj})^2 \\ \beta_4 &= \sum_{i,j} \beta_{ijj} (\beta_{jij} + \beta_{jji}) & \delta_2 &= \sum_{i,j,k} (\beta_{ijk} + \beta_{ikj}) (\beta_{jik} + \beta_{jki}) \\ \beta_5 &= \sum_{i,j} (\beta_{jij} + \beta_{jji})^2 \end{aligned} \quad (4.9)$$

La somme est faite sur les $i, j, k = x, y, z$ mais les i, j, k ne sont jamais égaux entre eux. Pour le groupe ponctuel T_d on peut montrer que ρ^{HR} est compris entre deux valeurs extrêmes : $\frac{1}{9} \leq \rho^{HR} \leq \frac{2}{3}$. Cette inégalité reste vraie pour les vibrations du groupe ponctuel D_{3h} correspondant à $v\text{-B}_2\text{O}_3$, dont on fera l'analyse dans le chapitre suivant. Les valeurs des rapports de dépolarisation Raman et hyper-Raman du groupe ponctuel T_d sont résumées dans le tableau 4.2. Ces informations nous seront utiles par la suite, lors de la description des vibrations de silice.

4.4 Analyse des modes hyper-Raman de la silice

Commençons par les hautes fréquences et le doublet entre 1000 et 1200 cm^{-1} dans la densité d'état (figure 4.4e). La nature des modes dans cette région a longtemps

Modes Rapports de dépolariation	Modes			
	A_1	E	F_2	F_1
Raman	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-
hyper-Raman	$\frac{2}{3}$	-	$\frac{3c^2 - 4cd + 20d^2}{15c^2 + 36cd + 72d^2}$	$\frac{2}{3}$

TAB. 4.2 – Rapports de dépolariation Raman et hyper-Raman calculés pour les modes de vibrations du groupe ponctuel T_d .

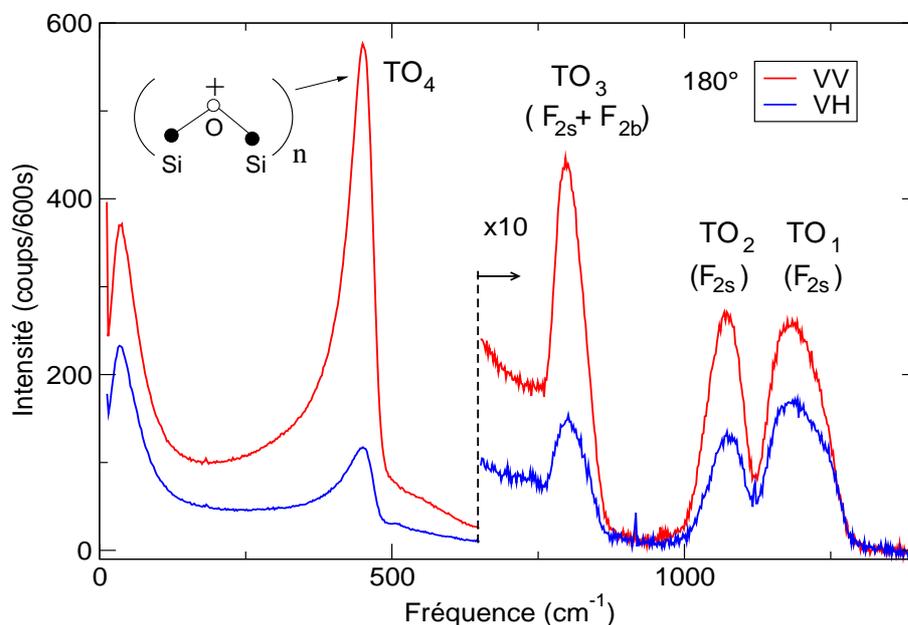


FIG. 4.6 – Diffusion hyper-Raman à 180° . Spectres VV et VH.

été sujette à controverse, en partie car il n'est pas possible par absorption IR de séparer les deux composantes que l'on voit clairement en Raman et en neutrons. Les calculs numériques sont aujourd'hui d'accord [88, 101, 80] pour attribuer la composante de plus basse fréquence dans la VDOS à des modes de symétrie F_2 , et celle vers 1180 cm^{-1} à la superposition des modes F_2 et A_1 . Tous ces modes correspondent à des mouvements de stretching. Un des grands avantages de la diffusion HR est de pouvoir rendre actifs les TO ou les LO en choisissant la géométrie de diffusion appropriée. La figure 4.6 montre les spectres de TO seuls obtenus en rétrodiffusion. On observe clairement un doublet dans la région de $1000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$. Les modes A_1 n'étant pas polaires, on s'attend à ce qu'ils aient une section efficace de diffusion HR très inférieure à celle des modes F_2 qui eux font fluctuer la polarisation. C'est pour cette raison que l'on attribut le doublet HR haute fréquence aux modes F_2 seuls (TO_1 et TO_2). Ces spectres permettent de conclure sans ambiguïté qu'il existe bien deux modes polaires dans cette région. Le TO_3 à 802 cm^{-1} correspond aussi à des

vibrations de symétrie F_2 dont les vecteurs propres présentent un caractère mixte de stretching et de bending. La nature exacte des déplacements n'est pas encore très claire puisque [101] prédit un poids dominant pour les modes de bending, et [88] pour les modes de stretching. À la vue de ce qui vient d'être dit, il n'est pas étonnant que les spectres infrarouge, Raman et hyper-Raman de la silice au dessus de 700 cm^{-1} soient très similaires, puisqu'ils sont dominés par des vibrations F_2 qui, par symétrie, sont actives dans les trois spectroscopies (tableau 4.1). Bien que les simulations [88, 101] montrent que ce sont les modes de bending de symétrie F_2 qui dominent vers 500 cm^{-1} , il ne reste pas moins que la nature des mouvements qui donnent naissance à TO_4 est difficile à déterminer. En effet, à la différence des trois autres TO, ce mode est inactif en Raman³ et ne suit donc pas les règles de sélection du groupe T_d . TO_4 correspondrait donc à des mouvements plus collectifs du réseau, et ses règles de sélection optique ne peuvent donc pas s'interpréter directement à partir des modes locaux de tétraèdres. On observe d'ailleurs sur les figures 3.9 et 4.6 que c'est pour ces vibrations que le splitting TO-LO est le mieux défini en hyper-Raman. Nous avons tenté de mieux comprendre les propriétés de ce mode en mesurant sa dépendance en \vec{q} . Pour cela, nous avons normalisé les intensités des spectres HR obtenus à 0° , 90° et 180° à partir de celle du pic boson. Ceci est possible car les librations de tétraèdres rigides sont des mouvements non-polaires. L'intensité de ces modes est donc indépendante de \vec{q} . De fait, nous avons mesuré au maximum du pic boson un rapport de dépolarisation $\rho=0,62\pm 0,01$ à 90° et 180° , une valeur proche de la valeur théorique⁴ de $\frac{2}{3}$. Le résultat de cette calibration est présenté sur la figure 4.7. Si l'on suit la description faite par Denisov *et al.*[16], l'activité des modes polaires est liée au terme $\bar{\chi}$ de l'équation 2.32 et doit suivre les règles de sélection du milieu moyen ($\infty\infty m$) résumé dans le tableau 2.2. Le spectre à 90° a été mesuré sans analyse de polarisation (V,V+H). On s'attend donc à une intensité $I^{90^\circ} \propto 9,5a_{\text{TO}}^2 + 0,5a_{\text{LO}}^2$. Pour le spectre à VV en rétrodiffusion on doit avoir $I^{180^\circ} \propto 9a_{\text{TO}}^2$, et pour celui obtenu en VV à 0° avec un diaphragme vertical, $I^{0^\circ} \propto 9a_{\text{LO}}^2$. On constate au premier coup d'oeil que le LO est bien inactif à 180° ; de même pour le TO à 0° . Quand les modes sont actifs, on peut mesurer leurs intensités relatives. On trouve pour les TO, $\frac{I_{\text{TO}}^{90^\circ}}{I_{\text{TO}}^{180^\circ}} = 1,07$, et pour les LO, $\frac{I_{\text{LO}}^{0^\circ}}{I_{\text{LO}}^{90^\circ}} = 18,0$. Ces valeurs sont en accord remarquable avec celles que l'on calcule à partir des règles de sélection énoncées précédemment pour la symétrie ($\infty\infty m$): $\left. \frac{I_{\text{TO}}^{90^\circ}}{I_{\text{TO}}^{180^\circ}} \right|_{\text{calc}} = \frac{19}{18} = 1,06$, et $\left. \frac{I_{\text{LO}}^{0^\circ}}{I_{\text{LO}}^{90^\circ}} \right|_{\text{calc}} = \frac{9}{0,5} = 18$. L'accord est moins satisfaisant pour le rapport de dépolarisation du TO_4 . On trouve expérimentalement $\frac{1}{\rho} = \frac{I_{\text{VV}}}{I_{\text{VH}}} = 12,2 \pm 0,5$ à 90° et $5,75\pm 0,5$ à 180° , là où on attend 18 et 9. Cependant le fait que ρ varie en fonction de la géométrie de diffusion montre une fois de plus que TO_4 doit mettre en jeu plusieurs unités, et que ses règles de sélection ne peuvent pas s'interpréter à partir d'une

³Cette conclusion est plus facile à tirer du spectre Raman VH car la bande R est presque totalement polarisée et ne gêne pas vers 468 cm^{-1} .

⁴Cet écart à la valeur théorique est à peu près similaire dans B_2O_3 . Pour le moment nous n'en comprenons pas l'origine.

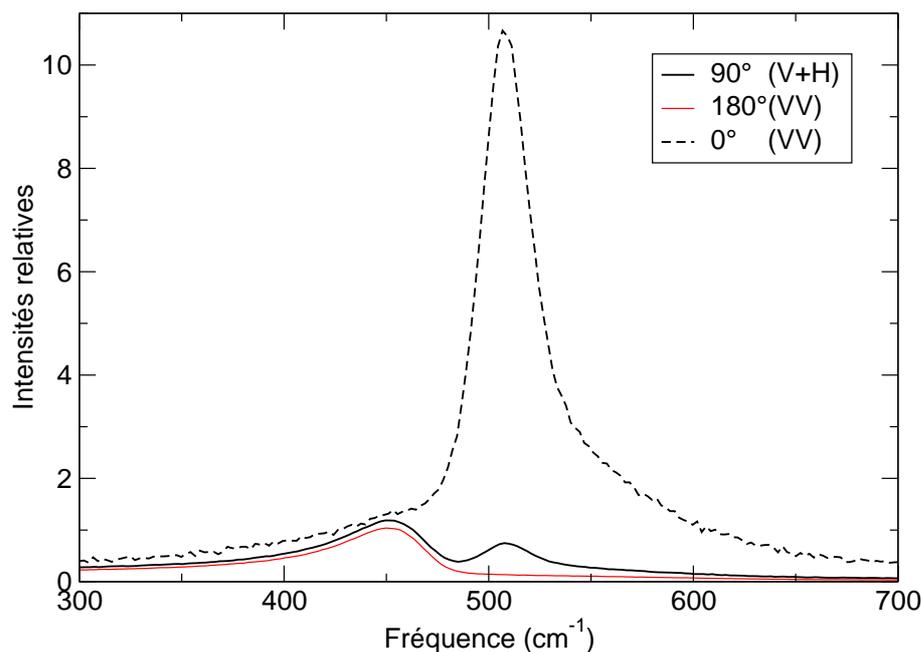


FIG. 4.7 – Dépendance en vecteur d’onde des intensités hyper-Raman dans le cas de la silice $90^\circ(\text{V+H})$, $0^\circ(\text{VV})$, $180^\circ(\text{VV})$.

analyse locale des modes de tétraèdres (tableau 4.1). Cet argument est conforté par le fait que les mouvements de bending de tétraèdres différents interagissent fortement [101], ce qui confère au mode une certaine extension spatiale. Avant d’aller plus loin dans la description de TO_4 , il est utile de comparer les spectres Raman de SiO_2 et B_2O_3 . Dans les premier cas, le spectre est dominé par la bande R vers 480 cm^{-1} (figure 4.4c). Il n’existe aucun mode dans les groupes ponctuels T_d et C_{2v} qui permet d’expliquer les règles de sélection très forte de ces modes : actifs et très polarisés en Raman, inactifs en infrarouge. Il a été attribué à des mouvements de bending des liaisons Si-O-Si dans les anneaux de grande taille ($n > 4$) [29]. Ce sont des modes de respiration d’anneaux, pour lesquels les ions oxygènes bougent en phase dans le plan moyen des anneaux. La situation dans B_2O_3 est très similaire, puisque c’est également un mode de respiration d’anneaux à trois triangles BO_3 (anneaux « boroxols ») qui domine le spectre Raman. Ce mode présente par ailleurs exactement les mêmes règles de sélection que la bande R de la silice. Les règles de sélection de TO_4 (actif en infrarouge et hyper-Raman, inactif en Raman) imposent aussi que les vecteurs propres de ce mode possèdent des propriétés de symétrie. À la vue de ce qui vient d’être dit, on pourrait l’interpréter comme un mode propre des anneaux $(\text{Si-O-Si})_n$ avec $n=5$ ou 6 , qui sont les plus fréquents dans le verre [67]. Les mouvements de bending, de symétrie locale F_2 , correspondraient alors à des déplacements en phase des ions oxygène perpendiculairement au plan moyen des anneaux⁵. On doit s’attendre pour ce type de mouvement à ce que le mode polaire associé soit actif principalement en infrarouge et en DHR, et inactif en Raman. On verra dans le chapitre suivant que c’est aussi un mode polaire hors plan dans des anneaux qui domine le spectre hyper-Raman de B_2O_3 . Pour résumer, il faut une structure de plus grande

⁵Ce mouvement est aussi très proche du mode de rocking de l’oxygène proposé par Kirk [57].

taille que les ESU pour expliquer les règles de sélection très marquées des spectres Raman et HR de la silice dans la région comprise entre $\sim 300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Par analogie avec B_2O_3 , les mouvements qui dominent en Raman sont les modes de respiration d'anneaux, avec $n > 4$, et ceux qui dominent le spectre HR correspondraient à des déplacements hors-plan et en phase des atomes d'oxygène dans ces mêmes anneaux. Cette interprétation de TO_4 reste une proposition qui demande à être confirmée par simulations numériques. Il est important ici de remarquer que de tous les verres que nous avons étudiés, ce doublet TO-LO est le seul qui vérifie aussi bien les règles de sélection du milieu moyen ($\infty\infty m$). Pour les autres, et en particuliers $\text{TO}_{1,2,3}$, les règles de sélection sont intermédiaires entre celles de $\Delta\chi$ (groupe T_d pour la silice) et $\bar{\chi}$.

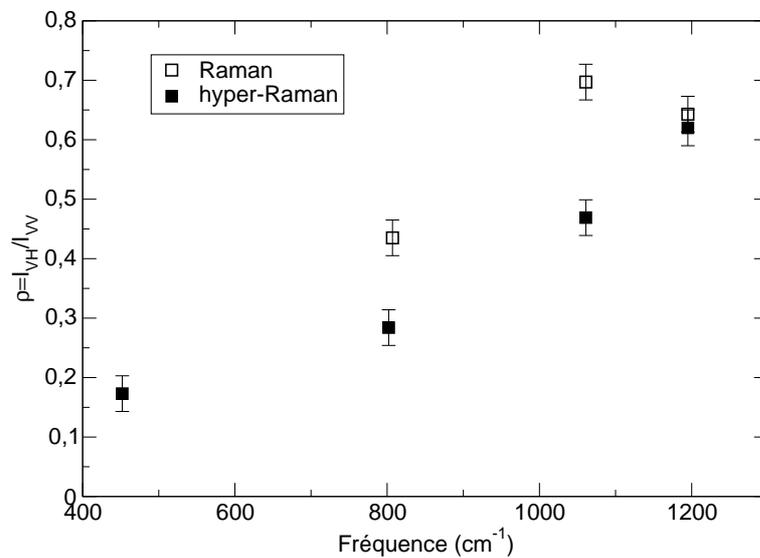


FIG. 4.8 – Évolution des rapports de dépolarisation des modes TO en fonction de la fréquence en spectroscopie Raman et hyper-Raman.

Comme tous les modes polaires de la silice correspondent à des mouvements de symétrie F_2 dans une description locale des vibrations, on peut tenter de comparer leur rapport de dépolarisation respectifs. Le résultat obtenu à partir des spectres VV et VH à 180° est reproduit sur la figure 4.8. Pour tenir compte de la proximité des deux TO à haute fréquence, nous avons extrait leur rapport de dépolarisation après ajustement avec deux gaussiennes (figure 4.9). Si tous les modes sont sensibles au milieu moyen ($\infty\infty m$) on doit s'attendre à une valeur commune $\rho = \frac{1}{9}$. Si par contre ils reproduisent des fluctuations locales ils seront sensibles aux fluctuations de $\Delta\chi$. Dans ce cas, ρ est un quotient $\frac{u}{v}$ compris entre $\frac{1}{9}$ et $\frac{2}{3}$, et qui peut changer d'un mode à l'autre (cf. tableau 4.2). La réalité fait apparaître un accroissement monotone de ρ en fonction de la fréquence. En Raman le rapport de dépolarisation attendu pour les modes F_2 est de $\frac{3}{4}$. Au lieu de cela on constate une tendance similaire au cas de l'hyper-Raman, excepté pour le TO_1 , certainement à cause de la superposition avec les modes non-polaires A_1 . Nous ne pouvons pas proposer pour l'instant d'interprétation microscopique à ce comportement. Il semble tout de même

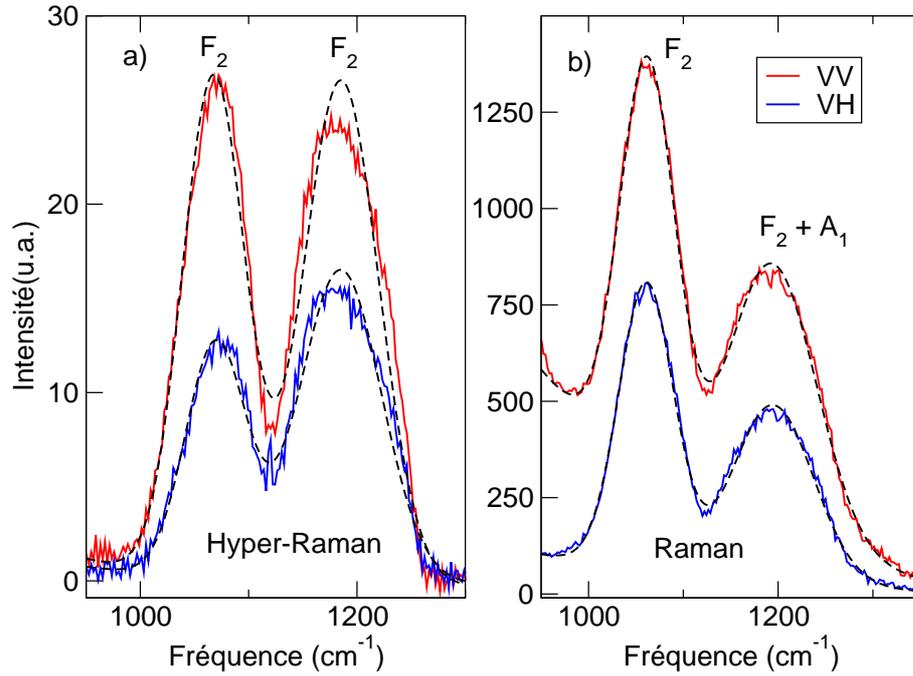


FIG. 4.9 – Analyse du doublet TO haute fréquence. **a)** hyper-Raman **b)** Raman.

difficile de l'expliquer dans le cadre d'une analyse des modes de tétraèdres ($\Delta\chi$), et nous pensons plutôt que cela pourrait être une indication sur la localisation des modes : les modes polaires de haute fréquence seraient alors plus localisés que ceux de basse fréquence.

Enfin nous avons extrait les composantes longitudinales associées à chaque TO par diffusion VV à 0° , en positionnant un diaphragme vertical au niveau de la pupille de sortie de l'objectif qui collecte la lumière diffusée (cf. §2.4). On distingue nettement LO_4 et LO_3 sur le spectre de la figure 4.10**b** mais il est plus difficile de séparer LO_2 et LO_1 . Pour ces deux dernières composantes, nous avons suivi l'indexation faite par Kirk [57]. Les valeurs du splitting TO-LO pour chaque mode sont données dans le tableau 4.4. À 0° , on peut éventuellement observer la diffusion par les polaritons. De fait, le spectre de la figure 4.10**b** montre clairement un polariton vers 1000 cm^{-1} . L'étude des polaritons est très riche pour la description des modes polaires. Elle demande un effort expérimental important qui devra faire l'objet d'une future campagne de mesures.

	TO_4-LO_4	TO_3-LO_3	TO_2-LO_2	TO_1-LO_1
Fréquence TO (cm^{-1})	449	800	1172	1071
Fréquence LO (cm^{-1})	507	815	1182	1257
Splitting (cm^{-1})	58	15	~ 10	186

TAB. 4.3 – Splitting TO-LO pour la silice.

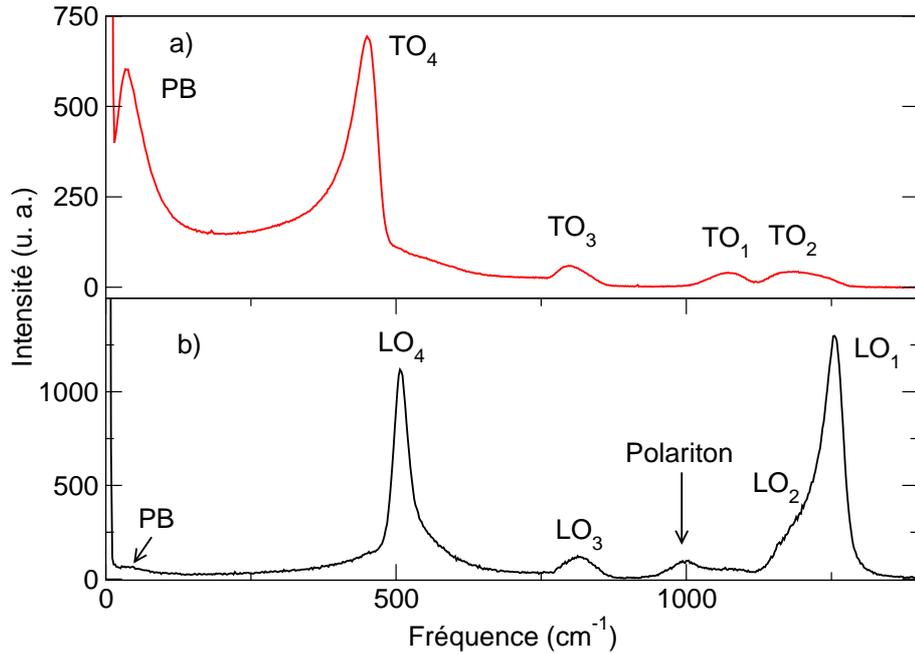


FIG. 4.10 – Spectres hyper-Raman de $v\text{-SiO}_2$ a) TO (180°) et b) (0°).

4.5 Étude de la silice densifiée

En 1953, Bridgman et Simon [9] montrent qu'il est possible de densifier la silice de manière permanente lorsqu'on la soumet à des pressions supérieures à 9 GPa. Ils atteignent une densification de 6 % en appliquant 14 GPa par compression uniaxiale. Il est maintenant possible d'obtenir un taux de densification de 20 % par compression hydrostatique ou uniaxiale, à température ambiante ou à haute température. On peut ainsi obtenir des silices, dans la phase amorphe, de densité $\simeq 2,60 \text{ g.cm}^{-3}$, c'est à dire proche de la densité du α -quartz ($2,65 \text{ g.cm}^{-3}$). Les mesures de diffraction de neutrons montrent que les pics associés aux liaisons Si-O et O-O du tétraèdre SiO_4 dans la fonction de corrélation de paires, sont pratiquement inchangés après densification (figure 2.2 page 24). De plus, la distribution des angles O-Si-O, centrée sur 109° (angle du tétraèdre) ne subit qu'un très léger élargissement dans la silice densifiée à 20 %. Ce sont en fait les liaisons intertétraédres qui sont le plus affectées. L'angle Si-O-Si diminue ainsi que la distance Si-Si [84]. L'effet principal de la densification est donc de compacter le réseau de tétraèdres en remplissant les nombreux vides qui existent dans la silice sans affecter outre mesure la régularité des Unités Structurales Élémentaires.

Nous avons réalisé une étude comparative Raman et hyper-Raman sur deux échantillons de silice densifiées, $\rho=2,42 \text{ g.cm}^{-3}$ (SD1) et $\rho=2,63 \text{ g.cm}^{-3}$ (SD2), et un échantillon de silice normale ayant une densité nominale de $\rho=2,21 \text{ g.cm}^{-3}$ (SD0) de même source que les échantillons densifiés (Suprasil F300). Les silices densifiées ont été obtenues par pression uniaxiale de 8 GPa à une température de $\sim 700^\circ\text{C}$ puis refroidissent sous pression. L'homogénéité des échantillons a été caractérisée par cartographie Brillouin des vitesses des ondes longitudinales acoustique. Les fluctuations de densité en volume sont de l'ordre de 1% pour les deux échantillons. Les

conditions aux limites imposent un relâchement des contraintes en surface. La spectroscopie hyper-Raman en mesurant dans le volume, est donc la seule technique qui donne accès aux modes polaires des silices densifiées. Les mesures de diffusion de

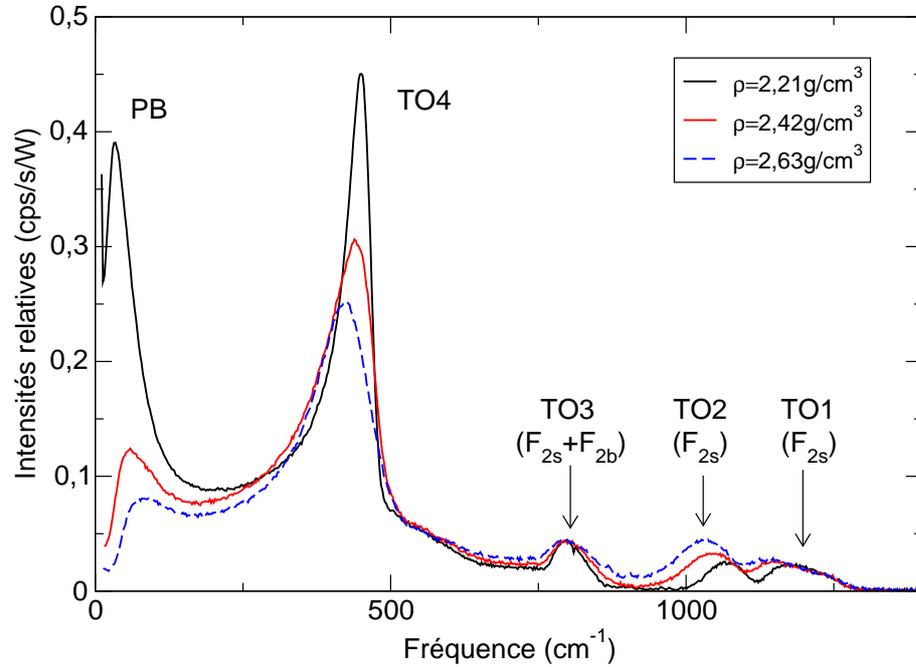


FIG. 4.11 – Diffusion hyper-Raman sans analyse de polarisation (V+H) mesurée à 180° dans les silices densifiées. Les résultats sont présentés en intensités relatives.

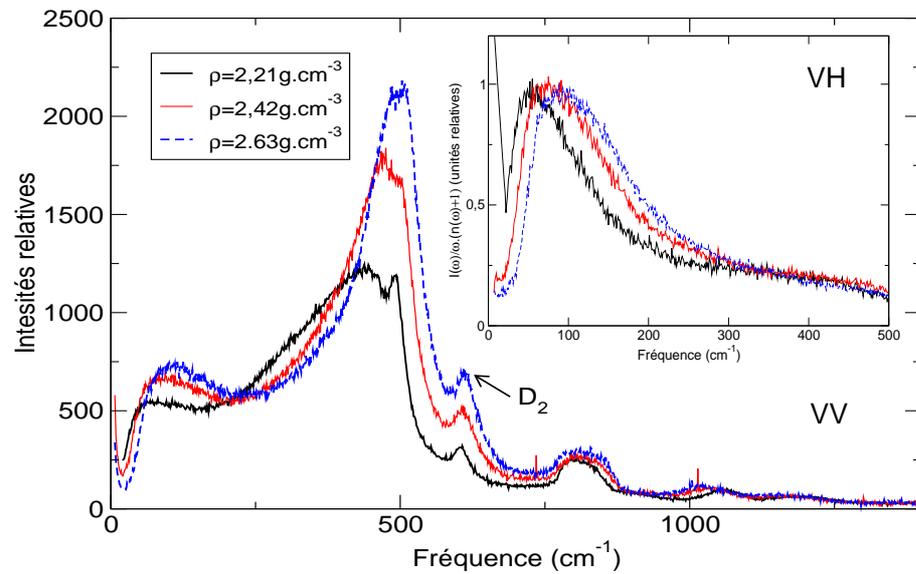


FIG. 4.12 – Diffusion Raman (VV) des silices densifiées en intensité relative. L'encart représente la région du pic boson mesurée en VH en intensités réduites.

la lumière ont été effectuées en rétrodiffusion. Une attention particulière a été portée pour obtenir les intensités relatives. Comme nous l'avons déjà souligné dans la

partie 3.2, la profondeur de champ en spectroscopie HR est très faible, à cause de la décroissance quadratique du phénomène en fonction de la distance à la focale. Cela facilite l'extraction des intensités relatives dans des échantillons de quelques millimètres d'épaisseur. Afin de mesurer toujours dans les mêmes conditions, nous avons positionné le waist du faisceau incident à $300 \mu\text{m}$ de la face d'entrée de chacun des trois verres. Les faces d'entrée et de sortie étant de très bonne qualité optique on estime qu'avec cette procédure, les intensités sont fiables à 15 % près. Sur les spectres HR des échantillons SD0 et SD1 un bruit de fond constant a été soustrait pour amener la ligne de base à zéro. Pour le spectre SD2, nous avons dû soustraire un bruit de forme gaussienne. Les résultats sont présentés sur la figure 4.11. Les spectres Raman effectués sur les même échantillons ont été obtenus en mode microscopique [26] (figure 4.12). Dans ce cas, l'obtention des intensités relatives a été confirmée de façon indépendante par Raman impulsif en comparant l'évolution en fonction de la densité de l'aire du pic D2 [38]. Le comportement des trois TO de haute fréquence est très similaire en Raman et en hyper-Raman. La modification de leur forme spectrale avec la densification indique que ces mouvements de tétraèdres sont aussi un peu couplés avec le réseau. Le ramollissement de TO_2 serait lié à la diminution des angles Si-O-Si [94]. Cet effet est comparable à celui observé dans les silices mesurées sous pression hydrostatique [48]. Le TO_3 s'élargit sans changement de fréquence, alors qu'il durcit considérablement dans les silices sous pression hydrostatique [48], ainsi que dans les échantillons densifiés de façon permanente par nano-indentation à la température ambiante [69]. Cette observation montre clairement que la densification à haute température donne lieu à des silices dont la structure est différente de celles obtenues par pression à température ambiante. L'effet de la densification est bien sûr le plus marqué pour le TO_4 . C'est probablement la réduction de la taille moyenne des anneaux et donc le nombre d'ions oxygènes impliqués dans un mode qui a pour effet de diminuer son intensité.

On s'intéresse maintenant à la région du pic boson. De façon analogue à TO_4 , l'intensité HR du PB chute considérablement quand la densité augmente. Le maximum est aussi déplacé vers les hautes fréquences. Il faut ici faire attention car ce durcissement «apparent» peut provenir en partie d'une diminution du nombre de modes de librations de tétraèdres à basse fréquence. En effet, de par leur nature, les modes externes mettent en jeu plusieurs unités. Pour les modes F_1 , on doit s'attendre à des mouvements de libration plutôt en opposition de phase entre tétraèdres voisins. Cette notion de cohérence des modes du pic boson a été développée en détail dans le cas de $\nu\text{-B}_2\text{O}_3$ (chapitre 5) et permet d'expliquer la très forte intensité du PB hyper-Raman à partir des termes croisés de l'équation 2.39. La perte d'intensité en HR dans les silices densifiées peut alors s'expliquer en partie par la réduction du nombre d'anneaux de grande taille. L'évolution du pic boson en fonction de la densité est très similaire aux neutrons (figure 4.13). Comme $C(\omega)=\text{Cte}$, on peut directement comparer l'intensité réduite $\frac{I^{HR}}{\omega(n+1)}$ à l'excès de mode $\frac{g(\omega)}{\omega^2}$ (équation 4.2). On vérifie bien avec nos nouvelles données que les spectres HR et de neutrons dans la silice normale se superposent très bien. Dans la silice densifiée (SD2), la différence d'intensité relative entre ces deux spectroscopies est bien supérieure aux erreurs de mesure. En particulier, on constate que le niveau vers 20 cm^{-1} est beaucoup plus

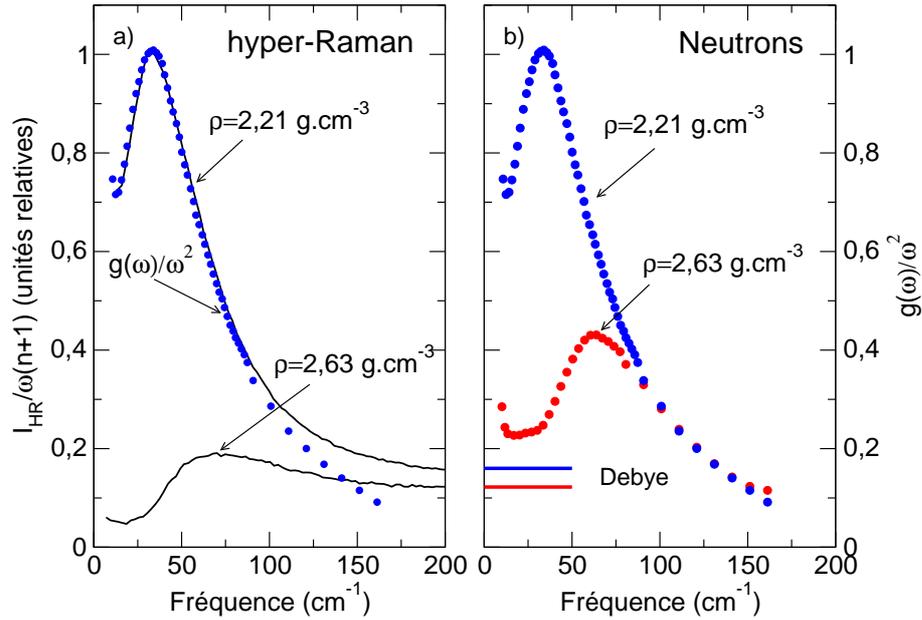


FIG. 4.13 – Pic boson des silices de densité $\rho=2,21 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho=2,63 \text{ g.cm}^{-3}$. **a)** Spectres hyper-Raman en intensité réduite. les points correspondent à la mesure neutron de l'excès de modes, $\frac{g(\omega)}{\omega^2}$. Les deux pics bosons se superposent avec un coefficient de couplage $C(\omega)=\text{Cte}$. **b)** Excès de modes mesurés aux neutrons d'après [51]. Les lignes correspondent au niveau de Debye des deux verres.

bas en HR qu'en neutrons. Le fait que les modes acoustiques soient inactifs en DHR est probablement à l'origine de cet écart et la comparaison des intensités à basse fréquence nécessite de soustraire le niveau de Debye des spectres de neutrons. Il faut cependant être prudent, et des mesures complémentaires doivent être faites pour confirmer cette hypothèse. Si cela est exact, la DHR serait la seule spectroscopie qui mesure l'excès de modes des verres sans la contribution des phonons acoustiques de Debye. Elle serait alors d'une grande aide pour valider certains modèles théoriques (Soft Potential Model par exemple)⁶.

Pour terminer, on voit clairement que le pic boson Raman des silices densifiées mesuré en VH (figure 4.12) ne suit pas du tout la même évolution en fréquence et en intensité que leur homologue neutrons et hyper-Raman. Cela confirme l'hypothèse formulée dans [45] selon laquelle le Raman ne mesure pas les modes du pic boson de la silice qui dominent dans la densité d'état. Ceci s'explique très simplement par le fait que les mouvements de libration de tétraèdres (modes F_1) sont inactifs en Raman pour une structure parfaite (tableau 4.1). Le signal Raman peut alors être interpréter comme une fuite de ces modes dans les régions où les tétraèdres sont déformés.

⁶Pour le moment, la décroissance de la contribution acoustique de la densité d'état vibrationnelle pour les fréquences supérieures à celle du pic boson est prise en compte d'une façon *ad-hoc* dans le SPM.

4.6 Synthèse des résultats majeurs

• **Nos expériences de diffusion hyper-Raman sur le pic boson confirment les conclusions formulées dans [45] :**

- Le pic boson hyper-Raman correspond à des mouvements de libration de tétraèdres rigides (symétrie F_1).
- Un mode met en jeu plusieurs tétraèdres.
- Ce sont ces modes qui dominent la densité d'état vibrationnelle à basse fréquence mesurée en diffusion inélastique des neutrons.
- Le pic boson Raman pourrait provenir d'une fuite de ces modes dans les régions où les tétraèdres sont déformés.

• **Nature des modes polaires :**

- Les vibrations infrarouge, Raman et hyper-Raman au dessus de 700 cm^{-1} correspondent essentiellement à des mouvements polaires de symétrie F_2 que l'on peut interpréter à partir d'une analyse locale des vibrations de tétraèdres (Groupe ponctuel T_d). Ceci confirme les résultats de simulations [88, 101].
- Les trois spectroscopies optiques donnent des spectres similaires au dessus de 700 cm^{-1} , non pas parce que les règles de sélection sont levées par le désordre structural, mais parce que les modes F_2 sont actifs dans les trois spectroscopies.
- Le mode TO_4 met en jeu plusieurs unités. Il domine le spectre hyper-Raman et nous l'avons interprété comme un mode propre des anneaux $(\text{Si-O-Si})_n$ à 5 ou 6 tétraèdres. Il correspondrait à des déplacements en phase des atomes d'oxygène, perpendiculairement au «plan moyen» des anneaux.

Chapitre 5

Étude de $v\text{-B}_2\text{O}_3$

$v\text{-B}_2\text{O}_3$ est le verre d'oxyde formateur de réseau le plus courant après la silice. Son utilisation pure est limitée en raison de son caractère fortement hygroscopique mais associé à la silice et à une faible quantité d'oxyde de sodium, il forme le *Pyrex*, utile en raison de son faible coefficient de dilatation thermique. Ce composé a donc un double intérêt, technologique et fondamental. Dans cette partie nous nous attacherons à décrire les modes de vibration de $v\text{-B}_2\text{O}_3$.

5.1 Synthèse de $v\text{-B}_2\text{O}_3$

L'échantillon utilisé a été synthétisé à Saint-Gobain Recherche, en collaboration avec M. H Chopinet et P. Lambremont, à partir d'une poudre de $^{11}\text{B}_2\text{O}_3$ isotopiquement enrichie à 99,6% contenant $\sim 1\%$ massique d'eau. Le matériau a été chauffé à 1100 °C sous atmosphère contrôlée dans un creuset en platine pendant 5 h pour éliminer les bulles de la fonte. Le verre a ensuite été coulé sur une plaque conductrice et recuit à 571 °C pendant 200 heures pour dissiper les contraintes internes dans le verre. Le monolithe a été découpé et poli avec des grains d'alumine de 0,3 μm de diamètre, afin d'obtenir un échantillon optiquement transparent. Enfin, pour éviter l'adsorption d'eau, il a été placé dans une cellule en silice scellée avec du parafilm. La teneur en groupement hydroxyle, de l'ordre de $0,8 \pm 0,4 \%$ molaire, a pu être évaluée par transmission IR sur un film mince de 200 μm d'épaisseur à partir de l'intensité de la bande d'absorption autour de 3750 cm^{-1} [74, 28]. Les échantillons de $\text{Li}_2\text{O} : 4\text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{Li}_2\text{O} : 2\text{B}_2\text{O}_3$ nous ont été fournis par le Dr. A. Matic de l'Université de Technologie Chalmers à Göteborg en Suède.

5.2 Modèle structural

La diffraction des rayons X montre que la structure de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ peut être décomposée en un réseau de triangles BO_3 interconnectés par les atomes d'oxygènes [62]. Trois triangles peuvent s'organiser pour former un anneau boroxol B_3O_3 . Cette structure a été proposée pour la première fois par Goubeau et Keller en 1953 [36]. Krogh-Moe apporta par la suite des preuves supplémentaires à cette proposition, qu'il étendit aux verres de borate binaires [59, 60]. Des mesures de résonance ma-

gnétique nucléaire [99], diffusion inélastique des neutrons [42] et de diffusion Raman [30] supportent ce modèle. La fraction de triangles appartenant à des anneaux boroxols a longtemps été sujette à controverse [85, 97], en partie parce qu'il est très difficile de reproduire numériquement un verre de B_2O_3 ayant à la fois la bonne densité ρ , et contenant une forte proportion d'anneaux boroxols [86]. Mais aujourd'hui la communauté semble s'accorder sur une fraction d'anneaux proche de 75 %.

Les expériences de diffraction de rayons X ainsi que les simulations montrent que les triangles et les anneaux sont des structures planes très bien définies [53, 95], avec toutefois une distribution angulaire des liaisons O-B-O plus grande dans les triangles ($120 \pm 3,3^\circ$) que dans les anneaux ($119,7 \pm 0,5^\circ$). L'écart de planéité des anneaux de $\sim 3^\circ$, confirme qu'ils sont très bien définis. L'angle B-O-B qui relie deux structures unitaires de ($134,4 \pm 9,2^\circ$) est aussi beaucoup plus dispersé et n'est pas contenu dans les plans définis par les Unités Structurales Élémentaires (USE). C'est la large distribution angulaire de cette liaison qui définit le désordre structural du verre. Cela nous a amené à proposer un modèle structural simple pour $v\text{-}B_2O_3$: il comprend un triangle et un anneau, que l'on suppose de structure parfaite, dans le rapport 1 :1. Ces deux motifs définissent les USE du verre. Ces USE sont connectées par un des atomes d'oxygène du triangle BO_3 qui assure une liaison «rotule» distribuée aléatoirement (figure 5.1). On pourrait définir aussi les unités élémentaires $BO_{3/2}$ et $B_3O_3O_{3/2}$, dans l'esprit du «split atom model» [34], pour tenir compte de la mise en commun des atomes d'oxygène dans les triangles et les anneaux. Toutefois, ce modèle ne permet pas de calculer correctement les modes internes de vibrations des USE, et ne sera pas adoptée ici. Notre description structurale est très simple. Elle

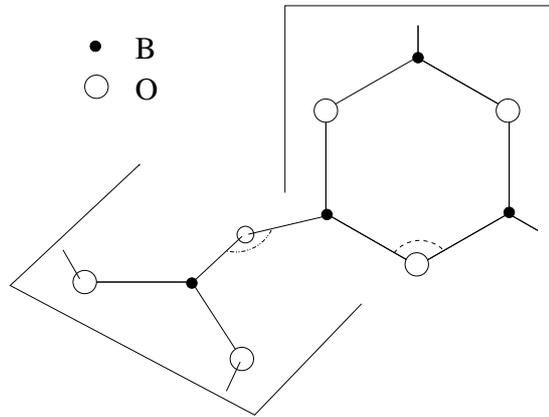


FIG. 5.1 – Représentation schématique du réseau de $v\text{-}B_2O_3$. La somme des éléments constitutifs de ces deux unités structurales est égale à deux B_2O_3 . L'orientation relative des plans contenant le triangle et l'anneau est aléatoire. C'est la répétition de ce motif qui forme le réseau désordonné de $v\text{-}B_2O_3$.

permet uniquement à chaque triangle ou anneau de se connecter respectivement avec trois anneaux ou triangles, alors que le verre peut éventuellement former un réseau B_nO_{2n+1} de triangles interpénétrés et d'anneaux $mB_3O_3 + (m-1)\text{-O}$. Si moins de 75% des atomes de bore appartiennent à des anneaux, le verre formera nécessairement des USE de ce type pour préserver la stœchiométrie. Concernant les propriétés

dynamiques, notre modèle doit très bien reproduire les vibrations des anneaux. Cependant, il ne prend pas du tout en compte les déplacements des liaisons -O- entre deux anneaux boroxols et ne peut pas décrire de manière totalement satisfaisante les mouvements des unités de types B_nO_{2n+1} en considérant uniquement les vibrations des unités BO_3 .

Il est intéressant de remarquer que les triangles BO_3 et les anneaux B_3O_3 appartiennent au même groupe ponctuel D_{3h} et que la somme $BO_3+B_3O_3$ donne deux «molécules¹» de B_2O_3 . On peut alors décomposer les vibrations en représentations irréductibles (cf. annexe C) :

$$[1, 2] A'_1 + [1, 2] A'_2 + [2, 2] A''_2 + [3, 4] E' + [1, 2] E'' \quad (5.1)$$

Les nombres entre crochets correspondent aux représentations indépendantes d'un mode donné pour les triangles et les anneaux, respectivement. Ces règles de sélection sont celles calculées pour une forme géométrique parfaite et ne tiennent pas compte d'une éventuelle distortion des unités structurales élémentaires. Toutefois, malgré la simplicité de ce modèle, la très bonne définition des USE doit se refléter dans les spectres de diffusion de la lumière, et les règles de sélection doivent partiellement s'appliquer. Les modes normaux pour le groupe ponctuel D_{3h} sont représentés à titre

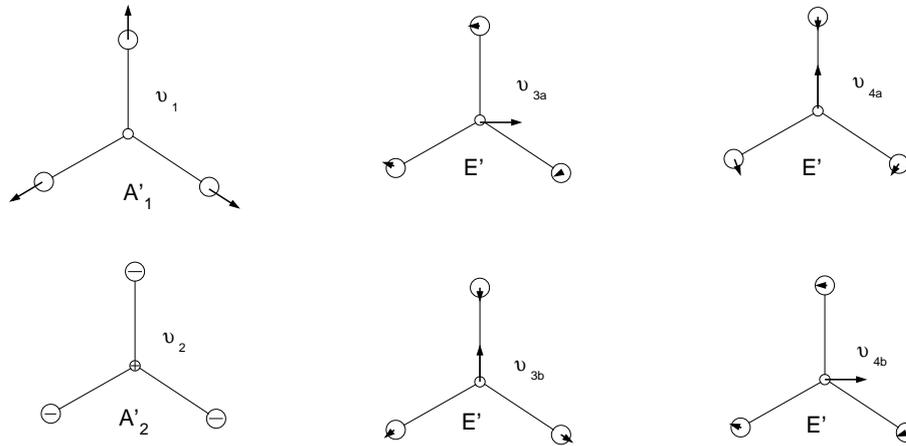


FIG. 5.2 – Modes normaux pour une molécule isolée appartenant au groupe ponctuel D_{3h} : BF_3 d'après [49].

indicatif sur la figure 5.2 pour une molécule isolée de BF_3 [49]. La représentation pour les triangles BO_3 dans un verre de B_2O_3 , peut bien sur être différente. Les matrices des tenseurs Raman et hyper-Raman sont données dans le tableau 5.1, et les rapports de dépolarisation correspondants dans le tableau 5.2.

Modes	IR	Raman (α)	hyper- Raman (β)
A'_1		$\begin{vmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} c & -c & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -c \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$
E'	(μ_x, μ_y)	$\begin{vmatrix} d & -d & \cdot \\ -d & -d & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 3e & e & f & \cdot & \cdot & e \\ e & 3e & f & \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & \cdot & f & f & \cdot \end{vmatrix}$
A''_2	μ_z		$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & b & \cdot & \cdot \\ b & b & a & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$
A'_2			$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -d \\ -d & d & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$
E''		$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & -c \\ \cdot & \cdot & c \\ -c & c & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & h & -g & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & g & h & \cdot \\ -g & g & \cdot & \cdot & \cdot & h \end{vmatrix}$

TAB. 5.1 – Symétrie des modes dans le groupe ponctuel moléculaire D_{3h} , et leur activité en absorption infrarouge, diffusion Raman et hyper-Raman. Les éléments de tenseur sont exprimés en prenant les axes x et y dans le plan de la molécule avec l'axe x le long d'une direction B-O et l'axe z dirigé perpendiculairement à ce plan.

Rapports de dépolérisation	A'_1 ($\omega=808 \text{ cm}^{-1}$)	A'_2	E'' ($\omega=25,5 \text{ cm}^{-1}$)	E' ($\omega=1265 \text{ cm}^{-1}$)	A''_2 ($\omega=720 \text{ cm}^{-1}$)
Raman (théoriques)	$\frac{(a-b)^2}{2(a+b)^2+4a^2+b^2}$	–	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	–
hyper-Raman (théoriques)	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{\frac{1}{35}a^2 - \frac{4}{105}ab - \frac{2}{210}b^2}{\frac{1}{7}a^2 + \frac{12}{35}ab - \frac{21}{105}b^2}$	$\frac{\frac{64}{105}e^2 + \frac{2}{21}ef + \frac{22}{105}f^2}{\frac{1}{7}e^2 + \frac{126}{105}ef - \frac{18}{35}f^2}$
hyper-Raman (expérimentaux)	0,67	-	0,59	0.4 ± 0.1	0,35

TAB. 5.2 – Rapports de dépolérisation calculés et mesurés en spectroscopie Raman et hyper-Raman pour les modes de vibration du groupe ponctuel D_{3h} .

5.3 Spectres de vibrations des verres au bore

$v\text{-B}_2\text{O}_3$

La figure 5.3 représente les spectres infrarouge, Raman et hyper-Raman de $v\text{-B}_2\text{O}_3$. Les mesures de réflectivité infrarouge ont été réalisées par Galeener [30]. Les

¹C'est d'ailleurs aussi pour cette raison que nous avons choisi comme modèle la somme d'un triangle

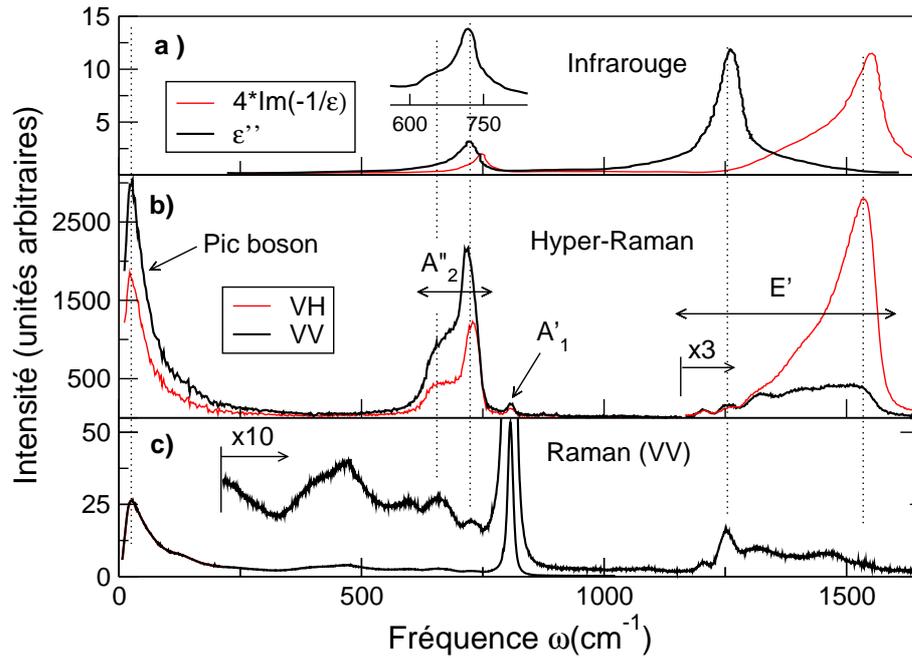


FIG. 5.3 – Spectroscopie de $v\text{-B}_2\text{O}_3$: **a)** Reflectivité et transmission (encart) Infrarouge, **b)** hyper-Raman VV et VH à 90° , **c)** Raman (VV) du même échantillon qu'en **b)**.

contributions transverses et longitudinales ont été extraites grâce à une analyse de Kramers-Kronig. L'encart représente la mesure directe des TO obtenue en transmission sur des couches minces de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ d'épaisseur 600 nm [91]. Les spectres hyper-Raman VV et VH ont été mesurés grâce au spectrographe décrit dans la partie 3.3. Enfin les spectres Raman ont été obtenus sur le même échantillon à l'aide d'un spectrographe Jobin-Yvon T64000 à triple monochromateur fonctionnant avec un laser Argon à une longueur d'onde de 514.5 nm.

Borate de lithium

L'ajout d'ions alcalins dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$ a pour effet de détruire les anneaux boroxols au profit de tétraèdres BO_4 . Au delà de 35 mol% les ions alcalins commencent à créer des oxygènes non-pontants. Les ions lithium jouent donc le double rôle de compensateur de charges ou de modificateur de réseau, suivant leur concentration dans le verre. Il est à noter que la somme des fractions d'atomes de bore de coordinance 3 (N_3) et 4 (N_4) est égale à 1. Les mesures RMN [106] montrent que la formation d'oxygènes non pontants s'accompagne d'une augmentation de N_3 et donc d'une diminution de N_4 . Dans les verres binaires les USE sont moins bien définies, et le nombre d'USE distinctes est important [55]. La signature vibrationnelle devient alors extrêmement complexe, comme le montrent les spectres Raman de la figure 5.4 obtenus sur un verre contenant 20% de lithium ($\text{Li}_2\text{O} : 4\text{B}_2\text{O}_3$) et un autre avec 33%

et d'un anneau.

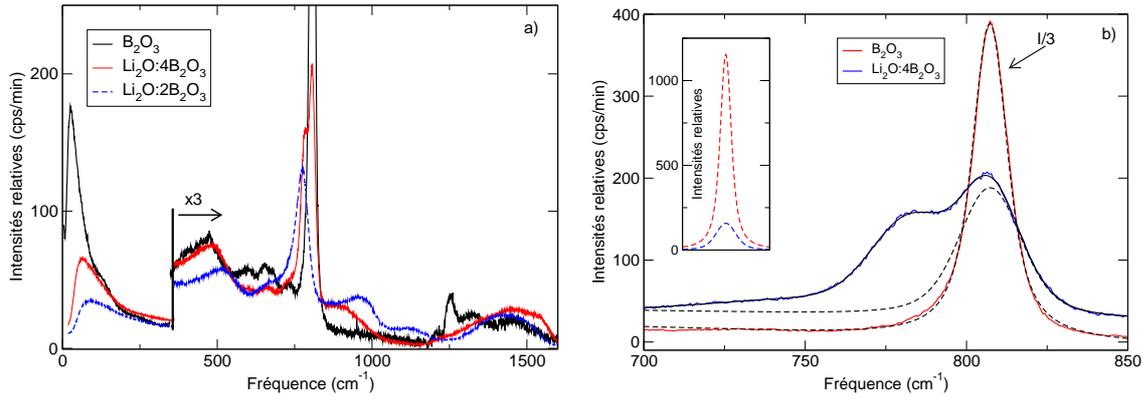


FIG. 5.4 – **a)** Spectroscopie Raman VV des verres de B_2O_3 (-), $Li_2O : 4B_2O_3$ (-) et $Li_2O : 2B_2O_3$ (-) mesurée en mode macroscopique. Une attention particulière a été portée pour mesurer les intensités relatives, toutefois une incertitude importante peut subsister. **b)** Résultat de l’ajustement du mode de respiration des anneaux boroxols à 808 cm^{-1} dans B_2O_3 (-) et $Li_2O : 4B_2O_3$ (-). Le spectre de B_2O_3 a été divisé par trois pour une meilleure lisibilité. L’encart représente le résultat de l’ajustement du pic boroxol par une fonction de Voigt, en intensités relatives.

de lithium ($Li_2O : 2B_2O_3$). Notre objectif n’est pas ici de comprendre le détail de ces spectres, mais plutôt de les utiliser pour appuyer certaines de nos conclusions sur la nature des modes de B_2O_3 pur. Le pic fin et intense qui pointe à 808 cm^{-1} est un mode de symétrie A'_1 correspondant à un mouvement de respiration des anneaux boroxols [102]. L’aire de ce pic donne une estimation de la proportion d’anneaux dans le verre. L’ajustement avec une fonction de Voigt présenté sur la figure 5.4b nous indique que le verre contenant 20% de lithium ($Li_2O : 4B_2O_3$) contient cinq fois moins d’anneaux que $v\text{-}B_2O_3$. La structure d’un verre avec 33% de lithium ne contient elle quasiment plus d’anneaux B_3O_3 . L’intensité du pic boson décroît aussi de façon significative lorsqu’on ajoute du lithium. Cela supporte une hypothèse formulée par ailleurs selon laquelle les anneaux boroxols participent fortement à l’intensité du PB de $v\text{-}B_2O_3$ [78, 3].

La figure 5.5a compare les réponses HR polarisées des verres de $Li_2O : 4B_2O_3$ et $Li_2O : 2B_2O_3$ dans une géométrie de diffusion à 90° . Les spectres peuvent se séparer en cinq bandes larges en fréquence :

- la région du pic boson à basse fréquence,
- la région entre ~ 250 et $\sim 600\text{ cm}^{-1}$,
- la région entre ~ 600 et $\sim 820\text{ cm}^{-1}$,
- la région entre ~ 820 et $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$,
- la région entre ~ 1200 et $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$.

Kamitsos *et al.* [56] ont effectué de nombreuses expériences d’absorption infra-rouge dans les verres de borate de lithium et nos spectres HR reproduisent très bien leurs données. On observe trois bandes de vibrations du réseau de B_2O_3 . Les régions $600\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ et $1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ correspondent à des mouvements d’unités triva-

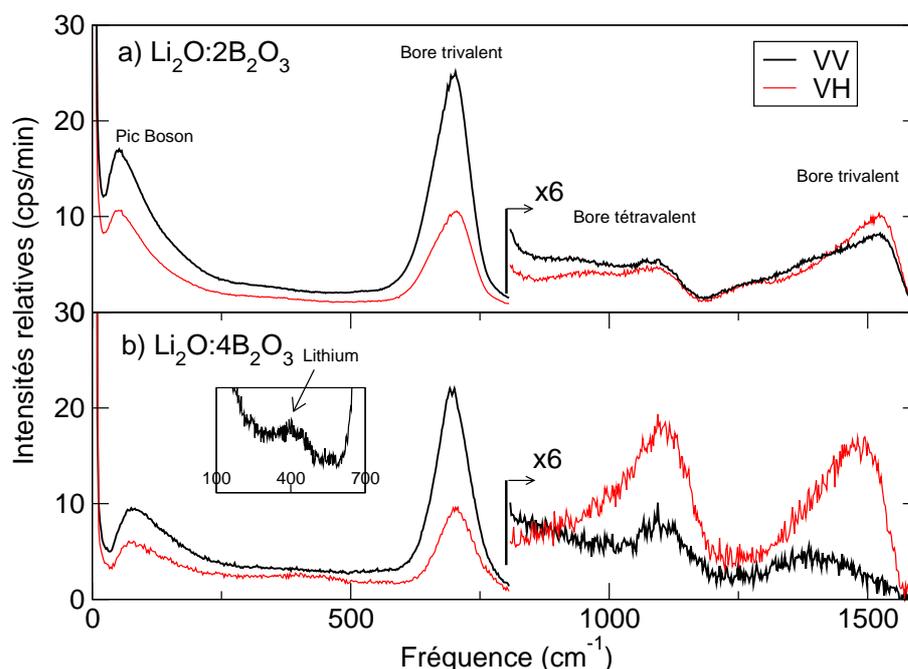


FIG. 5.5 – Spectroscopie hyper Raman des verres de bore dopés au lithium. a) $\text{Li}_2\text{O} : 4\text{B}_2\text{O}_3$ b) $\text{Li}_2\text{O} : 2\text{B}_2\text{O}_3$.

lentes² (BO_3); on a les modes de flexion (bending) à basse fréquence, et les modes d'élongation (stretching) à haute fréquence. La région intermédiaire entre 900-1200 cm^{-1} est associée à des mouvements d'unités tétravalentes, c'est à dire à des modes de tétraèdres BO_4 . Cette conclusion est assez claire sur nos données car d'une part ce pic n'existe pas dans B_2O_3 pur, et d'autre part on constate bien une diminution des deux bandes associées aux bores trivalents au profit de celle ci lorsqu'on ajoute du lithium. Enfin, ces modes apparaissent à une fréquence comparable à celle du doublet haute fréquence de SiO_2 , et leur interprétation en terme de mouvements de stretching des liaisons B-O est tout à fait compatible avec celle formulée dans le cas de la silice. La région entre 200-600 cm^{-1} correspond plutôt à des vibrations mettant en jeu des ions lithium [55]. Ces vibrations donnent une réponse IR très forte et contribuent jusqu'à très basse fréquence. Leur activité HR est au contraire assez faible, comme le montre l'encart de la figure 5.5. La dernière région est celle du pic boson à plus basse fréquence.

5.4 Analyse des modes hyper-Raman de $v\text{-B}_2\text{O}_3$

Revenons au bore pur et à la figure 5.3. La table 5.1 nous indique qu'il existe deux types de modes de caractère polaire : ce sont les vibrations de symétrie A_2'' et E' . Les modes A_2'' définissent des vibrations moléculaires hors du plan : une des représentations correspond aux translations des USE rigides (T_z) tableau 5.1, alors que la deuxième correspond aux déplacements des atomes B et O dans les directions opposées (figure 5.2). Les modes E' correspondent à des vibrations dans le plan :

²Dans les triangles BO_3 ou les anneaux B_3O_3 .

les translations d'ensemble T_x et T_y et les deux mouvements polaires représentés à titre indicatif sur la figure 5.2. Les modes A_2'' et E' sont associés aux larges bandes du spectre hyper-Raman centrées autour de $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$, respectivement, car elles apparaissent aussi sur les spectres infrarouges de la figure 5.3. On observe également dans le spectre HR un pic dont la fréquence coïncide avec celle du mode de respiration des boroxols A_1' . Enfin, un pic boson intense est clairement visible autour de $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$.

Le mode A_1'

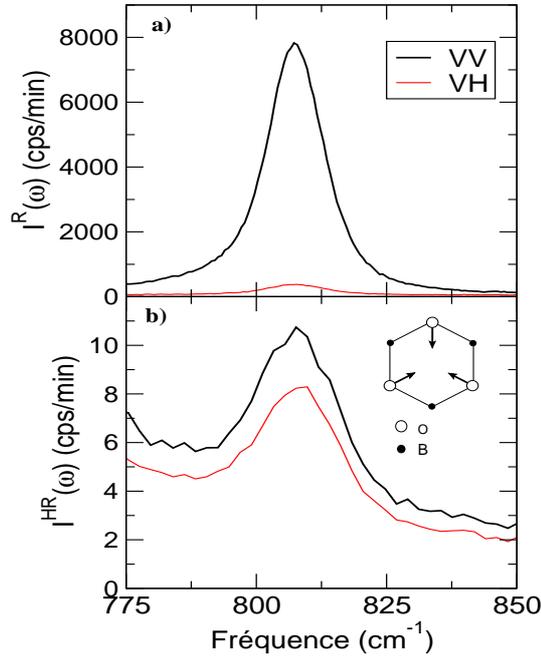


FIG. 5.6 – Spectres VV et VH polarisés du mode de respiration A_1' des anneaux boroxols dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$: **a)** Raman et **b)** hyper-Raman

Le profil spectral du mode de respiration à $\omega=808 \text{ cm}^{-1}$ est très fin d'une part parce que les anneaux sont très bien définis et d'autre part parce que le mouvement de respiration des oxygènes dans les anneaux est découplé du réseau. La diffusion se fait de manière totalement incohérente. Cette vibration est non polaire, donc inactive en spectroscopie IR (figure 5.3). D'après le tableau 5.2 on s'attend bien à l'observer en spectroscopie Raman et hyper-Raman (figures 5.3 et 5.6). Il est très polarisé en Raman. La valeur $\rho_R^{A_1'} = \frac{1}{28}$ est rapportée en [30]. Nous avons mesuré dans notre échantillon un rapport de dépolarisation $\rho_R^{A_1'} = \frac{1}{23}$. Cet écart peut s'expliquer par la nature différente des échantillons (teneur en eau plus ou moins importante par exemple). Pour ce mode on peut réécrire le terme du tableau 5.2 sous une forme plus compacte :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{I_{VV}}{I_{VH}} = \frac{4}{3} + \frac{5}{3} \left(\frac{2\alpha_{xx} + \alpha_{zz}}{\alpha_{xx} - \alpha_{zz}} \right)^2 \quad (5.2)$$

On voit mieux de cette façon que la forme du terme au carré peut très vite donner beaucoup de poids au spectre VV. Pour $\rho = \frac{1}{23}$ on trouve deux solutions possibles : $\alpha_{xx} \sim 2,86\alpha_{zz}$ ou $\alpha_{xx} \sim 0,46\alpha_{zz}$. Le rapport de dépolarisation en spectroscopie hyper-Raman est très différent. Le calcul donne $\rho_{HR}^{A_1'} = \frac{2}{3}$ et on mesure un rapport de dépolarisation $\rho_{HR}^{A_1'} = 0,67 \pm 0,02$. Cet accord remarquable avec les règles de sélection attendues pour ce mode confirme la structure quasi parfaite des anneaux boroxols. Ces observations suggèrent que l'analyse des règles de sélections optiques IR, R, HR doit nous permettre d'indexer d'autres modes mettant en jeu les anneaux boroxols.

Déplacements hors plan A_2''

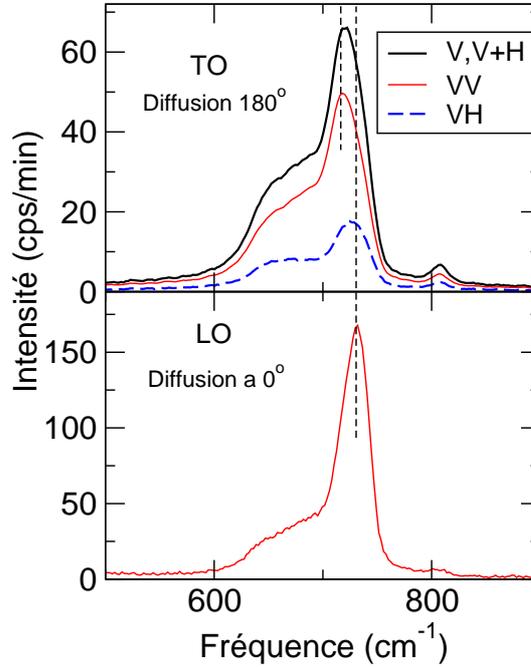


FIG. 5.7 – décomposition de la contribution du mode A_2'' : a) TO et b) LO.

Les forces de rappels des modes de vibrations hors du plan, étant moins élevées que celles dans le plan, nous avons attribué la bande en DHR autour de 700 cm^{-1} aux modes A_2'' . Les spectres VV et VH à 90° montrent que l'éclatement (splitting) TO-LO est faible pour cette bande. Dans ces conditions il est difficile de séparer les contributions TO et LO des modes. La diffusion à 180° et à 0° est mieux adaptée pour cela. Dans le premier cas, seuls les modes TO sont actifs (cf. tableau 2.2) et dans le second, l'utilisation d'un diaphragme vertical suivi d'une analyse V permet de sélectionner les contributions LO seules (figure 2.8). Le rapport de dépolarisation mesuré à partir des spectres TO en VV et VH à 180° est $\rho_{HR}^{A_2''} \sim 0,35$ sur le maximum du pic. Cette valeur, bien inférieure à $\frac{2}{3}$, confirme par ailleurs que cette bande est de nature polaire. Les spectres TO font apparaître un double pic formé d'une large bande autour de 665 cm^{-1} et une bande plus étroite et plus intense à $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$. Cette forme en double pic est aussi reproduite sur le spectre mesuré à 0° , ainsi que

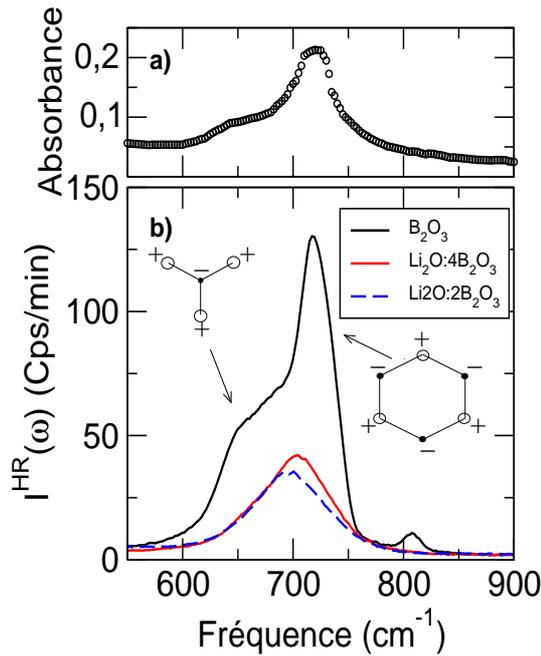


FIG. 5.8 – **a)** Bande polaire A_2'' de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ obtenue par transmission infrarouge d'après [91]. **b)** Spectre hyper-Raman VV à 90° pour les verres de B_2O_3 , $\text{Li}_2\text{O} : 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} : 4\text{B}_2\text{O}_3$

sur les données IR (figure 5.8a). Le maximum de la composante étroite du mode LO apparaît à 731 cm^{-1} ce qui donne un splitting de 11 cm^{-1} . Pour déterminer la nature exacte de ce mode nous nous sommes appuyés sur les spectres hyper-Raman des verres de lithium-borate. La disparition des anneaux boroxols a pour effet de transformer cette double structure en un seul pic qui pointe à une fréquence intermédiaire de $\sim 700\text{ cm}^{-1}$. La figure 5.8 montre clairement que la bande étroite présente dans B_2O_3 autour de $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ peut donc être associée aux mouvements d'anneaux et la contribution large plus basse fréquence aux mouvements de triangles. Les anneaux étant des USE bien définies il est normal d'obtenir un pic plus fin que celui associé aux mouvements de triangles qui sont moins rigides et plus déformés. Cette analyse est confirmée par de récents travaux de simulation *ab initio* : si l'on supprime les anneaux dans un échantillon de B_2O_3 le mode de vibration se décale à une fréquence inférieure [95]. Dans le cas des mouvements d'anneaux il y a deux possibilités pour les vecteurs propres, mais il est raisonnable de penser que la diffusion provient des mouvements les plus symétriques dans lesquels les atomes d'oxygène et de bore vibrent en opposition de phase. On peut noter, enfin, que ces mouvements sont inactifs en spectroscopie Raman, pour une structure parfaite. Toutefois, le spectre Raman reproduit des pics à des fréquences similaires (figure 5.3c). On peut comprendre cette levée des règles de sélection par les faibles écarts de planéité de ces structures dans le verre [96]. En effet, l'apparition d'un très faible moment dipolaire permanent dans les USE non-planaires va détruire le centre d'inversion des USE et rendre actifs ces modes en diffusion Raman. Comme les anneaux sont des unités plus régulières que les triangles on observe une fuite plus importante pour les

modes de triangles autour de 665 cm^{-1} , ce qui semble confirmer cette hypothèse.

Déplacements dans le plan E'

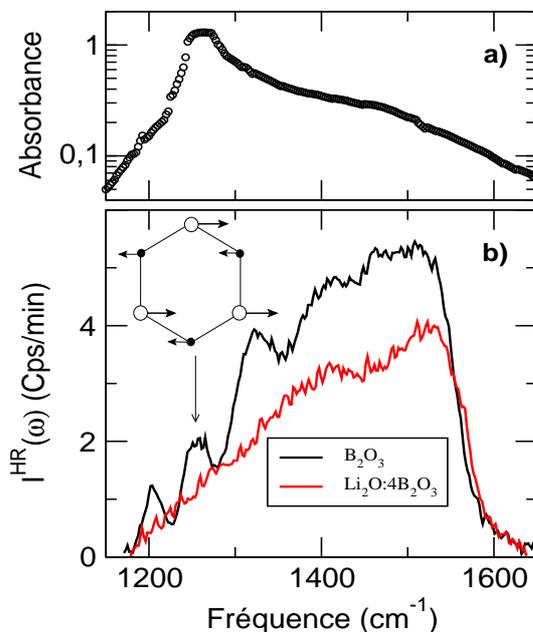


FIG. 5.9 – a) Mode polaire E' obtenu par transmission infrarouge d'après [91] dans une représentation semi-logarithmique pour mieux voir les détails aux pieds de la bande dominante à 1265 cm^{-1} . b) Diffusion hyper-Raman à 90° de ν - B_2O_3 et de $Li_2O : 4B_2O_3$ dans la région du mode polaire E' .

La faible intensité et le nombre de composantes de la bande centrée autour de $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ ne permet pas une analyse quantitative aussi précise que pour les autres modes. La figure 5.9 fait apparaître des réponses très différentes suivant les spectroscopies optiques présentées. La bande principale visible en spectroscopie IR à 1265 cm^{-1} est aussi visible en DHR, mais avec une intensité moindre. Cette contribution n'apparaît plus quand on ajoute du lithium dans le verre, ce qui montre qu'elle est associée à des mouvements d'anneaux. Comme elle domine le spectre IR, elle doit correspondre aux mouvements entraînant la plus grande fluctuation de moment dipolaire, ce qui pourrait correspondre au mouvement d'étirement antisymétrique représenté sur la figure 5.9. Les mesures infrarouge montrent une composante LO très large associée à ce mode. Ce résultat est reproduit en diffusion HR où le LO est aussi très intense comparé au TO correspondant (figure 5.3b). Il pointe à $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$ et donne un splitting TO-LO de $\sim 275\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre HR de ν - B_2O_3 de la figure 5.9b montre deux autres bandes fines à $\sim 1210\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1365\text{ cm}^{-1}$, ainsi que deux bandes larges centrées sur $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$. Les deux bandes fines disparaissent dans le verre au lithium $Li_2O : 4B_2O_3$. On peut donc les associer à des modes mettant en jeu les anneaux B_3O_3 , alors que les deux pics larges centrés sur $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ sont

associés à des mouvements de triangles. Cette analyse confirme des expériences Raman antérieures [43]. Si l'on regarde attentivement le spectre d'absorption IR de la figure 5.9a, on peut observer un faible épaulement aux environs de $\sim 1210 \text{ cm}^{-1}$ ainsi qu'une bosse aux alentours de $\sim 1480 \text{ cm}^{-1}$, suggérant que la majorité des modes qui composent cette bande large affecte le moment dipolaire. Toutefois ces modes de vibrations, à part le mode à 1265 cm^{-1} ne suivent pas les règles de sélection énoncées pour le groupe ponctuel D_{3h} . On peut penser qu'ils sont associés aux liaisons B-O-B qui relie deux USE. Une description plus précise de ces structures est impossible à partir de nos données expérimentales montrant ainsi les limites des spectroscopies optiques dans les verres. L'apport de la simulation devient ici indispensable pour avancer sur ce point.

5.5 Les polaritons

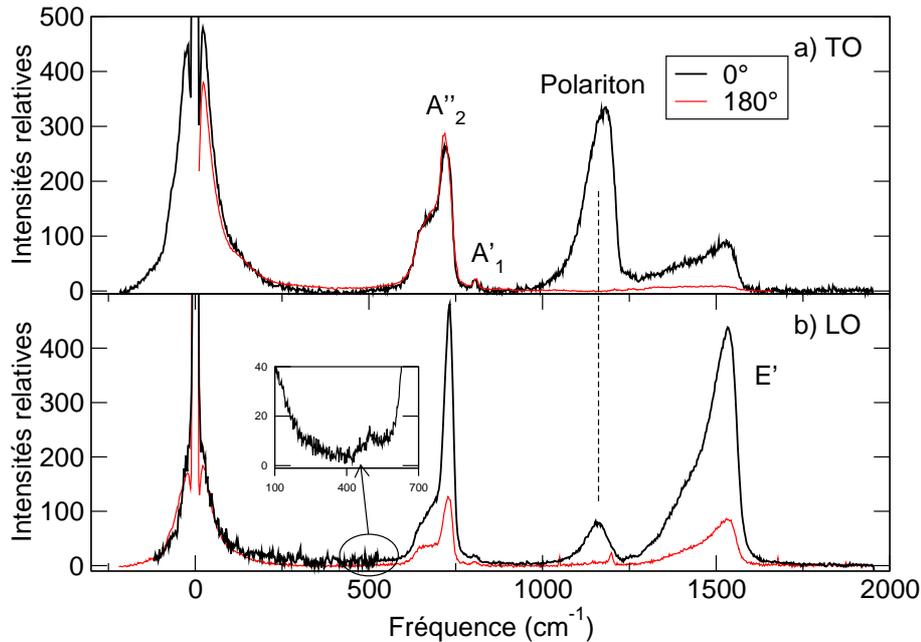


FIG. 5.10 – a) Spectres TO : (-) 0° (VV) avec un diaphragme horizontal, (-) 180° VV.

b) Spectres LO : (-) 0° (VV) avec un diaphragme vertical, (-) Spectre LO VH avec un diaphragme horizontal. La partie basse fréquence du spectre VH est plus bruitée car il a été obtenu avec le réseau 1800 traits de façon à mieux résoudre spectralement la région du pic boson.

La diffusion hyper-Raman à 0° est extrêmement riche. En effet comme nous l'avons déjà mentionné, l'utilisation de fentes verticale (V) ou horizontale (H) placées sur l'axe du faisceau diffusé, comme celles schématisées sur la figure 2.8 page 35, permet d'isoler les modes TO ou LO. Si on suit les règles de sélection du groupe $(\infty\infty m)$ des modes polaires, en fixant \vec{q} suivant la verticale (fente V), un spectre

VV sera sensible aux LO uniquement avec une intensité proportionnelle à $9a_{LO}^2$. De même, en fixant \vec{q} suivant une direction horizontale (fente H), un spectre VH sera sensible aux TO seuls avec une intensité proportionnelle à $9a_{TO}^2$, et un spectre VV révélera les LO avec une intensité a_{LO}^2 . Un second intérêt de la diffusion par l'avant est la possibilité d'observer les polaritons. Aux petits angles, cette composante électromagnétique des modes polaires présente une dispersion de la forme $\omega = cq$, où c est la vitesse de la lumière dans le milieu. C'est parce que c est très grand que le polariton se scindera de la composante mécanique du mode pour les très petites valeurs de vecteur d'onde \vec{q} (figure 2.5 page 30). Dans leur article de revue Denisov *et al.* [16] décrivent comment à l'aide d'un diaphragme circulaire, il est possible de mesurer la dispersion des polaritons. Nous n'avons pas engagé de campagne de mesure quantitative des polaritons de B_2O_3 , mais ils sont naturellement présents sur nos spectres à 0° (figure 5.10). On remarque tout de suite que le polariton du TO à 1265 cm^{-1} est extrêmement fort. Il pointe à une fréquence de $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ et est assez large du fait de l'ouverture angulaire relativement grande de notre expérience. Il apparait aussi sur le spectre LO une très faible signature du polariton du doublet polaire A_2'' vers 500 cm^{-1} (encart de la figure 5.10). On voit également sur ces spectres les modes de respiration des anneaux boroxols (A_1'). Comme ce sont des diffuseurs totalement incohérents leur intensité ne dépend pas du vecteur d'onde \vec{q} . En normalisant nos données sur le maximum de ce mode, il nous a été possible d'obtenir les intensités relatives des spectres TO mesurés à 180° et 0° (figure 5.10a), ainsi que celles des modes LO (figure 5.10b). Les deux spectres de la figure 5.10a sont une mesure des TO avec $9a_{TO}^2$, et les différences proviennent donc essentiellement de l'activité des polaritons. Cette présentation montre de façon évidente qu'il existe d'autres polaritons dans la bande large centrée vers 1450 cm^{-1} confirmant ainsi que le mode TO à 1265 cm^{-1} n'est pas le seul mode polaire dans cette région. Au regard de la figure 5.10b, on constate que les intensités relatives des modes LO A_2'' et E' ne suivent pas du tout les règles de sélection du milieu isotrope. En effet, on s'attend pour ces modes à avoir $I \propto 9a_{LO}^2$ dans un cas, et $I \propto a_{LO}^2$ dans l'autre. Cela démontre, une fois de plus, les limites de la théorie de la diffusion hyper-Raman développé par Denisov *et al.*, et la nécessité de développer un formalisme microscopique qui rend compte de l'activité hyper-Raman des modes polaires. Si on s'intéresse maintenant à la région du pic boson, on constate que son intensité est légèrement plus élevée lorsque les polaritons sont actifs. Cette constatation tend à montrer que le PB de B_2O_3 pourrait présenter une légère contribution polaire. La nature de ces mouvements pourrait alors correspondre à certaines des translations d'ensemble T_x, T_y, T_z qui sont actives en hyper-Raman. Il est malheureusement impossible de conclure de façon définitive sur ce point car les différences sont faibles et à l'intérieur de l'erreur de mesure.

Les polaritons constituent donc une signature très efficace pour déterminer le caractère polaire d'un mode, et de nombreuses perspectives de recherche sont envisageables. Ces expériences préliminaires devront être poursuivies, en particulier pour déterminer de façon définitive si le PB hyper-Raman de B_2O_3 présente ou non une composante polaire, et le cas échéant, tenter d'extraire sa forme spectrale.

5.6 La région du pic boson

Les librations E''

La dernière bande qu'il nous reste maintenant à indexer est le pic boson, dont l'activité est très forte en hyper-Raman, comme le montre la figure 5.3. En suivant notre modèle les seules familles de modes que nous n'avons pas encore indexés sont les vibrations de symétrie E'' et A_2' . À la différence des précédentes, qui sont des modes «internes», ces modes correspondent à des vibrations dites «externes» car elles font intervenir des mouvements d'USE rigides. Il existe deux types de modes externes : les rotations (R) et les translations (T). Dans les solides on ne peut plus parler strictement de rotation, car les unités moléculaires ne sont pas libres contrairement au cas d'une molécule isolée, et on utilisera plutôt le terme de *libration* qui caractérise un mouvement d'oscillation autour d'une position d'équilibre. Aux longueurs d'onde optiques les modes de translation (T) correspondent aux modes acoustiques qui se trouvent à plus basse fréquence et qui sont interdits en diffusion hyper-Raman. Toutefois, lorsque la longueur d'onde diminue (grands vecteurs d'onde) ils se transforment en mouvements de translations locales ou quasi-locales qui mettent en jeu une ou «quelques» unités structurales. La discussion précédente sur les polaritons suggère qu'il n'est pas exclu que la diffusion incohérente de ces excitations soit active en HR. Toutefois, les expériences dans les liquides montrent toujours que la diffusion HR est beaucoup plus sensible aux mouvements de rotation qu'à ceux de translation. Le CCl_4 liquide est un très bon exemple pour cela. Il possède la même symétrie T_d que la silice et présente une composante hyper-Raman quasi-élastique qui correspond à des mouvements collectifs de rotation des molécules [54]. Par analogie avec $v\text{-SiO}_2$ notre analyse nous amène donc naturellement à associer le pic boson HR de B_2O_3 principalement à des mouvements de libration des unités rigides. Cette possibilité a déjà été formulée il y a longtemps par A. White *et al.* [100]. Comme le pic boson est aussi actif en Raman ces modes sont plutôt de type E'' , c'est à dire qu'ils correspondent à des mouvements hors du plan des triangles et des anneaux. Une représentation possible est proposée sur la figure 5.11. Cette proposition est étayée par le fait que ces déplacements sont beaucoup plus faciles que les librations A_2' localisées dans le plan et doivent donc se trouver à plus basse fréquence. Comme pour le Raman, ce sont les anneaux boroxols qui contribuent majoritairement au PB HR. C'est ce que montre la figure 5.12 sur laquelle on observe une forte diminution du signal lorsqu'on ajoute du lithium dans le verre. On observe également une nette augmentation de la position du maximum du PB en fréquence. Il est possible que ce durcissement soit lié à l'accroissement de la connectivité du réseau dû à la formation de bore tétravalents. Cependant, on peut envisager que cette augmentation apparente de la fréquence du PB soit liée à la diminution de l'excès de modes à basse fréquence associée à la disparition des anneaux dans les verres binaires.

Une observation expérimentale très importante et tout à fait inattendue sur la figure 5.3 concerne l'intensité du pic boson HR qui est comparable à celle des modes polaires A_2'' , dont on sait que la diffusion est exaltée par la nature collective des mouvements. On peut alors supposer qu'il existe un effet de cohérence pour les

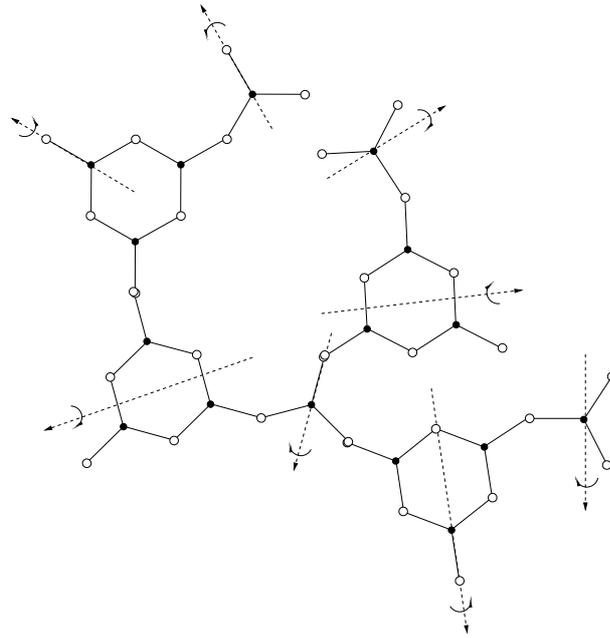


FIG. 5.11 – Représentation schématique des mouvements de type E'' dans un verre de B_2O_3 .

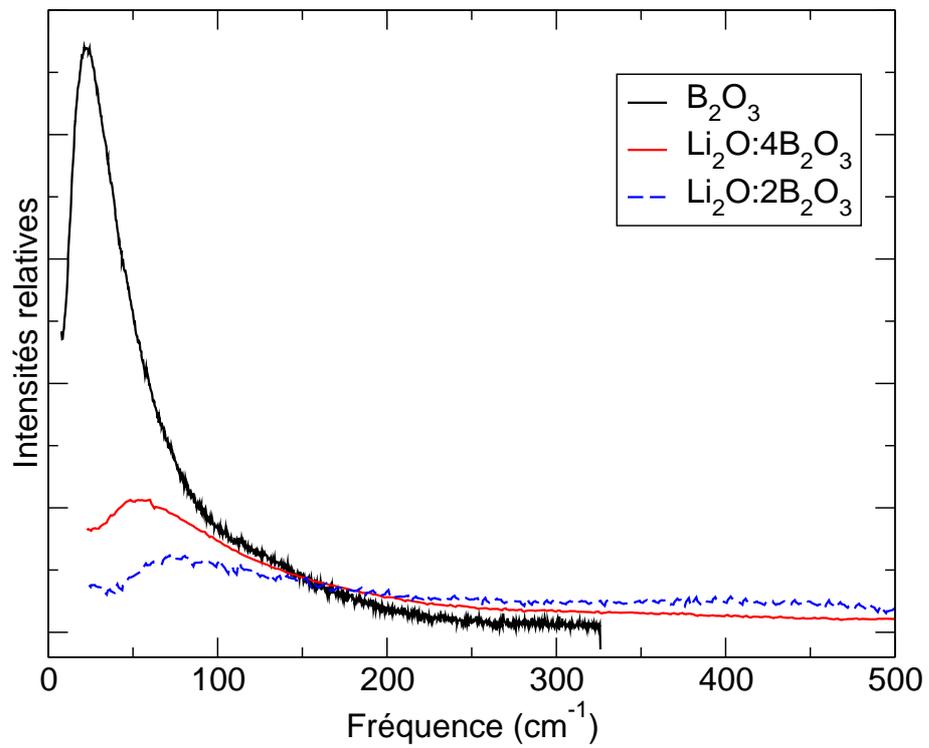


FIG. 5.12 – Comparaison des spectres hyper-Raman de B_2O_3 , $Li_2O : 4B_2O_3$ et $Li_2O : 2B_2O_3$ dans la région du pic boson.

modes du pic boson.

Cohérence spatiale des modes du pic boson

La calibration des spectres à partir de l'aire des modes de respiration A'_1 actifs en Raman et hyper-Raman nous a permis d'accéder aux intensités relatives de la figure 5.13. On trouve de cette façon que le pic boson HR est ~ 50 fois plus intense que son homologue Raman. Une explication possible est donnée par la géométrie

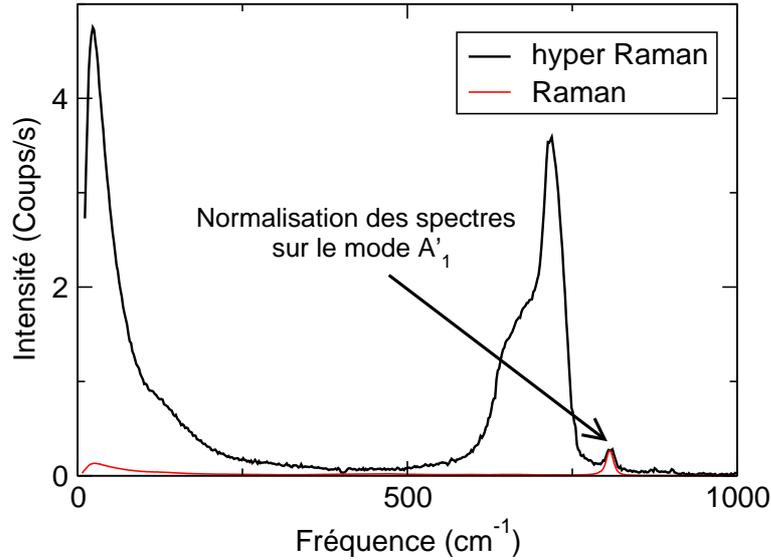


FIG. 5.13 – Comparaison des intensités des pics boson Raman et hyper-Raman pour B_2O_3 . Le spectre hyper-Raman a été normalisé par le spectre Raman.

des tenseurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité des modes E'' . Nous avons calculé la diffusion HR de deux unités moléculaires tournées d'un angle α l'une par rapport à l'autre, et qui oscillent en opposition de phase. La situation de départ est celle représentée sur la figure 5.14. La symétrie est celle du triangle équilatéral. Pour cette définition des axes, les éléments non nuls de χ sont³ $\chi_{11} = \chi_{111} = -b$, $\chi_{12} = \chi_{112} = b$, $\chi_{26} = \chi_{221} = \chi_{212} = b$. On veut effectuer une rotation arbitraire R de la molécule. De façon équivalente, nous imaginerons que ce sont les axes qui sont tournés. Cette opération tourne le champ \vec{E} , qui devient $R\vec{E}$, et la polarisation électrique du second ordre, $\vec{P}^{(2)}$ qui devient $R\vec{P}^{(2)}$. On a d'autre part la relation $\vec{P}^{(2)} = \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E}$, soit après rotation :

$$R\vec{P}^{(2)} = R \left(\chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} \right) = R\chi^{(2)}R^{-1}R^{-1} \left(R\vec{E} \right) \left(R\vec{E} \right) \quad (5.4)$$

qui traduit la transformation de $\chi^{(2)}$ en $R\chi^{(2)}R^{-1}R^{-1}$, et puisque $R^{-1}=\tilde{R}$,

$$\chi_{\alpha, mnp}^{(2)} = R_{mi}R_{nj}R_{pk}\chi_{ijk}^{(2)} \quad . \quad (5.5)$$

³On retrouve le même résultat que Giordmaine *et al.* [35] si on intervertit les axes x et y .

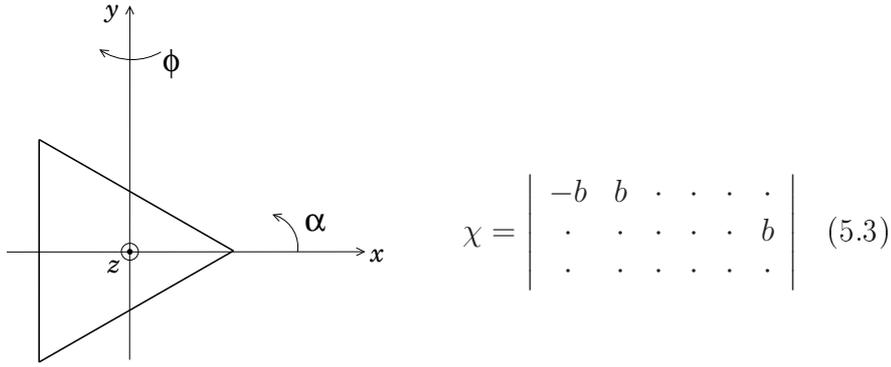


FIG. 5.14 – Définition des axes.

Après rotation d'un angle α autour de (Oz) les éléments de χ deviennent⁴ :

$$\chi_{\alpha}^{(2)} = \begin{vmatrix} -b\cos 3\alpha & b\cos 3\alpha & \cdot & \cdot & \cdot & -b\sin 3\alpha \\ -b\sin 3\alpha & b\sin 3\alpha & \cdot & \cdot & \cdot & b\cos 3\alpha \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \quad (5.6)$$

On va maintenant faire osciller les axes autour de l'axe x ou y . C'est le mouvement correspondant à celui du mode E'' . La modulation de susceptibilité d'ordre 2 (équation 5.3) donne l'hyperpolarisabilité du mode :

$$\begin{aligned} \delta\chi_{\alpha}^{(2)} &= (R + \delta R)^3 \chi_{\alpha}^{(2)} - R^3 \chi_{\alpha}^{(2)} \\ &= \delta R R^2 \chi_{\alpha}^{(2)} + R \delta R R \chi_{\alpha}^{(2)} + R^2 \delta R \chi_{\alpha}^{(2)} + o(\delta R^2) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Prenons l'exemple d'une modulation d'un petit angle ϕ autour de Oy :

$$R = \begin{vmatrix} \cos\phi & \cdot & -\sin\phi \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \sin\phi & \cdot & \cos\phi \end{vmatrix}, \quad \delta R = \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & -\delta\phi \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -\delta\phi & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \quad (5.8)$$

$\phi=0$ en moyenne, donc $R \equiv I$ et les éléments de matrice de β sont donnés par les opérations suivantes :

$$\delta\chi_{mnp}^{(\alpha)} = \delta R_{mi} \chi_{ijk}^{(2)} + \delta R_{nj} \chi_{ijk}^{(2)} + \delta R_{pk} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (5.9)$$

On trouve après calcul :

$$\chi_{\alpha}^{(2)} = \delta\phi \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & -b\sin 3\alpha & -b\cos 3\alpha & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & b\cos 3\alpha & -b\sin 3\alpha & \cdot \\ -b\cos 3\alpha & b\cos 3\alpha & \cdot & \cdot & \cdot & -b\sin 3\alpha \end{vmatrix} \quad (5.10)$$

On retrouve ici les éléments non-nuls du mode E'' (tableau 5.1). Considérons maintenant l'association de deux molécules, l'une tournée de α et l'autre de $-\alpha$, et qui oscillent en opposition de phase de $\delta\phi$ (figure 5.15). La modulation de la susceptibilité $\delta\chi_T$

⁴On peut remarquer que l'on retrouve bien la valeur 5.3 du tenseur après une rotation de $\alpha=120^\circ$.

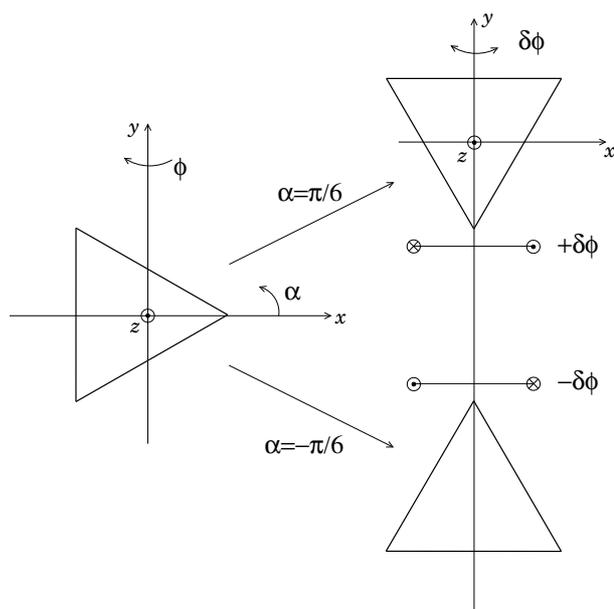


FIG. 5.15 – Mouvement de rotation autour de l'axe Oy en opposition de phase pour deux unités élémentaires appartenant au groupe ponctuel D_{3h} .

est la somme des modulations de chaque molécule, $\delta\chi_T^{(2)} = \delta\chi_{\alpha}^{(2)}(+\delta\phi) + \delta\chi_{-\alpha}^{(2)}(-\delta\phi)$ soit :

$$\beta_T\delta\phi = \delta\chi_T = |\delta\phi| \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & -2b\sin 3\alpha & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -2b\sin 3\alpha & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -2b\sin 3\alpha \end{vmatrix}, \quad (5.11)$$

avec $\alpha = |\alpha|$. L'intensité diffusée est proportionnelle au carré du tenseur d'hyperpolarisabilité, $\beta_T = \frac{\partial\chi}{\partial Q} = \frac{\partial\chi}{\partial\phi}$. Le maximum se trouve pour $3\alpha = 90^\circ$, soit $\alpha = \frac{\pi}{6}$, c'est à dire lorsqu'on inverse la position de la pointe. Dans le verre, il faudra aussi faire la moyenne sur toute les orientations de ces molécules. D'après 4.8 et 4.7 on trouve $\rho_{HR} = \frac{2}{3}$ pour ce mode.

Nous allons maintenant effectuer un calcul similaire pour la diffusion Raman. Le tenseur de susceptibilité du premier ordre pour une molécule de symétrie D_{3h} («symmetric top») ne possède que deux éléments non nuls, $\chi_{xx} = \chi_{yy}$, et χ_{zz} . On peut toujours décomposer $\chi^{(1)}$ en une partie isotrope et une autre anisotrope :

$$\chi = \begin{vmatrix} \chi_{xx} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \chi_{xx} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \chi_{zz} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & a \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{vmatrix} \quad (5.12)$$

On veut maintenant réaliser une rotation R de la molécule. La partie isotrope de l'équation 5.12 (premier terme) ne sera pas affectée par les transformations. Notre calcul s'appliquera donc seulement à la composante anisotrope (second terme de 5.12). Par analogie avec 5.7 on a :

$$R\vec{P} = R(\chi\vec{E}) = R\chi R^{-1}(R\vec{E}) \quad (5.13)$$

χ étant isotrope dans le plan (xOy), toute rotation α autour de Oz laisse χ inchangée, soit

$$\chi_\alpha = R\chi R^{-1} = \chi \quad . \quad (5.14)$$

On veut maintenant effectuer une oscillation d'un petit angle ϕ autour de Oy . La modulation de χ s'écrit :

$$\delta\chi_\alpha = (R + \delta R)^2 \chi_\alpha - R^2 \chi_\alpha \quad , \quad (5.15)$$

où R et δR sont données par l'équation 5.8. De même que pour l'hyper-Raman, $\phi = 0$ en moyenne, donc $R=I$ et :

$$\delta\chi_\alpha = \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & 4b\delta\phi \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -2b\delta\phi & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \quad (5.16)$$

Si on couple maintenant deux molécules tournées de $\alpha = \pm\frac{\pi}{6}$ autour de Oz et qu'on les fait osciller en opposition de phase autour ($\pm\delta\phi$) autour de Oy , on a une situation tout à fait semblable à celle de la figure 5.15. La modulation de susceptibilité Raman $\delta\chi_T$ est la somme des modulations de chaque molécule, $\delta\chi_T = \delta\chi_\alpha + \delta\chi_{-\alpha}$. D'après 5.16 il vient $\delta\chi_T = 0$. Ce calcul montre que l'intensité Raman $I^R \propto \frac{\partial\chi}{\partial Q} = \frac{\partial\chi}{\partial\phi}$ sera donc nulle. C'est une situation opposée au résultat trouvé en hyper-Raman. **L'intensité diffusée par deux molécules triangulaires planes mises «têtes-bèche» et qui opèrent un mouvement de rotation en opposition de phase, sera nulle en Raman, et non-nulle en hyper-Raman.** C'est probablement cet effet de cohérence constructive qui exhalte l'intensité HR des modes E'' . La structure du verre n'est bien sur pas aussi idéale que celle proposée par ce modèle simple. Par exemple, l'angle B-O-B entre deux USE n'est pas de 180° mais plutôt 132° . Cela a pour effet de diminuer l'intensité hyper-Raman diffusée par deux unités adjacentes. Par contre, si les deux unités sont localisées dans le même plan, l'intensité Raman sera toujours nulle (isotropie en $\chi^{(1)}$ dans le plan de la molécule). Ce qui active la diffusion Raman, c'est d'une part les mouvements E'' de deux USE non planaires, et d'autre part, la libration autour d'axes qui ne sont pas communs aux deux USE. Une illustration des différentes configurations possibles dans le verre de B_2O_3 est représentée sur la figure 5.16.

Un calcul plus précis nécessiterait d'avoir un modèle de structure réaliste d'un verre de B_2O_3 . Cependant, les arguments de symétrie simples développés ci-dessus suggèrent qu'en moyenne, les modes externes de librations E'' dans B_2O_3 auront une activité plus importante en hyper-Raman qu'en Raman. Nous avons aussi essayé d'estimer la longueur de cohérence de cette diffusion. Les modes E'' étant des modes moléculaires, on pourrait considérer que le rapport des intensités diffusées en Raman et hyper-Raman est le même pour ces modes. La normalisation des intensités (figure 5.13) sur le mode A'_1 , montre que l'intensité du pic boson au maximum en hyper-Raman est environ 50 fois plus élevée que celle observée en Raman. Si l'on applique le raisonnement ci-dessus à une assemblée de N USE, nous aurons une intensité diffusée $I_{HR} \propto N^2$. Ce calcul simple qui considère les USE dans le même plan rend compte de la situation la plus favorable à l'exaltation de l'intensité diffusée. On

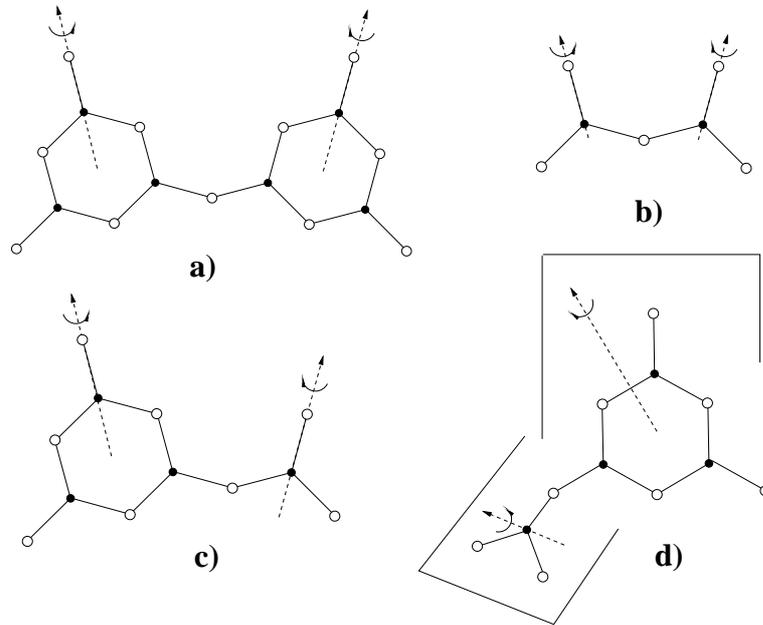


FIG. 5.16 – Illustration de mouvements de libration possibles de type E'' dans B_2O_3 pour les différents environnements locaux : **a)** Deux anneaux **b)** Deux triangles **c)** Un anneau et un triangle dans le même plan **d)** Un anneau et un triangle non coplanaires

s'attend ainsi à une cohérence $N \geq 7$ [82]. Dans la silice, l'intensité HR du PB est aussi comparable à celle des modes polaires (figure 3.9). Dans ce cas l'effet de cohérence serait produit par des mouvements en opposition de phase des tétraèdres rigides SiO_4 adjacents.

Comparaison avec les neutrons

La figure 5.17 représente les pics boson de ν - B_2O_3 obtenus différentes spectroscopies vibrationnelles. Nous comparons les résultats de diffusion Raman avec la partie *out-of-phase* (contribution *out-of-phase* à la densité d'état) obtenue en diffusion inélastique des neutrons [23]. Les deux signaux se superposent assez bien, ce qui confirme le caractère *incohérent* de la diffusion Raman. Le parallèle entre la contribution *out-of-phase* et la diffusion *Raman incohérente* ne peut pas se faire pour la contribution *in-phase* (Contribution cohérente de la densité d'état) et la diffusion *hyper-Raman cohérente* : il faut prendre garde à ne pas confondre le signal hyper-Raman cohérent et la contribution *in-phase* en INS. Cette dernière est due essentiellement à la diffusion de type *umklapp* des modes acoustiques via le premier pic de diffraction (*FSDP*). C'est un processus de diffusion spécifique à la diffusion inélastique des neutrons. Le signal *in-phase* possède la forme d'un pic boson mais n'est donc pas un pic boson, aussi parce qu'à basse température, seuls les processus «normaux» de diffusion participent à l'excès de chaleur spécifique des verres. On remarque enfin que le maximum du pic boson Raman est à $\omega_{BP}^R \cong 26 \text{ cm}^{-1}$ alors que l'on trouve $\omega_{BP}^{HR} \cong 23 \text{ cm}^{-1}$. On peut interpréter cette différence par le fait qu'à cause de l'effet de cohérence, la diffusion HR est sensible à de plus grands ensembles

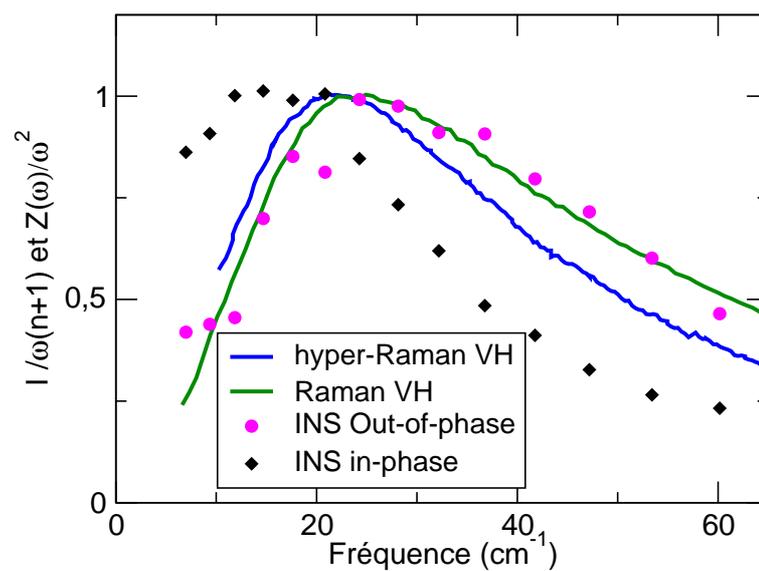


FIG. 5.17 – Comparaison des pics bosons de B_2O_3 obtenus dans les différentes spectroscopie.

moléculaires, qui en moyenne vibrent à des fréquences plus basses.

5.7 Synthèse des résultats majeurs

- **Sur le pic boson :**

- Le pic boson hyper-Raman correspond à des mouvements de libration de triangles et d'anneaux boroxols rigides. Ce sont les modes d'anneaux qui dominent le spectre de diffusion.
- La diffusion HR est exaltée par l'effet de cohérence des mouvements en anti-phase de deux unités voisines. On a pu estimer à 7 le nombre d'unités impliqués dans un mode.
- Il est possible que les mouvements de translation d'unités rigides participent légèrement au signal hyper-Raman.

- **Sur les modes polaires :**

- La bande dominante en HR vers 700 cm^{-1} correspond à des modes polaires d'anneaux et de triangles (symétrie A_2'' dans le groupe ponctuel D_{3h}), correspondant à des déplacements hors plan des atomes d'oxygène.
- La bande dominante en infrarouge et active en hyper-Raman ($\omega=1265\text{ cm}^{-1}$) est un mode d'anneaux de symétrie E' . Il correspond à des mouvements dans le plan et en opposition de phase des ions oxygène et de bore.

Conclusions et perspectives

La faisabilité de la spectroscopie hyper-Raman dans les verres est aujourd'hui démontrée. Les améliorations apportées depuis les premiers spectres en 2004 ont permis d'augmenter la luminosité d'un facteur ~ 10 . Dans sa version actuelle, le spectrographe a atteint son «régime de croisière». L'intensité au maximum des bandes dominantes HR des verres d'oxydes est dans la plupart des cas supérieure à 1 coup/s, et sa mise en oeuvre devient assez facile dans la plupart des verres minéraux. Cette forte luminosité permet aujourd'hui de l'appliquer à des systèmes *a priori* très défavorables comme les polymères (PMMA), ou les relaxeurs ferroélectriques. Nous avons également pu montrer que cette spectroscopie s'applique très bien à certains liquides comme l'eau et CCl_4 , mais aussi à des liquides formateurs de verres extrêmement peu polarisables comme l'éthanol. Mon travail de thèse a consisté à appliquer la DHR à des verres d'oxydes simples dans le but de mieux comprendre la nature des vibrations, et leur lien éventuel avec l'ordre à moyenne distance.

Les différences marquées des spectres de vibration obtenus dans SiO_2 et B_2O_3 par les trois spectroscopies optiques montrent clairement que certaines règles de sélection s'appliquent dans les verres dont la structure locale est bien définie. Nous avons effectué une analyse des vibrations à partir des modes locaux des unités structurales élémentaires : les tétraèdres SiO_4 (groupe ponctuel T_d) pour la silice, et les triangles et anneaux boroxols (groupe ponctuel D_{3h}) pour B_2O_3 . Une étude comparative des trois spectroscopies optique et la comparaison avec les résultats de simulation nous a permis de déterminer la nature des vibrations polaires qui dominent en hyper-Raman. Cette connaissance plus fine des vibrations nous permet d'effectuer la synthèse suivante : dans ces deux verres prototypes, la bande dominante en Raman correspond à un mode de «respiration» d'anneaux. Les anneaux boroxols, très bien définis dans B_2O_3 et qui donnent un pic fin à 808 cm^{-1} (modes A'_1), et les anneaux de 5 tétraèdres et plus dans SiO_2 , plus distribués, et qui produisent une bande large notée R dont le maximum se situe vers 420 cm^{-1} . La bande R et le mode A'_1 possèdent exactement les mêmes règles de sélection optique, ce qui est vérifié par l'expérience. Le mode dominant en hyper-Raman correspond aussi à un mode propre des anneaux mais dans ce cas, les mouvements sont perpendiculaires au plan des anneaux : c'est le mode A''_2 dans B_2O_3 ($\omega \cong 700 \text{ cm}^{-1}$) et le mode TO_4 de la silice ($\omega \cong 468 \text{ cm}^{-1}$). Cette interprétation de TO_4 demande toutefois à être validée par les simulations. Le cas échéant, cela démontrerait l'importance de la structure en anneaux dans les propriétés vibrationnelles de la silice.

Il existe également de fortes similitudes entre le PB de $v\text{-SiO}_2$ et celui de $v\text{-B}_2\text{O}_3$. En effet, ils correspondent tous les deux à des modes de libration d'USE rigides : les tétraèdres dans la silice, et majoritairement les anneaux boroxols dans B_2O_3 .

Plusieurs unités sont mises en jeu dans un mouvement en opposition de phase des premiers voisins. La comparaison avec les neutrons montre que dans la silice, ce sont ces modes qui dominent dans la densité d'état basse fréquence. Dans B_2O_3 , nous avons pu montrer que le mouvement en antiphase des USE exalte la diffusion hyper-Raman. Dans ce verre, les mouvements de translation d'ensemble participent aussi à basse fréquence. De façon générale ce serait les modes externes de vibration, c'est à dire les translations et les librations d'unités rigides, qui fabriquent le pic boson des verres d'oxydes. Il est normal que ces mouvements se trouvent à basse fréquence car ils sont caractérisés par des liaisons «inter-USE» qui sont par nature les plus faibles dans les verres [6]. Le poids des translations et des librations dans l'excès de mode dépend du verre. Les règles de sélection optiques dépendent, elles, de la symétrie locale des unités élémentaires. Il ne semble donc pas étonnant que dans les systèmes qui présentent un ordre local suffisamment bien défini, les signatures spectrales des pics boson en infrarouge, Raman, hyper-Raman et neutrons soient différentes. Dans la silice, par exemple, les mouvements de libration des tétraèdres sont inactifs en Raman ce qui explique que le pic boson soit si différent de celui mesuré en HR et aux neutrons. Enfin, le pic boson de B_2O_3 est dominé par les mouvements dans les anneaux boroxols, et au regard des conclusions précédentes on peut se demander si les anneaux des tétraèdres ne jouent pas, eux aussi, un rôle dans le très fort pic boson de la silice. Les perspectives à ce travail sont vastes. Pour tester l'influence de la structure en anneaux sur le pic boson, il faut continuer la spectroscopie HR dans les silices densifiées (Spectres VV et VH à 180° , par exemple). L'étude de GeO_2 pourrait également être très instructive. En effet, ce verre possède la même symétrie locale que la silice (tétraèdres GeO_4) mais il est beaucoup plus dense, avec une structure d'anneaux très différentes. Nous avons également entamé une étude des verres de sodosilicates. L'ajout de sodium a pour effet de créer des oxygènes non-pontants, sans modifier la structure locale des tétraèdres SiO_4 . Notre objectif est de voir l'effet de cette «dépolymérisation» du réseau sur les vibrations, et en particulier sur le pic boson. La spectroscopie Raman et hyper-Raman est partiellement faite (annexe D) et les données sont en cours d'analyse. Dans tous les cas, les interprétations sur les vibrations devront être couplées à des simulations numériques, qui sont aujourd'hui un outil incontournable pour la description des spectres dans les systèmes désordonnés. Nos résultats sur le pic boson doivent aussi être confrontés avec les modèles existants, comme le Soft Potential Model, par exemple.

Le développement d'une théorie qui décrit de façon satisfaisante la diffusion hyper-Raman par les modes polaires dans les systèmes désordonné est essentielle. En effet, ces modes suivent des règles de sélection intermédiaires entre celles du milieu moyen et celles associées à la symétrie locale. Nos expériences dans la silice suggèrent qu'il y a une relation avec l'extension spatiale des modes. Si cela était vrai, la DHR serait seule spectroscopie qui permette d'extraire un longueur de cohérence des modes de vibration.

Il faut généraliser la spectroscopie hyper-Raman à des verres de nature différentes, comme les polymères et les verres moléculaires. La faisabilité de la DHR dans PMMA a motivé une étude dans des échantillons de structure contrôlée (isotacticité et longueurs des chaînes). Une question posée est de savoir si l'interprétation du pic boson des verres d'oxydes en terme de modes externes de vibrations, peut se

généraliser à d'autres verres.

Les relaxations constituent aussi un champ d'investigation très vaste pour lequel la spectroscopie hyper-Raman peut apporter une expertise nouvelle. De fait, le signal de basse fréquence ($\omega \lesssim 20 \text{ cm}^{-1}$) des silices densifiées se comporte différemment en hyper-Raman, Raman et neutrons. La spécificité des règles de sélection de la DHR permettra certainement des conclusions nouvelles sur ce thème. Des études dans le liquide surfondu ($T > T_g$) de PMMA sont planifiées.

Enfin, nous avons démontré que cette spectroscopie s'applique aussi très bien aux liquides et aux relaxeurs ferroélectriques. L'ensemble de ces premiers résultats ouvrent d'autres voies de recherche qui dépassent largement le domaine des verres.

Annexe A

Caractérisation du laser

Courant diode 16 A											
Taux de répétition (Hz)	10	100	500	1000	2000	2500	3000	5000	10000	20000	50000
Largeur de pulse (ns)	63	65	65	69	79	84	93	121			
Puissance moyenne (W)	0,001	0,01	0,06	0,12	0,2	0,23	0,25	0,28	0,3	0,31	
Puissance crête (W)	1632	1524	1500	1452	1080	960	768	408			
Pm*Pc	2	20	90	171	219	217	188	112			
Courant diode 20 A											
Taux de répétition (Hz)	10	100	500	1000	2000	2500	3000	5000	10000	20000	50000
Largeur de pulse (ns)	31	32	30	30	37	36	41	47	73	126	
Puissance moyenne (W)	0,04	0,43	0,21	0,4	0,71	0,82	0,9	1,08	1,22	1,29	
Puissance Crête (W)	12000	11000	12120	8040	7800	6240	3840	1440	480		
Pm*Pc	480	4695	2520	4909	5730	6380	5610	4150	1760	620	
Courant diode 25 A											
Taux de répétition (Hz)	10	100	500	1000	2000	2500	3000	5000	10000	20000	50000
Largeur de pulse (ns)	25	25	25	25	26	27	28	32	46	73	157
Puissance moyenne (W)	0,01	0,08	0,39	0,77	1,37	1,62	1,83	2,39	2,81	3,04	3,17
Puissance Crête (W)	27600	27000	27300	27400	23000	21000	18720	11880	4800	1680	360
Pm*Pc	220	2160	10620	21000	31560	34000	34260	28390	13490	5110	1140
Courant diode 30 A											
Taux de répétition (Hz)	10	100	500	1000	2000	2500	3000	5000	10000	20000	50000
Largeur de pulse (ns)	22	23	23	24	23	24	24	29	46	73	157
Puissance moyenne (W)	0,01	0,13	0,65	1,28	2,29	2,65	2,92	3,72	4,83	5,25	5,58
Puissance crête (W)	45840	46560	44400	44160	40320	35280	31680	18120	10080	3240	840
Pm*Pc	596	6145	28860	56524	92330	93490	92500	67400	48690	17000	4690
Courant diode 35 A											
Taux de répétition (Hz)	10	100	500	1000	2000	2500	3000	5000	10000	20000	50000
Largeur de pulse (ns)	18	18	19	19	23	21	21	24	30	46	90
Puissance moyenne (W)	0,01	0,13	0,69	1,43	2,8	3,30	3,75	4,72	6,42	7,17	7,70
Puissance Crête (W)	44400	44400	46100	49440	40800	42960	42960	27240	14160	4920	1080
Pm*Pc	577	5994	31933	70700	114240	141800	161100	128600	90900	35280	8320
Courant diode 38 A											
Taux de répétition (Hz)	10	100	500	1000	2000	2500	3000	5000	10000	20000	50000
Largeur de pulse (ns)	15	15	14	15	16	17	18	22	28	42	84
Puissance moyenne (W)	0,01	0,09	0,490	1,07	2,25	2,810	3,260	4,49	6,55	7,64	8,26
Puissance Crête (W)	28300	28680	32280	36000	38880	38160	37200	25440	14160	5400	1200
Pm*Pc	255	2524	15700	38520	87480	107200	121300	114200	92750	41250	9900

TAB. A.1 – Caractéristiques du laser dans ses différents régimes de fonctionnement.

Annexe B

Rapports de dépolarisation Raman et hyper-Raman

Diffusion Raman

L'expression de l'intensité Raman diffusée par un mode de symétrie ξ est donnée par :

$$I^{\text{R},\xi} \propto |\vec{e}_s \overline{\alpha}_\xi \vec{e}_0|^2, \quad (\text{B.1})$$

où \vec{e}_0 et \vec{e}_s sont les directions des champs électriques incident et diffusé, respectivement, et $\overline{\alpha}_\xi$ le tenseur de polarisabilité pour le mode ξ . Dans un milieu isotrope, les molécules peuvent prendre toutes les orientations possibles. On a alors :

$$I_{JJ'I'J'}^{\text{R},\xi} \propto \sum_{pq} \sum_{p'q'} \alpha_\xi^{pq} \alpha_\xi^{p'q'} \text{R}^{Ip} \text{R}^{Jq} \text{R}^{I'p'} \text{R}^{J'q'}, \quad (\text{B.2})$$

avec R la matrice de rotation définie par les angles d'Euler α, β, γ :

$$\text{R} = \begin{pmatrix} \cos\gamma\cos\beta\cos\alpha - \sin\gamma\sin\alpha & -\sin\gamma\cos\beta\cos\alpha - \cos\gamma\sin\alpha & \sin\beta\cos\alpha \\ \cos\gamma\cos\beta\cos\alpha + \sin\gamma\sin\alpha & -\sin\gamma\cos\beta\cos\alpha + \cos\gamma\sin\alpha & \sin\beta\sin\alpha \\ -\cos\gamma\sin\beta & \sin\gamma\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}. \quad (\text{B.3})$$

Dans l'expression B.2, les indices majuscules et minuscules se réfèrent aux composantes définies dans le référentiel du laboratoire et dans celui de la molécule, respectivement. Les indices J et J' sont liés au champ incident et les indices I et I' au champ diffusé. Dans le cas d'une diffusion incohérente, l'intensité est une moyenne isotrope des intensités diffusées par chaque molécule :

$$I_{JJ'I'J'}^{\text{R},\xi} = \langle \alpha_{JJ'I'J'}^2 \rangle = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_{-\pi}^{\pi} d\gamma \int_0^{\pi} \sin\beta d\beta \sum_{pq} \sum_{p'q'} \alpha_\xi^{pq} \alpha_\xi^{p'q'} \text{R}^{Ip} \text{R}^{Jq} \text{R}^{I'p'} \text{R}^{J'q'}, \quad (\text{B.4})$$

avec

$$\int_0^{2\pi} d\alpha \int_{-\pi}^{\pi} d\gamma \int_0^{\pi} \sin\beta d\beta = 8\pi^2. \quad (\text{B.5})$$

Prenons, par exemple, le cas de la diffusion avec $\vec{e}_0 \parallel Oz$ (V) et $\vec{e}_s \parallel Ox$ (H). C'est le cas d'un spectre VH. D'après B.4 on a $I=I'=X$ et $J=J'=Z$ soit :

$$I_{HV}^{R,\xi} \propto \langle \alpha_{XZ}^2 \rangle = \iiint \sum_{pq} \sum_{p'q'} \alpha_\xi^{pq} \alpha_\xi^{p'q'} R^{Xp} R^{Zq} R^{Xp'} R^{Zq'} d\alpha d\gamma \sin\beta d\beta \quad . \quad (B.6)$$

De même, pour le spectre VV où $\vec{e}_0 \parallel Oz$, $\vec{e}_s \parallel Oz$:

$$I_{VV}^{R,\xi} \propto \langle \alpha_{ZZ}^2 \rangle = \iiint \sum_{pq} \sum_{p'q'} \alpha_\xi^{pq} \alpha_\xi^{p'q'} R^{Zp} R^{Zq} R^{Zp'} R^{Zq'} d\alpha d\gamma \sin\beta d\beta \quad . \quad (B.7)$$

Diffusion hyper-Raman

Le calcul est similaire pour l'hyper-Raman, sauf qu'il faut maintenant considérer une modulation du champ diffusé par deux photons incidents (qui dans notre cas sont identiques) :

$$I^{HR,\xi} \propto \left| \vec{e}_s \cdot \vec{\beta}_\xi \cdot \vec{e}_{01} \vec{e}_{02} \right|^2 \quad , \quad (B.8)$$

L'équation B.4 devient :

$$I_{IJKI'J'K'}^{HR,\xi} \propto \langle \beta_{IJKI'J'K'}^2 \rangle = \iiint d\alpha d\gamma \sin\beta d\beta \sum_{pqr} \sum_{p'q'r'} \beta_\xi^{pqr} \beta_\xi^{p'q'r'} R^{Ip} R^{Jq} R^{Kr} R^{I'p'} R^{J'q'} R^{K'r'} \quad . \quad (B.9)$$

Pour deux photons incidents sont identiques, on a alors $q=r$, $q'=r'$, $J=K$, $J'=K'$ et B.9 se simplifie :

$$I_{IJJ'I'JJ'}^{HR,\xi} \propto \langle \beta_{IJJ'I'JJ'}^2 \rangle = \iiint d\alpha d\gamma \sin\beta d\beta \sum_{pq} \sum_{p'q'} \beta_\xi^{pqq} \beta_\xi^{p'q'q'} R^{Ip} \left(R^{Jq} \right)^2 R^{I'p'} \left(R^{J'q'} \right)^2 \quad . \quad (B.10)$$

Une diffusion avec $\vec{e}_0 \parallel Oz$ (V), $\vec{e}_s \parallel Ox$ (H) donne l'intensité dépolarisée :

$$I_{HV}^{HR,\xi} = I_{HVV}^{HR,\xi} \propto \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = \iiint d\alpha d\gamma \sin\beta d\beta \sum_{pq} \sum_{p'q'} \beta_\xi^{pqq} \beta_\xi^{p'q'q'} R^{Xp} \left(R^{Zq} \right)^2 R^{Xp'} \left(R^{Zq'} \right)^2 \quad , \quad (B.11)$$

et pour le spectre polarisé (VV), $\vec{e}_0 \parallel Oz$, $\vec{e}_s \parallel Oz$:

$$I_{\text{HV}}^{\text{HR},\xi} = I_{\text{HVV}}^{\text{HR},\xi} \propto \langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle =$$

$$\iiint d\alpha d\gamma \sin\beta d\beta \sum_{pq} \sum_{p'q'} \beta_{\xi}^{pq} \beta_{\xi}^{p'q'} R^{Zp} (R^{Zq})^2 R^{Zp'} (R^{Zq'})^2 . \quad (\text{B.12})$$

Connaissant les tenseurs de polarisabilité $\bar{\alpha}_{\xi}$ et d'hyperpolarisabilité $\bar{\beta}_{\xi}$ pour un mode de symétrie ξ , le calcul des intégrales¹ B.6, B.7, B.11, B.12 permet d'obtenir les rapports de dépolarisation R et HR des modes, $\rho = \frac{I_{\text{VH}}}{I_{\text{VV}}}$. Dans le corps du document nous utiliserons une notation condensée introduite par Cyvin [14] et Bersohn [7] (équations 4.3, 4.3, 4.8, 4.7).

¹Ces calculs peuvent se programmer avec un logiciel de calcul numérique, comme Mapple par exemple.

Annexe C

Éléments de théorie des groupes

La théorie des groupes offre un cadre qui présente un intérêt considérable pour la représentation des systèmes physiques ayant des propriétés de symétrie. Nous ne chercherons pas ici à en démontrer les concepts, mais plutôt à utiliser ceux qui nous seront utiles pour mieux définir le jeu des vibrations attendues dans notre verre de B_2O_3 . Il existe deux espèces d'opérations de symétrie. Les unes, nommées opérations de *première espèce*, déplacent la figure à laquelle elles s'appliquent et sont effectivement réalisables : ce sont les translations ou les rotations autour d'axes (*rotations propres*). Les autres, dites opérations de *deuxième espèce* (ou *rotations impropres*), sont des rotations autour d'un axe, précédées ou suivies d'une réflexion sur un plan normal à l'axe : on les nomme aussi *réflexions rotatives*. L'inversion simple est une réflexion rotative d'angle nul. Les opérations de *seconde espèce* ne sont pas effectivement réalisables, par exemple, l'image d'un objet sur miroir plan est virtuelle. Nous allons référencer les éléments de symétrie intéressants dans notre cas de la façon suivante :

1. Une rotation propre d'angle $\theta = \frac{2\pi}{n}$ autour d'un axe d'ordre n est notée C_n et une rotation propre d'angle $\theta = \frac{2\pi k}{n}$ est notée C_n^k .
2. Les symboles correspondants pour les rotations impropres sont S_n et S_n^k , respectivement. Ces éléments correspondent à l'association d'une rotation propre et d'un miroir, *e. g.*, $C_n \otimes \sigma$.
3. La réflexion dans un miroir est notée σ . On peut définir par exemple un miroir horizontal σ_n , ou vertical σ_v .
4. L'inversion par rapport à un centre de symétrie est notée I .

Dans les groupes qui possèdent un axe principal, celui-ci est désigné par C_n et, est pris vertical. Le plan perpendiculaire est donc horizontal. Il sera noté σ_n s'il correspond à un élément de symétrie. Nous avons résumé dans le tableau C.1 la nature et le nombre des éléments de symétrie pour une molécule BO_3 plane et triangulaire (figure C.1).

R	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
θ_R	0	120	180	0	120	0
$2\cos\theta_R$	+2	-1	-2	2	-1	+2
$\pm 1 + 2\cos\theta_R$	+3	0	-1	+1	-2	+1
U_R	4	1	2	4	1	2
$\chi(R)$	12	0	-2	4	-2	2

TAB. C.1 – Nature et nombre des éléments de symétrie pour une molécule BO_3 .

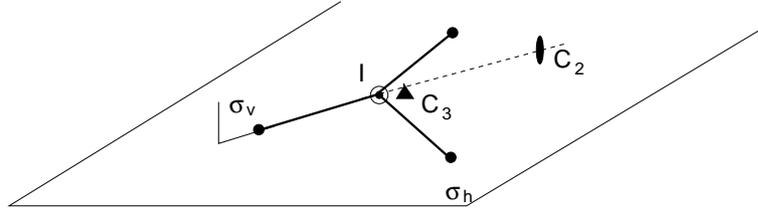


FIG. C.1 – Molécule de BO_3 et ses éléments de symétrie.

Le nombre de modes de symétrie ξ est donné par l'équation [73] :

$$N_\xi = \frac{1}{g} \sum_R \chi_\xi^*(R) \chi(R) n_R \quad , \quad (\text{C.1})$$

avec :

- g le nombre total d'éléments de symétrie (R),
- n_R le nombre d'éléments de symétrie de type (R) (tableau C.1),
- $\chi(R)$: Nombre de rotation d'angle θ_R multiplié par le nombre d'atomes invariants (U_R) par éléments de symétrie (R) (tableau C.1), $\chi(R) = U(R)(1 + 2\cos\theta_R)$ pour les éléments propres et $\chi(R) = U(R)(1 - 2\cos\theta_R)$ pour les éléments impropres (σ_h, σ_v, S_3),
- $\chi_\xi^*(R)$, la table de caractère du mode de symétrie ξ (tableau C.2).

Les $3m = 12$ mouvements possibles de BO_3 (m désigne le nombre total d'atomes) se classent parmi les représentations du groupe D_{3h} [73].

A l'aide des tableaux C.1 et C.2, et de l'équation C.1 on trouve : $N_{A'_1} = 2$, $N_{A''_1} = 0$, $N_{A'_2} = 1$, $N_{A''_2} = 2$, $N_{E'}$ = 3, $N_{E''} = 1$. Le nombre total de vibration est donc :

$$\Gamma_{\text{BO}_3} = A'_1 + A'_2 + 2A''_2 + 3E' + E'' \quad . \quad (\text{C.2})$$

Les modes E étant doublement dégénérés, on retrouve bien les 12 mouvements possibles pour notre molécule de BO_3 . Ces mouvements sont constitués de $3m-6=6$ modes internes, de 3 rotations d'ensemble (R_x, R_y, R_z) et 3 translations d'ensembles

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A'_1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	
A'_2	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R_z
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	T_x, T_y
A''_1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	
A''_2	+1	+1	-1	-1	-1	+1	
A''_2	+1	+1	-1	-1	-1	+1	T_z
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	R_x, R_z

TAB. C.2 – Table de caractères des modes dans le groupe ponctuel D_{3h} , d'après [73]

R	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
U_R	6	0	2	6	0	2
$\chi(R)$	18	0	-2	6	0	2

TAB. C.3 – Nature et nombre des éléments de symétrie pour une molécule B_3O_3

(T_x, T_y, T_z). Les translations et les rotations d'unités rigides définissent les *modes externes*. D'après le tableau C.1, la représentation pour les modes internes est alors :

$$\Gamma_{B_3O_3}^{int} = A'_1 + A''_2 + 2E' \quad .$$

La molécule plane B_3O_3 (anneau boroxol) fait donc partie du même groupe ponctuel D_{3h} que les triangles BO_3 et présente les mêmes éléments de symétrie. Seul le nombre d'atomes invariants par symétrie et donc $\chi(R)$ sont modifiés (tableau C.3). De même que précédemment, on trouve le nombre total de vibrations :

$$\Gamma_{B_3O_3} = 2A'_1 + 2A'_2 + 2A''_2 + 4E' + 2E'' \quad ,$$

et pour les modes internes :

$$\Gamma_{BO_3}^{int} = 2A'_1 + A'_2 + A''_2 + 3E' + E'' \quad .$$

Notre modèle prend en compte l'association d'une molécule de BO_3 et d'un anneau boroxol. D'où la représentation :

$$[1, 2] A'_1 + [1, 2] A'_2 + [2, 2] A''_2 + [3, 4] E' + [1, 2] E'' \quad . \quad (C.3)$$

Les premiers chiffres entre crochet correspondent au nombre de mode des triangles et les seconds sont associés aux anneaux. Cette représentation contient 6 translations et 6 rotations d'ensemble (3 pour BO_3 et 3 pour B_3O_3). Ces mouvements externes se composent de :

$$[1, 1] A'_2 + [1, 1] A''_2 + [1, 1] E' + [1, 1] E'' \quad . \quad (C.4)$$

Il est bien sur très simpliste et dans une certaine mesure, faux, de considérer que les modes d'une structure composée de deux sous unités est la somme des modes normaux de chacune des sous-structures. Les limitations de cette description sont exposées dans le corps du document.

Annexe D

Spectroscopie des verres de sodosilicate

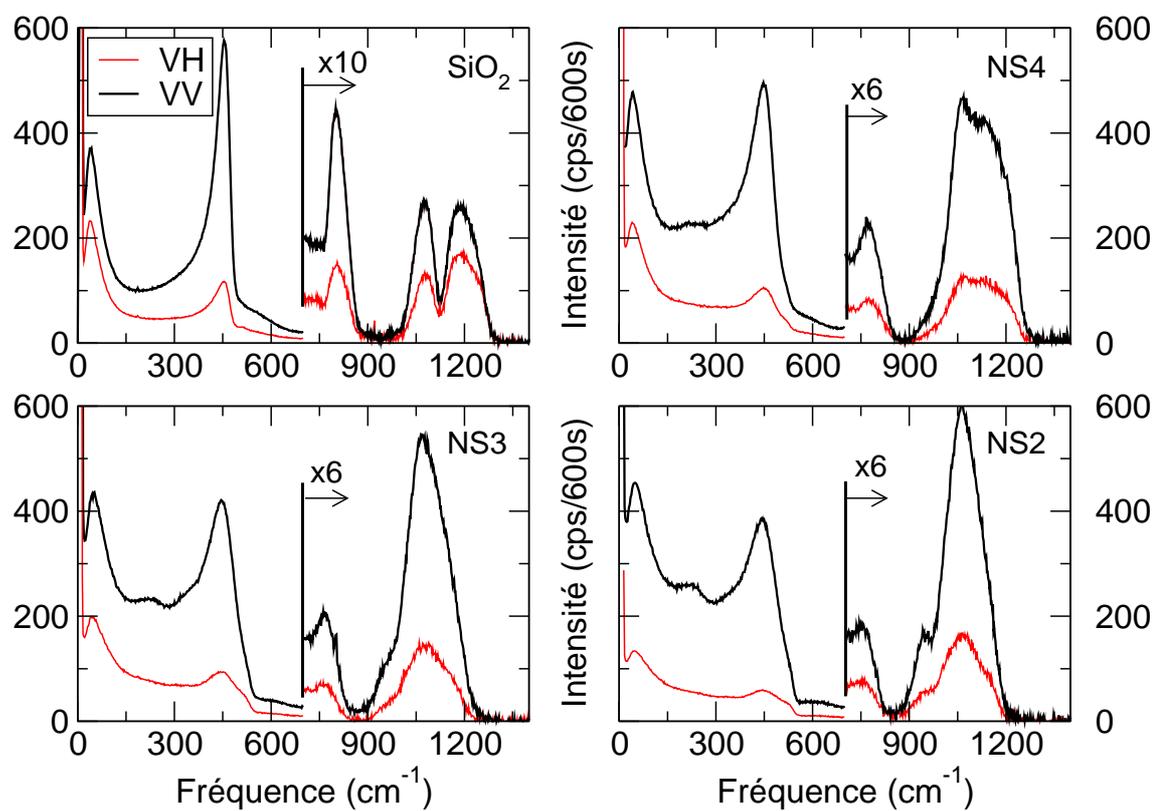


FIG. D.1 – Spectroscopie hyper-Raman VV et VH des verres de sodosilicate à 180°.

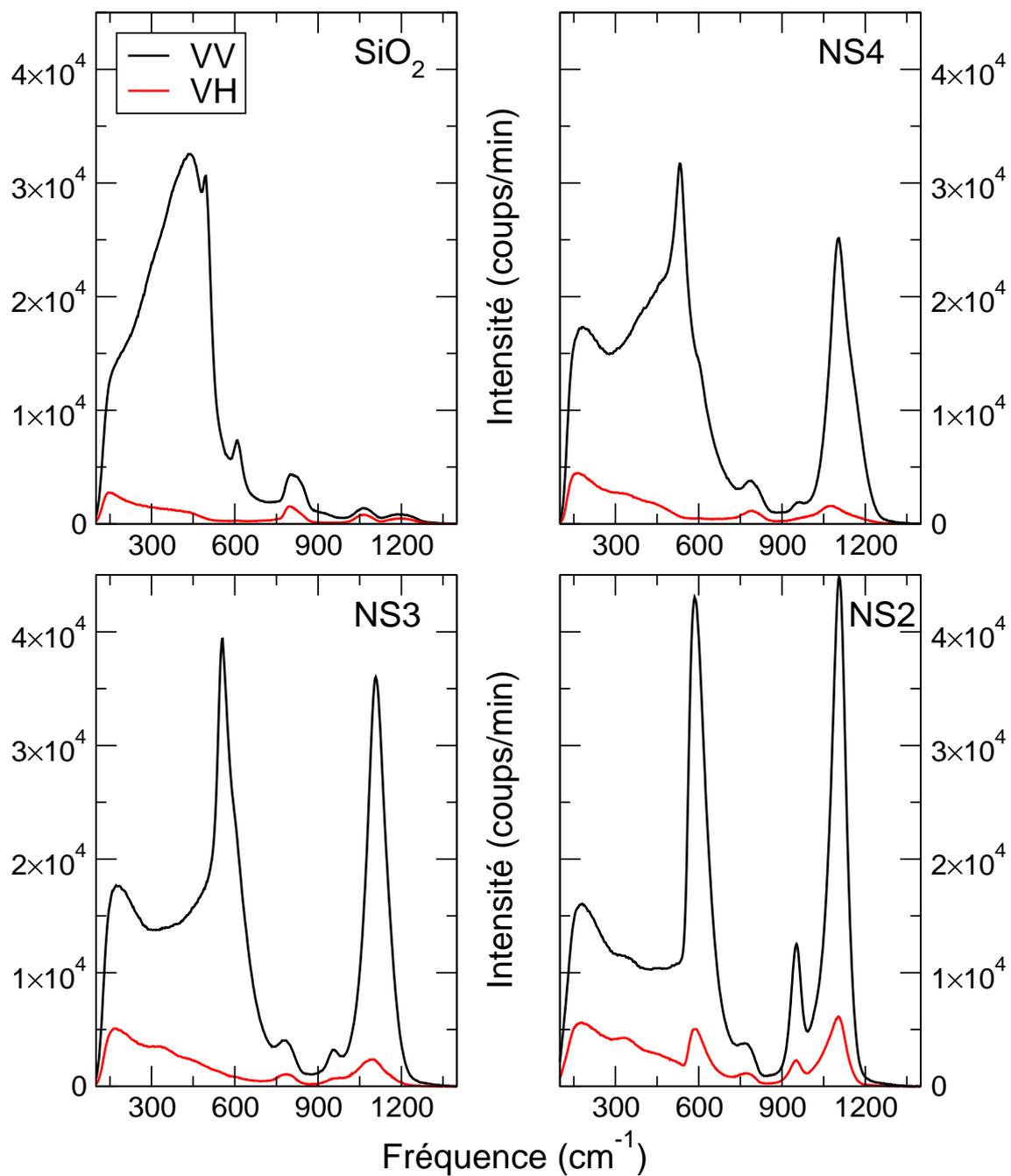


FIG. D.2 – Spectroscopie Raman VV et VH des verres de sodosilicate.

Bibliographie

- [1] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma. *Phil. Mag.*, 25 :1–9, 1972.
- [2] C. A. Angell. *J. of Non-cryst. solids*, 131 :13, 1991.
- [3] A.V. Baranov, T. S. Perova, V. I. Petrov, J. K. Vi, and O.F Nielsen. *J. of Raman Spectroscopy*, pages 819–825, 2000.
- [4] P. Benassi, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, and G. Signorelli. *Phys. Rev. B*, 52 :976–981, 1995.
- [5] M. Benoit and W. Kob. *Europhysic Letter*, 60 :269, 2002.
- [6] F. J. Bermejo, E. Enciso, A. Criado, J. L. Martínez, and M. Garcia-Hernández. *Phys. Rev. B*, 49 :8689–8695, 1994.
- [7] R. Bersohn, Y. Pao, and H. Frisch. *J. Chem. Phys.*, 45 :3184–3198, 1966.
- [8] H. Boysen, B. Dorner, F. Frey, and H. Grimm. *J. Phys. C*, 13 :6127, 1975.
- [9] P. W. Bridgman and I. Simon. *J. of Applied Physics*, 24 :405–413, 1953.
- [10] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A. J. Dianoux, N. Ahmad, and W. A. Phillips. *Phys. Rev. B*, 34 :5665, 1986.
- [11] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A. J. Dianoux, N. Ahmad, and W. A. Phillips. *Phys. Rev. B*, 34 :5665–5673, 1986.
- [12] B. Chu. *Laser Light Scattering*. Academic Press, 1974.
- [13] E. Courtens, M. Foret, B. Hehlen, and R. Vacher. *Solid State Communication*, 117 :187–200, 2001.
- [14] S. Cyvin, J. Rauch, and J. Decius. *J. of Chem. Phys.*, 43 :4083–4095, 1965.
- [15] S. W. de Leeuw and M. F. Thorpe. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2879–2882, 1985.
- [16] V. N. Denisov, B. N. Mavrin, V. B. Podobedov, Kh. E. Sterin, and Varshal B. G. *J. of Non-Cryst. Solids*, 64 :195–210, 1984.
- [17] V.N. Denisov, B. N. Mavrin, and V. B. Podobedov. *Physics reports*, 1 :1–92, 1987.
- [18] R. A. B. Devine, R. Dupree, I. Farnan, and J. J. Capponi. *Phys. Rev. B*, 35 :2560–2562, 1987.
- [19] G. Dolino, B. Berge, M. Vallade, and F. Moussa. *J. Phys. I*, 2 :1461, 1992.
- [20] M. D. Ediger, C. A. Angell, and S. R. Nagel. *J. Phys. Chem.*, 100 :13200, 1996.
- [21] S. R. Elliott. *Physics of amorphous materials. -second edition*. Longman Scientific and Technical, 1990.

- [22] S. R. Elliott. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :711–714, 1991.
- [23] D. Engberg, A. Wischnewski, U. Buchenau, L. Börjesson, A. J. Dianoux, A. P. Sokolov, and L. M. Torell. *Phys. Rev. B*, 59 :4053–4057, 1999.
- [24] E. Fabiani, A. Fontana, and U. Buchenau. *Preprint*, 2005.
- [25] A. Fontana, R. Dell’Anna, M. Montagna, F. Rossi, G. Viliani G. Ruocco, M. Sampoli, U. Buchenau, and A. Wischnewski. *Europhys. Lett.*, 47 :56–62.
- [26] M. Foret and B. Hehlen. non publié.
- [27] M. Foret, R. Vacher, E. Courtens, and G. Monaco. *Phys. Rev. B*, 66 :024204, 2002.
- [28] H. Franz. *J. Am. Cer. Society*, 49 :473–477, 1966.
- [29] F. L. Galeener, A. J. Leadbetter, and M. W. Stringfellow. *Phys. Rev. B*, 27 :1052–1078, 1983.
- [30] F. L. Galeener, G. Lucovsky, and J. C. Mikkelesen. *Phys. Rev. B*, 22 :3983, 1980.
- [31] P. H. Gaskell. *Material Science and technology, Vol. 9*, chapter 4. R.W. Cahn P. Hansen, E.J. Kraner, 1991.
- [32] P.H. Gaskell and D. W. Johnson. *J. of Non-Cryst. Solids*, 20 :153, 1976.
- [33] P.H. Gaskell and D. W. Johnson. *J. of Non-Cryst. Solids*, 20 :171, 1976.
- [34] A. P. Giddy, M. T. Dove, G. S. Pawley, and V. Heine. *Acta Crystallographica*, A49 :697, 1993.
- [35] J. Giordmaine. *Phys. Rev.*, 138 :3184–3198, 1965.
- [36] J. Goubeau and H. Keller. *Z. Anor. All. Chem.*, 272 :303 – 312, 1953.
- [37] J. E. Graebner, B. Golding, and L. C. Allen. *Phys. Rev. B*, 34 :5696–5701, 1986.
- [38] C. Guillon, J. Burgin, P. Langot, F. Vallée, and B. Hehlen. *App. Phys. Lett.*, 86 :081909, 2005.
- [39] B. Guillot and Y. Guissani. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :2401–2404, 1997.
- [40] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, J. Pelous, and H. R. Schober. *Phys. Rev. B*, 48 :16318–16331, 1993.
- [41] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, and H. R. Schober. *Phys. Rev. B*, 67 :094203, 2003.
- [42] C. Hannon, A. Wright, J. Blackman, and R. Sinclair. *J. of Non-Cryst. Solids*, 182, 1995.
- [43] Hassan, A. K., Torell, L. M., L. Börjesson, and H. Doweidar. Structural changes of b_2o_3 through the liquid-glass transition range : A raman-scattering study. *Phys. Rev. B*, 45 :12797–12805, 1992.
- [44] E. Hecht. *Optique*. Pearson education, 2002.
- [45] B. Hehlen, E. Courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka, and K. Inoue. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :5355–5358, 2000.

- [46] B. Hehlen, E. Courtens, A. Yamanaka, and K. Inoue. *J. Non-Cryst. Solids*, 307 :87–91, 2002.
- [47] B. Hehlen, G. Simon, and J. Hlinka. *Phys. Rev. B*.
- [48] R. J. Hemley, H. K. Mao, P. M. Bell, and B. O. Mysen. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :747–750, 1986.
- [49] Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. D. Van Nostrand Company, Inc., 1945.
- [50] K.W. Hutt, W. Phillips, and R.J. Butcher. *J. Phys. : Condens. Matter*, 1 :4767, 1989.
- [51] Y. Inamura, M. Arai, N. Kitamura, S. M. Bennington, and A. C. Hannon. *Physica B*, 241 :903, 1998.
- [52] J. Jäckle. *Amorphous Solids : Low Temperature Properties*. Springer, 1981.
- [53] P. A.V. Johnson, A. C. Wright, and R. N. Sinclair. *J. Non-Cryst. Solids*, 177 :299, 1982.
- [54] P. Kaatz and D. P. Shelton. *Mol. Phys.*, 88 :683–691, 1996.
- [55] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, and M. A. Karahassides. *J. of Non-Cryst. Solids*, 152 :246, 1993.
- [56] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, M. A. Karahassides, and G. D. Chryssikos. *J. of Non-Cryst. Solids*, 126 :52–67, 1990.
- [57] C. T. Kirk. *Phys. Rev. B*, 38 :1255–1273, 1988.
- [58] W. Kob and K. Binder. *Glassy Materials And Disordered Solids : An Introduction to Their Statistical Mechanics*. World Scientific Publishing Company, 2005.
- [59] J. Krogh-Moe. *J. of Chem. Phys.*, 46, 1965.
- [60] J Krogh-Moe. *J. of Non-Cryst. solids*, 1 :269–284, 1969.
- [61] A.J. Martin and W. Brenig. *Phys. Status Solidi B*, 64 :163, 1974.
- [62] R. L. Mozzi and B. E. Warren. *J. of App. Crystallography*, 3 :251–257, 1970.
- [63] R.L Mozzi and B.E. Warren. *J. Appl. Crystallogr.*, 2 :164, 1969.
- [64] W. F. Murphy, M. V. Evans, and P. Bender. *J. of Chem. Phys.*, 47 :1836–1839, 1967.
- [65] J. Neufeind and K. D. Liss. page 3004, 1996.
- [66] C. Palmer. *Diffraction Grating Handbook*. E. Loewen, 2000.
- [67] A. Pasquarello and R. Car. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :5145–5147, 1998.
- [68] M. C. Payne and J. C. Inkson. *J. non-cryst. solids*, 68 :351–360, 1984.
- [69] A. Perriot, D. Vandembroucq, E. Barthel, V. Martinez, L. Grosvalet, Ch. Martinet, and B. Champagnon. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 :596, 2006.
- [70] W. M. Flinders Petrie. *Les arts et métiers de l'ancienne Égypte*. Vromant & Cie, 1925.
- [71] J. C. Phillips. *J. of Non-Cryst. Solids*, 43 :37, 1981.

- [72] W. A. Phillips. *J. of Low Temp. Phys.*, 7, 1972.
- [73] H. Poulet and J.-P. Mathieu. *Spectres de vibration et symetrie des cristaux*. Gordon and Breach, 1970.
- [74] M.A. Ramos, J.A. Moreno, S. Viera, C. Prieto, and J.F. Fernandez. *J. of Non-Cryst. Solids*, 221 :170–180, 1997.
- [75] E. Rat, M. Foret, E. Courtens, R. Vacher, and M. Arai. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :1355–1358, 1999.
- [76] A. K. Raychaudhuri. *Phys. Rev. B*, 39 :1927–1931, 1989.
- [77] P. Richet. *L'age du verre*. Gallimard, 2000.
- [78] P. Richet, D. de Ligny, and E. F. Westrum. *J. of Non-Cryst. Solids*, 315 :20–30, 2003.
- [79] B. Ruffle, G. Guimbretière, E. Courtens, R. Vacher, and G. Monaco. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :045502, 2006.
- [80] J. Sarnthein, A. Pasquarello, and R. Car. *Science*, 275 :1925, 1997.
- [81] R. Shuker and R. W. Gammon. *Phys. Rev. Lett.*, 25 :222–225, 1970.
- [82] G. Simon, B. Hehlen, E. Courtens, E. Longueteau, and R. Vacher. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :105502, 2006.
- [83] A.P. Sokolov, U. Buchenau, W. Steffen, B. Frick, and A. Wisniewski. *Phys. Rev. B.*, 52, 1995.
- [84] S. Susman, K. J. Volin, D. L. Price, M. Grimsditch, J. P. Rino, R. K. Kalia, P. Vashishta, G. Gwanmesia, Y. Wang, and R. C. Liebermann. *Phys. Rev. B*, 43 :1194–1197, 1991.
- [85] J. Swenson and L. Börjeson. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 2006.
- [86] A. Takada, C. R. A. Catlow, and G. D. Price. *J. of App. Crystallography*, 44 :147–156, 2003.
- [87] Y. Takagi and K. Kurihara. *Rev. of Scien. Instrumentation*, 1992.
- [88] S. N. Taraskin and S. R. Elliott. *Phys. Rev. B*, 56 :8605–8622, 1997.
- [89] S. N. Taraskin, Y. L. Loh, G. Natarajan, and S. R. Elliott. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :1255–1258, 2001.
- [90] S. N. Taraskin and Elliott S. R. *J. Phys. Cond. Matt.*, 11 :A219–A227, 1999.
- [91] A. S. Tenney and J. Wong. *J. of Chem. Phys.*, 56 :5516, 1972.
- [92] R. W. Terhune, P. D. Maker, and C. M. Savage. *Phys. Rev. Lett.*, 14 :681, 1965.
- [93] Y. Tezuka, S. Shin, and M. Ishigame. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :2356, 1991.
- [94] M. Tomozawa, Y.-K. Lee, and Y. L. Peng. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 242 :104–109, 1998.
- [95] P. Umari and A. Pasquarello. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :137401, 2005.
- [96] P. Umari and A. Pasquarello. *Phys. Rev. B*, 95 :137401, 2005.
- [97] P. Umari and A. Pasquarello. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :199701, 2006.

- [98] H. Vogt and G. Neumann. *Phys. Stat. Solidi B*, 92 :57–63, 1979.
- [99] Zwanziger J. W. *Solid State NMR*, 27 :5–9, 2005.
- [100] G. K. White, S. J. Collocott, and J. S. Cook. *Phys. Rev. B*, 29 :4778–4781, 1984.
- [101] M. Wilson, P. A. Madden, M. Hemmati, and C. A. Angell. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :4023–4026, 1996.
- [102] C. F. Windisch. *J. of Non-Cryst. Solids*, 48 :307, 1982.
- [103] A. C. Wright, R. N. Sinclair, and A. J. Leadbetter. *J. Non-Cryst. Solids*, 71, 1985.
- [104] J. Zarzycki. Masson, 1982.
- [105] R. C. Zeller and R. O. Pohl. *Phys. Rev. B*, 4 :2029, 1971.
- [106] J. Zhong and P. J. Bray. *J. Non-Cryst. Solids*, 111 :67, 1989.

Table des figures

1.1	Illustration de la transition vitreuse	16
1.2	Viscosité en fonction du logarithme de l'inverse de la température pour différents liquides formateurs de verre, d'après [13].	16
1.3	Le pic boson de la silice.	18
1.4	Conductivité thermique en fonction de la température pour différents verres d'après Graebner[37].	19
2.1	Diffusion élastique de rayonnement.	23
2.2	Fonction de corrélation de paires de la silice et de silices densifiées obtenue par diffusion inélastique des neutrons d'après [51]	24
2.3	Facteur de structure de la silice obtenu par diffusion de neutrons de différentes énergies d'après [24].	25
2.4	Densité d'état mesurée en diffusion inélastique des neutrons pour différentes énergies incidentes comparée à la simulation numérique d'après [24].	27
2.5	Interaction entre les phonons et le photons.	30
2.6	Activité des modes Raman pour la molécule de CO ₂ . Le mode représenté en a) sera actif en Raman car $\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \neq 0$, tandis que celui schématisé en b) sera inactif en Raman car $\frac{\partial\alpha}{\partial Q} = 0$	31
2.7	Diagramme vectoriel de la DHR Stokes (a) et Anti-Stokes (b)	32
2.8	Diagrammes de diffusion dans les différentes géométries : a) 90°, b) 180°, c) 0°.	36
2.9	Modes normaux pour une molécule de CH ₄ appartenant au groupe ponctuel T_d , d'après [49].	37
3.1	Schéma de principe du spectrographe hyper-Raman	42
3.2	Profil temporel des impulsions laser pour un courant de diode de 35A.	44
3.3	Efficacité hyper-Raman en fonction du taux de répétition pour différents courants de diode.	45
3.4	Fonction d'appareil en fonction de l'ouverture de la fente	47
3.5	Profil radial de l'intensité d'un faisceau gaussien.	48
3.6	Définition des grandeurs caractéristiques d'un mode gaussien dans la région du "beam Waist".	49
3.7	Passage du faisceau gaussien de waist W_0 issu du laser, à travers la lentille de focalisation f_1	50
3.8	Analyse de la polarisation du spectre Raman de CCl ₄	52

3.9	Spectre hyper-Raman polarisé de la silice à 90 degrés	53
3.10	Diffusion HR dans un polymère de PMMA. Le spectre présenté dans l'encart a été obtenu avec la configuration "haute résolution" du spectrographe. Ce dernier ne peut pas être résolu, en partie à cause du signal hyper-Rayleigh (à $\omega=0$) qui limite le contraste à basse fréquence.	54
3.11	Exemple de spectres hyper-Raman dans les liquides. Les encarts représentent le signal hyper-Rayleigh en échelle logarithmique.	54
3.12	Comparaison des spectres hyper-Raman a) et Raman (avec filtre Notch) b) du relaxeur ferroélectrique $\text{PbMg}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}}\text{O}_3$	55
3.13	Montage de la platine chauffante et mesures en température obtenues sur un échantillon de silice de type suprasil.	56
4.1	Comparaison des différentes spectroscopies optiques vibrationnelles dans $v\text{-SiO}_2$. a) absorption infrarouge reproduit d'après [50] (basses fréquences) et [32] (hautes fréquences). b) Raman (RS) et hyper-Raman (HRS). D_1 et D_2 indiquent les modes de respiration d'anneaux à 4 et 3 tétraèdres, respectivement. La bande large «R» correspond à des mouvements d'anneaux de plus grande taille.	60
4.2	Représentation des mouvements de libration des tétraèdres SiO_4 de la silice.	61
4.3	Spectroscopie hyper-Raman de la silice mise à l'échelle du facteur de structure de $v\text{-SiO}_2$ mesuré à $Q=2\text{\AA}^{-1}$. Le mode mou du β - quartz à 1250 K est aussi représenté. La ligne pointillée indique la fréquence de ce mode attendu pour une température $T=T_g \sim 1600$ K (D'après [45]).	62
4.4	Spectroscopies vibrationnelles de la silice vitreuse. a) Infrarouge (LO), b) Infrarouge (LO), c) Raman (VV), d) hyper-Raman (V+H), e) Densité d'état vibrationnelle mesurée en neutrons. Les vibrations sont indexés à partir d'une analyse locale des modes de tétraèdres [88, 101].	63
4.5	Analyse des modes de vibration de la silice d'après [88]. Projection des modes de vibrations du groupe ponctuel a) C_{2v} et b) T_d	64
4.6	Diffusion hyper-Raman à 180° . Spectres VV et VH.	67
4.7	Dépendance en vecteur d'onde des intensités hyper-Raman dans le cas de la silice $90^\circ(\text{V+H})$, $0^\circ(\text{VV})$, $180^\circ(\text{VV})$	69
4.8	Évolution des rapports de dépolarisation des modes TO en fonction de la fréquence en spectroscopie Raman et hyper-Raman.	70
4.9	Analyse du doublet TO haute fréquence. a) hyper-Raman b) Raman.	71
4.10	Spectres hyper-Raman de $v\text{-SiO}_2$ a) TO (180°) et b) (0°).	72
4.11	Diffusion hyper-Raman sans analyse de polarisation (V+H) mesurée à 180° dans les silices densifiées. Les résultats sont présentés en intensités relatives.	73
4.12	Diffusion Raman (VV) des silices densifiées en intensité relative. L'encart représente la région du pic boson mesuré en VH en intensités réduites.	73

4.13	Pic boson des silices de densité $\rho=2,21 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho=2,63 \text{ g.cm}^{-3}$. a) Spectres hyper-Raman en intensité réduite. les points correspondent à la mesure neutron de l'excès de modes, $\frac{g(\omega)}{\omega^2}$. Les deux pics bosons se superposent avec un coefficient de couplage $C(\omega)=\text{Cte}$. b) Excès de modes mesurés aux neutrons d'après [51]. Les lignes correspondent au niveau de Debye des deux verres.	75
5.1	Représentation schématique du réseau de $v\text{-B}_2\text{O}_3$. La somme des éléments constitutifs de ces deux unités structurales est égale à deux B_2O_3 . L'orientation relative des plans contenant le triangle et l'anneau est aléatoire. C'est la répétition de ce motif qui forme le réseau désordonné de $v\text{-B}_2\text{O}_3$	78
5.2	Modes normaux pour une molécule isolée appartenant au groupe ponctuel $D_{3h} : BF_3$ d'après [49].	79
5.3	Spectroscopie de $v\text{-B}_2\text{O}_3$: a) Reflectivité et transmission (encart) Infrarouge, b) hyper-Raman VV et VH à 90° , c) Raman (VV) du même échantillon qu'en b)	81
5.4	a) Spectroscopie Raman VV des verres de $\text{B}_2\text{O}_3(-)$, $\text{Li}_2\text{O} : 4\text{B}_2\text{O}_3 (-)$ et $\text{Li}_2\text{O} : 2\text{B}_2\text{O}_3 (-)$ mesurée en mode macroscopique. Une attention particulière a été portée pour mesurer les intensités relatives, toutefois une incertitude importante peut subsister. b) Résultat de l'ajustement du mode de respiration des anneaux boroxols à 808 cm^{-1} dans $\text{B}_2\text{O}_3 (-)$ et $\text{Li}_2\text{O} : 4\text{B}_2\text{O}_3 (-)$. Le spectre de B_2O_3 a été divisé par trois pour une meilleure lisibilité. L'encart représente le résultat de l'ajustement du pic boroxol par une fonction de Voigt, en intensités relatives.	82
5.5	Spectroscopie hyper Raman des verres de bore dopés au lithium. a) $\text{Li}_2\text{O} : 4\text{B}_2\text{O}_3$ b) $\text{Li}_2\text{O} : 2\text{B}_2\text{O}_3$	83
5.6	Spectres VV et VH polarisées du mode de respiration A'_1 des anneaux boroxols dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$: a) Raman et b) hyper-Raman	84
5.7	décomposition de la contribution du mode A''_2 : a) TO et b) LO.	85
5.8	a) Bande polaire A''_2 de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ obtenue par transmission infrarouge d'après [91]. b) Spectre hyper-Raman VV à 90° pour les verres de B_2O_3 , $\text{Li}_2\text{O} : 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} : 4\text{B}_2\text{O}_3$	86
5.9	a) Mode polaire E' obtenu par transmission infrarouge d'après [91] dans une représentation semi-logarithmique pour mieux voir les détails aux pieds de la bande dominante à 1265 cm^{-1} . b) Diffusion hyper-Raman à 90° de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ et de $\text{Li}_2\text{O} : 4\text{B}_2\text{O}_3$ dans la région du mode polaire E'	87
5.10	a) Spectres TO : (-) 0° (VV) avec un diaphragme horizontal, (-) 180° VV. b) Spectres LO : (-) 0° (VV) avec un diaphragme vertical, (-) Spectre LO VH avec un diaphragme horizontal. La partie basse fréquence du spectre VH est plus bruitée car il a été obtenu avec le réseau 1800 traits de façon à mieux résoudre spectralement la région du pic boson.	88

5.11	Représentation schématique des mouvements de type E'' dans un verre de B_2O_3	91
5.12	Comparaison des spectres hyper-Raman de B_2O_3 , $Li_2O :4B_2O_3$ et $Li_2O :2B_2O_3$ dans la région du pic boson.	91
5.13	Comparaison des intensités des pics boson Raman et hyper-Raman pour B_2O_3 . Le spectre hyper-Raman a été normalisé par le spectre Raman.	92
5.14	Définition des axes.	93
5.15	Mouvement de rotation autour de l'axe Oy en opposition de phase pour deux unités élémentaires appartenant au groupe ponctuel D_{3h}	94
5.16	Illustration de mouvements de libration possibles de type E'' dans B_2O_3 pour les différents environnements locaux : a) Deux anneaux b) Deux triangles c) Un anneau et un triangle dans le même plan d) Un anneau et un triangle non coplanaires	96
5.17	Comparaison des pics bosons de B_2O_3 obtenus dans les différentes spectroscopie.	97
C.1	Molécule de BO_3 et ses éléments de symétrie.	110
D.1	Spectroscopie hyper-Raman VV et VH des verres de sodosilicate à 180°	113
D.2	Spectroscopie Raman VV et VH des verres de sodosilicate.	114

Liste des tableaux

1	Table de conversion pour les différentes unités utilisées dans le document.	11
2.1	Tenseur de susceptibilité hyper-Raman $\bar{\chi}$ pour milieu isotrope ($\infty\infty m$). x, y, z sont les axes du laboratoire.	34
2.2	Intensité des modes dans les différentes géométries de diffusion pour le groupe d'espace ($\infty\infty m$).	36
3.1	Caractéristiques techniques du laser à 10 kHz	44
3.2	Paramètre du faisceau laser après le passage des différentes lentilles disponibles. La spectroscopie Raman est effectuée à $\lambda=532$ nm en plaçant un doubleur de fréquence sur le trajet du faisceau incident. Pour les calculs nous avons considérés que cela ne modifiait pas W_0 et θ_0	51
4.1	Symétrie des modes dans le groupe ponctuel moléculaire T_d , et leur activité en absorption infrarouge, diffusion Raman et hyper-Raman.	65
4.2	Rapports de dépolarisation Raman et hyper-Raman calculés pour les modes de vibrations du groupe ponctuel T_d	67
4.3	Splitting TO-LO pour la silice.	71
5.1	Symétrie des modes dans le groupe ponctuel moléculaire D_{3h} , et leur activité en absorption infrarouge, diffusion Raman et hyper-Raman. Les éléments de tenseur sont exprimés en prenant les axes x et y dans le plan de la molécule avec l'axe x le long d'une direction B-O et l'axe z dirigé perpendiculairement à ce plan.	80
5.2	Rapports de dépolarisation calculés et mesurés en spectroscopie Raman et hyper-Raman pour les modes de vibration du groupe ponctuel D_{3h}	80
A.1	Caractéristiques du laser dans ses différents régimes de fonctionnement.	103
C.1	Nature et nombre des éléments de symétrie pour une molécule BO_3	110
C.2	Table de caractères des modes dans le groupe ponctuel D_{3h} , d'après [73]	111
C.3	Nature et nombre des éléments de symétrie pour une molécule B_3O_3	111

Titre de la thèse : Vibrations des verres d'oxydes observées par diffusion hyper-Raman.

Résumé de la thèse : Un spectrographe hyper-Raman très lumineux a été développé pour étudier les vibrations des matériaux. Les résultats obtenus sur ce dispositif sont comparés aux spectroscopies vibrationnelles classiques (Diffusion inélastique des neutrons, absorption infrarouge, diffusion Raman). L'analyse des règles de sélection a permis de préciser la nature des modes de vibrations dans les verres d'oxydes $v\text{-SiO}_2$ et $v\text{-B}_2\text{O}_3$. Il a été nécessaire de s'appuyer sur les données obtenus dans des verres binaires $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{SiO}_2$ et $x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$, ainsi que dans une série de verres de silices densifiées de manière permanente. Nous montrons en particulier que les modes du pic boson des verres d'oxyde sont essentiellement associés à des mouvements de libration des unités structurales élémentaires qui composent le verre : tétraèdres SiO_4 pour la silice et essentiellement les anneaux boroxols B_3O_3 dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$. Nous observons aussi que pour ces deux verres les spectres Raman et hyper-Raman sont dominés par des modes de vibrations associés à des mouvements d'anneaux.

Discipline : Milieux denses et matériaux.

Mots clefs : hyper-Raman, verres d'oxydes, vibrations, pic boson, spectroscopie.

Intitulé et adresse du laboratoire :

Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux
UMR 5587 CNRS-Université Montpellier II
Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier Cédex 05

Title : Vibrations of oxide glasses observed by hyper-Raman scattering.

Abstract : A high luminosity spectrometer has been built in order to study the vibrations in oxide glasses. We compare the results obtained with this setup to those obtained with classical vibrational spectroscopies (inelastic neutron scattering, infrared absorption, Raman scattering). Selection rule analysis revealed the vibrational motions in two archetypal glasses : vitreous boron silica and vitreous boron oxide. It was necessary to base our study on $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{SiO}_2$ and $x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ data and on different samples of permanent densified silica glasses. We have shown that boson peak modes in oxide glasses involve librational motions of structural rigid units composing the glass : SiO_4 tetraedra in silica and boroxol ring B_3O_3 in $v\text{-B}_2\text{O}_3$. In both glasses we also observe that the dominant Raman and hyper-Raman lines are associated with ring vibrations.

Key words : hyper-Raman, oxide glasses, vibrations, boson peak, spectroscopy.