



HAL
open science

Spectroscopie Raman résonnante UV in situ à haute température ou à haute pression

Gilles Montagnac

► **To cite this version:**

Gilles Montagnac. Spectroscopie Raman résonnante UV in situ à haute température ou à haute pression. Sciences de la Terre. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2012. Français. NNT : 2012ENSL0784 . tel-00790770

HAL Id: tel-00790770

<https://theses.hal.science/tel-00790770v1>

Submitted on 21 Feb 2013

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.

THÈSE

de doctorat de l'École normale supérieure de Lyon - Université de Lyon

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers

Laboratoire de géologie de Lyon UMR5276

Au titre de l'École doctorale des matériaux de Lyon

présentée et soutenue publiquement le 12 décembre 2012 par
Gilles MONTAGNAC

Spectroscopie Raman résonante UV *in situ* à haute température ou à haute pression

Jury :

M. Bruno REYNARD

Laboratoire de géologie de Lyon

M. Paul MCMILLAN

University college London

M. Karim BENZERARA

Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés Paris

Mme Belén ALBELA

Laboratoire de chimie ENS-Lyon

M. Éric QUIRICO

Institut de planétologie et d'astrophysique de Grenoble

M. Alfonso SAN MIGUEL

Laboratoire de physique de la matière condensée et Nanostructures Lyon

Directeur de thèse

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Président

Année universitaire 2011-2012

« *Experience is the name everyone gives to their mistakes.* »
Oscar Wilde, *Lady Windermere's Fan*, 1892, Act III.

Remerciements

En 2007, pour être franc, je ne pensais pas ou plutôt je ne pensais plus « faire » une thèse comme on dit. J'étais alors assistant ingénieur au CNRS ; très impliqué dans des projets de recherche de mon unité ou bien de chercheurs extérieurs. Mon poste, attaché au service d'un instrument national de l'Institut national des sciences de l'univers (INSU) me permettant de varier les thèmes de recherche et les interactions avec des collègues, était et reste encore une source de motivations renouvelées. C'est dans ce contexte qu'ont débuté ces 5 années de travail de recherche pour ma thèse. Mais ce sont les personnes qui créent tout cela et à l'origine de ce travail étaient Bruno Reynard, Philippe Gillet et Francis Albarède.

Merci Bruno car tu as été mon directeur de thèse. En soit c'est déjà pas mal pourtant ce n'est pas le plus important. Je te remercie surtout pour *la confiance*. La confiance que tu as eu en moi et que tu as su me donner pour mener à son terme un tel travail. Avec toi, j'ai appris que faire et refaire les manips, mettre son bleu (de chauffe) est une vertu qui existe encore. L'idée d'inscrire en thèse deux ingénieurs du laboratoire (Manue et moi) vous l'avez eu, toi et Francis. Je ne sais pas qu'est ce qui vous ai passé par la tête. Mais voila le résultat : deux thèses soutenues et deux belles expériences. Je te remercie Francis d'avoir vu juste et de montrer cet exemple de soutien au personnel technique.

Merci Philippe. Tu étais déjà parti du laboratoire lorsque j'ai commencé la thèse mais depuis mon arrivée à Lyon tu m'as pris sous ton aile, d'abord étudiant puis objecteur de conscience et enfin au CNRS. Tu as fait confiance à un jeune qui voulait faire du Raman. J'ai aussi pas mal été dans ta roue sur les chemins et dans « les coups de c... » des Monts du Lyonnais. Je te remercie aussi de m'avoir mis en tandem avec Hervé Cardon.

Maintenant cette association a fait ses preuves tant pour faire des misères à quelque étudiant ou collègue, que pour faire tourner la boutique. C'est cool d'avoir un collègue comme toi Hervé et puis en dehors des murs du labo c'est pareil, je peux compter sur toi.

Et pour me sortir du labo j'ai ma drôle de petite famille Magali, Ana et Lohann. La préparation de la soutenance et la rédaction du manuscrit ont été éprouvantes, pourtant grâce à vous trois j'ai gardé les idées claires en pensant aux bons moments aux bord de l'océan par exemple. Et comme une aventure fini toujours par un grand banquet, merci Magali pour tes délices pralinés et confits.

Table des matières

1	Introduction	1
2	Analyse de matériaux carbonés désordonnés par spectroscopie Raman UV	5
2.1	Apports de la spectroscopie Raman UV	5
2.1.1	Spectroscopie Raman résonante SRR	6
2.1.2	SRRUV : « État de l'art »	9
2.2	Étude Raman multi-longueurs d'onde de matériaux carbonés solides <i>ex situ</i>	16
2.2.1	Films diamant semi-conducteurs type-n ultra-nano-cristallins	17
2.2.2	Kérogènes chondritiques	19
2.2.3	Nitrures de carbone hydrogénés HCN et <i>tholins</i>	23
2.3	Conclusion	25
3	Raman UV à très haute température	27
3.1	Rappels sur l'analyse Raman à haute température	27
3.2	Méthodologie	29
3.2.1	La cellule haute température	29
3.2.2	La mesure de la température	30
3.2.3	Le spectromètre Raman UV	31
3.3	Application au graphite et à HOPG	35
3.3.1	Introduction	35
3.3.2	Effet de la température sur le spectre Raman : notion d'anharmonicité	39
3.3.3	Article : « Anharmonicity of graphite from UV Raman spectroscopy to 2700 K »	42
3.4	Conclusion	51
4	Raman UV à haute pression	53
4.1	Dispositif expérimental	53
4.1.1	Domaine d'analyse	54
4.1.2	Adaptation d'une cellule à enclumes opposées	55
4.2	Application aux HAPs	57
4.2.1	Méthodologie	58
4.2.2	SRRUV à haute pression du pérylène	61

4.3 Conclusion	72
5 Conclusions	75
A Étude MWRS de films diamants semi conducteurs type-n ultra-nano-cristallins	79
B Étude MWRS de kérogènes chondritiques	87
C Étude MWRS de nitrures de carbone hydrogénés HCN et <i>tholins</i>	97
D Assemblage cellule chauffante version 2	113

Chapitre 1

Introduction

La micro-spectroscopie Raman est une technique analytique vibrationnelle de choix pour l'étude des matériaux *in situ* sous conditions extrêmes de température et de pression (Goncharov, 2012). Elle est en particulier très utilisée pour l'étude du manteau terrestre et des minéraux planétaires (McMillan, 2009; Reynard *et al.*, 2012). Alors, « que peut apporter la spectroscopie Raman résonante dans l'ultraviolet (SRRUV) dans ces domaines, pression et température élevées ? » Voilà la question qui a motivé mon travail de recherche.

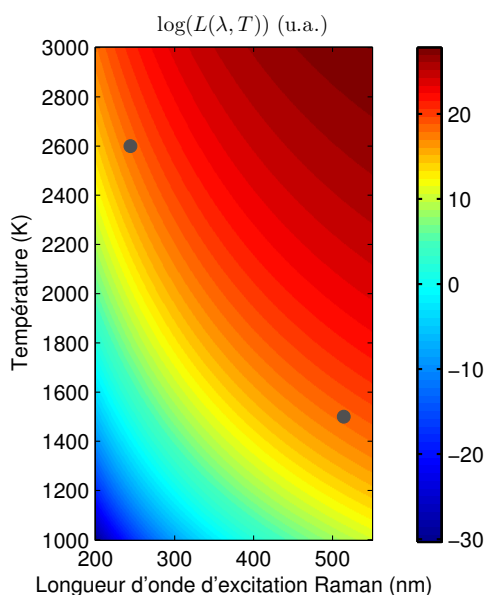


FIGURE 1.1 – Luminance du corps noir ($L(\lambda, T)$) selon la loi de Planck.

Raman réalisée à 2600 K, 244 nm et une autre à 1500 K, 514 nm présentent le même fond d'émission de corps noir (points • sur la figure 1.1). La luminance émise par l'échantillon chauffé est une fonction de la température et de la longueur d'onde et se décale de l'IR vers le visible quand la température augmente. L'idée originale d'utiliser une longueur d'onde

Pour commencer, nous avons voulu démontrer la faisabilité de mesures Raman UV à extrêmement haute température. Les premières mesures Raman utilisant des longueurs d'onde d'excitation visibles datent des années 1970 (Alain et Piriou, 1975). C'est en particulier grâce aux sciences de la Terre que la technique a beaucoup progressé (Mysen et Frantz, 1992; McMillan *et al.*, 1994). En pratique, à cause de l'intense luminance de l'échantillon assimilé à un corps noir à haute température, les mesures Raman se sont limitées jusqu'à présent à 2000 K (Daniel *et al.*, 1995; Kalampounias *et al.*, 2006). Il existe cependant deux solutions à ce problème. La première nécessite l'utilisation de lasers pulsés et de détecteurs rapides pour faire des mesures Raman résolues dans le temps (Exarhos et Schaaf, 1991; Simon *et al.*, 2003). L'alternative consiste à décaler la longueur d'onde d'excitation Raman dans l'UV lointain. En effet pour un échantillon donné, une mesure

d'excitation dans l'UV profond, a d'abord été émise par Farrow et Nagelberg (1980). Elle n'a pourtant été mise en pratique que par Zouboulis *et al.* (1998) avec une radiation d'excitation à 266 nm. Les auteurs ont réalisé des spectres d' Al_2O_3 - corindon jusqu'à 1700 K, en dessous des limites inaccessibles dans le visible.

Mais avant de réaliser des expériences *in situ*, les premières mesures en SRRUV que nous avons faites l'ont été à pression et température ambiante. D'abord sur des films nano-cristallins de diamant semi-conducteurs (Arenal *et al.*, 2007b); puis sur les kérogènes extraient de météorites chondritiques de type 1 et 2 (Quirico *et al.*, 2009); et enfin sur les *tholins* (Quirico *et al.*, 2008) et les nitrures de carbone hydrogénés (McMillan *et al.*, 2009). Le chapitre 2 du manuscrit décrit le principe de la SRRUV et les particularités de cette technique en s'appuyant sur ces travaux. Ils ont bénéficié des divers avantages liés à l'utilisation d'une longueur d'onde dans l'UV profond. Outre l'absence de luminescence sur le spectre, la diffusion Raman est résonante pour ces matériaux. La résonance est un cas particulier de l'effet Raman. Il intervient lorsque la longueur d'onde de la radiation d'excitation est voisine de celle d'une transition électronique impliquée dans une liaison moléculaire du matériau étudié (Myers, 1997). La SRR est principalement caractérisée par l'exaltation très importante (jusqu'à 10^6) des intensités de certains pics. Ceux ci correspondent aux vibrations de la liaison qui est impliquée dans la transition électronique (le chromophore). Elle est donc très sélective et particulièrement intense dans l'UV avec les liaisons de type sp^2 des matériaux carbonés aromatiques (Asher, 1993a,b) et amorphes (Ferrari et Robertson, 2001). Le fil conducteur de ce manuscrit sera donc le carbone lié sp^2 . Ce type de liaison compose le squelette de nombreux matériaux organiques aux propriétés physiques et mécaniques (tribologie, conductance, luminescence...) utiles dans les technologies d'avenir. En sciences de l'univers, les liaisons aromatiques sont présentes dans la matière organique carbonée quelle soit amorphe ou graphitique. La SRRUV est une méthode parfaitement adaptée à la caractérisation structurale *in situ* de ces matériaux complexes.

La résonance Raman du graphite et son point de fusion très élevé (estimé > 4000 K d'après Savvatimskiy (2005)) font de ce matériau un candidat idéal pour son étude en SRRUV à haute température. De plus, on observe que les propriétés balistiques des électrons et la conductance dans les nanotubes de carbone, le graphène et le graphite sont perturbés à haute température (Yao *et al.*, 2000). Le couplage électron-phonon semble être la clé de ce comportement (Lazzeri *et al.*, 2006; Ferrari, 2007). Le spectre Raman du graphite n'a jamais été publié à très haute température. Les seules mesures existantes sont ponctuelles, ce sont celles de Kagi *et al.* (1994) à 890 K sur le graphite à et de Tan *et al.* (1998) sur HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) à 648 K. Toutes deux réalisées en chauffant l'échantillon avec le laser. Nous montrons dans le chapitre 3 les spectres Raman UV à 244 nm du graphite et de HOPG enregistrés *in situ* jusqu'à près de 2700 K. Les calculs *ab initio* de Bonini *et al.* (2007) reproduisent et expliquent parfaitement nos données. Ces mesures Raman UV ont été possibles grâce à la conception d'une cellule de type fil chauffant adaptées aux mesures UV.

A ce jour, aucune mesure de SRRUV *in situ* en cellule à enclumes diamant n'a été publiée. L'absence de mesure dans l'UV paraît naturelle sachant que le « gap » du diamant est

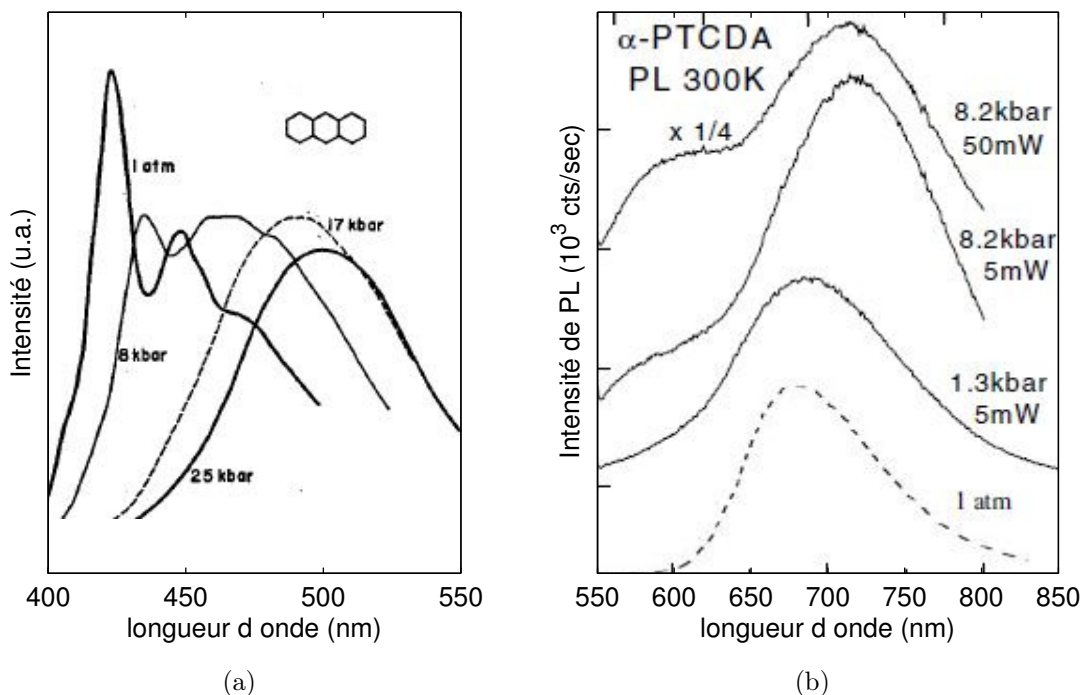


FIGURE 1.2 – (a) Évolution des spectres de fluorescence d’un cristal d’anthracène avec la pression dans KBr (Offen, 1966). (b) Spectres de photoluminescence d’un cristal de α -PTCDA sous pression et pour deux puissances laser différentes (Tallman *et al.*, 2004).

centré à 5,5 eV (soit 225 nm). Ceci rend impossible l’utilisation des fenêtres/enclumes diamant. En remplaçant ce dernier par une fenêtre en saphir qualité UV, le domaine d’analyse des cristaux moléculaires polycycliques sous pression devient accessible. Depuis les années 1960, des mesures de la luminescence de ces matériaux existent à haute pression (figure 1.2). Leur étude en spectroscopie Raman a tout de même été initiée par Jayaraman *et al.* (1985) sur un composé analogue au pérylène. Mais ces matériaux présentent une luminescence très intense (Birks, 1970), trop intense pour donner un bon signal visible en SRN et faire des spectres sous pression. En SRRUV, il devient possible d’étudier les vibrations moléculaires de ces matériaux et pourquoi pas leurs transitions de phase.

Dans le chapitre 4, nous avons mesuré par SRRUV les vibrations intramoléculaires d’un cristal de pérylène sous pression hydrostatique jusqu’à 0,73 GPa. La molécule de pérylène ($C_{20}H_{12}$) forme un cristal organique moléculaire de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Les caractéristiques d’émission aromatique (dans l’infrarouge) des HAPs sont détectées dans la plupart des environnements astrophysiques. Des spectres de « luminescence bleu », attribués à ces petites molécules de différentes tailles (moins de 20 atomes), font supposer leur présence dans le milieu interstellaire (Vijh *et al.*, 2005). Pourtant, ils ne sont pas supposés résister aux dures conditions interstellaires. Ils pourraient être produits à partir de structures plus grosses par le rayonnement UV incident

des étoiles. En outre, beaucoup de recherches se focalisent sur les propriétés d'exaltation de la lumière liée à l'interaction exciton-phonon dans les cristaux organiques photoniques (Lodden et Holmes, 2012). Or la SRRUV est une technique parfaitement adaptée pour sonder les propriétés des phonons dans ces cristaux.

Chapitre 2

Analyse de matériaux carbonés désordonnés par spectroscopie Raman UV

Sommaire

2.1	Apports de la spectroscopie Raman UV	5
2.1.1	Spectroscopie Raman résonante SRR	6
2.1.2	SRRUV : « État de l’art »	9
2.2	Étude Raman multi-longueurs d’onde de matériaux carbonés solides <i>ex situ</i>	16
2.2.1	Films diamant semi-conducteurs type-n ultra-nano-cristallins . .	17
2.2.2	Kérogènes chondritiques	19
2.2.3	Nitrures de carbone hydrogénés HCN et <i>tholins</i>	23
2.3	Conclusion	25

2.1 Apports de la spectroscopie Raman UV

L’intérêt porté à la spectroscopie Raman ultraviolet (SRUV) comme technique analytique date des années 1980 et coïncide avec le développement de sources laser UV pulsées puis continues (CW). Les premières mesures en Raman UV de Asher et Johnson (1984) publiées dans *Science* montrent l’énorme potentiel de la technique pour la détermination de structures moléculaires organiques dans les charbons liquides.

L’utilisation de longueurs d’onde très courtes en spectroscopie Raman apporte trois « avantages » majeurs sur les longueurs d’onde visibles : (1) par nature, la dépendance en $1/\lambda^4$ de la diffusion de la lumière rend la SRUV ultra sensible. (2) La luminescence (fluorescence et phosphorescence) n’est plus du tout un problème aux courtes longueurs d’onde, l’émission quand elle existe est trop loin du domaine de détection. Finalement, (3) le domaine ultraviolet comporte un grand nombre de chromophores naturels dont le nuage

électronique délocalisé peut entrer en résonance avec le rayonnement incident. Ainsi l'effet Raman résonant est obtenu pour nombre d'espèces chimiques sans utilisation de marqueurs spécifiques.

Nous avons profité d'une combinaison de ces divers avantages pour l'étude de matériaux carbonés dans le domaine des sciences de l'Univers et des nitrures de carbone hydrogéné de type HCN. Bien sur, les deux premiers avantages améliorent le rapport signal sur bruit de la diffusion Raman mais le spectre est lui grandement modifié par les effets de résonance. Ceci peut poser un problème pour l'identification des espèces moléculaires. Rappelons donc tout d'abord exactement en quoi consiste le troisième avantage qui dans les années 1970 a suscité un grand engouement notamment dans la communauté des biologistes et des biochimistes portée par les travaux de Spiro (1974). L'utilisation judicieuse de différentes longueurs d'onde excitatrices par l'auteur a ainsi permis de déterminer l'état d'oxydation des atomes de fer dans l'hémoglobine et le cytochrome-c.

2.1.1 Spectroscopie Raman résonante SRR

Si l'on choisit un faisceau laser dont la longueur d'onde est voisine d'une transition électronique de la molécule sondée, l'augmentation du signal diffusé peut atteindre 10^6 . On illustre cette condition sur la figure 2.1. Pour comprendre le phénomène d'exaltation d'intensité Raman inhérente à la SRR, nous pouvons nous appuyer sur quelques équations théoriques de la lumière diffusée. L'intensité totale diffusée à travers un angle solide de 4π par des molécules orientées aléatoirement et subissant une radiation excitatrice de fréquence ν_0 , suit une relation d'ordre 4 avec la fréquence :

$$I_{GF} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 \sum_{\rho, \sigma} |(\alpha_{\rho, \sigma})_{GF}|^2 (\nu_0 \pm \nu_I)^4 \quad (2.1)$$

$\alpha_{\rho, \sigma}$ représente le tenseur polarisabilité moléculaire et $\rho, \sigma = x, y$ ou z les directions de polarisation incidentes et diffusées. G est le niveau vibronique fondamental, I un niveau vibronique correspondant à un niveau électronique excité et F le niveau vibronique final de l'état fondamental. G et F étant respectivement l'état initial et final lors d'un processus de diffusion Raman normale (SRN). Le signe \pm provenant des deux processus possibles Stokes et anti-Stokes. Le spectroscopiste dispose donc de deux paramètres sur lesquels il peut jouer pour maximiser l'intensité : la puissance initiale délivrée par le laser et la longueur d'onde. Reste à expliquer le rôle de la polarisabilité α .

L'équation utilisée pour la décrire est connue sous le nom d'expression de Kramer Heisenberg Dirac (KHD) :

$$(\alpha_{\rho, \sigma})_{GF} = \sum_I \left(\frac{\langle F | r_\rho | I \rangle \langle I | r_\sigma | G \rangle}{\nu_{GI} - \nu_0 - i\Gamma_I} + \frac{\langle I | r_\rho | G \rangle \langle F | r_\sigma | I \rangle}{\nu_{GI} + \nu_0 - i\Gamma_I} \right) \quad (2.2)$$

\sum est la somme sur tous les niveaux vibroniques de la molécule. L'expression $\langle I | r_\sigma | G \rangle$ est l'intégrale sur tous les états de l'opérateur dipôle s'appliquant aux fonctions d'onde

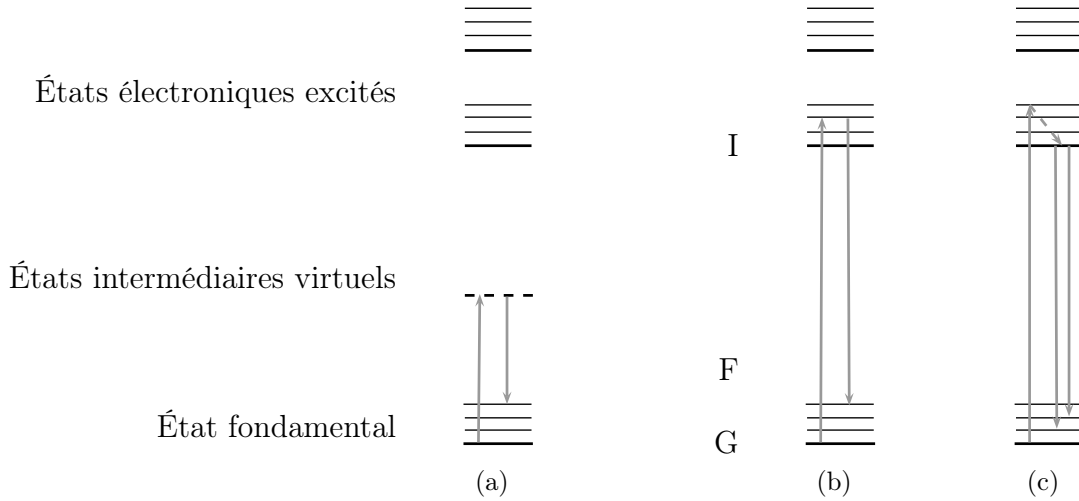


FIGURE 2.1 – Schéma des transitions électroniques impliquées dans (a) la SRN, (b) la SRR et (c) la fluorescence.

des niveaux $|G\rangle$ et $\langle I|$ lors du processus d'excitation. De même pour le processus de dés-excitation vers le niveau F. Puisqu'il n'y a pas de raison que le processus démarre seulement du niveau G, nous avons un deuxième terme dans l'équation (2.2). Le terme $i\Gamma_I$ est une constante reliée au temps de vie d'un état excité et donc à la largeur des bandes Raman. Il est très faible comparé aux fréquences ν . Ainsi même petit il reste vital dans la définition de la polarisabilité moléculaire. Par contre, le dénominateur du premier terme de l'équation est très petit lorsque ν_0 et ν_{GI} sont proches, ce qui rend négligeable le deuxième terme de cette même équation.

Afin de poser les fondements théoriques de la SRR, il est nécessaire d'utiliser l'approche de Born Openheimer qui divise la fonction d'onde d'un état en composantes électroniques (θ), vibrationnelles (Φ) et rotationnelles (r) :

$$\Psi = \theta \cdot \Phi \cdot r \quad (2.3)$$

Pour un électron impliqué dans une transition électronique d'un état fondamental à excité (de l'ordre de 10^{-13} seconde), il n'y a presque pas de déplacement du noyau. Une transition vibrationnelle se produira elle en 10^{-9} seconde et sera beaucoup plus rapide qu'une transition rotationnelle. Cette dernière bien observable en Raman pour un gaz, peut être largement négligée dans le cadre de cette démonstration. Aux vues des différentes échelles de temps des processus, les termes électroniques et vibrationnelles peuvent être traités indépendamment. L'intégrale de l'opérateur dipôle devient :

$$\langle I|r_\sigma|G\rangle = \langle \theta_I \cdot \Phi_I|r_\sigma|\theta_G \cdot \Phi_G\rangle = \langle \theta_I|r_\sigma|\theta_G\rangle \langle \Phi_I|\Phi_G\rangle \quad (2.4)$$

et pour simplifier l'expression, si R représente les coordonnées du noyau :

$$\langle \theta_I|r_\sigma|\theta_G\rangle = M_{IG}(R) \quad (2.5)$$

Le processus Raman étant très rapide, on considère que les mouvements du noyau sont très faibles autour de sa position d'équilibre, R_0 . Le mouvement peut être décomposé en une série de Taylor :

$$M_{IG}(R) = M_{IG}(R_0) + M'_{IG}R_\epsilon + \text{termes d'ordre supérieurs négligeables} \quad (2.6)$$

avec

$$M'_{IG}R_\epsilon = \left(\frac{M_{IG}}{R_\epsilon} \right)_{R_0} \quad (2.7)$$

L'expression de KHD s'écrit donc avec deux termes :

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{GF} = A + B \quad (2.8)$$

$$A = kM_{IG}(R_0)M_{FI}(R_0) \sum_I \frac{\langle \Phi_{RF} | \Phi_{RI} \rangle \langle \Phi_{RI} | \Phi_{RG} \rangle}{\nu_{GI} - \nu_0 - i\Gamma_I} \quad (2.9)$$

$$B = kM_{IG}(R_0)M'_{FI}(R_0)M_{FI}(R_0)M'_{IG}(R_0) \sum_I \frac{\langle \Phi_{RF} | R_\epsilon | \Phi_{RI} \rangle \langle \Phi_{RI} | \Phi_{RG} \rangle + \langle \Phi_{RF} | \Phi_{RI} \rangle \langle \Phi_{RI} | R_\epsilon | \Phi_{RG} \rangle}{\nu_{GI} - \nu_0 - i\Gamma_I} \quad (2.10)$$

L'accroissement d'intensité en SRR se comprend facilement en étudiant les termes A et B. Malgré le peu de considérations mathématiques introduites dans ce paragraphe, nous pouvons expliquer le processus. La théorie de la SRR s'appuie sur les travaux de Albrecht (1961) qui détaille les formulations mathématiques employées. Nous avons signalé dès l'écriture de l'équation (2.2), que les conditions de résonance sont atteintes lorsque la différence d'énergie entre le plus bas niveau vibronique des états électroniques G et le niveau vibronique résonant I était égale à l'énergie incidente apportée par la lumière incidente. Le dénominateur tend alors vers cette partie imaginaire de l'énergie incidente $i\Gamma_I$ qui tient compte du temps de vie du niveau excité.

L'interaction entre la lumière incidente et les niveaux électroniques de la molécule sont différents dans les termes A et B de l'équation 2.8. Dans le terme A ou diffusion Franck-Condon, l'excitation couple les états électroniques stables et excités. La diffusion liée à ce terme est *a priori* plus importante que celle du terme B. Pour obtenir une diffusion intense il faut que la transition ait lieu depuis des états fondamentaux, avec une forte densité électronique, vers des états excités, à forte densité eux aussi une fois peuplés. Cela sous entend que la résonance sera plus forte avec des états électroniques permis.

Dans le terme B, deux états excités sont mélangés par l'opérateur R_ϵ . Ainsi pour deux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ assez proches dans le domaine du visible, l'intensité de la diffusion de ce terme peut être appréciable. Elle n'est notable que pour les deux premiers niveaux vibroniques excités et ne joue un rôle dominant que si le terme A est faible. Cette exaltation de l'intensité est nommée Herzberg-Teller.

Un grand nombre de molécules possèdent des chromophores dans le domaine de l'UV. On peut donc s'attendre à une très forte résonance du signal Raman dans le domaine.

SRN	SRR
contribution du terme B	contribution des termes A et B
pas d'harmonique	présence d'harmoniques
plus de modes dans le spectre	certains modes sélectivement exaltés
pas d'informations électroniques	présence d'informations électroniques
faible diffusion	plus forte diffusion

TABLE 2.1 – Ce tableau résume les principales différences entre les spectroscopies Raman normale et résonante. Avec cette dernière on peut observer des bandes qui sont des harmoniques ($n \nu_{GI}$) ou des combinaisons ($\nu_{GI} + \nu_{GI'}$). Leurs intensités proviennent de l'anharmonicité.

Dans ce manuscrit de thèse, les matériaux étudiés présentent tous une structure dominée par des liaisons aromatiques entre carbone donc hybridées sp^2 . Parmi ceux-ci, les composés hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAPs) peuvent servir de modèle de par leurs tailles variables. La figure 2.2 montre les spectres d'absorption d'une série de HAPs. L'absorption est principalement due aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des structures aromatiques. La plupart des sous structures composant chaque bande proviennent du couplage des états vibroniques de la diffusion Franck-Condon. Elle implique les vibrations dans le plan des structures aromatiques. Le spectres Raman résonant à 244 nm du pérylène est présenté dans le chapitre 4.6 page 63.

La figure 2.3 illustre les effets de couplages vibroniques à l'origine de la résonance dans les spectres Raman à 244 nm du pyrène $C_{16}H_{10}$. Son spectre d'absorption dans l'UV (Jones et Asher, 1988) montre une résonance sélective des modes de vibration pour une excitation entre S_4 (240 nm) et S_2 (334 nm). Les vibrations les plus exaltées en SRRUV dans le pyrène ont les caractéristiques de la résonance Franck-Condon dans le spectre d'absorption. Pourtant certains modes comme celui à 1597 cm^{-1} (B_{3g}) présentent une résonance due au couplage vibronique Herzberg-Teller de cette transition. Pour une excitation proche de 240 nm, la section efficace Raman des modes à 592 et 1632 cm^{-1} est ≈ 64 et $54 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{molécule}$ respectivement. Elle n'est que de $\approx 0,1 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2/\text{molécule}$ à cette excitation UV pour la vibration alcane, ce qui représente un facteur d'exaltation d'environ $6 \cdot 10^5$.

2.1.2 SRRUV : « État de l'art »

Lors de la dernière décennie, les possibilités d'analyse par SRRUV ont changé fondamentalement la spectroscopie Raman, en particulier grâce à des développements techniques relativement peu onéreux. Cette technique analytique est devenue incontournable pour la caractérisation de matériaux que la science moderne explore avec beaucoup d'intérêt. J'ai pris deux exemples récents majeurs pour illustrer « l'état de l'art » de cette technique spectroscopique : (1) les zéolites pour caractériser les mécanismes de synthèse, identifier les unités primaires, comprendre le rôle des composés organiques modèles dans la formation de la structure, (2) le graphène pour quantifier le nombre de feuillets de carbone empilés, pour le contrôle de la qualité de la synthèse, pour comprendre l'interaction électron-phonon

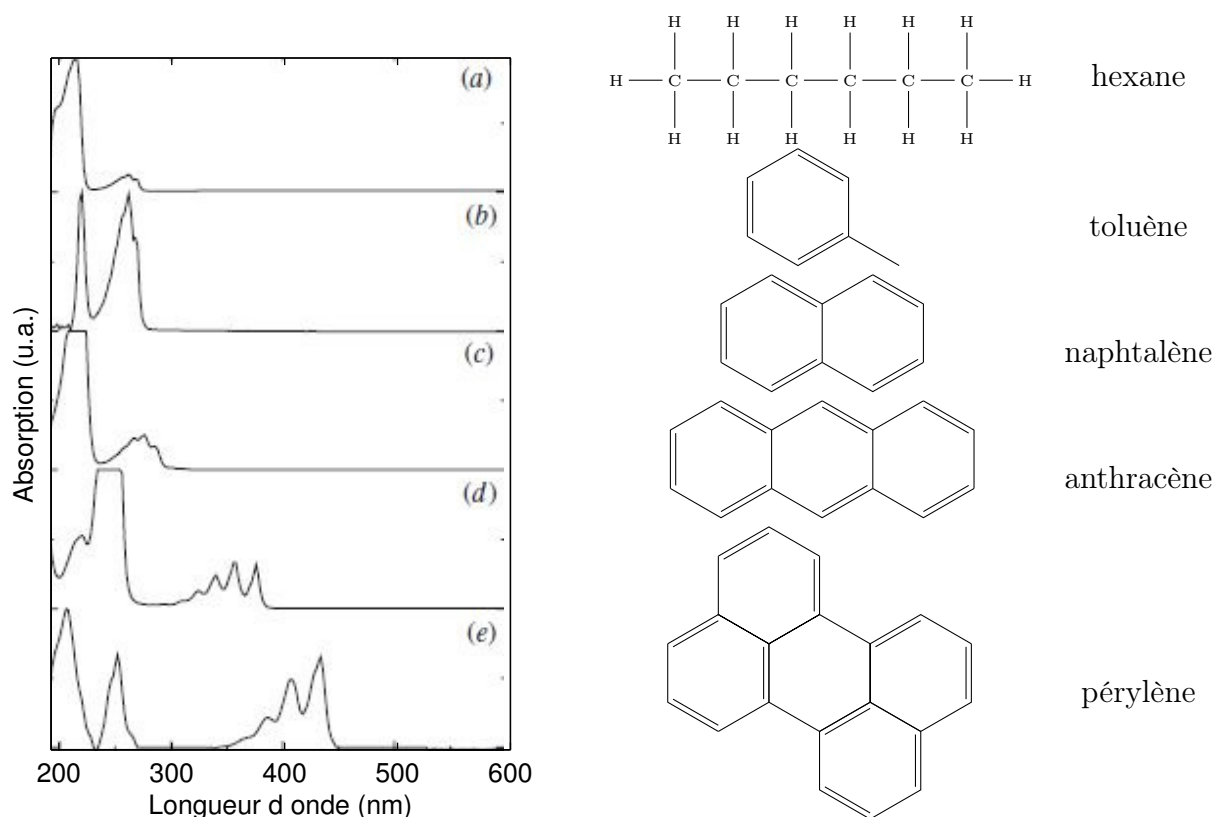


FIGURE 2.2 – Spectres d’absorption de composés représentatifs saturé, monocyclique aromatique, bicyclique, tricyclique et polycyclique. (a) hexane, (b) toluène, (c) naphthalène, (d) anthracène et (e) pérylène. Les bandes d’absorption se décalent vers les grandes longueurs d’onde en fonction de l’accroissement de la taille de la molécule (Loppnow *et al.*, 2004).

et ses propriétés de conduction.

Le choix de la longueur d’onde UV pour exciter la diffusion Raman sera dicté par les possibilités de résonance des modes de vibration mais ce qui pousse en premier lieu les utilisateurs à travailler dans l’UV c’est l’absence du phénomène de « bruit de fond » créé par la luminescence et nuisible à l’observation du signal Raman.

Phénoménologie

Le mauvais rapport signal sur bruit engendré par un large fond de luminescence (fluorescence ou phosphorescence) dans les spectres Raman a été par le passé et reste toujours un des principal obstacle de la spectroscopie Raman comme technique analytique sur de nombreux matériaux. Que ce soit pour l’étude de solides en catalyse (Kim *et al.*, 2010), de bio-molécules, de cellules végétales, de polymères, de colorants pour la peinture et les textiles, de composés pharmaceutiques ou encore médicolégaux, le signal Raman dans le spectre visible est souvent « pollué » par ce fond néfaste.

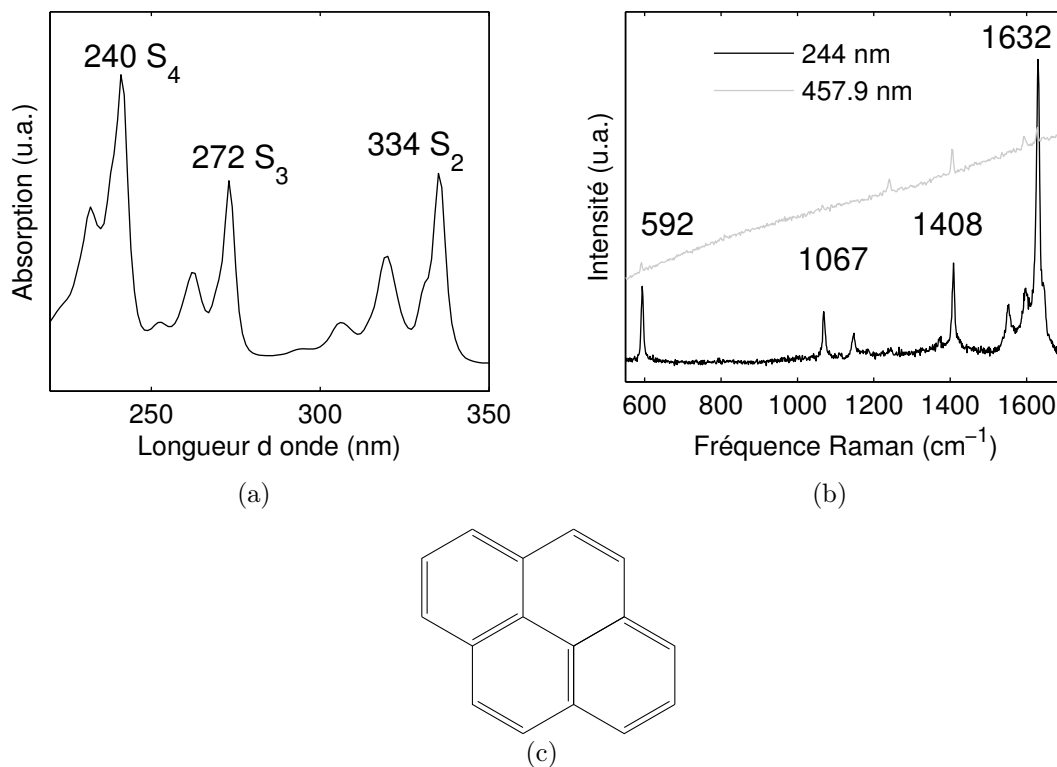


FIGURE 2.3 – Le spectre d'absorption du pyrène en solution dans l'acétonitrile (a) présente une structure dominée par trois états électroniques excités S_4 , S_3 et S_2 (Jones et Asher, 1988). Les modes résonants du spectre Raman à 244 nm (b) sont fortement couplés à la transition électronique S_4 . Ces modes sont totalement symétriques et impliquent des vibrations aromatiques dans le plan. Les plus exaltés sont les modes à 592, 1067, 1408, et 1632 cm^{-1} . Le spectre Raman avec une longueur d'onde d'excitation de 457,9 nm est fortement masqué par un fond de luminescence intense. (c) Structure de la molécule de pyrène.

Il peut être attribué à des molécules ou ions (fluorophores) qui sont des impuretés ou font partie de l'échantillon lui-même. Si le fluorophore est une impureté de type métal de transition (par exemple en surface ou dans la matrice, les ions Fe^{3+} , Cr^{3+}), des niveaux d'énergie spécifiques à l'impureté seront présents. Si les fluorophores sont des impuretés organiques (comme des pigments, des huiles, des lubrifiants...) on peut essayer de les supprimer ou de les tremper en les chauffant dans une atmosphère riche en oxygène ou bien de les purifier. Malheureusement ces procédés sont souvent difficiles ou ont un effet indésirable sur l'échantillon (changement de la structure de surface par exemple). En SRN, le fond de fluorescence peut être inévitable.

Les défauts dans la structure du solide peuvent aussi induire un fond de luminescence, en particulier dans les matériaux possédants de grandes surfaces par rapport à leur volume et contenant beaucoup de défauts. C'est le cas de certains oxydes métalliques à grandes surfaces de contact (comme $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Un des premiers résultats expérimentaux montrant une relation directe entre la fluorescence des défauts, attribuée aux excitons¹, et le fond Raman fut réalisée par Helfrich et Lipsett (1965) sur la croissance de cristaux d'anthracène en phase vapeur. Les excitons correspondent à l'interaction Coulombienne des paires électron-trou et peuvent être excités par les photons ou les électrons. La désactivation ou la re-combinaison des excitons émet de la lumière (fluorescence, phosphorescence) et la présence de défauts cristallins (comme des métaux dispersés dans la structure, des oxygènes protonés pontants dans les zéolithes parfaites et même des cristaux près du point de fusion) participent possiblement au fond de luminescence Raman.

Enfin, le bruit de fond peut avoir une origine distincte de la fluorescence et provenir des fortes interactions anharmoniques. Cette contribution non induite par la fluorescence est discutée en détail par Ostrovskii *et al.* (1997) comme étant une forte interaction anharmonique entre les modes de vibration de haute fréquence (X-H où X = O, C, ...) et les phonons de basse fréquence (modes de réseau). Leur interprétation s'appuie sur des résultats expérimentaux et théoriques obtenus avec des matériaux organiques et inorganiques. Des matériaux comme les hydrates présentent un fond Raman qui n'est pas affecté par le changement de longueur d'onde d'excitation. On observe une très large bande qui se décale en suivant la longueur d'onde du laser. De même l'émail dentaire qui n'est pas hydraté mais contient des OH et des polymères incluant des liaisons OH et CH présentent ce couplage anharmonique. Celui-ci a aussi été directement observé pour des molécules simples comme le chloroforme deutéré.

Un autre problème de la SRN est lié à la faible section efficace de la diffusion Raman et donc à une assez mauvaise limite de détection des espèces faiblement concentrées. La section efficace totale de diffusion Raman normale non résonante est typiquement de 10^{-29} cm² par molécule alors que celle de l'absorption (donc luminescence) est respectivement de l'ordre de 10^{-18} et 10^{-21} cm² par molécule dans l'UV et l'IR (Kudelski, 2008). Ainsi pour la détection par SRN, des concentrations de l'ordre de 0,01 M sont requises. En SRR, la section efficace de diffusion est de l'ordre de 10^{-22} cm² et donc la limite de détection peut

1. Un exciton est souvent représenté comme une paire électron-trou liée par des forces de Coulomb. Le concept d'excitons a été proposé pour la première fois par Yakov Frenkel en 1931 (Frenkel, 1931).

atteindre 10^{-9} M soit quelques ppb. Par exemple, les limites de détection pour NO_2^- et NO_3^- sont de $14 \mu\text{M}$ (200 ppb) et 10^{-7} M (20 ppb) pour le pyrène et l'anthracène en solution par SRRUV (Ianoul *et al.*, 2002).

La fluorescence est de l'ordre de 10^{11} fois et 10^5 fois la diffusion Raman non résonnante et résonnante respectivement. Par conséquent, même en très faible concentration, un fluorophore peut rendre le fond de luminescence Raman trop intense pour détecter des bandes Raman. Ce fond apparaît principalement dans les domaines du visible et du proche infra-rouge. Il est souvent associé aux excitations des lasers visibles non pulsés (CW pour continuous wave) utilisés dans la SRN. En spectroscopie Raman UV, les bandes d'intérêt dues aux transitions vibrationnelles sont à des longueurs d'onde très proches de l'excitation du laser et donc à beaucoup plus haute énergie que la fluorescence. Cet avantage couplé à l'effet résonant décrit plus haut dans le domaine de l'UV conduit au développement de la SRRUV pour l'analyse non destructive des matériaux (voir les exemples dans la suite).

Instrumentation

Les premiers lasers UV, apparus dans les années 1980, ayant permis des mesures de SRRUV (Asher *et al.*, 1983), étaient tout d'abord des lasers Nd : YAG (barreau en grenat d'yttrium-aluminium dopé néodyme), pulsés et à faible taux de répétition (10 à 20 Hz), avec une longueur d'onde de 1064 nm triplée à 266 nm avec des puissances au pic importantes. On peut aussi utiliser des lasers à colorants doublés non linéairement en fréquence et accordables permettant de couvrir l'UV de 265 à 360 nm. Pour les premiers, la forte puissance au pic ainsi que le faible taux de répétition conduisait à la dégradation des échantillons. Les fluctuations d'intensité des lampes flash pour les seconds, ainsi que le vieillissement prématuré des cristaux doubleurs en dessous de 260 nm conduisait à des changements importants dans le spectre lors d'acquisitions longues.

Une deuxième génération de lasers UV continus et non plus pulsé (CW) est apparue dans les années 1990. Ils sont encore les plus utilisés de nos jours et se caractérisent par le doublage intra ou extra-cavité de laser à ions argon et krypton (Ar^+ et Kr^+). Le cristal doubleur aux propriétés non linéaires, est le plus souvent en BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$). Des longueurs d'onde discrètes de 244 et 257 nm sont ainsi obtenues dans l'UV profond à partir des longueurs d'onde 514.5 et 488 nm des lasers Ar^+ . Plus proche du visible, les lasers hélium-cadmium sont aussi des CW et permettent de travailler à 325 nm.

Enfin, sont apparus très récemment, des lasers pulsés et quasi CW. Un laser titane-saphir (Ti : Sa) est pompé par un autre laser Nd : YLF (fluorure de lithium yttrium), Q-switché, doublé en fréquence et intra-cavité, émettant à 527 nm. Il génère des longueurs d'ondes accordables en continu entre 770 et 920 nm. En doublant, triplant et quadruplant le Ti : Sa avec des cristaux de LBO (LiB_3O_5) et BBO on dispose de longueurs d'ondes accordables depuis l'UV lointain jusqu'au visible. Seuls quelques domaines spectraux ne sont pas accessibles, par exemple entre 226 et 256 nm. Des systèmes Ti : Sa couvrant une gamme spectrale plus large et plus continue sont maintenant commercialisés. Ils s'étendent ainsi sur tout l'UV profond.

La micro spectroscopie Raman dans le domaine visible est largement utilisée pour les

mesures *in situ* à haute température, haute pression, sous un flux de gaz par exemple. Son application dans l'UV n'est pas triviale. Nous reviendrons dessus dans les chapitres suivants (voir chapitres 3 page 27 et 4 page 53) mais notons tout de même que le dispositif instrumental doit être adapté pour la focalisation du faisceau laser, la collecte de la lumière diffusée et l'observation optique des échantillons. Aux conditions de pression et de température ambiantes, on privilégiera un objectif avec une faible distance de travail et donc une faible distance focale. La résolution spatiale w (« waist » ou largeur du faisceau laser) et l'ouverture numérique NA seront meilleures :

$$w \propto \frac{\lambda f}{D} \quad (2.11)$$

$$NA = n \sin u \quad (2.12)$$

où λ est la longueur d'onde du laser, D le diamètre de l'optique de sortie de l'objectif et f la distance focale de l'objectif. Typiquement de tels objectifs ont des distances de travail (WD) de 1 mm pour des grossissements de $\approx \times 40 - 50$ et des NA de 0.5. Ils permettent d'obtenir une résolution latérale (w) de l'ordre de 1 μm de diamètre.

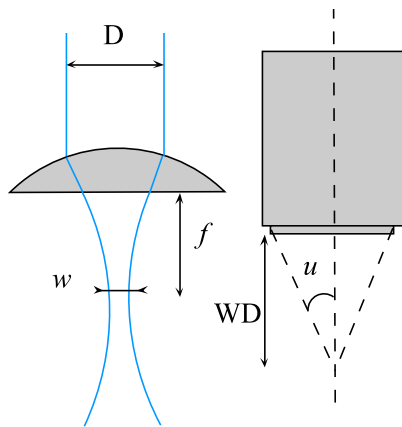


FIGURE 2.4 – Schéma d'un objectif à lentilles achromatiques.

En revanche pour sonder un échantillon confiné dans une cellule où pression, température et atmosphère sont contrôlés, il faudra disposer d'une grande distance de travail entre l'objectif et l'échantillon. Les objectifs à lentilles peuvent alors être remplacés par des objectifs réflectifs (objectifs Cassegrain, Asher (1988)) ou par un miroir ellipsoïdal perforé travaillant à 90° (Smudde Jr. et Stair, 1994). Les premiers, à lentilles, restent les plus faciles à utiliser et surtout les plus efficaces. À condition d'avoir des objectifs corrigeant les aberrations sphériques et l'achromaticité², la collection de la lumière dans le spectromètre est meilleure que les systèmes réflectifs car il n'y a pas de problème d'alignement sur l'axe optique et la fente d'entrée du spectromètre. Malheureusement ils peuvent posséder des bandes de transmission étroites dans l'UV. Il faut alors sélectionner un objectif pour une gamme de longueur d'onde (voir 3.2.3 page 31).

Les propriétés du spectromètre lui-même changent pour une longueur d'onde issue de l'UV profond comparées à celles du visible. La résolution est beaucoup plus faible dans l'UV. Par exemple à 514,5 nm avec un réseau dispersif de 1800 tr/mm, la résolution est de 1 cm^{-1} , elle passe à 4 cm^{-1} à 244 nm avec un réseau de 3600 tr/mm. Les instruments peuvent être, comme dans le visible, à un, deux ou trois étages de monochromateurs. Des filtres de réjection de la diffusion élastique et de la lumière directe existent dans le commerce. Couplés à un spectromètre à simple réseau, ils ont de bien meilleurs débits optiques que les triples monochromateurs. Il faut compter un filtre pour chaque longueur d'onde discrète souhaitée et il ne permet pas de faire un spectre en dessous de 300 cm^{-1} . Dès lors que l'analyse doit se faire avec de multiples longueurs d'ondes continuellement ajustables, un triple

2. On parle d'apochromatique dans le visible pour corriger 3 longueurs d'onde (rouge, bleu, jaune) et seulement 2 dans l'UV donc achromatique

monochromateur est nécessaire. Malheureusement les nombreuses optiques réfléchives qui le composent et surtout les trois réseaux diminuent dramatiquement le débit optique de l'appareil et rendent certaines mesures impossibles compte tenu des puissances laser et du temps d'acquisition nécessaire.

Enfin les détecteurs à multiples canaux CCD (charged coupled device) dans l'UV ont de très faibles rendements quantiques. Ils doivent être traités avec un revêtement fluorescent. La trop faible profondeur de pénétration des photons UV impose de les transformer en lumière visible. Cela s'accompagne inmanquablement d'une perte de signal de l'ordre de 30%.

SRRUV sur les zéolithes

Les zéolithes sont des silicates micro-poreux présentant une structure de polymère inorganique cristallin. Leur structure est basée sur une suite tridimensionnelle et connectée de tétraèdres de AlO_4 et SiO_4 . L'agencement de ces tétraèdres conduit à la formation d'unités, dites cages, qui s'assemblent ensuite pour former une structure composée de canaux, de cages, de cavités et de pores. On parle d'assemblages moléculaire en tamis. La microporosité des zéolithes leur confère une très grande surface spécifique variant de 20 à 800 m^2/g . Selon le type de zéolithe, la taille et la forme des cages varient de 6,6 à 13 Å et celle des pores et canaux varient de 2,5 à 20 Å. Elles sont à l'heure actuelle d'origine naturelle ou synthétique. Elles sont capables d'absorber ou de désorber de l'eau, de manière sélective, en fonction de la température et de l'humidité relative. Il existe de multiples utilisations de ces matériaux tant en chimie (le plus connu des matériaux catalyseur) que dans la vie quotidienne ou la santé ou encore la décontamination. Leur présence sur Mars pourrait expliquer les observations de quantité d'hydrogène (« water-equivalent-hydrogen ») de la sonde spatiale Mars Odyssey (Fialips *et al.*, 2005) dans la zone équatoriale de Mars. Les procédés industriels de synthèse de zéolithes nommées A, X ou Y existent depuis le milieu du XXe siècle. Elles diffèrent par leur topologie et leur rapport Si/Al.

Fan *et al.* (2010) ont récemment publiés un article de synthèse sur l'analyse en SRRUV des zéolithes. Les transferts de charges entre oxygènes et métaux de transition dans le réseau du tamis moléculaire de ces composés, les rendent résonnants en SRRUV. Depuis peu, il existe un dispositif pour le suivi en SRRUV *in situ* des réactions lors de la synthèse hydrothermale de zéolithes (Fan *et al.*, 2009). On bénéficie ainsi de la résonance et de la faible section efficace de l'eau en Raman.

L'utilisation de plusieurs longueurs d'onde en spectroscopie Raman et en particulier la SRRUV ont fait progresser l'identification des précurseurs, la détection de structures intermédiaires lors des processus de synthèse. Les tamis moléculaires d'aluminophosphates sont en général synthétisés en présence de « gabarits » organiques. La SRRUV peut aider à comprendre le rôle de ces gabarits et fonctionnaliser les zéolithes synthétisées.

SRRUV sur le graphène

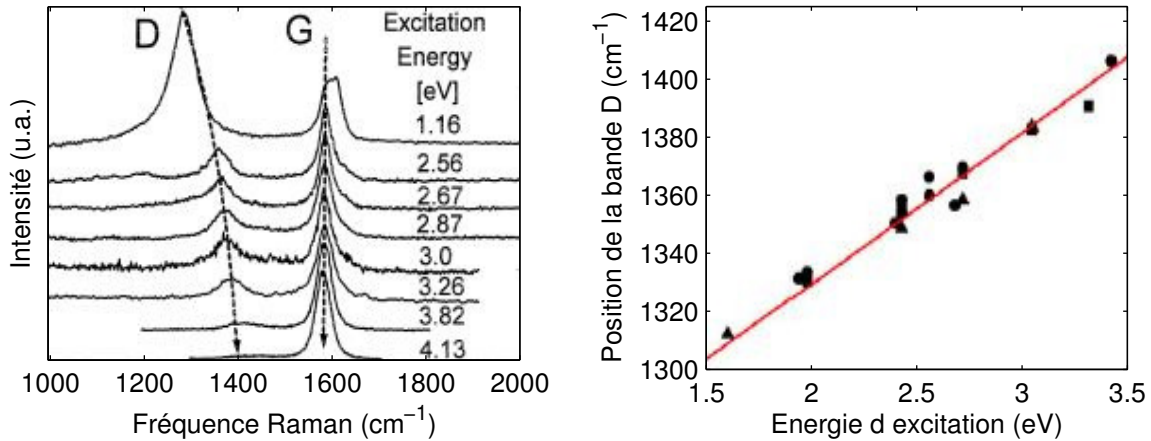
Depuis la découverte récente par Novoselov *et al.* (2004) d'une méthode mécanique simple d'exfoliation d'une couche d'atomes de carbones appelée graphène, les mesures optiques et électroniques sur ce matériau sont devenues possibles. Il fait aujourd'hui l'objet d'une intense recherche scientifique. Ses propriétés uniques comme l'extrême mobilité de ses électrons qui atteint $\approx 200\,000\text{ cm}^2/\text{V s}$, ou bien sa conductivité thermique extraordinairement élevée ($\approx 3000\text{ W/m K}$), prédestinent ce matériaux à des applications électroniques et optoélectroniques (Schwierz, 2010).

La micro SRN est utilisée comme une méthode fiable, non destructive et très informative pour déterminer le nombre de couches d'atomes de carbone et contrôler la qualité du graphène. Il y a très peu d'alternative à cette technique et la plupart sont destructives. Malgré sa taille de sonde, la technique devient un outil de métrologie à l'échelle nanométrique. Elle contribue à l'étude des propriétés d'interaction électron-phonon, de l'anharmonicité du réseau de ce matériaux (Ferrari, 2007). Ce n'est qu'en 2009, que la première étude en Raman UV a été publiée. Calizo *et al.* (2009) ont étudié en spectroscopie Raman des graphène de 1 à 5 couches avec une longueur d'onde excitatrice de 325 nm. Les spectres UV présentent des différences importantes avec ceux visibles bien sur à cause du caractère résonant de ce type de matériau composé d'atomes de carbone en hexagones.

2.2 Étude Raman multi-longueurs d'onde de matériaux carbonés solides *ex situ*

La variété des formes des molécules contenant du carbone est lié aux hybridations possibles (sp^1 , sp^2 et sp^3) des orbitales électroniques de cet atome. Dans le cas du graphite, où le cristal parfait est structuré en couches polyaromatiques ABAB (dite structure Bernal), les liaisons π et π^* des orbitales sp^2 dominant le spectre Raman avec une bande intense nommée G à 1582 cm^{-1} . Pourtant, si le graphite présente des défauts dans sa structure, le spectre est modifié en particulier par l'apparition d'une bande D vers 1350 cm^{-1} . Tuinstra et Koenig (1970) ont montré que l'intensité de cette bande comparée à celle du mode G, dépend de la taille des cristallites de graphite dans l'échantillon (relation de TK). Wang *et al.* (1990) ont généralisé cette dépendance d'intensité à tout type de désordre ou de défaut dans des carbones. Les effets de la perte de symétrie sur le spectre Raman du graphite ordonné donnent lieu à une forte bande D. Plus étonnant encore, Vidano *et al.* (1981) ont observé un décalage linéaire de D dans les hautes fréquences suivant l'augmentation de l'énergie incidente. Nous savons maintenant que ce comportement dépendant de l'énergie d'excitation (Pócsik *et al.*, 1998), né d'un processus de *double résonance* (Thomsen et Reich, 2000) spécifique à la structure des bandes électroniques du graphite et des autres matériaux carbonés de type sp^2 .

Certains auteurs (Castiglioni *et al.*, 2001) ont fait une corrélation entre les spectres des graphites désordonnés et ceux des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Ils suggèrent que la bande D provient de l'activation de phonons spécifiques de domaines



(a) Spectre de graphites désordonnés en fonction de la longueur d'onde d'excitation (b) Dispersion de la bande D $\approx 50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$.

FIGURE 2.5 – Effet de résonance de la longueur d'onde d'excitation Raman depuis l'UV jusqu'au proche IR sur des graphites désordonnés. Rappelons que $3.82 \text{ eV} \approx 325 \text{ nm}$ et $1.16 \text{ eV} \approx 1064 \text{ nm}$ (Pócsik *et al.*, 1998).

structuraux sp^2 confinés par le désordre et limités à quelques nanomètres. Ces phonons sont des vibrations symétriques. La largeur de la bande D proviendrait alors de la convolution des transitions Raman et d'une distribution de domaines de tailles et de formes différentes, chacun d'entre eux caractérisé par une fréquence différente à $\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$.

Quoi qu'il en soit, la spectroscopie Raman des matériaux carbonés polyaromatiques présente la particularité d'être résonante. L'énergie excitatrice coïncide avec des niveaux électroniques résonants. Cela implique que l'on sélectionne une fraction seulement du matériau, en particulier la composante sp^2 des liaisons C=C aromatiques. Selon la relation de TK citée plus haut, la longueur d'onde du laser utilisé ($\lambda_0 = hc/E_0$) permet de discriminer les tailles des grappes poly-aromatiques. Elle est liée à la dimension des domaines dits cohérents : $L_a \propto 1/E_0$.

Une étude combinant plusieurs longueurs d'ondes (MWRS : multi-wavelength Raman spectroscopie) dont l'UV peut fournir des informations quantitatives structurales sur les graphites désordonnés. La SRRUV en excitant des liaisons spécifiques fournit des informations de composition sur ces matériaux et sur d'autres composés carbonés naturels ou synthétiques comme les nitrures de carbone hydrogénés (HCN) ou les nano-fils de diamant dans des films ultra-nano-cristallins.

Les résultats de la SRRUV sur les trois types de composés carbonés qui suivent, sont issus d'articles scientifiques publiés et reportés en annexe. Elles illustrent clairement la problématique pour laquelle la SRRUV peut présenter des réponses. Elles donnent aussi quelques limites et contraintes rencontrées dans ce type d'analyse.

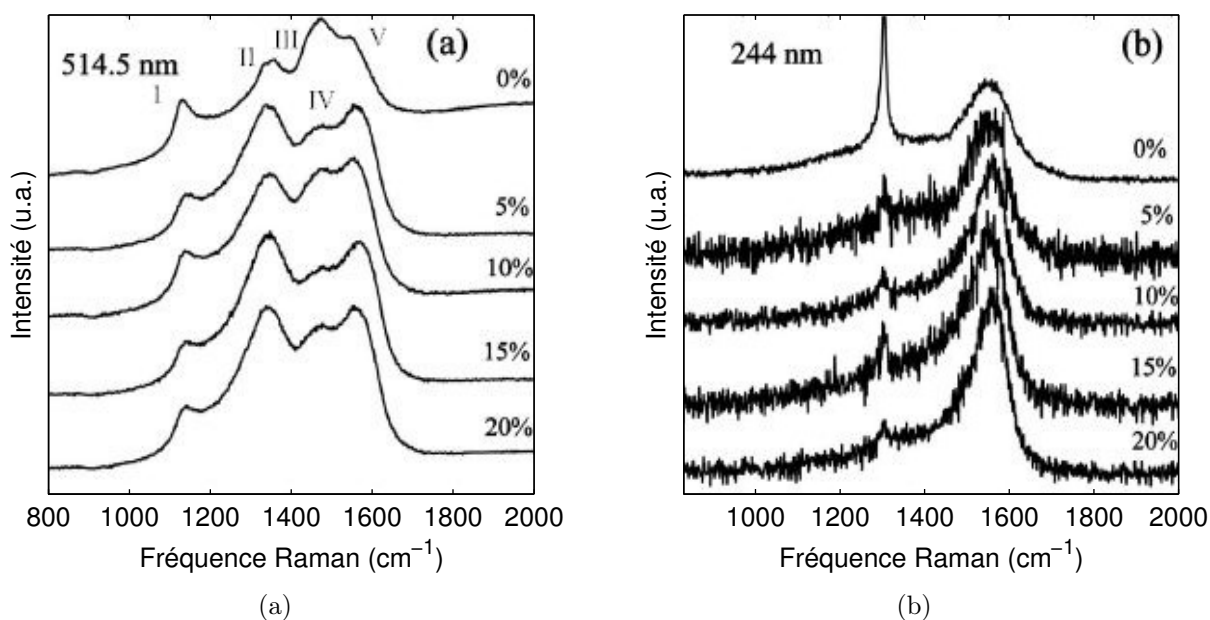


FIGURE 2.6 – Spectres Raman à (a) 514,5 nm et (b) 244 nm, de différents films diamant ultra-nano-cristallin avec des proportions d’azote différentes lors de la synthèse gazeuse. Pour 0% de N₂ on observe sur (b) l’intense pic du diamant à 1332 cm⁻¹ et son absence presque totale dans les autres spectres alors qu’une composante sp² du signal persiste. Ceci met en évidence la gaine de carbone amorphe qui recouvre les nano fils de diamants. A 514 nm, on distingue 5 bandes notées de I à V. On peut retrouver leur assignation complète dans l’article en annexe A page 79. Notons cependant que le pic II à 1332 cm⁻¹ correspond au mode T_{2g} du diamant et qu’il est à peine visible pour 0% d’azote. Après il disparaît complètement dans la bande G notée III (Arenal *et al.*, 2007a).

2.2.1 Films diamant semi-conducteurs type-n ultra-nano-cristallins

Nous l’avons déjà mentionné en introduction de cette section, la spectroscopie Raman avec des longueurs d’onde d’excitation visible est résonante sur les matériaux carbonés aromatiques. Cela est dû à la proximité de la longueur d’onde du laser d’excitation avec la bande d’absorption des liaisons sp² du carbone. Le résultat étant une exaltation du signal associé à ces liaisons au détriment des sites sp³ que l’on a pour le diamant par exemple. Ferrari et Robertson (2000) ont montré que la section efficace Raman des liaisons sp² était 500 à 50 fois celle des sp³ en SRN dans les matériaux désordonnés ou amorphes. Pour dépasser ce problème, on peut utiliser la SRRUV et accroître la sensibilité aux carbonés liés sp³ par résonance. Nous avons voulu l’appliquer à la détection de nano fils de diamants présents dans des films diamant ultra-nano-cristallins.

Ces films servent de revêtements ultra durs aux outils de machines. Ce sont aussi des isolants utilisés comme système micro-électro-mécanique se substituant au silicium et travaillant à beaucoup plus haute fréquence. Ils sont formés de diamants ultra-nano-

cristallins orientés aléatoirement et entourés par de larges joints de grain. Il a été montré que la progressive substitution de l'argon par de l'azote lors de la synthèse, provoque un changement radical des propriétés de conductivité d'isolant à métallique. Au delà de 10% de N₂ additionné au gaz de synthèse, on observe la formation de fibres ou « nano fils » de diamant (Arenal *et al.*, 2007a). La formidable augmentation de conductivité est associée à la présence d'une gaine de carbone amorphe enveloppant le fils de diamant. Des mesures de spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) montrent que la gaine est largement composée de matériel carboné lié sp².

L'espoir de mesurer en SRRUV le signal des liaisons carbone hybridées sp³ s'effondre et c'est leur absence que nous sommes forcés de constater sur les échantillons où l'azote a été ajoutée (Fig. 2.6). La gaine de carbone amorphe entourant les nano-diamants, fait écran au faisceau laser et l'on mesure la diffusion Raman des liaisons sp². Cette gaine représente un excellent chemin de conduction pour les électrons et explique les modification optiques et électroniques du matériau.

2.2.2 Kérogènes chondritiques

Les matériaux d'intérêt en planétologie sont des composés carbonés naturels présents dans les météorites, les poussières d'origine cométaire et les kérogènes terrestres. Certains sont significativement transformés dans un processus de graphitisation et tous sont désordonnés voire amorphes. Cette matière organique immature est composé essentiellement de molécules constituée de cycles aromatiques. Ces molécules sont les unités structurales de base du matériau et sont orientées de façon aléatoire. Les empilements dans des plans parallèles forme des domaines cohérents identifiables en diffraction de rayons X.

Carbones amorphes et désordonnés

Dans le cas des carbones amorphes et désordonnés, le spectre Raman est dominé par les bandes G et D et donc par une composante sp² des liaisons carbone.

Ferrari et Robertson (2000) ont introduit une classification du désordre partant du graphite au carbones amorphes pour évaluer et comparer les spectres Raman. Ceux ci sont considérés comme dépendant des propriétés suivantes :

1. le « clustering » des phases sp² ;
2. les liaisons ;
3. la présence de cycles aromatiques ou de chaines ;
4. le rapport sp²/sp³

Ils ont défini une *trajectoire d'amorphisation* depuis le graphite → graphites nano-cristallins → carbones amorphes faiblement sp³ → carbones amorphes fortement sp³. Pour la première étape, donc pour des matériaux relativement graphitisés, le rapport des bande D et G varie selon la relation de TK (2.2 page 16) :

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (2.13)$$

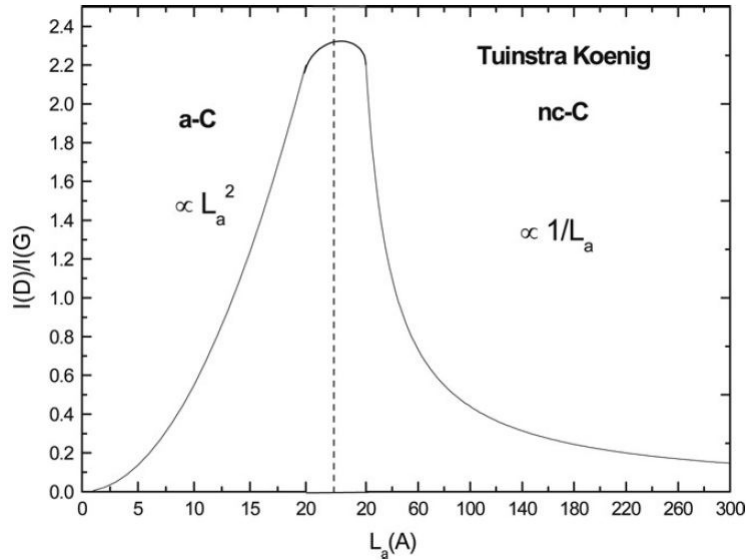


FIGURE 2.7 – Evolution schématique du rapport $I(D)/I(G)$ en fonction du désordre pour une excitation laser visible. Le maximum correspond à une limite entre graphites nanocristallins et carbones amorphes (Ferrari et Robertson, 2000).

La deuxième étape conduit à des carbones amorphes principalement sp^2 . La relation de TK n'est plus valable et l'on observe :

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C'(\lambda)L_a^2 \quad (2.14)$$

Pratiquement cette tentative de caractériser le désordre n'est pas toujours applicable. Une théorie complète décrivant l'intensité des bandes G et D manque encore (Sato *et al.*, 2006; Pimenta *et al.*, 2007). La relation de TK (figure 2.7) s'attache à décrire le désordre par le confinement des phonons dans des clusters d'unités aromatiques mais ne tient pas compte de la forte proportion d'hétéro-molécules contribuant au désordre dans les kérogènes terrestres ou extraterrestres.

Sur ces composés, la SRRUV se révèle particulièrement intéressante. On observe de nouvelles signatures spectrales telles qu'une large bande nommée T. Située vers 1000 cm^{-1} et induite par les liaisons sp^3 . On mesure aussi la liaison terminale $C\equiv N$ dans les nitrures de carbones amorphes (Ferrari *et al.*, 2003) mais encore des bandes mal interprétées vers 400 et 800 cm^{-1} (Ferrari et Robertson, 2001).

De manière générale, deux composés carbonés amorphes ou désordonnés différents peuvent présenter des spectres Raman similaires pour une longueur d'onde d'excitation donnée et des spectres très différents à une autre. Il est donc très fructueux de faire une étude en MWRS pour utiliser l'information de dispersion des bandes. La SRRUV, une nouvelle fois grâce à son fort pouvoir discriminant et à l'absence de fond de luminescence sur les spectres, apparaît comme la meilleure technique d'analyse des kérogènes issus de différents types de chondrites.

Matière carbonée dans les chondrites de type 1 et 2

C'est un article de Quirico *et al.* (2009) (voir l'annexe B page 87) qui illustre cette partie. Nous avons travaillé sur des matériaux terrestres et des météorites, 27 charbons et 42 chondrites. Une partie de ces échantillons (7 chondrites et 7 charbons), présente une matière carbonée poly-aromatique (MCP) très désordonnée. La SRN (à 514 nm) se révélant insuffisante pour ce type de matériaux (Ferrari et Robertson, 2001), nous l'avons couplé à la SRRUV à 244 nm. Le but étant de définir différents regroupements de ces objets à partir de leurs caractéristiques en SRRUV.

Les chondrites comme leur nom l'indique, sont des météorites pierreuses caractérisées texturelement par la présence de chondres. Ce sont de petites sphérules silicatées englobées dans une matrice fine et complexe. Ces météorites proviennent pour la plupart de la surface de petits astéroïdes non différenciés. Pour affiner cette classification, on a recours à d'autres critères, comme la chimie en éléments majeurs, en éléments traces et en isotopes stables ou encore la pétrologie. Les chondrites sont ainsi subdivisées en 4 groupes principaux : les chondrites carbonées, ordinaires, à enstatites et chondrites R et K. Ces groupes sont ensuite divisés en 14 classes. Les chondrites carbonées qui nous intéressent ici regroupent 6 classes, définies par référence à une météorite type : chondrite CI (pour Ivuna), chondrite CM (pour Mighei), chondrite CR (pour Renazzo), chondrite CO (pour Ornans), chondrites CV (pour Vigano) et chondrites CK (pour Karoona). De plus une classification secondaire a été établie par Van Schmus et Wood (1967), permettant de rendre compte des variations de degré d'altération aqueuse et de métamorphisme au sein d'une même classe. Elle comporte 6 échelons, le type 3 correspondant aux matériaux les moins altérés. De 3 à 1 le degré d'altération aqueuse augmente et de 3 à 6, le degrés de métamorphisme thermique croît.

Les chondrites de type 1 et 2 étudiées à 244 nm ont d'assez faibles concentrations en carbone (<4 wt %). Le rendement de la diffusion Raman sur la MCP de la matrice brute est donc très faible et particulièrement en SRRUV où le rayonnement pénètre très peu dans l'échantillon. A 244 nm, l'excitation UV ne sonde que $\approx 10 - 15$ nm. Le signal de la MCP est de plus masqué par d'autres bandes provenant des minéraux de la roche brute. Par conséquent, il faut extraire la partie insoluble de cette matière organique (IOM) chimiquement par dissolution minérale. Les protocoles standards de géochimie organique utilisant HF/HCl ont été adaptés aux petites quantités de matériel disponible (Bonal, 2006).

Les charbons terrestres sélectionnés proviennent de la base de données de Penn State University (Pennsylvanie, USA). Les 7 charbons ayant servi de référence et de point de comparaison avec les chondrites sont des charbons ligno-humiques solides (qui proviennent de la décomposition de végétaux ou d'algues). Ce sont des poly-aromatiques composés principalement de cycles aromatiques de petite taille. Le degré de maturation de ces charbons est déterminé par le pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRV %). Celle-ci est un macérât de tissus végétaux préservés de l'oxydation avant l'enfouissement. Pour des charbons très matures, le PRV atteindra 7. Pour ces charbons de bas rang, il va de 0,3 à 0,7. En dessous de 1%, la SRN n'est plus opérante pour déterminer la maturité (Quirico *et al.*, 2005). Ce seuil correspond au passage du type pétrologique 2 à 3 dans les chondrites carbonées.

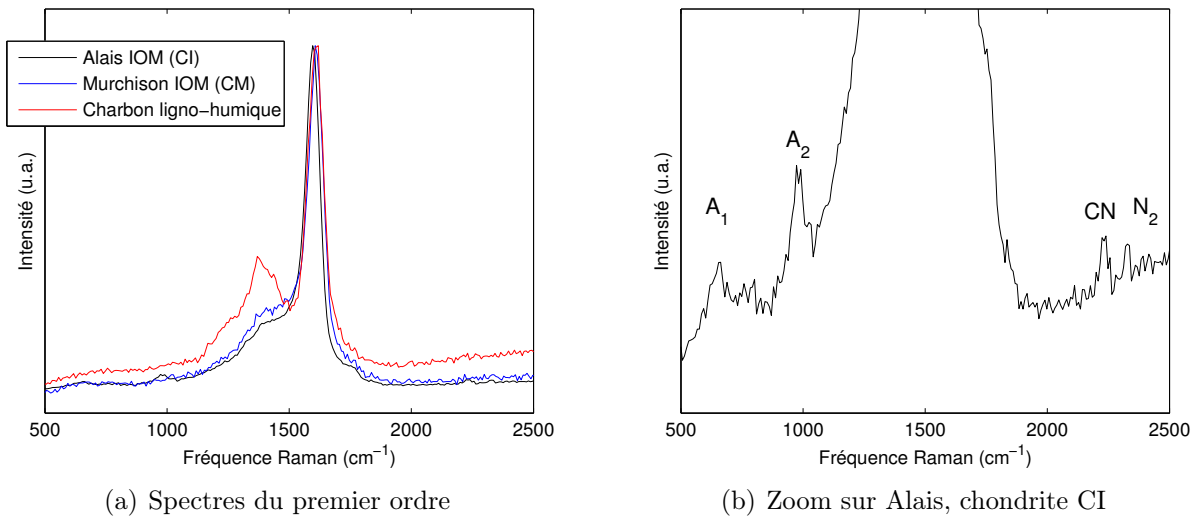


FIGURE 2.8 – Les spectres Raman UV (244 nm) du premier ordre de charbons ligno-humiques et de la matière organique insoluble de chondrites (CI et CM) présentent des différences importantes ce qui permet de différencier les deux classes de kérogènes. Les bandes A (650 et 980 cm⁻¹) sont attribuées à des modes de respiration d’hétéro-molécules. La bande à 2232 cm⁻¹ est attribuée à la liaison C≡N. La bande fine de l’azote moléculaire de l’air ambiant (2331 cm⁻¹) sert de référence. (Quirico *et al.*, 2009; Boucherle, 2006)

Les 7 chondrites de type 1 et 2 étudiées ont des spectres Raman (à 514 nm) très différents de ceux des autres chondrites. Les rapports élémentaires H/C et O/C de leur MCP sont proches de ceux des charbons peu matures mais présentent des structures chimiques et des signatures géochimiques différentes. En revanche à 244 nm, la SRRUV permet de distinguer sans ambiguïté une différence entre les deux séries d’échantillons, chondrites et charbons ligno-humiques. Ces spectres sont significativement différents de ceux réalisés à 514 nm en premier lieu par l’absence de fond et en second lieu à cause du caractère dispersif des bandes de premier ordre G et D. La comparaison des spectres confirmée par l’analyse en composantes principales montre que la MCP des chondrites et des charbons présentent des réseaux carbonés différents. Les chondrites de différentes classes chimiques (CI, CM, CR et Tagish Lake C2) ne peuvent pas être différenciées par cette méthode. L’ajustement des bandes Raman ne permet pas de regrouper les différentes familles chondritiques selon des paramètres spectraux. Cela peut s’interpréter par le fait que la SRRUV n’échantillonne qu’une fraction de la matière organique constituée de cycles aromatiques de petite taille et de structure similaire pour l’ensemble des chondrites analysées. Dans ces échantillons, les liaisons sp² des unités aromatiques représentent la part la plus importante du spectre Raman de premier ordre. On différencie clairement les unités structurales de la matière carbonée des chondrites et des charbons. Ce résultat est confirmé par des mesures haute résolution de microscopie électronique à transmission qui montrent que la taille de ces unités est plus petite dans les chondrites que dans les charbons (Derenne *et al.*, 2005).

De même la différence de teneur en azote n'est pas visible dans les spectres Raman de premier ordre. C'est un résultat cohérent avec les travaux de Ferrari *et al.* (2003) qui ont comparés de nombreux carbones amorphes avec des nitrures de carbone présentant diverses teneurs en azote.

Outre l'analyse des bandes de premier ordre du carbone, on observe presque systématiquement pour les kéroènes chondritiques étudiés, des bandes étroites vers 650 et entre 980 et 1010 cm^{-1} . Pas encore clairement établie, leur origine pourrait venir de modes de « respirations » d'espèces aromatiques ou hétéro-aromatiques. Leur position est stable pour différents points de mesure sur l'échantillon et très comparable pour l'ensemble des chondrites CM et Tagish Lake C2. On retrouve des bandes aux mêmes positions dans les Tholins et les polymères HCN (voir 2.2.3 page suivante). La matière organique insoluble extraite de la chondrite Alais (CI) présente elle une bande à 2232 cm^{-1} attribuée à la fonction cyanide $\text{C}\equiv\text{N}$. Cette triple liaison apparaît aussi dans les matériaux de synthèse type Tholins.

2.2.3 Nitrures de carbone hydrogénés HCN et *tholins*

Il existe une intense recherche autour des nitrures de carbone suite à la prédiction théorique d'une phase C_3N_4 dont le module de compressibilité et la dureté serait supérieure à celle du diamant. A l'heure actuelle, les tentatives de synthèse de ce matériau aboutissent à des nitrures de carbone amorphes. Eux même présentent un fort intérêt pour leurs applications industrielles (revêtements durs, tribologie, électroluminescence...). Ils ont été classés par Ferrari *et al.* (2003) en 4 familles de composés couramment synthétisés. Les *tholins* et les « polymères » HCN forment une famille de nitrures de carbones très hydrogénés qui n'a pas été pris en compte dans cette classification.

On appelle *tholins*, des nitrures de carbone hydrogénés produits par exposition de molécules simples à des décharges électriques. Les *tholins* formés à partir de mélanges gazeux $\text{N}_2 : \text{CH}_4$ sont utilisés comme matériaux analogues aux aérosols de l'atmosphère de Titan, le plus grand satellite de Saturne. Le polymère HCN (poly-HCN) est synthétisé par polymérisation de la molécule HCN. C'est un matériau modèle des réfractaires cométaires riches en azote.

Ces matériaux présentent une forte luminescence sous l'effet d'une excitation visible ou UV, rendant difficile leur étude en SRN. Nous avons eu recours à la SRRUV pour contourner ce problème et bénéficier de l'effet de résonance à 244 nm et 229 nm de certaines liaisons spécifiques (Quirico *et al.*, 2008). L'article est en annexe C page 97.

Effet indésirable de l'absorption UV

De manière générale, un faisceau laser focalisé sur la surface d'un échantillon solide peut provoquer une dégradation thermique ou photonique. Cette dernière nommée en anglais « photobleaching » est une dégradation photochimique par la lumière d'un fluophore. Elle complique la mesure en SRRUV puisque les fluophores que l'on cherche justement à stimuler sont dégradés par la lumière d'excitation.

La sensibilité du matériau à la dégradation dépend de (1) les propriétés thermiques et optiques de l'échantillon (conductivité thermique, chaleur spécifique, bande d'absorption en fonction de la longueur d'onde, etc ...), (2) la densité de puissance déposée par le faisceau laser sur l'échantillon, (3) le temps d'exposition de l'échantillon à la lumière du faisceau et (4) la stabilité thermique et photonique de l'échantillon. Ces problèmes existent quelque soit la longueur d'onde du laser utilisé comme excitation. Ils sont particulièrement critiques en Raman UV. La longueur d'onde très courte est beaucoup plus énergétique que dans le visible et de plus, nombre d'échantillons possèdent des chromophores, des bandes électroniques d'absorption dans l'UV.

Pour pallier à ces inconvénients, nous avons recours à des montages plus ou moins simples pour positionner l'échantillon sous le faisceau laser. Les solides peuvent être compactés sous la forme de pastilles (avec adjonction d'un sel peu absorbant dans l'UV) puis placé sur un plateau rotatif perpendiculaire au faisceau laser. L'échantillon expose ainsi une plus grande quantité de matériel avec un temps de résidence plus court au faisceau laser. On peut aussi confiner l'échantillon sous une atmosphère inerte (argon, azote) et prévenir les effets d'oxydation. Enfin pour les liquides ou solides en solution, il est souhaitable de disposer d'une cellule à circulation de fluide et ainsi minimiser les effets de dégradation par le laser.

Nous avons pris une attention toute particulière aux dommages que pouvait créer le laser à 244 nm sur nos échantillons solides. Après de nombreux tests sur plateaux tournants, en cellule à atmosphère contrôlée et inertes aux conditions de la salle, nous avons fait varier la puissance et les temps d'exposition. La très grande variabilité des propriétés thermique et optique de ces matériaux ne permet pas d'établir un protocole unique pour les mesures. Il est de toute façon souhaitable d'utiliser des puissances laser comprises entre 100 et 300 μW et parfois moins. Notons cependant que la majorité des mesures Raman UV ont pu être réalisées sans conditionnement particulier des échantillons.

Étude structurale et spectres Raman UV

Bien sur l'étude de Ferrari *et al.* (2003) nous a servi de cadre d'étude. Il existe des similarités dans les spectres Raman UV sur ces différentes familles de matériaux. En particulier la présence d'une bande liée à la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ vers 2225 cm^{-1} (bande C_2 sur la figure 2.10). On détecte des bandes spécifiques fines à 680 et 980 cm^{-1} (bandes A_1 et A_2 figure 2.10) attribuées aux modes de respiration d'hétéromolécules cycliques comme la s-triazine $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ (figure 2.9). Un échantillon de nitrure de carbone graphitique (g-CN de composition $\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_3\cdot\text{HCl}$ (Zhang *et al.*, 2001; McMillan *et al.*, 2009) synthétisé à haute pression et haute température, présente les mêmes bandes. La structure graphitique de ce composé est cristalline contrairement aux tholins et elle est basée sur les cycles de la triazine. La bande à 2180 cm^{-1} (bande C_1 figure 2.10) est attribuée à la liaison imide $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$, elle est présente dans les tholins et le poly-HCN et absente des spectres IR. Notons tout de même que nous « n'échantillonons » que certaines

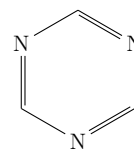


FIGURE 2.9 – Structure de $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ s-triazine.

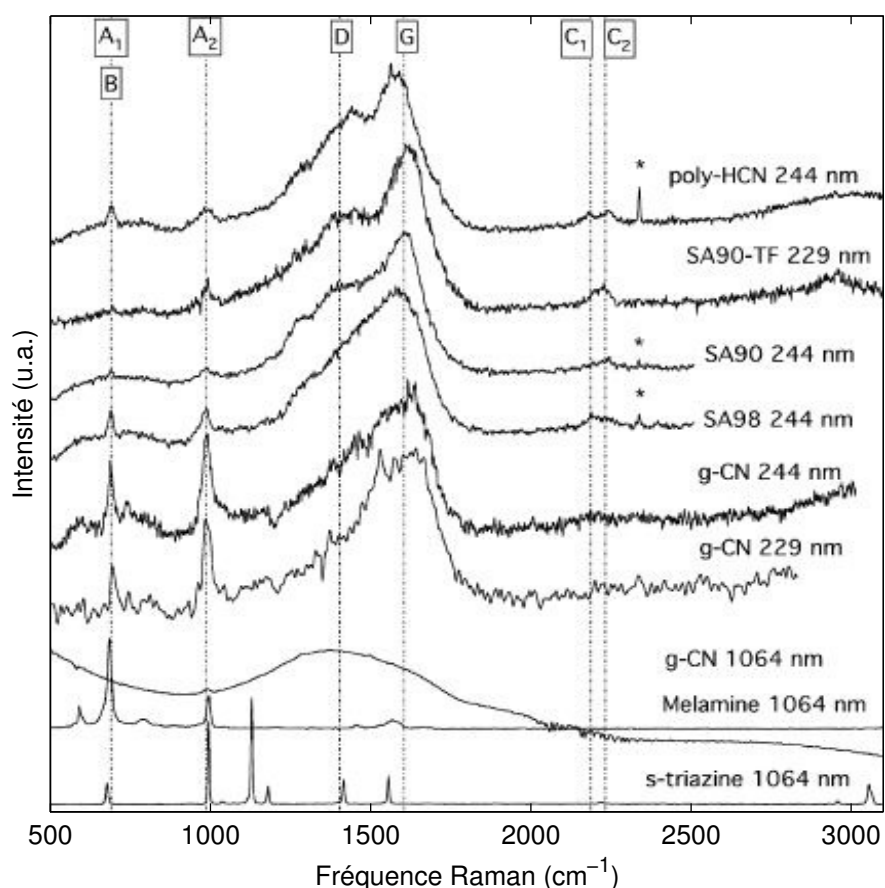


FIGURE 2.10 – Spectres Raman UV (244 nm ou 229 nm) du « polymère » de HCN (poly-HCN), de tholins (SAXX) et du nitrure de carbone graphitique (g-CN) (voir l'article en annexe C page 97). Spectres Raman proche IR (1064 nm) de g-CN, de la mélamine et de la triazine (Quirico *et al.*, 2008).

liaisons à 244 nm et qu'il faudrait étendre à d'autres longueurs d'onde les mesures Raman et espérer rentrer en résonance avec d'autres composés aromatiques.

Il semble ne pas exister de relation entre le rapport C/N et les paramètres spectraux pour ces composés à l'inverse des autres classes de nitrures de carbones. Cela est certainement dû à la production de s-triazine. Donc pour l'instant, nos mesures ne permettent pas de mettre en corrélation les propriétés optiques des tholins avec les mesures spectroscopiques de l'atmosphère de Titan.

2.3 Conclusion

Puisque la diffusion Raman dépend de la fréquence d'excitation à l'ordre 4, il semble évident de travailler dans le domaine de l'UV. La différence de section efficace avec la longueur d'onde a été quantifiée par Foster *et al.* (2001). L'excitation avec une longueur d'onde courte présente aussi l'avantage d'enregistrer un spectre Raman loin de la fluorescence/luminescence qui domine dans le visible. Cependant beaucoup de composés absorbent les radiations UV. L'absorption se caractérise par un transfert d'énergie dans le matériau sous forme de chaleur ou de fluorescence/luminescence. Ceci ajouté à l'importante énergie des photons comparé à celle des liaisons atomiques, signifie qu'il y a un fort risque potentiel de dégradation de l'échantillon. Cela signifie aussi que le spectre peut être différent de celui obtenu dans le visible puisque les conditions de résonance peuvent se produire. Avec une excitation propice à la résonance, on observe simultanément de l'absorption et de la diffusion.

Il est donc assez habituel qu'à cause de l'absorption et de l'exaltation due à la résonance, les spectres Raman excités dans l'UV soient substantiellement différents de ceux excités par un laser visible. Ces différences sont très prononcées pour le diamant et les matériaux dit « diamond-like » et ont aussi été observées dans les nanotubes simple parois. Il est établie que la spectroscopie Raman dans le visible est plus sensible aux sites sp^2 du carbone alors que dans l'UV, elle est plus sensible aux liaisons de type sp^3 . On attribue cette propriété au fait que l'excitation visible est résonante avec les états π des sites sp^2 .

Pour certains matériaux à base de carbone, la SRRUV est la seule méthode pour obtenir des informations spectrales parce que les spectres dans le visible sont « pollués » par la fluorescence et le couplage anharmonique. De plus, avec une longueur d'onde visible, la diffusion Raman est plus sensible aux liaisons sp^2 du carbone qui peuvent masquer d'autres informations. Les composés carbonés que nous avons étudiés, qu'ils soient naturels ou synthétiques, n'ont pu l'être que grâce à l'utilisation d'une excitation à 244 nm. Dans le cas de la matière organique de kérogènes extraterrestres, la technique révèle des informations structurales. Par sa capacité à détecter des liaisons chimiques spécifiques telle que la liaison $C\equiv N$ dans la MCP de chondrites, elle donne un résultat nouveau sur la répartition de l'azote dans la matière organique des chondrites (Bonal, 2006). Ce travail est à rapprocher des données de Busemann *et al.* (2006) qui a cartographié les anomalies en azote 15 dans la matrice d'une chondrite CR. Il faut envisager des « images Raman » UV sur ces chondrites. Il ne faut pas oublier l'énorme avantage que représente l'excellente résolution spatiale ($< 1 \mu m$) de la spectroscopie Raman.

La présentation de ces résultats n'est pas une synthèse exhaustive des travaux sur ces matériaux. Elle met surtout en valeur l'apport de la SRRUV dans leur étude. Les mesures Raman réalisées ont permis la caractérisation de ces composés ce qui était impossible auparavant. Elles confortent certaines hypothèses sur leur composition et bien sur il faudra encore discuter sur la représentativité des *tholins* comme matériaux de référence ou sur l'histoire des chondrites carbonées dans le système solaire, mais des résultats non négligeables auront été ajoutés à nos connaissances.

Les informations uniques qui peuvent s'obtenir dans ce domaine en Raman laissent

à penser que la SRRUV va continuer à se développer dans le futur. C'est en particulier dans l'étude *in situ* des matériaux qu'il faut essayer de transposer tous les avantages de la SRRUV. Pression et température sont des paramètres qui ont un impact sur les kérogènes extraterrestres et plus généralement sur les matériaux carbonés amorphes ou les molécules organiques aromatiques. Nous sommes donc allé plus loin dans l'utilisation de la SRRUV et nous proposons des dispositifs expérimentaux adaptés à l'étude Raman des propriétés électroniques du graphite à très haute température et des propriétés structurales de cristaux organiques carbonés sous pression dans les chapitres suivants.

Chapitre 3

Raman UV à très haute température

Sommaire

3.1	Rappels sur l'analyse Raman à haute température	27
3.2	Méthodologie	29
3.2.1	La cellule haute température	29
3.2.2	La mesure de la température	30
3.2.3	Le spectromètre Raman UV	31
3.3	Application au graphite et à HOPG	35
3.3.1	Introduction	35
3.3.2	Effet de la température sur le spectre Raman : notion d'anharmonicité	39
3.3.3	Article : « Anharmonicity of graphite from UV Raman spectroscopy to 2700 K »	42
3.4	Conclusion	51

3.1 Rappels sur l'analyse Raman à haute température

Lorsque l'on applique de hautes températures sur un matériau, on recense traditionnellement les possibles effets suivants :

- des changements de phase en particulier la fusion ;
- des changements de dimension (expansion, contraction thermique) ;
- des changements élasto-plastiques dues au stress ;
- des transitions fragile/ductile ;
- des changements chimiques, composition, oxydation, ignition... ;
- d'autres changements physiques, déshydratation, dégazage, couleur, conductivité...

La température a donc une grande influence sur les propriétés physico-chimiques des matériaux et il semble naturel d'essayer de les caractériser *in situ*. C'est en particulier important dans le cas des matériaux réfractaires qui présentent un intérêt au delà de 1000 K. Leur

élaboration et les traitements thermiques se font dans un domaine de température supérieur à cette limite. Nombre de ces matériaux sont étudiés en ingénierie et aussi en sciences de la Terre. Les processus magmatiques sont essentiellement dépendants de phases fondues de silicates dont les viscosités sont $\approx 10^{-20}$ fois celles des phases solides correspondantes. Ces phases fondues ont donc joué un rôle central dans la formation de la Terre (Takahashi, 1990). A plus basse température et sous pression les processus métamorphiques sont eux aussi très importants. Les travaux de Beyssac *et al.* (2002) sur des métasédiments permettent de déterminer un thermomètre à partir des spectres Raman de la matière carbonée qu'ils contiennent. La reproduction en laboratoire de ces processus nécessite un changement d'échelle cinétique que les hautes températures peuvent permettre de réaliser.

Les premières analyses en spectroscopie Raman de silicates fondus *in situ* à haute température datent des années 1980 (McMillan, 1984). Elles cherchaient à valider les modèles qui extrapolent les propriétés vibrationnelles des verres aux liquides correspondants. Dans la décennie suivante, le pilotage informatique des spectromètres couplés à des détecteurs multi-canaux (charge coupled device CCD) et des microscopes confocaux ont donné des résultats spectaculaires en permettant l'acquisition et le traitement rapide des données d'expériences Raman *in situ* à très haute température (≈ 2000 K) sur des silicates fondus (Daniel *et al.*, 1995). Notons aussi les progrès fait dans le domaine du traitement des spectres qui sont largement modifiés par la dépendance intrinsèque en température et l'anharmonicité des échantillons à plus de 1000 K (McMillan *et al.*, 1994).

La spectroscopie Raman nécessite une détection extrêmement sensible à cause du très faible signal diffusé par l'échantillon. En plus il faut en général pouvoir discriminer le signal Raman du bruit de fond (voir la section 2.1.2 page 10). Pour ces raisons, les études géologiques en spectroscopie Raman ont toujours été difficiles même à température ambiante. A haute température, vient se greffer un autre facteur limitant : celui de l'émission de corps noir du four et de l'échantillon lui même. La luminance du corps noir suit la loi de Planck :

$$L_0(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} \quad (3.1)$$

L_0 varie donc avec la longueur d'onde et la température. Mais aucun matériau ne se comportant comme un corps noir parfait, alors on introduit l'émissivité spectrale $\epsilon(\lambda, T)$ comprise entre 0 et 1. La luminance du matériau est donc :

$$L(\lambda, T) = \epsilon \cdot L_0 \quad (3.2)$$

A partir de 1000 K l'émission thermique apparaît sur le spectre Raman collecté *in situ*. En pratique, au delà de 2000 K le spectre Raman n'est plus visible car complètement masqué. Plusieurs études ont vu le jour pour essayer de contourner ce problème. Citons celle de Exarhos et Schaaf (1991), qui a utilisé un laser à 532 nm pulsé à 10 ns et synchronisé avec un détecteur à ouverture rapide pour mesurer le mode E_{2g} du nitrure de bore jusqu'à 2300 K ! D'autres expériences marquantes sont répertoriées sur la figure 1 de l'article de la section 3.3.3 page 42 (article accepté le 04/11/2012 dans la revue *Carbon*). Ces expériences sont pointées dans la figure en fonction de la longueur d'onde utilisée et de la température atteinte et l'on voit l'ordre de grandeur colossale de l'émission thermique pour ces valeurs.

Une alternative au Raman résolu dans le temps est d'utiliser une excitation dans l'UV. En effet à 244 nm, l'émissivité à 2600 K est équivalente à celle à 1500 K pour 514 nm d'excitation. Jusqu'à présent une seule tentative utilisant une excitation dans l'UV profond (266 nm) a été publiée pour mesurer le spectre du saphir jusqu'à 1700 K (Zouboulis *et al.*, 1998). C'est donc dans le domaine des températures supérieures à 2000 K que la spectroscopie Raman UV peut être une avancée par rapport aux autres techniques Raman.

Dans la suite du document, je présente la méthode mise en œuvre pour confiner l'échantillon à haute température et mesurer cette dernière. Viennent ensuite les aménagements apportés au spectromètre pour réaliser les mesures. Les premières l'ont été sur le graphite jusqu'à 2700 K! Enfin la conclusion de ce chapitre synthétise les résultats obtenus sur le graphite et nous discutons les avantages et inconvénients de la SRRUV pour l'étude des matériaux à très haute température.

3.2 Méthodologie

Des équipements commerciaux existent à l'heure actuelle pour l'analyse *in situ* à haute température d'échantillons en spectroscopie Raman. Citons les platines de la société LinkamTM que nous utilisons classiquement au laboratoire : THMSG600 et TS1500 qui couvrent respectivement $-190\text{ °C} \rightarrow 600\text{ °C}$ et $T_{\text{ambiante}} \rightarrow 1500\text{ °C}$. Pourtant aucune n'est adaptée à l'étude en SRRUV. C'est en premier lieu parce qu'il n'y a peu de demande dans le domaine. Nous avons pu facilement utiliser la THMSG600 en adaptant une fenêtre en saphir de qualité UV pour focaliser le laser et collecter les photons Raman UV. L'adaptation de la TS1500 impose de trouver une fenêtre en saphir ayant des dimensions peu communes (5,5 cm de diamètre pour une épaisseur de 1,2 mm) donc onéreuse.

De toutes manières ce sont des températures bien plus élevées que nous visons grâce à cette technique analytique. Nous avons donc conçu un prototype de cellule pour les mesures Raman UV à très haute température basé sur le principe du *fil chauffant*. Lorsque l'on souhaite atteindre des températures comprises entre 2000 et 3000 K, les fours en céramiques et les systèmes de mesure de la température par thermocouples ne sont plus adaptés. On a alors recours à un montage utilisant la méthode du fil chauffant ou en anglais « wire-loop heating method » (Mysen et Frantz, 1992; Richet *et al.*, 1993).

3.2.1 La cellule haute température

C'est un prototype dans sa version 2 que nous avons utilisé pour nos expériences. Sa conception a été réalisée par le laboratoire de géologie de Lyon et l'atelier de mécanique du laboratoire de physique de l'ENS de Lyon. Deux planches des dessins du prototype sont présentées en annexe D page 113. Elle est constituée du montage/assemblage de plus de 30 pièces mécaniques différentes. Le corps, le capot et les connecteurs électriques sont en laiton. Ils sont refroidis par une circulation d'eau qui les traverse. Nous ne pouvions pas réaliser une cellule à partir de pièces moulées, l'atelier n'étant pas équipé pour cela. La cellule est donc un assemblage de pièces collées ou ajustées.

Les connections électriques isolées sont dimensionnées pour recevoir un courant électrique de 30 A via les câbles électriques de section 6 mm. Elles sont amovibles et supportent le fil/four en graphite ou en rhénium. Ce dernier n'est pas fixé d'un côté à l'un des connecteur. Il coulisse dans un tube (au diamètre du fil) en conservant le contact électrique lors de la dilatation thermique.

La cellule est fermée hermétiquement par un capot et des fenêtres qui reposent sur des joints toriques. Il y a deux fenêtres sur la cellule. L'une est disposé au fond. Elle est en verre de silice et permet de collecter l'émission de corps noir de l'échantillon. L'autre est sur le capot. Elle est en saphir de qualité UV et permet de collecter les spectres Raman et de faire une mesure pyrométrique de température. Un flux de gaz réducteur garde le four et l'échantillon à l'abri de l'oxydation. C'est un mélange d'argon et de 2,4% d'hydrogène (mélange Arcal 10 d'Air Liquide™). Le gaz pénètre dans la cellule par un connecteur dans la paroi et par un tube sur le capot. Le gaz rentrant par le capot est soufflé sur la fenêtre et évite tout dépôt de matériel sublimé lors de l'expérience. La cellule est équipée d'une purge pour évacuer l'air avant les mesures à haute température.

Le four est un fil de diamètre 0,5 ou 1 mm respectivement en rhénium (Fiquet *et al.*, 1999) ou en graphite pyrolytique. Il mesure 50 mm de long. Ces dimensions nous permettent de chauffer un échantillon jusqu'à 3200 K avec un fil de rhénium et 2200 K avec un fil de graphite en utilisant une alimentation continue de 10 V, 75 A (Nemic Lambda™). On pratique un méplat au centre du fil soit en l'écrasant (fil de rhénium recuit!) soit en le limant (graphite pyrolytique). L'échantillon est confiné dans un trou de 400 μm de diamètre traversant le méplat (voir figure 2 dans l'article de la section 3.3.3 page 42).

L'utilisation d'un barreau de graphite pyrolytique présente un double intérêt; celui-ci sert à la fois de four et de calibrant de la température. Nous avons pour cela étalonné le décalage de la fréquence Raman d'une bande du graphite en fonction de la température (voir l'article dans la section 3.3.3 page 42). Cet étalonnage repose sur le croisement de plusieurs méthodes de détermination de la température que nous allons voir dans la partie suivante du manuscrit.

3.2.2 La mesure de la température

Jusqu'à 870 K les mesures de SRRUV peuvent être réalisées avec la cellule commerciale THMSG600 Linkam™. La température est alors déterminée par un thermocouple type K (Pt100 1/10 DIN avec une précision de $\pm 0,1$ °C).

Dans la cellule chauffante à fil, nous souhaitons avoir une mesure de température indépendante du vieillissement du four. Donc pas déterminée par un étalonnage du courant qui parcourt le fil. Les variations d'émissivité de l'échantillon et les forts gradients de température entre le four et l'échantillon, nous ont conduit à utiliser des méthodes spectroscopiques pour connaître la température. Nous avons croisé les mesures (1) d'un pyromètre à deux couleurs dans la gamme de température 1123 K - 3273 K et (2) du spectre d'émission de l'échantillon entre 400 et 1200 nm, avec les températures aux points de fusion de l'argent (1235 K) et de la forstérite Mg_2SiO_4 (2163 K).

Le pyromètre utilisé est de la marque Keller MSR™ (modèle CellaTemp PA 40 AF

9/C). Équipé d'une caméra couleur et d'un téléobjectif, il permet de viser à 100 mm de distance et à travers la fenêtre saphir, un échantillon d'environ 300 à 400 μm de diamètre. Sa précision est de 1% et sa reproductibilité de 1 K. Monté avec un angle de visé de $\approx 30^\circ$ avec l'axe optique de l'objectif du spectromètre, nous avons alterné mesures Raman et mesures pyrométriques (voir le montage sur la figure 3.1).

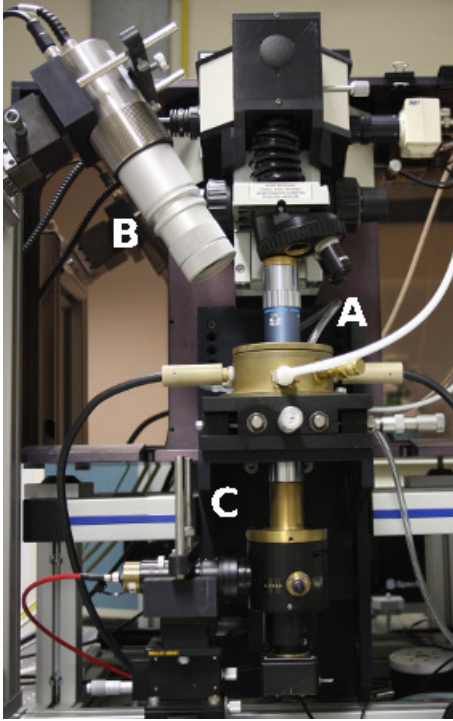


FIGURE 3.1 – Montage de la cellule haute température sous le microscope Raman UV. (A) objectif pour la mesure Raman UV, (B) pyromètre bichromatique, (C) objectif pour collecter l'émission de corps noir.

à 3 distributions : de Planck, de l'approximation de Wien et d'une pyrométrie à deux couleurs, pour connaître la température. $I_{RSthéorique}$ étant l'émission théorique à la même température que I_{RS} pour la distribution considérée. La déviation moyenne de ces calculs à la mesure pyrométrique est inférieure à 3% (voir figure 3 dans l'article de la section 3.3.3 page 42).

Des mesures Raman à basse température (< 1000 K) effectuées à 514 et 244 nm ont été comparées. Elles ne montraient pas d'effet de chauffage significatif due au laser.

3.2.3 Le spectromètre Raman UV

Nous avons au laboratoire un spectromètre Raman dédié aux mesures dans l'UV. C'est un appareil de la gamme HR 800 (pour haute résolution, 800 mm de distance focale) installé en 2003 par Horiba Jobin-YvonTM. Il est couplé à un laser continu à ion (CW, Ar^+) doublé en fréquence par un cristal de BBO (borate de baryum BaB_2O_4 aux propriétés optiques

Les spectres d'émission de corps noir ont été collectés pendant l'acquisition des spectres Raman par un autre spectromètre dans le visible et le proche IR. La lumière collectée en dessous de la cellule par un objectif de grande distance de travail, est acheminée par fibre optique vers le spectromètre. Ces données spectrales ont été traitées en adaptant les codes du programme « Shades of gray » (Benedetti et Loubeyre, 2004). Celui-ci est utilisé à l'ESRF (European synchrotron for radiation facility) pour déterminer la température d'un échantillon chauffé *in situ* par des laser YAG. On traite avec ce logiciel des parties du spectre d'émission I_{obs} . La fonction de transfert (ou intensité de la réponse du système de mesure I_{RS}) est dépendante du spectromètre, des filtres, de la fibre ... Elle est prise en compte dans ces calculs, en utilisant le spectre d'émission de l'échantillon pour une température connue. Ici, ce fut le spectre du graphite à la température de fusion de l'argent. On compare alors le résultat de :

$$\frac{I_{obs.}}{I_{RS}/I_{RSthéorique}} \quad (3.3)$$

non linéaires) dans une cavité externe Wavetrain® de la société Spectra Physics™. La longueur d'onde 488 nm du laser Ar⁺ fournit donc une excitatrice pour l'effet Raman à 244 nm. Il est aussi possible de travailler à 257,2 nm avec la raie à 514,5 nm.

Nous avons jusqu'à présent travaillé sur des matériaux très absorbants (matière organique, kérogènes, nitrures de carbone hydrogéné, hydrocarbures aromatiques polycycliques, graphite...) donc très fragiles sous le faisceau laser. En général, nous n'avons pas besoin de plus de 1 mW de puissance continue sur l'échantillon. Donc les 500 mW de puissance dans le visible du laser Ar⁺ sont suffisantes pour disposer de 20 à 50 mW de puissance dans l'UV. Il faut signaler que seulement 1% de cette puissance est focalisée sur l'échantillon à cause des pertes optiques (qualité de la forme du faisceau, miroirs, filtre, objectif ...).

À 244 nm et avec un réseau de 3600 tr/mm, la résolution spectrale est $\approx 4 \text{ cm}^{-1}$. L'appareil étant un simple monochromateur, il faut monter un filtre passe haut pour injecter le laser dans le microscope et filtrer la diffusion élastique. Le filtre que nous utilisons coupe les fréquences Raman en dessous de 300 cm^{-1} nous empêchant de mesurer les modes à basse fréquence.

Le spectromètre n'est pas pourvu de trou confocal. Une longueur d'onde UV est très rapidement absorbée par les échantillons et de fait une très bonne résolution axiale n'est pas recherchée. D'autre part pour éviter le maximum de pertes de puissance et de signal, il vaut mieux limiter le nombre d'optiques avant la fente d'entrée du spectromètre. L'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre permet tout de même de jouer sur la *résolution axiale* dans un matériau transparent à l'UV. Nous l'ouvrons en général à 200 μm . En deçà de cette valeur c'est sans influence sur la largeur des bandes Raman. Pour un matériau opaque il est intéressant d'ouvrir cette fente pour gagner en signal sans incidence sur la largeur de bande.

Un détecteur multicanal refroidi à l'azote liquide permet l'acquisition des spectres avec un minimum de bruit. L'efficacité quantique des détecteurs CCD dans l'UV est très faible il faut recourir à une surface fluorescente avant la surface de réplétion pour amplifier le signal en transformant les photons UV en photons visibles. Malgré cela, l'efficacité quantique reste $\approx 30\%$ celle d'un détecteur dans le visible.

Le microscope monté sur l'appareil est un BX30 Olympus™. C'est donc un microscope « ouvert » c'est à dire qu'il n'a pas de platine porte objet sous l'objectif. Nous avons conçu un support multimodal qui permet d'accueillir plusieurs montages volumineux pour le positionnement et le confinement d'échantillons.

Objectif UV longue distance de travail

Les mesures microscopiques *in situ* exigent le plus souvent que l'objectif soit à plusieurs millimètres de l'échantillon. Ce dernier étant confiné dans une cellule, une platine, un cryostat ou tout autre réacteur assez volumineux. Nous avons donc testé des objectifs réfléchissants type Cassegrain pour avoir de longues distances de travail (LWD pour « long working distance ») de l'ordre de 10 mm. Par expérience ce type d'objectif nécessite l'alignement du miroir central. Ce même miroir étant placé sur l'axe optique, il coupe une partie du faisceau laser. Les signaux Raman sont en général 50 à 60% moins bons que ceux collectés

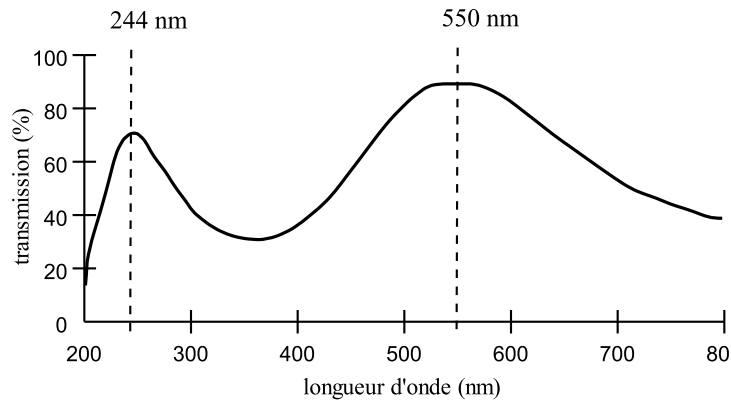


FIGURE 3.2 – Schéma du pourcentage de transmission de l’objectif à grande distance de travail M Plan UV $\times 50$ MitutoyoTM.

par un objectif à lentilles.

En SRN nous avons une longue expérience dans l’utilisation des objectifs MitutoyoTM. Dans les années 2000, la marque japonaise a élaboré une gamme de produits destinée à l’UV lointain. Leurs objectifs à longue distance de travail dans le domaine de l’UV ont été tout d’abord conçu pour les applications de découpe et de micro gravure de films minces par des lasers YAG. Le meilleur facteur de transmission était recherché pour ce type de produit dans la gamme de longueur d’onde de travail. Pour ce type d’applications, les utilisateurs souhaitaient à la fois faire la découpe (à 266 nm) mais aussi observer et inspecter les films dans le visible (longueur d’onde centrée sur 550 nm).

Pour les besoins de nos expériences, nous avons fait réaliser sur mesure un objectif présentant les qualités de transmission de la figure 3.2. La distance de travail est de 12,2 mm pour un grossissement optique de $\times 50$, une ouverture numérique 0,4 et un encombrement (longueur de l’objectif) ≈ 85 mm. Une correction parfocale entre les longueurs d’onde visibles et l’UV à 244 nm existe. C’est à dire qu’il faut défocaliser l’objectif de 50 μm (en l’éloignant de l’échantillon) entre l’observation et la mesure Raman UV¹.

Filtrage de la lumière directe

Lorsque l’on utilise un spectromètre avec un seul élément dispersif, la lumière directe peut ne pas être suffisamment atténuée par le filtre d’entrée (Notch, edge ou tout autre filtre passe haut). Cette lumière a pour origine la diffusion élastique, l’émission fluorescente ou de corps noir de l’échantillon. Dans notre cas le filtre passe haut que nous utilisons à

1. La société Mitutoyo France

ZI Paris Nord II, 123 rue de la belle étoile 95957 Roissy CDG cedex a été notre contact mais elle est spécialisée dans la métrologie et non la microscopie. La demande, l’engagement et la fabrication ont été fait au Japon. Les procédures d’exportation de ce pays à l’époque où nous avons commandé (2004) ont été bouleversée par la situation géopolitique de l’Iran. Le matériel dédié aux applications UV faisant partie de ces changements, nous avons été livrés en 2007 ! Notons tout de même l’engagement de la société pour la fabrication d’un seul objectif !

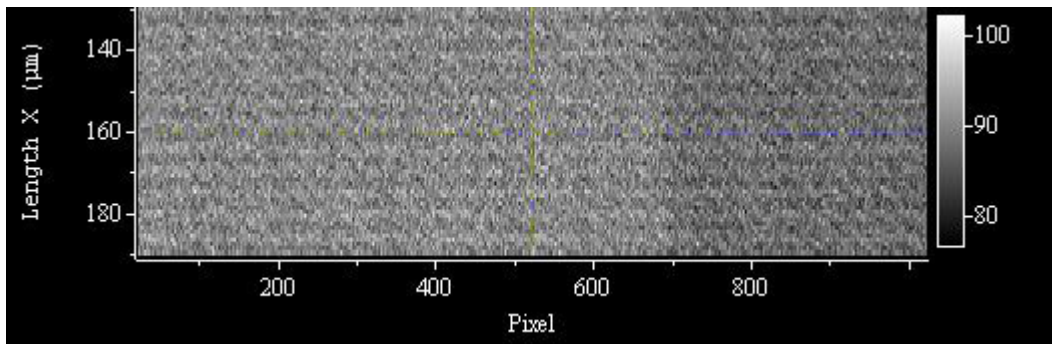


FIGURE 3.3 – Image CCD d'une lumière directe intense collectée par l'objectif. Les 2/3 gauche du détecteur sont surexposés. Cela se traduit par un fond en forme de marche sur les spectres Raman.

244 nm laisse passer la lumière visible provenant de l'échantillon à très haute température. Le réseau reçoit donc en plus des photons Raman diffusés dans l'UV, une forte quantité de lumière visible. A l'ordre 1, cette lumière est bien sûr dispersée et n'arrive pas directement sur le détecteur multicanal. Pourtant une partie de lumière diffuse ne pouvant être absorbée par les parois internes du spectromètre vient polluer le spectre Raman. La forme du fond est toujours la même et caractéristique de ce type de lumière diffuse masquée par des éléments du spectromètre. Une « marche » (voir l'image CCD 3.3) apparaît sur le fond des spectres Raman à partir de ≈ 1100 °C.

Le filtrage « spatial » de la lumière directe par un sténopé se révèle inefficace. En effet, cette lumière visible provient du point focal dont est issue le signal lui même. Elle est très difficile à quantifier car elle dépend fortement du matériau. Pourtant elle est plusieurs ordres de magnitude supérieure au signal à partir de 2000 K et cela par unité de surface. Il faut donc privilégier un filtrage « spectral ». Le plus efficace serait évidemment d'utiliser plusieurs étages de monochromateurs. Mais l'on sait que le rendement optique de ce type d'appareil est très inférieur à celui de notre spectromètre qui est un simple monochromateur.

La dernière solution possible fut de monter des filtres d'interférence passe bande dans l'UV et à forte densité optique dans le visible². Les courbes des pourcentages de transmission des filtres que nous avons utilisé pour cette étude nous ont été fournis par le constructeur (figure 3.4). La densité optique³ est ≈ 4 en dehors de la bande passante. Au delà de 1100 K, nous avons eu recours à ces filtres pour l'étude du graphite. Celui centré à 253 nm est destiné aux bandes de premier ordre et celui à 265 nm à celles de deuxième ordre. Il faut remarquer la faible transmission (15 à 22 % seulement) de ces filtres ce qui nous a obligé à augmenter largement les temps d'acquisition des spectres. Notons aussi la

2. La société CVI Melles Griot (<https://www.cvimellesgriot.com>) possède dans son catalogue des filtres peu onéreux pour le filtrage dans l'UV. Ils peuvent être façonnés à la demande pour des longueurs d'onde spécifiques.

3. La densité optique est logarithmique : $OD = -\log(I/I_0)$ et l'intensité lumineuse I transmise par le filtre hors de la bande passante est celle incidente $I_0 \times 10^{-OD}$.

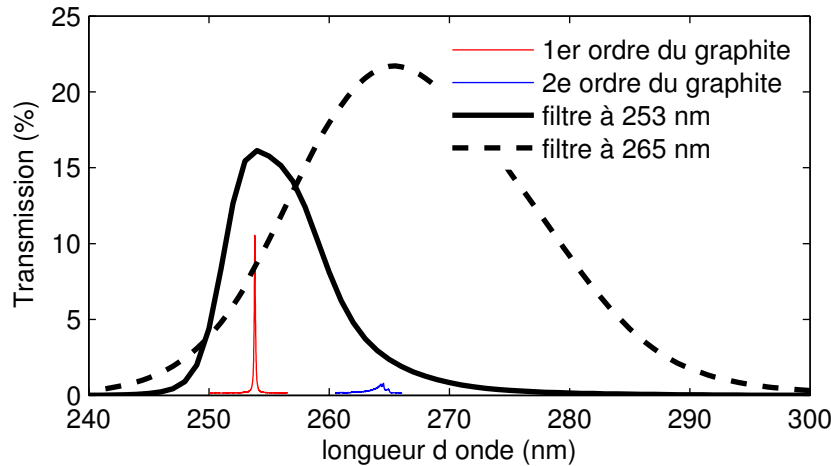


FIGURE 3.4 – Pourcentage de transmission des deux filtres utilisés pour couper une partie de la lumière directe entrant dans le spectromètre. Les bandes passantes sont suffisamment importantes pour ne pas déformer les spectres de premier et de second ordre du graphite.

largeur à mi-hauteur de la bande passante, elle est entre 12 et 30 nm. Nous considérons donc qu'il n'y a pas de convolution avec le signal de l'échantillon.

3.3 Application au graphite et à HOPG

C'est le dispositif expérimental décrit plus haut que nous avons mis en œuvre pour mesurer les spectres Raman *in situ* du graphite et de HOPG (« highly oriented pyrolytic graphite ») à haute température (≈ 2700 K). Étrangement, de telles données sur ce matériau n'ont jamais été publiées. Seules existent les mesures de Tan *et al.* (1998) à 647 K sur HOPG et celles de Kagi *et al.* (1994) sur le graphite à 890 K. Ce sont des mesures ponctuelles réalisées en utilisant le laser d'excitation pour chauffer l'échantillon.

3.3.1 Introduction

Les matériaux à base de carbone comme le graphite sont à l'heure actuelle parmi les plus utilisés dans les technologies modernes et parmi les plus étudiés en science des matériaux. L'intérêt pour le graphite a été récemment amplifié par l'étude expérimentale du graphène. Ce matériau est le dernier allotrope du carbone découvert (Novoselov *et al.*, 2004). C'est la structure plane (2D) de base des atomes de carbone qui peut s'empiler pour former le graphite en 3D ou bien s'enrouler en nanotubes formant une structure à une dimension ou bien encore se replier en fullerènes. Les propriétés de transport des électrons dans le graphène sont essentiellement gouvernées par des équations (relativistes) de Dirac (Novoselov *et al.*, 2005). Le transport des charges étant similaire à celui des fermions sans masse ayant une vitesse effective $c^* \approx 10^6$ m.s⁻¹.

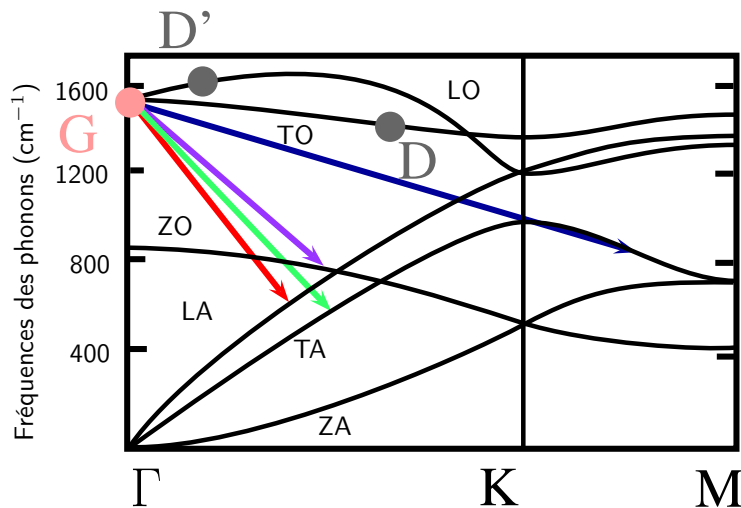


FIGURE 3.5 – Représentation schématique des différents chemins de décroissance phonon-phonon (flèches de couleur) du mode Raman du graphite autour de Γ (bande G à 1582 cm^{-1}) dans le diagramme de dispersion des phonons selon Bonini *et al.* (2007). Les bandes D et D' du spectre Raman du graphite sont « activées » par la présence de défauts dans la structure graphitique. Elles deviennent visibles en Raman par un processus de double résonance (Thomsen et Reich, 2000). L'intensité et la position en fréquence de ces bandes dépendent de la longueur d'onde utilisée pour exciter la diffusion Raman.

Dans les nanotubes de carbone ou dans le graphite, une décroissance dramatique de la conductance a été observée lorsque l'on applique une tension électrique (Yao *et al.*, 2000). Les caractéristiques de ces matériaux soumis à de forts courants ou des excitations optiques provoquent une distribution non thermique des phonons. Or la spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur les mécanismes de diffusion des phonons à haute température. Le phénomène thermique peut alors être décrit comme une surpopulation de « hot phonons » optiques et ceux ci ont tendance à diminuer l'effet de décroissance anharmonique de la fréquence Raman qui est lié à l'augmentation de température (voir 3.3.2 page 41 et Lazzeri *et al.* (2006)).

Pour interpréter les spectres Raman, la compréhension des courbes de dispersion des phonons du graphite est essentielle. Les relations de dispersion des fréquences des phonons du graphite ont été récemment mesurées par diffusion inélastique de rayons X (Maultzsch *et al.*, 2004). Bonini *et al.* (2007) décrivent la dispersion des branches des phonons optiques LO et TO autour de Γ et K (figure 3.5) en considérant un couplage électrons-phonons et phonons-phonons. Ce phénomène est au cœur de la problématique de la conductance balistique dans les nanotubes de carbone, les feuillets de graphène et plus généralement dans les matériaux à base de graphite. La caractérisation microscopique des propriétés des phonons est fondamentale pour maîtriser les propriétés de transport de ces matériaux.

Le graphite pyrolytique et HOPG ont été des matériaux test de luxe pour montrer les possibilités de la SRRUV à très haute température. Puisque les liaisons sp^2 covalentes sont

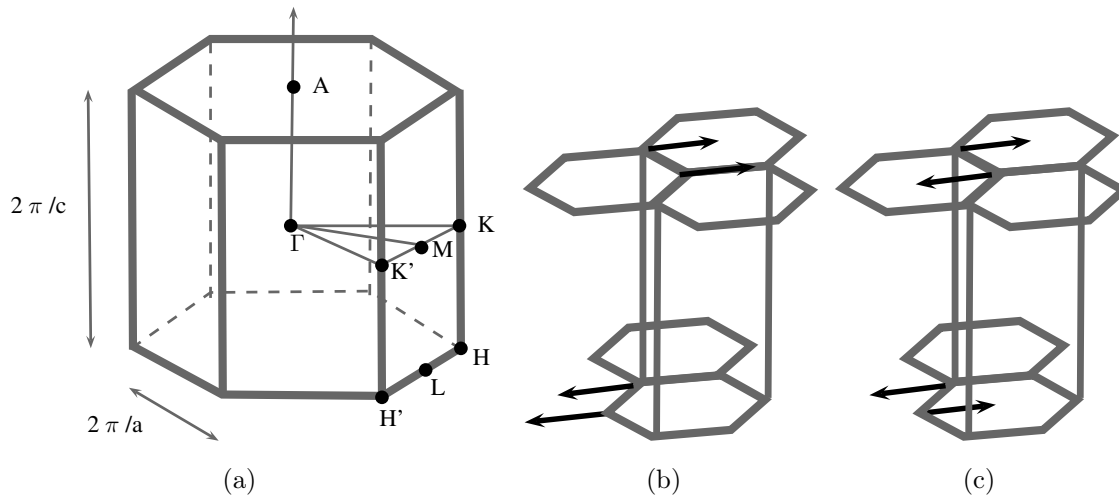


FIGURE 3.6 – (a) Zone de Brillouin et modes de vibration actifs en Raman à $q = 0$ du graphite. a est le paramètre de la maille primitive dans la couche plane d’atomes de carbone et c est le paramètre de maille correspondant à la distance entre couches planes d’atomes. (b) mode E_{2g} à 42 cm^{-1} et (c) mode E_{2g} à 1582 cm^{-1} .

fortes, la température de fusion du graphite est la plus élevée parmi les matériaux ($> 4000\text{ K}$) et recuire le cristal nécessite de dépasser 2500 K pour établir des empilements AB avec le moins de défauts possibles. La description originale de la structure du graphite est due aux travaux en diffraction de rayons X de Bernal en 1924. Elle peut être représentée comme un réseau hexagonal d’atomes de carbones empilés en couches ou la moitié de ceux ci sont en face des atomes de la couche inférieure et l’autre moitié en face des trous.

Spectroscopie Raman du graphite

Tous les matériaux graphitiques sont semblables d’aspect de par leur couleur noire ou leur densité. La possibilité de les identifier sans les détruire est donc cruciale. La spectroscopie Raman est l’outil de mesure indispensable de ces matériaux de ces dernières années. Elle donne un maximum de détails sur la structure ainsi que des informations électroniques à l’échelle du micromètre. Les spectres Raman de ces systèmes carbonés ont une forme caractéristique et en apparence très simple quelque soit la structure finale du matériau, polymère, graphite désordonné ou fullerène.

Selon la théorie des groupes pour le graphite, nous comptons 12 modes de phonons au centre de la zone de Brillouin qui se décomposent suivant : $2A_{2u} \oplus 2B_{2g} \oplus 2E_{1u} \oplus 2E_{2g}$. Les modes acoustiques sont A_{2u} et E_{1u} . Seuls les modes E_{2g} sont actifs en Raman (figure 3.6). Le mode E_{2g} attendu à 42 cm^{-1} ne peut pas être enregistré par notre appareil (voir 3.2.3). Très récemment, Tan *et al.* (2012) ont mesuré ce mode dit de « cisaillement » puisqu’ils montrent que sa fréquence Raman varie en fonction du nombre de couches de graphène.

Les spectres RRUV à 244 nm du graphite et de HOPG présentent un premier ordre avec une seule bande (G) et un deuxième ordre encore très mal documenté (voir figure 3.7).

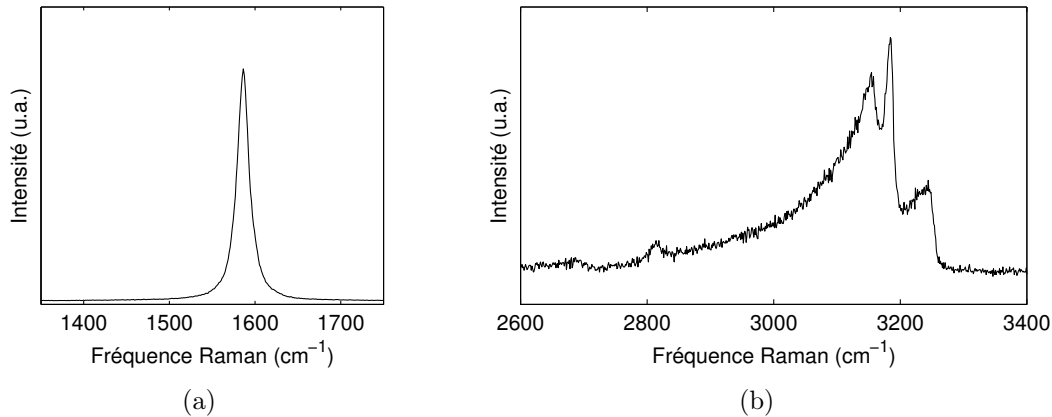


FIGURE 3.7 – Spectre RRUV à 244 nm (a) du premier ordre et (b) du deuxième ordre de HOPG.

Les bandes du deuxième ordre se retrouvent dans les spectres de Tan *et al.* (2004) sur des cristaux polyédraux de graphite collectés à 514,5 nm. Leur observation est nouvelle et leur origine est encore mal connue.

Dans le spectre de premier ordre, la bande D est absente du fait de sa dispersion avec la longueur d'onde. La bande G correspond à la vibration d'un phonon optique doublement dégénéré, mode E_{2g} , actif en Raman à 1582 cm^{-1} .

La figure 3.8 présente les spectres Raman de HOPG réalisés *in situ* à haute température pour une longueur d'onde d'excitation visible (514,5 nm) et UV (244 nm). A 514,5 nm, si la polarisation du laser est parallèle aux bordures des feuillets de graphène, les bandes de défaut D_1 , D_2 ($\approx 1350\text{ cm}^{-1}$) et D' (1620 cm^{-1}) sont visibles. Ces bordures créent un désordre à l'origine des bandes D. Il est aussi visible dans les échantillons de graphite, au bord des agrégats de petites cristallites (Cançado *et al.*, 2004; Pimenta *et al.*, 2007). Nous avons extrait des mesures de la bande G pour le graphite et pour HOPG, la fréquence Raman et la FWHM en fonction de la température jusqu'à $\approx 2500\text{ K}$ et 2700 K . La méthode de traitement des données est relativement simple. La forme de la bande est bien représentée par une fonction lorentzienne et une correction linéaire est appliquée pour la ligne de base. Certains auteurs (Ferrari et Robertson, 2000) recommandent l'utilisation de fonctions de Breit-Wigner-Fano (BWF) pour représenter la bande G dans les matériaux graphitiques du graphite jusqu'au carbone amorphe tétrahédrique (ta-C). Ce choix permet de tenir compte des couplages de mode avec un continuum d'états électroniques lié aux défauts dans la structure du cristal. Pour HOPG l'utilisation d'une fonction lorentzienne est parfaite. Dans le cas du graphite pyrolytique, l'ajustement avec une lorentzienne n'est pas parfait à basse température mais il n'a pas d'effet sur la mesure de la position du pic et de la FWHM. L'absence de bruit de fond nous a permis de suivre facilement la bande G jusqu'à 2300 K . Au delà, pour les plus hautes températures, nous avons soustrait du signal le spectre d'émission thermique enregistré sur l'échantillon, sans laser d'excitation.

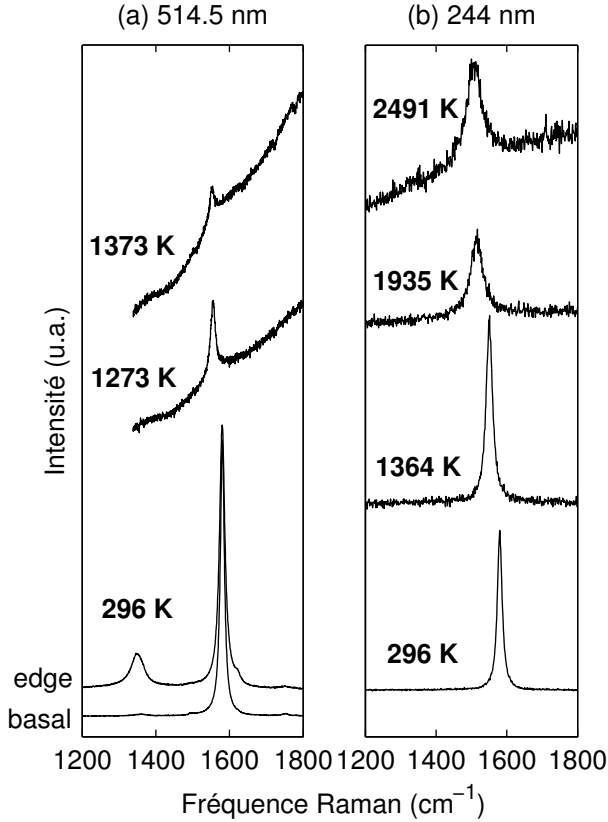


FIGURE 3.8 – Spectres Raman bruts de HOPG en fonction de la température et pour deux longueurs d’onde d’excitation différentes (a) 514,5 nm et (b) 244 nm. On remarque l’absence de fond dû à l’émission thermique de l’échantillon sur les spectres Raman à 244 nm jusqu’à 2000 K. A 514,5 nm, les spectres Raman réalisés avec les bords de plans graphitiques parallèles à la polarisation du laser montrent des bandes de défauts (D_1 , D_2 ($\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$) et D' (1620 cm^{-1})).

3.3.2 Effet de la température sur le spectre Raman : notion d’anharmonicité

Paramètre de Grüneisen

De la même manière que la fréquence de vibration d’un ressort change avec la tension, le changement de volume de la maille du cristal provoqué par l’augmentation de température fait varier les fréquences des modes de vibration Raman. En 1908, Grüneisen décrit cette relation pour une fréquence de vibration ν_i avec le paramètre :

$$\gamma_i = - \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial \ln V} \right)_T = - \frac{\Delta \nu_i}{\nu_i} \times \frac{V}{\Delta V} \quad (3.4)$$

Dans le modèle de Debye, γ_i est le même pour toutes les vibrations du cristal alors :

$$\gamma = \alpha K_T / C_V \quad (3.5)$$

où C_V est la capacité calorifique, α le coefficient de dilatation et K_T l’incompressibilité. On a fait l’hypothèse que le paramètre de Grüneisen microscopique γ_i ne variait pas avec la température. C’est le modèle *harmonique*. Il ne permet pas de décrire le comportement réel des modes de vibrations à haute température des matériaux. Notamment, la décroissance de la fréquence Raman avec la température est sous estimée.

La dépendance des vibrations des phonons avec le volume est la première manifestation de l'*anharmonicité*. On peut la définir soit à partir d'une force de rappel de la vibration :

$$F = ax + bx^2 + \dots \quad (3.6)$$

soit une énergie potentielle de la vibration avec des termes d'ordre supérieurs :

$$U = U_0 + Ax^2 + Bx^3 + Cx^4 + \dots \quad (3.7)$$

Hart *et al.* (1970) utilise cette relation pour définir une fonction potentielle de Morse jouant un rôle important dans la liaison interatomique covalente du silicium :

$$U = D (\exp(-a(r - r_0) - 1))^2 - 1 \quad (3.8)$$

Pour le silicium, le terme quadratique de l'équation 3.7 est positif et fait augmenter la fréquence avec la température mais ne représente que les 3/5 du terme cubique qui est négatif et produit donc une décroissance de la fréquence. La fréquence de vibration, la largeur de bande Raman mais aussi l'expansion thermique sont des propriétés reliées à l'anharmonicité.

Modèle quasi-harmonique

Je ne parle ici que de la température, mais la pression aussi induit des changements de volume et donc des modifications des fréquences et largeurs de bandes Raman. Pourtant, la variation de fréquence est elle la même lorsqu'elle est induite par la température et mesurée à pression constante, que lorsqu'elle est induite par la pression et mesurée à température constante ? Tout cela pour la même variation de volume.

On peut définir alors deux paramètres de Grüneisen microscopiques, l'un isotherme et l'autre isobare :

$$\gamma_{iT} = - \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln V} \right)_T = -K_T \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial P} \right)_T \quad (3.9)$$

et

$$\gamma_{iP} = - \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln V} \right)_P = -\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial T} \right)_P \quad (3.10)$$

Si l'on considère la fréquence comme étant une fonction continue soit de V, de T ou de P, on exprime la variation de ν_i en fonction de la température à pression constante en deux termes :

$$\left(\frac{\partial \nu_i}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial \ln V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P \quad (3.11)$$

le premier terme décrivant un pur effet de température et le second un pur effet de volume. Donc pour un volume donné :

$$\left(\frac{\partial \nu_i}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial \ln V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P \quad (3.12)$$

$$a_i = \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial T} \right)_P + \alpha \gamma_{iT} \quad (3.13)$$

On définit a_i comme le paramètre intrinsèque ou explicite d'anharmonicité (Gillet *et al.*, 1997). On peut le calculer comme nous l'avons fait pour le graphite dans l'article à suivre (voir 3.3.3 page suivante) à partir de l'écart entre les décalages Raman harmoniques théoriques et mesurés. Dans ce cas on considère qu'il reste quasiment constant sur toute la gamme de température explorée.

$$a_i = \left(\frac{\Delta \ln \nu_i}{\Delta T} \right)_V \quad (3.14)$$

Lorsque $\gamma_{iT} = \gamma_{iP}$ la vibration est dite *quasi-harmonique*. La contribution explicite à l'anharmonicité est nulle :

$$\left(\frac{\partial \ln \nu_i(P,T)}{\partial T} \right)_V = \alpha(\gamma_{iT} - \gamma_{iP}) = 0 \quad (3.15)$$

En fait, cela signifie que la population de phonons thermiques ne participe pas au décalage en fréquence du mode Raman.

Anharmonicité et couplage électrons-phonons

A cause de l'anharmonicité des vibrations du réseau, un mode optique peut échanger son énergie avec d'autres modes du réseau et ainsi conserver un équilibre thermique. Alors un mode optique peut se comporter comme un mode acoustique. Or la conductivité thermique est dépendante du temps de relaxation du mode acoustique. Donc, même si le mode optique ne contribue pas directement à la conductivité thermique, son temps de relaxation doit déterminer des propriétés comme la largeur de bande ou le décalage en fréquence des bandes en spectroscopie IR, Raman et diffusion inélastique de neutrons.

La principale interaction anharmonique est causée par les termes anharmoniques cubiques. Ceux ci provoquant la scission d'un mode optique en 2 modes acoustiques de moment opposé (processus à 3 phonons). L'élargissement de la raie Raman en fonction de la température est en première approximation basée sur ce modèle décrit par Klemens (1966) :

$$\Gamma^{\text{ph-ph}}(T) = \Gamma_0 + A \left(1 + 2f_1 \left(\frac{x}{2} \right) \right) \quad (3.16)$$

où $f_1(x) = 1/(\exp(x) - 1)$ avec $x = hc\nu_0/kT$ la population de phonons à l'équilibre thermique décrite par la distribution Bose-Einstein. Γ_0 est un paramètre ajustable qui est directement relié à la résolution du spectromètre. A et B sont des constantes.

Si l'on généralise à un processus à 4 phonons d'après Balkanski *et al.* (1983) dans le même esprit que Klemens (1966) :

$$\Gamma^{\text{ph-ph}}(T) = \Gamma_0 + A \left(1 + 2f_1 \left(\frac{x}{2} \right) \right) + B \left(1 + 3f_1 \left(\frac{x}{3} \right) + 3f_1^2 \left(\frac{x}{3} \right) \right) \quad (3.17)$$

De même pour le décalage de la fréquence de la bande Raman en fonction de la température :

$$\nu(T) = \nu_0 + C \left(1 + 2f_1 \left(\frac{x}{2} \right) \right) + D \left(1 + 3f_1 \left(\frac{x}{3} \right) + 3f_1^2 \left(\frac{x}{3} \right) \right) \quad (3.18)$$

avec ν_0 , C et D des constantes.

Pour un matériau pur, i.e. sans défaut, les phonons ont une durée de vie finie donc une largeur de bande en Raman. Un phonon acquière sa largeur de bande définitive en se scindant en deux autre phonons de plus basse énergie (processus à 3 ou 4 phonons) mais aussi en créant une paire électron-trou. Ce dernier processus est possible dans un matériau comme le graphite qui possède un « gap » électronique nul. Piskanec *et al.* (2004) puis Bonini *et al.* (2007) proposent à partir de calculs par DFT un modèle simplifié pour la dépendance en température de la composante de couplage électrons-phonons de la largeur du mode E_{2g} du graphite :

$$\Gamma^{\text{e-ph}}(T) = \Gamma^{\text{e-ph}}(0) \left(f_2 \left(-\frac{x}{2} \right) - f_2 \left(\frac{x}{2} \right) \right) \quad (3.19)$$

où $f_2(x) = 1/(\exp(x) + 1)$. La largeur de bande à 0 K, $\Gamma^{\text{e-ph}}(0)$, est de 9.8 cm^{-1} pour le couplage e-ph (Lazzeri *et al.*, 2006). Cette valeur correspondant à la largeur de la bande G (FWHM) que nous mesurons moins la résolution de l'appareil $\approx 4 \text{ cm}^{-1}$.

La largeur du mode E_{2g} du graphite que l'on mesure à partir de la FWHM de la bande G en Raman pourra être modélisée par l'équation suivante :

$$\Gamma(T) = \Gamma^{\text{ph-ph}}(T) + \Gamma^{\text{e-ph}}(T) \quad (3.20)$$

3.3.3 Article : « Anharmonicity of graphite from UV Raman spectroscopy to 2700 K »

Résumé

Nous avons mesuré les spectres Raman UV à 244 nm d'excitation, du premier ordre du graphite et de HOPG jusqu'à 2670 K et 2491 K respectivement. Ces mesures Raman UV ont été réalisées *in situ* dans une cellule à chauffage résistif de conception nouvelle. Jusqu'à 900 K, le décalage de la fréquence Raman du mode de vibration dans le plan E_{2g} (bande G) est très bien décrit par les calculs *ab initio* anharmoniques (Bonini *et al.*, 2007). La largeur à mi-hauteur de la bande G est fortement dominée par le terme quadratique du couplage phonon-phonon à très haute température. En dessous de 1000 K on observe une décroissance de la largeur à mi-hauteur due au couplage électrons-phonons d'ordre 3. La position de la bande G est déterminée avec une grande reproductibilité jusqu'à 2700 K et peut représenter un thermomètre pour les études *in situ*. La spectroscopie Raman dans l'UV profond permet d'étendre le domaine d'analyse des matériaux à haute température et en particulier des processus qui entrent en jeu pour les matériaux carbonés.

Anharmonicity of graphite from UV Raman spectroscopy to 2700 K

G. Montagnac^{a,*}, R. Caracas^a, E. Bobocioiu^a, F. Vittoz^b, B.Reynard^a

^aLaboratoire de géologie de Lyon, Ens de Lyon, CNRS UMR5276.

46 allée d'Italie - BP 7000 - 69342 Lyon Cedex 07

^bLaboratoire de physique, Ens de Lyon.

46 allée d'Italie - BP 7000 - 69342 Lyon Cedex 07

Abstract

First-order Raman spectra of pyrolytic graphite (PG) and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) were recorded *in situ* up to 2670 K and 2491 K, respectively, using a development of wire-loop heating cell technique attached to a UV-Raman spectrometer (244 nm). Raman shift of the E_{2g} in-plane stretching mode of graphite (G band) is used to discuss the anharmonicity by a comparison with calculations in the density-functional theory (DFT). High temperature Raman shifts are well described by anharmonic DFT calculations [1] up to 900 K. Anharmonicity is also determined from the temperature dependence of the Raman linewidth. The quartic term of phonon-phonon scattering process dominates at high temperature with respect to electron-phonon coupling that causes a slight decrease of linewidth with increasing temperature below 1000 K. The G band position is determined with a good reproducibility to 2700 K and can be used as a thermometer for *in situ* studies. Deep UV-Raman proves a viable solution for expanding significantly the temperature range for studying *in situ* vibrational properties of condensed matter, and particularly the monitoring of carbon-based material processing.

1. Introduction

Graphite is the stable allotrope of carbon formed by the stacking of covalent sp² layers (the so-called graphene monolayers). It has a vast number of technological applications and is a common mineral in rocks where its Raman spectroscopic features are used to retrieve its formation temperature [2]. In spite of the fundamental interest of this elemental compound, little data exist on the vibrational spectrum of graphite at high temperature [3, 4, 5]. Graphite has a high temperature melting point (> 4000 K [6]), and vaporizes quickly in the 2500-3000 K range at ambient pressure but its vibrational properties are unknown above 900 K. We studied graphite up to 2700 K using developments of a high-temperature cell and UV Raman spectrometry.

Graphite has a simple first-order Raman spectrum and provides a test material for performing *in situ* Raman spectroscopic studies at very high temperatures corresponding to the conditions of elaboration or thermal treatment of many refractory materials. The high temperature limit of Raman spectroscopy is fixed by thermal emission of sample and furnace [7, 8]. According to Planck's equation, the light emitted by a black-body above 1000 K produces an intense background on Raman spectra collected in the

visible range. In practice, the Raman signal of a sample heated to about 2000 K is completely hidden whatever its emissivity when excitation in the visible range is used [7, 8, 9]. In order to decrease the effect of thermal emission on Raman measurements, pulsed laser (532 nm) and an optical gating system was used [10, 11] that allowed recording Raman spectra up to 2300 K on hexagonal boron nitride. An alternative to decreasing the photoemission background at higher temperatures is to shift the Raman measurements in UV domain. At 244 nm (5.08 eV), the radiance of a black-body heated to 2600 K is similar to that at 1500 K at 514 nm (2.41 eV) as shown on figure 1. Thus UV Raman spectroscopy is expected to allow analyzing samples *in situ* under very high temperature. This basic idea [12] was tested using a UV argon-ion laser radiation (363.8 nm) on zirconia ceramics up to 1800 K and hafnia ceramics up to 2085 K [13, 14]. Zouboulis et al. [15] performed measurements at even lower wavelength with a quadrupled YAG:Nd³⁺ laser (266 nm) with sapphire as sample up to 1700 K. In these studies the thermal emission was rejected efficiently but the maximum temperature of Raman measurements was not significantly increased with respect to classical Raman spectroscopy using 488 nm visible wavelength on feldspars melts [8] up to 2000 K and on SiO₂ [7, 9] (Fig. 1).

In this work, we present Raman spectra of pyrolytic graphite (PG) and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) up to 2700 K using 244 nm excitation wavelength. Surprisingly, those allotropic forms of carbon have never been studied with Raman spectroscopy at very high temper-

*Corresponding author: Gilles Montagnac

Tel: +33 4 72 72 84 07

Fax: +33 4 72 72 86 77

Email address: gilles.montagnac@ens-lyon.fr (G. Montagnac)

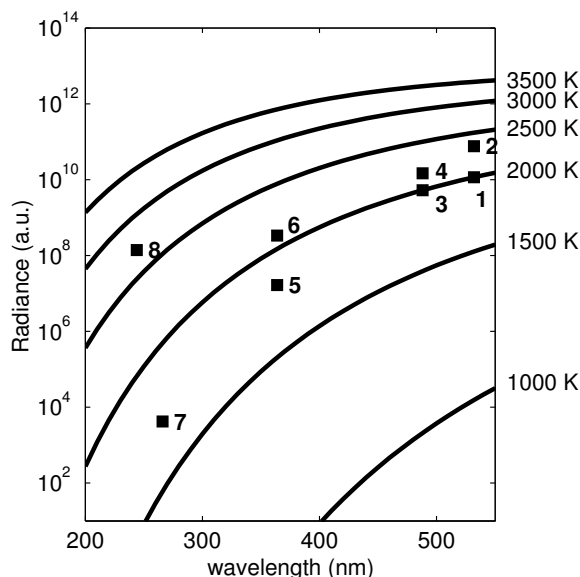


Figure 1: Spectral radiance of the black-body radiation emitted for several temperatures (from 1000 K to 3500 K) as a function of wavelength according to the Planck’s law. Filled squares indicate experimental conditions of *in situ* Raman spectroscopic studies at high temperature: **1** Simon et al. [11] **2** Exarhos and Schaaf [10] **3** McMillan et al. [7] and Daniel et al. [8] **4** Kalampounias et al. [9] **5** Yashima et al. [13] **6** Fujimori et al. [14] **7** Zouboulis et al. [15] **8** This work.

ature. Tan et al. [4] reported anomalous Raman phenomenon related to the wavelength excitation on HOPG and the temperature effect of the laser power on the spectra up to 647 K. Temperature evolution of infrared- and Raman-active phonons in graphite was measured in the range 293-523 K by Giura et al. [5]. Here, we have followed the 244 nm first-order Raman spectrum of PG and HOPG confined in a new wire-loop heating stage coupled to the Raman apparatus. Comparison of the predicted and measured shifts and linewidth is used to discuss anharmonicity of the G mode of graphite.

2. Methodology

2.1. The high temperature cell

A prototype was designed to heat samples up to 3200 K and perform UV Raman measurements. It was inspired from a wire-loop heating stage design [16], where the furnace is a filament heated by Joule effect. Alloy of $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ can be used as a wire up to 2000 K (near its melting point). Higher temperatures are achieved with Ir or Re wire [17]. Re has better mechanical properties and a higher melting point than Ir (3450 *vs* 2700 K respectively). A 50 mm length, 0.5 mm of diameter wire is pressed in its middle down to a 250 μm thickness over a length of 2 mm. The sample is as rectangular piece of 300 - 400 μm , packed in a hole of 400 μm drilled in the flat surface shaped in the middle of the rod. Excepted for Pt, PGE (platinum

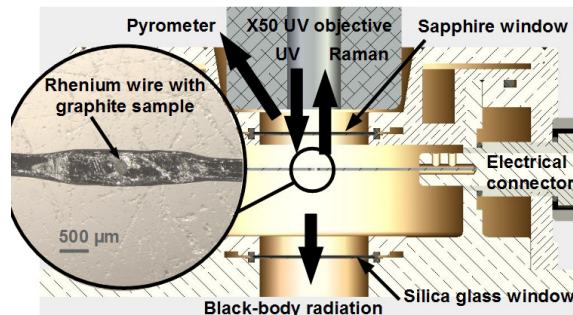


Figure 2: Sectional view of the wire-loop heating stage. The zoom is a picture of the heating rhenium wire with the sample confined in a 400 μm of diameter hole. Pyrometric and UV Raman measurements are performed alternatively through the sapphire window. Black-body radiation can be recorded simultaneously in the 400-1200 nm range through the silica glass window at the bottom of the cell.

group elements) rods are very hard and difficult to shape. Re wires are annealed at high temperature (≈ 2000 K) prior to flattening. Since electrical conductivity is affected by cycling at high temperature, the relationship between temperature and electrical power input to the wire must be regularly recalibrated [18]. As an alternative of this furnace, we also used a 50 mm length PG rod with a diameter of 1 mm. Electrical connectors at the extremities of the wire are plugged to a 10 V, 75 A power supply from Nemic LambdaTM. The wire is fixed to a connector and can slide in the other while keeping electric contact to allow for dilatation during heating. The heating stage can reach 2200 K with PG wire and 3200 K with Re wire. Different diameters from 0.5 to 2 mm of both material have been tested for a fixed wire length. The dimensions used are a compromise between fragility and electrical resistance supported by the supply to reach the maximum temperature. The cell walls are cooled by a water flow in order to maintain the isolated electric connectors crossing the walls at a reasonable temperature. A reducing mixture of argon and 2.4 % hydrogen (ArcalTM 10) is flown in the cell at the rate of 1 l/min to avoid oxidation and combustion of the heated elements. Spectroscopic and pyrometric measurements are performed through a UV quality sapphire cleaved perpendicular to the c axis. Dimensions of this window, 0.45 mm thick and 25 mm in diameter, allow alternating quickly from temperature measurement with a pyrometer (placed at an angle of 30°) to Raman measurement with a vertical microscope entrance to the spectrometer. Optical transmittance of the sapphire window is around 80 % at 244 nm wavelength. Finally, visible-range of the black-body radiation was collected through a thin silica glass window placed at the bottom of the cell (Fig. 2).

2.2. Temperature measurement

The use of thermocouples is impossible in the wire-loop setup, and external calibrations are of limited use because of oxidation or aging of the wire [18]. Thus non-contact methods of temperature measurements have to be used.

The intensity ratio of the Stokes and Anti-Stokes lines cannot be used because it is impossible to record the anti-Stokes region with the edge filter used in our UV Raman apparatus. Variation of the emissivity of the sample and the importance of temperature gradients between furnace and sample lead us to use spectrometric methods to determine the temperature. A Keller MSR™ two-colour pyrometer with a telephoto lens (100 mm working distance) was focused on the sample. Its field of view gives a target diameter of $\approx 400 \mu\text{m}$. It operates in the range 1123 K-3273 K. The measurements were verified for two melting points, Ag and Mg_2SiO_4 forsterite, at 1235 K and 2163 K respectively with an accuracy of ± 5 degrees. For each temperature measurement performed with the pyrometer, thermal emission was recorded with a visible-range spectrometer from 400 nm to 1200 nm through the silica window at the bottom of the cell. The system response was calibrated with the sample spectrum at 1235 K (the melting point of Ag). Spectra have been treated with the program "Shades of Gray" [19]. Parts of the emission spectra recorded from 400 to 1200 nm, are fitted with three methods, according to the Planck's distribution, the Wien's approximation and a sliding two colour pyrometry. We found a good agreement between pyrometric measurement and fits to emission spectra (Fig. 3) with an average deviation of less than 3% whatever the method used. From room temperature to 873 K, UV Raman measurements have also been performed in a Linkam™ heating cell where temperature is measured by a thermocouple. We substituted the window of this heating cell by a UV quality sapphire window. Raman measurement at 514 and 244 nm have been compared. Shifts of Raman peaks with temperature is independent on wavelength, demonstrating the absence of significant heating effects of the lasers.

2.3. UV and visible Raman apparatus

We used two Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800™ Raman micro-spectrometers. Below 1200 K, measurements have been performed with both 514.5 nm and 244 nm excitation wavelength. For higher temperatures, only the 244 nm wavelength was used. The edge filter used in the UV device cuts the signal below 300 cm^{-1} , precluding the study of the lowest frequency Raman mode of graphite. The UV light source is composed of an argon ion laser tuned blue (488 nm) and frequency doubled by a BBO crystal in an external cavity (Spectra Physics WaveTrain™).

With UV excitation, the damage of the sample can occur, especially when it contains organic molecules [20, 21]. The power of the laser beam was kept below $800 \mu\text{W}$ on PG or HOPG and exposure time below 240 seconds for longest acquisitions at high temperature. In these conditions, no transformation of the Raman spectra was noted during laser exposition of the sample. This is not the case for laser power above 1 mW and/or exposure time longer than 300 seconds. Damage was visible on the sample surface and the G band decreased in intensity, increased in

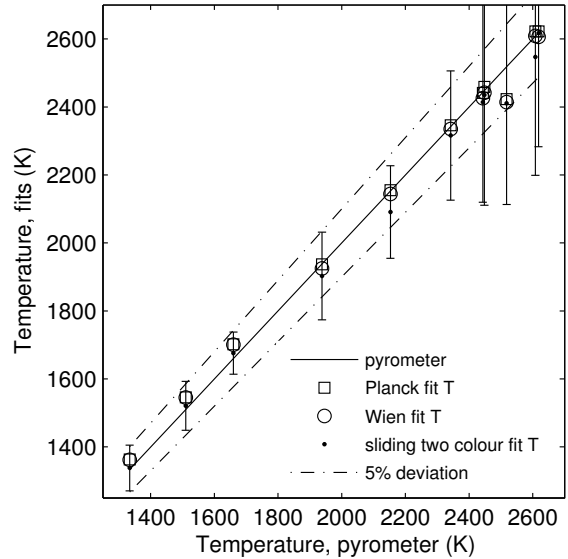


Figure 3: Comparison of temperature fits of thermal emission spectra with pyrometric measurements. The solid line is the 1:1 correlation. The errors for Planck and Wien fits are within the symbol size (\square and \circ). The dot dashed lines indicate $\pm 5\%$ deviation from pyrometry temperature.

width, and became asymmetric. This illustrates a threshold effect of the laser power and time exposure.

Given that 244 nm is not a usual wavelength in microscopy, we used a specially designed Mitutoyo™ objective with 11 mm long working distance and 80% transmission both at 244 nm and in the visible domain. The laser spot focused on the sample is about $3 \mu\text{m}$ in diameter. Thus the Raman signal is only collected from the sample without contribution from the furnace. Above 1200 K, the intense visible light emitted by the sample and the wire penetrates through the slit into the spectrometer. Even if this light is not diffracted by the grating and not focused, it generates background with a step shape on the spectrum. A UV bandpass interference filter centered on 253 nm was used to reject the visible radiation. With 10 nm of full width at half maximum (FWHM), the transmission of this filter can be considered as constant ($\approx 15\%$) all along the range of the first-order Raman band shift of graphite with temperature.

2.4. First-principles phonon calculations

We computed the position of the Raman and infrared peaks of graphite using first-principles calculations based on the density-functional (DFT) [22] and density-functional perturbation theories (DFPT) [23, 24, 25] in the ABINIT implementation [26, 27] with plane-waves and norm-conserving pseudo-potentials [28, 29]. We employed a kinetic-energy cut-off of 40 Ha (1 Ha = 27.2116 eV) and a $8 \times 8 \times 4$ grid of high-symmetry special k points [30].

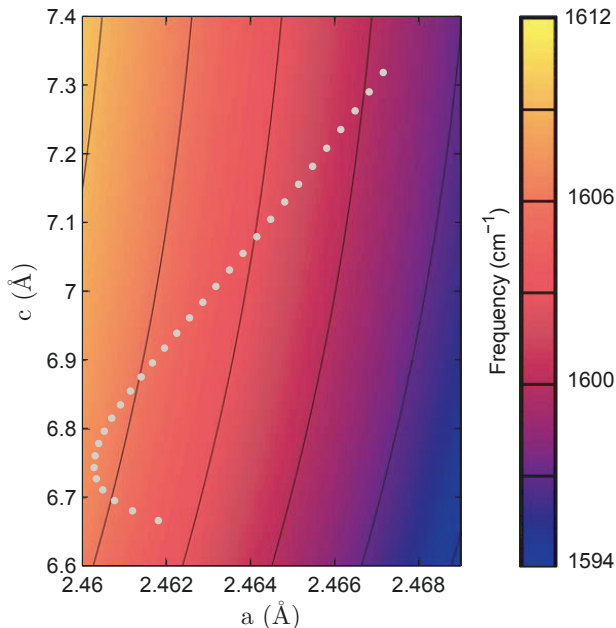


Figure 4: Contour plot of the frequency of the E_{2g} Raman active mode as a function of lattice parameters. All calculations are static; lattice parameters range cover experimental values up to 3000 K (grey dots).

While our grid of k points is rather smaller than others used in previous studies (e.g. in Mounet and Marzari [31], where the thermodynamic parameters are computed from the lattice dynamical calculations and the quasi-harmonic approximation), our phonon frequencies are in good agreement with experimental measurements. In order to compute the Raman tensors, a fixed electronic occupation of 2 electrons/band was used. The grid of k points was shifted so that the gap is always non-zero in the calculations.

We performed the calculations at several unit cell parameters a (in-plane) and c (out of plane) such as to cover all the possible values spanned by the increase in temperature (Fig. 4). All calculations are static, *i.e.* at absolute null temperature. The intensity of the first-order Raman peaks is obtained computing the Raman tensors in DFPT [32, 33]; the procedure is described in detail elsewhere [34].

3. Results and discussion

3.1. Raman spectra of PG and HOPG

According to group theory, the 12 phonon modes in the Brillouin zone center decompose as $2A_{2u} \oplus 2B_{2g} \oplus 2E_{1u} \oplus 2E_{2g}$. The acoustic modes are A_{2u} and E_{1u} . Only the E_{2g} modes are Raman active. The results of the phonon calculations performed at static conditions and experimental unit cell volume are summarized in Table 1. The first theoretical E_{2g} Raman active mode is at 42 cm^{-1} and out of the present experimental range, the second E_{2g} mode

Label	TO frequency (cm^{-1})	LO frequency (cm^{-1})	Raman intensity
E_{2g}	42	42	40%
B_{2g}	89	89	
B_{2g}	902	902	
A_{2u}	906	906	
E_{2g}	1603	1603	100%
E_{1u}	1616	1616	

Table 1: Computed phonon frequencies

is at 1603 cm^{-1} . The measured first order Raman spectrum of well ordered defect free samples shows a single line at 1582 cm^{-1} named G band and related to an in-plane phonon with symmetry E_{2g} [35]. The difference in peak position between experiment and theory is mainly due to the harmonic approximation that neglects high-order terms in the perturbation expansion of the lattice energy in DFPT [23, 24, 25].

The graphite furnace used in the heating cell is a pyrolytic graphite (PG) rod. It is the result of compacted isotropic ultra-fine grained pure PG. The 514.5 nm Raman spectra present defect bands D and D' respectively at 1355 cm^{-1} and 1620 cm^{-1} . The frequencies of these bands change with changing laser wavelength [36] and I(D)/I(G) intensity ratio is dispersive [37, 38]. D and D' bands are not observed in the 244 nm UV-Raman spectrum. In contrast the G band corresponding to sp^2 bond stretching is strong.

The highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) is grown with an almost perfect alignment perpendicular to the carbon plane. Along the in-plane directions, the crystallites are small and randomly oriented. D and D' bands are observed in the Raman spectrum of HOPG edge planes excited with 514.5 nm excitation [39], but not with 244 nm excitation.

Representative first-order Raman spectra are plotted on figure 5 for different temperatures with visible and UV excitation. This illustrates the advantage of UV Raman scattering with respect to the visible range excitation. The absence of background on spectra up to 2300 K allows easily following the G band. The peak position and shape was fitted with a Lorentzian shape. A linear background correction was applied up to 2300 K . Above this temperature, we subtracted to the signal the thermal emission spectrum collected on the sample without laser excitation [8].

3.2. Anharmonicity of the G band

The Raman shift of G band of PG and HOPG has been recorded as a function of temperature from 295 K to 2670 K and 2490 K , respectively (Fig. 6). Kagi et al. [3] have reported on PG a down-shift of 12 cm^{-1} when temperature increased from 400 K to 890 K , and Tan et al. [4] have reported a Raman shift of the G band of HOPG of 1578 cm^{-1} at 648 K , both consistent with our data. On HOPG, we observe a phonon frequency shift similar to

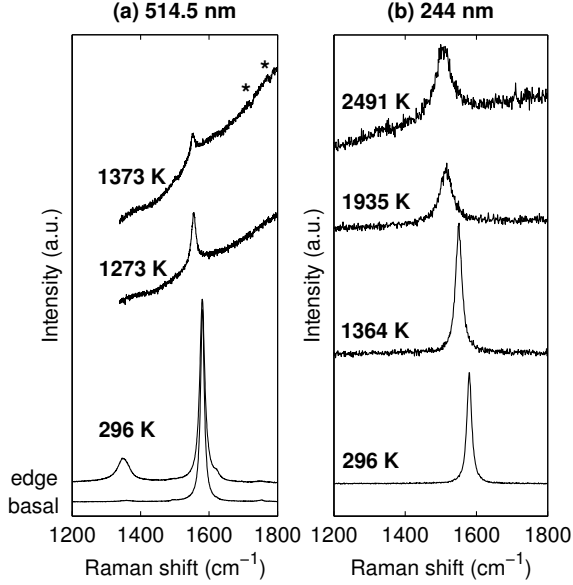


Figure 5: Representative first-order Raman spectra (uncorrected) of HOPG illustrating the advantage of the UV Raman scattering for extending the temperature range of measurements to 2500 K. Basal and edge orientations present different Raman spectra only with visible excitation. Defects on CCD detector are visible in spectra with strong background intensity (*).

PG up to 1250 K. Above this temperature, there is a slight down-shift of PG with respect to HOPG in the range 1500-2500 K. This may be attributed to shorter crystal planar domain size in PG than HOPG. Our estimation of the temperature dependence of the G band is $-0.02 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ for temperatures below 800 K, in the average of the values encountered for different carbonaceous materials [40].

The frequency change with temperature at constant pressure arises from contributions of a quasi-harmonic term (noted qh) associated with volume expansion with temperature, and from a volume independent or intrinsic anharmonic effect:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial T}\right)_P &= \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P \quad (1) \\ &= a - (\alpha \cdot \gamma)_{qh}. \quad (2) \end{aligned}$$

where $\gamma = -(\partial \ln \nu / \partial \ln V)_T$ is the Grüneisen parameter, $\alpha = (\partial \ln V / \partial T)_P$ the thermal expansion and $a = (\partial \ln \nu / \partial T)_V$ the intrinsic anharmonic parameter.

The quasi-harmonic shift of Raman mode E_{2g} assigned to G band was obtained from the present first-principles calculations. The E_{2g} mode is an in-plane stretching mode whose frequency depends both on absolute volume but also on variations of the c/a lattice parameter ratio. Frequencies calculated from a set of a and c values covering the whole range of measured values up to 3000 K by Morgan [41] were fitted with second-order polynomial expressions for interpolation (Fig. 4). Interpolated values were cal-

culated for the experimental volumes [41] to obtain the quasi-harmonic temperature variation (Fig. 6). The theoretical qh values are compared with extrapolation of the high pressure measurements of vibrational frequency and volume of graphite [42] to the high temperature cell parameters. Because of the large anisotropy of the graphite crystal [43], it is useful to define the Grüneisen parameter γ of the E_{2g} mode as a function of the lattice parameter a instead of volume:

$$\frac{\nu(P)}{\nu_0} = \left(\frac{a(P)}{a_0}\right)^{-3\gamma} \quad (3)$$

yielding a value of $\bar{\gamma} = 1.06$ [42]. Both the extrapolation of the high-pressure data and the theoretical qh values give slightly positive quasi-harmonic shifts up to 1000 K, that become negative at higher temperatures to reach about -10 cm^{-1} at 2700 K. This evolution matches the behavior of the a parameter that contracts to 1000 K before expanding at higher temperatures. The large difference between theoretical qh and measured values of Raman shift is due to intrinsic anharmonicity of this vibrational mode at high temperature. The difference is used to calculate the intrinsic anharmonic parameter assumed constant over the whole temperature range [44]:

$$a = \left(\frac{\Delta \ln \nu_{th}}{\Delta T}\right)_V \quad (4)$$

A value of $a = -1.84 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ is obtained.

Recent *ab initio* models of graphite and graphene by Bonini et al. [1] include a quasi-harmonic contribution induced by the change of the lattice thermal expansion and an anharmonic contribution due to phonon-phonon interaction at fixed lattice spacing that explains the strong decrease of the line-shift with increasing temperature. This model accurately predicted experimental Raman shifts measured up to 700 K [5].

In order to compare our measurements at higher temperatures with this anharmonic first principles calculations, we used analytic expression from Klemens [45] and Balkanski et al. [46] to fit the data:

$$\begin{aligned} \nu(T) &= \nu_0 + A \left(1 + 2f_1\left(\frac{x}{2}\right)\right) \\ &+ B \left(1 + 3f_1\left(\frac{x}{3}\right) + 3f_1^2\left(\frac{x}{3}\right)\right) \quad (5) \end{aligned}$$

It describes the effects of high-order phonon-phonon interactions on Raman line-shift. In this equation, $x = hc\nu_0/k_B T$ and $f_1(x) = 1/(\exp(x)-1)$ terms describe phonon population at thermal equilibrium in Bose-Einstein distribution. ν_0 , A and B are constants.

Theoretical data [1] are plotted in figure 6 and vertically shifted to be compared to experimental data at $T = 295 \text{ K}$. They are consistent with our measurements up to 900 K. Theoretical data have been extrapolated assuming $B = 0$ in equation (5). This implies that terms

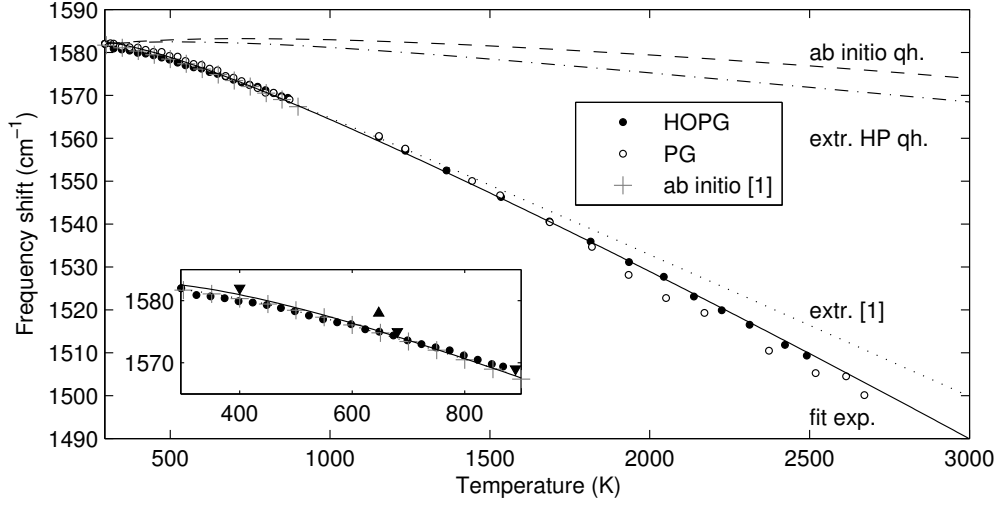


Figure 6: Frequency shift of the G band of PG (open circles) and HOPG (black filled circles) collected with 244 nm excitation wavelength. Data from Kagi et al. [3] (\blacktriangledown) and Tan et al. [4] (\blacktriangle) are shown. Dashed line: theoretical quasi-harmonic shift; dot-dashed line: extrapolation of high pressure data from Hanfland et al. [42]; dotted line: high-temperature extrapolation of theoretical data (+) from Bonini et al. [1] using equation (5). The black solid line is the fit of HOPG measurements using equation (5) (parameters of the fit are discussed in the text).

proportional to \hbar^2 in the anharmonic vibrational Hamiltonian [46] are ignored because they are assumed to be of a lower magnitude. This results in a linear behavior of the line-shift with temperature above 1000 K that slightly underestimates the temperature dependence of experimental Raman shifts at very high temperature. Constants determined from this fit are $\nu_0 = 1602 \text{ cm}^{-1}$ and $A = -19.37 \text{ cm}^{-1}$. In order to better describe the experimental data at high temperature, we added a quartic contribution by fitting B in equation (5) with ν_0 and A values determined above, yielding $B = -0.237 \text{ cm}^{-1}$. This contribution is about two orders of magnitude lower than other anharmonic contributions, but has a measurable influence on line-shift at very high temperature.

The evolution of the linewidth with temperature also reflects the anharmonic behavior of graphite layers (Fig. 7). For HOPG the linewidth increases with a strong curvature above 1000 K that is typical of phonon-phonon interactions involving decay processes with production of two and three phonons [45, 46]. In addition to the phonon-phonon contributions, phonon-electron coupling results in negative temperature dependence of linewidth to 900 K in graphite [1, 47, 48]. Assuming both coupling effects and decay to 2 and 3 phonons with energies of one half and one third of the energy of the initial mode, the linewidth is expressed as:

$$\begin{aligned} \Gamma(T) = & \Gamma_0 + C \left(1 + 2f_1 \left(\frac{x}{2} \right) \right) \\ & + D \left(1 + 3f_1 \left(\frac{x}{3} \right) + 3f_1^2 \left(\frac{x}{3} \right) \right) \\ & + \Gamma^{\text{e-ph}}(0) \left(f_2 \left(-\frac{x}{2} \right) - f_2 \left(\frac{x}{2} \right) \right) \end{aligned} \quad (6)$$

where $f_2(x) = 1/(\exp(x) + 1)$. Linewidth at 0 K, $\Gamma^{\text{e-ph}}(0)$, is 9.8 cm^{-1} for the electron-phonon coupling [47]. Γ_0 , C and D constants were fitted to the data, yielding, 3.84 cm^{-1} , 1.31 cm^{-1} and 0.89 cm^{-1} , respectively. The Γ_0 value includes a contribution from the bandpass of the Raman spectrometer. Two regions can be distinguished, one below 1000 K where the electron-phonon coupling compensates the phonon-phonon coupling, with a slightly negative temperature dependence [1], and one above 1000 K a large increase of linewidth with temperature due to a dominant quartic decay contribution.

For PG, the evolution of linewidth is very different from HOPG below 1000 K. A strong increase in linewidth is observed at moderate temperature. We attribute this effect to possible impurities in the industrial PG (99.95 % pure graphite). The convergence of linewidth of the two allotropes above 1000 K may indicate that these impurities are eliminated during high temperature treatment.

We have estimated intensities of the Raman G band from peak areas. They are little or not affected by temperature within uncertainties at high temperature.

3.3. Potential of UV Raman spectroscopy at high temperatures

The present study illustrates the potential of UV-Raman spectroscopy for expanding the temperature range of in situ investigations. Further improvements rely on modifications of the setup. UV Raman measurements are limited above 300 cm^{-1} because of the cutting of the Raman edge filter. The decrease in quantum efficiency of the multi-channel CCD detector in the UV domain of wavelength ($\approx 30\%$ of a visible signal) is counterbalanced by the gain of UV Raman scattering cross section. The Raman cross

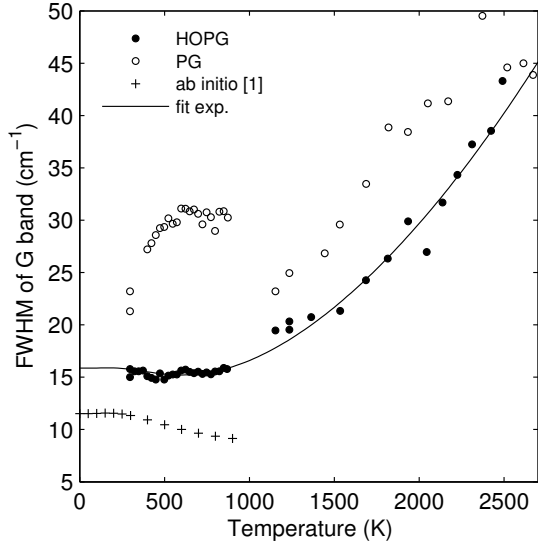


Figure 7: Linewidth (full width at half maximum FWHM) of Raman G band for HOPG (filled circles) and PG (open circles) as a function of temperature. The solid line is a fit to the data according to an anharmonic model (equation (6)). Theoretical data (+) from Bonini et al. [1] are shown.

section σ_{RS} is proportional to the square of the polarizability derivative from the m to n vibrational transition and the fourth power of the scattering frequency has been quantified [49].

UV Raman spectroscopy is effective in reducing the masking effect of thermal emission, even if a UV bandpass interference filter with a 15% transmission has to be added to further eliminate stray visible light. This allowed investigating *in situ* the ultra high temperature domain to at least 2700 K, instead of the 2150 K reached with visible excitation. The temperature limit of the present measurements is due to the rapid sublimation of graphite above 2500 K. We obtained a reproducible calibration of the G band position with temperature from 295 K up to 2700 K for both PG and HOPG. Graphite rods can be used both as an easy-to-shape furnace in the wire-loop design, and as an internal temperature sensor. Analyzed Raman spots on sample and on PG rod must be as close as possible, less than 50 μm , to avoid temperature gradient effects at this scale. An empirical formula is used to describe the temperature dependence of the Raman G mode:

$$\nu_G(T) = \nu_{296K} - \frac{A}{\exp(Bh\nu_{296K}/kT) - 1} \quad (7)$$

where $\nu_{296K} = 1582 \text{ cm}^{-1}$ is the Raman shift at 296 K. We have used Eq. (7) to fit our measurements on PG with parameters $A = 67.4 \text{ cm}^{-1}$ and $B = 0.702$ given a root mean square error of 0.84 cm^{-1} . On HOPG parameters $A = 57.85 \text{ cm}^{-1}$ and $B = 0.645$ given a root mean square error of 0.48 cm^{-1} . By inverting Eq (7), the temperature is obtained from the change of Raman shift $\Delta\nu = \nu_{296K} - \nu_G$

according to:

$$T = \frac{Bh\nu_{296K}}{k \ln(1 + A/\Delta\nu)} \quad (8)$$

with a precision of $\Delta T = \pm 6 \text{ K}$ in the 95% confidence limit for PG and $\Delta T = \pm 4 \text{ K}$ for HOPG. The accuracy is estimated to be 3% in the range 1500-2500 K from average deviation of the various temperature measurements.

The evolution of frequency and linewidth determined here for graphite provides a basis for monitoring *in situ* high-temperature transformations in the processing of carbonaceous material with Raman spectroscopy.

Acknowledgments

The Raman facility in Lyon is supported by the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU). J. P. Perrillat and M. Mezouar for access to "Shade of gray" algorithms developed at the ID27 beamline of ESRF. Calculations have been performed on the JADE machine of CINES under grant DARI stl2816 and on the local resources at PSMN of ENS Lyon. Insightful comments from two anonymous reviewers help to improve the manuscript. M. Lazzeri kindly provided the anharmonic DFT data and useful comments.

References

- [1] Bonini, N., Lazzeri, M., Marzari, N., Mauri, F.. Phonon anharmonicities in graphite and graphene. *Phys Rev Lett* 2007;99:176802.
- [2] Beyssac, O., Goff, B., Chopin, C., Rouzaud, J.N.. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology* 2002;20(9):859–871.
- [3] Kagi, H., Tsuchida, I., Wakatsuki, M., Takahashi, K., Kamimura, N., Iuchi, K., et al. Proper understanding of down-shifted raman spectra of natural graphite: Direct estimation of laser-induced rise in sample temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1994;58(16):3527 – 3530.
- [4] Tan, P.H., Deng, Y.M., Zhao, Q.. Temperature-dependent raman spectra and anomalous raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite. *Phys Rev B* 1998;58:5435–5439.
- [5] Giura, P., Bonini, N., Creff, G., Brubach, J.B., Roy, P., Lazzeri, M.. Temperature evolution of infrared- and raman-active phonons in graphite. *Phys Rev B* 2012;86:121404.
- [6] Savvatimskiy, A.. Measurements of the melting point of graphite and the properties of liquid carbon (a review for 1963-2003). *Carbon* 2005;43(6):1115 – 1142.
- [7] McMillan, P., Poe, B., Gillet, P., Reynard, B.. A study of SiO_2 glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature raman spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1994;58(17):3653 – 3664.
- [8] Daniel, I., Gillet, P., Poe, B.T., McMillan, P.F.. In-situ high-temperature raman spectroscopic studies of aluminosilicate liquids. *Physics and Chemistry of Minerals* 1995;22:74–86.
- [9] Kalampounias, A.G., Yannopoulos, S.N., Papatheodorou, G.N.. Temperature-induced structural changes in glassy, supercooled, and molten silica from 77 to 2150 K. *The Journal of Chemical Physics* 2006;124(1):014504.
- [10] Exarhos, G.J., Schaaf, J.W.. Raman scattering from boron nitride coatings at high temperatures. *Journal of Applied Physics* 1991;69(4):2543–2548.

- [11] Simon, P., Moulin, B., Buixaderas, E., Raimboux, N., Herault, E., Chazallon, B., et al. High temperatures and raman scattering through pulsed spectroscopy and ccd detection. *Journal of Raman Spectroscopy* 2003;34(7-8):497–504.
- [12] Farrow, R.L., Nagelberg, A.S.. Raman spectroscopy of surface oxides at elevated temperatures. *Applied Physics Letters* 1980;36(12):945–947.
- [13] Yashima, M., Kakihana, M., Shimidzu, R., Fujimori, H., Yoshimura, M.. Ultraviolet 363.8-nm raman spectroscopic system for in situ measurements at high temperatures. *Applied Spectroscopy* 1997;51(8):1224–1228.
- [14] Fujimori, H., Kakihana, M., Ioku, K., Goto, S., Yoshimura, M.. Advantage of anti-stokes raman scattering for high-temperature measurements. *Applied Physics Letters* 2001;79(7):937–939.
- [15] Zouboulis, E., Renusch, D., Grimsditch, M.. Advantages of ultraviolet raman scattering for high temperature investigations. *Journal of Applied Physics* 1998;72(1):1–3.
- [16] Mysen, B.O., Frantz, J.D.. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ binary compositions in the temperature range 25–1475 C. *Chemical Geology* 1992;96(34):321–332.
- [17] Fiquet, G., Richet, P., Montagnac, G.. High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel. *Physics and Chemistry of Minerals* 1999;27:103–111.
- [18] Richet, P., Gillet, P., Pierre, A., Bouhifd, M.A., Daniel, I., Fiquet, G.. Raman spectroscopy, x-ray diffraction, and phase relationship determinations with a versatile heating cell for measurements up to 3600 K (or 2700 K in air). *Journal of Applied Physics* 1993;74(9):5451–5456.
- [19] Benedetti, L.R., Loubeyre, P.. Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell. *High Pressure Research* 2004;24(4):423–445.
- [20] Quirico, E., Montagnac, G., Lees, V., McMillan, P.F., Szopa, C., Cernogora, G., et al. New experimental constraints on the composition and structure of tholins. *Icarus* 2008;198, Issue 1:218–231.
- [21] Quirico, E., Montagnac, G., Rouzaud, J.N., Bonal, L., Bourrot-Denise, M., Duber, S., et al. Precursor and metamorphic condition effects on raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth and Planetary Science Letters* 2009;287:185–193.
- [22] Kohn, W., Sham, L.J.. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev* 1965;140:A1133–A1138.
- [23] Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A., Giannozzi, P.. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev Mod Phys* 2001;73:515–562.
- [24] Gonze, X., Rignanese, G.M., Caracas, R.. First-principles studies of the lattice dynamics of crystals, and related properties. *Zeitschrift für Kristallographie* 2005;220:458–472.
- [25] Caracas, R., Gonze, X.. *Thermodynamic Properties of Solids: Experiment and Modeling*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim; 2010. Lattice dynamics and thermodynamical properties.
- [26] Gonze, X., Beuken, J.M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G.M., et al. First-principles computation of material properties: the abinit software project. *Computational Materials Science* 2002;25(3):478–492.
- [27] Gonze, X., Amadon, B., Anglade, P.M., Beuken, J.M., Bottin, F., Boulanger, P., et al. Abinit: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications* 2009;180(12):2582–2615.
- [28] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A., Joannopoulos, J.D.. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev Mod Phys* 1992;64:1045–1097.
- [29] Troullier, N., Martins, J.L.. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B* 1991;43:1993–2006.
- [30] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 1976;13:5188–5192.
- [31] Mounet, N., Marzari, N.. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. *Phys Rev B* 2005;71:205214.
- [32] Lazzeri, M., Mauri, F.. First-principles calculation of vibrational raman spectra in large systems: Signature of small rings in crystalline SiO_2 . *Phys Rev Lett* 2003;90:036401.
- [33] Veithen, M., Gonze, X., Ghosez, P.. Nonlinear optical susceptibilities, raman efficiencies, and electro-optic tensors from first-principles density functional perturbation theory. *Phys Rev B* 2005;71:125107.
- [34] Caracas, R., Bobocioiu, E.. The worm projecta freely available web-based repository of computed physical data for minerals. *American Mineralogist* 2011;96(2-3):437–443.
- [35] Tuinstra, F., Koenig, J.L.. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics* 1970;53(3):1126–1130.
- [36] Thomsen, C., Reich, S.. Double resonant raman scattering in graphite. *Phys Rev Lett* 2000;85:5214–5217.
- [37] Vidano, R., Fischbach, D., Willis, L., Loehr, T.. Observation of raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Communications* 1981;39(2):341–344.
- [38] Pócsik, I., Hundhausen, M., Koós, M., Ley, L.. Origin of the d peak in the raman spectrum of microcrystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1998;227230, Part 2(0):1083–1086.
- [39] Tan, P., Dimovski, S., Gogotsi, Y.. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A:Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 2004;362(1824):2289–2310.
- [40] Calizo, I., Balandin, A.A., Bao, W., Miao, F., Lau, C.N.. Temperature dependence of the raman spectra of graphene and graphene multilayers. *Nano Letters* 2007;7(9):2645–2649.
- [41] Morgan, W.. Thermal expansion coefficients of graphite crystals. *Carbon* 1972;10(1):73–79.
- [42] Hanfland, M., Beister, H., Syassen, K.. Graphite under pressure: Equation of state and first-order raman modes. *Phys Rev B* 1989;39:12598–12603.
- [43] Zallen, R.. Pressure-raman effects and vibrational scaling laws in molecular crystals: S_8 and As_2S_3 . *Phys Rev B* 1974;9:4485–4496.
- [44] Gillet, P., Daniel, I., Guyot, F.. Anharmonic properties of Mg_2SiO_4 -forsterite measured from the volume dependence of the raman spectrum. *European Journal of Mineralogy* 1997;9(2):255–262.
- [45] Klemens, P.G.. Anharmonic decay of optical phonons. *Phys Rev* 1966;148:845–848.
- [46] Balkanski, M., Wallis, R.F., Haro, E.. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Phys Rev B* 1983;28:1928–1934.
- [47] Lazzeri, M., Piscanec, S., Mauri, F., Ferrari, A.C., Robertson, J.. Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes. *Phys Rev B* 2006;73:155426.
- [48] Ferrari, A.C.. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* 2007;143(1-2):47–57. Exploring graphene - Recent research advances.
- [49] Foster, C.E., Barham, B.P., Reid, P.J.. Resonance raman intensity analysis of chlorine dioxide dissolved in chloroform: The role of nonpolar solvation. *The Journal of Chemical Physics* 2001;114(19):8492–8504.

3.4 Conclusion

Nous avons mesuré la dépendance en température de la bande Raman G du premier ordre du graphite. Nos données à haute température rendent compte du couplage électron-phonon décrit par le modèle de Bonini *et al.* (2007). En dessous de 1000 K on observe une décroissance de la largeur à mi-hauteur due à ce couplage. C'est un comportement différent de celui observé pour la plupart des matériaux où la FWHM augmente avec la température. Au delà, la composante anharmonique de couplage des phonons est prépondérante dans le comportement des bandes Raman.

Nous avons obtenu une calibration reproductible de la fréquence Raman de la bande G du graphite et de HOPG entre 295 K et 2700 K. Le barreau de graphite pyrolytique peut être utilisé à la fois comme four et comme *calibrant de température interne* dans la cellule chauffante. A partir de la courbe de décroissance de la fréquence Raman du mode G nous proposons une relation empirique simplifiée basée sur le modèle de l'équation 3.18. En l'inversant on détermine la température avec une précision de ± 6 K. La précision de nos mesures entre 1500 K et 2500 K est de l'ordre de 3 %. L'étude sur le graphite illustre le potentiel de la SRUV à repousser la limite de température accessible dans une expérience *in situ*.

Diverses améliorations du dispositif expérimental sont à l'étude. En premier lieu concernant le blocage de la lumière directe qui se retrouve réfléchi sur le détecteur. En effet ce problème très contraignant que nous avons mis du temps à atténuer par un filtrage spectral, doit être réglé si l'on veut pouvoir travailler sur des échantillons présentant des sections efficaces Raman plus faibles ou bien non résonants. Les pistes possibles d'améliorations vont (1) vers des détecteurs adaptés à plus fort rendement quantique dans l'UV au détriment du visible (2) vers des filtres interférentiels plus efficaces en transmission dans la bande passante et en réjection dans le visible, (3) vers des matériaux absorbants la lumière visible. La troisième solution peut être mise en œuvre relativement rapidement. La lumière directe va inévitablement se retrouver dispersée par le réseau. Alors il faut envisager de l'absorber sur les parois internes du spectromètre. Des matériaux absorbants la lumière existent, nous allons les tester.

La limite en température de ce système est surtout liée à la rapide *sublimation* des matériaux au dessus de 2500 K. Travailler dans le vide pourrait sembler résoudre le problème mais c'est sans compter les avantages du flux de gaz Arcal10 que nous faisons passer dans la cellule. Il est garant d'un milieu réducteur autour du fil chauffant et évite tout dépôt de matériel sur la fenêtre de mesure. Les développements de cellules à vide pour la fluo X de Petitgirard *et al.* (2009) en attestent, les dépôts de matériel sublimé dans le vide à 1273 K sont très importants.

De nouvelles mesures vont être réalisées sur les minéraux et pour commencer, la forstérite Mg_2SiO_4 dont la température de fusion est de 2163 K. Aucun spectre de la fusion n'existe à l'heure actuelle. En collaboration avec Raul Arenal (Laboratorio de microscopias avanzadas, Instituto de nanociencia de Aragón et Laboratoire d'étude des nanostructures, CNRS UMR104 - ONERA) nous envisageons l'usinage des barreaux de graphite de la cellule chauffante pour permettre le logement de grilles de microscope en molybdène. Les

mesures pourraient se faire sur des matériaux nanométriques en fagots déjà caractérisés en microscopie électronique.

Chapitre 4

Raman UV à haute pression

Sommaire

4.1	Dispositif expérimental	53
4.1.1	Domaine d'analyse	54
4.1.2	Adaptation d'une cellule à enclumes opposées	55
4.2	Application aux HAPs	57
4.2.1	Méthodologie	58
4.2.2	SRRUV à haute pression du pérylène	61
4.3	Conclusion	72

4.1 Dispositif expérimental

Les premières analyses Raman *in situ* de petits échantillons sous pression datent de 1968 (Brasch *et al.*, 1968; Postmus *et al.*, 1968). Ce type d'étude est devenue encore plus performante grâce au couplage de microscopes aux spectromètres Raman (Delhaye et Dharmelin-court, 1975). La spectroscopie Raman est depuis une micro-sonde locale très utilisée lorsqu'un échantillon est confiné dans une cellule à enclumes de diamant (CED). La plupart de ces cellules sont adaptables sous le microscope d'un spectromètre sous réserve de disposer d'une ouverture angulaire conique adéquate derrière le diamant de sortie du signal diffusé. Ces dispositifs sont particulièrement adaptés à ces mesures optiques puisque les enclumes sont des fenêtres transparentes.

Pourtant les bandes d'absorption dans l'ultraviolet du diamant le rendent inutilisable comme fenêtre dans ce domaine. Il faudra donc se passer du diamant comme matériau pour l'enclume qui reçoit le faisceau laser et par laquelle nous faisons la mesure Raman. A ce jour, aucune étude de SRUV à haute pression n'existe. C'est donc un domaine vierge qui reste à explorer sachant les avantages du choix d'une longueur d'onde UV en Raman. Au laboratoire nous disposons actuellement d'une source laser CW avec une longueur d'onde unique à 244 nm. Il est donc pertinent de choisir des matériaux à étudier sous

pression entrant en résonance ou du moins en pré-résonance à cette longueur d'onde (voir la section 2.1 page 5). Nous proposons donc une exploration des propriétés structurales des hydrocarbones aromatiques polycycliques, les HAPs, à haute pression en SRRUV à l'aide d'une cellule à enclumes opposées adaptée à l'UV.

4.1.1 Domaine d'analyse

L'étude spectroscopique de la réponse structurale des matériaux à l'action de la pression peut être un moyen efficace de sonder les interactions intra et intermoléculaires. La pression peut aussi être utilisée pour synthétiser de nouveaux polymorphes. L'étude comparative de ces polymorphes peut aboutir à une meilleure compréhension de ces interactions et à la synthèse de nouveaux composés.

Les composés organiques sont assez facilement compressibles et sont donc de bons systèmes d'analyse des rapports entre leurs structures moléculaires et leurs propriétés physiques. Les liaisons entre atomes y sont d'une grande variété, depuis les plus faibles, liaisons de type van der Waals ou de type hydrogène, jusqu'aux plus fortes, liaisons ioniques, covalentes... Les effets les plus remarquables de la pression sur les molécules organiques peuvent être soit une reconstruction structurale (une transition de phase) soit une ou des modifications continues dans la limite de stabilité de la phase. Les changements de conformation, d'orientation, de distorsion intermoléculaires peuvent se produire sans que la structure du cristal ne change de groupe de symétrie. A titre d'exemple, les travaux de Boldyreva (2003); Boldyreva *et al.* (2008) présentent diverses études récentes en cellules à enclumes diamant couplant plusieurs techniques analytiques : diffraction de rayons X, spectroscopie IR et Raman, sur des cristaux moléculaires. On peut citer en particulier l'étude à haute pression du paracétamol qui fut la première dans le domaine, réalisée sur une molécule pharmaceutique (Boldyreva *et al.*, 2000). Il existe deux polymorphes de ce composé : la forme I monoclinique et la forme II orthorhombique. Le broyage du polymorphe de type II donne le type I. En cellule à enclumes diamant, sous contrainte hydrostatique, le type I se transforme en type II. Cette transformation se produit uniquement si le paracétamol est sous forme de poudre et pas directement à la compression. Cela se produit à la décompression vers 1 GPa en descendant la pression depuis 4 GPa.

Notons aussi que la recherche sur des cavités photoniques à base de cristaux organiques est très actuelle (Lodden et Holmes, 2012). On y observe un intense couplage excitons-phonons dix fois plus important que pour les analogues inorganiques. On peut imaginer de telles structures nanométriques dans les dispositifs électroniques basé sur le transfert des *polaritons*.

Des travaux récents sur les HAPs à haute pression (Fabbiani *et al.*, 2006) mettent en évidence des transitions de phase entre 0 et 2 GPa par diffraction de rayons X. En faisant recristalliser des solutions de HAPs dans le dichlorométhane entre 0,2 et 0,6 GPa, ils observent de nouveaux polymorphes du pyrène et du phénanthrène.

Nous pouvons donc dans un premier temps nous limiter à des études où la pression ne dépassera pas ≈ 2 GPa. En réalité nous verrons plus loin dans le manuscrit que le dispositif de haute pression mis en œuvre ne nous permettra pas de dépasser 1 GPa. De

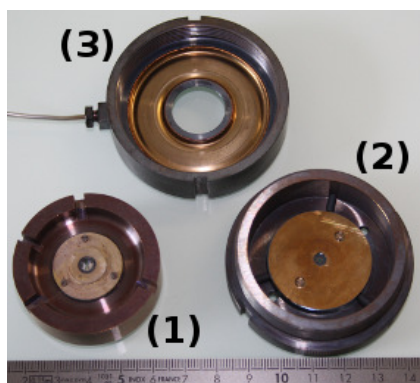


FIGURE 4.1 – Cellule à enclumes opposées modèle Chervin type Z ouverte. Elle se compose (1) d’une enclume diamant sertie sur le piston, (2) d’une fenêtre saphir centrée avec une rondelle en laiton sur le cylindre et (3) d’un capot avec une membrane métallique qui se déforme sous l’action d’un gaz d’hélium injecté par le capillaire à gauche.

plus le caractère sélectif de la SRRUV à 244 nm impose des mesures sur des composés résonants. Sur des composés non résonants, il y a beaucoup d’inconvénients à travailler avec cette longueur d’onde. C’est pourquoi les hydrocarbures aromatiques polycycliques peuvent être une famille de composés très intéressante à étudier en SRRUV sous pression. Les petites structures aromatiques sont très fluorescente en SRN.

4.1.2 Adaptation d’une cellule à enclumes opposées

La SRRUV d’un échantillon sous pression n’est envisageable qu’à condition d’utiliser une enclume/fenêtre transparente dans l’UV profond (entre 200 et 250 nm). Le saphir peut être un remplaçant avantageux du diamant. Il possède selon l’axe cristallin c , une transmission de l’ordre de 80% à 250 nm et 65% à 200 nm pour une épaisseur de 1 mm s’il est sélectionné de qualité UV. Avec une fenêtre plate en saphir (qualité UV) et une enclume diamant, la cellule modèle Chervin, type Z est un dispositif qui peut se prêter à l’analyse en SRRUV. Elle n’impose de plus qu’une faible distance de travail puisque l’échantillon peut être à seulement 6 mm de l’objectif du microscope. A l’heure actuelle, les objectifs à lentilles dans l’UV sont fabriqués à la demande pour atteindre des distances de travail de 10 mm maximum (voir chapitre 3.2.3 page 31).

CED modèle Chervin type Z

La cellule à enclumes diamant modèle chervin type Z (figure 4.1) a été conçue au départ spécifiquement pour des expériences de microbiologie (Picard *et al.*, 2007). Elle est le résultat d’une collaboration entre l’ex Laboratoire de sciences de la Terre (UMR 5570) devenu depuis le Laboratoire de géologie de Lyon (UMR 5276) et l’Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés (UMR 7590) dans le cadre du programme interdisciplinaire du CNRS, GeoMEX (Géomicrobiologie des environnements extrêmes).

La cellule est conçue pour les études à basse pression (< 1 GPa). Sa description complète et ses premières utilisations sont décrites dans la thèse de doctorat de Aude Picard (2007). Je rappelle tout de même la configuration de base du dispositif que nous avons utilisé.

Cette cellule est en général équipée d’une enclume diamant (16 faces, 2,2 mm de haut et une tablette de 1,4 mm de diamètre) montée sur le siège en carbure de tungstène du piston.

Sur le siège de le cylindre, on monte une fenêtre plate en diamant de diamètre 4 mm et d'épaisseur 400 μm ou 600 μm . C'est cette dernière que nous avons remplacé par du saphir. L'échantillon est confiné dans un trou débouchant de forme cylindrique, de diamètre 0,5 mm pratiqué au centre d'un joint. Celui ci est un disque de nickel d'épaisseur 0,3 mm et de diamètre 4 mm. Le volume de la chambre de confinement représente donc environ $0,1 \cdot 10^{-9}$ litre. La pression sur l'échantillon s'exerce lorsque enclume et fenêtre écrasent en vis à vis le centre du joint. La cellule type Z est une cellule à membrane pneumatique (Letoullec *et al.*, 1988; Chervin *et al.*, 1995). Un gaz d'hélium sous pression gonfle doucement une membrane métallique en appui sur le piston. La force transmise par la membrane enfonce le diamant du piston qui écrase le joint de nickel contre la fenêtre diamant ¹.

Pour travailler avec une longueur d'onde d'excitation de 244 nm, nous avons substitué la fenêtre en diamant par une plus épaisse en saphir. Nous allons voir dans la partie suivant les avantages et les limitations d'un tel matériau.

La fenêtre en saphir synthétique

Il est préférable de parler de saphir blanc ou synthétique plutôt que de « verre » de saphir qui est un abus de langage. Bien que très utilisé comme verre de montre, le saphir synthétique n'est pas amorphe. La structure cristalline du saphir possède un réseau de Bravais rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c$). Il est synthétisé par des procédés industriels². Citons le procédé Verneil (mis au point en 1904) qui permet à partir de l'alumine Al_2O_3 ultrapure, obtenue par calcination d'alun d'ammonium à 1200 °C, la fabrication de mono-cristaux en forme de boules. Plus récemment, l'EFG (Edge Defined Film Fed Growth) pour faire des cylindres ou la méthode Kyropoulos qui permet la croissance très lente de mono-cristaux avec des densités de dislocations très faibles. Cette propriété est très intéressante pour sélectionner des saphirs de qualité UV c'est à dire ayant des transmissions $\approx 80\%$ à 250 nm pour une épaisseur de 1 mm. Il semblerait

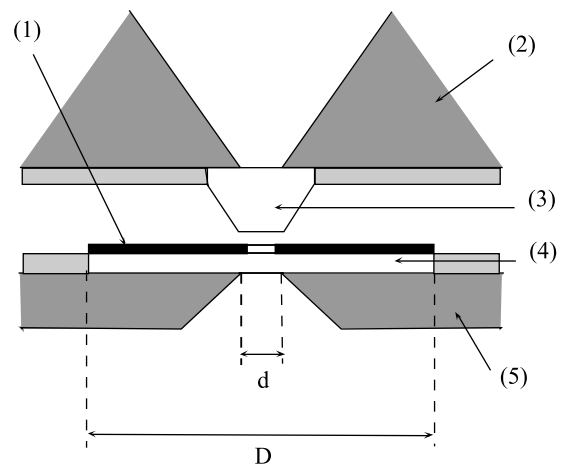


FIGURE 4.2 – Schéma en coupe de l'intérieur de la cellule type Z. (1) joint en nickel, (2) siège en CW du piston, (3) enclume diamant, (4) fenêtre saphir, (5) siège en CW de la culasse.

1. Je recommande aux novices dans le domaine des CED, les sites internet suivants :
<http://conditions-extremes.geologie-lyon.fr/>
<http://planet-terre.ens-lyon.fr/planetterre/>

2. La société RSA (rubis synthétique des Alpes) le Rubis SA nous a fourni les fenêtres saphir utilisées à haute température et à haute pression pour cette thèse.
<http://www.rubisrsa.com>
 Contact : Mme Matysiak email : matysiak@rubisrsa.com

Indice de réfraction à 0,5893 μm	1,760 \parallel à l'axe c - 1,768 \perp à l'axe c
Emittance à 1150 K	<0,02 de 2,6 à 3,7 μm
Pouvoir dispersif ($n_f - n_c$)	0,011 : $\lambda_f = 0,4861\mu\text{m}$, $\lambda_c = 0,6563\mu\text{m}$
Transmission de 0.165 à 5 μm	> 50 % pour une épaisseur de 1 mm
Transmission de 0.28 à 5 μm	> 80 % pour une épaisseur de 1 mm
dn/dT	$13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$

TABLE 4.1 – Propriétés optiques du saphir

que des cristaux parfaits ayant poussé selon la méthode croissance de Czochralski donne des transmissions de 70 % à 175 nm pour 1 mm d'épaisseur. Le poli de la surface accroît la transmission dans l'UV et en particulier en dessous de 250 nm. Un état de surface de mauvaise qualité décroît de 10 % la transmission (Dobrovinskaya *et al.*, 2009). Quelques propriétés optiques du saphir sont données dans la table 4.1.

Le saphir est utilisé communément dans les montages sous pression (Chervin *et al.*, 1994; Boissinot *et al.*, 2004) comme fenêtre permettant l'observation optique et les mesures spectroscopiques par exemple. Il possède un module d'élasticité longitudinale (module de Young) de 440 GPa à 300 K et sa dureté est de 9 sur l'échelle de Mohs, derrière le diamant, 10, le carbure de silicium nommé moissanite, 9,25 et la zircone ZrO_2 dopée yttrium 9,5. Les fenêtres en saphir peuvent donc être mise sous pression en appui directement sur les sièges d'une cellule à enclumes opposées. La surface du siège en contact avec la fenêtre doit être de type « poli optique ».

Nous avons choisit pour équiper la cellule à enclumes opposées type Z, des fenêtres saphir avec les dimensions suivantes : épaisseur $e = 0,8$ mm et diamètre $D = 4$ mm.

4.2 Application aux HAPs

L'expérience de spectroscopie Raman UV que nous développons s'adresse donc aux HAPs dont l'étude est fondamentale en sciences de l'Univers car constituants une grande partie de la poussière interstellaire (Leger et Puget, 1984; Szczepanski et Vala, 1993) et pour la compréhension de l'origine de la matière organique extraterrestre. Ces même matériaux, présents dans tous les kérogènes terrestres que nous exploitons, présentent des risques cancérigènes et mutagènes avérés.

Asher (1984) fut le premier à démontrer les avantages d'une excitation UV pour réaliser des spectres Raman de HAPs. Beaucoup plus récemment, une étude très large a été menée par Loppnow *et al.* (2004) en Raman UV sur près de 100 HAPs à 233 nm de longueur d'onde excitatrice et près de 40 composés modèles à 220 nm. Le but de cette étude était de fournir une base de donnée de spectres Raman UV de HAPs pouvant servir à l'identification qualitative de différentes classes de molécules dans des échantillons d'hydrocarbures. En utilisant deux longueurs d'onde UV, les auteurs de ce travail ont obtenu des spectres que l'on peut qualifier de pré-résonants ou non-résonants espérant ainsi comprendre les facteurs affectant les spectres. Les auteurs notent que certains spectres de phases solides présentent des différences avec ceux en phase liquide. Ils attribuent cette différence à une photo-

dégradation de la surface du solide exposée à la lumière du laser. Ce n'est pas le cas dans le liquide où les molécules sont constamment en mouvement, emportées par la convection.

4.2.1 Méthodologie

Deux protocoles de chargement de la cellule sont à envisager : (1) le chargement et la compression directe d'un cristal et d'un milieu transmetteur de pression, (2) le chargement du composé à étudié sous forme liquide en solution dans le milieu transmetteur de pression.

Le chargement direct de type (1), *a priori*, peut permettre d'observer des changements radicaux de structure avec des petites molécules. Pourtant il existe par expérience une barrière cinétique importante à franchir pour provoquer la transition. Seule l'application d'une pression élevée donnera assez d'énergie à la déformation structurale pour la transformation. La conversion partielle et très peu reproductible du paracétamol, de la forme monoclinique à la forme orthorhombique, en atteste (Boldyreva *et al.*, 2000). Ce chargement, même s'il ne permet pas de « voir » une transition de phase, est très intéressant pour suivre les déformations intermoléculaires, ou l'évolution de certaines liaisons intramoléculaires, ou les arrangements au sein d'une même phase du cristal.

Le protocole de type (2), décrit par Fabbiani *et al.* (2006), consiste à faire croître un mono-cristal de HAP depuis une solution de 0,5 à 2 M de composé (selon la molécule on fait varier la concentration) et de dichlorométhane. La solution « chargée » sous forme d'une goutte que l'on dépose dans le trou du joint, une pression de 1 à 3 kb est exercée. Plusieurs mono-cristaux de HAP nucléent. Après quelques cycles de chauffage, compression, on peut isoler un seul mono-cristal environné de solvant. Ce type de chargement aboutit, si la molécule et le solvant le permettent, à la synthèse de phases de haute pression.

Nous allons voir que le choix du milieu transmetteur de pression est un paramètre critique dicté par la longueur d'onde d'excitation de l'effet Raman et la solubilité du cristal à étudier. Il peut aussi, semble-t-il, avoir un impact sur les vibrations intramoléculaires.

Mesure de la pression

On détermine la pression subie par l'échantillon dans la cellule par la mesure de la fluorescence d'une bille de rubis d'environ quelques micromètres de diamètre. Le rubis, ou oxyde d'aluminium Al_2O_3 dopé avec des ions de chrome Cr^{3+} (3600 ppm), possède un doublet de raies de fluorescence notées R_1 et R_2 . Le décalage vers les plus grandes longueurs d'onde de ce doublet avec la pression croissante a été calibré à plusieurs reprises et nous avons utilisé la relation empirique suivante (Mao *et al.*, 1986) pour déterminer la pression :

$$P_{\text{GPa}} = \frac{A}{B} \left(\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right) \quad (4.1)$$

où $\lambda_0 \approx 694,3$ nm est la longueur d'onde de la raie R_1 pour la pression ambiante et λ sa longueur d'onde à la pression P (exprimée en GPa). $A = 1904$ GPa et $B = 7,665$.

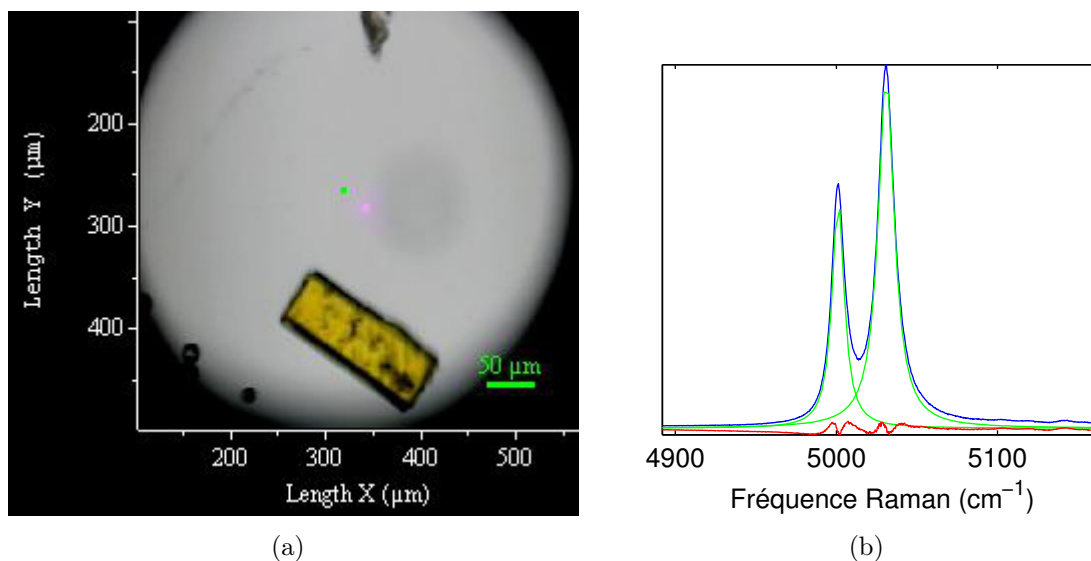


FIGURE 4.3 – (a) Image de la chambre de compression de la cellule type Z. Le cristal jaune de pérylène est en bas. Les sphères de rubis sont en bas à gauche sur le bord du trou. Le milieu transmetteur de pression utilisé ici est de l’eau distillée. (b) Exemple de spectre (en bleu) de la fluorescence émise par le rubis sous l’effet du laser. Les représentations lorentziennes des bandes R_1 et R_2 sont en vert et le calcul résiduel de l’erreur en rouge.

Le faisceau laser via un objectif X 50 à longue distance de travail est focalisé sur le rubis et ce dernier est isolé de l’échantillon par le milieu transmetteur de pression (voir l’image 4.3 de la chambre de confinement de l’échantillon).

Le rubis n’est peut être pas le calibrant de pression le mieux adapté au domaine de basse pression étudié (Grasset, 2001). Le faible décalage de R_1 pour les pressions considérées est un handicap pour déterminer avec le plus de précision possible la pression. De très bons résultats ont été obtenus avec des « Fluospheres[®] » (Picard *et al.*, 2006). Nous ne sommes pas capable à l’heure actuelle de disposer de ces calibrants de pression pour des utilisations lors d’expériences en routine.

Milieu transmetteur de pression

Un milieu transmetteur de pression remplit la chambre de confinement de la cellule haute pression. Il permet de transmettre une pression sans cisaillement à l’échantillon. On considère alors que la pression est quasi hydrostatique sur celui-ci. Grâce au milieu, la mesure de pression sera elle aussi plus exacte car représentative de la pression subie par l’échantillon (Klotz *et al.*, 2009).

Dichlorométhane : CH_2Cl_2

Mes premières tentatives de chargement des HAPs en cellule haute pression le furent en utilisant un solvant très volatile, le dichlorométhane et en suivant le protocole décrit

par Fabbiani *et al.* (2006) (voir protocole (2) page 58). Le milieu se révèle inadapté à notre étude car le dichlorométhane interfère fortement avec la mesure. En effet CH_2Cl_2 est extrêmement absorbant à 244 nm et transmet énormément de chaleur à l'échantillon qui brûle sous le laser.

Sel d'halogénure : KBr

Les halogénures des métaux alcalins ont la propriété de devenir transparent sous haute pression (≈ 1 kbar). KBr est très utilisé en spectroscopie infrarouge et en absorption UV, pour sa bonne transmission depuis 210 jusqu'à 250 nm (entre 70 et 85%). C'est un matériau de composants d'optiques. KBr est hygroscopique mais l'eau n'est pas gênante. Son spectre Raman n'interfère pas avec celui de l'échantillon. En écrasant dans une presse à enclumes de saphir de la poudre de KBr broyée finement, on obtient des plaquettes de quelques dizaines de μm . On les empile entre les enclumes de la cellule type Z et l'échantillon de manière à former un sandwich avec l'échantillon et les rubis. Les qualités optiques de KBr ont permis de réaliser des spectres Raman sans fond Raman. Ces conditions très encourageantes ont aboutit à un succès en demi-teinte. En effet il n'est pas possible d'atteindre des pressions supérieures à 0,3 GPa car le KBr durcit très rapidement. Le joint de nickel ne se déforme plus de manière à refermer et confiner la chambre de pression. Au contraire celle-ci se déforme et son diamètre augmente jusqu'à déchirer le joint.

Éthanol : CH_3OH

L'éthanol comme les mélanges méthanol/éthanol (dans la proportion 4 : 1) ou méthanol/éthanol/eau (dans les proportions 16 : 4 : 1) peuvent être utilisés comme milieux transmetteurs de pression. Il est liquide et hydrostatique dans la gamme de pression que nous visons. Il reste hydrostatique jusqu'à environ 9 ou 10 GPa selon le mélange d'après Angel *et al.* (2007). A température ambiante, la transition vitreuse est à $10,5 \pm 0,5$ GPa selon le mélange (Klotz *et al.*, 2009). Les spectres du pérylène ont été enregistré jusqu'à $P_{max} \approx 0,73$ GPa. Contrairement au KBr solide, il reste liquide donc plus facilement compressible lors de la déformation du joint en nickel. De plus, le milieu est très peu absorbant dans l'UV et ne présente que quelques bandes dans la partie du spectre étudiée. L'éthanol est un bon milieu pour cette étude. Lui ou le méthanol peuvent être utilisés pour mettre en solution les HAPs. Le pyrène par exemple est très soluble dans l'alcool et nous pouvons envisager un chargement de type (2) avec ce composé. Les alcools remplacent favorablement le dichlorométhane qui absorbe l'UV.

Eau distillée : H_2O

L'eau reste dans sa phase liquide jusqu'à la pression de 0,9 GPa à température ambiante. Elle peut être un milieu transmetteur de pression pour nos expériences où nous nous limitons à des pressions très basses. Elle présente une très faible section efficace en Raman et absorbe peu l'UV. Ainsi elle ne donne pas de spectre Raman pouvant se superposer à nos mesures. Nous l'avons donc utilisé dans les mêmes conditions que l'éthanol pour charger un cristal de pérylène dans notre cellule haute pression.

Conditions d'acquisition des spectres

Les spectres Raman ont été réalisés avec une longueur d'onde d'excitation de 244 nm. Le laser et le spectromètre sont décrits dans la section 3.2.3 page 31. Un réseau de 3600 tr/mm nous donne une résolution de 4 cm^{-1} . La fenêtre spectrale centrée sur 1150 cm^{-1} permet de couvrir le premier ordre des composés étudiés (entre 500 et 1750 cm^{-1}).

Le choix critique de la puissance laser a fait l'objet d'une attention particulière. Nous ne dépassons pas $500 \mu\text{W}$ avant la fenêtre de saphir. Le temps d'acquisition d'un spectre est de l'ordre de 180 secondes. Aucune dégradation de l'échantillon n'est observé ni visuellement ni sur des spectres répétés les uns à la suite des autres. Les spectres Raman sont acquis toujours dans la même zone de l'échantillon et ce dernier reste orienté de la même manière au cours de l'expérience.

La pression et le spectre Raman sont enregistrés successivement sans que l'échantillon ne bouge dans la cellule. Le réseau de 3600 tr/mm du spectromètre HR800 UV ne nous permet pas de faire une mesure dans le rouge (694 nm) de la fluorescence des rubis. Il faut soit collecter l'émission avec une fibre optique et faire la mesure déportée sur un autre spectromètre soit déplacer la cellule sous un autre appareil.

Pour améliorer le rapport signal sur bruit et éviter les mouvements de l'échantillon, l'échantillon est plaqué contre la fenêtre saphir. Soumis à des forces de surface, il reste dans cette position malgré la gravité.

4.2.2 SRRUV à haute pression du pérylène

Le pérylène ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$) est un HAP qui par sa symétrie peut se représenter comme deux noyaux de naphthalène, connectés par deux liaisons C–C plus longues. L'hexagone central ne présente pas de caractère aromatique (Donaldson *et al.*, 1953). La molécule libre possède une symétrie ponctuelle D_{2h} . Le cristal a le groupe d'espace C_{2h}^5 , la maille est monoclinique, $P2_1/a$. Elle contient deux molécules (figure 4.5).

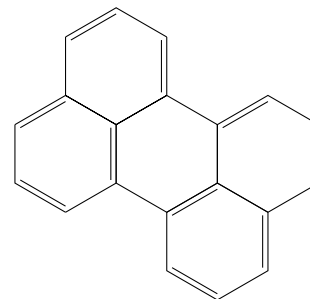


FIGURE 4.4 – Structure de la molécule de pérylène.

Considéré comme cancérigène, il a pu être isolé dans les effluents de fours à coke, les moteurs de voitures et la fumée de cigarette. Sous sa forme cristalline, le pérylène n'est pas tout à fait plan, il est en forme d'arche. Ceci le rend digne d'intérêt pour l'étude et la synthèse des « buckminsterfullerènes », ces molécules fullerènes C_{60} en forme de ballons de football (Abdourazak *et al.*, 1995).

C'est un semi conducteur organique très luminescent qui rentre dans la conception des diodes électroluminescentes organiques. Les caractéristiques électriques d'un transistor à effet de champ³ basé sur un mono-cristal de pérylène ont été étudié par Lee *et al.* (2007). Dans le pérylène et les composés organiques aromatiques qui contiennent des liaisons π

3. Transistor dont la conductivité d'un « canal » dans le matériau semi-conducteur, peut être contrôlé par un champ électrique.

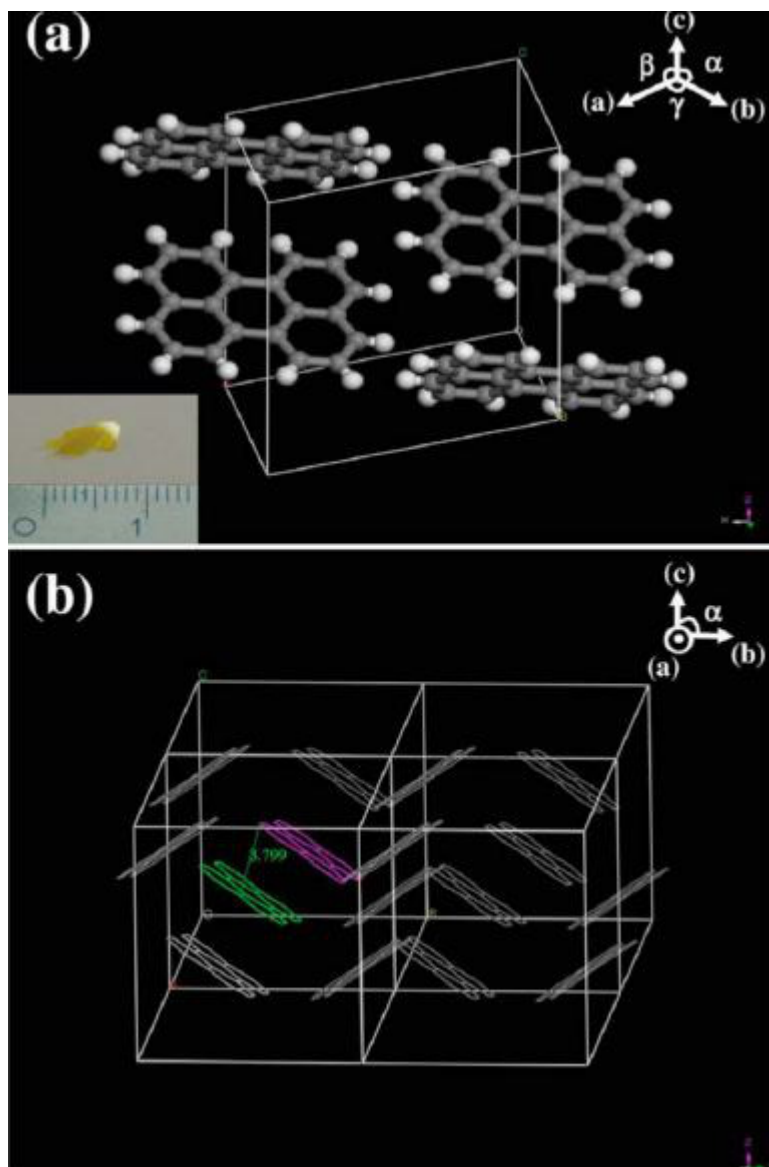


FIGURE 4.5 – (a) Structure cristalline du mono-cristal de pérylène obtenu par diffraction de rayons X ($a = 10,27 \text{ \AA}$, $b = 10,84 \text{ \AA}$ et $c = 11,28 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 100,4^\circ$). Incrustation du bas : photographie d'un mono-cristal de pérylène. (b) Orientation des molécules les unes par rapport aux autres dans la maille. Le recouvrement des orbitales $\pi\pi^*$ est très important dans les plans parallèles à (110). La distance mesurée par diffraction X entre deux molécules coplanaires suivant (110) est de $3,8 \text{ \AA}$ (Lee *et al.*, 2007).

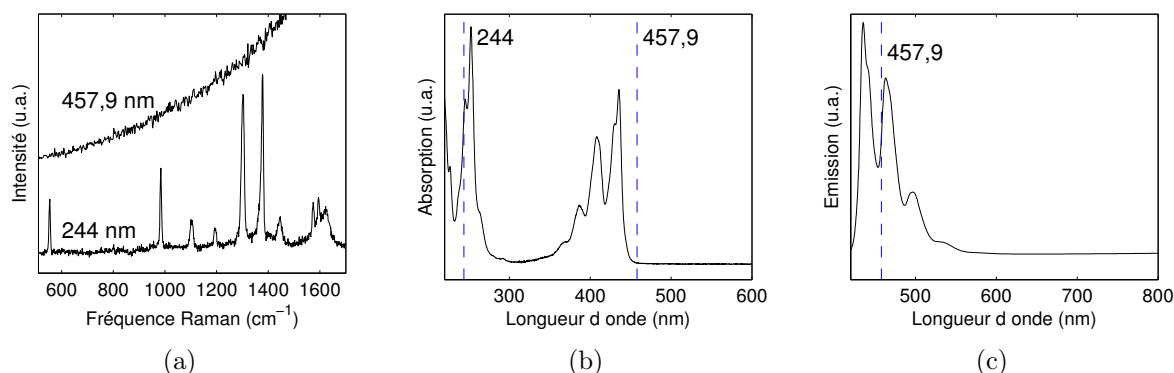


FIGURE 4.6 – Les spectres Raman à 457,9 et 244 nm du pérylène (a) sont respectivement pré-résonant et résonant d’après le spectre d’absorption UV/visible (b). Pourtant dans le visible à 458 nm, la fluorescence est trop importante (c) pour voir le signal Raman. Les spectres d’absorption UV/vis (b) et d’émission de la luminescence (c) du pérylène ont été réalisés dans le dichlorométhane.

conjuguées, les orbitales moléculaires frontières sont de deux types : l’orbitale HOMO (acronyme de « highest occupied molecular orbital ») qui est l’orbitale moléculaire la plus haute en énergie et l’orbitale LUMO (acronyme de « lowest unoccupied molecular orbital ») qui est l’orbitale la plus basse en énergie. Le niveau HOMO contient les électrons π , tandis que le niveau LUMO contient les électrons π^* , c’est-à-dire les électrons π excités. Ce sont des semi-conducteurs organiques. Le niveau HOMO est aux semi-conducteurs organiques ce que la bande de valence est aux semi-conducteurs inorganiques. La même analogie existe entre le niveau LUMO et la bande de conduction. De même, la différence d’énergie entre les niveaux HOMO et LUMO est considérée comme une énergie de bande interdite. Dans un mono-cristal organique, il y a suffisamment de molécules qui interagissent pour former un *continuum* de niveaux d’énergie, on parle alors de bande d’énergie.

L’effet de la pression sur les transitions de photoluminescence des excitons dans un mono-cristal de PTCDA a été étudié par Tallman *et al.* (2004). C’est un dérivé de la structure du pérylène : le dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique, généralement abrégé en PTCDA (de l’anglais perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride). Les transitions liées aux excitons de Frenkel et de transfert de charge, ont été suivi jusqu’à 5,4 GPa par photoluminescence. Dans les cristaux de molécules organiques, l’absorption se décale vers le rouge avec la pression croissante. Ceci à cause de l’élargissement des bandes de transition $\pi \rightarrow \pi^*$, lui même provoqué par le recouvrement inter-moléculaire. Ces observations confirment les mesures couplées de Raman et d’absorption électronique à haute pression de Jayaraman *et al.* (1985) sur ce matériau. Dans ces cristaux, les décalages des transitions optiques ne sont pas linéaires avec la pression. Celle-ci réduisant la distance entre molécules, le réseau inter-moléculaire se raidit. Mais il n’existe pas à ce jour d’étude structurale à haute pression d’un mono-cristal organique de pérylène en Raman.

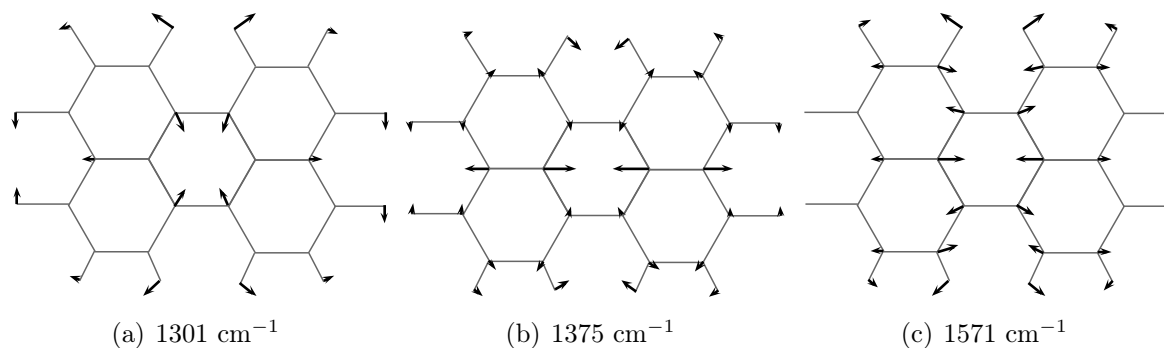


FIGURE 4.7 – Schémas des diagrammes de vecteurs de 3 modes de vibrations dans le plan de la molécule de pérylène d’après Ong *et al.* (1999).

Vibrations de la molécule et spectre Raman du cristal de pérylène

Les liaisons hybridées sp^2 entre les atomes de carbone des cycles aromatiques de la molécule présentent un caractère résonant et pré-résonant aux longueurs d’onde de 244 nm et 457,9 nm (voir le spectre d’absorption UV de la figure 4.6) mais aussi une très intense luminescence. Cet inconvénient masque le spectre Raman dans le domaine du visible, mais n’a pas d’effet dans l’UV et l’IR. Des données Raman existent notamment en CARS (coherent anti-Stokes Raman spectroscopy) (Matsunuma *et al.*, 1988). Shinohara *et al.* (1998) ont eux réalisés les spectres à 1064 nm en Raman par transformée de Fourier. Ils ont aussi comparé les mesures aux calculs théoriques *ab initio* et de densité fonctionnelle (DF) des modes de vibration. D’autres calculs *ab initio* de colorants organiques existent (Rumi *et al.*, 1998). L’assignation des modes Raman est donc bien documentée et nous a servie par la suite à haute pression.

Les modes Raman du pérylène mesurés à 244 nm et à pression ambiante sont listés dans le tableau 4.2. La symétrie et la vibration qui leurs sont attribuées ont été déterminés par Ong *et al.* (1999). Pour la molécule libre, les modes actifs en Raman ont les symétries A_g , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} . Les modes les plus intenses sont de symétrie A_g en SRRUV. La résonance étant due au processus de transitions entre les orbitales HOMO et LUMO décrites précédemment. Deux modes particulièrement intenses sont à 1301 cm^{-1} et 1375 cm^{-1} . Le premier correspond à une forte contribution des déformations des liaisons C-H. Le deuxième est dominé par les vibrations d’étirement des liaisons C=C dans les sous structures de naphthalène. Le mode à 1571 cm^{-1} correspond à l’étirement symétrique de la liaison C-C au cœur de la molécule (figure 4.7).

Scholz *et al.* (2000) puis Tenne *et al.* (2000) ont étudié en Raman avec des longueur d’onde visibles (457,9 nm, 488 nm et 532 nm) le PTCDA. De bonnes qualités de films (sur des substrats de graphite, de silicium, d’argent ...) et de mono-cristaux de PTCDA peuvent être synthétisés et caractérisés en Raman. A la différence du pérylène ils donnent des fonds Raman moins intenses. Des spectres résonants peuvent être exploités avec une excitatrice à 488 nm. Une comparaison des spectres avec ceux d’un cristal de pérylène est faite par les auteurs de ces articles. Leurs signatures spectrales sont très ressemblantes et peuvent

aider à comprendre les interactions moléculaires.

La molécule de pérylène étant sous forme cristalline, il y a des modes externes (inter-moléculaires) liés aux vibrations du réseau cristallin. Ces vibrations impliquent des déplacements ou des rotations de la totalité de la molécule comme des unités rigides. A cause de la masse assez importante de la molécule et des faibles interactions inter-moléculaires (forces de van der Waals) les modes externes sont attendus vers les très basses fréquences Raman ($< 200 \text{ cm}^{-1}$) alors que les modes internes seront à plus haute fréquence Raman. Malheureusement l'une des limitations de notre dispositif expérimental vient de la coupure à 300 cm^{-1} du filtre passe bande en entrée du spectromètre. Nous ne pourrions donc « voir » que les modes intra-moléculaires.

Les vibrations impliquant des liaisons C–H dans le plan sont attendus après 3000 cm^{-1} mais ne sont pas exaltés à 244 nm . Nous observons aussi des harmoniques et des combinaisons de modes résonants après 2000 cm^{-1} . Les épaulements observés à 547 , 1280 et 1360 cm^{-1} sont attribués à des modes Raman de deuxième ordre par analogie aux mesures de Tenne *et al.* (2000). Les figures 4.9 et 4.10 montrent les spectres RRUV à 244 nm du pérylène.

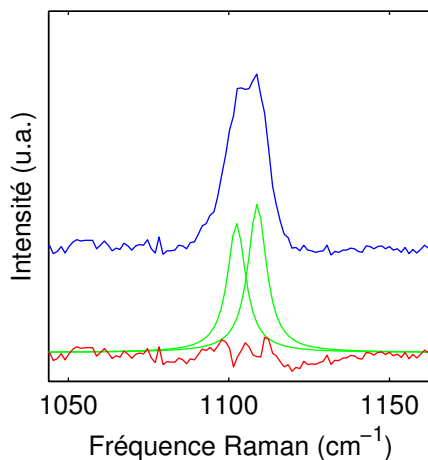


FIGURE 4.8 – Exemple de « splitting » du mode A_g à 1103 cm^{-1}

d'intensité des modes qui sont polarisés. Le tenseur de polarisabilité des modes de symétrie A_g a des composantes diagonales et non-diagonales donc ces modes apparaissent à la fois dans les deux polarisations croisées. Ce n'est pas le cas des modes de symétrie B_{3g} qui ne sont visibles que pour une polarisation. Une représentation des bandes Raman à partir de fonctions asymétriques de Pearson avec des largeurs ajustables donne de meilleurs résultats mais n'a pas de sens « physique ». Nous avons une surestimation par les lorentziennes du pied des bandes vers les hautes fréquences. Cette erreur est systématique et ne gêne pas la comparaison des données extraites des ajustements des bandes en profils lorentziens.

Les fréquences de vibrations du cristal sont décalées par rapport à celles de la molécule isolée (en solution). Le couplage des vibrations des deux molécules coplanaires dans la maille élémentaire du cristal (figure 4.5) provoque un doublement des modes de vibrations internes (Tenne *et al.*, 2000). C'est un effet de champs dynamique appelé *Davydov splitting* (Davydov, 1971). La molécule de pérylène ayant tous ses modes non dégénérés, on observe un doublet pour chacun des modes Raman. Typiquement, le splitting de Davydov est inférieur à 15 cm^{-1} . Pour la détermination des intensités, des positions et des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des bandes Raman, les pics les plus larges sont représentés par deux lorentziennes ayant la même FWHM (figure 4.8). Ce choix permet de tenir compte de la différence

Symétrie	vibrations	Fréquences Raman (cm^{-1})
		542 (ép.)
A_g	C-C étirement dans le plan	547-551
		773
A_g	C-C-C déformation dans le plan	797
		815
B_{1g}	C-C-H déformation hors du plan	890
B_{2g}	C-C-H déformation hors du plan	901
B_{1g}	C-C-H déformation hors du plan	948
A_g	C-C étirement dans le plan	979-982
A_g	C-C étirement dans le plan	1097-1103
		1171
A_g	C-C-H déformation dans le plan	1189
B_{3g}	C-C-H déformation dans le plan	1194
		1248
		1280 (ép.)
A_g	C-C et C-H étirements dans le plan	1295-1301
		1355 (ép.)
A_g	C-C étirement dans le plan	1371-1375
B_{3g}	C-C-H déformation dans le plan	1436-1444 ^(a)
A_g	C-C étirement dans le plan	1571 ^(b)
A_g	C-C étirement dans le plan	1591
B_{3g}	C-C étirement dans le plan	1623

TABLE 4.2 – Liste des modes Raman observés en SRRUV à 244 nm. Les vibrations sont dans le plan des cycles aromatiques sauf les modes de faible intensité à 890 et 901 (Ong *et al.*, 1999). L'attribution du mode ^(a) est discutable, d'après Ong *et al.* (1999) il serait B_{3g} et d'après Shinohara *et al.* (1998) il serait A_g . ^(b) le mode à 1576 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement des C-C localisés au centre de la molécule (Scholz *et al.*, 2000). Les épaulements (ép.) sont attribués à des modes Raman de 2^e ordre (Tenne *et al.*, 2000). La symétrie des modes est donnée dans le groupe ponctuel D_{2h} de la molécule libre.

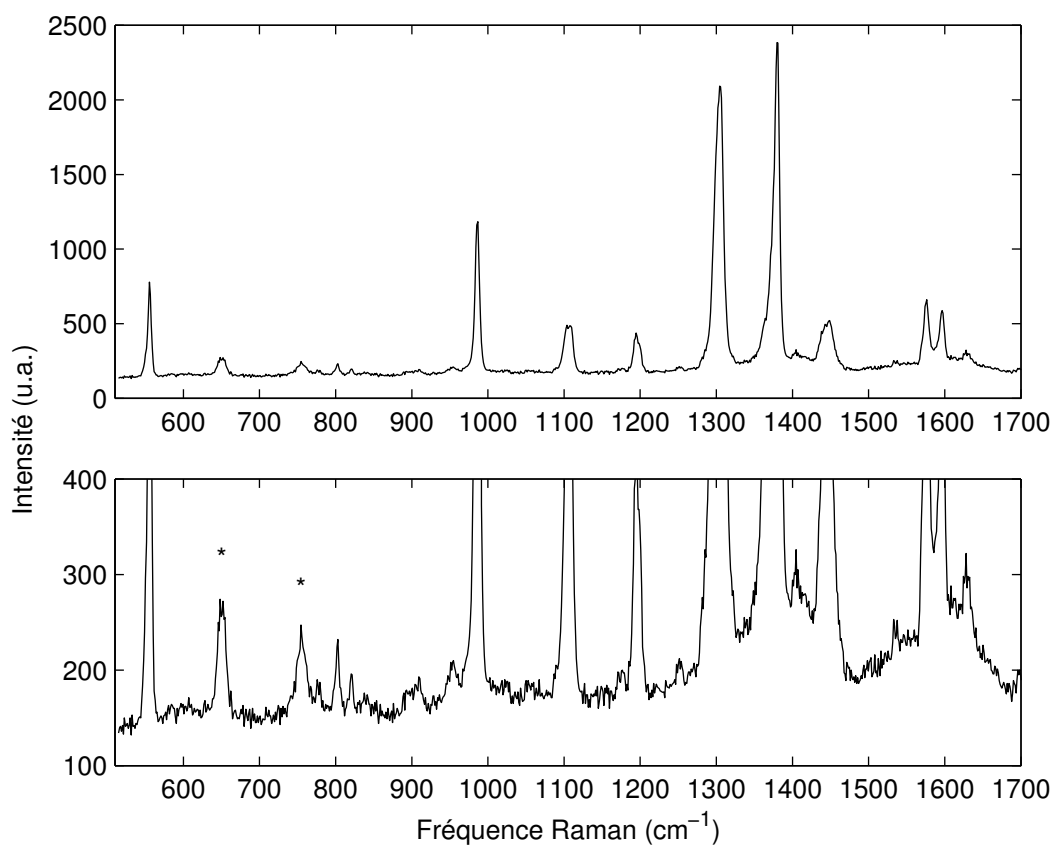


FIGURE 4.9 – Spectre résonant à 244 nm du premier ordre du pérylène. * bandes de la fenêtre en saphir à 644 cm^{-1} et 750 cm^{-1} .

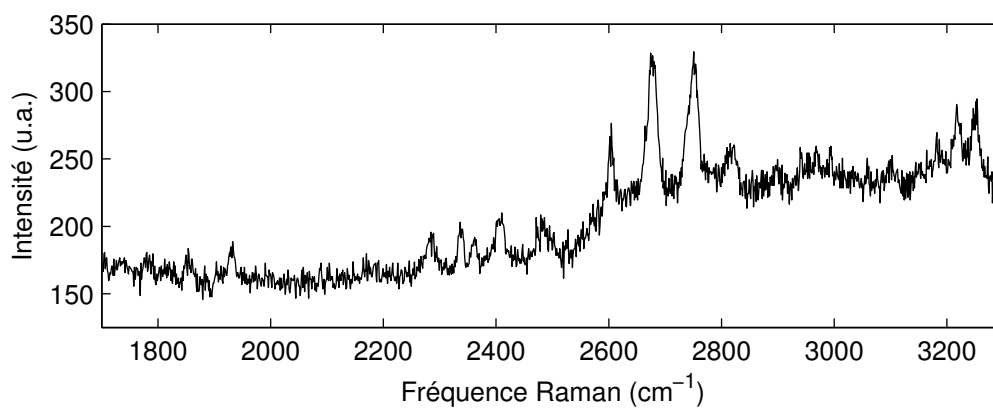


FIGURE 4.10 – Spectre résonant à 244 nm du deuxième ordre du pérylène. Les bandes sont des harmoniques ou des combinaisons des modes du premier ordre.

Étude à haute pression jusqu'à 0,72 GPa

Les premiers spectres Raman UV de ce HAP sous pression ont été réalisés en le chargeant dans la cellule sous forme cristalline en feuillets se développant dans le plan (001). Nous avons fait les premiers tests de compression dans différents milieux transmetteurs de pression : dichlorométhane, KBr, éthanol et eau. L'éthanol et l'eau ont été choisis pour leurs qualités décrites précédemment. Le milieu est ajouté sous la forme d'une goutte après le cristal et les billes de rubis. Utiliser le milieu froid (c'est à dire dès la sortie du réfrigérateur) rend le chargement plus facile. Le cristal est orienté perpendiculairement au faisceau laser et parallèlement à la polarisation de celui-ci. Il faut veiller à plaquer l'échantillon contre la fenêtre saphir pour avoir le moins possible d'absorption UV par le milieu transmetteur de pression. Les bandes du saphir (Al_2O_3 corindon) sont visibles sur les spectres. Dans la fenêtre spectrale étudiée, elles se situent à 644 et 750 cm^{-1} , mais ne perturbent pas le signal du pérylène. Dans les spectres sous pression réalisés dans le méthanol, les bandes à 889 , 1057 , 1092 , 1455 et 1489 cm^{-1} sont attribuées au milieu transmetteur de pression. Elles masquent partiellement certaines bandes du pérylène à 1103 et 1444 cm^{-1} .

Nous avons vu précédemment que la pression qu'il faudrait apporter au système pour avoir une transition de phase dans ces conditions de chargement risquait d'être bien supérieures aux limites de la cellule. Le but de l'expérience n'est donc pas de synthétiser un polymorphe de haute pression mais plutôt de voir l'effet de celle-ci sur le squelette de la molécule, sur leur arrangement dans la maille et pourquoi pas sur la forme arquée de la molécule.

La figure 4.12 représente le décalage des fréquences Raman des modes de vibration en fonction de la pression depuis la pression atmosphérique jusqu'à $0,73\text{ GPa}$. Les expériences ont été réalisées *en utilisant l'eau comme milieu transmetteur de pression*.

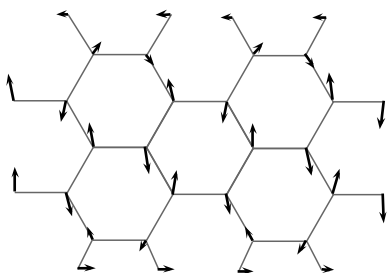


FIGURE 4.11 – Représentation de la vibration intra-moléculaire du mode B_{3g} du pérylène à 1623 cm^{-1} .

Le seul mode attribué de façon indiscutable à une vibration de symétrie B_{3g} se situe à 1623 cm^{-1} (figure 4.11). Il est probable que le mode à 1194 cm^{-1} soit aussi de la même symétrie. En effet Ong *et al.* (1999) attribue à cette fréquence Raman trois modes de symétrie A_g , B_{3g} et B_{2u} . La troisième symétrie n'est pas active en Raman. Le spectre se compose clairement de deux bandes. Leurs intensités relatives sont inversées par rapport aux autres modes dédoublés par le « splitting » de Davydov. Le mode à 1189 cm^{-1} est A_g et le mode à 1194 cm^{-1} est B_{3g} . Le décalage de la fréquence Raman des modes à 1623 et 1189 cm^{-1} montre une discontinuité entre $0,5$ et $0,6\text{ GPa}$ (figure 4.12).

Cette évènement est inexistant ou peu marqué pour les autres modes que j'ai pu suivre.

La figure 4.13 représente les intensités des modes de vibration, rapportées à l'intensité du mode à 1375 cm^{-1} en fonction de la pression. Ces données proviennent aussi d'expériences réalisées avec l'eau comme milieu transmetteur de pression. Les modes avec de faibles différences d'énergie ont été représentés par la superposition de deux fonctions lo-

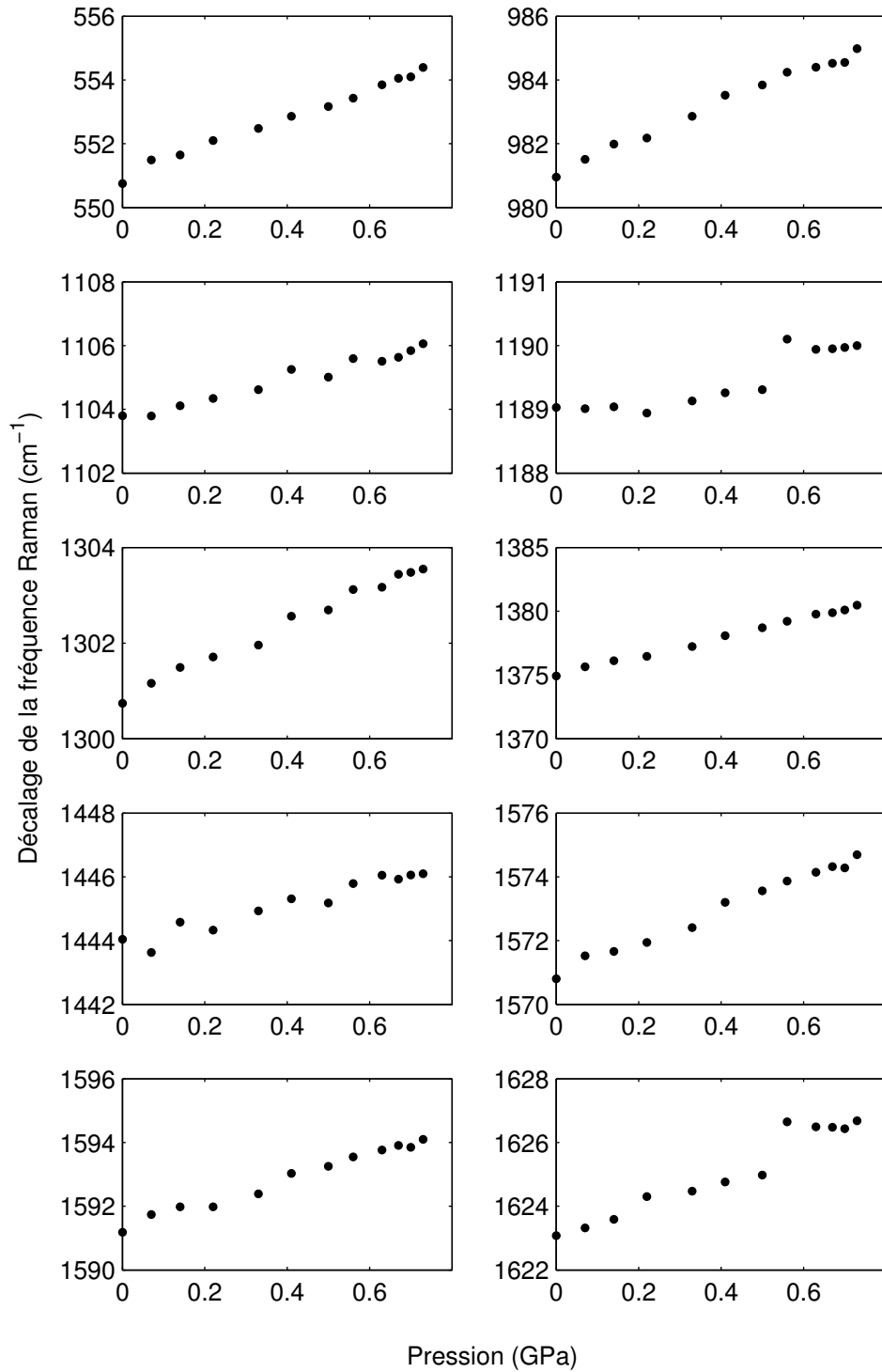


FIGURE 4.12 – Décalage de la fréquence Raman des modes les plus intenses du pérylène en fonction de la pression dans l'eau.

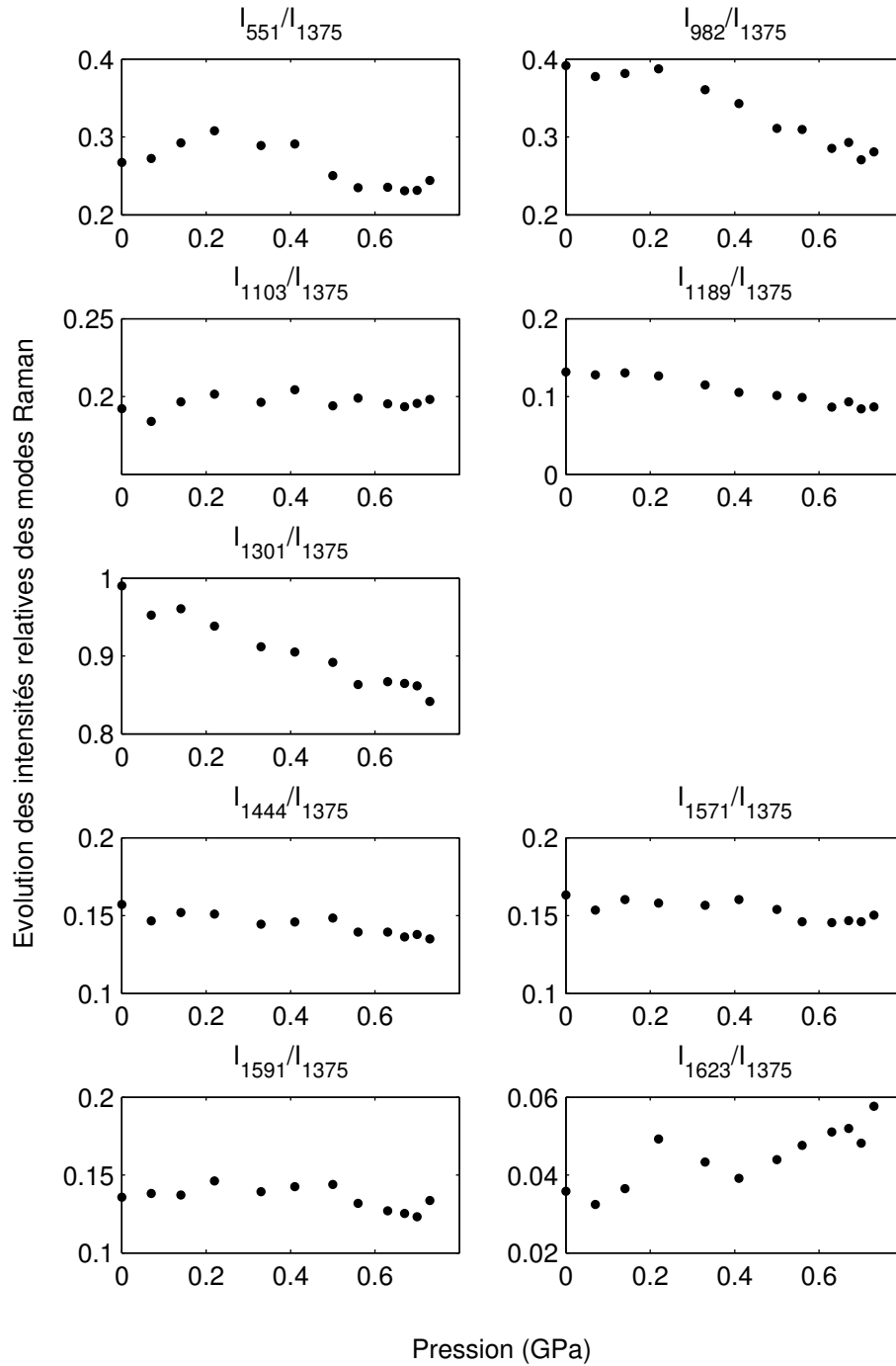


FIGURE 4.13 – Intensités relatives des modes de vibration Raman du pérylène avec la pression dans l'eau.

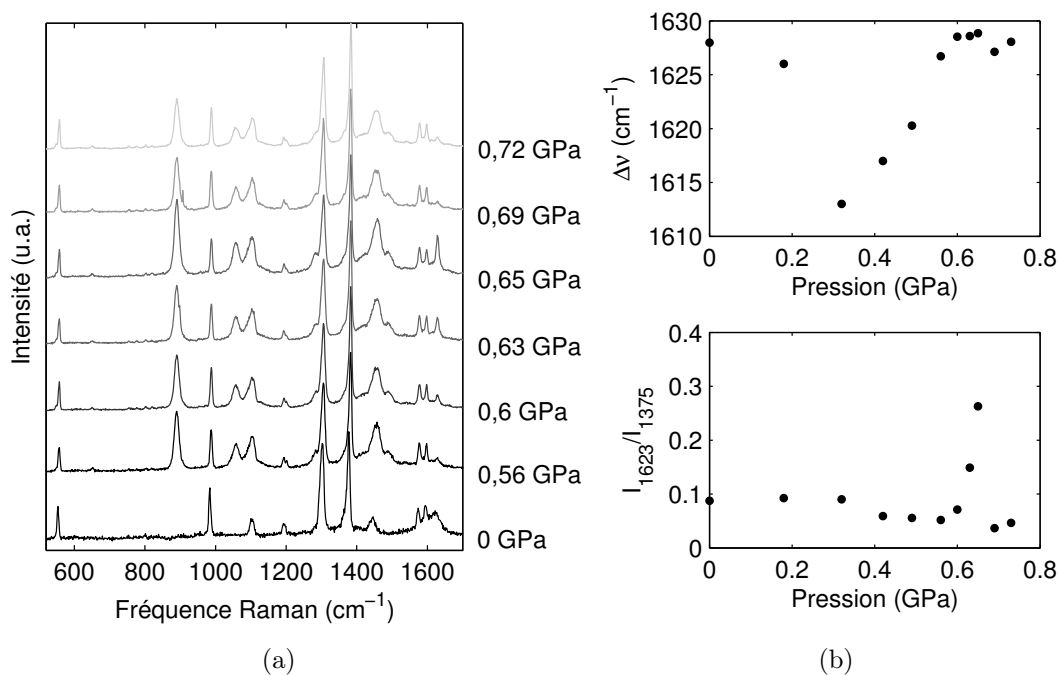


FIGURE 4.14 – (a) Superposition des spectres RRUV (244 nm) du pérylène dans *l'éthanol* en fonction de la pression. (b) Décalage de la fréquence Raman et intensité relative du mode à 1623 cm^{-1} dans *l'éthanol*.

rentziennes pour tenir compte du « splitting » de Davydov. Leurs intensités doivent être additionnées pour déterminer les rapports d'intensités. La bande Raman à 1375 cm^{-1} est le mode le plus exalté par la résonance à 244 nm. Son intensité diminue très peu avec l'augmentation de pression. C'est un mode de respiration des sous structures naphthalène de la molécule. On observe pour ces rapports d'intensités, un comportement non linéaire en fonction de la pression. En particulier, des changements radicaux de pente pour les modes à 551 , 982 , 1571 , 1591 et 1623 cm^{-1} . Le mode à 1623 cm^{-1} a son intensité qui augmente contrairement à tous les autres. Cette augmentation se produit avec un à-coup à $0,2\text{ GPa}$.

J'ai réalisé une autre expérience de compression du pérylène *dans l'éthanol* cette fois. Elle confirme les données précédentes. Cependant on observe un comportement singulier de la bande à 1623 cm^{-1} entre $0,4$ et $0,7\text{ GPa}$ (figure 4.14), tant pour son intensité relative que pour son décalage de fréquence Raman en fonction de la pression. Vers $0,6\text{ GPa}$ on retrouve comme dans l'eau (figure 4.12 page 69), un arrêt du décalage de la fréquence Raman du mode. En plus, on observe une augmentation puis une diminution toutes deux radicales de l'intensité relative du mode entre $0,5$ et $0,7\text{ GPa}$. Les vibrations intra-moléculaires semblent sensibles au milieu transmetteur de pression. L'effet de celui-ci est évident sur ce mode de vibration.

Les modes à 890 cm^{-1} et 901 cm^{-1} sont de symétrie respective, B_{1g} et B_{2g} . Ce sont les seuls modes de vibrations hors du plan (figure 4.15), visibles sur nos spectres. Leur intensité

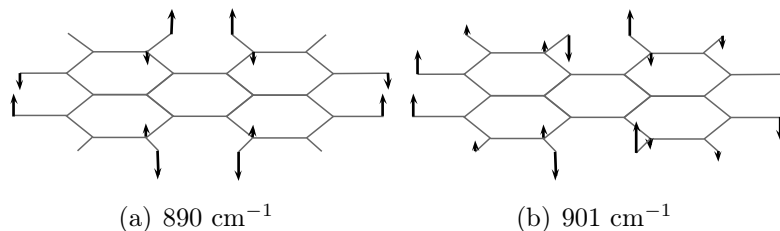


FIGURE 4.15 – Schémas des diagrammes de vecteurs des 2 modes de vibrations hors du plan de la molécule de pérylène encore visibles sur le spectre Raman à 0,73 GPa (d’après Ong *et al.* (1999)).

est très faible mais ils sont toujours bien visibles à 0,73 GPa. Cela signifie que la molécule continue à se déformer perpendiculairement au plan des atomes en dépit de la pression. On peut donc supposer que la molécule garde sa courbure à 0,73 GPa. Il est probable que ces modes arrêtent de vibrer avant l’aplatissement du squelette de la molécule.

Notre méthode de représentation mathématique des bandes Raman par deux fonctions lorentziennes, semble suffisamment robuste pour mettre en évidence une évolution complexe des modes de vibration intramoléculaire avec la pression. Elle est perfectible. Mais surtout il faut diminuer les pas en pression entre chaque mesure. Les changements ont lieu sur des plages de pression resserrés ($\approx 0,2$ GPa parfois moins).

4.3 Conclusion

Cette étude spectroscopique ne suffit pas à elle seule à décrire les changements des interactions moléculaires que semble présenter le cristal de pérylène sous l’effet de la pression. Elle est à rapprocher des travaux de Tallman *et al.* (2004). Les auteurs ont montré une dépendance à la pression de la photoluminescence des transitions des excitons dans le α -PTCDA. Rappelons que ce composé est un dérivé de la structure du pérylène (4.2.2 page 63). A température ambiante et entre une atmosphère et 0,82 GPa, cette photoluminescence est modifiée. Les bandes d’émission se décalent vers le rouge avec la pression croissante. Les énergies des trois excitons détectés décroissent de façon indépendante et quadratique avec l’augmentation de pression.

Les vibrations intramoléculaires du cristal de pérylène évoluent de façon non linéaire à la contrainte de pression hydrostatique. L’arrêt quasi net de certains décalages de fréquences Raman pourraient suggérer un raidissement important de la structure cristalline. Les variations d’intensité pourraient avoir une origine structurale liée à l’organisation des molécules dans le cristal ou bien électronique par recouvrement des orbitales. Les vibrations de déformation hors du plan, B_{1g} et B_{2g} , que nous voyons sur le spectre ne semblent pas affectées par la pression. Ce qui nous laisse penser que la molécule garde sa forme arquée originelle à 0,73 GPa.

Il semblerait que l’éthanol ait une influence sur le comportement de la vibration asymétrique B_{3g} du mode à 1623 cm⁻¹. Nous n’avons pas vu de transition de phase à ces faibles

pressions. Néanmoins les données de spectroscopie Raman acquises sont riches d'informations sur ce composé organique. Des expériences complémentaires doivent être réalisées.

Le même type d'expérience, en suivant le protocole de chargement (1), pourrait être réalisée avec un autre HAP, le pyrène $C_{16}H_{10}$. Mais on peut aussi envisager de le charger dans le méthanol. Le cristal de cette molécule est extrêmement soluble dans ce solvant. Le pyrène a un polymorphisme avéré à haute pression (Fabbiani *et al.*, 2006). Pour ces deux raisons, c'est donc un candidat sérieux pour un chargement suivant le protocole (2).

A ce jour aucune mesure *in situ* à haute pression en SRRUV n'avait été réalisée. Nous montrons qu'il est possible d'adapter certains dispositifs de haute pression existant pour des études très spécifiques de matériaux. Ceux-ci doivent présenter un caractère résonant dans l'UV pour pouvoir donner un signal Raman suffisamment intense. Nous avons choisi un domaine d'analyse limité en pression mais suffisant pour l'étude de cristaux organiques sous pression. La cellule à enclumes opposés que nous avons utilisé nécessite, comme les autres dispositifs de ce type, beaucoup de savoir faire. Cependant la technique est facile à mettre en œuvre dans les laboratoires ayant cette expertise. Avec ce type de dispositif le milieu transmetteur de pression doit être liquide. La compressibilité varie entre l'eau et les alcools. Mais ce n'est pas un facteur critique pour la pression maximale atteinte. En effet nous avons atteint des pressions similaires avec les deux milieux transmetteurs de pression. Il faudra tester des calibrants de pression plus précis dans la gamme 1 bar - 0,5 GPa (Fluospheres[®] en particulier).

Pour atteindre des pressions plus élevées, il faut envisager le montage d'une enclume saphir de plus grosse épaisseur. Les cellules de type Z permettent d'aller jusqu'à des épaisseurs de 1,2 mm. Sinon il faut utiliser d'autres systèmes à membrane pneumatique. Pour la même qualité de saphir que celle utilisé dans cette étude, on peut calculer selon la loi d'absorption de Beer Lambert, qu'une épaisseur de saphir de 2,2 mm, transmettrait 60 % au lieu de 80 % pour 1 mm. La perte de signal serait donc assez peu importante comparée à la qualité des spectres. A ce moment là nous espérons atteindre des pressions de quelques GPa.

Une autre piste reste ouverte ; celle de diamants de type IIa dont la limite d'absorption est à 220 nm. Ces diamants sont parfois difficile à trouver sur le marché. Ce type de pierre présente une transmission de 60% à 250 nm pour une épaisseur de 0,6 mm. On peut raisonnablement monter ces fenêtres sur la cellule de type Z. La perte de signal sera d'environ 20% par rapport aux fenêtres saphir mais l'on pourra atteindre 1 GPa.

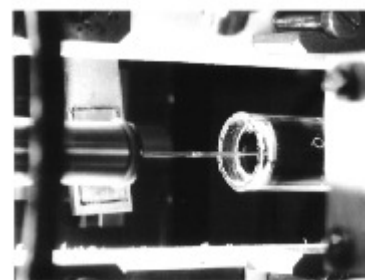
Enfin il faut parallèlement à cette étude spectroscopique, réaliser des spectres de diffraction de rayons X et des spectres de photoluminescence à des pressions intermédiaires à celles de l'étude de Tallman *et al.* (2004). La comparaison des trois techniques sera, j'en suis persuadé, très fructueuse.

Chapitre 5

Conclusions

J'ai exploré durant cette thèse deux nouveaux champs d'analyse *in situ* en spectroscopie Raman : (1) les très hautes températures, au delà de 2000 K et (2) l'effet de la pression sur la structure de cristaux moléculaires très luminescents, les deux grâce à la SRRUV. Cette technique vieille d'une trentaine d'année, commence à peine à faire ses preuves pour l'analyse *in situ* du suivi des réactions de synthèse des zéolithes dans des conditions hydrothermales (Fan *et al.*, 2009). Pourtant elle n'a jamais été utilisée à très haute température ou haute pression. Le choix des matériaux test n'a bien sur pas été fait au hasard. Il fallait d'abord montrer la faisabilité de ces projets analytiques.

Pour chauffer un échantillon jusqu'à 3000 K, nous avons conçu une cellule basée sur le principe du fil chauffant. Ce type de dispositif est d'une robustesse étonnante. Cela vient de la simplicité de sa conception. Nous avons réalisé un prototype présentant des améliorations notables par rapport aux modèles utilisés par le passé (Daniel *et al.*, 1995; Fiquet *et al.*, 1999). Tout d'abord en ce qui concerne la sécurité, les connections électriques sont maintenant bien isolées. L'échantillon et le fil/four sont confinés dans une atmosphère réductrice. Auparavant, seulement un flux de gaz inerte était soufflé sur le fil. Des fenêtres en dessus et en dessous permettent l'analyse simultanée du signal Raman UV et de la luminescence. Les matériaux de ces fenêtres sont bien sur adaptés au type de mesure réalisée. La mesure de température est indépendante du vieillissement du four. Elle est effectuée par pyrométrie bichromatique, émission du corps noir et à partir du spectre Raman du four en graphite. La simplicité de la cellule est relative car elle est composée de plus d'une trentaine de pièces mécaniques différentes. Cependant nous maîtrisons avec l'atelier de mécanique tous les éléments la composant. De son stade



(a) 1999



(b) 2012

FIGURE 5.1 – Photographie (a) du fil chauffant en 1999 et (b) de la cellule fermée actuelle.

de prototype, elle peut maintenant évoluer vers une utilisation plus routinière. Couplée à la SRRUV, elle est un outil disponible pour la communauté scientifique utilisatrice de l'instrument national Raman de l'INSU.

La technique peut être immédiatement appliquée à l'étude des silicates réfractaires d'intérêt géologique. L'un d'eux, Mg_2SiO_4 -forstérite, est un minéral majeur du manteau supérieur de la Terre. C'est aussi le silicate le plus abondant dans les disques protoplanétaires. Son évaporation dans les conditions circumstellaires a été étudié par Takigawa *et al.* (2009). Il possède un point de fusion élevé, 2163 K et aucune mesure Raman n'a pu être réalisée jusqu'à sa fusion (Gillet *et al.*, 1997).

Nous savions que les matériaux test utilisés dans nos expériences *in situ* étaient intrinsèquement de formidables sujets d'étude. Cela s'est vérifié à haute température avec le graphite et à haute pression avec le pérylène. Nous avons vérifié expérimentalement le modèle théorique de couplage électron-phonon décrit par Lazzeri *et al.* (2006) qui s'applique au graphite et au nanotubes de carbone. Il est crucial de comprendre les propriétés balistiques des électrons qui influent sur la conductance dans ces matériaux à haute température. Leur utilisation est inévitable dans les technologies à venir. Au delà de cette problématique, nous avons réalisé un étalonnage de la bande du G du graphite en Raman en fonction de la température. Le spectre Raman du graphite devient un « thermomètre », cela depuis 300 K jusqu'à 2700 K avec une précision de 3% au delà de 1500 K. Aucune mesure Raman n'avait jusqu'à présent été réalisée à de telles températures *in situ*.

Les cellules à enclumes diamant (CED), ou cellules à enclumes opposées, sont les dispositifs les plus souples et faciles à mettre en œuvre pour étudier les matériaux sous pression par spectroscopie Raman. Pourtant, les fenêtres diamant de celles ci sont opaques aux longueurs d'onde de l'UV profond (entre 190 et 270 nm), à l'exception des diamant de type IIa. Nous avons testé différentes fenêtres en saphirs de qualité UV pour remplacer le diamant. Montées dans la cellule à enclumes opposées Chervin type Z, elles nous permettent d'atteindre 0,8 GPa avec des joints en nickel et un milieu transmetteur liquide tel que l'eau ou les mélanges d'alcools. Cette gamme de pression doit être étendue dans l'avenir. L'utilisation de saphirs plus épais va permettre d'atteindre quelques GPa. Dans ce domaine de pression, les cristaux organiques moléculaires présentent des changements importants de leurs propriétés physiques et photoluminescentes en particulier.

Le pérylène est une molécule extrêmement luminescente. Les données Raman qui existent dessus sont issues de mesures CARS (Matsunuma *et al.*, 1988) ou du proche IR et de calculs *ab initio* (Shinohara *et al.*, 1998; Ong *et al.*, 1999). Si l'on essaye de travailler en pré-résonance à 457,9 nm, pour obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, il est impossible de détecter un signal Raman (voir figure 4.6). Dans l'UV profond, à 244 nm, nous sommes capable de réaliser un spectre résonant de la molécule. Le signal est assez intense pour faire une étude Raman sous pression du cristal organique formé par cette molécule. Nous avons suivi l'évolution des modes intramoléculaires en fonction de la pression depuis 1 atm jusqu'à 0,73 GPa. La pression appliquée est hydrostatique en utilisant des milieux transmetteurs de pression liquides comme l'eau et les alcools (ou leurs mélanges). Nous observons une évolution non linéaire des fréquences Raman et des intensités de certains modes de vibration. Les vibrations hors du plan de la molécule persistent malgré la pression. Ceci

nous laisse penser que la molécule garde une forme arquée à 0,7 GPa.

Les mesures spectroscopiques sur de tels matériaux aromatiques sont techniquement très difficiles surtout à cause de la forte absorption des faisceaux laser. Les dommages potentiels de l'échantillon peuvent influencer sur la mesure. Les techniques mises au point pour étudier ces matériaux à haute pression sont un vrai challenge. La compression de cristaux organiques moléculaires provoque le rapprochement des molécules adjacentes et le recouvrement de leurs orbitales. Cela entraîne (1) la possible création d'un réseau complexe constitué à la fois de carbones liés sp^2 et sp^3 et (2) la délocalisation des électrons et la réduction du gap d'énergie entre les niveaux électroniques fondamentaux et excités. Le lien entre cette variation des niveaux électroniques et la réactivité du matériau sous pression est encore bien mal compris. Grâce à des mesures d'absorption non linéaires à deux photons, Citroni *et al.* (2008) explique le rôle de la formation d'excimères¹ dans l'amorphisation du benzène en carbone amorphe hydrogéné sous l'effet de la pression. Je suis convaincu que des expériences similaires verront le jour dans le domaine des cristaux moléculaires sous pression. En combinant la SRRUV aux autres techniques analytiques telles que la diffraction de rayons X, la photoluminescence etc, les effets de la pression sur les propriétés physiques de ce type de matériaux seront mieux compris.

Les développements techniques et les protocoles que nous avons mis au point pour l'analyse en SRRUV *in situ* à haute pression ou très haute température démontrent la faisabilité de nouvelles études spectroscopiques. C'est un nouveau domaine d'analyse qui s'ouvre pour la recherche en physique et sur les matériaux mais aussi en sciences de l'univers.

1. Les excimères (Birks, 1975), ou excited dimers, sont ici créés sous pression par le rapprochement induit par la pression des deux monomères. Le terme exiplex est employé pour la formation de dimères hétéromoléculaires. Cependant dans le langage courant on parle en général d'excimère comme dans le cas des lasers. Ceux-ci sont composés d'un mélange d'un gaz noble et d'un halide (par exemple Xe Cl) présentant une forte répulsion dans l'état fondamental et une forte attraction dans l'état excité. Ceci créant une inversion de population à la base de l'effet laser.

Annexe A

Étude MWRS de films diamants semi conducteurs type-n ultra-nano-cristallins

Multiwavelength Raman spectroscopy of diamond nanowires present in *n*-type ultrananocrystalline films

R. Arenal,^{1,2,*} G. Montagnac,³ P. Bruno,² and D. M. Gruen²

¹Laboratoire d'Etude des Microstructures, ONERA-CNRS, 92322 Châtillon, France

²Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Illinois 60439, USA

³Laboratoire de Sciences de la Terre, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Lyon 69364, France

(Received 7 August 2007; revised manuscript received 12 October 2007; published 17 December 2007)

Multiwavelength Raman spectroscopy is employed to investigate ultrananocrystalline diamond films deposited by the plasma enhanced chemical vapor deposition technique. Recently, we have shown that the addition of nitrogen in the gas source during synthesis induce the formation of diamond *n*-type films, exhibiting the highest electrical conductivity at ambient temperature. This point is related with the formation of elongated diamond nanostructures and the presence of sp^2 -bonded carbon in these films. The Raman results presented here confirm these aspects and provide a better and deeper understanding of the nature of these films and their related optical and electronic properties.

DOI: 10.1103/PhysRevB.76.245316

PACS number(s): 78.30.-j, 81.05.Uw, 72.20.-i, 81.07.-b

I. INTRODUCTION

Nanodiamond materials have been the subject of high scientific interest in recent years due to their unique physical properties.^{1,2} In this sense, ultrananocrystalline diamond (UNCD) films are very promising nanostructured carbon materials. Such films consist of nanosized grains composed of 3–5 nm randomly oriented diamond crystallites surrounded by 0.2–0.3 nm wide grain boundaries.¹ These films are suitable as hard coatings on machine tools and rotating shaft seals. Recently, UNCD microelectromechanical system resonators have been shown to operate at frequencies considerably higher than similar resonators made of silicon and have very high Q values.³

UNCD films are synthesized from argon microwave plasmas containing 1% carbon in the form of C_{60} or CH_4 and are highly electrically insulating.¹ The progressive substitution of nitrogen for argon in the synthesis gas renders the films increasingly electrically conducting with conductivities reaching several hundred S/cm for 20% by volume of N_2 added to the synthesis gas.^{4–8} In our recent work, we showed that such electronic modifications, which are strongly correlated with the increase of nitrogen gas contents, are promoted by morphological changes. For more than 10% by volume of N_2 added to the synthesis gas, one observes the formation of diamond fibers.⁸ As their presence is related to the increasing electrical conductivity of the films, reaching several hundred S/cm, they are called nanowires. It was also shown that the remarkable increase in conductivity is associated with the fact that each nanowire is enveloped by an amorphous sheath. The sheath is composed of largely sp^2 -bonded carbon as assessed by electron energy loss spectroscopy (EELS) measurements. We suggest that the sheath and other sp^2 -bonded carbon material existing in those UNCD films are responsible for the high conductivity.

Raman spectroscopy is a nondestructive technique which provides useful information in materials in general^{9–11} and in carbon materials, in particular, such as sp^2/sp^3 ratio, density, sp^2 sites ordering,^{10,12–17} etc. Indeed, the optical, electrical, and mechanical properties of any carbon material depend on

the medium-range ordering, which comprises the degree of sp^2 clusters, the bond angle and length distortion, and the ordering inside the clusters.^{12–17}

Visible Raman scattering from carbons is mainly sensible to the sp^2 sites and less to the sp^3 bonding ones. That is due to the proximity of the visible laser wavelength to the band gap of sp^2 carbon atoms that leads to resonance enhancement in the corresponding Raman cross section.¹² In fact, sp^2 sites have a cross section for visible Raman more than 50 times larger than sp^3 sites.¹³ To overcome this problem, UV Raman spectroscopy was performed, in addition to visible Raman, to increase the sensitivity to sp^3 -bonded carbon through resonance enhancement of these atomic sites.

In this paper, we present a detailed multiwavelength Raman spectroscopy study on these UNCD *n*-type films. We improve the knowledge of these materials in the case where nitrogen is substituted for argon in the synthesis gas. This study is necessary in order to understand their transition from insulators to metal-like behavior (exhibiting a high conductivity).

II. EXPERIMENT

UNCD films were synthesized using microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MWPECVD) process. These films were grown on both Si and Si/SiO₂ wafers. The substrate temperature was 800 °C. Ar/CH₄/N₂ plasmas were investigated here with a nominal gas composition of 1% for CH₄ and variable Ar and N₂ flow rates so that the total gas flow was always 100 SCCM (SCCM denotes cubic centimeter per minute at STP). The nitrogen content was varied in the range between 0% and 20%. The electrical conductivity values of these films vary between 10⁻⁷ and 200 Ω cm⁻¹ for 0% and 20% of N₂ added, respectively.⁸

Unpolarized Raman spectra were excited with 514.5 and 632.8 nm of an argon-ion and He-Ne lasers, respectively, and were recorded by the Jobin-Yvon Labram HR800 visible spectrometer in backscattering geometry at room temperature. This Raman system consists of a microscope with 100× objective lens, which allows a spot size of ~1 μm.

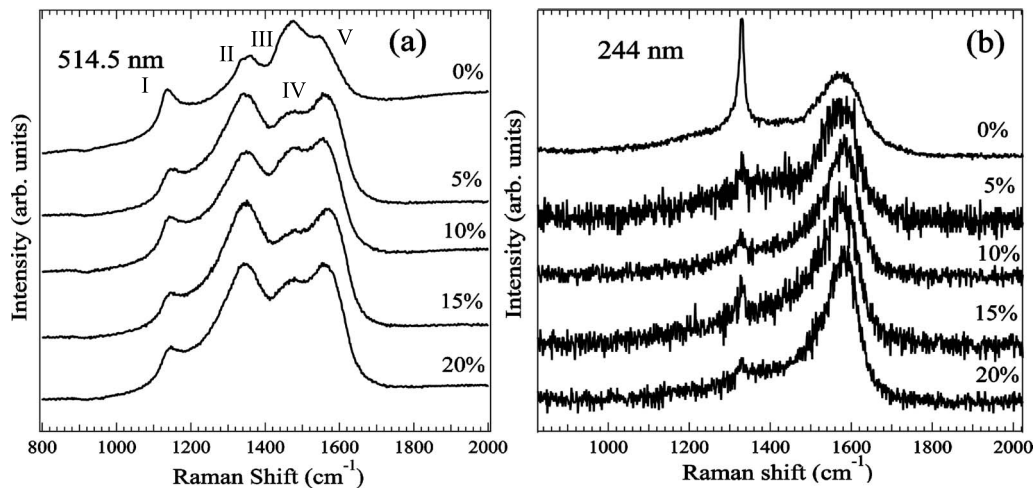


FIG. 1. Raman spectra at two different wavelengths of different UNCD films where nitrogen addition in the synthesis gas increases from 0% to 20% (substrate temperature of 800 °C during deposition): (a) 514.5 nm and (b) 244 nm.

Unpolarized UV spectra were collected at room temperature and excited by the 244 nm line of a frequency doubled argon-ion laser using Jobin-Yvon Labram HR800 UV spectrometer. A 40 \times objective lens was employed providing a spatial resolution of ~ 2 μm . In all the cases, we used low laser power density at the surface of the sample and short acquisition time in order to avoid damage. These parameters were kept the same for all samples. Spectral resolutions were 1 and 6 cm^{-1} for visible and UV excitations, respectively.

III. RESULTS

Figure 1(a) shows the Raman spectra recorded at 514.5 nm on different UNCD films where the percentage of N_2 gas during synthesis varies from 0% to 20%. Typical UNCD Raman features can be seen for all these samples. They consist of four distinctive peaks at 1140 (marked as I in this figure), 1345 (marked as III), ~ 1480 (marked as IV), and 1550–1580 cm^{-1} (marked as V). The pair of peaks at 1550–1580 and 1345 cm^{-1} are assigned to the *G* and *D* peaks of sp^2 -bonded carbon, respectively. The former corresponds to a bond-stretching vibration of a pair of sp^2 sites (in the form of olefinic chains or of aromatic rings), whereas the latter (*D* peak) is an A_{1g} breathing mode of a sixfold aromatic ring, which is activated by disorder.¹² For the peaks centered at 1140 and ~ 1480 cm^{-1} , they correspond, respectively, to the C-H bending and to the C-C stretching Raman modes of *trans*-polyacetylene (*t*-PA or poly- CH_x).^{18–22} The *t*-PA is an alternate chain of sp^2 carbon atoms, with a single hydrogen bonded to each carbon atom and this *t*-PA is lying in the grain boundary of UNCD crystallites.^{19,21,22} In addition to these features, there is a peak at 1332 cm^{-1} [marked as II in Fig. 1(a)]. This peak corresponds to the sp^3 sites (T_{2g} mode). The low cross section of the sp^3 -bonded carbon in the visible wavelength justifies the weak signal of this peak. Furthermore, we observe that this peak is clearly visible for the samples with 0% and 5% of N_2 , but it is not the case for the rest of the samples. This result indicates the increase of the quantity of the sp^2 -bonded carbon with the amount of nitro-

gen added to the synthesis gas. Similar result has been observed by Vlasov *et al.*²² In the same way, we observe an increase of the Raman scattering with the increase of nitrogen in the synthesis gas. This result confirms the increase of the sp^2 fraction for these samples as Achatz *et al.* pointed out by optical absorption measurements.²³ All these features in the Raman scattering at the visible excitation indicate that the overall structure of UNCD films is dominated by the sp^2 sites in the presence of sp^3 -bonded carbon as well as *t*-PA chains.

Turning to the analysis of the UV Raman results [see Fig. 1(b)], a very interesting point is the strong signal of the diamond peak at 1332 cm^{-1} in the spectra at 0% and the absence of this signal for the rest of the samples. As we know from our previous transmission electron microscopy (TEM) studies [selected area electron diffraction (SAED), high-resolution TEM (HRTEM), and EELS],⁸ the addition of nitrogen induces the formation in these films of diamond nanowires which are surrounded by a sp^2 carbon sheath and embedded in a matrix composed by UNCD grains. Thus, the absence of this peak at 1332 cm^{-1} for the UV excitation wavelength, particularly where one would expect the resonance enhancement of sp^3 -bonded carbon for these *n*-type UNCD films, indicates that the presence of highly optically absorbing sp^2 -bonded carbon strongly decreases the scattered Raman radiation intensity. Alternatively, the low Raman intensity due to sp^3 centers can be explained by the shallow penetration depth of UV light in these materials (only a few nanometers).²⁴ We note that this is not the case in the visible excitation wavelength because the penetration depth of visible light is 1–2 μm .

Figure 2(a) displays the Raman spectra obtained at 632.8 nm of the two extreme samples, with 0% and 20% of N_2 , respectively. These results are an extra proof of the existence of *t*-PA in these films. In this plot, we superpose to these spectra those recorded at 514.5 nm to show the dispersion (modification of the position of the peaks as a function of the excitation energy) of the two modes at 1140 and 1480 cm^{-1} of these polymeric chains. The behavior of these

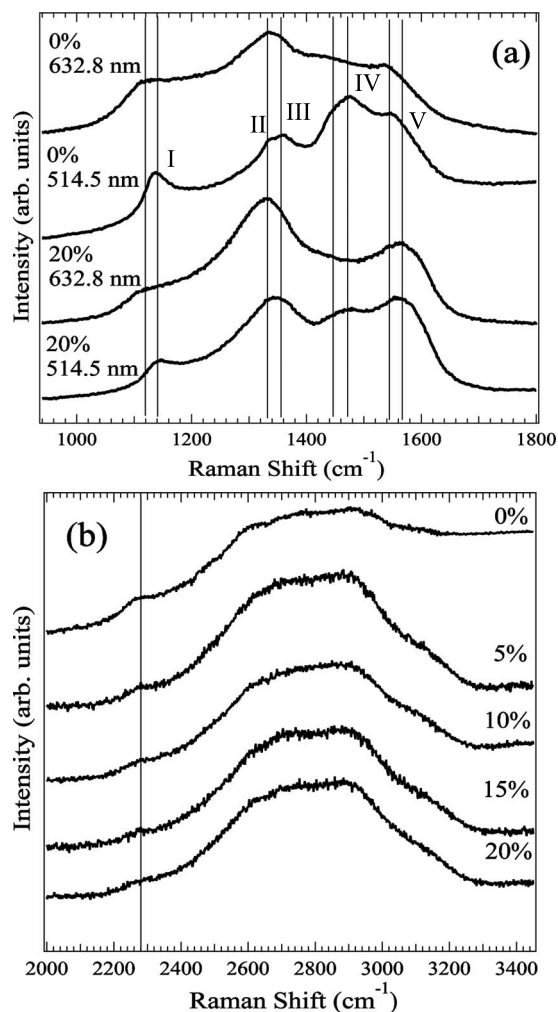


FIG. 2. (a) 514.5 and 632.8 nm Raman spectra of two different UNCD samples: 0% and 20% nitrogen additions. (b) Second order Raman spectra recorded at 514.5 nm of different UNCD samples where nitrogen addition in the synthesis gas increases from 0% to 20% (substrate temperature of 800 °C during deposition).

peaks with respect to the wavelength [Fig. 2(a)] was pointed out recently by several authors.²¹ On the other hand, it is interesting also to point out the dispersion shown by the *D* peak in these spectra. The dispersion of this peak is proportional to the order of sp^2 sites¹³: the dispersion increases for increasing order.

In the region of higher-order Raman spectra, a broad band in the range of 2500–3200 cm^{-1} is observed for all these UNCD films [Fig. 2(b)]. Three lines can be distinguished in this spectral region which correspond to the second order Raman of disordered sp^2 -bonded carbon, presenting a mixture of overtones of the 1350 and 1550 cm^{-1} modes and their combination.¹³ In these spectra, another weak band at 2275 cm^{-1} is visible. This corresponds to the second order Raman of *trans*-polyacetylene.²² In addition to this line, other combination and overtones of other modes from *t*-PA could be present in the broad band between 2500 and 3200 cm^{-1} described previously but they are masked or overlapped with the other modes from the overtones of the sp^2 -bonded carbons. It is interesting also to note that the

intensity of this peak at 2275 cm^{-1} is decreasing with the increasing of the N_2 addition to the synthesis gas.

The atomic concentration of nitrogen in the films is less than 1% even if the N_2 addition in the gas is 20%.^{25,26} It is known that the effects of low amounts of nitrogen on the Raman scattering, as we are dealing with here, are to induce π bonds and sp^2 clustering on carbon material.¹³ In addition, even if different kinds of nitrogen bonding in carbon nitrides (pyrrole, pyridine, or graphitelike) could be considered, the vibration frequencies of these solid systems are expected to be close to those of the pure carbon ones, 1300–1600 cm^{-1} for aromatic sp^2 rings and 1500–1600 cm^{-1} for olefinic chains. Thus, in this region of 1300–1600 cm^{-1} , there is no particular signal that we could distinguish from these modes compared with those coming from the carbon structures, and we neglect the contribution of those C-N and N-N modes.

In order to know about the carbon bonding, clustering, and order of the sp^2 sites as a function of nitrogen addition, we monitored several parameters: the position, the width [full width at half maximum (FWHM)], and the dispersion [variation of the position of the peak as a function of the excitation energy, $Disp(G)$] of the *G* peak, as well as the intensity ratio of the *D* and *G* peaks, $I(D)/I(G)$. Using Gaussian fits, we have studied all these parameters considering N-free systems for the reasons invoked above. We justify the choice for our fitting procedure using Gaussian line shape because this shape is expected for a random distribution of phonon lifetimes in disorder materials as we are dealing with here.^{12,27,28}

Figure 3(a) shows the position of the *G* peak with N_2 addition for 514.5 and 244 nm excitation wavelengths. This parameter is related with the bonding strength.^{13,29} It can be seen that this the peak is upshifted with the increase of N_2 addition for both excitation wavelengths, visible and UV. We attribute this upshift to the increase of clustering in these films with nitrogen addition.

The ratio between the intensity of the *D* and *G* peaks [$I(D)/I(G)$] provides a measure of the ordering of the sp^2 -bonded carbon. In our case [Fig. 3(b)], as the nitrogen addition increases, the long range ordering in the sp^2 sites increases and the *D* peak becomes more prominent. Moreover, the *D* peak intensity is quite sensitive to the cluster size and, as the cluster size increases, this intensity decreases with respect to that of the *G* peak. Thus, from $I(D)/I(G)$, it is possible, using an empirical expression,¹² to estimate the size of the clusters (or the in-plane correlation length L_a). In our case, they vary from 11 to 14.5 Å with N_2 addition [see Fig. 3(b)]. These L_a values correspond to approximately five aromatic rings per cluster. Thus, the analysis of this parameter provides information about the number of aromatic rings in the cluster which, as we show, increases with nitrogen addition.

The width of the *G* peak (FWHM in our case) reflects the bond length and angle distortion.^{12,13,17,27} In Fig. 4(a), for both excitation wavelengths, FWHM decreases gradually with nitrogen addition. This indicates that the graphitic clusters become larger and more ordered, in agreement with the size dependence (higher L_a). On the other hand, as expected, the FWHM of the *G* peak is lower for UV excitation. Lower excitation wavelengths are resonant with smaller clusters and then $FWHM(G)$ decreases with lambda.^{13,27}

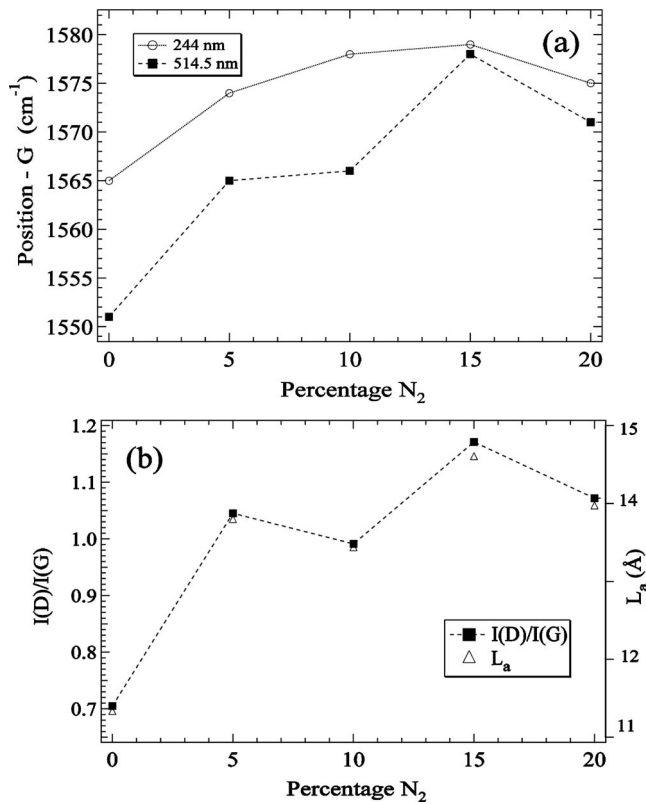


FIG. 3. (a) Variation of the G peak position with nitrogen addition in the synthesis gas of UNCD films. (b) Variation of the D to G peaks intensity ratio $[I(D)/I(G)]$ for these UNCD films.

Figure 4(b) shows the dispersion of the G peak position, $\text{Disp}(G)$. This parameter gives an idea of the topological order (size and shape) of the sp^2 clusters.²⁷ This value is zero when no sp^2 bonds exist in the form of chains and only perfect rings are present. That is due to the fact that the bond lengths of the olefinic sp^2 chains are shorter than those of the aromatic sp^2 groups. Thus, they have higher vibrational frequencies and their contribution to the UV Raman scattering (short wavelengths) must be larger due to the resonance phenomenon.^{27,30} In such case, their response is hardly affected by the wavelength employed. From our results, we conclude that the G peak comes only from the response of the aromatic rings and that these chains are not present in our films. Moreover, this also means that the films are composed of sp^2 rings with the π bonds fully delocalized, and this delocalization increases as a function of the added N_2 .^{12,27} The electronic delocalization is strongly supported by the measurements of Mares *et al.* on giant negative magnetoresistance.³¹

Figure 5(a) shows the position of the G peak against the $I(D)/I(G)$ ratio. There is a linear relationship between those parameters. This plot confirms that the clustering increases with N_2 addition. Furthermore, a similar trend is shown in Fig. 5(b) where we plot the FWHM of the G peak as a function of the $I(D)/I(G)$ ratio. From this figure, we conclude that the order of the graphitelike clusters increases as well as the size of those rings.

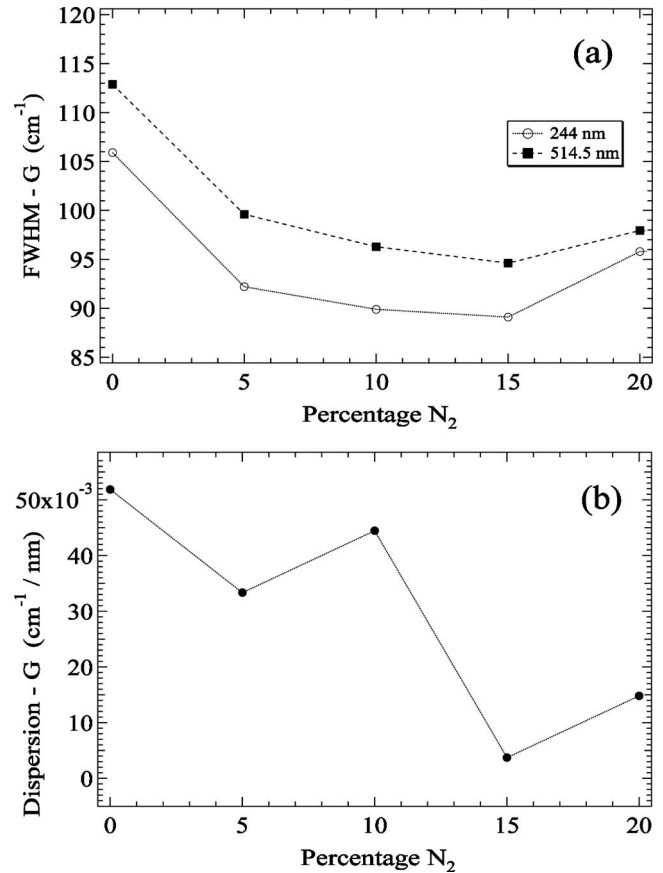


FIG. 4. (a) FWHM of the G peak for UNCD films as a function of nitrogen addition in the synthesis gas. (b) Dispersion of the G peak for these UNCD films.

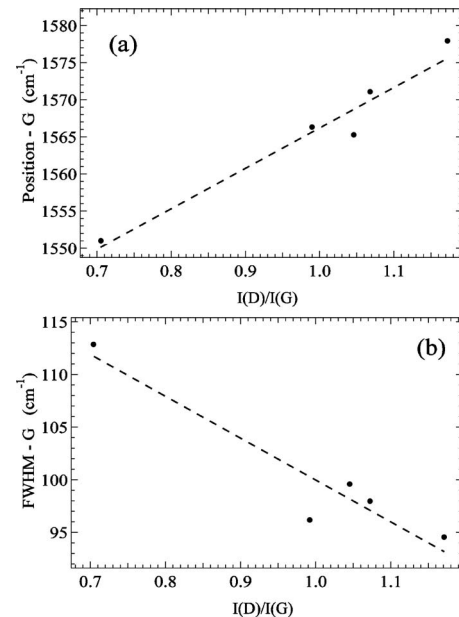


FIG. 5. (a) Variation of the G peak position against $I(D)/I(G)$ for these UNCD films. (b) Plot of the $\text{FWHM}(G)$ versus $I(D)/I(G)$.

IV. DISCUSSION

The progressive substitution of nitrogen for argon in the synthesis gas in these UNCD films provokes morphological changes and electronic modifications of the UNCD films.^{5,8,25} As we invoked before, the electrical conductivity of the films increases with the increase of nitrogen. In fact, these films constitute the highest currently available *n*-type diamond material that is electrically conducting at ambient temperatures with conductivity values of several hundred S/cm for 20% by volume of added N₂. The abrupt change in conductivity behavior suggests a microstructural transformation that could account for the occurrence of the insulator-metal transition. Our recent TEM studies (HRTEM, SAED, and EELS) showed the formation of diamond nanowires and the presence of a significant fraction of *sp*² atoms, some of them in the form of a carbon sheath surrounding the nanowires (NWs).

Optical and electrical properties of carbon materials presenting a mixture *sp*²-/*sp*³-bonded carbon as is the case of UNCD, diamondlike carbon, or CN_x films are correlated with the degree of clustering (size, density, and order).^{12,13,17} Furthermore, from recent works, it is known that nitrogen incorporation into a carbon network has significant effects on the aromatic clustering kinetics: changing the bonding length compared with the pure carbon network and enhancing the order in a disordered carbon network.^{13,29} Our present studies confirm those aspects. The lack of dispersion of the position of the *G* peak indicates that the clusters are only composed of *sp*² aromatic rings. The upshifting of the *G* peak and the narrowing of its peak width with nitrogen addition in the synthesis gas indicate the increase of the *sp*² fraction in the films. Moreover, the trends of the FWHM of the *G* peak are similar for 244 and 514.5 nm excitation wavelengths, decreasing as a function of the addition of N₂ in the gas phase. This indicates an increase of the structural order, inducing a decrease in the bond length and angle distortion.^{13,14,29} On other hand, the ratio between the intensities of the *D* and *G* peaks, *I*(*D*)/*I*(*G*), provides information about the delocalization of the π bonds in these rings. This value is different from zero indicating that the π bonds are delocalized and this delocalization increases as a function of the added nitrogen.²⁷ It is known that the gap is controlled by the π -electron delocalization.^{12,31} Thus, this result confirms previous results showing the electronic weak localization for these films.³¹

The absence of any feature corresponding to the *sp*³-bonded carbon in the UV Raman spectra for the samples

where nitrogen is added indicates the presence of material which prevents the scattering of the diamond sites. This confirms our TEM (EELS and HRTEM) results showing the presence of a *sp*² sheath surrounding the diamond NWs.⁸ We suggest that the presence of this *sp*² layer justifies the lack of signal of the *sp*³ atoms in the UV Raman spectra. Moreover, as we pointed out in our recent work,⁸ this *sp*²-bonded carbon sheath provides a plausible transport mechanism for electronic conductivity to occur. This point, in addition to the results presented here and concerning the *sp*² clustering, is crucial to understand the high conductivity values shown by of these *n*-type UNCD films.

V. CONCLUSION

Visible and UV Raman spectroscopies were used to investigate UNCD films deposited by MWPECVD on Si and Si/SiO₂ substrates at 800 °C with 0%, 5%, 10%, 15%, and 20% nitrogen substitutions for Ar in the synthesis gas. Therefore, this multiwavelength Raman study that we carried out allows a direct correlation of the Raman parameters with N₂ addition at the gas source, which is not possible for single wavelength excitation. The Raman characteristics and structural changes in the films were studied as a function of this progressive substitution of nitrogen for argon.

From these studies, we conclude that the addition of nitrogen to the synthesis gas, besides the formation of the diamond NWs that we reported recently,⁸ promotes the *sp*² aromatic clustering, the increase of the size of these clusters, and the enhancement of their ordering. Furthermore, the UV Raman studies confirm the presence of *sp*²-bonded carbon in the films, preventing the Raman scattering of the *sp*³ sites. This is a supplementary proof to the existence of carbon sheath surrounded the diamond NWs which represents an excellent path for the electrons. We confirmed also the presence of *trans*-polyacetylene in these films. All these results explain the electronic modifications observed on these UNCD films when nitrogen reaches 10% in volume or more: optical absorption and electrical conductivity.^{6,8,31,32} Thus, the present study improves our knowledge of the composition and structure of *n*-type UNCD films and provides further insight into the interesting properties of these films.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, under Contract No. DE-AC02-06CH11357.

*Corresponding author. raul.arenal@onera.fr

¹D. M. Gruen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 211 (1999).

²O. A. Shenderova and D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond* (William Andrew, New York, 2006).

³S. Srinivasan, J. Hiller, B. Kabius, and O. Auciello, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 134101 (2007).

⁴S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. Birrell, J. A. Carlisle, L. A.

Curtiss, A. N. Goyette, D. M. Gruen, A. R. Krauss, J. Schlueter, A. Sumant, and P. Zapol, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1441 (2001).

⁵J. Birrell, J. A. Carlisle, O. Auciello, D. M. Gruen, and J. M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2235 (2002).

⁶P. Achatz, O. A. Williams, P. Bruno, D. Gruen, J. A. Garrido, and M. Stutzmann, *Phys. Rev. B* **74**, 155429 (2006).

⁷O. A. Williams, *Semicond. Sci. Technol.* **21**, R49 (2006).

- ⁸R. Arenal, P. Bruno, D. J. Miller, M. Bleuel, J. Lal, and D. M. Gruen, *Phys. Rev. B* **75**, 195431 (2007).
- ⁹M. Cardona and G. Guntherodt, *Light Scattering in Solids* (Springer, New York, 1982).
- ¹⁰S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties* (Wiley-VCH, Berlin, 2004).
- ¹¹R. Arenal, A. C. Ferrari, S. Reich, L. Wirtz, J.-Y. Mevellec, S. Lefrant, A. Rubio, and A. Loiseau, *Nano Lett.* **6**, 1812 (2006).
- ¹²A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
- ¹³A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **64**, 075414 (2001).
- ¹⁴S. E. Rodil, A. C. Ferrari, J. Robertson, and W. I. Milne, *J. Appl. Phys.* **89**, 5425 (2001).
- ¹⁵D. Roy, M. Chhowalla, N. Hellgren, T. W. Clyne, and G. A. J. Amaratunga, *Phys. Rev. B* **70**, 035406 (2004).
- ¹⁶A. C. Y. Liu, R. Arenal, and X. Chen, *Phys. Rev. B* **76**, 121401(R) (2007).
- ¹⁷R. Arenal and A. C. Y. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 211903 (2007).
- ¹⁸T. Lopez-Rios, E. Sandre, S. Leclerq, and E. Sauvain, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4935 (1996).
- ¹⁹A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **63**, 121405 (2001).
- ²⁰R. Pfeiffer, H. Kuzmany, N. Salk, and B. Gunther, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4149 (2003).
- ²¹H. Kuzmany, R. Pfeiffer, N. Salk, and B. Gunther, *Carbon* **42**, 911 (2004).
- ²²I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, E. Goovaerts, A. V. Saveliev, and M. V. Kanzyuba, *Phys. Status Solidi A* **203**, 3028 (2006).
- ²³P. Achatz, J. A. Garrido, M. Stutzmann, O. A. Williams, D. M. Gruen, A. Kromka, and D. Steinmuller, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 101908 (2006).
- ²⁴S. Gupta, B. R. Weiner, W. H. Nelson, and G. Morell, *J. Raman Spectrosc.* **34**, 192 (2003).
- ²⁵J. Birrell, J. E. Gerbi, O. Auciello, J. M. Gibson, D. M. Gruen, and J. A. Carlisle, *J. Appl. Phys.* **93**, 5606 (2003).
- ²⁶R. Arenal, O. Stephan, P. Bruno, and D. M. Gruen (unpublished).
- ²⁷C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **72**, 085401 (2005).
- ²⁸M. A. Tamor and W. C. Vassell, *J. Appl. Phys.* **76**, 3823 (1994).
- ²⁹G. Abrasonis, R. Gago, M. Vinnichenko, U. Kreissig, A. Kolitsch, and W. Mller, *Phys. Rev. B* **73**, 125427 (2006).
- ³⁰K. W. R. Gilkes, H. S. Sands, D. N. Batchelder, J. Robertson, and W. I. Milne, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1980 (1997).
- ³¹J. J. Mares, P. Hubic, J. Kristofik, D. Kindl, M. Fanta, M. Nesladek, O. Williams, and D. M. Gruen, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 092107 (2006).
- ³²S. Bhattacharyya, *Phys. Rev. B* **70**, 125412 (2004).

Annexe B

Étude MWRS de kérogènes chondritiques

Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals

E. Quirico^{a,*}, G. Montagnac^b, J.-N. Rouzaud^c, L. Bonal^d, M. Bourot-Denise^e, S. Duber^f, B. Reynard^b

^a Université Joseph Fourier, CNRS/INSU, Laboratoire de Planétologie de Grenoble UMR 5109, Bâtiment D de Physique, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

^b Laboratoire de Sciences de la Terre, CNRS UMR 5570, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 7, France

^c Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure de Paris, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 5, France

^d University of Hawai'i at Manoa, Hawai'i Institute of Geophysics and Planetology, 1680 East-West Road, POST 602 Honolulu, HI 96822, USA

^e Muséum National d'Histoire Naturelle Laboratoire d'Etude de la Matière Extraterrestre, 61 rue Buffon, 75231 Paris Cedex 05, France

^f Faculty of Earth Sciences, University of Silesia, Bedzinska 60, 41-200 Sosnowiec, Poland

A B S T R A C T

Geothermometers based on Raman spectrometry of carbonaceous matter and covering a wide range of temperatures (100–650 °C) have been developed over recent years. While Raman data have been largely interpreted in terms of temperature, they are also the fingerprint of certain metamorphic conditions, especially in the low temperature range relevant to poorly ordered carbonaceous matter. This study investigates the Raman spectra of two series of chondritic carbonaceous matter and coal samples formed from different precursors and under different metamorphic conditions.

The Raman spectra of Polyaromatic Carbonaceous Matter (PCM) from 42 chondrites and 27 coal samples, measured with visible (514 nm) and ultra-violet (244 nm) excitation wavelengths, are analyzed. The Raman spectra of low rank coals and chondrites of petrologic types 1 and 2, which contain the more disordered PCM, reflect the distinct carbon structures of their precursors. The 514 nm Raman spectra of high rank coals and chondrites of petrologic type 3 exhibit continuous and systematic spectral differences reflecting different carbon structures present during the metamorphism event. They result from differences in the chemical structures of the precursors concerning for instance the reticulation of polyaromatic units or an abundance of ether functional groups, or possibly from a lack of carbonization processes to efficiently expel oxygen heteroatoms, due to weak lithostatic pressure and confinement. These results suggest that the use of low temperature carbon thermometers should be restricted to a given geological context. At the same time, the sensitivity of Raman spectra to precursors and certain metamorphic conditions could be used to obtain information other than temperature.

The analysis also provides evidence of the accretion of *relatively* homogeneous PCM precursors among ordinary CO and CV carbonaceous chondrite parent bodies, given that the 514 nm Raman spectra of PCM efficiently trace the metamorphism grades. Looking closer, however, the 514 nm Raman data are more scattered in chondrites than in coals and the maturity tracers are less sensitive and miscorrelate with the atomic H/C ratio, suggesting slight compositional and structural differences among the PCM precursors accreted.

1. Introduction

Polyaromatic Carbonaceous Matter (PCM) found in pristine chondrites has been structurally and chemically transformed during thermal metamorphism in the parent asteroid. The degree of advancement of this transformation (termed *maturity* in this study) reflects the degree of thermal metamorphism and its use for determining thermodynamic (maximum temperature) and/or kinetic (duration) parameters driving asteroidal metamorphism has become a challenging issue (Quirico et al.,

2003; Bonal et al., 2006, 2007; Busemann et al., 2007; Cody et al., 2008). The degree of structural order of chondritic PCM has been unambiguously related to the degree of thermal metamorphism in all classes of chondrites and has been used to determine petrologic types (Bonal et al., 2006, 2007; Rochette et al., 2008; Robin et al., 2008). However, several questions remain regarding the maturation conditions, such as the role of the weak pressure, extent of oxidation processes and possible chemical heterogeneity of the carbonaceous precursors (Yabuta et al., 2005; Alexander et al., 2007; Bonal et al., 2007).

For terrestrial geological contexts, carbon thermometry based on micro-Raman spectroscopy has been successfully developed in the 300–650 °C temperature range (Beysac et al., 2002). Under these conditions, carbonaceous matter graphitizes and its Raman spectrum

is controlled by the maximum temperature. A minimum pressure is required to promote graphitization, but above this threshold, pressure does not control the Raman spectra. The Raman spectra also seem to be insensitive to the nature of the organic precursor (Beysac et al., 2002, 2003). This thermometer has been tentatively extended to temperatures <300 °C (Rahl et al., 2005). However, in this range of metamorphism, precursor effects are expected and Raman spectra could also be the fingerprint of parameters other than temperature (e.g. tectonic constraints, duration, mineral catalysis).

The goal of this study is to question the interpretation of poorly ordered PCM Raman spectra by studying two series of different carbon materials: chondritic PCM and coals. PCMs in chondrites of petrologic types 1 and 2 have H/C and O/C elemental ratios similar to low rank coals, but exhibit a different chemical structure and geochemical signatures (Bandurski and Nagy, 1976; Gardinier et al., 2000; Binet et al., 2004). Interestingly, their Raman spectra exhibit spectral differences with those of chondrites (Quirico et al., 2003). We have performed an analysis of Raman spectra of PCM in 42 chondrites (petrologic types from 1 to 3) and 27 coal samples, which were collected using visible (514 nm) and ultra-violet (244 nm) excitation wavelengths. These data include those published earlier by Raynal (2003), Bonal et al. (2006, 2007). The decisive advantage of using these two excitation wavelengths concerns the highly disordered PCM in unmetamorphosed chondrites (petrologic types 1 and 2) and low rank coals, which are difficult to investigate using a single visible excitation (Ferrari and Robertson, 2001). The Raman spectra were analyzed by fitting the first-order carbon bands and by Principal Component Analysis (PCA) which made it possible to take into account the whole spectral variation.

2. Samples and analytical conditions

2.1. Samples and samples preparation

Two series of coals were used. The first is composed of coal powders provided by the Penn State University Data Bank. They were previously accurately characterized in this institute, providing the elemental compositions H/C and O/C, and the mean maximum vitrinite reflectance (R_m) [see <http://www.energy.psu.edu/copl/doesb.html>]. This series covers a broad range of ranks, ranging from lignite to metaanthracite (Table 1). These samples were earlier studied by Raman spectroscopy using a 514 nm excitation (Raynal, 2003; Quirico et al., 2003, 2005). The second is the anthracite series presented in Duber et al. (2000), with ranks in the range $2 < R_m < 7\%$. For Raman analysis, grains were picked from coal powders and crushed onto a glass slide. The anthracite series of Duber et al. (2000) was measured on the polished sections used to characterize vitrinite reflectance. The effect of polishing was a particular concern, because this stage of sample preparation is known to induce structural defects in graphitic compounds (Pasteris, 1989). Raman spectra were measured on polished sections and raw powders of two coals of high ranks. They demonstrated that, for these compounds much less organized than graphite, polishing has no significant effect on the structure.

Chondrites were provided by several institutes, except for the Tagish Lake samples purchased from a private seller (Table 1). Chondrites of petrologic type 3 were analyzed as matrix fragments separated from whole rock under a binocular by hand or with a micromanipulator, and crushed onto a glass slide for Raman analysis. The Raman data for some of these objects have already been published (Raynal, 2003; Bonal et al., 2006, 2007). The scattering yield of PCM is lower in UV Raman spectroscopy than in visible Raman spectroscopy. Consequently, chondrites of petrologic types 1 or 2 could not be studied as raw matrix fragments because of their low carbon concentration (<4 wt.%). Their Insoluble Organic Matter (IOM) was chemically extracted by mineral dissolution. The standard procedure in organic geochemistry using HF/HCl acids was adapted to small

quantities by performing all the operations in the same polypropylene microtube (2 ml) in order to minimize matter loss. Shaking was achieved by argon bubbling and/or an ultrasound bath. Samples were first washed with water and a methanol/chloroform mixture [Me-OH/CHCl₃, 1/2, v/v] to remove the soluble fraction. Carbonates were removed by washing with a 6N HCl solution (1 h), followed by neutralisation with distilled water. Silicates were dissolved using a [28N HF/6N HCl solution, 2/1, v/v] with 3 cycles of 8 h, each followed by neutralisation with distilled water. Hot HCl was then used to remove neoformed fluor bearing minerals. Lastly, the sample was washed again with water and the methanol/chloroform mixture to remove engaged soluble molecules and the final IOM was dried in an argon atmosphere.

Highly precious samples available in minute quantities (e.g. the CR2 Renazzo chondrite) were demineralized using an improved protocol. Micrometric matrix grains were deposited onto gold foils or a teflon grid at the bottom of a home made Teflon sample holder. The sample holder was located in an argon purged box in order to avoid oxidation by oxygen and atmospheric water. The sequence and products used for extraction were the same as in the protocol described above, but the liquids were delivered and expelled using a peristaltic pump. This avoided time-consuming neutralisation/centrifugation sequences. Complete extraction required 24 h, compared to one week with the standard protocol, and an initial mass lower by a factor of 1000–100,000. The protocol was adjusted using well known chondrites (Orgueil and Murchison). The IOM produced was compared with other IOM produced at LPG and Ecole de Chimie de Paris (courtesy of Dr S. Derenne). It was analyzed by Electron Dispersive Spectrometry with a scanning electron microscope and by micro-infrared and micro-Raman spectroscopy.

2.2. Raman spectrometers and measurement procedure

Raman measurements were performed at Laboratoire de Sciences de la Terre (ENS-Lyon, France). Unpolarized Raman spectra were excited with the 514.5 nm wavelength of an argon-ion laser (Spectra Physics) and collected in back scattering geometry at room temperature by two different micro spectrometers. The first was a DILOR XY with a double monochromator used in subtractive mode and equipped with an LN₂ cooled CCD (liquid nitrogen cooled charge-coupled device) detector. An Olympus X50 objective lens allowed a spot size of 2–3 μm across. The second micro spectrometer was a LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon) implemented with a single dispersive grating. Olympus X50 and X100 objectives were employed providing spot size diameters of 2–3 μm and ~1 μm across, respectively. Unpolarized UV Raman spectra were excited by the 244 nm wavelength of a frequency doubled argon-ion laser (Spectra Physics) and collected with a LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon) designed for UV radiation. An OFR X40 objective lens was used providing a spot size of 4–5 μm across.

The reproducibility of Raman micro-measurements on poorly ordered CM is a very complex issue. Sample heating and photostability (annealing, photooxidation, and photolysis) appear to be critical problems which cannot be fully resolved. Bonal et al. (2006) showed that their set of measurements correlate well with those of Quirico et al. (2003), but the slope of the regression line was not equal to one. Consequently, only Raman spectra acquired under similar experimental conditions were compared. Four runs of measurements were considered in this study (Table 1): (a) 514 nm excitation, × 50 objective, power onto sample $P=400\text{--}800\ \mu\text{W}$, irradiation time $t=300\ \text{s}$ and spectrometer grating of 1800 g/mm (b) 244 nm excitation, × 40, $P=100\text{--}300\ \mu\text{W}$, $t=360\ \text{s}$ and 600 g/mm (c) 514 nm, × 50, $P=515\ \mu\text{W}$, $t=540\ \text{s}$ and 1800 g/mm and (d) 514 nm, × 100, $P=500\ \mu\text{W}$, $t=90\ \text{s}$ and 600 g/mm.

Sample photostability appears to be a very difficult issue in 244 nm Raman measurements, requiring care and a dedicated analytical strategy. They are addressed in detail in Quirico et al. (2008). In the

Table 1

Elemental compositions, maturity and Raman experimental conditions for the samples studied.

Sample	H/C-O/C	Rm/CG %/PT	FWHM-D (cm ⁻¹)	Exp. Cond.	Sample	H/C-O/C	Rm/CG %/PT	FWHM-D (cm ⁻¹)	Exp. Cond.
Penn State Coals					Chondrites				
PSOC1532	0.904–0.246	0.33		a,b	Semarkona	56.3–47.6	UOC3.0	248 ± 11	c
DECS11	0.730–0.206	0.35		a,b	Bishunpur	57.7–25.1	UOC3.1	177 ± 10	c
DECS9	0.823–0.175	0.38		a,b	Krymka	70.7–34.8	UOC3.1	169 ± 9	c
PSOC1482	0.758–0.230	0.39		a,b	Chainpur	44.8–29.6	UOC3.4	150 ± 7	c
DECS27	0.824–0.133	0.46		a,b	Tieschitz	66.5–16.0	UOC3.6	120 ± 5	c
DECS2	0.836–0.102	0.52		a,b	Parnalee		UOC3.7	66 ± 5	c
PSOC1501	0.786–0.110	0.73		a,b	Dhajala		UOC3.8		c
PSOC1540	0.806–0.036	1.28	246 ± 7	c	GRO95502	25.30.71	UOC	153 ± 8	c
DECS13	0.673–0.04	1.35	231 ± 9	c	GRO95544		UOC	146 ± 20	c
PSOC1516	0.633–0.026	1.73	255 ± 4	c	GRO95545		UOC	107 ± 25	c
PSOC880	0.661–0.020	1.86	232 ± 19	c	LEW86018		UOC	142 ± 8	c
PSOC383	0.544–0.023	2.57	221 ± 20	c	MET00526		UOC	191 ± 25	c
PSOC384	0.501–0.012	2.7	222 ± 7	c	MET96503	24.61.88	UOC	187 ± 11	c
PSOC1515	0.532–0.027	2.8	234 ± 9	c	QUE97008		UOC	220 ± 9	c
DECS21	0.532–0.029	5.19	166 ± 7	c	Y791324		UOC	160 ± 10	c
PSOC1468	0.175–0.012	5.45	127 ± 4	c	Y791558		UOC	161 ± 9	c
MA		7.00	94 ± 6	c	EET90161		UOC	182 ± 13	c
Anthracites					ALHA77307				
A	0.24-xx	6.19	147 ± 4.5	d	Colony	12.9–2.04	CO	217 ± 11	c
D	0.43-xx	2.9	234 ± 19	d	Felix	32.7–2.01	CO	175 ± 10	c
E	0.41-xx	3.4	244 ± 18	d	Kainsaz	16.3–0.60	CO	89 ± 9	c
G	0.51-xx	2.3	265 ± 2	d	Lanc		CO	117 ± 6	c
H	0.40-xx	3.65	238 ± 8.5	d	Ornans		CO	83 ± 8	c
I	0.47-xx	2.76	253 ± 6	d	Isna		CO	77 ± 2	c
J	0.04-xx	8.87	97 ± 8	d	Warrenton		CO	69 ± 9	c
K	0.39-xx	3.33	234 ± 13	d	FRO99040		CO	68 ± 3	c
L	0.28-xx	5.28	155 ± 22.5	d	Moss		CO	96 ± 12	c
M	0.38-xx	3.33	242 ± 14	d	Kaba	31.3–1.29	CV	79 ± 2	c
Chondrites					Allende				
Orgueil	67.3–3.49	C11		a,b	Axtell	17.4–0.48	CV	65 ± 4	c
Alais		C11		a,b	Bali	37.40.46	CV	72 ± 4	c
Cold Bokkeveld	62.3–57.6	CM2		a,b	Vigarano	0.82–10.7	CV	91 ± 7	c
Murchison	66.5–58.8	CM2		a,b	Efiremovka	21.50.67	CV	158 ± 6	c
Murray	61.6–67.7	CM2		a,b	Grosnaja		CV	155 ± 17	c
Renazzo		CR2		a,b	Mokoia	20.4–0.88	CV	106 ± 6	c
Tagish Lake	67.2–33.7	C12		a,b	Leoville	16.4–1.15	CV	89 ± 8	c
								169 ± 10	c

Rm: mean maximum vitrinite reflectance. CG: chemical group (chondrites). PT: petrologic type. Mean maximum vitrinite reflectances (Rm) are from Penn State Data Bank and [Duber et al. \(2000\)](#). FWHM-D is indicated if its value is significant in terms of maturation grade, except Dhajala (the number of spectra was too low to provide a meaningful average value). H/C and O/C are atomic elemental compositions from Penn State Data Bank for Penn State coals, [Duber et al. \(2000\)](#) for anthracite series and [Alexander et al. \(2007\)](#) for chondritic PCM. See text for the description of the experimental conditions.

present study, the experimental conditions are similar to those described in [Quirico et al. \(2008\)](#).

3. Analysis of Raman spectra

The typical Raman spectrum of PCM exhibits several bands, the most intense being the first-order band peaking at ~ 1600 cm⁻¹ (G band) and ~ 1350 cm⁻¹ (D band). The G band (G for graphite) is assigned to the E_{2g2} vibrational mode of the aromatic plane and is present in all PCM whatever the degree of structural order. On the other hand, the D band (D for defects) is not present in a perfectly stacked graphite and is induced by structural defects in the material ([Tuinstra and Koenig, 1970](#); [Beny-Bassez and Rouzaud, 1985](#)).

Raman spectra of PCM are generally analyzed by fitting the first-order carbon bands. Many fitting models have been proposed in the literature, using various numbers and types of spectral profiles ([Beny-Bassez and Rouzaud, 1985](#); [Beyssac et al., 2002](#); [Quirico et al., 2003](#); [Sadezky et al., 2005](#)). In this study we used a 2-band fit model, with a Lorentzian profile for the D peak and a Breit–Wigner–Fano profile for the G peak (LBWF fit; e.g. [Bonal et al. \(2006\)](#)). The use of 2 spectral components minimizes the number of free parameters (7) and solves the critical issue of solution unicity. There is no physical justification for choosing these profiles, due to the fact that the physical mechanisms controlling the first-order carbon bands are not yet fully understood ([Ferrari and Robertson, 2000](#)). For each series of

samples, whatever their maturity, the fits converged properly from the same set of initial parameters. However, the 2-band fit model well reproduces the D peak of chondrites but is not fully satisfactory for coals. Within the maturity range $2.5 < Rm < 5\%$, the D band has a complex structure and should be better fitted using at least three spectral components ([Fig. 1](#)).

In order to account for all spectral information, we performed Principal Component Analysis (PCA) on the spectra. The intensities in the range 800–1990 cm⁻¹ were considered as input variables. The efficiency of the PCA was evaluated as the number of principal components required to account for >90% of the variance (in all cases, 6 principal components were enough). The spectra were finally characterized by their projection coefficients along these principal components. This analysis made it possible to accurately quantify subtle spectral differences among the spectra, circumventing complex fitting procedures using several components.

However, no physical interpretation of these principal components is attempted since the structural parameters which control the shape, width and relative intensities of the first-order carbon bands are not yet understood. The principal components are regarded as a sensitive fingerprint of spectral differences among Raman spectra. PCAs were performed with the IDL Software, using the PCOMP function. Spectra were first corrected for fluorescence background using a linear baseline and normalized with respect to the peak intensity of the G band.

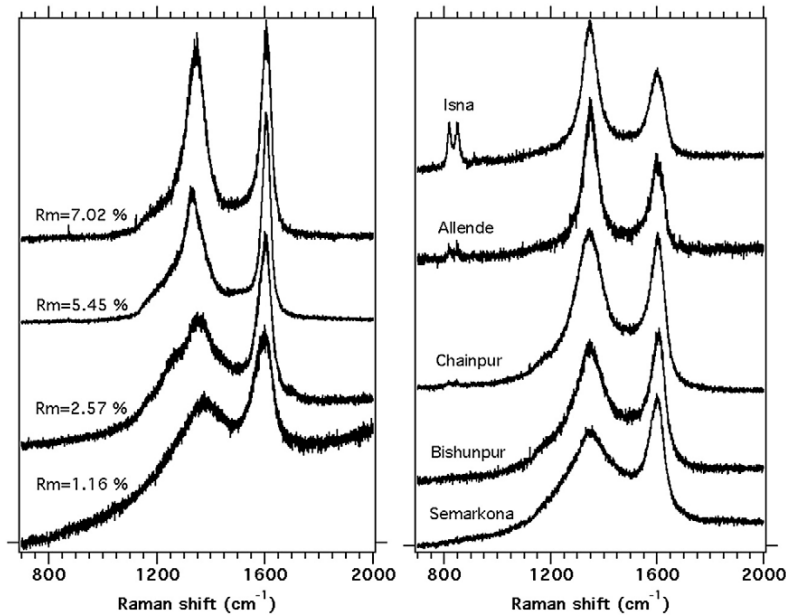


Fig. 1. 514 nm Raman spectra of coals (left) and chondrites (right). The spectral evolution along each metamorphic series correlates with the maturity. Note the spectral differences between the D bands in the two series, evidencing differences in the chemical structures. Sharp twin bands at $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ are assigned to olivine minerals trapped in the matrix.

4. Raman spectra of chondrites and coals

Measurements were performed on 42 chondrites and 27 coals (Table 1). The coals with $R_m < 1\%$ and chondrites of petrologic types 1 and 2 are weakly or not thermally processed. For these materials, Raman spectra cannot be interpreted in terms of maturation grade (see below). Therefore, we have treated them separately. Finally four subsets of samples were analyzed by both LBWF fitting and PCA:

- S1 Experimental conditions [c]: 514 nm excitation, chondrites of petrologic type 3, coals with $R_m > 1\%$;
- S2 Experimental conditions [d]: 514 nm excitation, anthracite series ($2.3\% < R_m < 8.87\%$);
- S3 Experimental conditions [a]: 514 nm excitation, chondrites of petrologic types 1 and 2, coals ($R_m < 1\%$);
- S4 Experimental conditions [b]: 244 nm excitation, chondrites of petrologic types 1 and 2, coals ($R_m < 1\%$).

Spectra belonging to the S1 group exhibit first-order carbon bands G and D correlated with the maturity of the samples (Fig. 1). As already pointed out, spectral differences between coals and chondrites are visually observed in the D band structure. These observations are confirmed by PCA, which was very efficient: 90.6% of the variance of 2327 input variables was accounted for by only 6 principal components. Raman spectra plotted along principle components axis point out distinct *metamorphic pathways* for the two series (Fig. 2).

For coals, the coordinates along each principal component correlate with the parameters derived from the LBWF fit (Fig. 3). For chondrites, only FWHM-D (width at half maximum of the D band) and I_D/I_G (ratio of peak intensities of the D and G bands) spectral tracers correlate with the principal component coordinates. These observations confirm the ability of the LBWF spectral tracers to quantify the maturity or rank of samples within these series but demonstrate as well that Raman spectra are also controlled by the PCM precursor and/or the maturation conditions.

Data set S2 is composed of the anthracites studied by [Duber et al. \(2000\)](#). Because the experimental conditions were different than for S1, the two sets of data could not be compared. Our LBWF fits show that FWHM-D and I_D/I_G linearly correlate with R_m and H/C (Fig. 4,

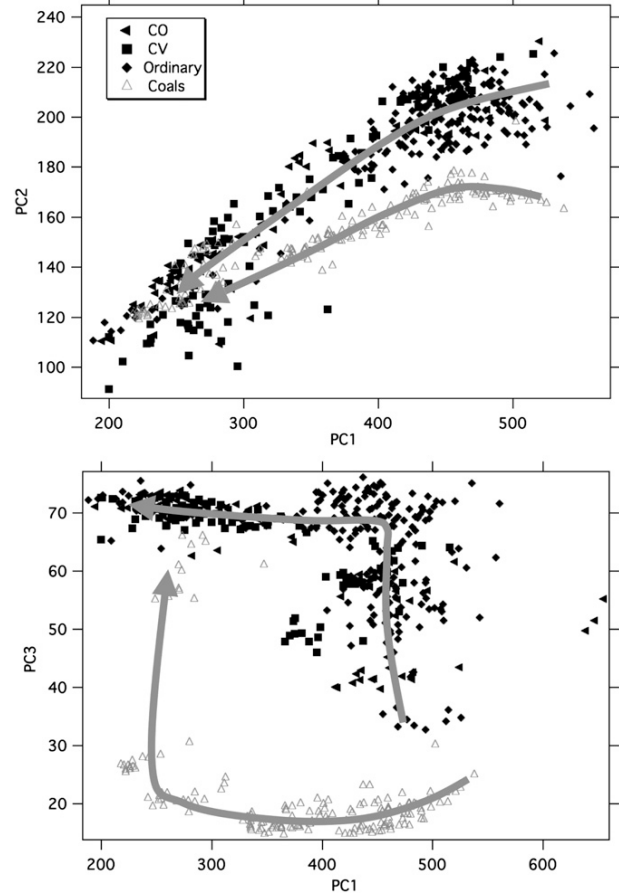


Fig. 2. 514 nm Raman spectra of metamorphosed chondrites (petrologic types 3) and coals ($R_m > 1\%$) plotted along two principal components. The two diagrams point out different metamorphic pathways for the two series, evidencing the sensitivity of Raman spectra to maturity, but also to PCM precursor and/or metamorphic conditions. No distinct pathways are observed among the chondrites group, combining the chemical classes of ordinary chondrites, and carbonaceous CV and CO.

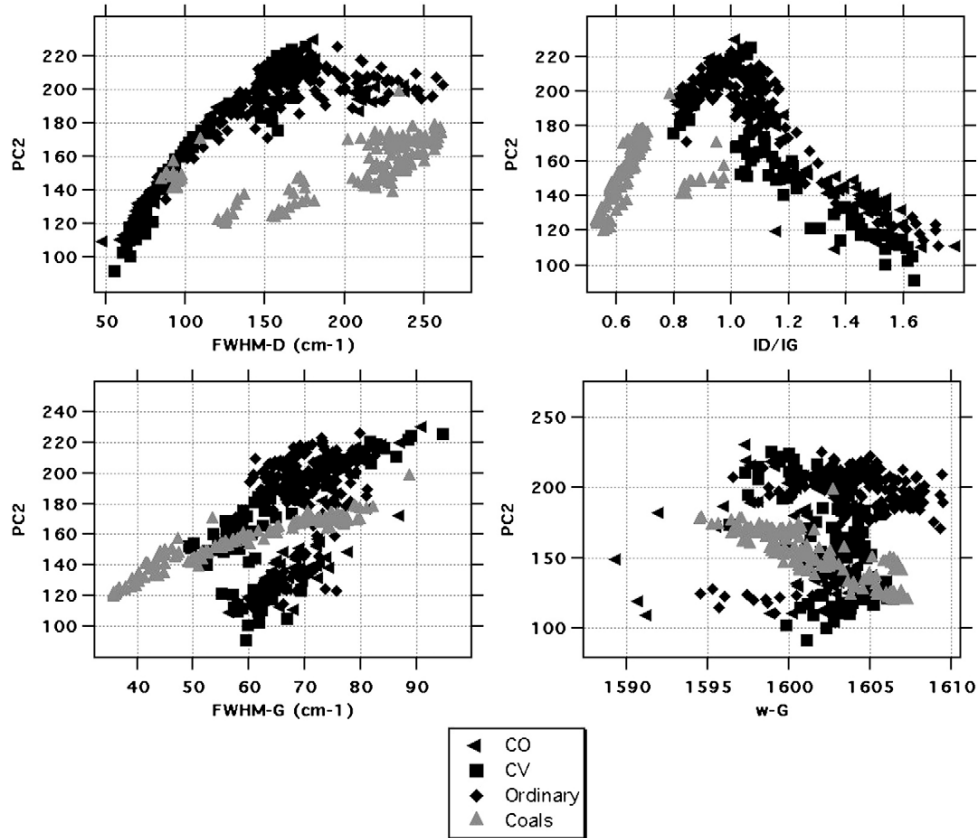


Fig. 3. 514 nm Raman spectra of metamorphosed chondrites (petrologic types 3) and coals ($R_m > 1\%$) along the second principle component plotted against LBWF fit parameters. These curves show that only FWHM-D and I_D/I_G correlate with PCs in chondrites, whereas a correlation is observed with all the spectral parameters of the LBWF fit for coals. The Raman spectral maturity tracers depend on the PCM precursor and/or metamorphic conditions.

where r is the correlation coefficient). These data complement S1 as they provide a more accurate ranking of the range of maturity 2.8–7%.

514 nm spectra of low rank coals ($R_m < 1\%$) and chondrites of petrologic types 1 and 2 [data set S3] have very broad G and D bands superimposed on an intense fluorescence background (Fig. 5). These spectra are typical of disordered polyaromatic materials. Unlike data

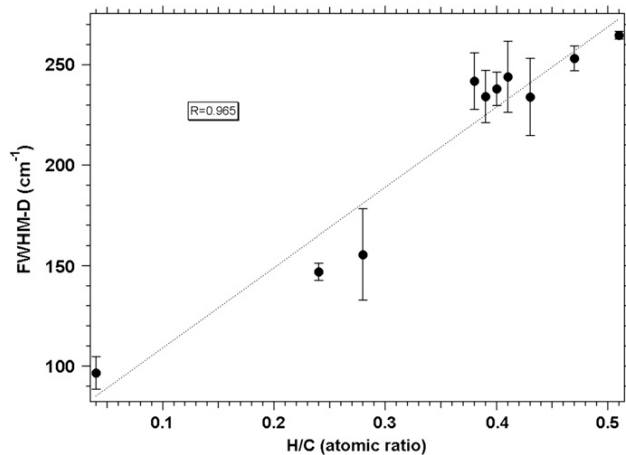


Fig. 4. The Raman spectral tracer of maturity FWHM-D correlates with the H/C ratio within the maturity range of anthracites.

set S1, there are no obvious visual spectral differences between chondrites and coals. PCA accounts for 88% of the variance with 6 PCs. Coals and chondrites are significantly separated in two distinct groups only in the PC3/PC1 diagram (Fig. 6). No significant correlation was found between any PC coordinates and R_m , confirming the lack of sensitivity of Raman spectra to maturity. Indeed, the signal to noise ratio in the chondrites series, the presence of a huge background and the critical issue of baseline subtraction induces large uncertainties.

On the other hand, 244 nm Raman spectra [data set S4] unambiguously distinguish between the two series (Fig. 5). They exhibit an intense and narrow G band, a weak D band and a negligible fluorescence background. These spectra appear to be significantly different from those acquired at 514 nm because the Raman first-order carbon bands are dispersive and depend on the excitation wavelength. A visual observation of data, confirmed by PCA, shows that chondritic PCM and coals have different carbon networks (Fig. 5). The chondrites belonging to different chemical classes (C1, CM, CR, ungrouped C2) were not discriminated. No correlation was observed between PC coordinates and R_m for coal samples, definitely confirming the lack of Raman maturity tracers in this maturity range. Data from the chondrites series are more scattered than those of coals.

5. Discussion

5.1. Raman spectra and PCM structure

The first-order Raman spectra of highly disordered carbonaceous solids (amorphous carbons and kerogens) are controlled by the sp^2

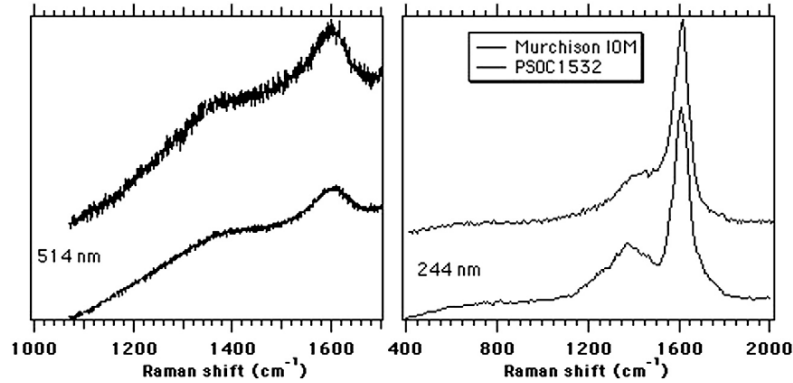


Fig. 5. 514 nm (left) and 244 nm (right) Raman spectra of Murchison PCM and the less mature coal PSOC1532. The first-order carbon bands depend on the excitation wavelength according to the dispersion effect. 244 nm Raman spectra unambiguously distinguished between coals and chondritic IOM, revealing significant differences between their carbon structures.

structure of the carbon network resonantly excited by electronic absorption. A consequence is the so-called dispersion effect: spectral profiles, band widths, peak intensities and peak positions depend on the excitation wavelength. The dispersion effect is currently used in material sciences to characterize synthetic amorphous and highly disordered carbons which cannot be discriminated by diffraction techniques. Extensive studies using numerous excitation wavelengths have suggested that combined measurements employing the 244 and 514 nm excitation wavelengths are efficient for characterizing such highly disordered compounds (Ferrari and Robertson, 2000; Ferrari et al., 2003a,b).

PCM in chondrites of petrologic types 1 or 2 and low rank coals are highly disordered carbon materials. The two series of samples are clearly distinguished by 244 and 514 nm Raman measurements and different carbon networks are indicated. In these samples, sp^2 bonds are mostly located in polyaromatic units, which thus largely control the spectral characteristics of the first-order carbon bands. This statement is consistent with independent measurements which show that the size of these units is smaller in chondritic PCM than in coals [e.g. (Derenne et al., 2005), and references there-in]. However, size may not be the only factor involved, chemistry may also control the electronic structure and thus the absorption of the exciting photon. These measurements show that Raman spectroscopy is sensitive to the nature of the carbonaceous precursors of the coal and chondrite series. We also note, in the low rank coal series ($R_m < 1\%$), the lack of significant correlation between Raman spectra and R_m . This suggests

little or negligible variations in the polyaromatic structure. This is consistent with the diagenetic thermochemical transformation, which mostly leads to the expulsion of functional groups and heteroatoms and does not significantly modify the polyaromatic units.

Chondrites of petrologic type 3 and coals with $R_m > 1\%$ are definitely more organized and their rank/maturity can be determined by a single excitation wavelength (514 nm). They clearly exhibit two distinct series of Raman spectra which reflect distinct structures for their carbon network. These differences are mostly controlled by the size and size distribution of the polyaromatic units. The peak intensity ratio of the first-order carbon bands of graphitic compounds correlate with the size of coherent domains determined by X-ray or electronic diffraction, defining the so-called Tuinstra-Koenig (TK) relationship (Tuinstra and Koenig, 1970). Indeed, this relationship depends upon the carbon precursor and the thermal history (Beny-Bassez and Rouzaud, 1985; Rouzaud and Oberlin, 1989). For less ordered materials than graphite,

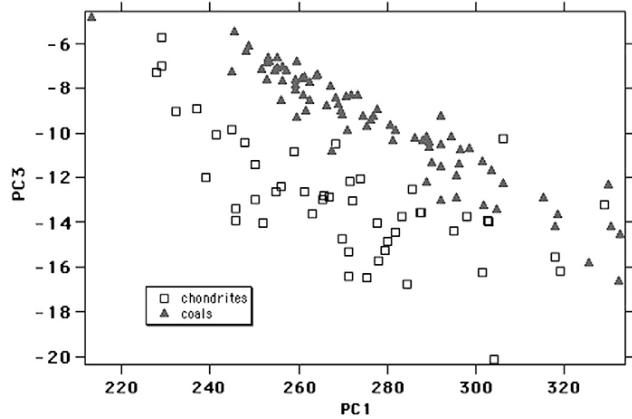


Fig. 6. PCA of 514 nm Raman spectra of low rank coals ($R_m < 1\%$) and chondrites of petrologic types 1 and 2 reveal slight differences in the structure of the carbon network in the PC3/PC1 diagram. Other diagrams do not reveal significant differences.

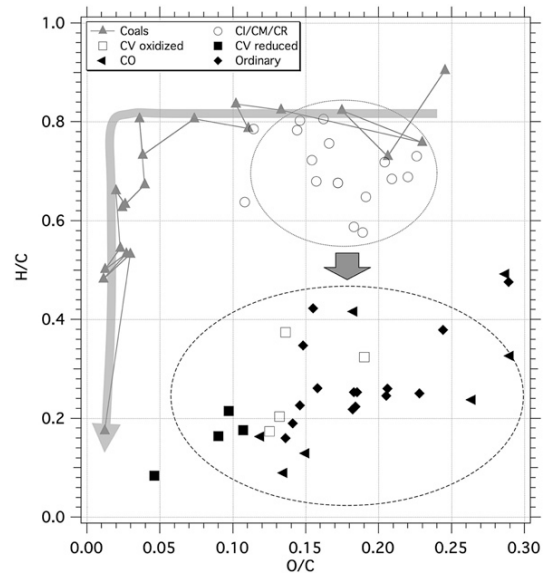


Fig. 7. Van Krevelen diagram (H/C versus O/C) including coals and chondrites. Coals exhibit the well known evolution featuring a plateau with a constant O/C followed by a strong decrease of the H/C ratio. In contrast, chondrite data are more scattered. In this group, O/C does not correlate with either maturity or oxidation state. The O/C ratio remains high even in the most metamorphosed objects, indicating the lack of an efficient oxygen expulsion process. Elemental compositions of chondrites are from italexander07 and those of coals are from Penn State Coal Data Bank.

such as the type 3 chondrites and high rank coals of this study, [Wopenka and Pasteris \(1993\)](#) have shown that the TK relationship is not suitable. Hence, the size of the polyaromatic units is small (<1–2 nm), with broad dispersion and not accurately quantified by diffraction techniques ([Rouzaud and Oberlin, 1989](#); [Quirico et al., 2005](#)). Therefore, no accurate quantitative information can be provided, but only a “degree of structural order”, referred to here as *maturity*.

5.2. Effects of precursors and metamorphic conditions

Structural differences between coals and chondrites are evidenced by Raman spectra that are controlled by structural/chemical differences among the precursors accreted, but also by differences in metamorphic conditions (pressure, oxidation, and confinement).

The elemental compositions of coals and chondrites do not follow similar trends in a Van Krevelen diagram, which plots the atomic ratio H/C against O/C (Fig. 7). A major difference between the two series of samples is the O/C ratio. No significant variations of the O/C ratio are observed between the unmetamorphosed CI/CM/CR and the metamorphosed UOC/CO/CV chondrite groups. Within the metamorphosed chondrite group, O/C is very high and not correlated with maturity. In the coal series, O/C decreases along with maturity in low rank coals, reaching a weak value for high ranks ($R_m \sim >1\%$), which no longer correlates with maturity (values and variations are very weak and thus not significant). The high O/C ratio measured in metamorphosed chondrites clearly shows the lack of an efficient process for the expulsion of O atoms.

The chemical structure of the PCM precursor can control the O/C ratio through the unstable character of the chemical functional groups containing oxygen. In chondritic PCM, a significant fraction of oxygen atoms are present as ether and ester linkages of the polyaromatic units. Furthermore, the aliphatic linkage is composed of short and highly substituted chains and the polycyclic aromatic units are more cross-linked than in coals ([Hayatsu et al., 1977](#); [Remusat et al., 2005b,a](#)). In contrast, O atoms in coals are preferentially located in quinone, phenol, ketone and carboxylic acids, which are more easily removed thermally. Furthermore, the aliphatic linkage is composed of much longer chains and the polycyclic aromatic units are larger and less cross-linked. Hence, the chemical structure of coals could be more favourable to the expulsion of oxygen than chondritic PCM. A precursor effect cannot be ruled out.

Maturation conditions such as time, pressure, confinement (lack of free volume in the rocks resulting from the fact that the pressure applied on PCM is lithostatic and not induced by fluids) and oxidation processes are expected to influence the final structure of PCM. Time has probably little influence. Asteroidal models predict metamorphism durations (near the metamorphism peak) ranging from ~1–100 Mys for asteroid radii ranging from 20 to 200 km, respectively ([Bennett and McSween, 1996](#)), close to those found in sedimentary basins ([Barker and Pawlewicz, 1986](#)). Studies on 35 sedimentary basins containing humic organic matter (organic matter that is a precursor of coals) show that maturation grade and maximum temperature closely correlate, while duration has little effect on a geological time scale ([Barker and Pawlewicz, 1986](#); [Barker and Goldstein, 1990](#)). The weak effect of time is also suggested by other works ([Bostick et al., 1979](#)). Furthermore, systematic studies on CO, CV and unequilibrated ordinary chondrites have not revealed any kinetic effects among objects having possibly different time–temperature histories ([Bonal et al., 2006, 2007](#)).

Pressure and confinement probably control the final structure of PCM. The role of pressure and confinement on carbonization processes in sedimentary basins have been investigated through experimental simulations. Three kinds of experiments have been carried out: (1) open pyrolysis, (2) closed pyrolysis and (3) confined pyrolysis [[Laggoun-Defarge et al., 2003](#)] and references there-in. The first was unable to simulate the natural carbonization process. Oxygen is not efficiently expelled from low rank coals and the chemical

evolution drawn in a Van Krevelen diagram is inconsistent with the natural evolution of PCM. The second class of experiments were carried out in closed cells. These conditions maintain expelled products in contact with the residue and apply a pressure controlled by the amount of expelled gas, volume and temperature. Closed cell experiments improve oxygen expulsion, but they do not fully account for the natural evolution, for instance the saturation of the expelled products ([Monthioux et al., 1985](#)). The last approach is based on pressure controlled conditions applied to confined samples (no free volume), aiming to reproduce the lithostatic pressure acting in sedimentary basins and the confinement effect. They are capable of reproducing most of the characteristics of natural coals. The various confined experiments have demonstrated the role of pressure and confinement on the aromatization process of the solid residue ([Michels et al., 1994](#)), and on hydrogen and oxygen expulsion ([Monthioux et al., 1985](#); [Landais and Monthioux, 1988](#); [Laggoun-Defarge et al., 2003](#)). The pressure in chondrites is weaker than in sedimentary basins because of the negligible gravity on the parent body compared to that on Earth ([Bennett and McSween, 1996](#)). Their high porosity suggests free volumes within the matrix ([Consolmagno et al., 1998](#)) and the decrease in PCM content with increasing petrologic type indicates a relatively open system. This suggests that the weak pressure and confinement account for the inefficient expulsion of oxygen atoms and that the aromatization processes are different in chondrites and coals ([Michels et al., 1994](#)).

In contrast, our data do not support a major role for oxidation processes, which has been suggested by earlier studies ([Yabuta et al., 2005](#); [Cody and Alexander, 2005](#); [Alexander et al., 2007](#)). The high O/C ratio in metamorphosed chondrites has been considered as a fingerprint of such processes, however, no chemical mechanism was suggested. Oxidation generally leads to oxygen atom insertion within the carbon network, favouring cross-linking between aromatic units and a decrease of their size ([Rouzaud et al., 1994](#)). Our data do not evidence any significant structural changes in the PCM of reduced with respect to oxidized chondrites, for instance in the CV series which exhibits a wide range of oxidation states. Ordinary chondrites exhibit an O/C ratio as high as in oxidized CV chondrites. Therefore, although a possible contribution of oxidation cannot be fully ruled out, it is not the major parameter controlling the high O/C ratio in metamorphosed chondrites. It is however true that the enstatite chondrites studied by [Alexander et al. \(2007\)](#) (but not studied here) exhibit lower O/C values than other chondrites. Enstatite chondrites may represent an artefact as they contain a high proportion of graphite in metal and very few matrix inclusions. Therefore, the IOM could contain many graphite grains and may not be representative of matrix PCM. The O/C and H/C compositions could well be underestimated. Such a statement is consistent with the very high maturity of PCM in Indarch, and an estimated peak metamorphism temperature inconsistent with petrologic type 4 ([Cody et al., 2008](#)).

Finally, we address the question of the possible effect of irradiation processes on the structure of PCM. Irradiation sources are either internal to the parent body (γ photons and positrons produced by the disintegration of ^{26}Al) or external (solar wind and flares, galactic cosmic rays (GCRs)). They lead to amorphization, sputtering, implantation and chemical reactions ([Johnson, 1996](#); [Strazzulla et al., 2001](#); [Brucato et al., 2004](#)). The penetration depth of the most energetic particles (GCRs) does not exceed ~1 m. Therefore, such processes are restricted to the surface of the parent bodies. During transit from the parent body to Earth, chondrites are also exposed to irradiation sources, but no significant effects have been reported on the structure and chemistry of PCM. If this were not the case, PCM structure would not be controlled by post-accretional processes. The effect of internal irradiation sources has been addressed by several studies. Geological contexts associating uranium ores and organic matter ([Landais et al., 1987](#)) reveal that irradiation can have certain effects on organic matter such as (1) heating and (2) amorphization.

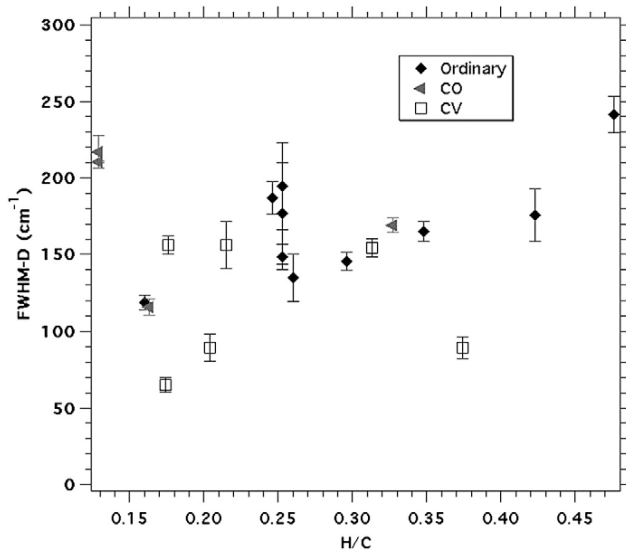


Fig. 8. PCM maturity in chondrites plotted against H/C. The lack of correlation suggests chemical heterogeneities among the precursors accreted.

Such contexts are however peculiar, requiring a high abundance of radiogenic inclusions leading to a high particle fluence. Studies focused on rocks with low radiogenic species contents do not exhibit such clear irradiation features, and the effects of irradiation are difficult to decipher from other processes such as metamorphism (Court et al., 2007). In chondrite parent bodies, radiolysis and metamorphism have the same origin and occur in the same place. The disintegration of ^{26}Al produces positrons β^+ and gamma rays γ (both with energies in the MeV range) (Rightmire et al., 1959), which are less interactive than α particles delivered by uranium. Moreover, the radiogenic concentration is definitely lower than in the geological contexts studied by Landais et al. (1987). At first glance, the structure of PCM in chondrites is controlled mainly by temperature and irradiation effects appear at best as a co-factor influencing the maturation process. However, there are no significant features of irradiation processes in minerals or, more interestingly, on graphites, which are ubiquitous in chondrites (Mostefaoui et al., 2005). The structure of graphite is very sensitive to irradiation, and the production of defects in a crystalline compound can be observed easily. Therefore the presence of graphite with a high degree of order in many chondrites suggests the lack of significant irradiation effects.

5.3. Heterogeneity of organic precursors among chondrites

Significant chemical and structural similarities among PCM precursors accreted by the parent bodies of chondrites were first pointed out by Alexander et al. (1998). The consistency of PCM maturity with the degree of thermal metamorphism of UOCs and CO and CV chondrites supports this statement (Quirico et al., 2003; Bonal et al., 2006, 2007). However, our data, considered along with the elemental compositions measured by Alexander et al. (2007), support the idea that these precursors were fairly but not strictly similar. In the series of high rank coals, which have very similar organic precursors, H/C correlates with vitrinite reflectance (Fig. 4, see also Fig. 7 in Duber et al. (2000)). On other hand, in the chondrites of petrologic type 3, H/C miscorrelates with maturity as quantified by the FWHM-D spectral tracer (Fig. 8). This miscorrelation is observed in the whole set of data, and also in the subsets CV and CO, and to a lesser extent in UOCs. Therefore, our results appear consistent with fairly similar precursors accreted, but that exhibit some chemical variations among each other. These variations may account for the ability of the Raman spectral tracers to quantify

PCM maturity. For coals, most of the spectral parameters of the G and D bands correlate with maturity (Quirico et al., 2005). In contrast, only FWHM-D and I_D/I_G correlate with the metamorphism grade in chondrites of petrologic type 3. Note this result has been obtained independently on both raw rocks (Bonal et al., 2006, 2007) and IOM (Busemann et al., 2007), indicating that no radiative transfer artefacts are present in Raman measurements. A larger chemical and structural heterogeneity of the precursors could account for this difference between the two classes of samples.

6. Conclusion

This study demonstrates that Raman spectra of poorly ordered PCM are not only controlled by the maximum temperature, but also by the nature of the precursor and possibly metamorphic conditions like pressure and confinement. This result suggests that the use of low temperature carbon thermometers should be restricted to specific contexts and that an independent calibration should be performed using mineralogical thermometers, as done for instance by Beyssac et al. (2003) in the temperature range 300–650 °C.

The sensitivity of the Raman spectra to the metamorphic context and precursors could be a great advantage when attempting to discriminate between different precursors in terrestrial contexts (e.g. Cambrian kerogens) or when investigating peculiar metamorphic histories involving low pressure or possibly very short heating durations.

References

- Alexander, C.M.O., Russel, S.S., Arden, J.W., Ash, R.D., Grady, M.M., Pillinger, C.T., 1998. The origin of chondritic macromolecular organic matter: a carbon and nitrogen isotope study. *Meteorit. Planet. Sci.* 33, 603–622.
- Alexander, C.M.O.D., Fogel, M., Yabuta, H., Cody, G.D., 2007. The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4380–4403.
- Bandurski, E.L., Nagy, B., 1976. The polymer-like organic material in the Org

- Consolmagno, G.J., Britt, D.T., Stoll, C.P., 1998. The porosities of ordinary chondrites: models and interpretation. *Meteorit. Planet. Sci.* 33, 1221–1229.
- Court, R.W., Sephton, M.A., Parnell, J., Gilmour, I., 2007. Raman spectroscopy of irradiated organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2547–2568.
- Derenne, S., Rouzaud, J.-N., Clinard, C., Robert, F., 2005. Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures: a high-resolution transmission electron microscopy study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3911–3917.
- Duber, S., Pusz, S., Kwiecinska, B.K., Rouzaud, J.-N., 2000. On the optically biaxial character and heterogeneity of anthracites. *Int. J. Coal Geol.* 44, 227–250.
- Ferrari, A.C., Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev.*, B 61, 14095–14107.
- Ferrari, A.C., Robertson, J., 2001. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Phys. Rev.*, B 64, 075414.
- Ferrari, A.C., Rodil, S.E., Robertson, J., 2003a. Resonant Raman spectra of amorphous carbon nitrides: the G peak dispersion. *Diamond Relat. Mater.* 12, 905–910.
- Ferrari, A.C., Rodil, S.E., Robertson, J., 2003b. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Phys. Rev.*, B 67, 155306.
- Gardinier, A., Derenne, S., Robert, F., Behar, F., Largeau, C., Maquet, J., 2000. Solid state CP/MAS ^{13}C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites: quantitative study. *Earth Planet. Sci. Lett.* 184, 9–21.
- Hayatsu, R., Matsuoka, S., Anders, E., Scott, R.G., Studier, M.H., 1977. Origin of organic matter in the early solar system. VII – the organic polymer in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1325–1339.
- Johnson, R.E., 1996. Sputtering of ices in the outer solar system. *Rev. Mod. Phys.* 68, 305–312.
- Laggoun-Defarge, F., Rouzaud, J., Iglesias, M., Suarez-Ruiz, I., Buillit, N., Disnar, J., 2003. Coking properties of perhydrous low-rank vitrains. Influence of pyrolysis conditions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 67, 263–276.
- Landais, P., Monthioux, M., 1988. Closed system pyrolysis – an efficient technique for simulating natural coal maturation. *Fuel Process. Technol.* 20, 123–132.
- Landais, P., Connan, J., Dereppe, J., George, E., Meunier, J., Monthioux, M., Pagel, M., Pironon, J., Poty, B., 1987. Alterations of organic matter – a clue for uranium ore genesis. *Uranium* 3, 307–342.
- Michels, R., Landais, P., Philp, R., Torkelson, B., 1994. Effects of pressure on organic matter maturation during confined pyrolysis of Woodford kerogen. *Energy Fuels* 8, 741–754.
- Monthioux, M., Landais, P., Monin, J., 1985. Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. *Org. Geochem.* 8, 275–292.
- Mostefaoui, S., Zinner, E., Hoppe, P., Stadermann, F.J., El Goresy, A., 2005. In situ survey of graphite in unequilibrated chondrites: morphologies, C, N, O, and H isotopic ratios. *Meteorit. Planet. Sci.* 40, 721–743.
- Pasteris, J., 1989. In situ analysis in geological thin-sections by laser Raman microprobe spectroscopy – a cautionary note. *Appl. Spectrosc.* 43, 567–570.
- Quirico, E., Raynal, P.-I., Bourot-Denise, M., 2003. Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 38, 795–811.
- Quirico, E., Rouzaud, J.-N., Bonal, L., Montagnac, G., 2005. Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy: progress and problems. *Spectrochim. Acta A* 61, 2368–2377.
- Quirico, E., Montagnac, G., Lees, V., McMillan, P.F., Szopa, C., Cernogora, G., Rouzaud, J.-N., Simon, P., Bernard, J.-M., Coll, P., Fray, N., Minard, R.D., Raulin, F., Reynard, B., Schmitt, B., 2008. New experimental constraints on the composition and structure of tholins. *Icarus* 198, 218–231.
- Rahl, J.M., Anderson, K.M., Brandon, M.T., Fassoulas, C., 2005. Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece [rapid communication]. *Earth Planet. Sci. Lett.* 240, 339–354.
- Raynal, P.-I., 2003. Etude en laboratoire de matière extraterrestre: implications pour la physicochimie du système solaire primitif. Ph.D. thesis, Ecole Doctorale d'Astronomie et d'Astrophysique d'Ile-de-France, Université Paris 6.
- Remusat, L., Derenne, S., Robert, F., 2005a. New insight on aliphatic linkages in the macromolecular organic fraction of Orgueil and Murchison meteorites through ruthenium tetroxide oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4377–4386.
- Remusat, L., Derenne, S., Robert, F., Knicker, H., 2005b. New pyrolytic and spectroscopic data on Orgueil and Murchison insoluble organic matter: a different origin than soluble? *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3919–3932.
- Rightmire, R.A., Simanton, J.R., Kohman, T.P., 1959. Disintegration scheme of long-lived aluminum-26. *Phys. Rev.* 113, 1069–1077.
- Robin, C., Quirico, E., Bourot-Denise, M., Montagnac, G., 2008. Metamorphic grades of enstatite chondrites as revealed by carbonaceous matter (Aug.) *Meteorit. Planet. Sci.* 43, 5224.
- Rochette, P., Gattacceca, J., Bonal, L., Bourot-Denise, M., Chevrier, V., Clerc, J.-P., Consolmagno, G., Folco, L., Gounelle, M., Kohout, T., Pesonen, L., Quirico, E., Sagnotti, L., Skripnik, A., 2008. Magnetic classification of stony meteorites: 2. Non-ordinary chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 43, 959–980.
- Rouzaud, J., Oberlin, A., 1989. Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon* 27, 517–529.
- Rouzaud, J.-N., Jehlica, J., Faugere, A.-M., Pis, J.J., Alvarez, R., 1994. Influence of the oxidation of coals of different ranks on coke microtexture and other relevant properties. *Fuel* 73, 810–815.
- Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., Poschl, U., 2005. Raman spectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. *Carbon* 43, 1731–1742.
- Strazzulla, G., Baratta, G.A., Palumbo, M.E., 2001. Vibrational spectroscopy of ion-irradiated ices. *Spectrochim. Acta A* 57, 825–842.
- Tuinstra, F., Koenig, J.L., 1970. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* 53, 1126–1130 (Aug.).
- Wopenka, B., Pasteris, J.D., 1993. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy. *Am. Mineral.* 78, 533–557.
- Yabuta, H., Naraoka, H., Sakanishi, K., Kawashima, H., 2005. Solid-state ^{13}C NMR characterization of insoluble organic matter from Antarctic CM2 chondrites: evaluation of the meteoritic alteration level. *Meteorit. Planet. Sci.* 40, 779–787.

Annexe C

Étude MWRS de nitrures de carbone
hydrogénés HCN et *tholins*

New experimental constraints on the composition and structure of tholins

Eric Quirico^{a,*}, Gilles Montagnac^b, Victoria Lees^c, Paul F. McMillan^c, Cyril Szopa^d, Guy Cernogora^d, Jean-Noël Rouzaud^e, Patrick Simon^{f,g}, Jean-Michel Bernard^a, Patrice Coll^h, Nicolas Fray^h, Robert D. Minardⁱ, François Raulin^h, Bruno Reynard^b, Bernard Schmitt^a

^a Université Joseph Fourier, CNRS/INSU, Laboratoire de Planétologie de Grenoble UMR 5109, Bâtiment D de Physique, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

^b Laboratoire de Sciences de la Terre, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 7, France

^c Department of Chemistry and Materials Chemistry Centre, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, United Kingdom

^d Service d'Aéronomie (SA), UMR CNRS 7620, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6 et Université de Versailles, Réduit de Verrières, Route des Gatinnes, 91371 Verrières le Buisson, France

^e Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure de Paris, 24 Rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 5, France

^f CNRS, UPR3079 CEMHTI, 45071 Orléans Cedex 2, France

^g Université d'Orléans, BP 6749, 45067 Orléans Cedex 2, France

^h Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Université Paris XII-Paris VII, 61 Av. du Gal de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

ⁱ Chemistry Department, Pennsylvania State University, 104 Chemistry Building, University Park, PA 16802, USA

ARTICLE INFO

Keywords:

Titan

Spectroscopy

Atmospheres, chemistry

ABSTRACT

Powdered samples of carbon–nitrogen–hydrogen “tholins” that mimic Titan’s atmosphere aerosols were produced under levitation conditions in the laboratory with a dusty plasma (PAMPRE experiment) using different initial N₂:CH₄ gas mixtures and studied using UV Raman and infrared spectroscopy, X-ray diffraction and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Comparison between the tholins produced in the PAMPRE experiments and samples prepared by other techniques reveal that they form a fairly homogeneous family of hydrogenated carbon nitride materials. Wall effects during the PAMPRE deposition experiments and other were found to have little effect on the chemical structure of tholins. The first-order UV Raman bands of the disordered carbonaceous materials point to a large contribution of sp² clusters present compared with olefinic C=N or C=C groupings, whereas features at 690 and 980 cm⁻¹ suggest C₃N₃ rings are present as a species inserted in the macromolecular network. Diffraction techniques do not indicate the presence of large polyaromatic species in any of the tholins studied, whatever their nitrogen concentration, in disagreement with certain previous observations. This precludes the idea that the nature and degree of absorption in the visible range is controlled by the size of polyaromatic species, as has been observed in series of carbon-based materials obtained via thermal processing. Infrared spectroscopy analysis of the tholins has confirmed earlier identifications of chemical groups present including primary amines, nitriles, and alkyl moieties such as CH₂/CH₃, but has ruled out CH₂/CH₃ branches appearing on secondary or tertiary amines. Similar analyses were also performed on a polymeric (HCN)_x material, which was found to present several similarities with the tholins, hence suggesting similar polymerization processes.

1. Introduction

Understanding the composition, formation processes and precise location of aerosols developed within the planetary atmosphere of Titan still represents an enigma and a challenge for spacecraft-based observational studies and terrestrial laboratory experiment. The CASSINI mission demonstrated that these materials contain substantial hydrogen, carbon and nitrogen, with no detectable oxygen, but none of the instruments aboard the CASSINI or HUYGENS probes could succeed in revealing their chemical

structure (Israel et al., 2005). However, an unexpected breakthrough for understanding the formation and nature of Titan’s tholins was achieved recently by a series of mass spectrometry measurements (INMS) of the neutral and ionic species in the upper atmosphere (Waite et al., 2007), that demonstrated that at least part of the aerosols are formed at very high altitudes (i.e., >1000 km) through various ion-molecule reactions, and not only in the stratosphere, if at all.

The chemical compositions and structures of these C, N, H-containing remain unknown, so that the use of analogs formed by laboratory experiments designed to model the planetary atmospheric conditions is necessary for analysis of data from the space-based missions. Titan’s tholins are currently thought to rep-

resent complex solids formed from exposure of $N_2:CH_4$ gaseous mixtures to electrical discharge in cold plasma conditions, that have been developed to provide experimental analogs of Titan's aerosols. Various experiments have been dedicated worldwide to this topic, and various laboratory-produced tholins have yielded samples that exhibit considerable variations in their optical and chemical properties (Bernard et al., 2002; Imanaka et al., 2004). The nature of the various tholins produced and the determination of their properties has raised issues ranging from the experimental methodology and reproducibility between runs (McKay, 1996), the methods used for determination of optical constants (Ramirez et al., 2002), and potential wall effects from laboratory-produced samples on the solid deposits examined: these issues are still being debated actively in the literature (Imanaka et al., 2004; Bernard et al., 2006).

An even more fundamental problem concerns the chemical and structural characteristics of the solid state materials that constitute C-N-H tholins, which are still far from being elucidated and correlated with the synthesis route used to obtain them, even after >30 years of dedicated chemical and physical investigations. Such tholin samples consist of complex disordered macromolecular solids based on the light elements C, N, H, that are generally poorly soluble in known solvents. Hence, their chemical and physical characterization must be achieved by a combination of methods, generally applied to samples in the solid state (Khare and Sagan, 2002; Imanaka et al., 2004; Bernard et al., 2006; Sagan et al., 1993; Ehrenfreund et al., 1995; Coll et al., 1999, 1998; McGuigan et al., 2006; Imanaka et al., 2004; Bernard, 2004).

The aim of our study here is to present new results of the chemical and structural characterization of tholin samples produced using various methods using a combination of FTIR spectroscopy, UV-, visible and near-IR Raman spectroscopy, powder X-ray diffraction and HRTEM. In particular, UV Raman spectroscopy is a relatively new characterization technique that can be used to detect key structural species within tholin samples: it was recently applied to these studies by Bernard et al. (2006). However, the analysis of the spectra in that earlier work was hampered by the lack of suitable standard materials. Here we conducted high-P, T laboratory synthesis experiments to obtain crystalline graphitic carbon nitride with a composition near C_3N_4 with a well-defined heterocyclic aromatic ring structure. Synthesis routes to such ordered and chemically simple carbon nitrides have been investigated recently (Zhang et al., 2001; Jürgens et al., 2003; Miller et al., 2004; Liu et al., 2006). These solid compounds are generally produced from simple organic precursors including heterocyclic aromatic compounds, and they provide useful model compounds for investigating the macromolecular structures present within complex (C, N, H)-containing solids such as tholins. For this study, a graphitic carbon nitride sample with composition $C_6N_9H_3\cdot HCl$ was prepared by high-P,T synthesis from a mixture of melamine and cyanuric chloride, and was analyzed for comparison with the tholin samples. XRD and HRTEM are diffraction techniques which provide bulk and local (nm) structural information, respectively. Recent advancements in numerical treatment of HRTEM images allow the derivation of semi-quantitative structural parameters describing the polyaromatic network of carbonaceous materials (Rouzaud and Clinard, 2002), and they have been applied to tholins in this study.

Several tholin species were produced with the PAMPRE experiment, located at the Service d'Aéronomie (Verrières le Buisson, France). This experiment allows us to synthesize tholins as submicrometric grains under conditions of electrostatic levitation, thus preventing any wall or substrate effects (Szopa et al., 2006). A series of samples was produced using three CH_4/N_2 ratios within the initial gas mixture. Other tholins were obtained using a DC-

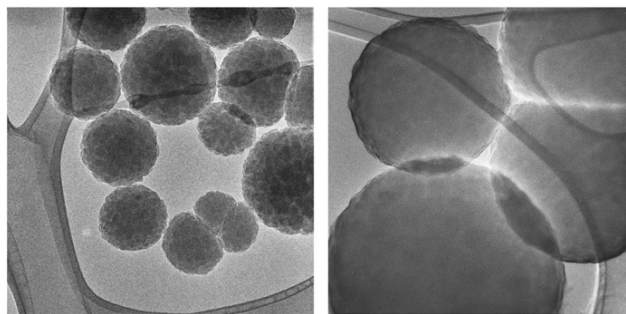


Fig. 1. TEM bright field images of PAMPRE tholins. Left: SA98 ($1.1 \times 1.1 \mu m^2$). Right: SA99 ($1 \times 1 \mu m^2$). Particles tend to form clusters, with some of them being strongly bound together with others sticking together more loosely during the formation process (see arrows).

discharge experimental set-up (Bernard et al., 2006); an HCN “polymer” material (Minard et al., 1993), and several coal samples were also studied for comparison. Here we present and discuss new insights on the molecular composition and structure of the PAMPRE tholins, and compare them with tholins produced in other groups, and also investigate the effect of the composition of the initial gas mixture on the structure and properties of the resulting tholins.

2. Experimental

2.1. Samples

Tholins for this study were produced within the PAMPRE experiment, that generates a dusty plasma produced by a radio frequency capacitively coupled plasma operating at 13.6 MHz (Szopa et al., 2006). Three sets of samples were obtained using different initial gas mixtures: $N_2:CH_4 = 90:10$ (SA90); $98:2$ (SA98) and $99:1$ (SA99). The other main experimental parameters remained constant for the three set of samples: total pressure = 100 Pa; total gas flow = 55 sccm; absorbed RF power = 30 W. Tholin particles were first formed in the plasma and maintained in levitation between the electrodes by an electrostatic force. When the solid particles were too large to be maintained in levitation, they were expelled from the plasma and collected in a surrounding glass vessel where they formed dust piles. After several hours of running, sufficient solid particles were collected for *ex situ* analysis as presented in this paper. Observation by TEM shows that the particles have a quasi-spherical shape with a relatively rough surface (Fig. 1). For the experimental conditions of pressure, gas flow and RF power used here, the particle diameter ranges between ~ 200 – 1200 nm, with a quasi-Gaussian size distribution centered around ~ 800 nm (Szopa et al., 2006). Some particles tended to form clusters.

The bulk recovered samples were optically and chemically homogeneous at the micrometric scale, exhibiting colors ranging from yellow (SA90) to dark brown (SA99). A similar color range was also observed previously for tholins produced by DC-discharge experiments carried out at LISA (University Paris XII-Creteil, France; Bernard et al., 2006). However, during the DC discharge runs, tholins were produced as layers of thin films deposited on the walls of the glass discharge tube, and they were found to be heterogeneous at the micrometric scale, appearing as mixtures of different grains formed at different locations within the reactor. The individual grains composing these DC-plasma produced tholins exhibited an even wider variation in color, ranging from white–yellow–orange–red–brown–black.

The elemental compositions of the PAMPRE tholins were determined using combustion techniques (Table 1), which provided

Table 1
Atomic compositions and N/C ratio for tholins SA90, SA98 and SA99

	N (at%)	H (at%)	C (at%)	N/C
SA90	15.5	48.5	35.9	0.43
SA98	27	38	34.9	0.77
SA99	31	34	35	0.88

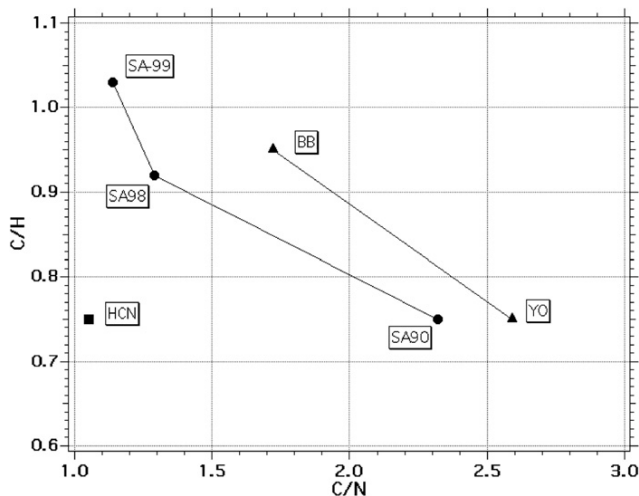


Fig. 2. Elemental compositions of tholins produced with the PAMPRE experiment (SA90, SA98 and SA99), with the DC-discharge system located at LISA (Bernard et al., 2006, BB and YO) and a HCN polymer.

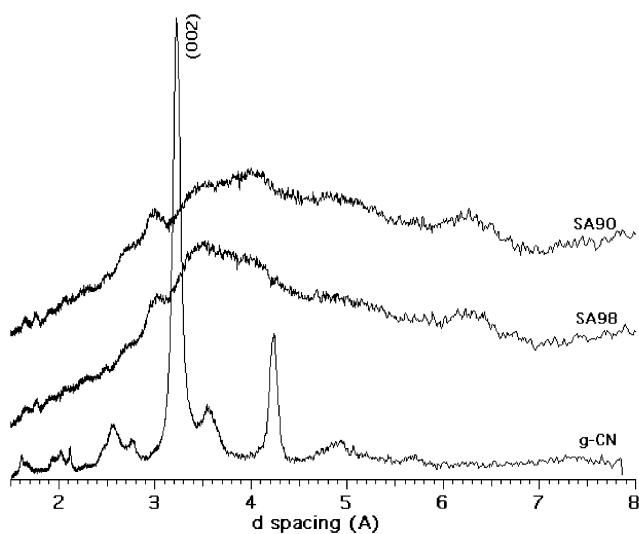


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of tholins SA90, SA98 and the graphitic carbon nitride g-CN. They demonstrate the highly crystalline nature of the g-CN compound, and the disordered structure of both tholins.

their C/N and C/H ratios (Fig. 2). The analyses showed that only very small amounts of oxygen were present, most likely present as minor traces of adsorbed species on the surface of the grains derived from the laboratory atmosphere during handling of the samples. Along the sequence SA90-SA98-SA99, the C content was observed to remain constant, whereas H decreased and N increased (Table 1). A similar variation was also observed previously for LISA-tholins (Bernard et al., 2006), labeled BB and YO in this paper (Fig. 2). However, the two data sets represent different trends in the C/H vs C/N diagram.

The tholins were found to be poorly soluble in common solvents (e.g., Cl_2CH_2 , Me-OH). FTIR and Raman spectroscopic measurements on initial and solvent-washed samples revealed no differences between the two. All further measurements in this study were carried out using the insoluble macromolecular fraction of the samples.

In order to compare bulk samples produced in within the plasma with materials deposited at the surface of a substrate, thin films of tholin samples were obtained by deposition on KBr windows placed at the grounded RF electrode of the experimental set-up, for initial gas compositions 90:10 (SA90-F) and 98:2 (SA98-F). The FTIR spectra of these thin film deposits showed a slightly higher concentration of hydrogenated species than the corresponding bulk powders (Fig. 5); however, no other elemental composition data could be obtained for the thin film samples because the amount of material deposited on the windows was too low.

Two other (C,N,H) samples were examined in this study for comparison and calibration purposes. First, a sample of HCN polymer (poly-HCN) was produced by B. Minard at Pennsylvania State University, USA (Minard et al., 1993; Matthews and Minard, 2006). The preparation involved the addition of 1 mmol of anhydrous ammonia to 20 mmol of liquid HCN sealed under vacuum. After one week a brown-black solid was formed. Residual HCN and NH_3 was removed and the sample resealed under vacuum. Since HCN polymer reacts slowly with atmospheric oxygen and moisture, the sample vial was not opened until it was analyzed. Poly-HCN is a complex disordered solid obtained from condensation reactions of molecular HCN. It has been argued previously that such material could account for the chemical composition of tholins, and that it might be present in comets (Matthews and Minard, 2006), particularly in cometary grains (Aleo et al., 2001). The present sample was produced as a solid powder exhibiting similar average chemical and optical properties to those observed for LISA-tholins, but with less variability. Next, a well-crystallized graphitic carbon nitride sample with composition near $\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_3\text{:HCl}$ (g-CN) was prepared by high pressure-high temperature synthesis from melamine and cyanuric chloride (Zhang et al., 2001; V. Lees, Ph.D. thesis) at University College London using a piston cylinder device. The graphitic crystalline structure (Fig. 3) contains voids with respect to pure C-graphite because of the C:N stoichiometry, and it is known to be based on triazine (C_3N_3) rings. The material also contains adventitious chlorine species, that were incorporated in voids in the planar graphitic layers during the synthesis process (Zhang et al., 2001). These do not affect the spectroscopic studies here.

2.2. Instrumental techniques

FTIR measurements were performed using Bruker IFSv66 and Nicolet 800 spectrometers. Samples SA90, SA98 and SA99 were prepared as KBr pellets for the study. High Resolution Transmission Electron Microscopy was performed using a Jeol 2011 Instrument at the Service Commun de Microscopie Electronique, Université Pierre et Marie Curie, Paris. This microscope worked under a 200 kV voltage, and with a LaB_6 electron gun. The lattice fringe resolution was better than 0.14 nm. Tholin microparticles were sonicated in alcohol and a drop of the suspension was deposited onto a lacey carbon film and dried. Only very thin borders (less than 10 nm when possible) of particles lying across the web were studied in order to avoid the contribution of the quasi-amorphous carbon forming the net wires. Beam focusing was avoided and a cold finger at liquid nitrogen temperature placed near the TEM grid was used to limit respectively degradation (as vaporization of light organic species) and contamination of the observed sample (especially by cracking of light species and residual oil from the vacuum pump).

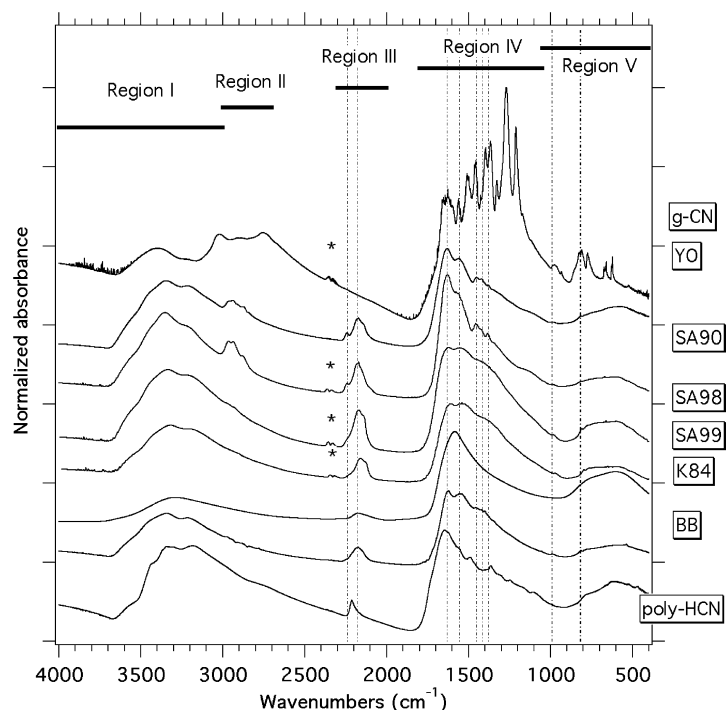


Fig. 4. Infrared spectra of samples studied. K84 represents the tholin studies by Khare et al. (1984), whose optical constants have been widely used in the literature up to now. The dot-dash lines point to the following wavenumbers: 2240, 2180, 1630, 1555, 1450, 1415, 1380, 990 and 815 cm^{-1} . The asterisk * indicates the residual absorption of atmospheric CO_2 .

Conventional Raman spectroscopy of tholin samples with visible (470–700 nm) laser excitation was attempted but these studies gave no useful information on vibrational excitations because of strong fluorescence that masked the relatively weak Raman spectra from the samples. However, Raman spectroscopy data could be obtained using UV excitation, using a JOBIN-YVON-Horiba LabRam system with a frequency-doubled-frequency Ar^+ (244 nm) excitation and a $40\times$ objective, located in the Laboratoire des Sciences de la Terre at ENS-Lyon. The sample area illuminated was 4–5 micrometers across. Two spectrometer gratings were used in the UV Raman study: 3600 and 600 g/mm. The laser power delivered to the sample was limited to ~ 100 –500 μW before entering the microscope to avoid damage by the incident beam. During early experiments we observed that the spectra often changed as a function of time, when higher incident laser power was used. To confirm that the spectra discussed here were not affected by the incident beam, we carried out additional measurements at LEPMI-CMTC INPG Grenoble using a rotating stage coupled to a JOBIN-YVON T64000 instrument equipped with a $40\times$ objective, a 1800 g/mm grating, and a frequency-doubled Ar^+ laser operating at 229 nm. No significant differences in spectra between the two studies were observed. Finally, a complementary set of Raman data were obtained using FT-Raman techniques with near-IR (1064 nm: Nd^{3+} :YAG) excitation coupled with a Bruker IFS88 FTIR spectrometer at CEMHTI-CNRS (Orléans France). In those experiments, the sample was pressed into an aluminum holder and spectra taken on 100 μm spots. The instrumental spectral resolution in the FT-Raman measurements was 4 cm^{-1} .

It has been noted previously in UV Raman spectroscopic measurements that sample photostability is a critical issue that requires care and a dedicated analytical strategy (Ferrari and Robertson, 2001). In the present study, test measurements were carried out using SA90-F, phenazine and phenanthrene polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) molecular crystals that were pressed into pellets. The same PAHs were also studied in solution (CH_3CN). The

measurements were done on static samples, and also using a rotating sample holder. Time-resolved measurements, at the same spot location, were also performed with the static samples. These test measurements allowed us to set the maximal irradiation time and laser power that could be used safely with different samples, thus ensuring the lack of significant alteration: i.e., lack of burial print, lack of spectral variations by varying the sample mode (rotation or static), time and power. Most of these measurements were performed on static samples, using laser powers ranging from 100–300 μW at the sample. The acquisition times were around 30 min with the 1800 g/mm grating, and around 6 min with the 600 g/mm. The higher spectral resolution experiments were mainly carried out to study narrow features such as the A_1 , A_2 , C_1 and C_2 bands (see below). The lower spectral resolution was sufficient for characterizing the positions and shapes of the much broader bands that arise from first-order vibrations of the carbonaceous macromolecular structures.

3. Chemical and spectroscopic analysis

3.1. Infrared spectroscopy

The infrared spectra of the various tholins prepared in this study, along with the tholins studied previously by Bernard et al. (2006), and poly-HCN and g-CN materials are presented in Fig. 4. Here we discuss the interpretation of these spectra. Although infrared spectra of various tholin samples have been discussed previously in the literature (e.g. Mutsukura and Akita, 1999; Imanaka et al., 2004, and references therein), we believe that it is necessary to revisit the interpretation of these data. At present, it is unclear which functional groups which can be considered as confidently assigned, from considering the ensemble of the published data. In the following discussion, for the sake of clarity, five spectral regions are considered in the analysis: region I (4000–3000 cm^{-1}); region II (3000–2700 cm^{-1}); region III (2300–2000 cm^{-1});

Table 2

Chemical groups identified, suspected to exist, or negligible/ruled out in tholins

Identified	Suspected		Discarded or very weak	
-CH ₂ , -CH ₃	(ir) 2900–2800 cm ⁻¹ (rm) 1380 cm ⁻¹	?-N-CH ₂ ?-N-CH ₃	(ir) 2900–2800 cm ⁻¹	Ali-N-CH ₃ Ali-N-(CH ₃) ₂ Aro-N-CH ₂ Aro-N-CH ₃ -(CH ₂) _n -
-C-CH ₃ and/or -C-(CH ₃) ₂				(ir) ~730 cm ⁻¹
-NH ₂	(ir) 3200–3400 cm ⁻¹	Hydrazine R ₁ R ₂ N-NH ₂	(ir) 130 cm ⁻¹ spect. separation in 3400–3200 cm ⁻¹ pattern	Hydrazone R ₁ R ₂ C=N-NH-R ₃
-CN	(ir) 2180–2300 cm ⁻¹ (rm) 2325 cm ⁻¹			(ir) 3100–2500 cm ⁻¹
C ₃ N ₃	(rm) 980, 690 cm ⁻¹			Large polyaromatic units Protonated (hetero)aromatics (hrtem/xrd) (ir) 3050, 980–700 cm ⁻¹

A question mark means that some CH₂ and CH₃ groups are connected to nitrogen atoms, but that the functional groups containing this N atom is not yet identified. (ir): infrared spectroscopy. (rm): Raman spectroscopy. (hrtem): high resolution transmission electron microscopy. (xrd): X-ray diffraction.

region IV (1800–1050 cm⁻¹) and region V (1050–400 cm⁻¹). The results of the spectral interpretation are summarized in Table 2.

3.1.1. PAMPRE and LISA tholins

The broad features in region I are consistent with the presence of -NH₂ and possibly -NH- functional groups (respectively, primary and secondary amine functions). Features ranging between 3300 and 3500 cm⁻¹ are generally consistent with the symmetric and anti-symmetric stretching modes of NH₂ groups connected to either aromatic and/or aliphatic functions (i.e., ali- and aro-NH₂). The feature around 3220 cm⁻¹ could be consistent with either the stretching mode of ali-NH₂ or an -NH- functional group. Therefore, the spectra definitely indicate the presence of the amine function -NH₂, but they cannot immediately be used to confirm or deny the presence of the secondary amine function -NH-. The spectral separation between the two main peaks can be used to distinguish between the two functional groups. This separation is generally ~130 cm⁻¹, compared with ~75 cm⁻¹ in the case of primary amines. However, the NH₂ groups in hydrazine exhibit a spectral separation of 180 cm⁻¹. This observation does not necessarily mean that hydrazine units might be present within the tholin samples; however, it is definitely true that the observed N-H stretching pattern is not simply due to primary amine species. In contrast, the primary amine unit of hydrazone can be excluded as it would result in a peak between 3100–2500 cm⁻¹. Adsorbed water and/or OH groups also contribute to this spectral region, and it is not always possible to estimate the respective spectral contribution of both chemical compounds. Nevertheless, the KBr disc spectra were consistent with those obtained for thin film samples (see below), that were acquired under high vacuum conditions and thus contained no adsorbed hydrous species.

The spectral region II in samples SA90 and also YO contains a set of bands which can be assigned to -CH₂- and -CH₃ functions (i.e., symmetric and antisymmetric stretching modes at around 2800–2900 cm⁻¹). The bending modes of these chemical groups peak at 1450 and 1415 cm⁻¹. The band peaking at 1380 cm⁻¹ points to the presence of C-CH₃ and/or C-(CH₃)₂ groups. The position of the stretching and anti-stretching modes is not fully consistent with alkyl chains, however. Earlier data obtained by Tran et al. (2003) reveals a systematic shift of these peaks towards high wavenumbers when increasing nitrogen abundance in samples (Fig. 5). This suggests the presence of CH₂ and CH₃ groups connected to nitrogen atoms. Unfortunately, the specific chemical groups involved cannot be identified at present, due to the lack of suitable reference data. Nevertheless, secondary and tertiary amines connected to CH₂ or CH₃ groups can be excluded, because of the lack of features between 2820–2750 cm⁻¹. The relative in-

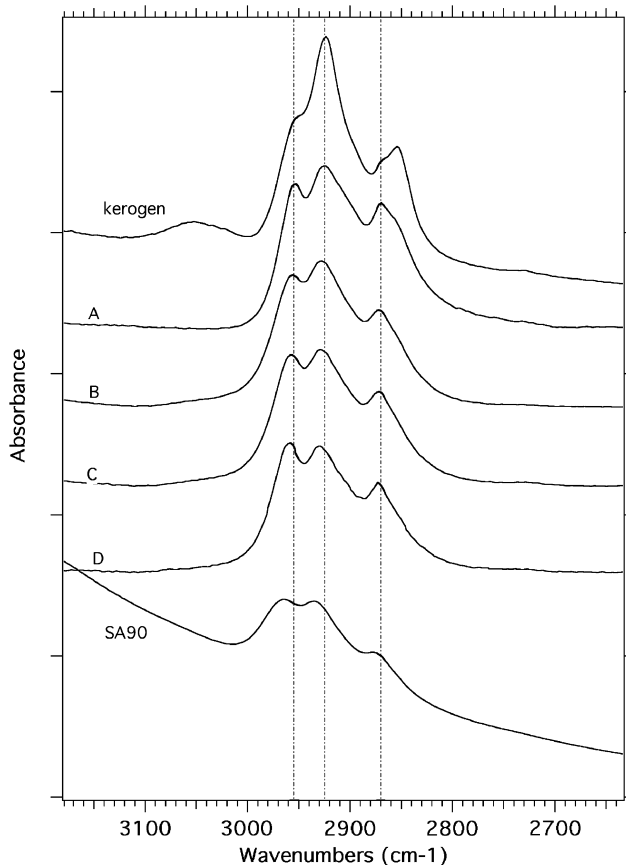


Fig. 5. The symmetric and antisymmetric C-H stretching bands of CH₂ and CH₃ chemical groups in a terrestrial kerogen, SA90 and series of N-rich photolysis products (Tran et al., 2003, data files were kindly provided by Drs. Tran and Ferris). The figure reveals a systematic shift towards higher wavenumber as a function of N abundance in the samples. This trend suggests that a fraction of CH₂ and CH₃ are connected to nitrogen atoms, however, the chemical group to which this N atom belongs is not yet identified. Amine functions are discarded regarding IR data. Note the higher intensity of CH₂ bands in the terrestrial type III kerogen, which are known to contain long alkyl chains.

tensities of the symmetric and antisymmetric stretching bands in SA90 and YO samples are slightly different, but in both samples their relative intensity points to a high branching level of alkyl chains (CH₂/CH₃ ratio). The presence of long alkyl chains -(CH₂)_n- is ruled out, due to the presence of significant -CH₃ groups and

the lack of feature at $\sim 730\text{ cm}^{-1}$, specific of such chains. The characteristic in-plane aromatic-H stretching modes at $\sim 3050\text{ cm}^{-1}$ are not observed, suggesting the lack of or a very low abundance of any protonated aromatic or heteroaromatic rings, containing H bound to C.

The spectral region IV exhibits a very complex pattern which results from mainly C-C and C-N stretching vibrations within a wide variety of functional groups. Bending vibrations of $-\text{NH}_2$ groups also occur near the upper end of this spectral range ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$). The various tholin samples all exhibit a broad asymmetric band in this region, with a maximum near 1600 cm^{-1} , and a broad tail extending down to $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$. Several of the spectra show some structure, that can take the form of well-resolved shoulders and subsidiary maxima, or as weak sharp peaks on top of the broad band. These could be associated either with highly ordered or nanocrystalline regions within the samples, or with vibrational modes of molecular species that are largely uncoupled from those of the disordered solid. Samples SA90 and YO exhibit two main peaks at 1630 and 1559 cm^{-1} , and three weaker ones at 1450 , 1419 and 1380 cm^{-1} . The two main peaks are also present in SA98 and SA99, but they are broader and they now have similar intensities. In sample BB, the second main peak is slightly shifted (to 1550 cm^{-1}) and is broader. The three weaker features are not present in BB, SA98 and SA99. Note the slight differences between YO and SA90, and between BB and SA98/99, in the structure and relative intensities of these features.

The two main peaks are consistent with all of the following functional groups: C=C, aromatics, hetero-aromatics as N-bearing compounds, C=N, aromatic- and aliphatic- NH_2 . The position of the band at 1630 cm^{-1} could be mainly due to adsorbed H_2O , but it could also contain contributions from C=C or C=N bonds inserted within olefinic chains; N-bearing heteroaromatics could also account for features observed just above 1600 cm^{-1} . *This complexity means that these bands that dominate the IR spectrum do not actually contain much definite information about the structural nature of the tholins.* Note that no feature is observed at $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ (C=O function), showing that oxidation has not occurred for the tholin samples. The spectral region V is relatively poor in features. Often, a broad unstructured band is observed that has a maximum near $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ and a shoulder emerges at $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ for some samples. Similar spectra have been observed previously for amorphous carbon nitrides (Rodil et al., 2001). The broad features in this spectral region cannot be simply interpreted in terms of wagging or skeletal modes of simple molecules, but rather as lattice vibrations within the covalent solids. There is no evidence for out-of-plane C-H vibration modes in aromatics or heteroaromatics, consistently with the lack of C-H stretching modes around 3000 cm^{-1} , and hence the absence or weak abundance of protonated aromatics or heteroaromatics.

Returning to the middle of the spectral range, the region III reveals a band at $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ that usually exhibits several components (Fig. 4). This band is absent in the spectrum of g-CN, and it is due to the presence of terminal $-\text{CN}$ (cyanide), or possibly isocyanide $-\text{NC}$ units (Lin-Vien et al., 1991; Mutsukura and Akita, 1999). The carbodiimide function ($-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$) has also been proposed to explain this feature (Liu et al., 1997; Imanaka et al., 2004). As this band does not overlap with any other features, it is possible to perform a fit analysis in order to derive semi-quantitative information about the number of $-\text{CN}$ species present. We could successfully fit the spectrum of SA90 using 5 Gaussian components with peak positions similar to those of Mutsukura and Akita (1999), however, a corresponding attempt to fit the spectra of SA98/99 failed. Then we tried using 7 spectral components, as proposed by Imanaka et al. (2004). That fit properly converged for all three samples, but yielded peak positions that were different for all three components. Our attempts at peak fitting thus indicate

that IR spectral analysis to obtain even semi-quantitative information about the number and types of $-\text{CN}$ components present in the tholin samples is a complicated matter, and that the peak positions may be dependent on several factors within the structure. Based on their analysis, Imanaka et al. (2004) proposed that three main kinds of chemical bonds give rise to the vibrational modes around 2200 cm^{-1} : $-\text{CN}$, $-\text{NC}$ (aromatic, aliphatic and conjugated), as well as $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ units. In contrast, Mutsukura and Akita (1999) only considered the cyanide and isocyanide $-\text{CN}$ and $-\text{NC}$ functions. Regarding these tentative assignments, we agree that the cyanide $-\text{CN}$ functional group is definitely present, however, the presence of $-\text{NC}$ or carbodiimide $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ functions are still questionable. Conjugation can lower the cyanide band position down to 2180 cm^{-1} .

3.1.2. PAMPRE thin films deposited on KBr substrates

The spectra of PAMPRE thin films, obtained by deposition onto KBr windows under experimental conditions analogous to SA98 (SA98-F) and SA90 (SA90-F) do exhibit certain differences with respect to the spectra of the corresponding bulk powders examined in KBr pellet form (Fig. 6). These differences include the appearance of intense CH_2/CH_3 bands around 2900 cm^{-1} , along with the corresponding bending modes around 1445 and 1378 cm^{-1} , pointing to a higher hydrogen content present in the thin film samples. A new band is present at $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$, indicating other variations in the chemical compositions. These small but essential differences between thin film and bulk PAMPRE samples will be discussed in a future publication. However, the main result of significance for the present work is the lack of obvious evidence for any effect of the deposition substrate on IR spectral the results, that would be correlated with changes in the elemental composition and local structure of the resulting tholin solids. Despite the small differences noted above, our data indicate a general similarity between the spectra, indicating that bulk powders and thin films produced by the PAMPRE method still belong to the same overall class of carbon nitride materials, irrespective of the deposition procedure.

3.1.3. Poly-HCN

The spectra of poly-HCN solid materials are generally similar to those of the tholins, indicating that they also belong to the same general class of "polymeric" hydrogenated carbon nitrides. Some important differences revealed by the IR spectra must be noted, however. In region I, four spectral components appear clearly, and the two main bands are shifted in frequency compared with those of the tholins: i.e., 3182 and 3326 cm^{-1} vs $\sim 3216\text{ cm}^{-1}$ and 3345 cm^{-1} for tholin samples. In the spectral region IV, similar peak shifts are also observed: e.g., 1647 cm^{-1} vs 1630 cm^{-1} for tholins, and the substructure around 1500 cm^{-1} is different, with two sharp peaks observed at 1491 and 1363 cm^{-1} . The peak at $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ is much narrower than for the tholins, indicating a very specific CN functionality.

3.1.4. g-CN

The broad band at 3500 cm^{-1} in the spectrum of the g-CN sample is certainly due to adsorbed H_2O on the sample surface or in the KBr disc prepared for this study, because no such band was observed by Zhang et al. (2001), in which the solid sample was pressed between diamond plates for the FTIR experiment, and the material was maintained in a dry environment throughout. Here, the sample was exposed to atmospheric water vapor during handling and transport between the laboratory facilities. Zhang et al. assigned the peak at 3024 cm^{-1} for the g-CN sample to N-H stretching of the nitrido groups bridging between the triazine (C_3N_3) rings (Zhang et al., 2001). The low frequency (2778 cm^{-1}) mode was also assigned to an N-H stretching vibration, but its origin was not discussed in detail. It was suggested

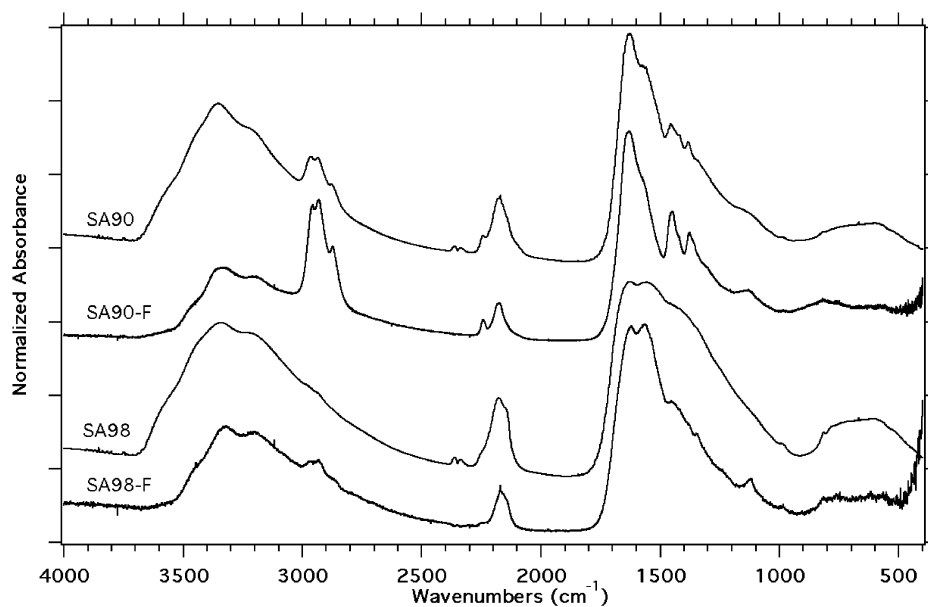


Fig. 6. Infrared spectra of SA90, SA90-F, SA98 and SA98-F. The spectra reveal some differences between powders and thin films, in particular a larger amount of hydrogen contained in the film samples. Note measurements on thin films were performed under ultravacuum ($P \sim 10^{-8}$ mbars), eliminating the presence of any atmospheric adsorbed water.

that H-bonding to the Cl^- ions incorporated in the structure could lower some of the N–H stretching frequencies. Although this feature occurs at a position normally characteristic of aliphatic C–H stretching vibrations, their possible presence was ruled out by ^{13}C NMR spectroscopy (Zhang et al., 2001). In the spectral region IV, the highly crystalline g-CN sample exhibits a series of sharp peaks in this range, that arise mainly from the skeletal stretching vibrations of the heterocyclic aromatic triazine rings (Larkin et al., 1999; Zhang et al., 2001). In the spectral region V, the spectrum of g-CN shows two sets of three sharp IR peaks, one set occurring at 666, 636 and 630 cm^{-1} , and the second at 832, 817 and 782 cm^{-1} . The triple peak near 800 cm^{-1} was already noted in the study by Zhang et al. (2001). The lower frequency peaks were not observed in that study due to the instrumental cut-off, and they are reported here for the first time. In a theoretical study of vibrational modes in *s*-triazine (molecular crystal and gas phase $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$), Larkin et al. (1999) assigned modes at 748 and 675 cm^{-1} to out-of-plane and in-plane bending vibrations of the C_3N_3 ring. A similar interpretation was proposed by Wang et al. (1997) for IR- and Raman-active bands occurring for melamine ($\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$) in this region, although they found significant contributions from $-\text{NH}_2$ torsional motions in this spectral range. For the present, we tentatively assign the features in the $900\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ range of the IR spectra as associated with triazine-like ring deformations, with perhaps some contribution from $-\text{NH}_2$ torsional vibrations. However, the features in this range could also be associated with complex C–N stretching and C–H wagging motions.

3.2. Raman spectroscopy

The Raman spectra of tholins produced in this study, poly-HCN and g-CN are displayed in Fig. 7, along with spectra of various molecular standards recorded to aid in band identification. Analyses were first performed on the raw spectra for initial peak assignments, but they required the use of band fitting techniques for interpreting the various contributions to the strong, broad and asymmetric first-order features due to (C, N) framework vibrations. We have followed the general theoretical framework described by Ferrari and Robertson (2000) to analyze the Raman data. Any de-

tailed substructures observed within in the G and D bands were ignored in the spectral fitting analysis, that focused on reproducing the overall line shape using a Lorentzian profile to fit the D band, and a Breit–Wigner–Fano lineshape to approximate the G band. The A_2 band was fitted using a Lorentzian profile. The justification for these line shape choices has been discussed in detail by Ferrari and Robertson (2000). Any baseline corrections were made assuming a linear background. The results of the fits are displayed in Fig. 8. The diagrams reveal a clear separation between the SA90 samples on the one hand, and the SA98/99 and poly-HCN materials on the other. There is a real distinction between the SA98/99 tholins and poly-HCN, and perhaps also between SA98 and SA99, although that is less clear. The G band peak position w_G occurs at $\sim 1595\text{ cm}^{-1}$ for SA90, $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ for SA98 and SA99, and at 1580 cm^{-1} for poly-HCN.

Tholins are generally found to fluoresce strongly when excited using visible radiation. During the early stages of our study, we tested the use of the following laser lines without success to obtain a Raman spectrum: 458, 514, 633 and 785 nm. Experiments using a 1064 nm FT-Raman spectrometer also contained broad features at low wavenumber that could not be readily interpreted as vibrational excitations and are possibly due to fluorescence effects (Fig. 7). However, the FT-Raman spectra were useful to detect bands other than the first-order carbon bands, such as the A_2 peak at $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 7). We then discovered that UV Raman excitation (244 and 229 nm) gave rise to noise-free Raman spectra that were unperturbed by fluorescence effects (Fig. 7; Bernard et al., 2006). The PAMPRE tholins and poly-HCN samples studied here exhibited similar UV Raman spectra to those obtained for samples produced by a DC-current method (Bernard et al., 2006), and also to the crystalline g-CN sample formed by high-P/T synthesis (Fig. 7). The UV Raman spectra are dominated by broad bands in the $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ region that appear analogous to the “D” and “G” bands observed for disordered carbon-based graphitic materials (e.g. Ferrari and Robertson, 2000; Ferrari et al., 2003b). There are also usually two narrow features at 690 and 980 cm^{-1} , respectively termed A_1 and A_2 ; a broad feature termed B at $\sim 690\text{ cm}^{-1}$, and two bands at ~ 2180 and 2225 cm^{-1} , termed C_1 and C_2 .

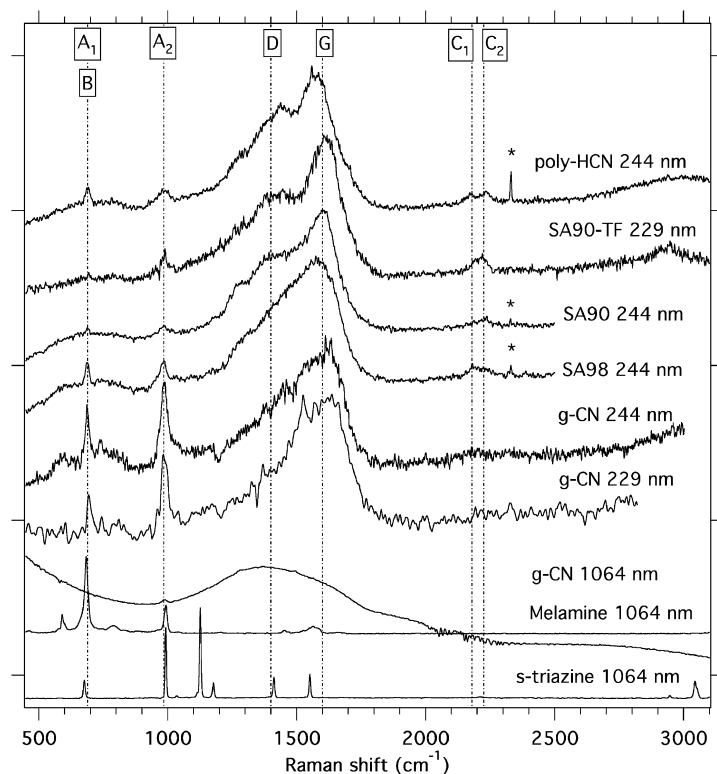


Fig. 7. UV Raman spectra of: (a) poly-HCN–244 nm; (b) TF90–229 nm; (c) TF90–244 nm; (d) SA98–244 nm; (e) g-CN–244 nm; (f) g-CN–229 nm; (g) g-CN–1064 nm; (h) melamine; (i) triazine–1064 nm. Main bands: A_1 [C_3N_3]; A_2 [C_3N_3]; D; G; N_1 [$N=C=N$] and N_2 [$-CN$]; * [N_2 atmospheric stretching vibration]. Note the weak band at 980 cm^{-1} in spectrum (g).

A weak band at 2235 cm^{-1} in spectra of hydrogenated amorphous carbon nitrides has been assigned to sp^1 -bonded $-CN$ species (Ferrari et al., 2003b). The intensity of this Raman band is enhanced by resonance effects with UV excitation, and it is not usually observed in visible Raman spectra (Rodil et al., 2001; Ferrari et al., 2003b). Only a single band has been observed for a-CN materials previously reported in the literature. However, the tholins and HCN polymer exhibit a complex pattern in this spectral range, with two obvious components at $\sim 2180\text{ cm}^{-1}$ (C_1) and 2225 cm^{-1} (C_2). In SA90, the first component is weaker whereas for SA98 and poly-HCN, both components have similar intensities. In poly-HCN, the features are narrower than in tholins, and they are spectrally better separated. While the feature at 2235 cm^{-1} can be definitely assigned to $-CN$, that at $\sim 2180\text{ cm}^{-1}$ remains unassigned.

The sharp features at ~ 690 and $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ designated A_1 and A_2 bands were tentatively assigned to characteristic breathing modes of aromatic/heterocyclic groups within the tholins (Bernard et al., 2006). These peaks were not observed in previous Raman studies of amorphous carbon nitrides, that had larger C/N ratios (Ferrari et al., 2003b). In the present study, they are prominent in the spectra of both g-CN and melamine, and they can be assigned to breathing modes of A'_1 symmetry of C_3N_3 triazine rings in the structures (Panicker et al., 2002). Note that those modes have similar frequencies between s-triazine and melamine, which is consistent with only a slight perturbation occurring due to the insertion of the C_3N_3 rings in the macromolecular network. Of major concern to us was the possibility that those features might have been induced by photolysis during laser irradiation. However, the presence of a weak feature peaking at 980 cm^{-1} in the FT-Raman spectrum of g-CN suggests that this feature is not induced by photolysis in the UV Raman spectra (Fig. 7).

The spectral fitting procedure allowed us to determine the ratio of the intensities of the A_2 and G bands, thus leading to a semi-quantitative analysis of the data (Fig. 9). The peak intensity of the A_2 feature is definitely weaker in SA90 than in poly-HCN/SA98/SA99, by a factor of ~ 2 –5. The abundance of C_3N_3 rings thus increases from SA90 to poly-HCN and to SA98 and SA99, that can be correlated with the general increase of the sp^2 carbon content. Comparing the data for g-CN, that is known to consist mainly of C_3N_3 rings, with that of SA98 indicates that this tholin contains a major contribution from the triazine units. The lack of bands other than A_1 and A_2 in this spectral region indicates that no other aromatic/heteroaromatic compounds are present in the sample, or that any such compounds are not resonantly excited by the UV laser radiation.

The broad band B centered at $\sim 680\text{ cm}^{-1}$ is present for most of the tholin samples, but not for crystalline g-CN. This band has not been reported in previous 244 nm Raman spectra of amorphous carbon nitrides. A feature near $\sim 650\text{ cm}^{-1}$ was observed in some studies of sp^3 -rich amorphous carbon films (Merkulov et al., 1997), but not for other analogous materials (Gilkes et al., 1997; Ferrari and Robertson, 2001). Merkulov et al. (1997) interpreted this peak as due to bending modes of sp^2 -coordinated C atoms with some contributions from sp^3 -coordinated centers. Use of the 244 nm laser wavelength would theoretically allow us to excite sp^3 -bonded carbon centers such as those that give rise to the “T” peak at $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ in amorphous carbon materials (Merkulov et al., 1997; Gilkes et al., 1997; Paillard, 2001). Perhaps the unidentified broad B band observed for the tholin materials might have a similar origin, associated with sp^3 -bonded N centers.

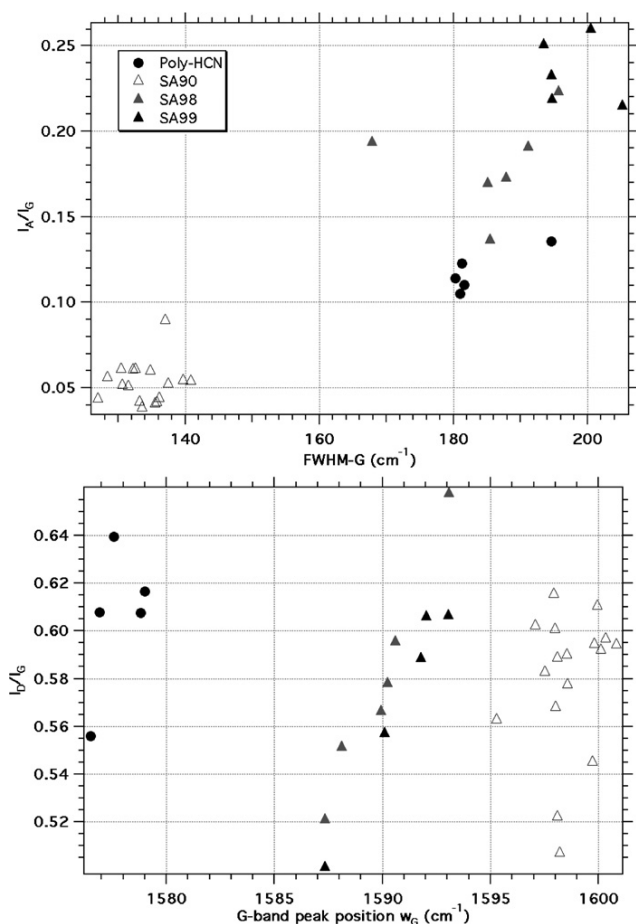


Fig. 8. Results of fitting to UV Raman G and D bands. I_D/I_G : ratio of peak intensity of D and G bands; FWHM-G: width of G band; ω_G : peak position of G band.

4. Structural analysis

4.1. High resolution transmission electron microscopy and XRD

High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) has long been used to provide information on the structural nature of carbonaceous materials on a range of length scales. It allows a direct determination of the size of the polyaromatic units, i.e. the extent of graphene layers, which are imaged thanks to the interference of the 000 direct electron beam with the diffracted 002 lattice fringe mode. Single polyaromatic structures can be imaged by scattering contrast. Extensive details on experimental aspects and image analysis of disordered carbons can be found in Galvez et al. (2002), Rouzaud and Clinard (2002) and Derenne et al. (2005).

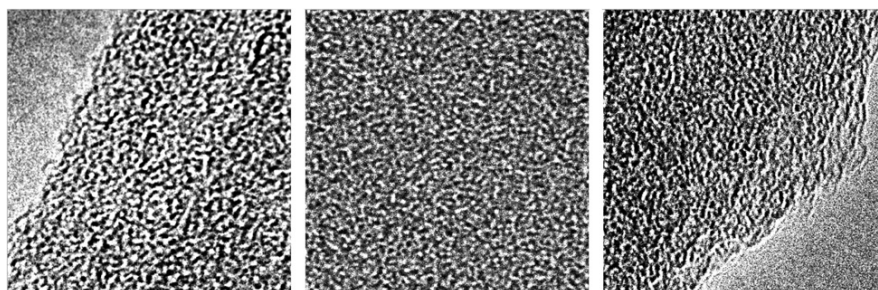


Fig. 9. HRTEM images of SA90 (left), an amorphous carbon film (center) and SA98 (right) [16×16 nm]. Images reveal SA90 and SA98 are mainly amorphous.

Complementary X-ray diffraction measurements have also been carried out in this study, providing additional spatially-averaged structural information for the bulk samples. Such measurements were performed for samples SA90 and SA98.

High resolution TEM images indicate a very disordered nanostructure (i.e., with only very small and highly distorted lattice fringes), with some pairs of spaced fringes exhibiting a spacing of ~ 0.4 nm (Fig. 9). The aspect of the samples is similar to that of the quasi-amorphous films forming the lacey carbon TEM grid. However, detailed study of the HRTEM images obtained with optimum conditions (i.e., applying Scherzer optimum and accurate astigmatism corrections) suggest that the tholins have a slightly higher degree of structural order than expected for a fully amorphous (C, N, H) film, in particular that they exhibit longer fringes. Bulk XRD measurements confirm the highly disordered nano-/micro-scale structure of tholins. The XRD patterns consist of a broad continuum with superimposed broad and weak features, indicating the presence of some coherent domains on a nanometre distance scale (Fig. 4).

We first estimated an effective distance scale for the extent of the structurally-coherent graphene layers from the HRTEM images, using the analysis program developed by Rouzaud and Clinard (2002). In view of the high degree of overall disorder, such analysis should be regarded as at best semi-quantitative, and it is significant only in the sense that it is possible to usefully discriminate between different samples. The extent of fringes have been measured for various regions and their cumulative distribution plotted for SA98 and SA90 samples, along with those of various samples used as comparison standards. To calibrate this procedure we used: (a) the end-members of a series of measurements on quasi-amorphous carbon films composing the lacey carbon of the grid, and (b) a low volatile bituminous coal (PSOC 880, provided by Pennsylvania State University—Coal Data Bank). The low volatile bituminous coal is a mature sample (vitrinite reflectance 1.73%), with polyaromatic units much larger than those in quasi-amorphous carbon films.

The cumulative distributions of graphene layers in SA98 and SA90 reveal no significant differences between these samples and the quasi-amorphous carbon films (Fig. 10). In contrast, the low volatile bituminous coal plots are well separated from these samples, demonstrating the high sensitivity of the technique to small structural variations. Furthermore, the HRTEM analysis is consistent with (but does not evidence) the presence of very small polycyclic units: around 80% of fringes exhibit a length of 1–2 rings units (length of 1 ring is taken as 2.46 Å), and 96% a length of 1–3 rings unit. These correspond, respectively, to aromatic units containing 1–4 and 1–9 rings (i.e., the fringes represent the projection of bidimensional aromatic units present within the samples). Therefore, these measurements suggest that (1) most aromatic units in the SA98 and SA90, if present, have a very small size, most of them having less than four rings; (2) no significant differences are observed between SA98 and SA90. This last result

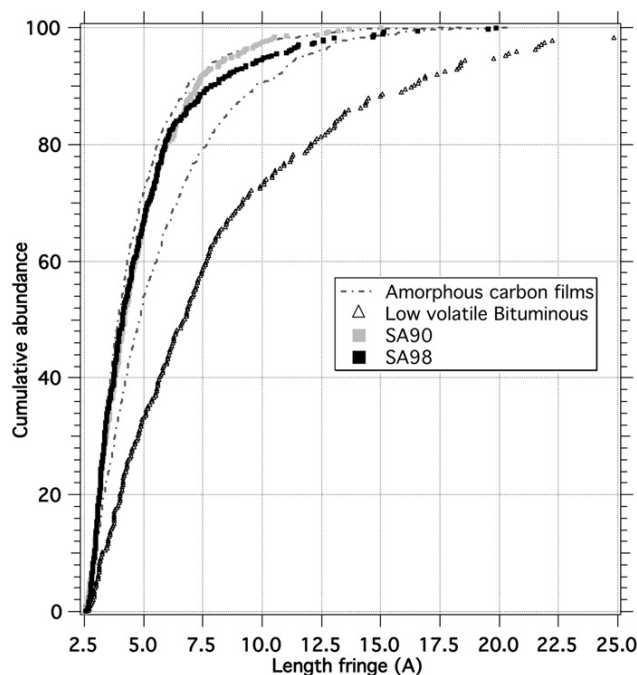


Fig. 10. Cumulative abundance versus HRTEM fringe length for SA90, SA98, series of amorphous carbon films and a low volatile bituminous coal, which do contain larger polycyclic aromatic units (sample PSOC880 provided by the Pennsylvania State Coal Data Bank). Tholins exhibit cumulative distributions ranging between the end-members of amorphous carbon samples. No significant differences are observed between SA98 and SA90 samples.

is also consistent with the similarity observed in the X-ray diffraction patterns of the two samples.

4.2. Raman first-order carbon bands

UV excitation favors the excitation of σ -bonded structures within carbonaceous and layered-(C, N, H) structures, nevertheless the observed intensity of the first-order Raman carbon bands G and D are mainly controlled by the fraction of the sp^2 structure that is resonantly excited (Ferrari and Robertson, 2000; Ferrari et al., 2003a, 2003b). The G band at around 1600 cm^{-1} is generally associated with asymmetric C-C or C-N stretching vibrations of sp^2 -bonded atoms in rings or chains, whereas the D band is associated with higher symmetry ring breathing modes (Ferrari and Robertson, 2000). The use of these features for providing clues about the sp^2 -bonded structure of disordered or amorphous carbon materials has been thoroughly demonstrated and discussed previously (Ferrari and Robertson, 2000; Ferrari et al., 2003a, 2003b).

Ferrari et al. (2003a, 2003b) applied their techniques originally developed for amorphous carbon and disordered graphites to analyze the Raman spectra of amorphous carbon nitrides, for samples containing up to 33 at% N. That value corresponds approximately to the tholins with the highest N/C ratios studied here (SA99, BB; Fig. 2). Amorphous $C_xN_yH_z$ materials are known to contain various proportions of sp^2 - and sp^3 -bonded C or N centers depending on the method and conditions of preparation (e.g. Ferrari et al., 2003b, and references therein). The vibrational Raman spectra are resonant with electronic excitations, so that the positions and relative intensities of the bands depend upon the laser wavelength (Ferrari and Robertson, 2001; Ferrari et al., 2003a, 2003b). Ferrari et al. (2003a) noted that the main parameter of interest was the dispersion found in the peak position of the G band as a function of the exciting laser wavelength. The degree of dispersion as a function of

N content could be used to classify the amorphous carbon nitrides as to whether N incorporation induced ordering, clustering or disordering among the sp^2 - or sp^3 -bonded sites. Unfortunately, that information was not available to our studies, because the tholin samples (as well as the crystalline g-CN compound) all exhibited strong fluorescence with all visible wavelengths (and also likely 1064 nm), so that band dispersion studies could not be undertaken. However, the infrared spectroscopy results show that the tholins form a class of hydrogenated carbon nitrides that does not correspond to any of the four groups proposed by Ferrari et al. (2003b). It has thus not been investigated previously by UV-visible Raman spectroscopy. One of the major differences between the tholins and samples studied by Ferrari et al. (2003a, 2003b) is the higher hydrogen content of the former, and this must be taken into account in the analysis of the data.

The G peak position provides a probe of the nature of the sp^2 bond (i.e., aromatic, olefinic, etc.) giving rise to the Raman-active E_{2g} vibration mode. The values measured in tholins and poly-HCN ($1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) are consistent with a weak proportion of C=C or N=C bonds occurring within chain structures (Ferrari and Robertson, 2001; Ferrari et al., 2003b), and they thus rule out structural models for the tholins consisting of long polymeric chains, subparallel to each other with only a few bridging connections. In contrast, they do suggest the widespread presence of sp^2 -bonded planar clusters, including C_3N_3 rings, as well as a more generally highly-branched polymeric or oligomeric compound. The lower ω_G value in SA90 would indicate a higher carbon fraction incorporated in short chains, which would be consistent with a much higher $-\text{CH}_2-$ abundance (see Section 1).

The interpretation of the G band width (i.e., FWHM-G) and the I_D/I_G ratio is more enigmatic as it definitely does not follow the trends established by Ferrari et al. (2003b). According to these authors, the FWHM-G probes angular bond disorder, whereas I_D/I_G is controlled by sp^2 clustering. Our parameters would thus suggest that angular bond disorder increases from SA90 to SA98/SA99, and that sp^2 clustering would be constant between the samples. However, the Raman spectra are overall very similar to those of Ferrari et al. (2003a, 2003b). We thus suspect some artifacts has entered the fitting procedure. Carrying out a few simple tests demonstrate there is not a unique solution to the fit analysis. As no details on fit parameters used are provided in the original papers (Ferrari and Robertson, 2000, 2001; Ferrari et al., 2003a, 2003b), it is not possible to make a comparison with our work. It must be noted that FWHM-G and I_D/I_G are not independent parameters, and their interpretation thus cannot be undertaken separately. However, these features do not apply to the position of the G band.

The UV Raman spectrum of the g-CN compound prepared at high pressure and examined in this study sheds light both on the nature of the tholins and also suggests further development of the interpretation proposed by Ferrari et al. (2003a, 2003b). This material exhibits an overall "highly crystalline" X-ray diffraction pattern in that well-defined Bragg peaks are observed, although some degree of structural disorder must be present judging from the width of the peaks. The compound studied here was formed by condensation reactions between the heterocyclic ring compounds melamine ($C_3N_3(NH_2)_3$) and cyanuric chloride ($C_3N_3Cl_3$), both of which contain the triazine ring. The condensation reaction proceeds by elimination of HCl (that is subsequently incorporated to some extent within the voids in the graphitic layers), along with formation of $-\text{NH}-$ linkages between the triazine units. The primary mechanism for introducing disorder into the structure is thus the formation of larger vs smaller voids within the graphite layers. The infrared spectra of this compound shows series of sharp peaks in the skeletal region, as expected for a highly ordered solid state molecular crystal, with characteristic IR-active vibrations for the functional groups that are insensitive to ring-size disorder (Fig. 4;

Zhang et al., 2001). However, the UV Raman spectrum is similar to those of the tholins and amorphous carbon nitride samples, that do not exhibit any crystalline diffraction features. The answer most likely lies with the resonant nature of the UV Raman experiment. Different ring sizes expressed within the crystalline g-CN structure should exhibit different electronic excitations (i.e., π - π^* transitions) and a range of these local structures would then give rise to a continuum that would cause broad Raman bands to be observed in the "D-G" region, as is observed. A range of ring sizes could be present, due to various condensation patterns achieved between the C_3N_3 units that define voids in the graphitic layers. This chemical heterogeneity would then define a new kind of "disorder" within the basal plane that was not considered in the analysis by Ferrari et al. (2003a, 2003b).

5. Discussion

5.1. New insights into the composition and structure of tholins

The functional groups identified in tholins and poly-HCN are displayed in Table 2. Here we report on those functions that are unambiguously identified within the spectra, or are strongly suspected, from detailed analysis of our results taken together with previous data from the literature. We note that our study suggests for the first time that C_3N_3 heteroaromatic rings occur as a major component within the structures of tholins with higher N content (e.g., SA98/SA99) and poly-HCN. This identification of C_3N_3 rings may be of particular interest. Thermochemical analyses based on TMAH methods have previously suggested this compound to be a major functional group within poly-HCN materials (Minard et al., 1993). Our identification of this species within the tholins is thus consistent with that study.

HRTEM and XRD measurements rule out the presence of large polyaromatic units, and in particular highlight the lack of any substantial difference between SA90 and SA98 samples. This result is in disagreement with the results of Imanaka et al. (2004), who suggested an increasing lateral size of such units, in series of tholins with an increasing amount of nitrogen in their elemental composition. The disagreement likely originates from the Raman measurements of the previous authors; our experiments indicate that the samples most likely underwent thermal degradation during the laser excitation, producing the additional polyaromatic species. The lack of large aromatic units in tholins suggest that we revise the structural description indicated by Imanaka et al. (2004), as well as the chemical control of the absorption that was suggested to occur in the visible range. In particular, we cannot consider that the optical absorption within tholins is simply controlled by the spatial extent of such π -bonded structures.

The detection of C_3N_3 rings as a major component within the tholins is in disagreement with some earlier studies, using either infrared/Raman spectroscopy (e.g. Imanaka et al., 2004), or pyrolysis (e.g. Khare et al., 1984; Ehrefreund et al., 1995; McGuigan et al., 2006). However, the previously published IR spectra cannot distinguish readily among the various aromatic or heteroaromatic species that may be present within the macromolecular tholin structures. The only possible positive identification that could be made would be the presence of specific C-H bonds, but no such features were unambiguously observed in any of the spectra. Pyrolysis followed by GC-MS analysis of samples cannot give unambiguous evidence for or against the presence of specific structural units, because of chemical processes that can occur. The aromatic species identified in previous studies could well be secondary products formed during the pyrolysis. In the case of UV Raman analysis as presented in this paper, we have addressed the possibility that our results are affected by photolysis of the samples. We have carried out numerous tests, using rotating vs static sample holder,

carrying out time-dependent measurements, and repeating measurements at the same spot location, and we have shown that the measurements carried out under controlled low-power conditions are fully reproducible for the tholin samples investigated. However, we agree that our assignment should be definitely confirmed using an independent technique (Derenne et al., 2008). We note also that our study cannot rule out the possible presence of other small aromatic or heteroaromatic species, that are not resonant with the UV laser beam and thus remain undetected.

The soluble fraction of tholins is very small, but solution analysis techniques can be used in order to begin to understand the building blocks present within the insoluble component. The composition of this fraction has been analyzed by different techniques. Laser desorption/ionization measurements have proposed the presence of various complex polyaromatic molecules, but no specific compounds were identified (Sagan et al., 1993; Imanaka et al., 2004). The soluble fraction of tholins has also been investigated by FT-ICR (Sarker et al., 2003). This study revealed a wide series of molecules with a nonrandom mass distribution, up to masses as high as ~ 500 daltons. Interestingly, the C/N ratio was found to decrease when the mass increases, and that nitrogen was the dominant carrier of unsaturation. This last result would suggest the presence of heteroaromatics and C=N bonds in other functional groups (imines, hydrazines?), as the dominant unsaturated species in the structure. These results, however, do not provide evidence for large aromatic species, and they definitely contradict the presence of major aromatic species in which the polyunsaturation involves nitrogen. This means that the detection of such species by laser desorption/ionization is unlikely to be reliable.

We found no major chemical differences between PAMPRE powders and LISA tholins, though the latter are heterogeneous at the micrometric scale and they are expected to suffer from wall effects. The samples so however exhibit slight spectral differences in their infrared spectra which demonstrate they are not strictly identical. We have noted some minor substrate effects, in that PAMPRE thin films are more hydrogenated than the corresponding powders formed under similar plasma conditions. Nevertheless, from a general point of view, the IR spectra of the present tholins produced by PAMPRE, the DC-discharge set-up at LISA (Bernard et al., 2006), those recently published by Imanaka et al. (2004) and the one studied by Khare et al. (1984) are all generally similar (Fig. 4). We thus conclude that the different tholins, produced by a variety of methods involving cold plasma chemistry, all form a relatively homogeneous family of compounds.

5.2. Effect of initial gas composition

The experimental models envisaged for Titan's tholins are all "polymer-like" amorphous hydrogenated carbon nitriles, whose macromolecular structure and composition depend upon the experimental conditions of synthesis and deposition. The initial gas composition controls the elemental composition of the PAMPRE tholins: the higher the N_2/CH_4 ratio in the initial gas, the higher is the N content in the tholin samples and the H content is lowered, but the C concentration remains relatively constant (Cernogora et al., 2005). The incorporation of nitrogen favors the formation of sp^2 bonds and clustering of planar heterocyclic polycyclic units, whereas the presence of hydrogen disfavors such structures. The observed increase of the abundance of C_3N_3 rings with the N abundance is consistent with this statement. However, other structural changes in the sp^2 structure also occur, as evidenced by changes in the shape of the first order Raman bands. Compositional, structural and optical changes are however less important within the series SA90/98/99 than throughout the series BB-YO. The optical color ranges from yellow to dark-brown, and it does not cover the wide sequence (from white to black) observed in the subgrains compos-

ing tholins produced with a DC-discharge (Bernard et al., 2006). Indeed, such samples are constituted by a mixture of grains produced at various locations in the reactor, in which the gas composition and the chemical processes giving rise to the solid materials are spatially heterogeneous. The DC-discharge reactor is a tube with a large length/radius (L/D) ratio. The gas mixture composition varies along the length of the tube, and therefore solids formed and deposited on the interior of the glass tube are heterogeneous, according to the local plasma composition. The heterogeneous nature of such samples raises obvious problems for studying systematic changes in the chemical and optical properties of tholins as a function of their composition and preparation conditions. In contrast, the samples produced with the PAMPRE experiment are more homogeneous, because the L/D ratio is low and the plasma composition is more homogeneous. They thus exhibit a narrower range of optical properties and chemical composition. Another advantage of PAMPRE is the production of tholin dust directly in the plasma, avoiding possible substrate effects on interpretation of the sample properties. The conditions obtained in the PAMPRE experiment appear to be generally more consistent with the formation and growth of aerosols in Titan's atmosphere, and the technique is generally better adapted to systematic investigations as a function of varying experimental parameters.

Compositional effects on tholin properties have been investigated in previous studies. Mutsukura and Akita (1999) and Daigo and Mutsukura (2004) produced "polymer-like" amorphous hydrogenated carbon nitrides using a radio frequency reactor similar to PAMPRE, and they explored plasma CH_4 concentrations ranging from 10 to 100%. These studies recorded systematic changes with in the initial gas composition in the mid-IR spectra and in the Tauc gap, that is derived from the optical absorption edge and is related to the bandgap. The Tauc gap was found to increase from 2.4 to 2.8 eV, for tholins prepared with CH_4 concentrations varying from 10 to 60%, and then to decrease down to 2.6 eV for higher CH_4 content in the reacting gas mixture. These studies indicated that the H abundance in the samples increases with the CH_4 concentration in the range 10–60%, above which limit no more hydrogen can be inserted in the network (Ferrari and Robertson, 2000). McKay (1996) explored a similar concentration range to these studies and they also determined optical constants in the visible range. However, no clear systematic trend was observed in that study, mainly due to the fact that their DC-discharge experiments were not strictly reproducible. Note that in the case of optical constant determinations, any possible artifacts in the measurements and the data analysis must be rigorously controlled or eliminated (see Ramirez et al., 2002, for an in-depth discussion of this point). A study of tholins prepared with low CH_4 concentrations was reported by McDonald et al. (1994). Tholins formed using a 0.1% CH_4 concentration appear to be very different to those prepared at 10%. For 0.1% samples, the characteristic IR signature of the cyanide group disappears, as well as do several other spectral features, and the N/C ratio is greatly increased. Unfortunately, that study contained only two CH_4 concentrations and thus did not provide a basis for establishing any systematic trend in the chemical and structural evolution of the tholins. However, because the experimental set-up used by Mutsukura and Akita (1999) is very similar to PAMPRE, and both sets of experiments were performed in fixed experimental conditions, the results can be considered together with the present data and we can now consider that the effect of the initial gas composition is globally understood within the range 1–10%. The tholins appear to form a continuous series of samples, whose C/N and C/H elemental compositions are controlled by the CH_4/N_2 ratio in the initial gas injected into the reactor. As this ratio is decreased, the proportion of double bonds and conjugation of the C–C and C–N polymers both increase, favoring sp^2 clustering and the occurrence of $\pi-\pi^*$ electronic transitions in

the UV–visible range, that control the color and the general form of the optical constants across the spectral range. In contrast, systematic experiments are still lacking for CH_4 concentrations below ~1%.

The composition of the initial gas is only one of several experimental parameters (e.g. pressure, DC discharge intensity, RF power, gas flow), that can control the sp^2 structure and chemical and physical properties of the samples. It has long been reported that the composition and optical properties of tholins may vary largely from one study to another (see references in Imanaka et al., 2004), and even within the same experiment (Khare et al., 1984; McKay, 1996). The effect of pressure has been recently the object of an in-depth study by Imanaka et al. (2004). With the same initial gas concentration (10% CH_4), they showed large variations in the chemical composition and optical properties in the tholins. The mid-IR spectra of the samples formed at low pressure (~13 Pa) are similar to those of SA90/98/99. At higher pressure, the N content of the samples decreases and the H content increases, and the mid-IR spectra of the resulting tholins becomes similar to those obtained by Mutsukura and Akita (1999) for high CH_4 concentration. This result demonstrates that different sets of parameters may lead to similar tholins. Therefore, no unequivocal relationship can yet be established between the chemical composition and the experimental conditions of synthesis. This is why we suggest that it is not yet possible to derive any realistic model of the physical conditions acting in Titan's atmosphere from such experimental data sets (e.g. barometric conditions, as has been suggested by Imanaka et al., 2004).

Finally, the similarities observed between the polymeric HCN sample and the tholins raises the question of the different chemical processes that lead to these products. Though they are produced under very different conditions (i.e., catalyzed polymerization of HCN vs gas chemistry occurring in a cold plasma), they exhibit several striking similarities in their IR, Raman and optical spectra. The fact that such different synthesis routes lead to C–N–H tholins with similar optical and local structural parameters suggests that the formation processes involve mainly polymerization reactions in both cases. We note that the composition of the soluble fraction is similar for tholins produced at both room and low temperature (Sarker et al., 2003), raising questions concerning the role of pressure or temperature that might act as kinetic inhibitor or enhancer of polymerization. Further studies on the soluble fraction will provide valuable clues on the formation reactions leading to tholins produced in laboratory-based experiments and on Titan.

6. Conclusion

The main conclusions of our study are the following:

1. PAMPRE tholins produced from RF-discharge under electrostatic levitation are similar, but not identical, to those produced in RF-discharge conditions on thin films on substrates, or by DC-discharge as wall deposits. This precludes the idea that significant wall effects control the chemical composition and molecular structure of recovered tholins, and all samples produced belong to the same general family of highly disordered hydrogenated carbon nitride materials.
2. The first-order carbon bands observed in the UV Raman spectra point to a larger contribution of sp^2 clustering with respect to olefinic C=N or C=C, while additional features at 690 and 980 cm^{-1} suggest that C_3N_3 rings are a major compound inserted in the macromolecular network. X-ray or HRTEM diffraction techniques do not provide evidence for the presence of any large polyaromatic species in all tholins studied, whatever their nitrogen concentration; that conclusion is in disagreement with earlier observations (Imanaka et al., 2004).

Our results and their interpretation precludes the idea that the absorption in the visible range is controlled by the lateral extension of polyaromatic species, as has been observed in series of carbon materials prepared by thermally processing.

- In RF-discharge experiments (i.e., the PAMPRE set-up), the concentration of the initial gas mixture controls the elemental composition of tholins. The higher the CH₄ abundance, the higher the C/N ratio in the resulting solids. The C/N ratio controls the abundance of C₃N₃ rings. The range of variation in tholin composition and structure is at least as great as that obtained by varying other experimental parameters like pressure (Imanaka et al., 2004). This evidences there is no unequivocal relationship between experimental parameters and tholins composition/structure, thus precluding their use as tracers of formation conditions, at least at the present state of knowledge.
- Poly-HCN materials present important spectra and structural similarities with tholins, exhibiting several similar chemical groups. As their respective chemical pathway of synthesis is very different, it is suggested the chemistry of tholins formation may be poorly selective, and may imply similar polymerization processes. Nevertheless, the chemical composition of tholins is likely to be considerably more complex, because of the large number of possible participating polymerization reactions.

Acknowledgments

We are pleased to thank R. Thissen and O. Dutuit for very stimulating discussions on atmospheric chemistry and mass spectrometry analysis of the soluble fraction of tholins. We are grateful to A. Crisci (LEPMI/INPG-Grenoble, France) for assistance during 229 nm UV Raman experiments, and C. Le Guillou (Laboratoire de Géologie, ENS-Paris, France) for 785 nm Raman measurements. This work has been funded by the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES). Work carried out at University College London was supported by EPSRC grants GR/T00757 and EP/D504782 to P.F.M. The Raman facility in *Ecole Normale Supérieure de Lyon* is supported by the Institut National des Sciences de l'Univers. Gilles Montagnac and Bruno Reynard acknowledge support from the ANR (project ECSS).

References

Aleon, J., Engrand, C., Robert, F., Chaussidon, M., 2001. Clues to the origin of interplanetary dust particles from the isotopic study of their hydrogen-bearing phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 4399–4412.

Bernard, J.-M., 2004. Simulation expérimentale de la chimie atmosphérique de Titan: Suivi des espèces produites et comparaison à un modèle cinétique. Ph.D. thesis, University Paris 7.

Bernard, J.-M., Coll, P., Raulin, F., 2002. Variation of C/N and C/H ratios of Titan's aerosols analogues. In: Proceedings of the Second European Workshop on Exo/Astrobiology, Graz, Austria, 16–19 September 2002 [ESA SP-518, November 2002].

Bernard, J.-M., Quirico, E., Brissaud, O., Montagnac, G., Reynard, B., McMillan, P.F., Coll, P., Nguyen, M.-J., Raulin, F., Schmitt, B., 2006. Reflectance spectra and chemical structure of Titan's tholins: Application to the analysis of Cassini-Huygens observations. *Icarus* 185, 301–307.

Cernogora, G., Szopa, C., Boufendi, L., Jolly, A., 2005. Optical emission spectroscopy of a RF plasma for laboratory simulation of Titan's aerosols: New vista in Dusty Plasmas. In: A.I.P. Conference Proceedings, vol. 799, pp. 263–266.

Coll, P., Coscia, D., Gazeau, M.-C., Guez, L., Raulin, F., 1998. Review and latest results of laboratory investigations of Titan's aerosols. *Orig. Life Evol. Biosphere* 28, 195–213.

Coll, P., Coscia, D., Smith, N., Gazeau, M.-C., Ramirez, S.I., Cernogora, G., Israël, G., Raulin, F., 1999. Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: Aerosols and gas phase. *Planet. Space Sci.* 47, 1331–1340.

Daigo, Y., Mutsukura, N., 2004. Structures and luminescence properties of polymer-like a-CN_x:H films. *Diam. Relat. Mater.* 13, 2170–2173.

Derenne, S., Rouzaud, J.-N., Clinard, C., Robert, F., 2005. Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures: A high-resolution transmission electron microscopy study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3911–3918.

Derenne, S., Quirico, E., Szopa, C., Cernogora, G., Schmitt, B., Lees, V., McMillan, P.F., 2008. New insights in tholins chemical structure using solid state ¹³C and ¹⁵N NMR spectroscopy. *Lunar Planet. Sci. XXXIX*, Abstract 1391.

Ehrefreund, P., Boon, J.J., Commandeur, J., Sagan, C., Thompson, W.R., Khare, B., 1995. Analytical pyrolysis experiments of Titan aerosol analogues in preparation for the Cassini-Huygens mission. *Adv. Space Res.* 15, 335–342.

Ferrari, A.C., Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* 61, 14095–14107.

Ferrari, A.C., Robertson, J., 2001. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Phys. Rev. B* 64, 1–13, 75414.

Ferrari, A.C., Rodil, S.E., Robertson, J., 2003a. Resonant Raman spectra of amorphous carbon nitrides: The G peak dispersion. *Diam. Relat. Mater.* 12, 905–910.

Ferrari, A.C., Rodil, S.E., Robertson, J., 2003b. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Phys. Rev. B* 67, 155306.

Galvez, A., Herlin-Boime, N., Reynaud, C., Clinard, C., Rouzaud, J.N., 2002. Carbon nanoparticles from laser pyrolysis. *Carbon* 40, 2775–2789.

Gilkes, K.W.R., Sands, H.S., Batchelder, D.N., Robertson, J., Milne, W.I., 1997. Direct observation of sp³ bonding in tetrahedral amorphous carbon using ultraviolet Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 70, 1980–1982.

Imanaka, H., Khare, B.N., Elsil, J.E., Bakes, E.L.O., McKay, C.P., Cruikshank, D.P., Sugita, S., Matsui, T., Zare, R.N., 2004. Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: Implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze. *Icarus* 168, 344–366.

Israël, G., Szopa, C., Raulin, F., Cabane, M., Niemann, H.B., Atreya, S.K., Bauer, S.J., Brun, J.-F., Chassefiere, E., Coll, P., Condé, E., Coscia, D., Hauchecorne, A., Millian, P., Nguyen, M.-J., Owen, T., Riedel, W., Samuelsen, R.E., Siguer, J.-M., Steller, M., Sternberg, R., Vidal-Madjar, C., 2005. Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis. *Nature* 438, 796–799.

Jürgens, B., Irran, E., Senker, J., Kroll, P., Müller, H., Schnick, W., 2003. Melem (2,5,8-triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: Synthesis, structure determination by X-ray powder diffractometry, solid-state NMR, and theoretical studies. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 10288–10300.

Khare, B.N., Sagan, C., 2002. Analysis of the time-dependent chemical evolution of Titan haze tholin. *Icarus* 160, 172–182.

Khare, B.N., Sagan, C., Arakawa, E.T., Suits, F., Callcott, T.A., Williams, M.W., 1984. Optical constants of organic tholins produced in a simulated titanian atmosphere: From soft X-ray to microwave frequencies. *Icarus* 60, 127–137.

Larkin, P.J., Makowski, M.P., Colthup, N.B., 1999. The form of the normal modes of s-triazine: Infrared and Raman spectral analysis and ab initio force field calculations. *Spectrochim. Acta A* 55, 1011–1020.

Lin-Vien, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G., Grasselli, J.G., 1991. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, San Diego, 503 pp.

Liu, J., Sekine, T., Kobayashi, T., 2006. A new carbon nitride synthesized by shock compression of organic precursors. *Solid State Comm.* 137, 21–25.

Liu, S., Gangopadhyay, S., Sreenivas, G., Ang, S.S., Naseem, H.A., 1997. Infrared studies of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) and its alloys (a-C:H, N, F). *Phys. Rev. B* 55, 13020–13024.

Matthews, C.N., Minard, R.D., 2006. Hydrogen cyanide polymers, comets and the origin of life. *Faraday Discuss.* 133, 393–401.

McDonald, G.D., Thompson, W.R., Heinrich, M., Khare, B.N., Sagan, C., 1994. Chemical Investigation of Titan and Triton tholins. *Icarus* 108, 137–145.

McGuigan, M., Waite, J.H., Imanaka, H., Scacks, R.D., 2006. Analysis of Titan tholin pyrolysis products by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1132, 280–288.

McKay, C.P., 1996. Elemental composition, solubility, and optical properties of Titan's organic haze. *Planet. Space Sci.* 44, 741–747.

Merkulov, V.I., Lannin, J.S., Munro, C.H., Asher, S.A., Veerasamy, V.S., Milne, W.I., 1997. Studies of tetrahedral bonding in diamondlike amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.* 78, 4869.

Miller, D.R., Swenson, D.C., Gillan, E.G., 2004. Synthesis and structure of 2,5,8-triazido-s-heptazine: An energetic and luminescent precursor to nitrogen-rich carbon nitrides. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 5372.

Minard, R.D., Hatcher, P.G., Hourley, R.C., Matthews, C.N., 1993. Structural investigations of hydrogen cyanide polymers: New insights using TMAH thermochemolysis/GC-MS. *Orig. Life Evol. Biosphere* 28, 461–473.

Mutsukura, N., Akita, K.-I., 1999. Infrared absorption spectroscopy measurements of amorphous CN_x films prepared in CH₄/N₂ r.f. discharge. *Thin Solid Films* 349, 115–119.

Paillard, V., 2001. On the origin of the 1100 cm⁻¹ Raman band in amorphous and nanocrystalline sp³ carbon. *Europhys. Lett.* 54, 194–198.

Panicker, C.Y., Varghese, H.T., John, A., Philip, D., Nogueira, H.I.S., 2002. Vibrational spectra of melamine diborate, C₃N₆H₆2H₃BO₃. *Spectrochim. Acta A* 58, 1545–1551.

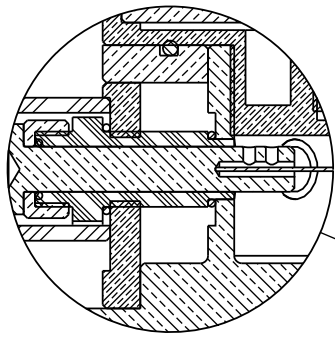
Ramirez, S.I., Coll, P., da Silva, A., Navarro-Gonzalez, R., Lafait, J., Raulin, F., 2002. Complex refractive index of Titan's aerosol analogues in the 200–900 nm domain. *Icarus* 156, 515–529.

Rodil, S.E., Ferrari, A.C., Robertson, J., Milne, W.I., 2001. Raman and infrared modes of hydrogenated amorphous carbon nitride. *J. Appl. Phys.* 89, 5425–5430.

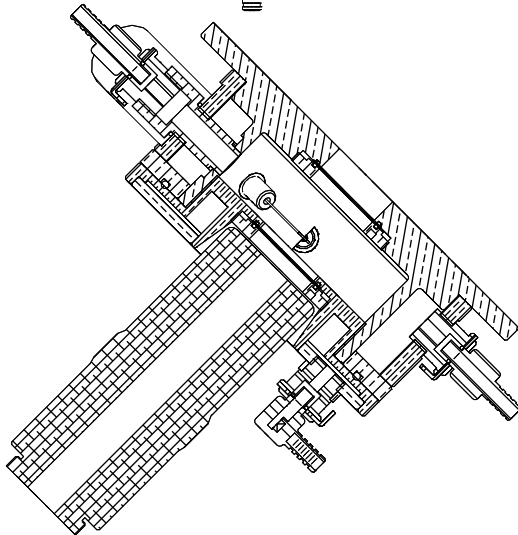
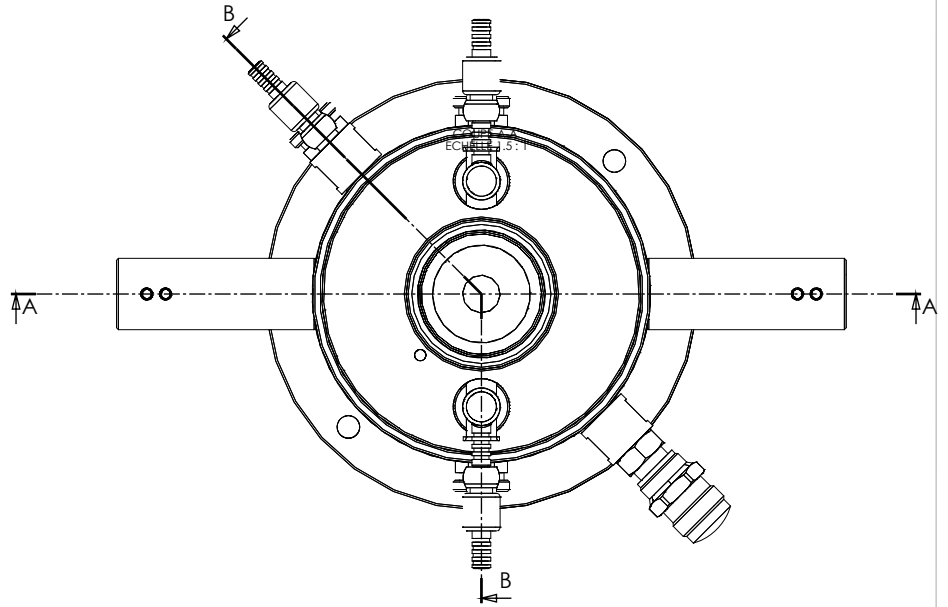
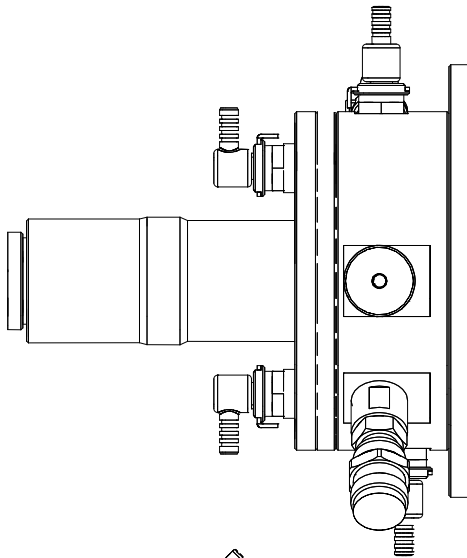
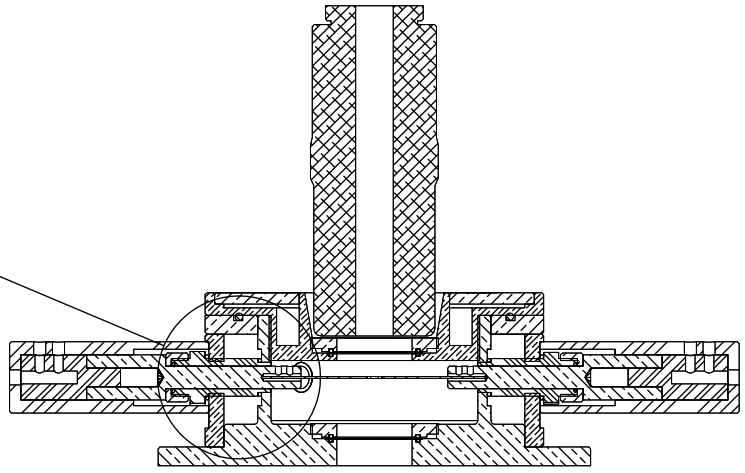
- Rouzaud, J.-N., Clinard, C., 2002. Quantitative high resolution transmission electron microscopy: A promising tool for carbon materials characterization. *Fuel Process. Technol.* 77–78, 229–235.
- Sagan, C., Khare, B., Thompson, W.R., McDonal, G.D., Wing, M.R., Bada, J.L., Vo-Dinh, T., Arakawa, E.T., 1993. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheres of Titan and Jupiter. *Astrophys. J.* 414, 399–405.
- Sarker, N., Somogyi, A., Lunine, J.I., Smith, M., 2003. Titan aerosol analogues: Analysis of the nonvolatile tholins. *Astrobiology* 3, 719–726.
- Szopa, C., Cernogora, G., Boufendi, L., Correia, J.J., Coll, P., 2006. PAMPRE: A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study. *Planet. Space Sci.* 54, 394–404.
- Tran, B.N., Joseph, J.C., Ferris, J.P., Persans, P.D., Chera, J.J., 2003. Simulation haze formation using a photochemical flow reactor: The optical constants of the polymer. *Icarus* 165, 379–390.
- Waite, J.H., Young, D.T., Cravens, T.E., Coates, A.J., Crary, F.J., Magee, B., Westlake, J., 2007. The process of Tholin formation in Titan's upper atmosphere. *Science* 316, 870.
- Wang, Y.-L., Mebel, A.M., Wu, C.-J., Chen, Y.-T., Lin, C.-E., Jiang, J.-C., 1997. IR spectroscopy and theoretical vibrational calculation of the melamine molecule. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 3445–3451.
- Zhang, Z., Leinenweber, K., Bauer, M., Garvie, L.A.J., McMillan, P.F., Wolf, G.H., 2001. High-Pressure bulk synthesis of crystalline $C_6N_9H_3.HCl$: A novel C_3N_4 graphitic derivative. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 7788–7796.

Annexe D

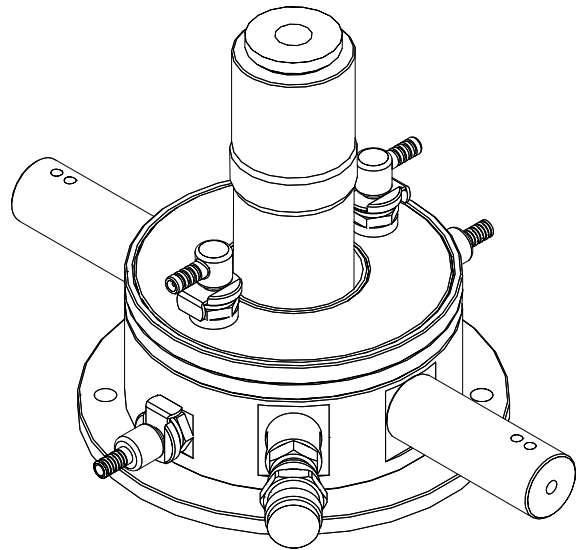
Assemblage cellule chauffante version 2



DÉTAIL C
ECHELLE 3:1



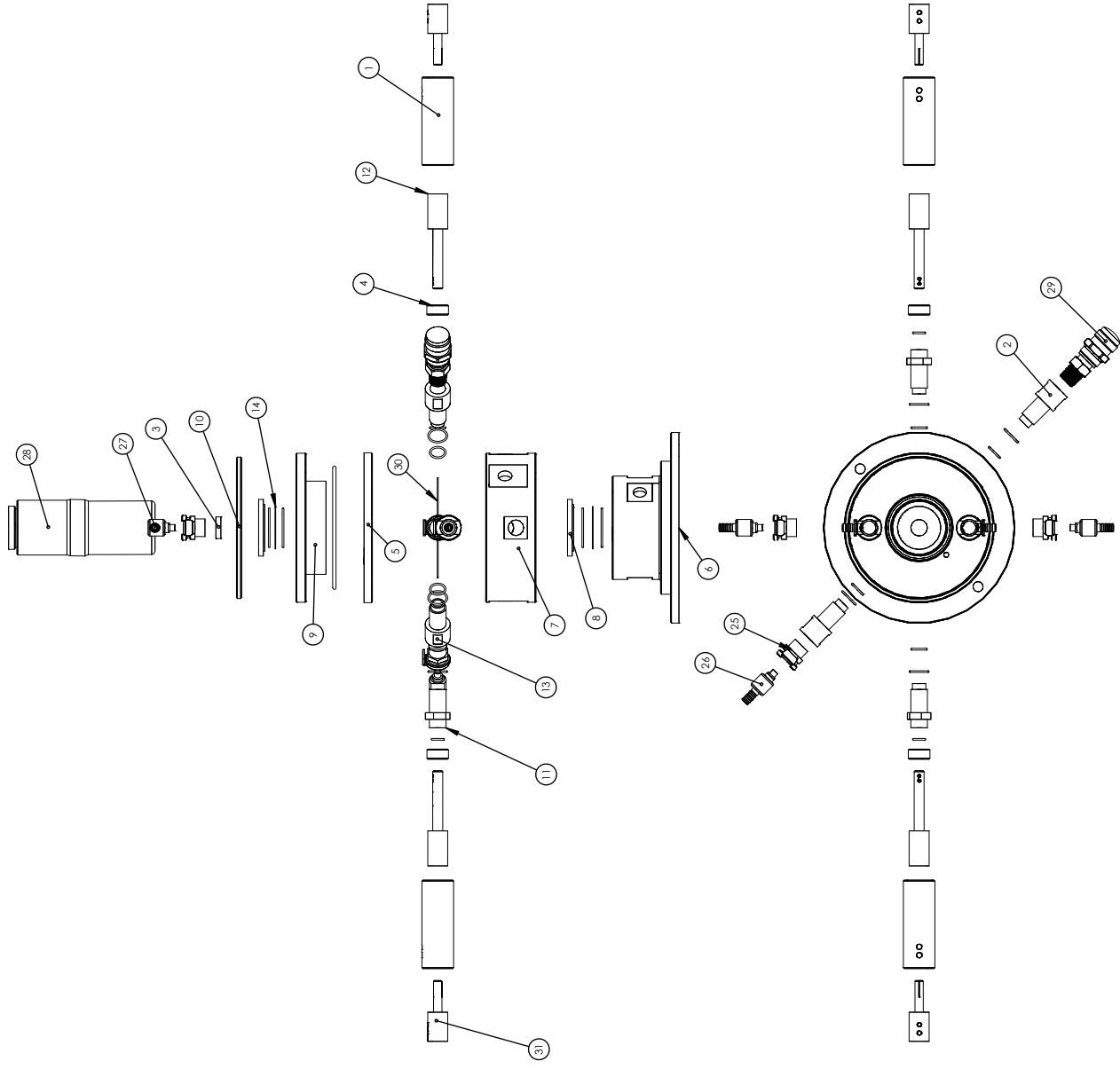
COUPE B-B
ECHELLE 1,5:1



Téléphone généraliste : 04 72 72 86 84	Projet: Cellule chauffante V2	Matériau:	Date: 25/01/2007	Format: A2
Site de montage:	Demandeur: Gilles Montagnac	Assemblage cellule chauffante V2		
U.N.S. SCIENCE DE LYON (LABORATOIRE DE PHYSIQUE) SERVICE CONCEPTION ET REALISATION DE MONTAGES PROTOTYPES Tel: 04 72 72 86 84 franck.vitton@ens-lyon.fr Echelle 1.5/Dessiné par: F.Vitton Plus selon norme NF Y104				

Edition d'éducation de SolidWorks - A titre éducatif uniquement

NO. ARTICLE	NUMERO DE PIECE	DESCRIPTION	QTE
1		bolant pipe	2
2		raccord purge	1
3		randelle ø10.6	2
4		ecrou M10x1	2
5		couvercle haut	1
6		fond	1
7		corps exterieur	1
8		ecrou M3x1	2
9		ecrou pour fenetre saphir	1
10		couvercle ecrou pour fenetre	1
11		joint peek	2
12		connecteur	2
13		raccord vide	1
14		fenetre saphir ø25.4x0.3	2
20		joint torique ø8x1	4
21		joint torique ø10x1	4
22		joint torique ø6x1	2
23		joint torique ø22x1	4
24		joint torique 70x2	1
25		raccord filete NPT 1/8	5
26		raccord cannelé 3/2	3
27		3/2 corda code cannelé	2
28		objectif miluloye	1
29		B-4P-2M	1
30		fil pour graphite	1
31		fiche banane	2
32		ISO 4172 M4 x 16 mm 16S	2
33		Assemblage platine tron station XY-M-40/6	1



Version: 01/2007
 Date: 25/01/2007
 Format: A2
 Maître: Gilles Monnagiac
 Demandeur: Gilles Monnagiac
 Projet: Cellule chauffante V2
 Assemblage cellule chauffante V2

IMS SCIENCE DE LYON (LABORATOIRE DE PHYSIQUE)
 UMR 5030 CNRS - UCLM USTL
 43 Boulevard de l'Archevêque
 69622 Villeurbanne Cedex
 Tél. 0472728608
 Fax 0472728609
 Email: gilles.monnagiac@univ-lyon1.fr
 Site: www.univ-lyon1.fr
 Photo: X3 dessin par J. Favre - 0472728608
 Dernière mise à jour: 27/11/04

Edition d'éducation de SolidWorks - A titre éducatif uniquement

Bibliographie

- Atteye H. ABDOURAZAK, Zbigniew MARCINOW, Andrzej SYGULA, Renata SYGULA et Peter W. RABIDEAU : Buckybowls 2. toward the total synthesis of buckminsterfullerene (C_{60}) : Benz[5,6]-as-indaceno[3,2,1,8,7-mnopqr]indeno[4,3,2,1-cdef]chrysene. *Journal of the American Chemical Society*, 117(23):6410–6411, 1995.
- P. ALAIN et B. PIRIOU : High temperature raman scattering and phase transition in eualo3. *Solid State Communications*, 17(1):35 – 39, 1975.
- Andreas C. ALBRECHT : On the theory of raman intensities. *The Journal of Chemical Physics*, 34(5):1476–1484, 1961.
- Ross J. ANGEL, Maciej BUJAK, Jing ZHAO, G. Diego GATTA et Steven D. JACOBSEN : Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies. *Journal of Applied Crystallography*, 40(1):26–32, 2007.
- R. ARENAL, P. BRUNO, D. J. MILLER, M. BLEUEL, J. LAL et D. M. GRUEN : Diamond nanowires and the insulator-metal transition in ultrananocrystalline diamond films. *Phys. Rev. B*, 75:195431, 2007a.
- R. ARENAL, G. MONTAGNAC, P. BRUNO et D. M. GRUEN : Multiwavelength raman spectroscopy of diamond nanowires present in n-type ultrananocrystalline films. *Physical Review B*, 76:245316, 2007b.
- SA ASHER et CR JOHNSON : Raman spectroscopy of a coal liquid shows that fluorescence interference is minimized with ultraviolet excitation. *Science*, 225(4659):311–313, 1984.
- Sanford A. ASHER : Ultraviolet resonance raman spectroscopy for detection and speciation of trace polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytical Chemistry*, 56:720–724, 1984.
- Sanford A. ASHER : Uv resonance raman studies of molecular structure and dynamics : Applications in physical and biophysical chemistry. *Annual Review of Physical Chemistry*, 39:537–588, 1988.
- Sanford A. ASHER : Uv resonance raman spectroscopy for analytical, physical, and biophysical chemistry. *Analytical Chemistry*, 65(2):59A–66A, 1993a.

- Sanford A. ASHER : Uv resonance raman spectroscopy for analytical, physical, and biophysical chemistry. *Analytical Chemistry*, 65(4):201A–210A, 1993b.
- Sanford A. ASHER, Craig R. JOHNSON et James MURTAUGH : Development of a new uv resonance raman spectrometer for the 217–400-nm spectral region. *Review of Scientific Instruments*, 54(12):1657–1662, 1983.
- M. BALKANSKI, R. F. WALLIS et E. HARO : Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Phys. Rev. B*, 28:1928–1934, Aug 1983.
- Laura Robin BENEDETTI et Paul LOUBEYRE : Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell. *High Pressure Research*, 24(4):423–445, 2004.
- O. BEYSSAC, B. GOFFÉ, C. CHOPIN et J. N. ROUZAUD : Raman spectra of carbonaceous material in metasediments : a new geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(9):859–871, 2002.
- J B BIRKS : Excimers. *Reports on Progress in Physics*, 38(8):903, 1975.
- J.B. BIRKS : *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley Monographs in Chemical Physics. Wiley-Interscience, 1970.
- Patrick BOISSINOT, Patrick LANGLOIS et Agílio PÁDUA : *Matériaux et joints d'étanchéité pour les hautes pressions*. Université de Saint-Etienne, 2004.
- E. V. BOLDYREVA, T. P. SHAKHTSHNEIDER, M. A. VASILCHENKO, H. AHSBAHS et H. UCHTMANN : Anisotropic crystal structure distortion of the monoclinic polymorph of acetaminophen at high hydrostatic pressures. *Acta Crystallographica Section B*, 56(2):299–309, Apr 2000.
- E V BOLDYREVA, H SOWA, H AHSBAHS, S V GORYAINOV, V V CHERNYSHEV, V P DMITRIEV, Y V SERYOTKIN, E N KOLESNIK, T P SHAKHTSHNEIDER, S N IVASHEVSKAYA et T N DREBUSHCHAK : Pressure-induced phase transitions in organic molecular crystals : a combination of x-ray single-crystal and powder diffraction, raman and ir-spectroscopy. *Journal of Physics : Conference Series*, 121(2):022023, 2008.
- Elena V. BOLDYREVA : High-pressure-induced structural changes in molecular crystals preserving the space group symmetry : anisotropic distortion/isosymmetric polymorphism. *Crystal Engineering*, 6(4):235 – 254, 2003.
- L. BONAL : *Matière organique et métamorphisme thermique dans les chondrites primitives*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2006.
- Nicola BONINI, Michele LAZZERI, Nicola MARZARI et Francesco MAURI : Phonon anharmonicities in graphite and graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 99:176802, Oct 2007.

- Amandine BOUCHERLE : Analyse structurale de matière organique chondritique et cométaire par spectrométrie raman uv. Mémoire de D.E.A., Ecole normale supérieure de Lyon, 2006.
- J.W. BRASCH, A.J. MELVEGER et E.R. LIPPINCOTT : Laser excited raman spectra of samples under very high pressures. *Chemical Physics Letters*, 2(2):99 – 100, 1968.
- Henner BUSEMANN, Andrea F. YOUNG, Conel M. O'D. ALEXANDER, Peter HOPPE, Sujoy MUKHOPADHYAY et Larry R. NITTLER : Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites. *Science*, 312(5774):727–730, 2006.
- Irene CALIZO, Igor BEJENARI, Muhammad RAHMAN, Guanxiong LIU et Alexander A. BALANDIN : Ultraviolet raman microscopy of single and multilayer graphene. *Journal of Applied Physics*, 106(4):043509, 2009.
- L. G. CANÇADO, L. G. ado, M. A. PIMENTA, B. R. A. NEVES, M. S. S. DANTAS et A. JORIO : Influence of the atomic structure on the raman spectra of graphite edges. *Phys. Rev. Lett.*, 93:247401, Dec 2004.
- C. CASTIGLIONI, C. MAPELLI, F. NEGRI et G. ZERBI : Origin of the d line in the raman spectrum of graphite : A study based on raman frequencies and intensities of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Journal of Chemical Physics*, 114:963, 2001.
- J. C. CHERVIN, B. CANNY, J. M. BESSON et Ph. PRUZAN : A diamond anvil cell for ir microspectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 66(3):2595–2598, 1995.
- J. C. CHERVIN, G. SYFOSSE et J. M. BESSON : Mechanical strength of sapphire windows under pressure. *Review of Scientific Instruments*, 65(8):2719–2725, 1994.
- Margherita CITRONI, Roberto BINI, Paolo FOGGI et Vincenzo SCETTINO : Role of excited electronic states in the high-pressure amorphization of benzene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(22):7658–7663, 2008.
- I. DANIEL, P. GILLET, P. F. MCMILLAN et P. RICHEL : An in-situ high-temperature structural study of stable and metastable $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ polymorphs. *Mineralogical Magazine*, 59(394):25–33, 1995.
- Alexander Sergeevich DAVYDOV : *Theory of Molecular Excitons*. Plenum Press, New York, 1971.
- M. DELHAYE et P. DHAMELIN COURT : Raman microprobe and microscope with laser excitation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 3(1):33–43, 1975.
- Sylvie DERENNE, Jean-Noël ROUZAUD, Christian CLINARD et François ROBERT : Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures : A high-resolution transmission electron microscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(15):3911 – 3917, 2005.

- E.R. DOBROVINSKAYA, L.A. LYTVYNOV et V. PISHCHIK : *Sapphire : Material, Manufacturing, Applications*. Micro- and Opto-Electronic Materials, Structures, and Systems. Springer, 2009.
- D. M. DONALDSON, J. M. ROBERTSON et J. G. WHITE : The crystal and molecular structure of perylene. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 220(1142):311–321, 1953.
- Gregory J. EXARHOS et Joel W. SCHAAF : Raman scattering from boron nitride coatings at high temperatures. *Journal of Applied Physics*, 69(4):2543–2548, 1991.
- Francesca P. A. FABBIANI, David R. ALLAN, Simon PARSONS et Colin R. PULHAM : Exploration of the high-pressure behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons : naphthalene, phenanthrene and pyrene. *Acta Crystallographica Section B*, 62(5):826–842, 2006.
- Fengtao FAN, Zhaochi FENG et Can LI : Uv raman spectroscopic study on the synthesis mechanism and assembly of molecular sieves. *Chem. Soc. Rev.*, 39:4794–4801, 2010.
- Fengtao FAN, Zhaochi FENG, Keju SUN, Meiling GUO, Qiang GUO, Yu SONG, Weixue LI et Can LI : In situ uv raman spectroscopic study on the synthesis mechanism of alpo-5. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(46):8743–8747, 2009.
- R. L. FARROW et A. S. NAGELBERG : Raman spectroscopy of surface oxides at elevated temperatures. *Applied Physics Letters*, 36(12):945–947, 1980.
- A. C. FERRARI et J. ROBERTSON : Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 61:14095–14107, May 2000.
- A. C. FERRARI et J. ROBERTSON : Resonant raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Phys. Rev. B*, 64:075414, Jul 2001.
- A. C. FERRARI, S. E. RODIL et J. ROBERTSON : Interpretation of infrared and raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Phys. Rev. B*, 67:155306, Apr 2003.
- Andrea C. FERRARI : Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143 (1-2):47 – 57, 2007. Exploring graphene - Recent research advances.
- Claire I. FIALIPS, J. William CAREY, David T. VANIMAN, David L. BISH, William C. FELDMAN et Michael T. MELLON : Hydration state of zeolites, clays, and hydrated salts under present-day martian surface conditions : Can hydrous minerals account for mars odyssey observations of near-equatorial water-equivalent hydrogen ? *Icarus*, 178 (1):74 – 83, 2005.
- G. FIQUET, P. RICHEL et G. MONTAGNAC : High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27:103–111, 1999.

- Catherine E. FOSTER, Bethany P. BARHAM et Philip J. REID : Resonance raman intensity analysis of chlorine dioxide dissolved in chloroform : The role of nonpolar solvation. *The Journal of Chemical Physics*, 114(19):8492–8504, 2001.
- J. FRENKEL : On the transformation of light into heat in solids. i. *Phys. Rev.*, 37:17–44, Jan 1931.
- Philippe GILLET, Isabelle DANIEL et François GUYOT : Anharmonic properties of Mg_2SiO_4 -forsterite measured from the volume dependence of the raman spectrum. *European Journal of Mineralogy*, 9(2):255–262, 1997.
- Alexander F. GONCHAROV : Raman spectroscopy at high pressures. *International Journal of Spectroscopy*, 2012:617528, 2012.
- O. GRASSET : Calibration of the r ruby fluorescence lines in the pressure range 0-1 gpa and the temperature range 250-300k. *High Pressure Research*, 21(3-4):139–157, 2001.
- T. R. HART, R. L. AGGARWAL et Benjamin LAX : Temperature dependence of raman scattering in silicon. *Phys. Rev. B*, 1:638–642, Jan 1970.
- W. HELFRICH et F. R. LIPSETT : Fluorescence and defect fluorescence of anthracene at 4.2 K. *The Journal of Chemical Physics*, 43(12):4368–4376, 1965.
- Anatoli IANOUL, Thomas COLEMAN et Sanford A. ASHER : Uv resonance raman spectroscopic detection of nitrate and nitrite in wastewater treatment processes. *Analytical Chemistry*, 74(6):1458–1461, 2002.
- A. JAYARAMAN, M. L. KAPLAN et P. H. SCHMIDT : Effect of pressure on the raman and electronic absorption spectra of naphthalene- and perylenetetra-carboxylic dianhydrides. *The Journal of Chemical Physics*, 82(4):1682–1687, 1985.
- Colleen M. JONES et Sanford A. ASHER : Ultraviolet resonance raman study of the pyrene S_4 , S_3 , and S_2 excited electronic states. *The Journal of Chemical Physics*, 89(5):2649–2661, 1988.
- Hiroyuki KAGI, Ikari TSUCHIDA, Masao WAKATSUKI, Kazuya TAKAHASHI, Nao KAMIMURA, Keisuke IUCHI et Hideki WADA : Proper understanding of down-shifted raman spectra of natural graphite : Direct estimation of laser-induced rise in sample temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16):3527 – 3530, 1994. ISSN 0016-7037.
- A. G. KALAMPOUNIAS, S. N. YANNOPOULOS et G. N. PAPTAEODOROU : Temperature-induced structural changes in glassy, supercooled, and molten silica from 77 to 2150 K. *The Journal of Chemical Physics*, 124(1):014504, 2006.
- Hacksung KIM, Kathryn M. KOSUDA, Richard P. VAN DUYNE et Peter C. STAIR : Resonance raman and surface- and tip-enhanced raman spectroscopy methods to study solid catalysts and heterogeneous catalytic reactions. *Chem. Soc. Rev.*, 39:4820–4844, 2010.

- P. G. KLEMENS : Anharmonic decay of optical phonons. *Phys. Rev.*, 148:845–848, Aug 1966.
- S. KLOTZ, J-C CHERVIN, P. MUNSCH et G. LE MARCHAND : Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 42(7):075413, APR 7 2009.
- Andrzej KUDELSKI : Analytical applications of raman spectroscopy. *Talanta*, 76(1):1 – 8, 2008.
- Michele LAZZERI, S. PISCANEC, Francesco MAURI, A. C. FERRARI et J. ROBERTSON : Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes. *Phys. Rev. B*, 73:155426, Apr 2006.
- Jin-Woo LEE, Han-Saem KANG, Min-Ki KIM, Kihyun KIM, Mi-Yeon CHO, Young-Wan KWON, Jinsoo JOO, Jae-Il KIM et Chang-Seop HONG : Electrical characteristics of organic perylene single-crystal-based field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 102(12):124104, 2007.
- A. LEGER et J. L. PUGET : Identification of the 'unidentified' ir emission features of interstellar dust? *Astronomy and Astrophysics*, 137:L5–L8, août 1984.
- R. LETOULLEC, J. P. PINCEAUX et P. LOUBEYRE : The membrane diamond anvil cell : A new device for generating continuous pressure and temperature variations. *High Pressure Research*, 1(1):77–90, 1988.
- Grant H. LODDEN et Russell J. HOLMES : Long-range, photon-mediated exciton hybridization in an all-organic, one-dimensional photonic crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 109:096401, Aug 2012.
- G. R. LOPPNOW, L. SHOUTE, K. J. SCHMIDT, A. SAVAGE, R. H. HALL et J. T. BULMER : Uv raman spectroscopy of hydrocarbons. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A :Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824):2461–2476, 2004.
- H. K. MAO, J. XU et P. M. BELL : Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research*, 91(B5):4673–4676, April 1986.
- Satoshi MATSUNUMA, Naotoshi AKAMATSU, Toshio KAMISUKI, Yukio ADACHI, Shiro MAEDA et Chiaki HIROSE : $S_n \leftarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ resonance raman spectra of perylene in the S_1 state. *The Journal of Chemical Physics*, 88(5):2956–2961, 1988.
- J. MAULTZSCH, S. REICH, C. THOMSEN, H. REQUARDT et P. ORDEJÓN : Phonon dispersion in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 92:075501, Feb 2004.

- P. McMILLAN : Structural studies of silicate glasses and melts - applications and limitations of raman spectroscopy. *Amerian Minearlogist*, 69:622–644, 1984.
- P. McMILLAN : Theory and practice – lattice vibrations and spectroscopy of mantle phases. In D. G. PRICE, éditeur : *Mineral Physics, Treatise on Geophysics*, pages 153–196. Elsevier, 2009.
- Paul F. McMILLAN, Victoria LEES, Eric QUIRICO, Gilles MONTAGNAC, Andrea SELLA, Bruno REYNARD, Patrick SIMON, Edward BAILEY, Malek DEIFALLAH et Furio CORÀ : Graphitic carbon nitride $C_6N_9H_3 \cdot HCl$: Characterisation by uv and near-ir ft raman spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(10):2670 – 2677, 2009.
- P.F. McMILLAN, B.T. POE, P.H. GILLET et B. REYNARD : A study of SiO_2 glass and supercooled liquid to 1950 k via high-temperature raman spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(17):3653 – 3664, 1994.
- Anne B. MYERS : Resonance raman intensity analysis of excited-state dynamics. *Accounts of Chemical Research*, 30(12):519–527, 1997.
- Bjorn O. MYSEN et John D. FRANTZ : Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures : Na_2O-SiO_2 , K_2O-SiO_2 and Li_2O-SiO_2 binary compositions in the temperature range 25-1475 C. *Chemical Geology*, 96(3–4):321 – 332, 1992. ISSN 0009-2541.
- K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, M. I. KATSNELSON, I. V. GRIGORIEVA, S. V. DUBONOS et A. A. FIRSOV : Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197–200, 2005. ISSN 0028-0836.
- K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA et A. A. FIRSOV : Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- H. W. OFFEN : Fluorescence spectra of several aromatic crystals under high pressures. *The Journal of Chemical Physics*, 44(2):699–703, 1966.
- Kate K. ONG, James O. JENSEN et Hendrik F. HAMEKA : Theoretical studies of the infrared and raman spectra of perylene. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 459(1–3):131 – 144, 1999.
- D. I. OSTROVSKII, A. M. YAREMKO et I. P. VORONA : Nature of background scattering in raman spectra of materials containing high-wavenumber vibrations. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(10):771–778, 1997.
- Sylvain PETITGIRARD, Isabelle DANIEL, Yves DABIN, Hervé CARDON, Rémi TUCOULOU et Jean SUSINI : A diamond anvil cell for x-ray fluorescence measurements of trace elements in fluids at high pressure and high temperature. *Review of Scientific Instruments*, 80(3):033906, 2009.

- A. PICARD, I. DANIEL, G. MONTAGNAC et P. OGER : In situ monitoring by quantitative raman spectroscopy of alcoholic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* under high pressure. *Extremophiles*, 11:445–452, 2007.
- Aude PICARD : *Métabolisme microbien sous pression hydrostatique : Approche expérimentale in situ*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2007.
- Aude PICARD, Phil M. OGER, Isabelle DANIEL, Hervé CARDON, Gilles MONTAGNAC et Jean-Claude CHERVIN : A sensitive pressure sensor for diamond anvil cell experiments up to 2 gpa : Fluospheres. *Journal of Applied Physics*, 100(3):034915, 2006.
- M. A. PIMENTA, G. DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, L. G. CANCELO, A. JORIO et R. SAITO : Studying disorder in graphite-based systems by raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:1276–1290, 2007.
- S. PISCANEC, M. LAZZERI, Francesco MAURI, A. C. FERRARI et J. ROBERTSON : Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 93:185503, Oct 2004.
- Istvan PÓCSIK, Martin HUNDHAUSEN, Margit KOÓS et Lothar LEY : Origin of the d peak in the raman spectrum of microcrystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227–230, Part 2(0):1083 – 1086, 1998. ISSN 0022-3093.
- C. POSTMUS, V.A. MARONI, J.R. FERRARO et S.S. MITRA : High pressure — laser raman spectra. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 4(5):269 – 274, 1968. ISSN 0020-1650.
- E. QUIRICO, G. MONTAGNAC, J.-N. ROUZAUD, L. BONAL, M. BOUROT-DENISE, S. DUBER et B. REYNARD : Precursor and metamorphic condition effects on raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth and Planetary Science Letters*, 287:185–193, 2009.
- Eric QUIRICO, Gilles MONTAGNAC, Victoria LEES, Paul F. McMILLAN, Cyril SZOPA, Guy CERNOGORA, Jean-Noël ROUZAUD, Patrick SIMON, Jean-Michel BERNARD, Patrice COLL, Nicolas FRAY, Robert D. MINARD, Francois RAULIN, Bruno REYNARD et Bernard SCHMITT : New experimental constraints on the composition and structure of tholins. *Icarus*, 198, Issue 1:218–231, 2008.
- Eric QUIRICO, Jean-Noël ROUZAUD, Lydie BONAL et Gilles MONTAGNAC : Maturation grade of coals as revealed by raman spectroscopy : Progress and problems. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(10):2368 – 2377, 2005.
- B. REYNARD, G. MONTAGNAC et H. CARDON : Raman spectroscopy at high pressure and temperature for the study of the earth’s mantle and planetary materials. *EMU notes in Mineralogy*, 12:365–388, 2012.

- Pascal RICHET, Philippe GILLET, Alain PIERRE, M. Ali BOUHIFD, Isabelle DANIEL et Guillaume FIQUET : Raman spectroscopy, x-ray diffraction, and phase relationship determinations with a versatile heating cell for measurements up to 3600 k (or 2700 k in air). *Journal of Applied Physics*, 74(9):5451–5456, 1993.
- Mariacristina RUMI, Giuseppe ZERBI et Klaus MÜLLEN : Vibrational and nonlinear optical properties of rylenes calculated by ab initio methods. *The Journal of Chemical Physics*, 108(20):8662–8670, 1998.
- K. SATO, R. SAITO, Y. OYAMA, J. JIANG, L.G. CANÇADO, M.A. PIMENTA, A. JORIO, Ge.G. SAMSONIDZE, G. DRESSELHAUS et M.S. DRESSELHAUS : D-band raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size. *Chemical Physics Letters*, 427(1–3):117 – 121, 2006.
- A.I. SAVVATIMSKIY : Measurements of the melting point of graphite and the properties of liquid carbon (a review for 1963–2003). *Carbon*, 43(6):1115 – 1142, 2005.
- R. SCHOLZ, A.Yu. KOBITSKI, T.U. KAMPEN, M. SCHREIBER, D.R.T. ZAHN, G. JUNGNICKEL, M. ELSTNER, M. STERNBERG et Th. FRAUENHEIM : Resonant raman spectroscopy of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride epitaxial films. *Phys. Rev. B*, 61:13659–13669, 2000.
- Frank SCHWIERZ : Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 5:487–496, 2010.
- Hideaki SHINOHARA, Yoshihiro YAMAKITA et Koichi OHNO : Raman spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons. comparison of calculated raman intensity distributions with observed spectra for naphthalene, anthracene, pyrene, and perylene. *Journal of Molecular Structure*, 442(1–3):221 – 234, 1998.
- P. SIMON, B. MOULIN, E. BUIXADERAS, N. RAIMBOUX, E. HERAULT, B. CHAZALLON, H. CATTEY, N. MAGNERON, J. OSWALT et D. HOCRELLE : High temperatures and raman scattering through pulsed spectroscopy and ccd detection. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(7-8):497–504, 2003.
- George H. SMUDDEJR. et Peter C. STAIR : The oxidation of mo(100) studied by xps and surface raman spectroscopy : the onset of MoO₂ formation and the formation of surface polymolybdate. *Surface Science*, 317(1–2):65 – 72, 1994.
- Thomas G. SPIRO : Resonance raman spectroscopy. new structure probe for biological chromophores. *Accounts of Chemical Research*, 7(10):339–344, 1974.
- Jan SZCZEPANSKI et Martin VALA : Laboratory evidence for ionized polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium. *Nature*, 363:699–701, 1993.
- E. TAKAHASHI : Speculations on the archean mantle : Missing link between komatiite and depleted garnet peridotite. *Journal of Geophysical Research*, 95:15941–15954, 1990.

- A. TAKIGAWA, S. TACHIBANA, H. NAGAHARA, K. OZAWA et M. YOKOYAMA : Anisotropic evaporation of forsterite and its implication for dust formation conditions in circumstellar environments. *The Astrophysical Journal Letters*, 707(1):L97, 2009.
- R. E. TALLMAN, B. A. WEINSTEIN, A. DESILVA et H. P. WAGNER : Effects of high pressure on the photoluminescence transitions of excitons in α -PTCDA (perylene tetracarboxylic dianhydride) crystals. *physica status solidi (b)*, 241(14):3334–3338, 2004.
- P. H. TAN, W. P. HAN, W. J. ZHAO, Z. H. WU, K. CHANG, H. WANG, Y. F. WANG, N. BONINI, N. MARZARI, N. PUGNO, G. SAVINI, A. LOMBARDO et A. C. FERRARI : The shear mode of multilayer graphene. *Nature Materials*, 11(4):294–300, 2012.
- PingHeng TAN, YuanMing DENG et Qian ZHAO : Temperature-dependent raman spectra and anomalous raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Rev. B*, 58:5435–5439, Sep 1998.
- PingHeng TAN, Svetlana DIMOVSKI et Yury GOGOTSI : Raman scattering of non-planar graphite : arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A :Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824):2289–2310, 2004.
- D. A. TENNE, S. PARK, T. U. KAMPEN, A. DAS, R. SCHOLZ et D. R. T. ZAHN : Single crystals of the organic semiconductor perylene tetracarboxylic dianhydride studied by raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 61:14564–14569, 2000.
- C. THOMSEN et S. REICH : Double resonant raman scattering in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 85:5214–5217, 2000.
- F. TUINSTRRA et J. L. KOENIG : Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3):1126–1130, 1970.
- R.P. VIDANO, D.B. FISCHBACH, L.J. WILLIS et T.M. LOEHR : Observation of raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Communications*, 39(2):341 – 344, 1981.
- Uma P. VIJH, Adolf N. WITT et Karl D. GORDON : Blue luminescence and the presence of small polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium. *The Astrophysical Journal*, 633(1):262, 2005.
- Yan WANG, Daniel C. ALSMEYER et Richard L. MCCREERY : Raman spectroscopy of carbon materials : structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials*, 2(5):557–563, 1990.
- Zhen YAO, Charles L. KANE et Cees DEKKER : High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84:2941–2944, Mar 2000.

- Zhihong ZHANG, Kurt LEINENWEBER, Matt BAUER, Laurence A. J. GARVIE, Paul F. MCMILLAN et George H. WOLF : High pressure bulk synthesis of crystalline $C_6N_9H_3$: HCl : A novel C_3N_4 graphitic derivative. *Journal of the American Chemical Society*, 123 (32):7788–7796, 2001.
- E. ZOUBOULIS, D. RENUSCH et M. GRIMSDITCH : Advantages of ultraviolet raman scattering for high temperature investigations. *Journal of Applied Physics*, 72(1):1–3, 1998.