

Spectroscopie de diffusion Raman et chimie sous rayonnement

Patrick SIMON

CEMHTI - UPR 3079 CNRS – CS 90055

45071 ORLEANS Cedex 2

simon@cnrs-orleans.fr



Remerciements

A. Canizarès^a, O. A. Maslova^a, M.R. Ammar^a, E.S. Fotso Gueutue^a,
S. Duraipandian^a, G. Guimbretière^a, F. Linez^a, N. Raimboux^a, MF Barthe^a, F. Duval^a,
L. Desgranges^b, R. Mohun^b,
M. Magnin^c, S. Mougnaud^c, M. Tribet^c, S. Miro^c, C. Jegou^c,
A. Gentils^d, L. Thomé^d, G. Sattonnay^d
N. Galy^e, L. Sarrasin^e, N. Toulhoat^e, N. Moncoffre^e

^aCNRS UPR 3079 CEMHTI, 45071 Orléans Cedex 2,

^bCEA/DEN/DEC Bat 352 Cadarache, 13108 Saint Paul lez Durance

^c CEA/DTCD/SECM/LMPA, Marcoule 30207 Bagnols Sur Cèze,

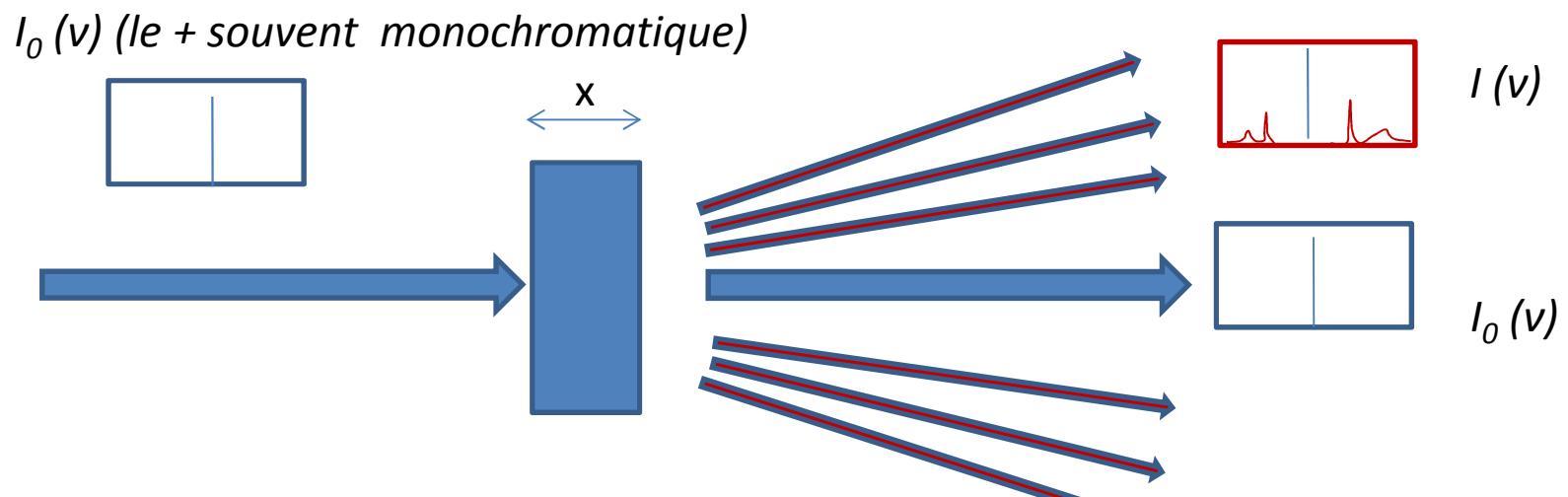
^d CSNSM, CNRS/Univ. Paris Sud, 91405 Orsay Cedex

^e IPNL , CNRS/Univ. Lyon I , 69622 Villeurbanne Cedex

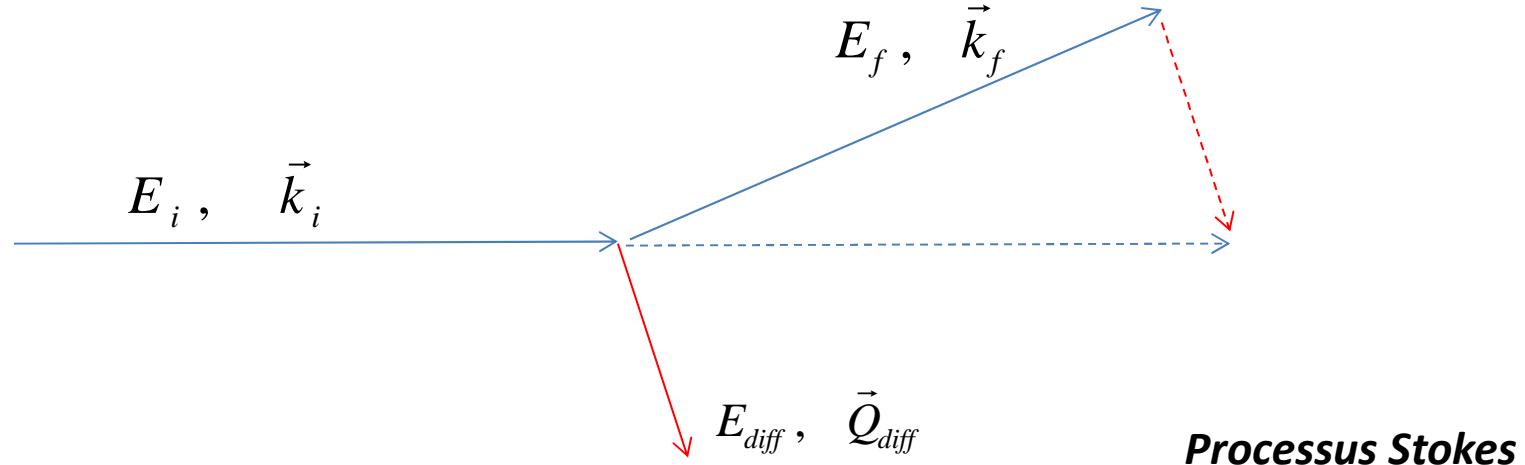


- Spectroscopies de diffusion
 - Généralités sur spectroscopie Raman et surfaces
 - Principe, appareillage, spécificités, applications
 - Caractérisation
 - Avant et après altération par rayonnement
 - Mode point, et imagerie
 - Pendant (*in situ*)
- Application à irradiation ionique et radiolyse
- SiC, AnO₂, spent fuels, graphites nucléaires

- Particules, ou aspect corpuscule de l'onde électromagnétique
- « légère perturbation » d'un faisceau envoyé sur l'échantillon



Spectrométries Raman – Brillouin, diffusion des RX, neutrons, etc.....



Conservation énergies et vecteurs d'ondes:

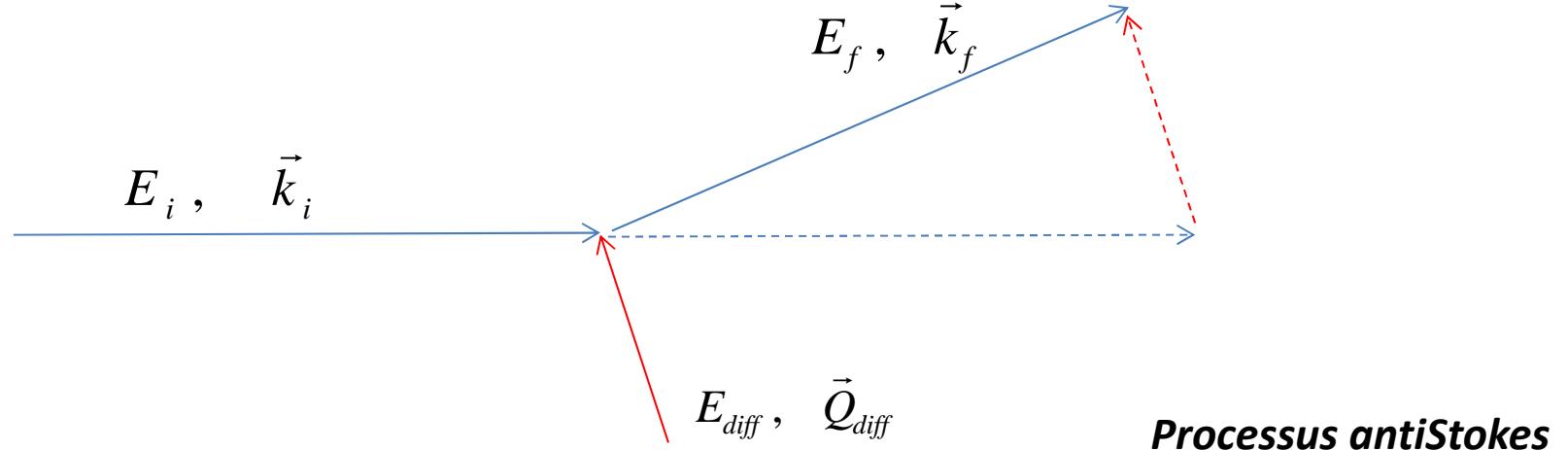
$$E_i = E_{diff} + E_f$$

$$\vec{k}_i = \vec{Q}_{diff} + \vec{k}_f$$

Création d'une particule E_{diff} , \vec{Q}_{diff}

(vibration moléculaire ou cristalline, etc...)

En général : $\|\vec{k}_i\| \approx \|\vec{k}_f\|$



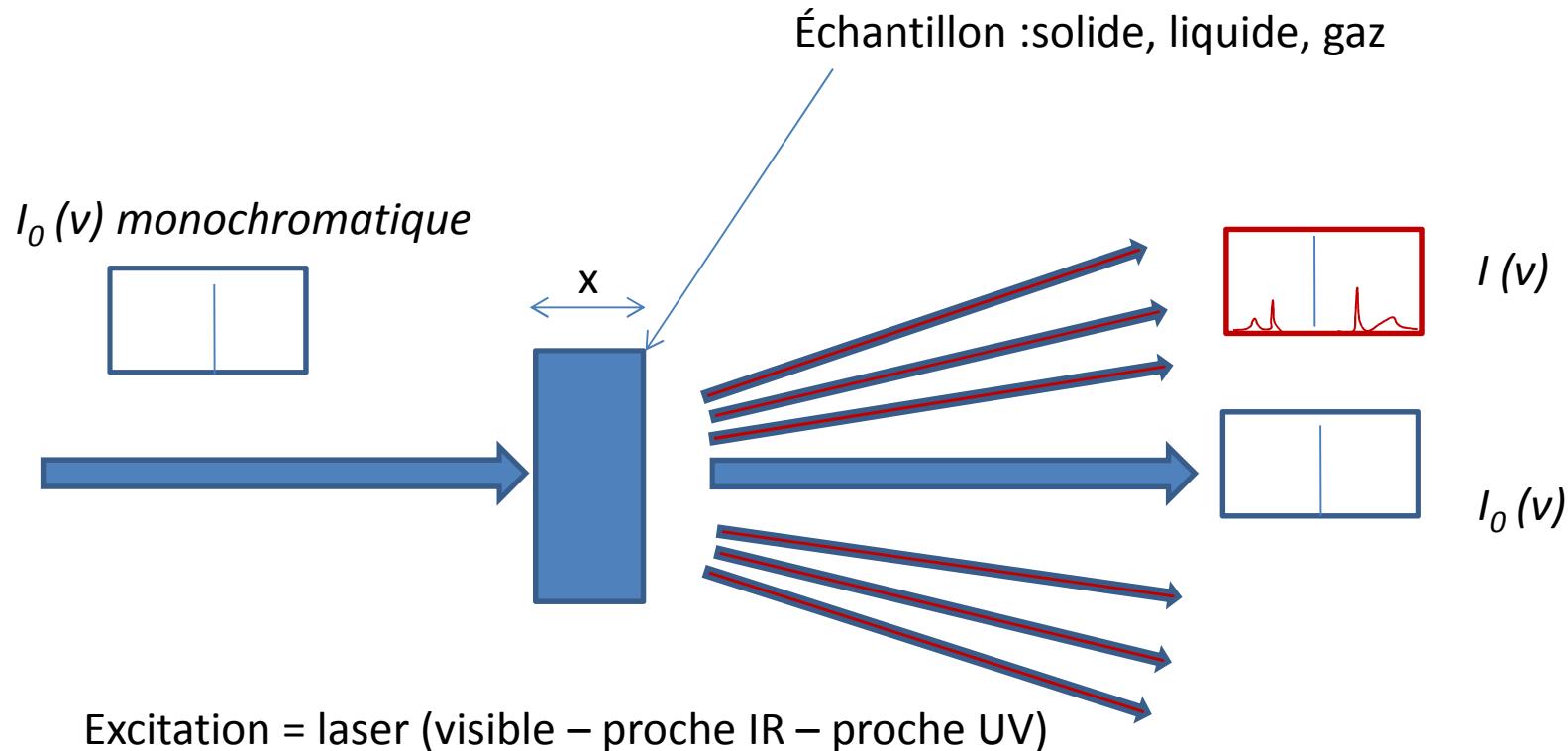
Conservation énergies et vecteurs d'ondes:

$$E_i = E_f - E_{diff}$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f - \vec{Q}_{diff}$$

Annihilation d'une particule E_{diff}, \vec{Q}_{diff}

Energie finale $E_f > E_i$



Création ou annihilation de quanta vibrationnels

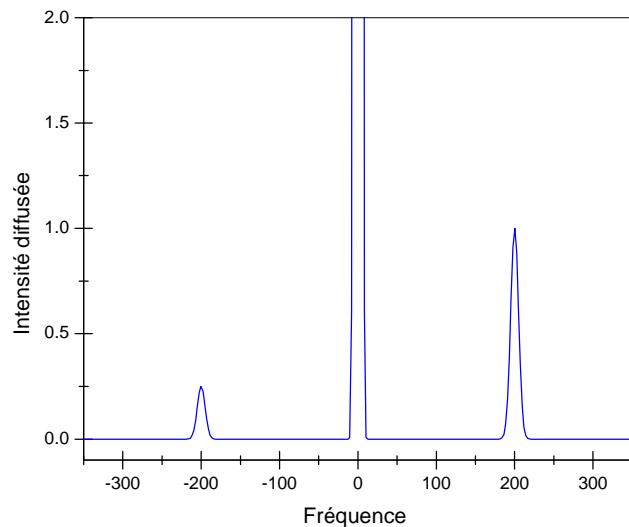
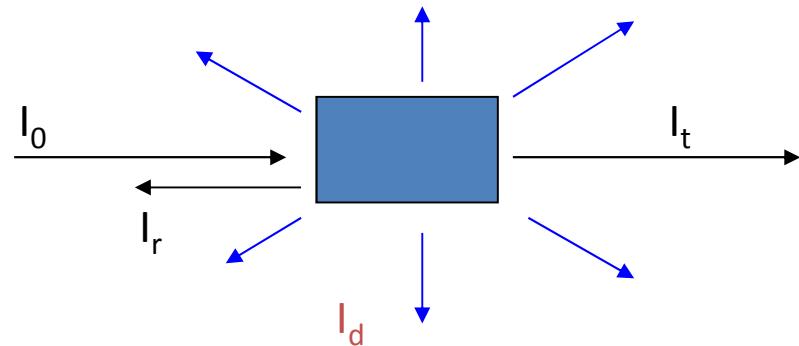
Si échantillon transparent :

lumière transmise : $\approx 95\%$

lumière diffusée élastiquement : $\approx 1-2\%$ (Rayleigh)

lumière diffusée inélastiquement : $\approx 10^{-6}$ (Raman)

Effet Raman



Diffusion de la lumière :

- Élastique: Rayleigh
- Inélastique: un photon sur 10^6
- 3 raies , de fréquences

$$\nu_0, \nu_0 + \nu_v, \nu_0 - \nu_v$$

ν_v : fréquences de vibration
(molécule/cristal/verre/film mince etc..))

Historique (1928-1929):

- Raman (*Nobel 1930*)
- Landsberg et Mandel'shtam
- Cabannes
- Rocard
- Développement : depuis 1970 (lasers)
- Nombreuses applications 'hors labo' depuis quinze ans



- IR : couplage direct entre E et p (moment dipolaire instantané – écart entre barycentres + et -)
- → énergie d'interaction : $W = -\vec{p} \cdot \vec{E}$
- Raman : couplage entre E et α (polarisabilité atomique – faculté de déformation du nuage électronique sous l'action du champ)
- → Polarisation électrique induite :
 - (α = tenseur rang 2 – anisotropie possible dans cristaux et molécules)

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E}$$

Expression de α modulée par les vibrations

Vibrations : $\vec{q} = \vec{q}_0 \cos 2\pi\nu_v t$ (approximation harmonique)

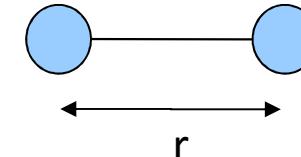
Rayonnement incident monochromatique : $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$

\vec{E} crée un dipôle induit $\vec{P} = [\alpha] \vec{E}$

- Mode de vibration
- $\|\vec{q}\| = r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_V t)$

Polarisabilité :

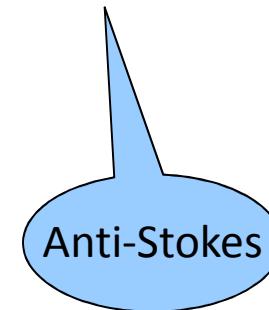
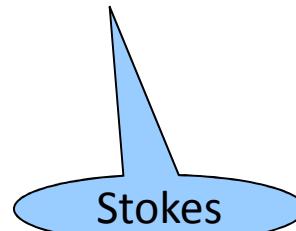
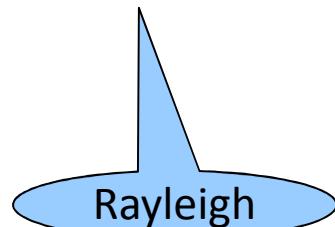
$$\begin{aligned}\alpha &= \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}\right)_0 q^2 + \dots \\ &= \alpha_0 + \alpha_1 q + \frac{1}{2}\alpha_2 q^2 + \dots\end{aligned}$$



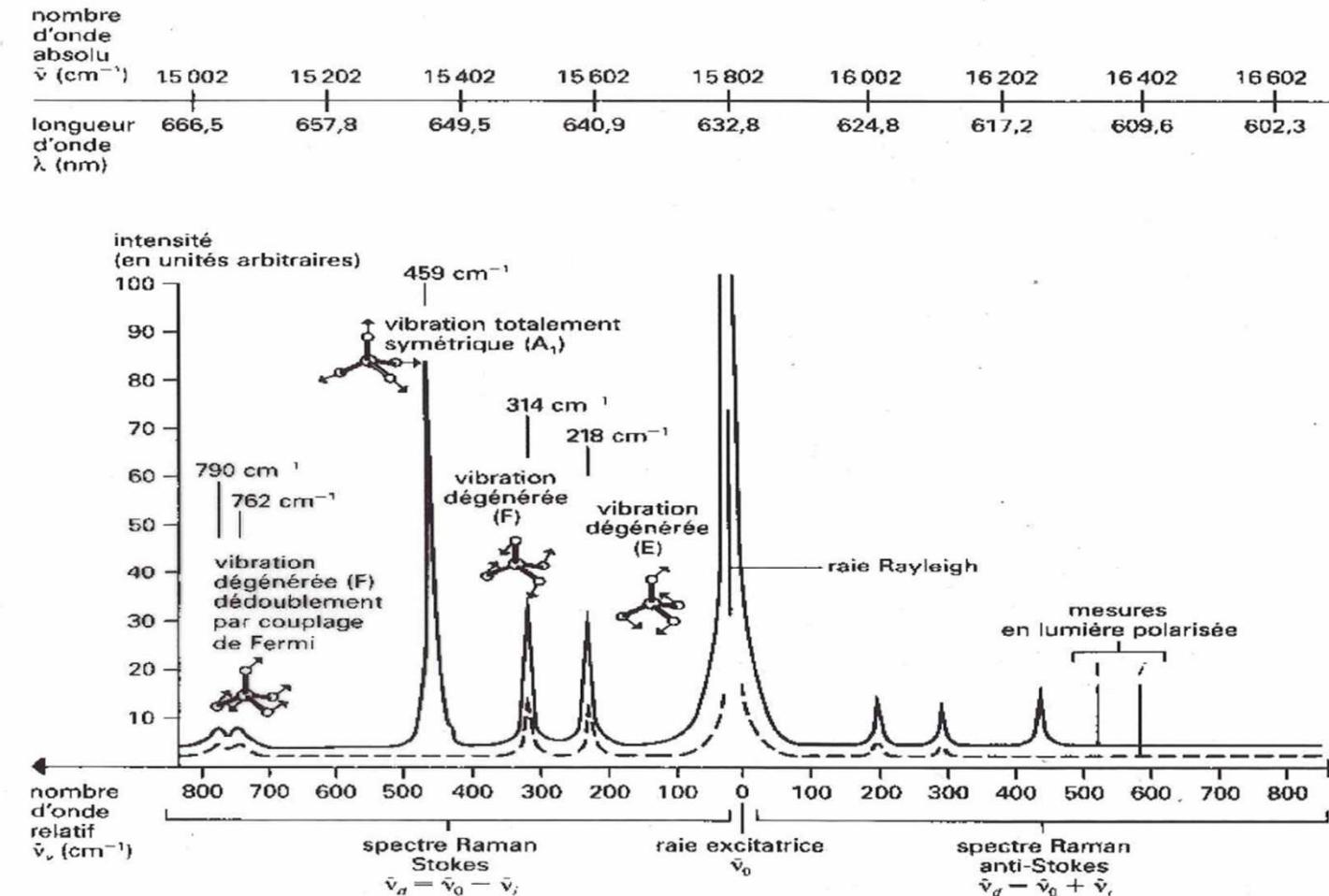
Au 1^{er} ordre : $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 q$

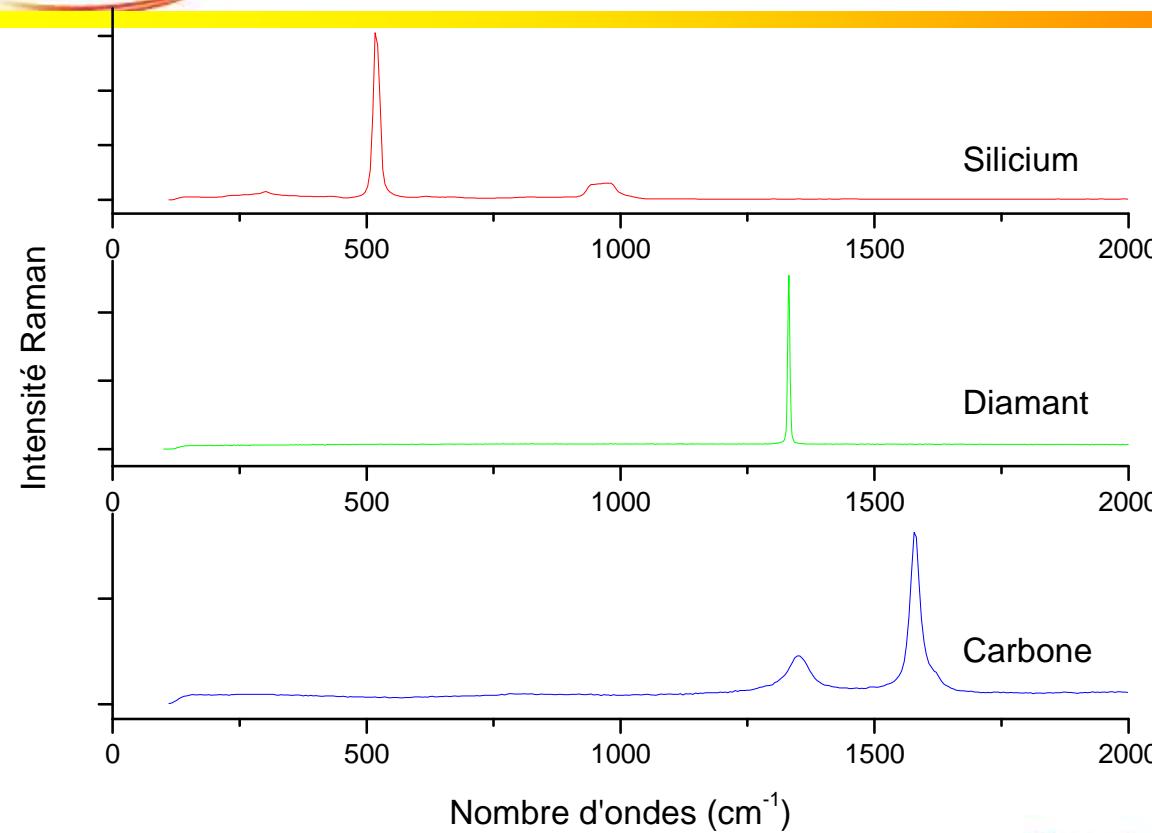
$$P = \alpha E = (\alpha_0 + \alpha_1 q)E = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \alpha_1 r_m \cos(2\pi\nu_V t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 r_m \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_V) t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 r_m \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_V) t)$$



CCl_4



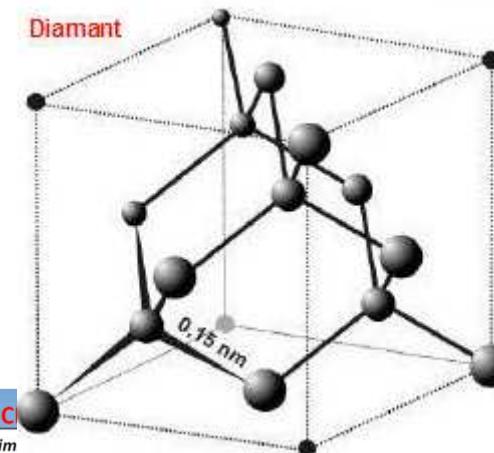
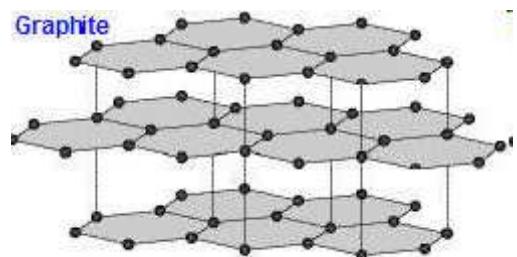


(Stokes)

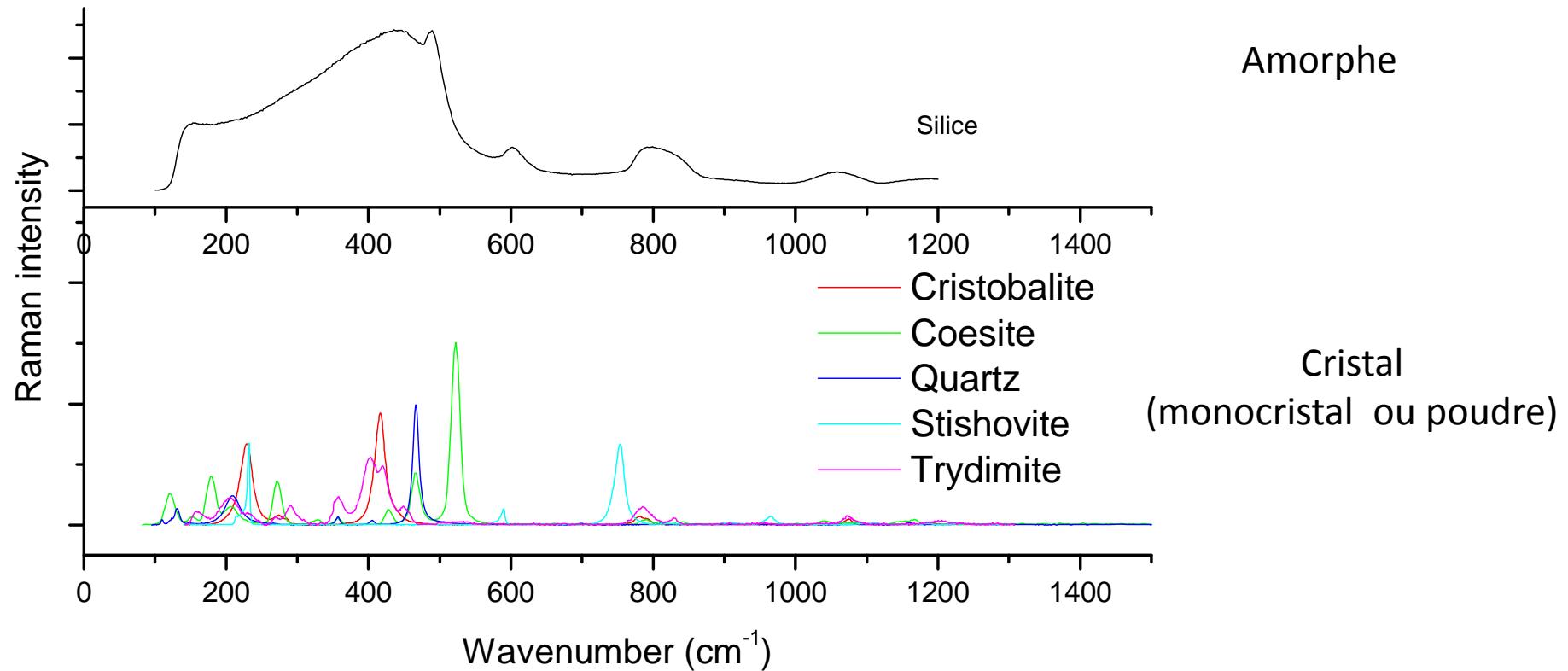
Structure cristalline identique
Compositions différentes

Chaque spectre : 0.1 à 1 s

Composition chimique identique
Structures différentes



Polymorphes SiO_2



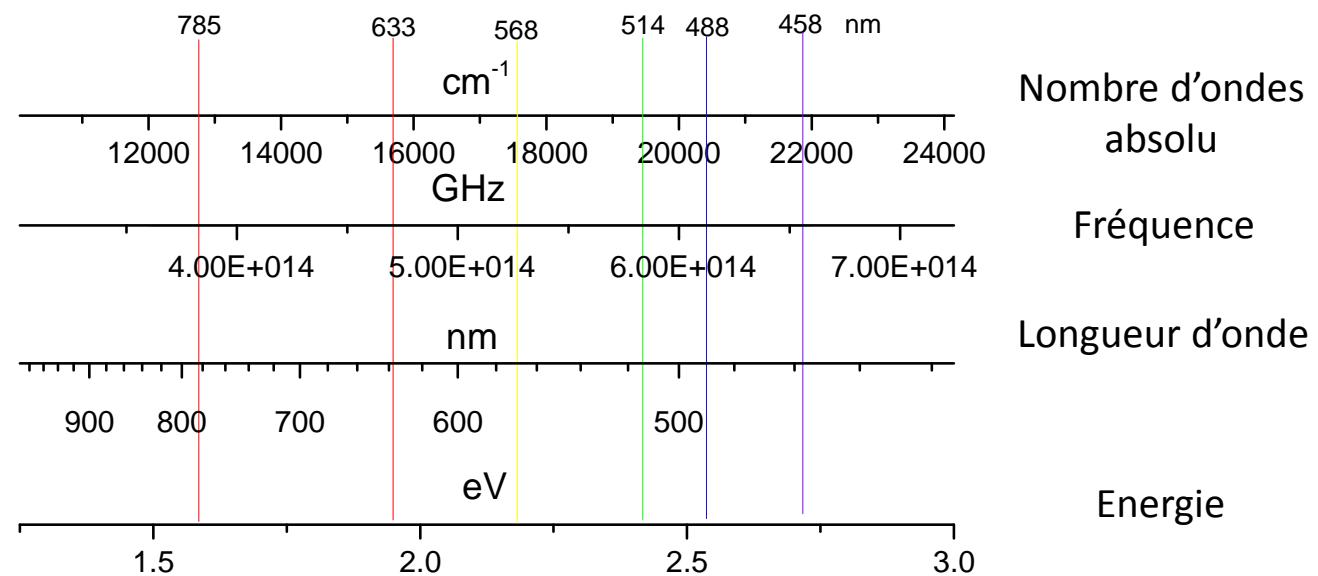
A propos des unités...

- Source laser : longueur d'onde (nm), ou énergie (eV) , ou nbre d'ondes absolu (cm^{-1})
- Echelle des abscisses Raman absolues: $E = h\nu = \hbar\omega = h c/\lambda = hc\sigma$
 - vibration mécanique : nombre d'ondes relatif (cm^{-1} - parfois R cm^{-1}), ou énergie (meV)
 - onde électromagnétique (conditionne la réponse du système optique) : nombre d'ondes absolu (cm^{-1}), ou longueur d'onde (nm), ou énergie (eV)
 - Facteurs de conversion : $1\text{cm}^{-1} \rightarrow 30\text{GHz}$; $1\text{meV} \rightarrow 8,049\text{ cm}^{-1}$
 - Abus de langage très fréquent : fréquence ν en cm^{-1}et non en Hz.....

Exemple :
raie G
du graphite

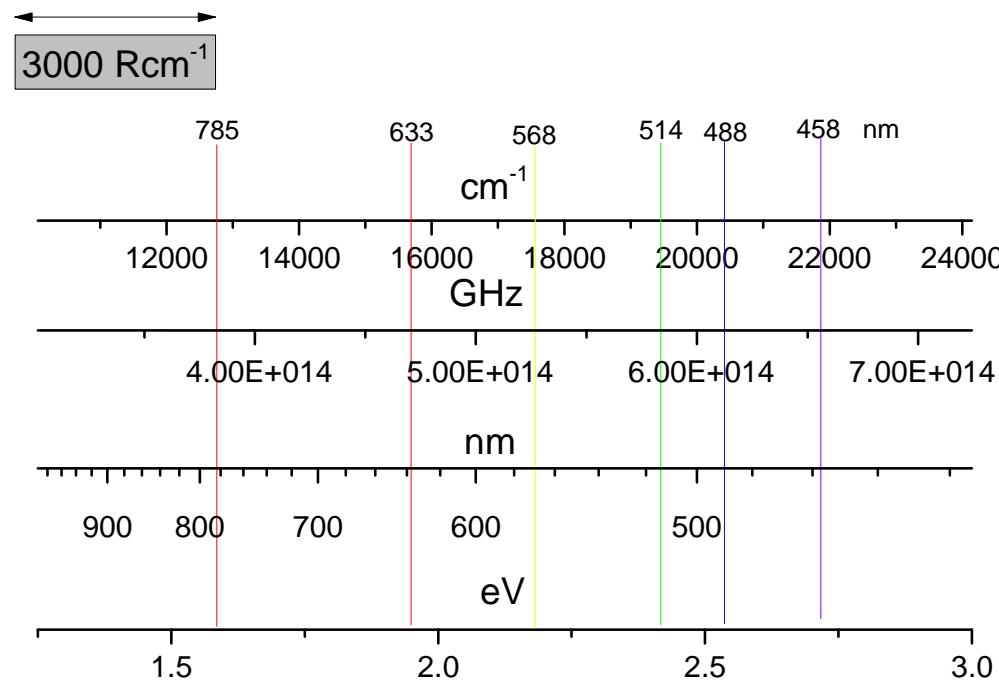
	Raie Laser Ar ⁺ 514.5 nm /19436 cm ⁻¹ / 2.41 eV	Raie Raman G (Stokes)
Nombre d'ondes relatif (cm^{-1})	0	1580
Nombre d'ondes absolu (cm^{-1})	19436	17856
Energie (eV)	2.41	2.218
Longueur d'onde (nm)	514.5 vert	560 jaune

Etendue du spectre Raman

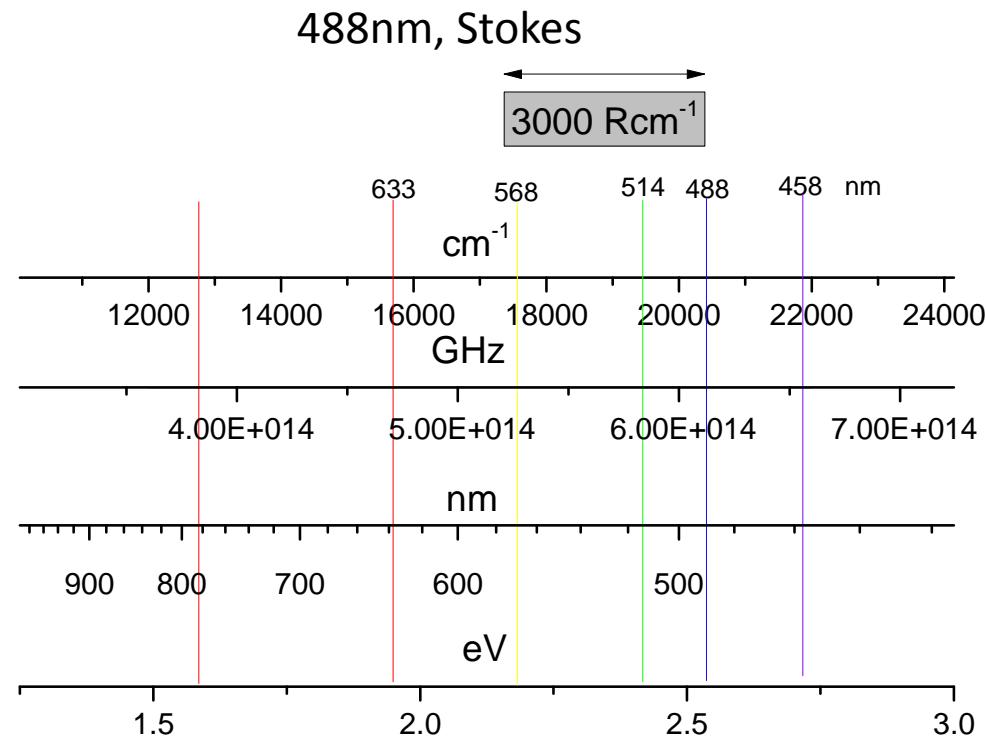


Etendue du spectre Raman
 Carbone : « 0 → 3000 cm⁻¹ »

785 nm, Stokes

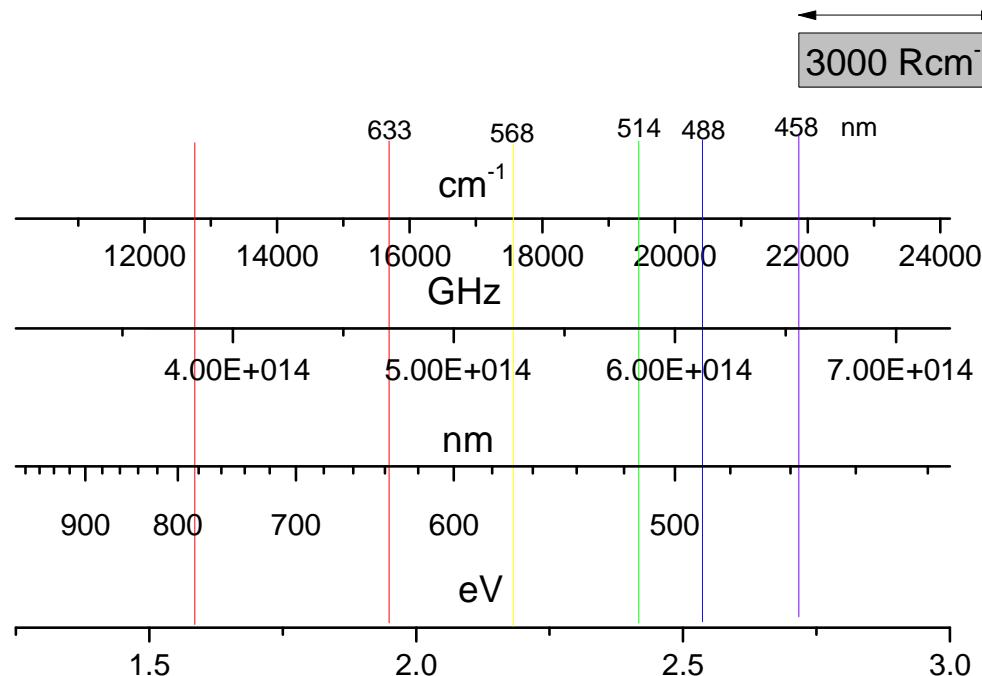


Etendue du spectre Raman
 Carbone : « 0 → 3000 cm⁻¹ »



Etendue du spectre Raman
 Carbone : « 0 → 3000 cm⁻¹ »

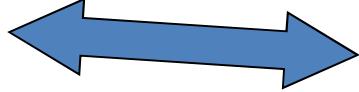
457nm, antiStokes



Ce que l'on mesure :

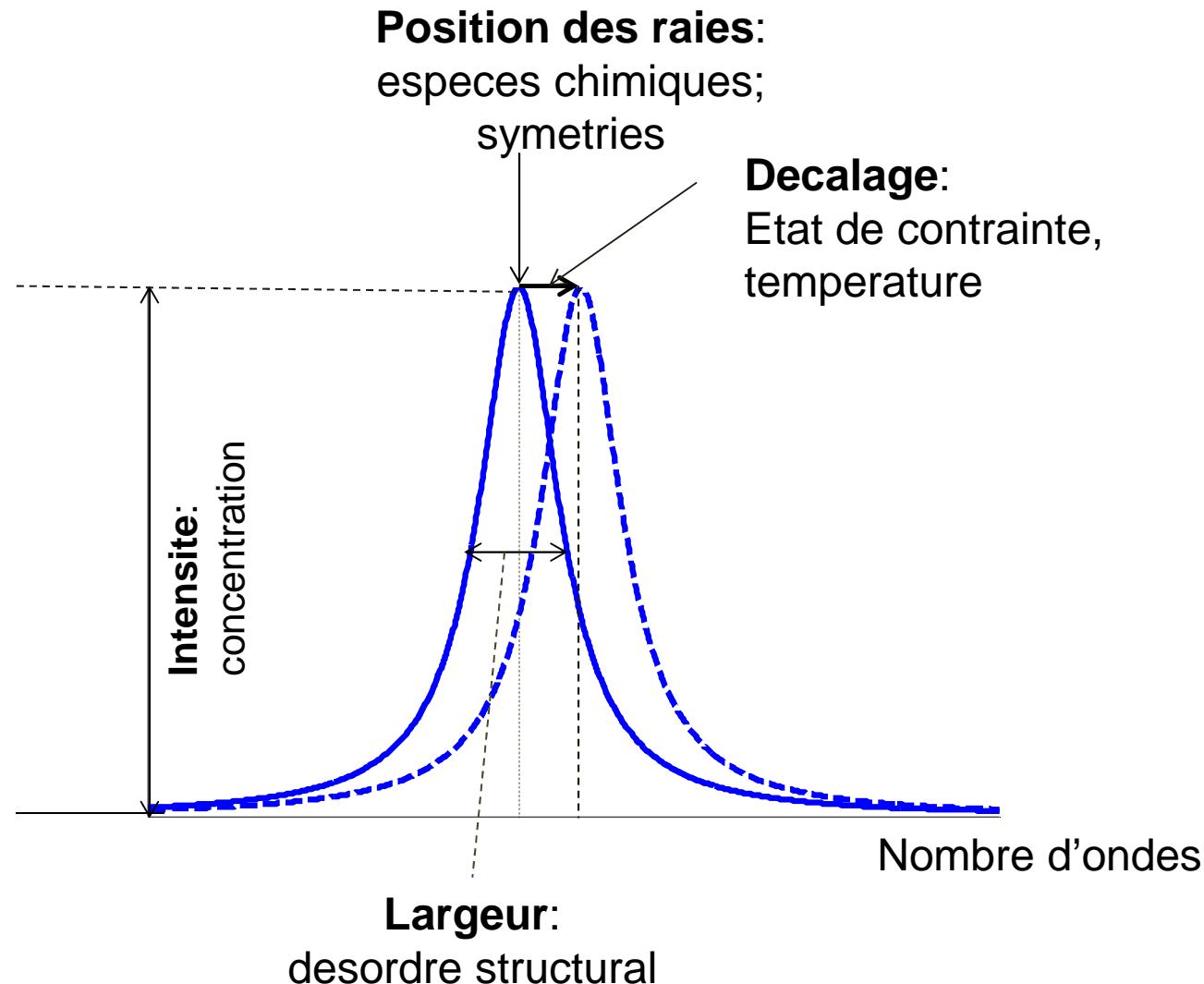
- Spectres de vibrations atomiques et moléculaires
 - → **masse** et **constantes de forces** des liaisons entre ions

Massé  composition chimique

Constantes de force  - structure (moléculaire ou cristalline)
- contraintes

Analyse chimique, structurale, caractérisation de contraintes, ...

Également excitations électroniques ou magnétiques, ...



Raman bases

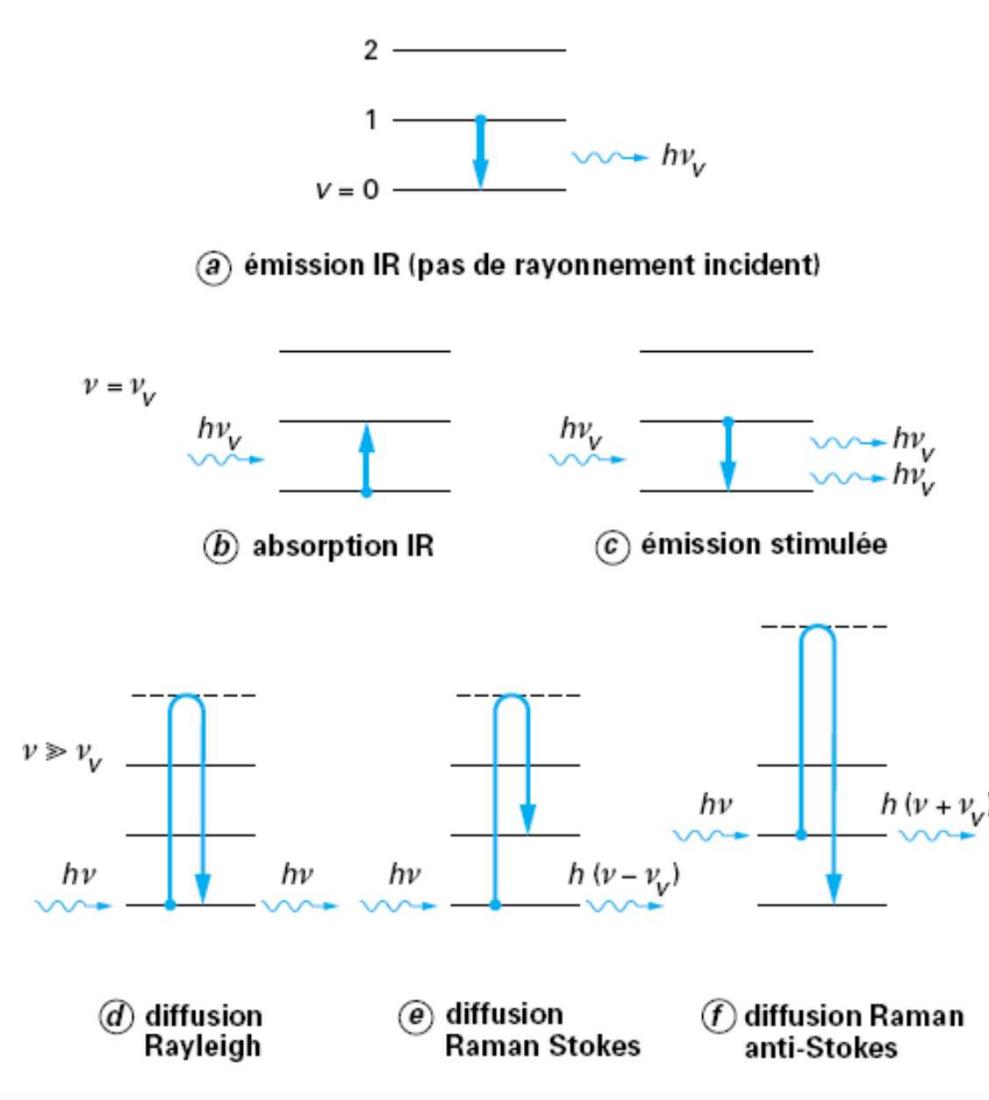


Figure 3 – Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle

(d'après Techniques Ingénieur, Barbillat et al.)

EN PRATIQUE... L'EXPERIENCE

Aspect expérimental (1928) : Raman et Krishnan

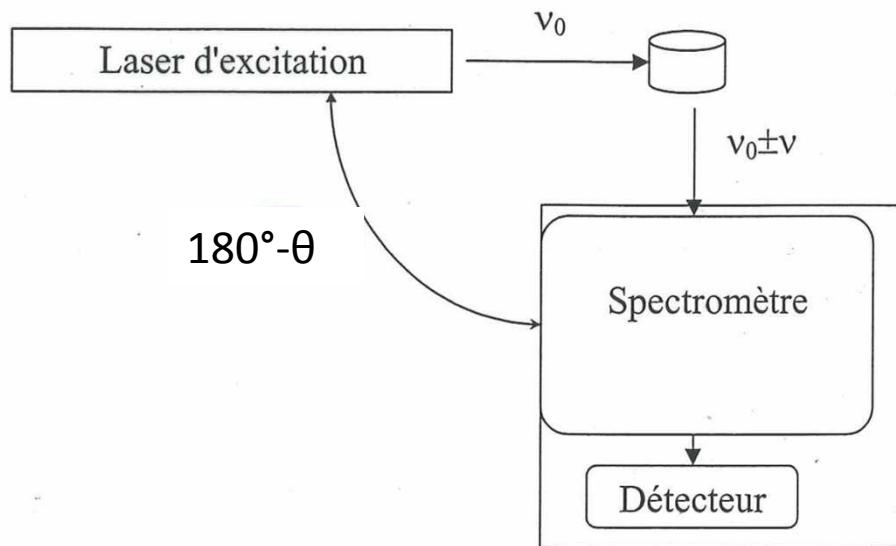
source = soleil
spectro= prisme
détecteur= plaque photo



Figure 1. Photograph of Raman's spectrograph from the archives of the Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Kolkata; provided by D. Mukherjee.

Aspect expérimental (aujourd'hui)

Diffusion Raman



$\theta = 90^\circ$: diffusion à angle droit
(cristaux, matériaux transparents)

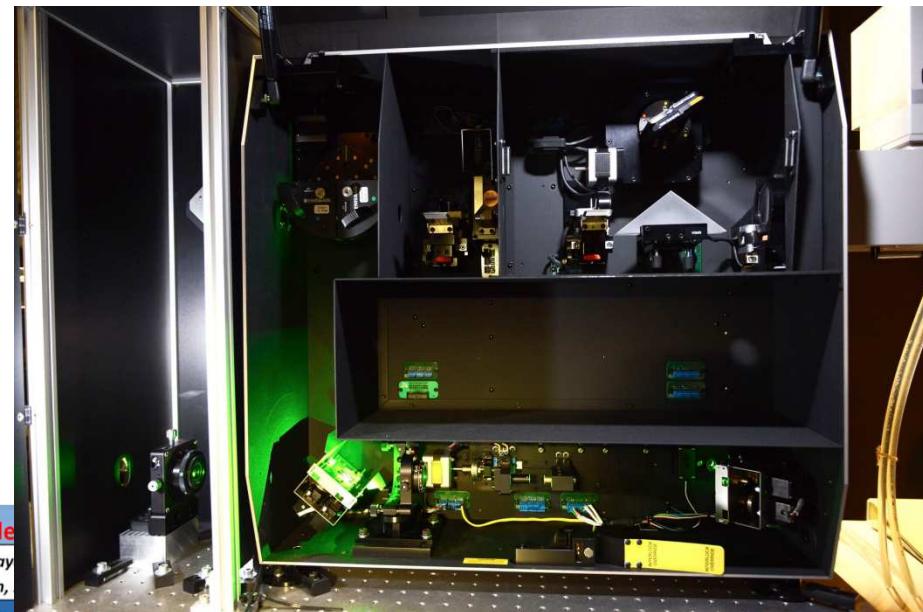
$\theta = 180^\circ$: rétrodiffusion
(microscope, le plus courant aujourd'hui ; configurations in situ)

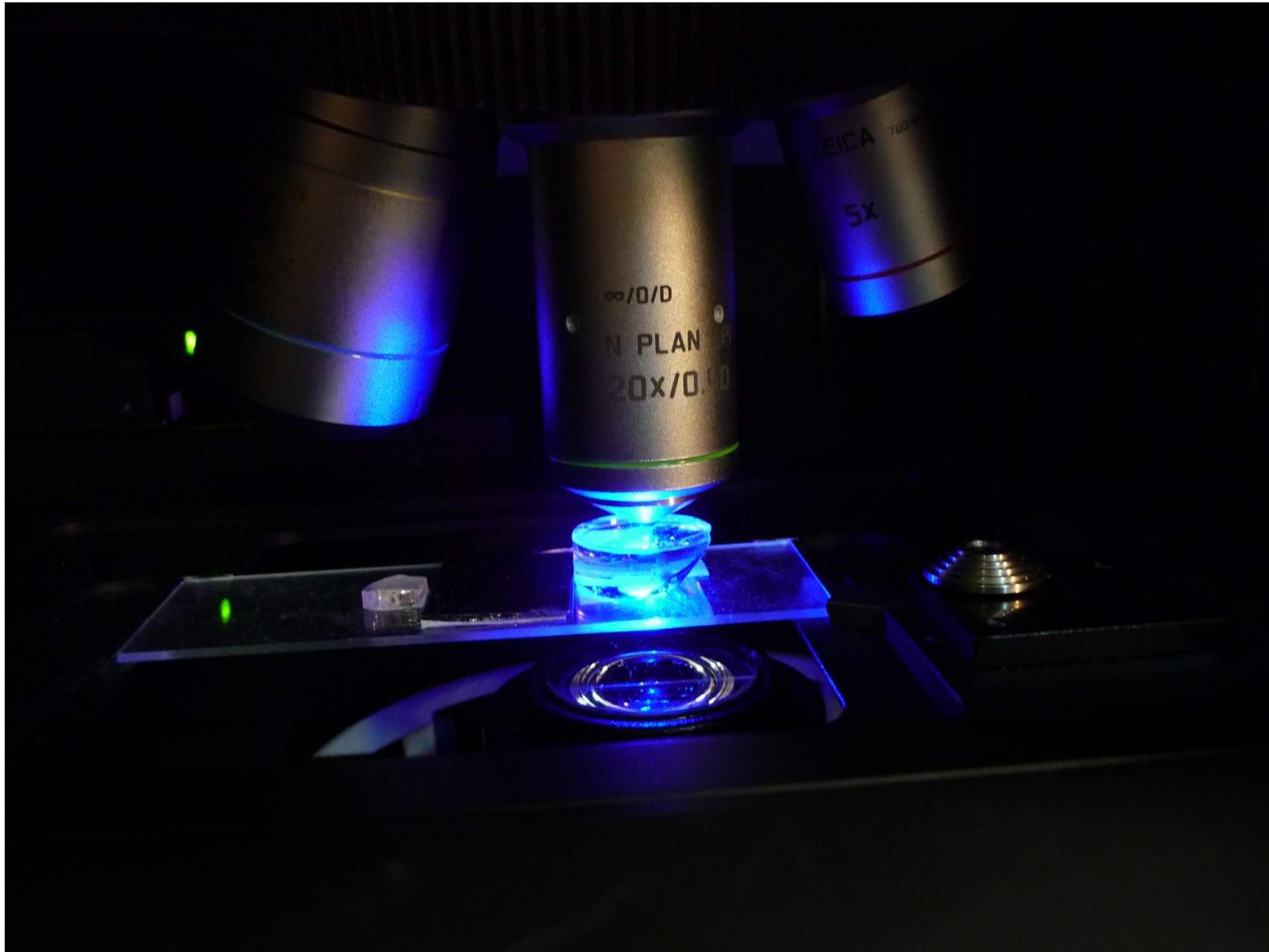
$\theta \approx 0^\circ$: diffusion directe 'en avant'
(cas très particulier : polaritons)

Un système Raman=

- **Laser :**
 - proche IR
 - visible
 - proche UV
- **Spectromètre : réseaux**
 - mono/triple
 - filtrage raie Rayleigh
- **Détecteur : CCD**
- Lasers CW, largeur spectrale $<0.1 \text{ cm}^{-1}$
- Puissance $100\mu\text{W}$ à 500 mW
- Gaz : Ar⁺ (457, 488, 514 nm), Kr⁺ (647nm), Ar⁺-Kr⁺ (568 nm), He-Ne (633 nm), He-Cd (325nm), Ar⁺ x2 (244 nm).
Servitudes 'lourdes' (rendement faible), sauf He-Ne.
Souvent multiraiies. Marché en baisse (sauf He-Ne)
- Solide : YAG:Nd³⁺ (1064 nm), x2 532nm, x3 355nm, x4 266nm et dérivés (YLF, etc....)
Monoraiies , simples, compacts.
- Nouvelles sources solides apparaissant régulièrement sur les λ_{gaz}
- Diodes : 785 nm *Monoraiies , simples, compacts*







INTENSITES STOKES ET ANTISTOKES

Intensité Stokes/antiStokes

- En mécanique classique, $I(\text{Stokes})=I(\text{antiStokes})$
 - (presque! : processus de diffusion $\rightarrow I \propto \lambda^{-4}$)
- En mécanique quantique /statistique : (*état initial i, final f*)
 - Moment de transition $[P]_{if} = \int \psi_f^* \vec{P} \psi_i dq$
 - Approx. harmonique

$$[P]_{if} = [\alpha_0] \vec{E} \int \psi_f^* \psi_i dq + \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right] \vec{E} \int \psi_f^* q \psi_i dq$$

Nul sauf si $i=f$: Rayleigh



Nul sauf si $f=i+1$
 (AntiStokes/Stokes
 $(a, a^\dagger$ osc. harmonique)



Activité du mode (tenseur)

Intensité Stokes/antiStokes

$$I_{Stokes} \propto (\nu_0 - \nu_{if})^4$$

$$I_{AntiStokes} \propto (\nu_0 + \nu_{if})^4$$

Diffusion en ν^4
 Maxwell
 (ν absolu)

Oscillateur
 harmonique:
 valeurs propres
 des op. création/
 annihilation

Moment de
 transition

$$n(\nu_{if}) = \frac{1}{\exp \frac{h\nu_{if}}{kT} - 1}$$

Facteur de population de Bose-Einstein
 Vibrations, phonons = bosons (spin nul)

Intensité Stokes/antiStokes

→ Effet de la température (via population des niveaux) sur les spectres Raman

Conséquence : **ne pas comparer des spectres Raman pris à des T différentes sans correction.**

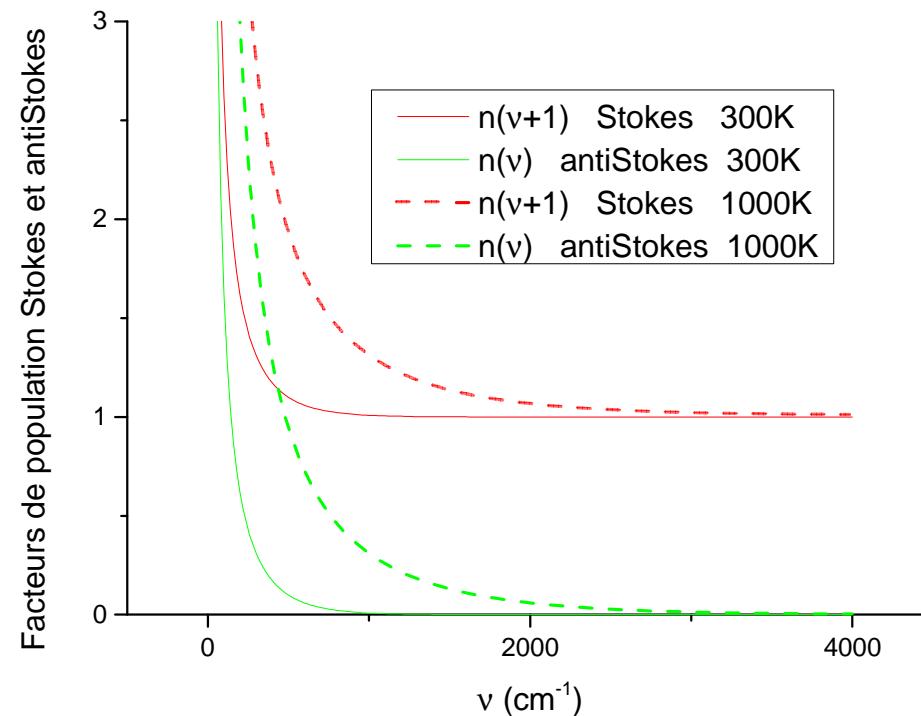
$$I_{expStokes} = I_{intrinsèque} \cdot (n(\nu_{if}) + 1) \quad (\text{Stokes})$$

$$I_{expantiStokes} = I_{intrinsèque} \cdot (n(\nu_{if})) \quad (\text{antiStokes})$$

Mesures à T Variable : $I_{exp}(T_1), I_{exp}(T_2)$ non comparables

$$I_{intrinsèque}(T) = \frac{I_{expStokes}(T)}{(n(\nu_{if})+1)} = \frac{I_{expantiStokes}(T)}{(n(\nu_{if}))} \rightarrow I_{intrinsèque}(T_1) \text{ et } (T_2) \text{ comparables}$$

Intensité Stokes/antiStokes



AntiStokes : ‘hautes’ fréquences accessibles seulement si T suffisante

Intensité Stokes/antiStokes

Rapport
$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu}{\nu_0 - \nu} \right)^4 \frac{n(\nu)}{n(\nu) + 1} = \left(\frac{\nu_0 + \nu}{\nu_0 - \nu} \right)^4 e^{\frac{-h\nu}{kT}}$$

→ 'ressemble' à statistique de Boltzmann,
mais c'est bien Bose-Einstein + osc. Harmonique

→ Quantitativement, exponentielle=terme dominant

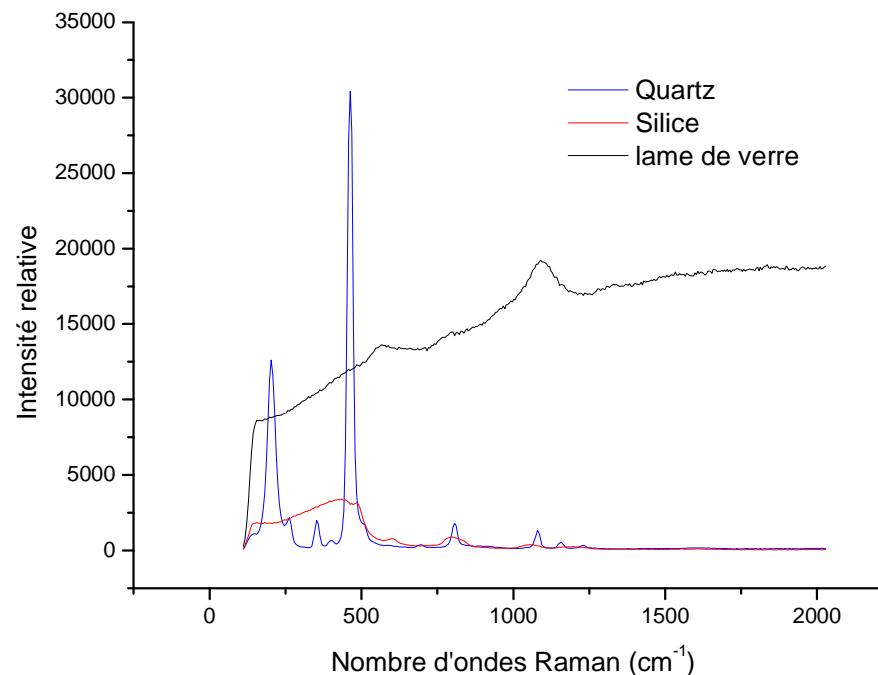
→ Mesure **directe** de température absolue (mesure et non comparaison)

LUMINESCENCE, RESONANCE, EFFETS ELECTRONIQUES

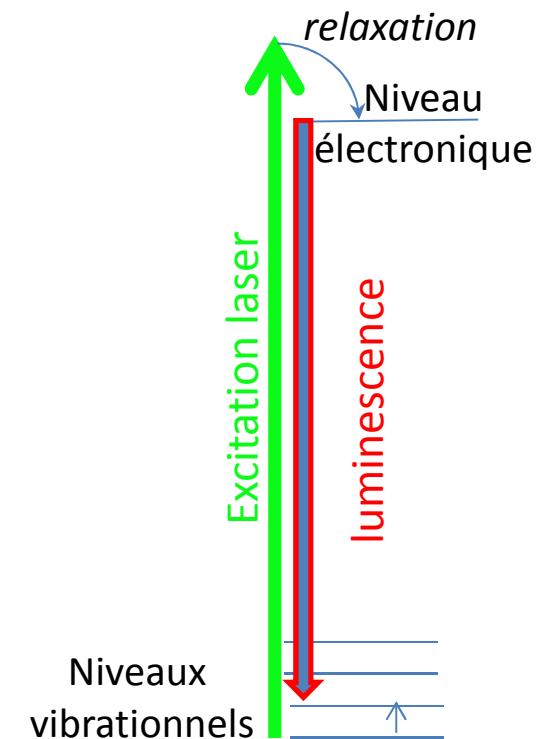
Luminescence

Mécanismes d'absorption électronique, puis réémission

Fluorescence (temps courts) ou phosphorescence (temps longs)



En général, si luminescence, Raman non visible.....



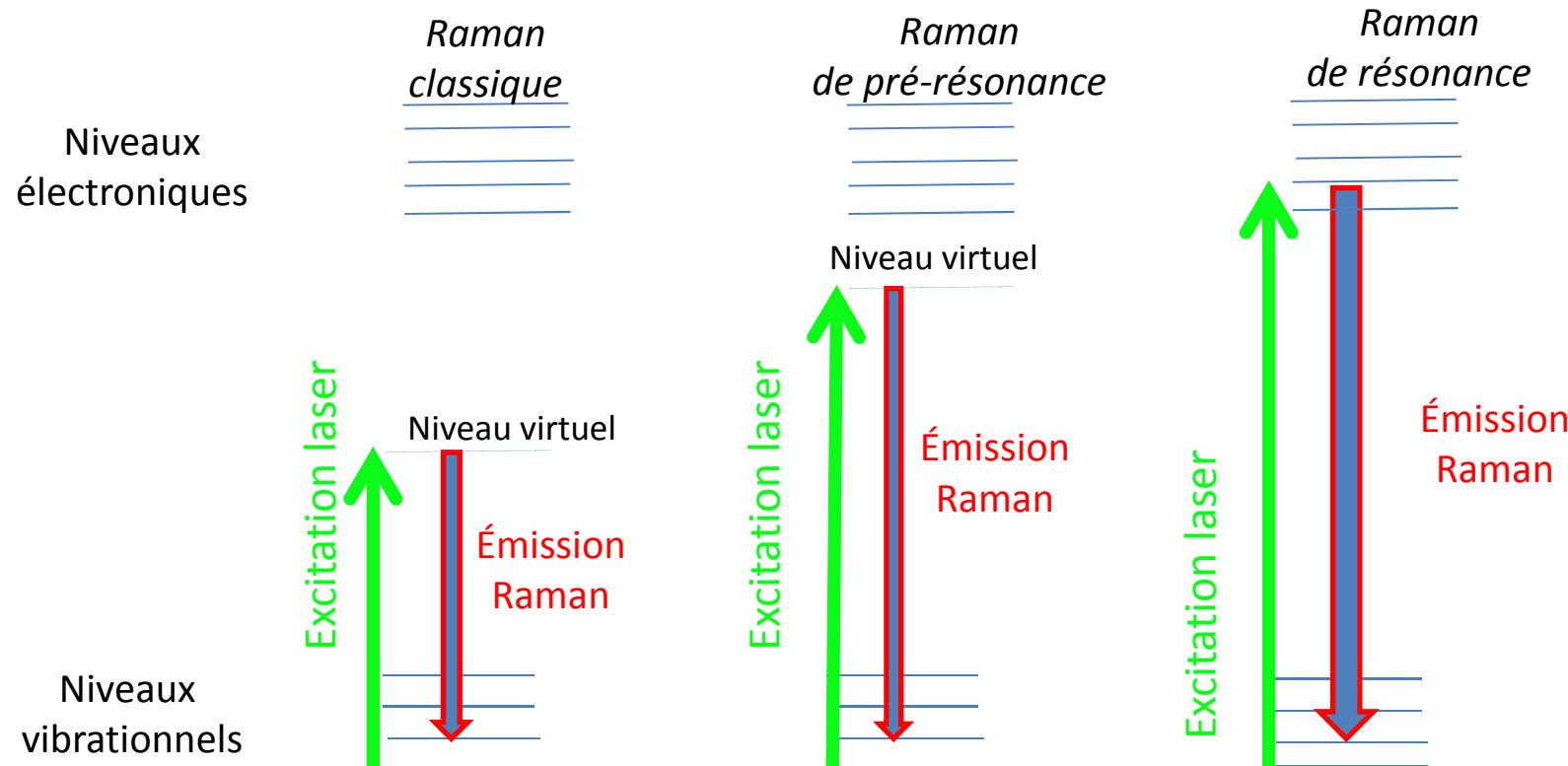
Pour limiter la luminescence:

- Changer d'excitatrice laser (plus basse ou plus haute énergie).
- L'IR (785nm ou 1.06 µm) n'est pas toujours la solution
- Essayer l'antiStokes (si basse fréquence).
(Énergie > laser)
- Résolution temporelle

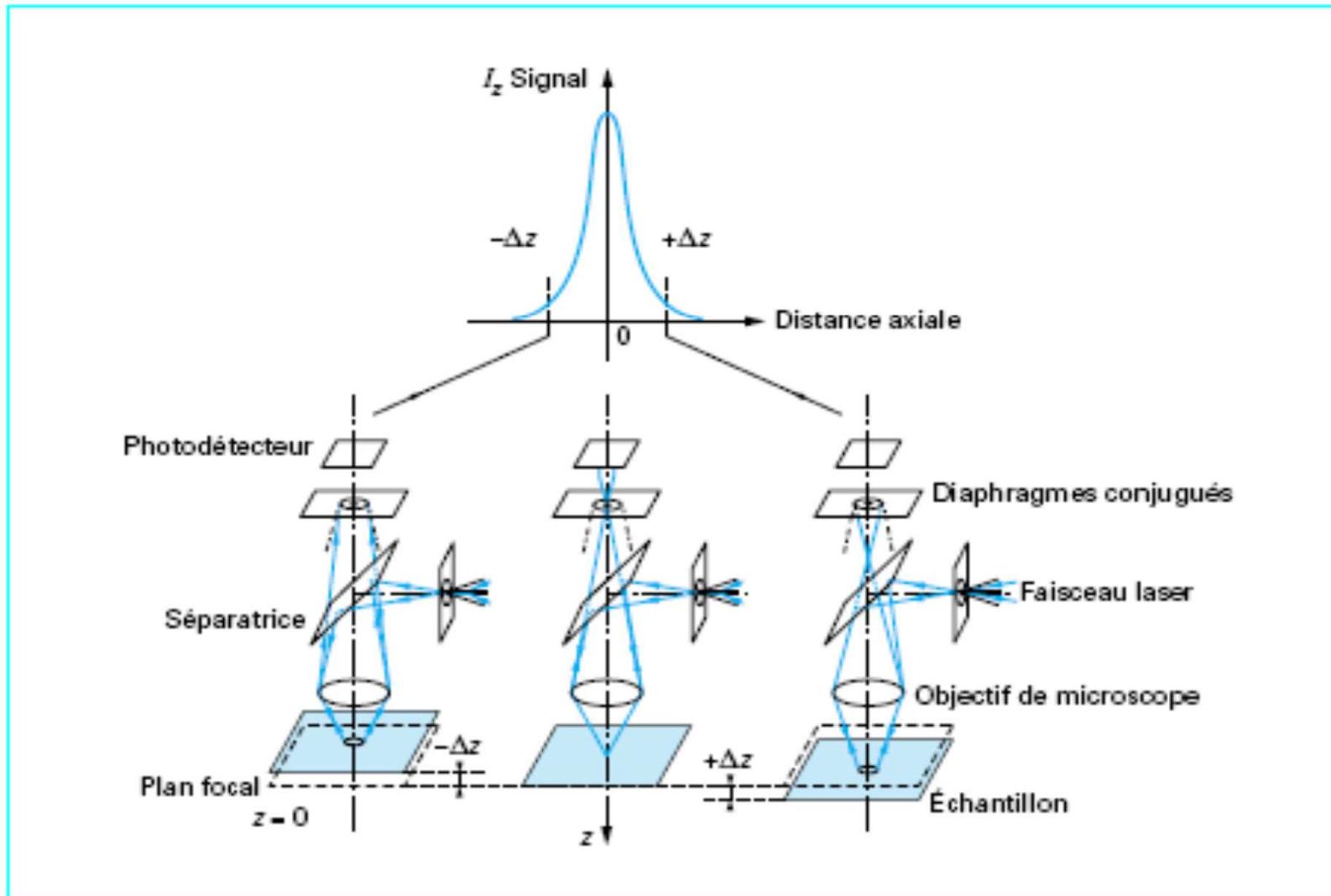
Raman de résonance

Intensité Raman : sommation sur états électroniques (ν_{ei} , $i=1..n$) $I \propto \sum_i \frac{A_i}{(\nu_0 - \nu_{ei})^2}$

→ **Très forte augmentation d'intensité si $\nu_0 \approx \nu_{ei}$.**
Raie Raman amplifiée sélective de l'absorption électronique



Microscope confocal : résolution verticale

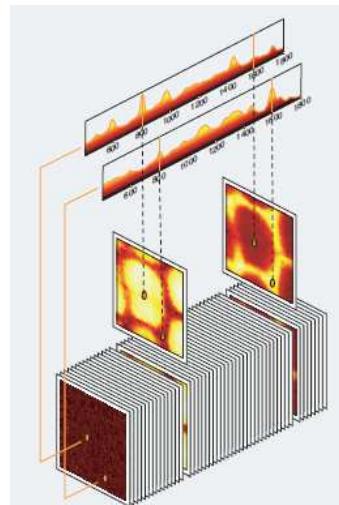


IMAGERIE

- But de la spectroscopie : le spectre !! -> analyse chimique, etc....
- Mais le spectre peut n'être qu'un outil pour imager des surfaces ou des volumes
 - Information spectroscopique parfois traitée, parfois non!

Imagerie Raman

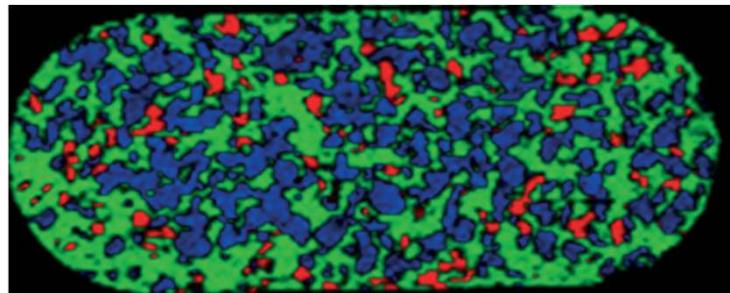
- Si surfaces non homogènes : Mesures point par point peu représentatives
- Mesure Raman sur zone de l'ordre d'un μm →
Haute résolution spatiale, pb si ce $\mu\text{m} \neq$ surface moyenne
→ Matrice de spectres



- Images point par point : très long en temps
- ($1\text{s}/\text{point}$, $1\text{pt}/\mu\text{m} \rightarrow 1\text{mm}^2 \rightarrow 10^6$ secondes.. 280 h...)
- Modes d'imagerie rapide : varient selon constructeurs (imagerie ligne – balayage miroirs ou lentilles cylindriques, ‘superpixels’, lecture rapide CCD, etc....)
- Imagerie : Gain énorme en statistique permettant de visualiser des différences non décelables a priori
- Images de tous paramètres spectraux : intensité, largeur, position, forme, ligne de base, raies intégrées, etc....

- Imagerie 2D, voire 3D
 - Très nombreux spectres (\rightarrow plusieurs millions...)
 - Nécessité d'outils spécifiques de traitement (*mémoire et disques durs...*)
 - Méthodes d'analyse multivariée (PCA - Analyse en composantes principales, et méthodes dérivées)
-
- $X_{\text{new}} = T^*V + E$
 - Scores (T) - concentration-like
 - Loadings (V) - spectrum-like
- Si 1 espèce (surface homogène) : 1 V, Score constant
- Si 2 (ou n) espèces : 2 (ou n) V,
scores de chacun=carte de concentration

- Cartes 2D

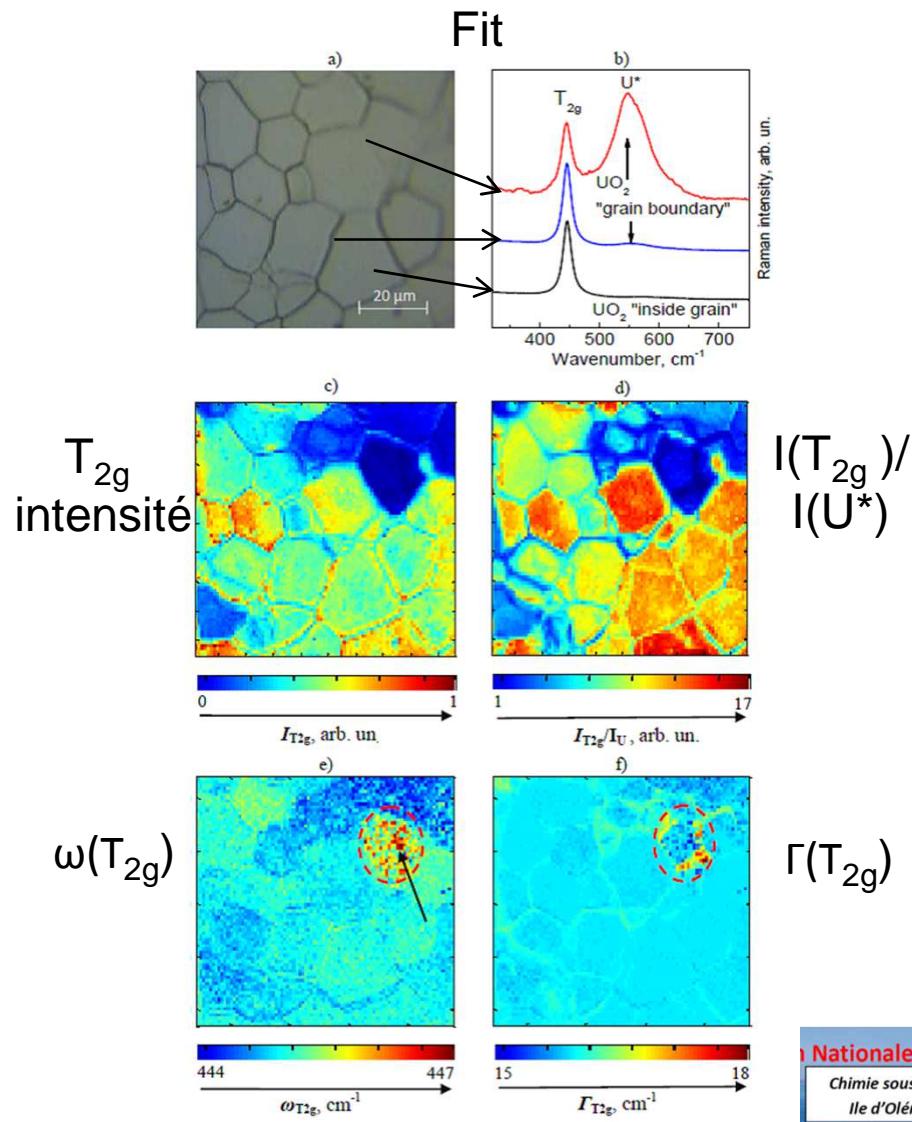


rouge : caféine
vert : aspirine
bleu : paracetamol
Acquisition : qq minutes

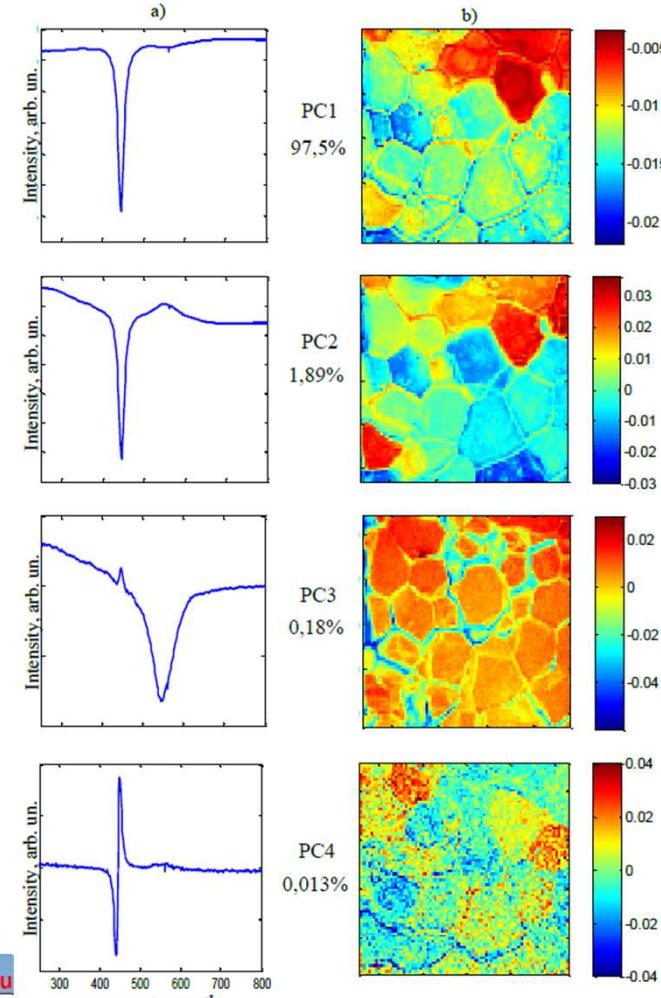
(d'après Renishaw)

- Mais aussi cartes 3D, sous la surface, si milieu suffisamment transparent

- Céramique UO_2 79x86=6794 spectra
pas 1.1 μm (Maslova et al. Material Characterization 2017)



Analyse en Composantes Principales



Raman, irradiation et radiolyse

Conséquences vue par Raman:

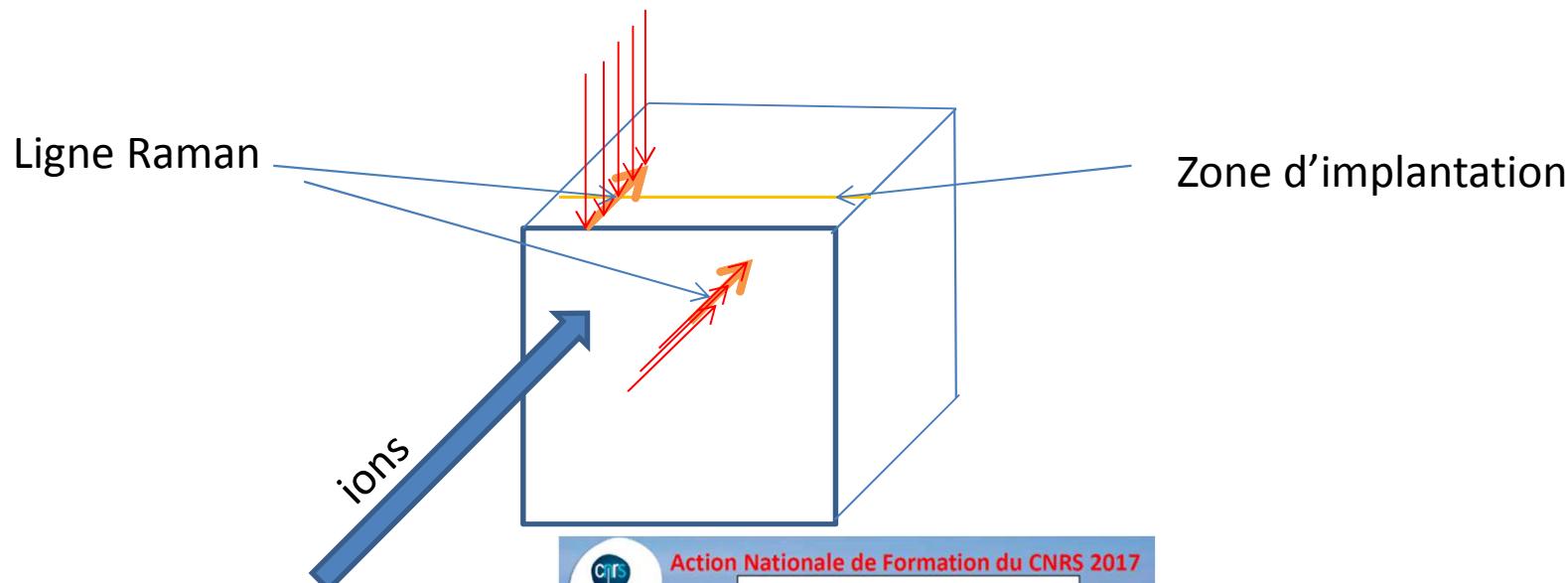
- Défauts électroniques : Luminescence, Raman résonnant
- Création/disparition d'espèces (molécules, radicaux), solides :
via signature Raman
 - Espèces stables , ou bilan pour espèces transitoires .
Temps (process Raman) < ps
- Dommage (dpa) dans solides :
« peu » : effet d'abaissement de symétrie (*très rarement , vibration du dommage*)

« beaucoup » :
vibrations des zones endommagées, changement de structure, changement de chimie, amorphisation

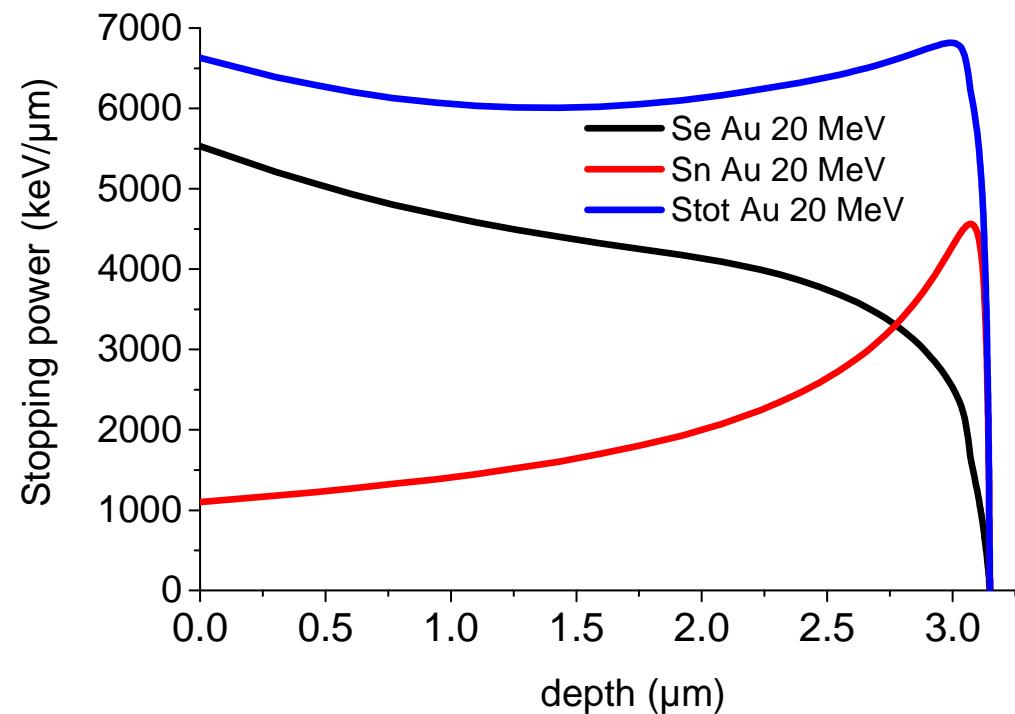
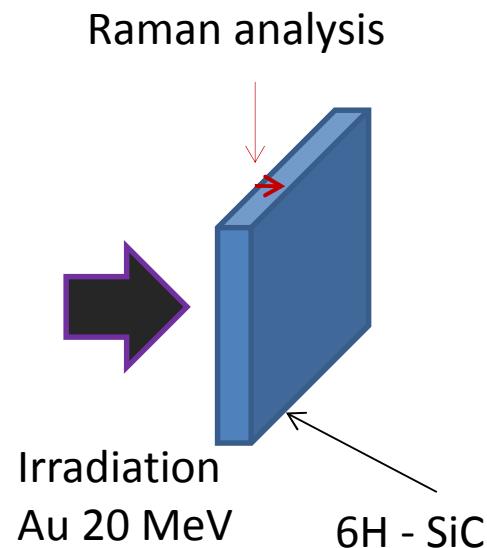
Céramiques : attention à la représentativité du point considéré! **Imagerie**

Implantation ionique

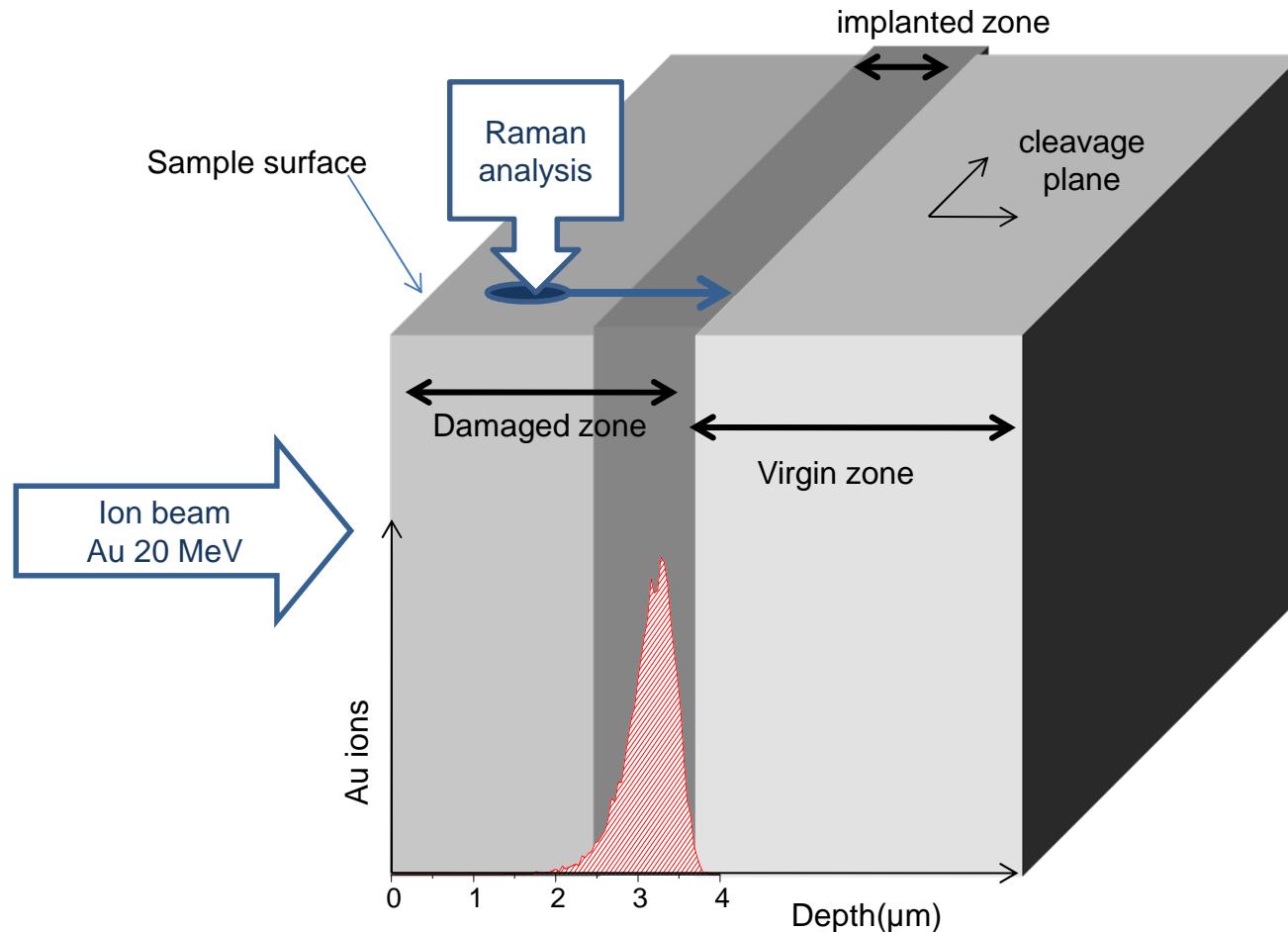
- Inhomogénéité= $f(z)$, surface homogène
- Imagerie « ligne » (post-implantation)
 - Soit sur une tranche perpendiculaire à la surface
 - Meilleures conditions optiques, nécessite de couper le wafer
 - Soit depuis la surface, si indice optique connu (filtrage confocal)
 - Non destructif



SiC-6H implanté 20 MeV Au , Raman ex situ



SiC-6H implanté 20 MeV Au , Raman *ex situ*

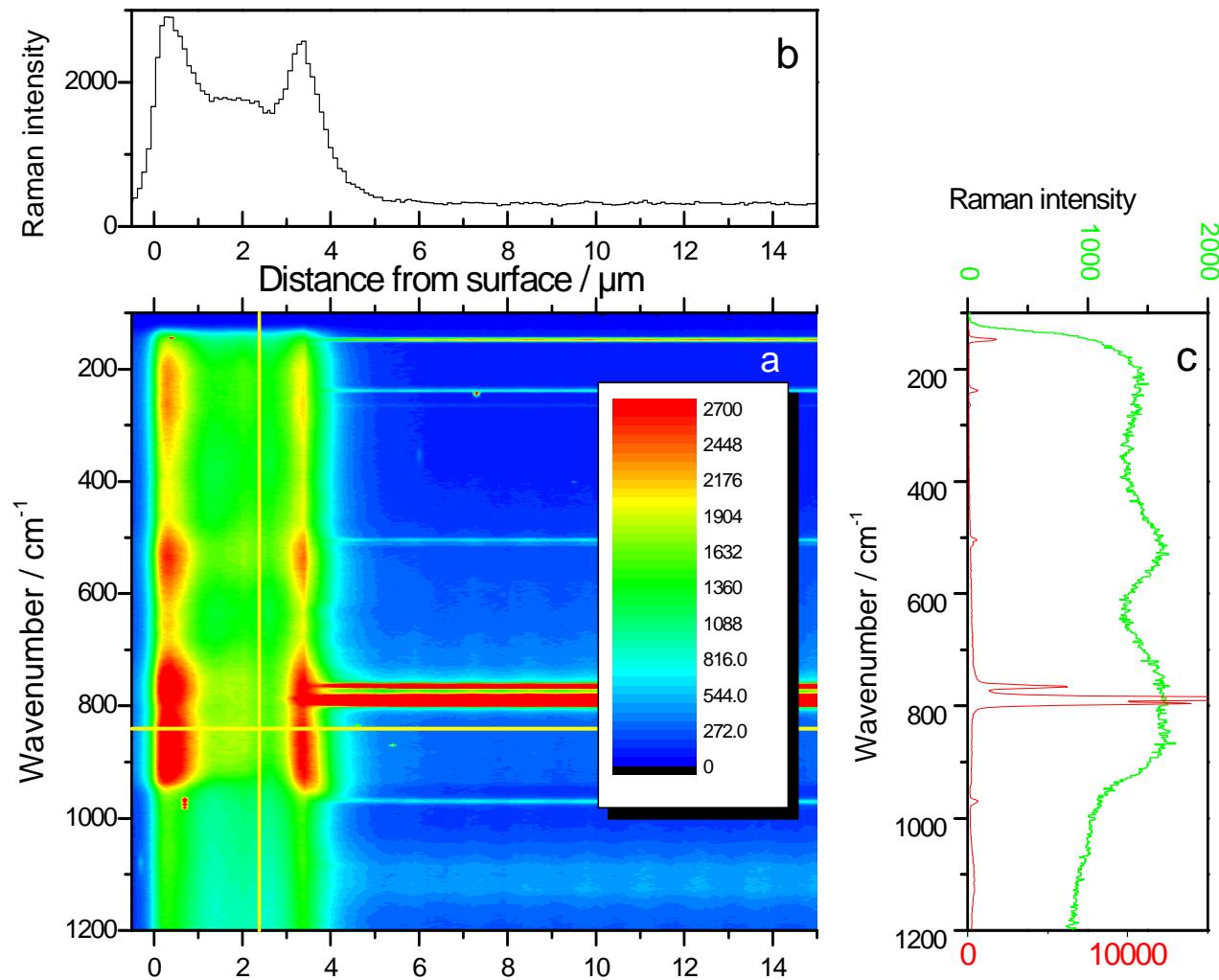
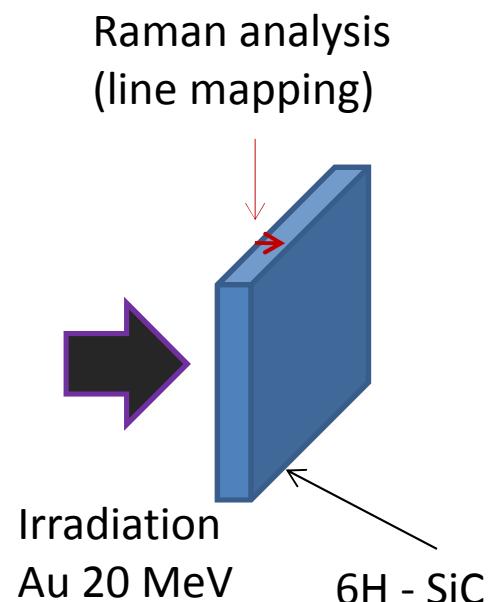


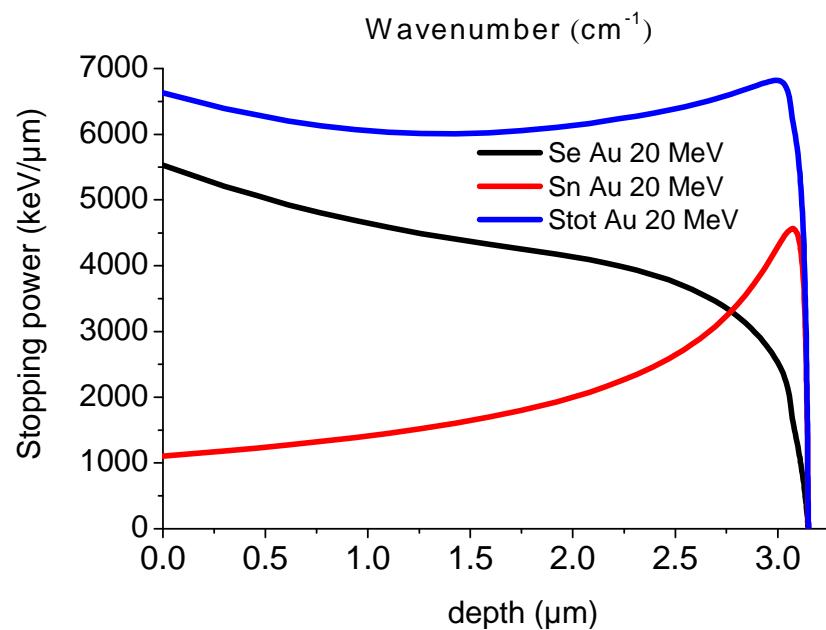
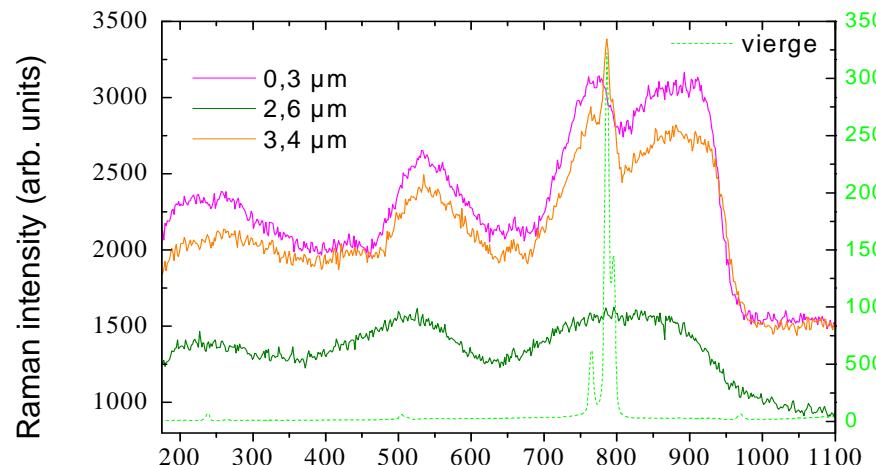
F. Linez et al. J. Raman Spectrosc. 2012

Action Nationale de Formation du CNRS 2017

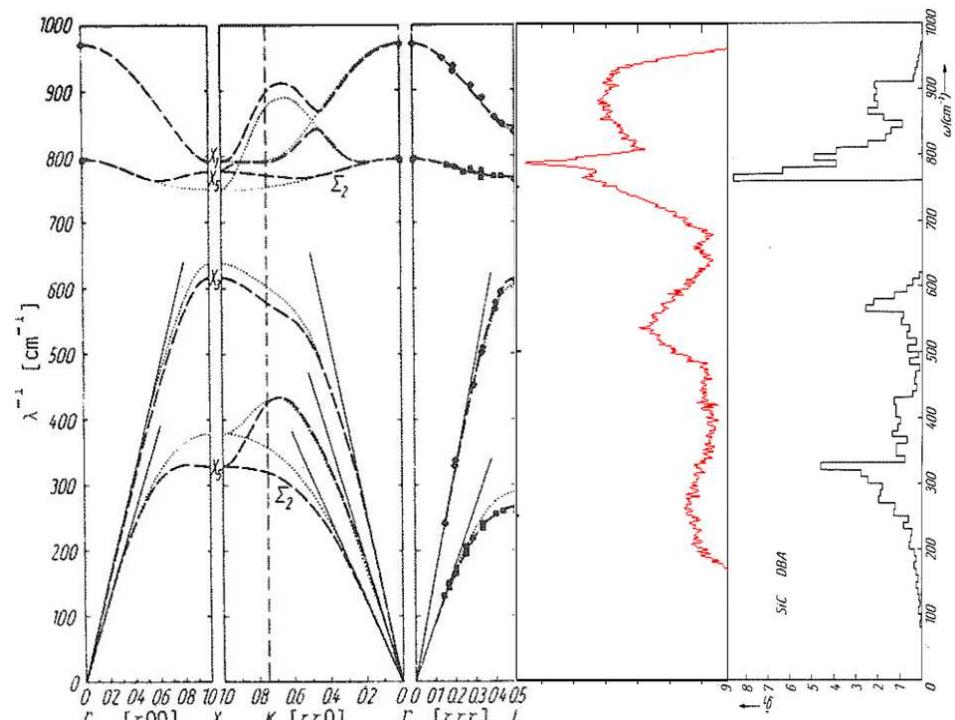


SiC-6H implanté 20 MeV Au , Raman ex situ



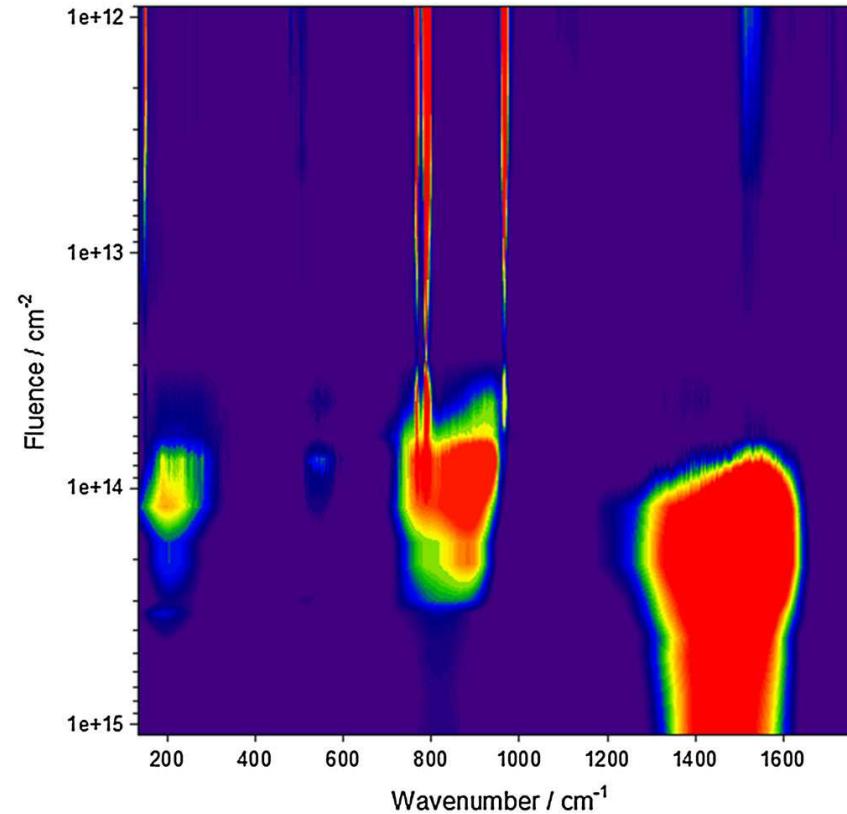
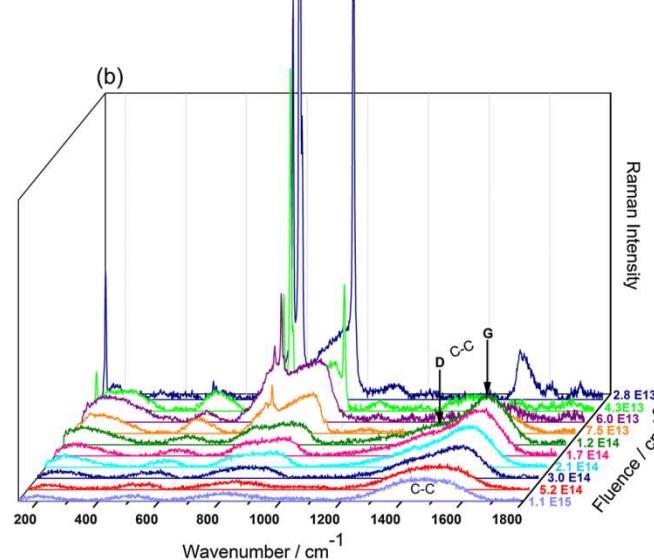
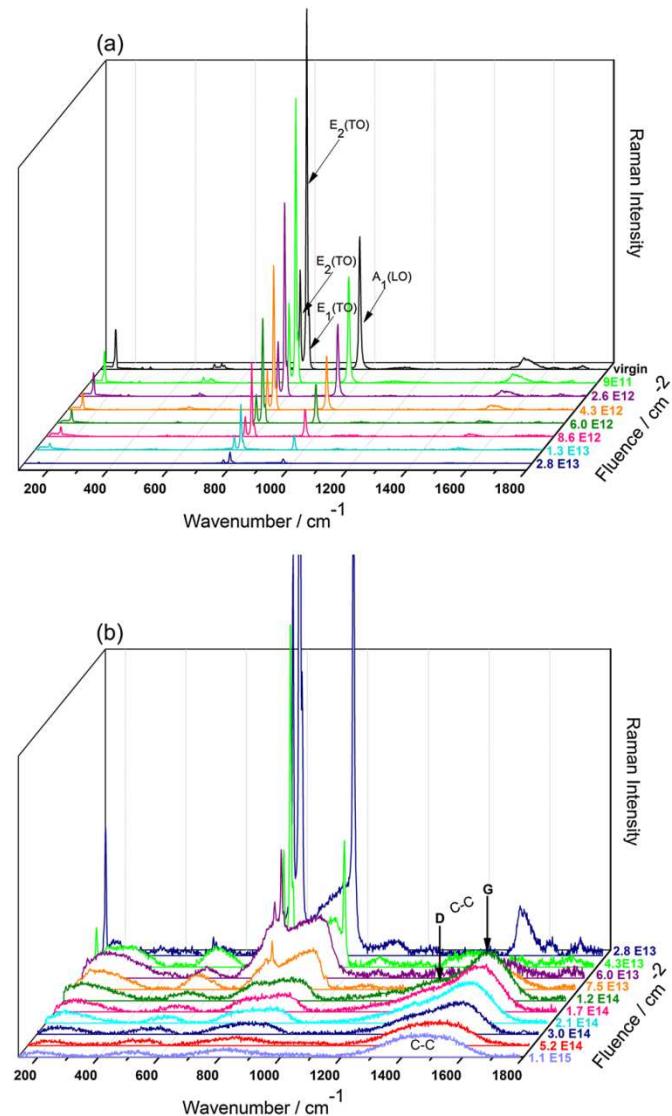


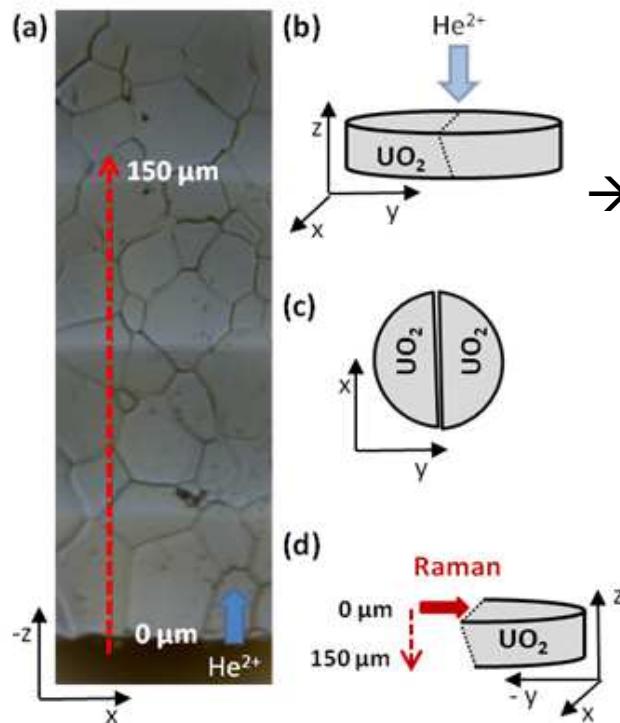
SiC-6H implanté 20 MeV Au , Raman *ex situ*



F. Linez et al, J. Raman Spectrosc. 2012

SiC 6H, 4MeV Au - mesures en surface, *in situ* (S. Miro et al, J. Raman Spectr. 2016 (JANNUS))

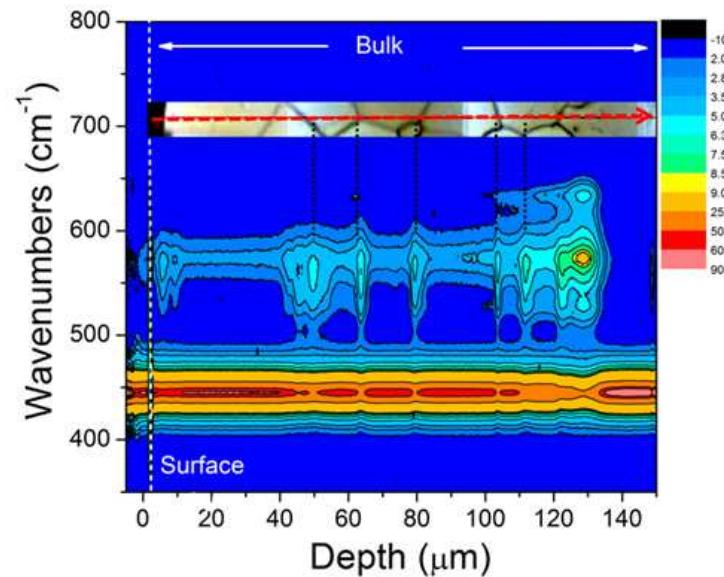




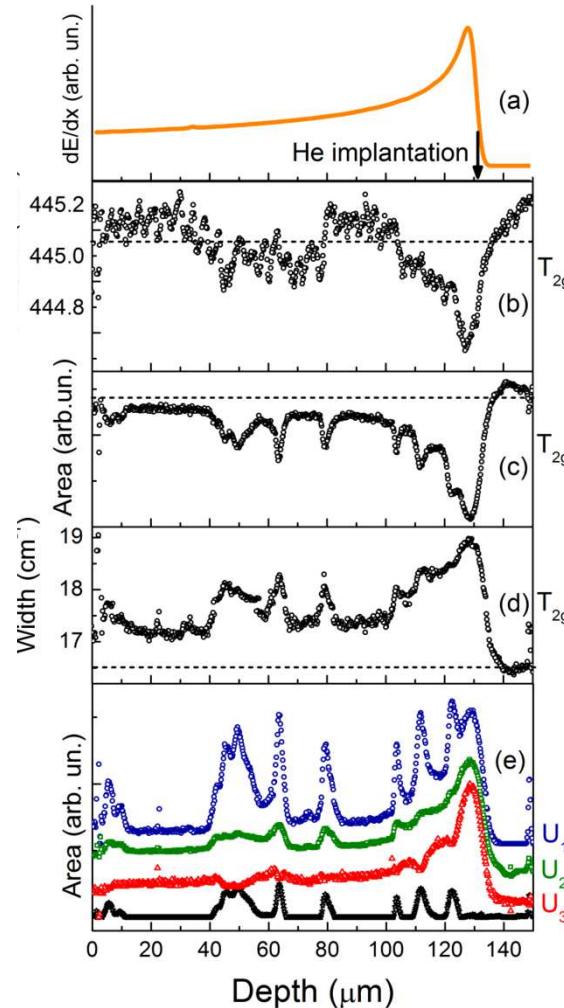
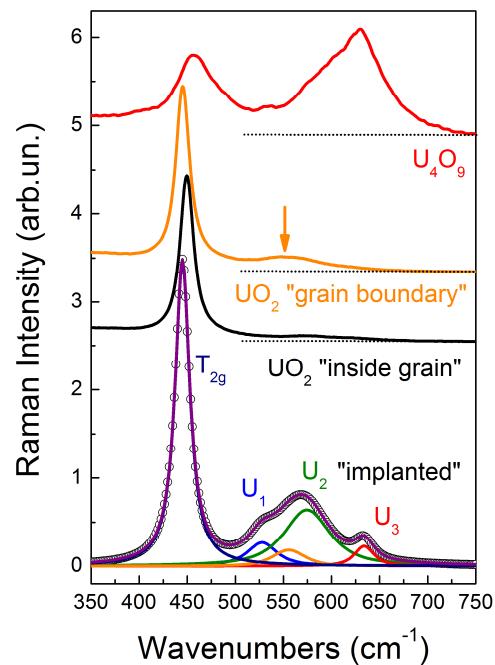
$1.6 \cdot 10^{16}$ He/cm²

Carto 'ligne' ex situ, 776 spectres (pas 0.2 μm), 633nm

→ Sonder la distribution en profondeur des dommages



Guimbretière et al., App. Phys. Lett. 2012



Raies de 'défauts' surtout localisées dans la zone d'arrêt He

U_2 : mode LO (autorisé par désordre)

U_3 : surstoechiométrie oxygène
(U_4O_9 , Desgranges et al JRS 2012)

U_1 : sous-stoechiométrie

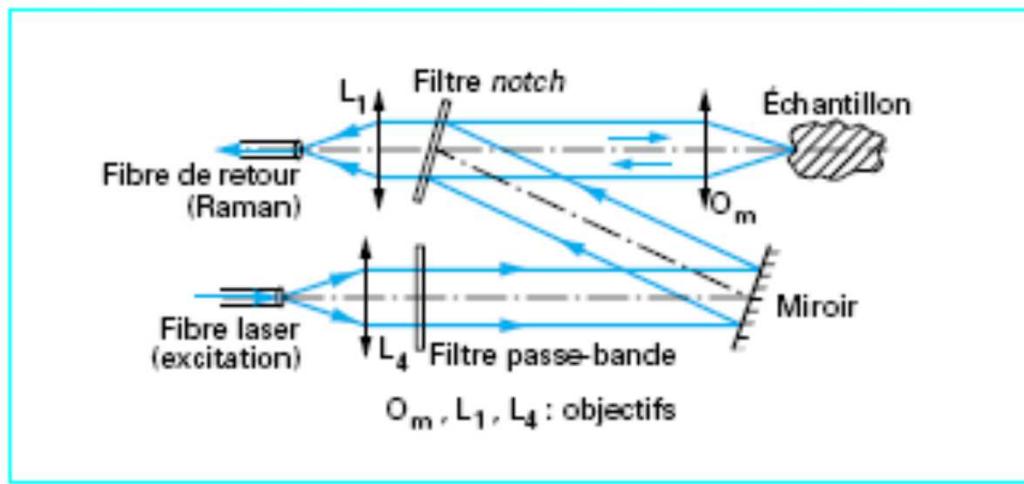
U Spectre 'joint de grains' :
indépendant de l'irradiation

- Mesures *ex situ*, post-irradiation :
- Ne peuvent donner d'information sur les mécanismes et leur cinétique, seulement le résultat final
- Souvent, attente avant mesure *ex situ* (activation, transport)

- → *mesures in situ*
 - *durant irradiation externe (CEMHTI)*

 - *JANNUS Saclay*
 - *ARRONAX Nantes*
 - *IRRSUD GANIL (tests)*
 - *en boite à gants (Cadarache)*
 - *en caisson chaud (ATALANTE)*

Mesures Raman : « relativement » faciles à déporter, via fibres optiques



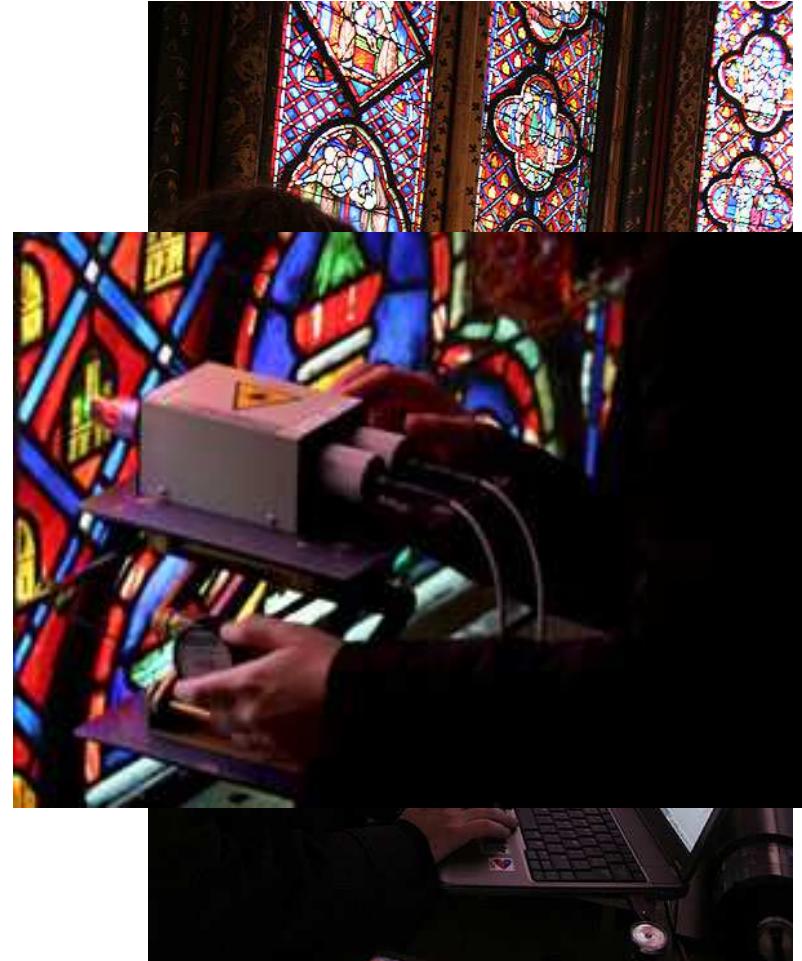
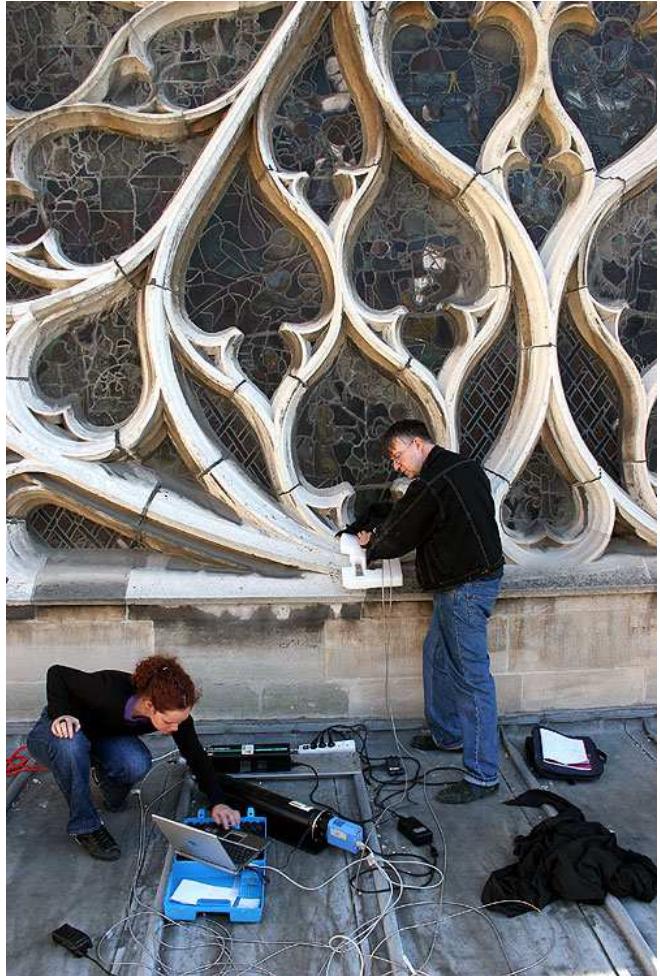
(d'après J Barbillet – Techniques Ingénieur)

Fibres : pertes négligeables

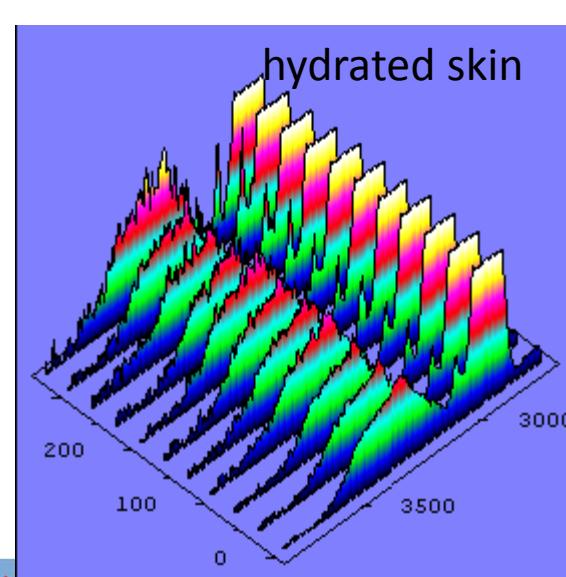
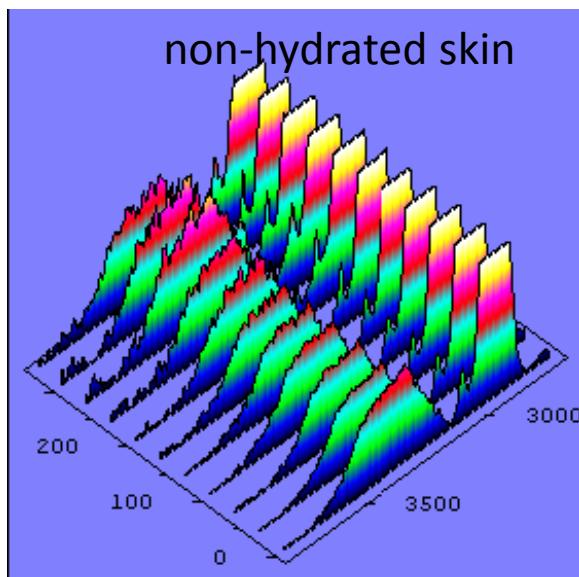
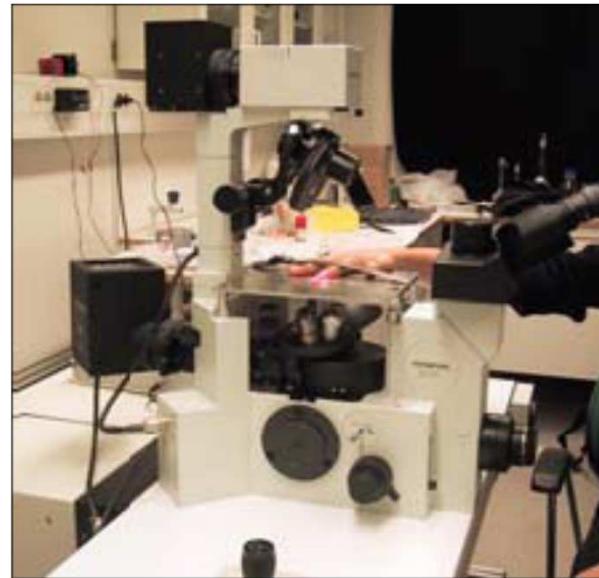
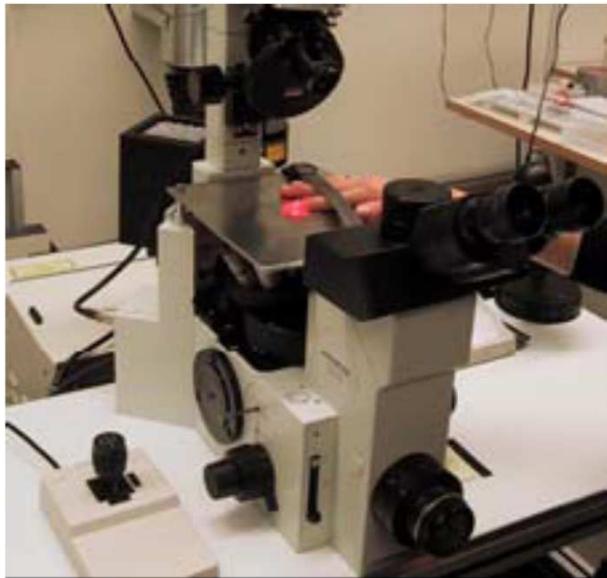
Spectromètres portables : très performants

EN SORTANT DU LABO.....

Sainte-Chapelle (Paris) Analyse des verres constitutifs des vitraux (LADIR – Thiais)



D'après P. Colomban, *Revue de la Céramique et du Verre*, **148**, 18 (mai-juin 2006))



Matériaux et objets du Patrimoine



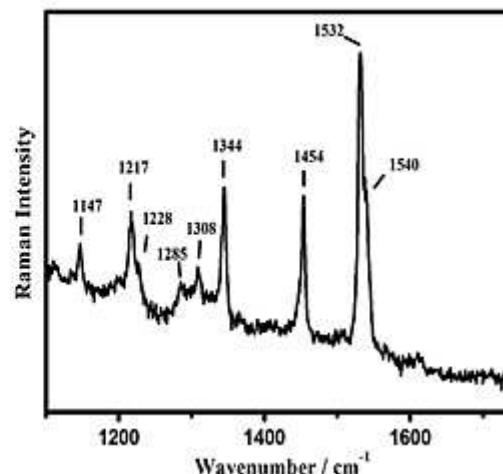
Identification de vestiges de polychromie directement sur une statuette hellénistique de Tanagra (IV-III^e av. J.C.), Musée du Louvre.
© C2RMF, S. Colinart

Contexte général où le Raman sort de plus en plus du laboratoire

- [Micro-spectroscopic Raman investigation on the canvas oil painting 'Rebecca at the well' of Neapolitan anonymous](#)

E. Cazzanelli, E. Platania, G. De Santo, A. Fasanella and M. Castriota

Article first published online: 24 SEP 2012 | DOI:
[10.1002/jrs.4174](https://doi.org/10.1002/jrs.4174)



- Micro-Raman spectroscopic analysis of inks and pigments in illuminated medieval old-Slavonic manuscripts

Irena Nastova, Orhideja Grupče, Biljana Minčeva-Šukarova, Servet Turan,
Merve Yaygingol, Melih Ozctal, Violeta Martinovska and Zorica
Jakovlevska-Spirovska

Article first published online: 20 SEP 2012 | DOI: 10.1002/jrs.4084



- Field Raman analysis to diagnose the conservation state of excavated walls and wall paintings in the archaeological site of Pompeii (Italy)

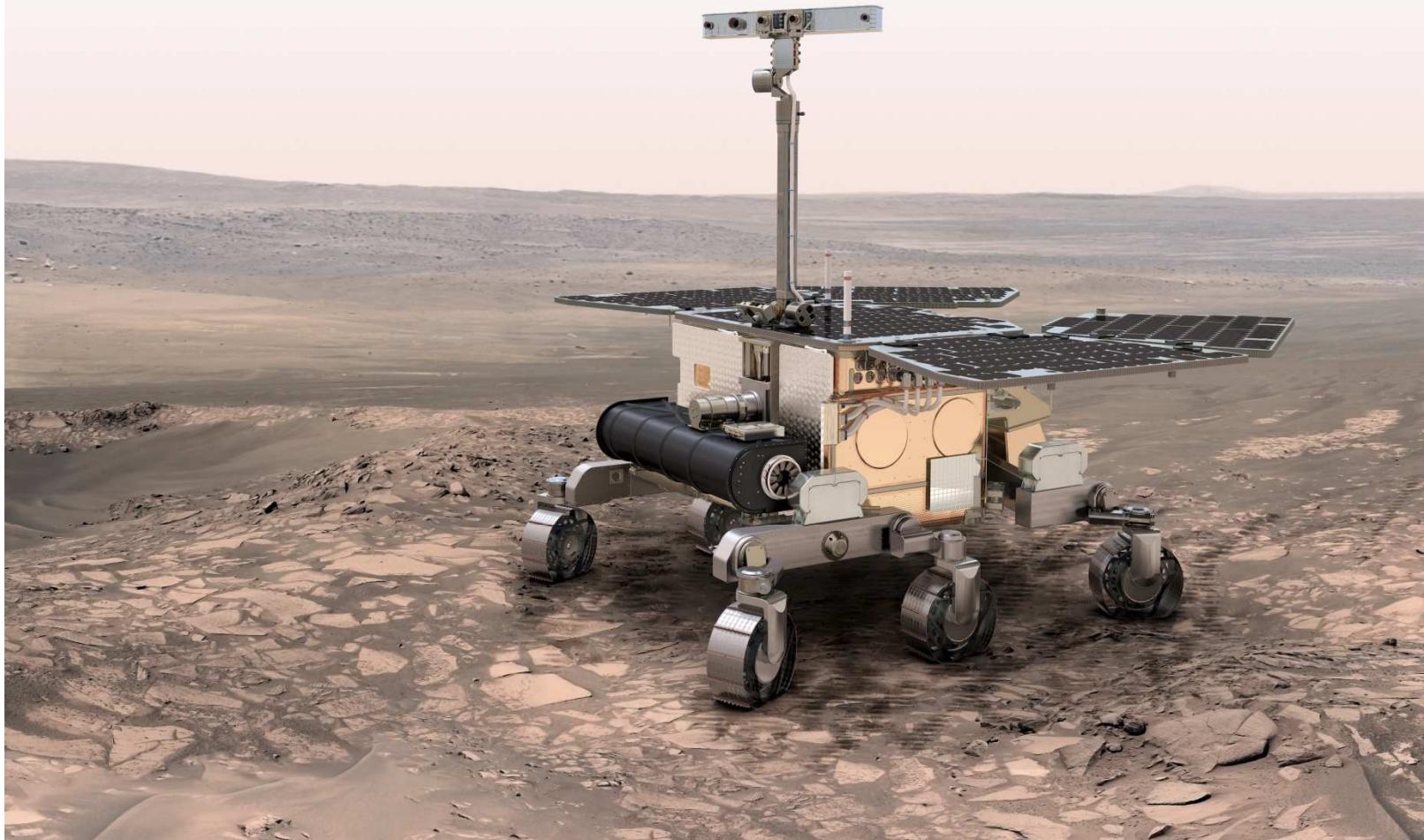
Maite Maguregui, Ulla Knuutinen, Irantzu Martínez-Akarazo, Anastasia Giakoumaki, Kepa Castro and Juan M. Madariaga

Article first published online: 20 JUL 2012 | DOI: 10.1002/jrs.4109





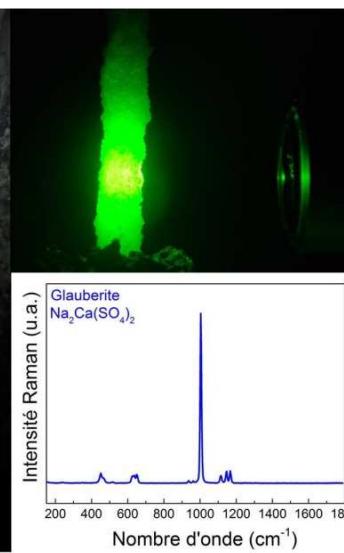
(d'après Deltanu)



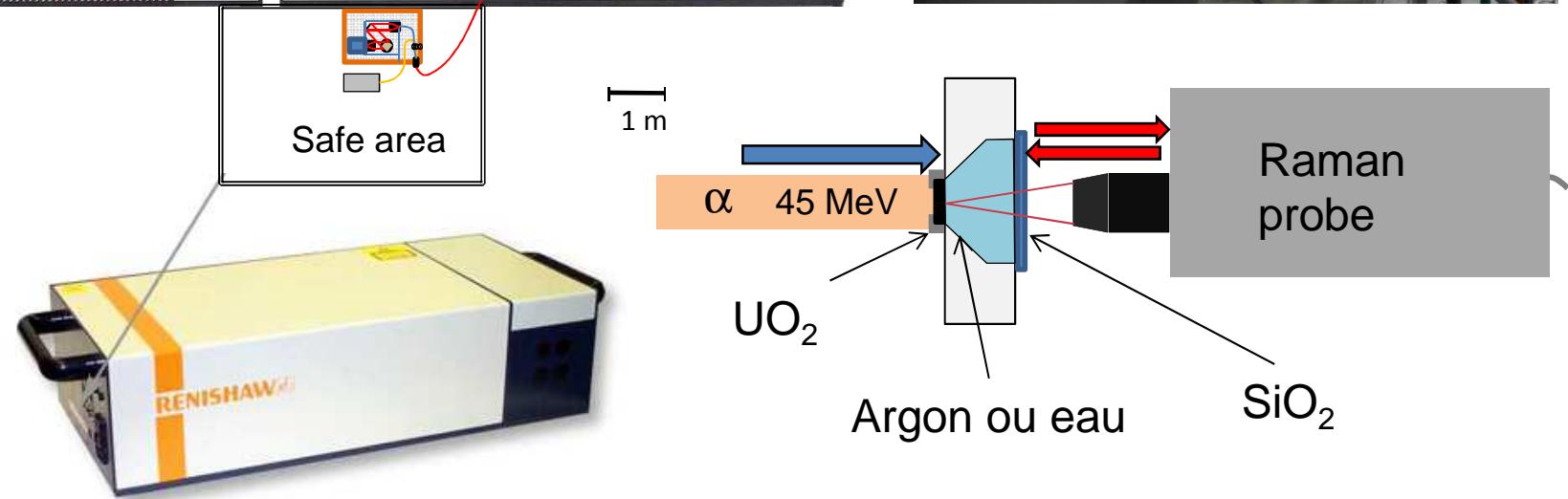
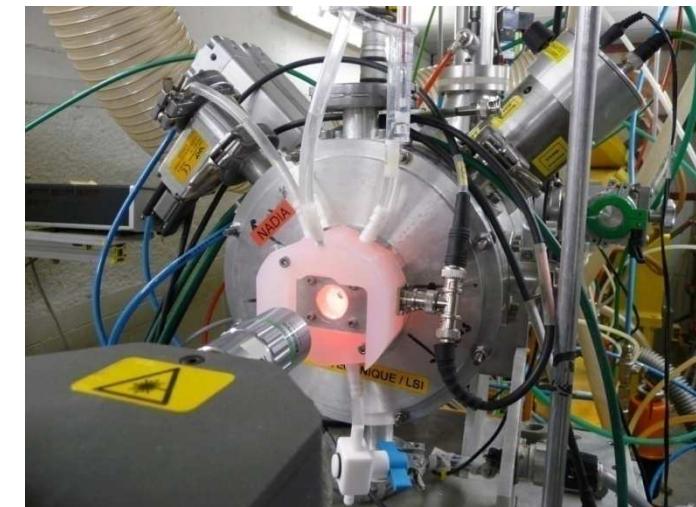
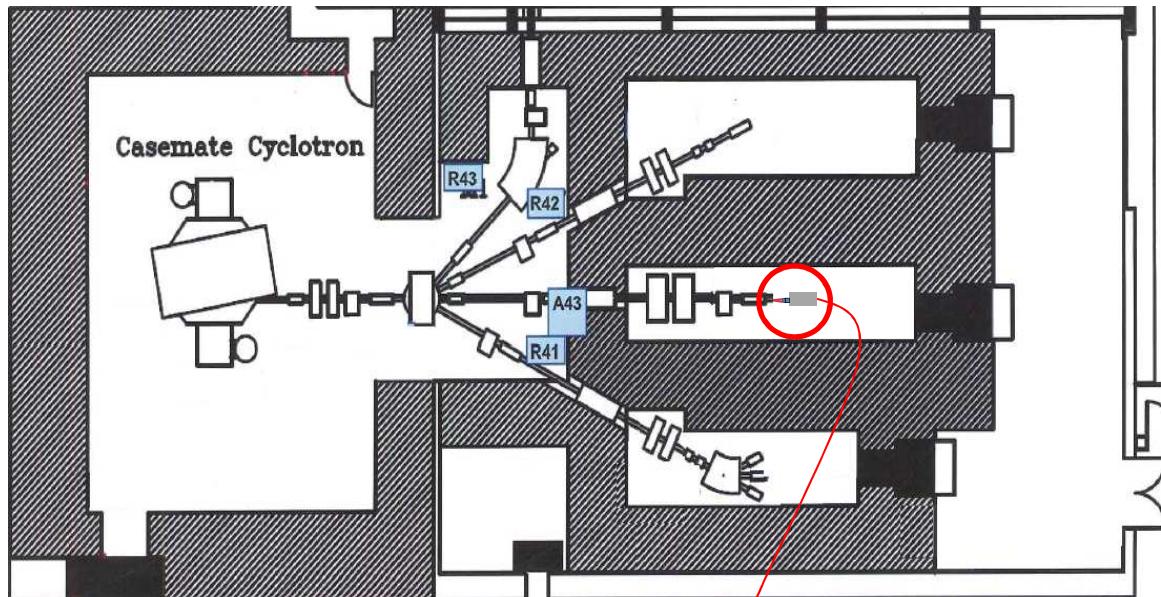
Exomars 2018 – ESA . Raman embarqué - PI : F. Rull (Valladolid)

Volcan La Fournaise, Ile de la Réunion
 Tunnels de lave (10 ans)
 (CEMHTI – IPGP)

Guimbretière et al, J. Raman Spectrosc. 2016)

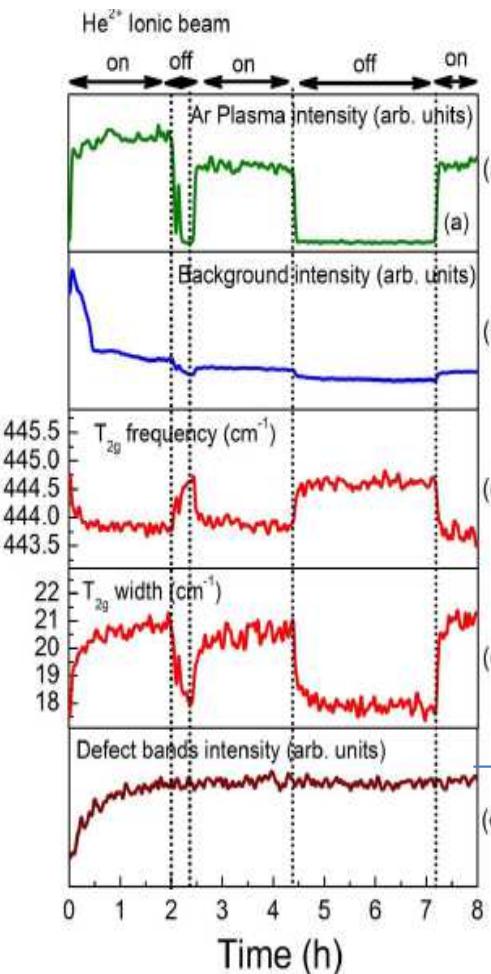
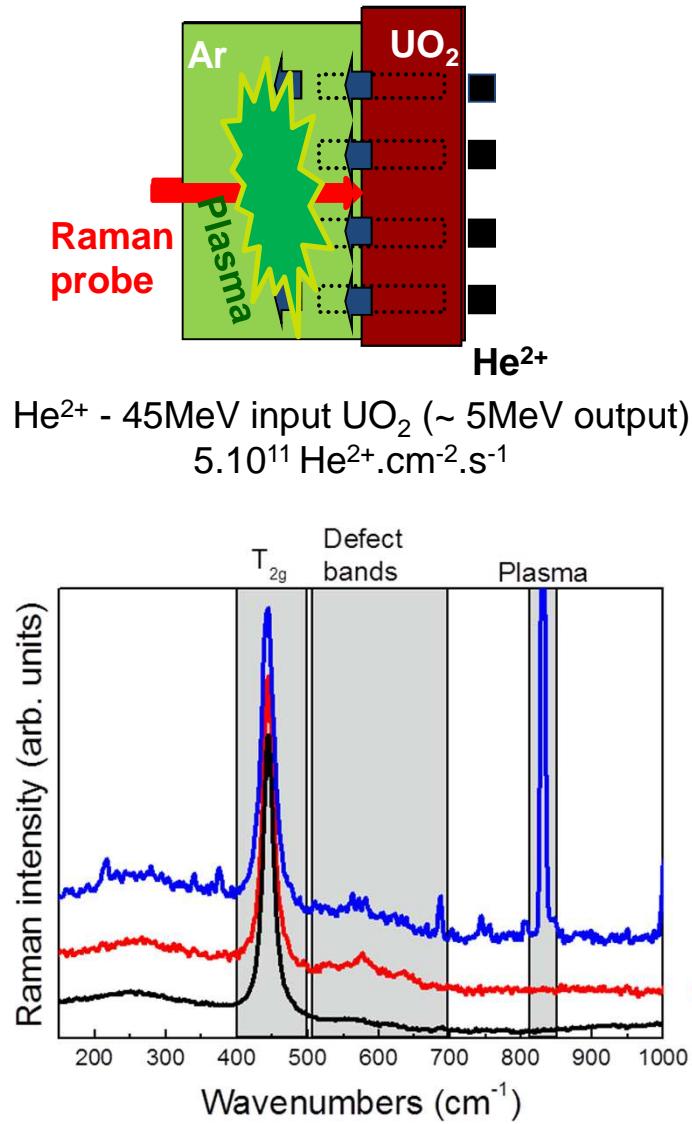


(CEMHTI cyclotron He²⁺ 10 - 45 MeV)

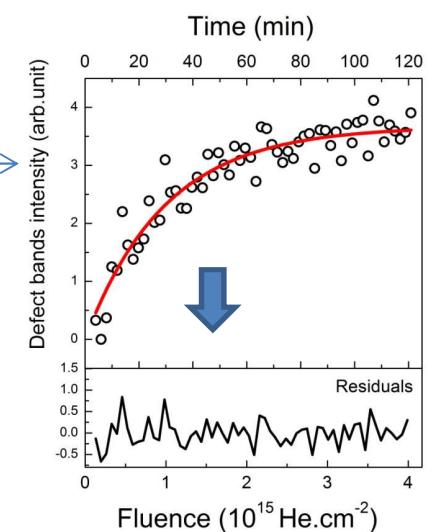


Canizarès et al, J. Raman Spectr. 2012; Guimbretière et al, Spectr. Letters 2011

Raman in situ

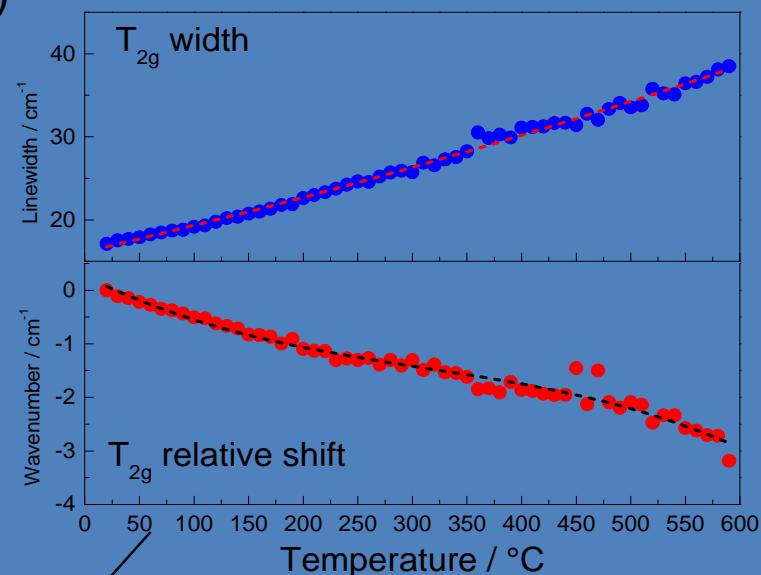
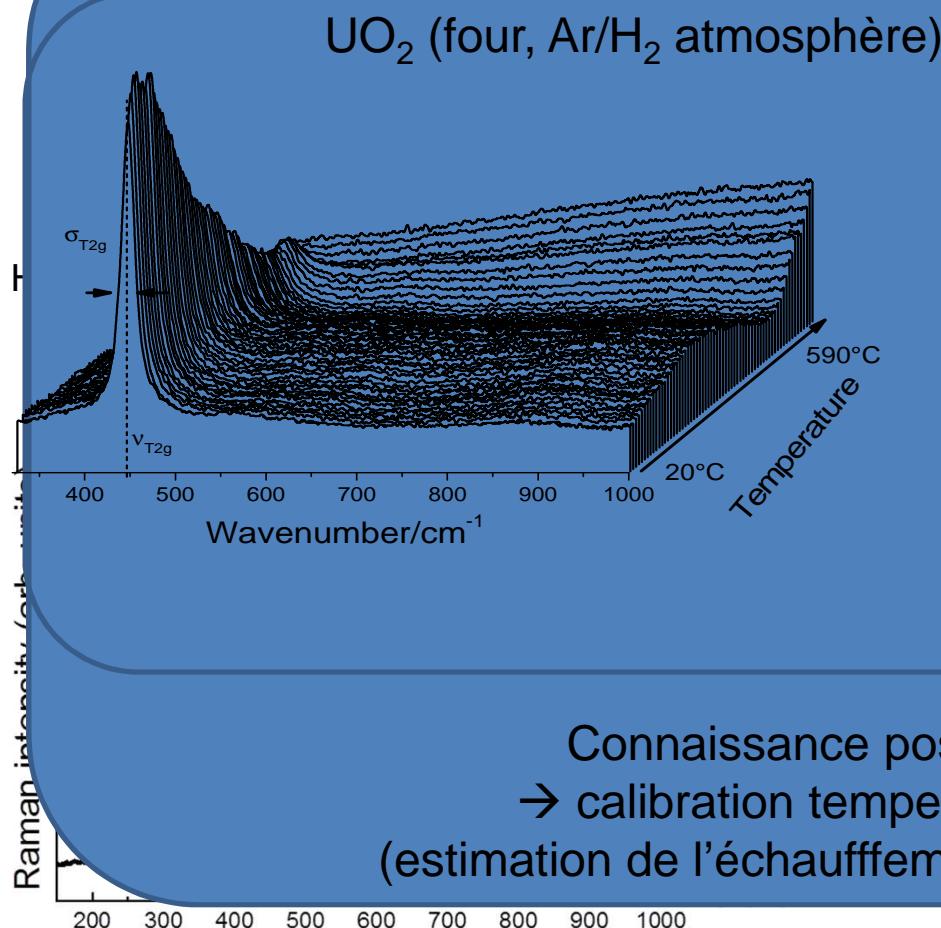


633 nm
 Irradiation-induced heating :
 Shift + broadening of T_{2g}
 Calibration →
 $T = 170 \pm 10^\circ\text{C}$



Direct impact model

Raman in situ



Connaissance position et largeur
→ calibration température pour *in situ*
(estimation de l'échauffement induit par irradiation)

Guimbretière et al. J. Raman Spectr. 2015
Guimbretière, et al., Appl. Phys. Lett. 2013

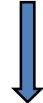
Direct impact model

In situ : effet de recuits

Irradiation : U₁ U₂ U₃ in UO₂
(ions lourds, légers ou électrons))

Recuit : même comportement des U_n

Dopage trivalents : effet différent

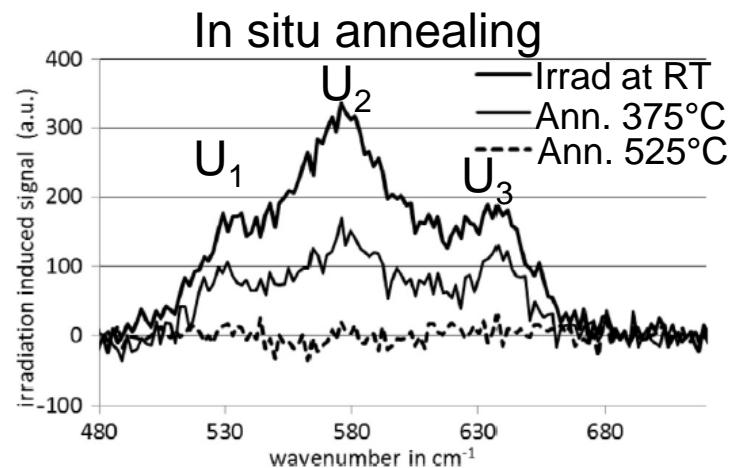
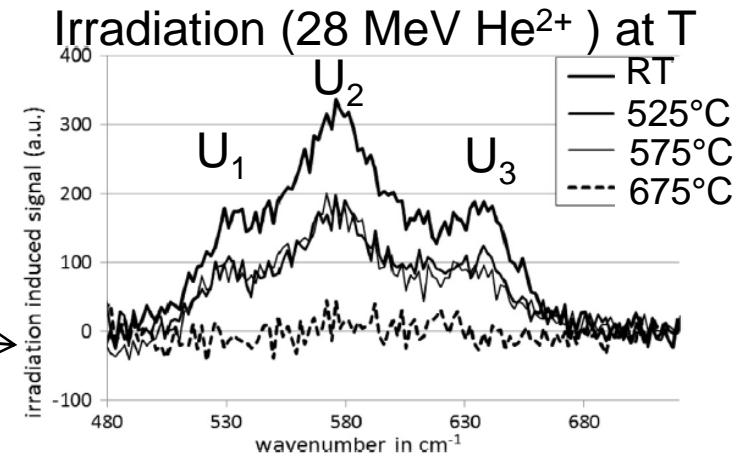


3 raies venant d'un seul défaut :

e⁻ irrad.+Raman+PAS → U Frenkel pair

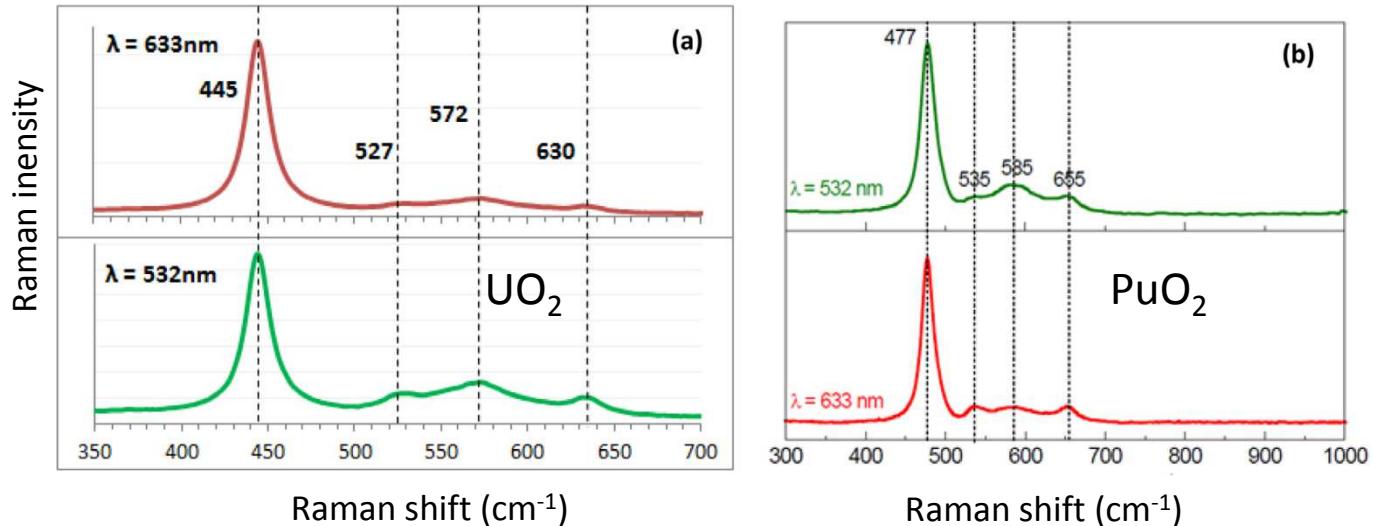
(PAS : positon annihilation spectr.)

U₁ U₂ U₃ : modes interdits, rendus visibles par l'abaissement de symétrie



$\text{UO}_2, \text{ThO}_2$:
Irradié par 21 MeV
 He^{2+} (2h 50nA)

PuO_2 : Raman à travers
boîte à gants
(CEA Cadarache)

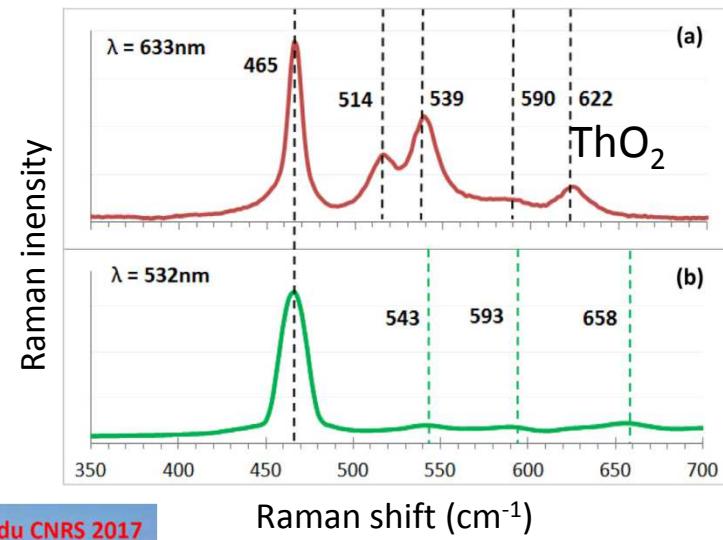


ThO_2 : Ion beam-induced luminescence (IBIL)
PL après irradiation

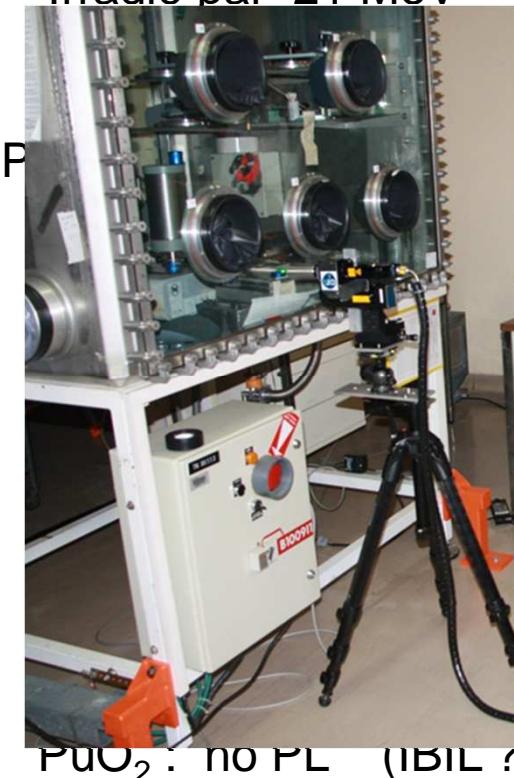
UO_2 : ni IBIL ni PL

PuO_2 : no PL (IBIL ??)

→ Effets purement électroniques dans ThO_2
 UO_2 , PuO_2 : mécanisme similaire –
electron-phonon

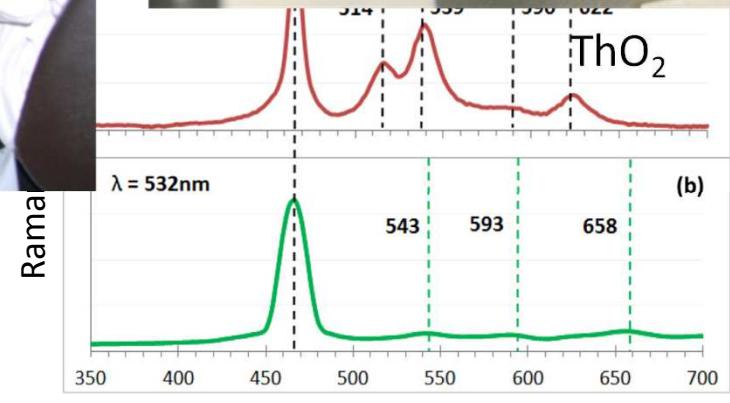
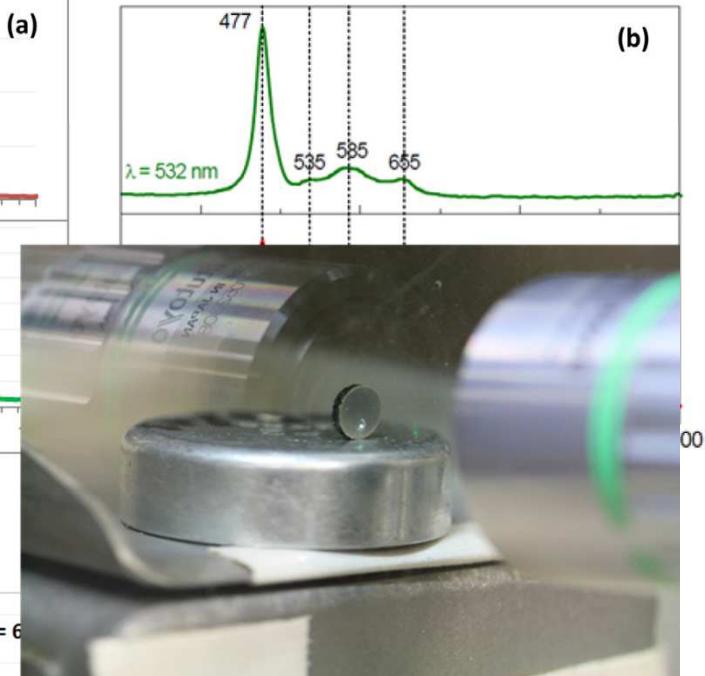
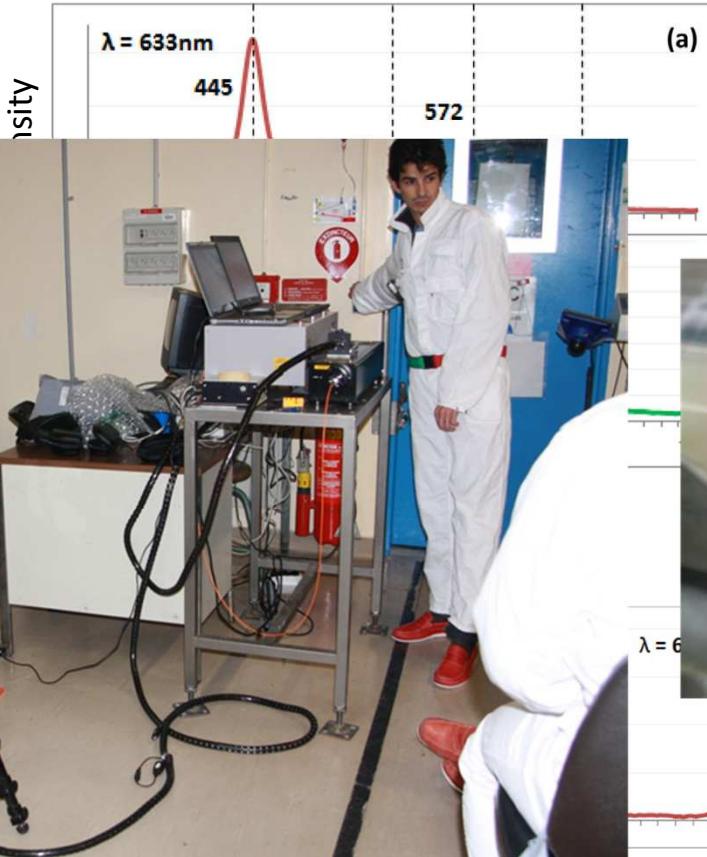


$\text{UO}_2, \text{ThO}_2$:
Irradié par 21 MeV

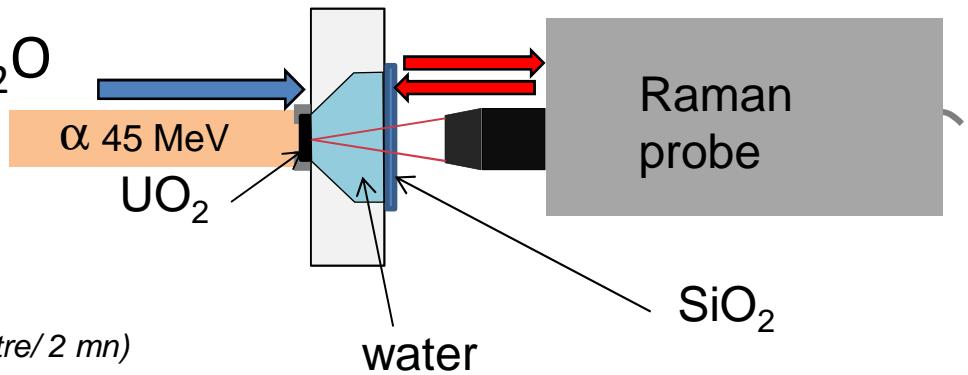


PuO_2 : no PL (IBIL ??)

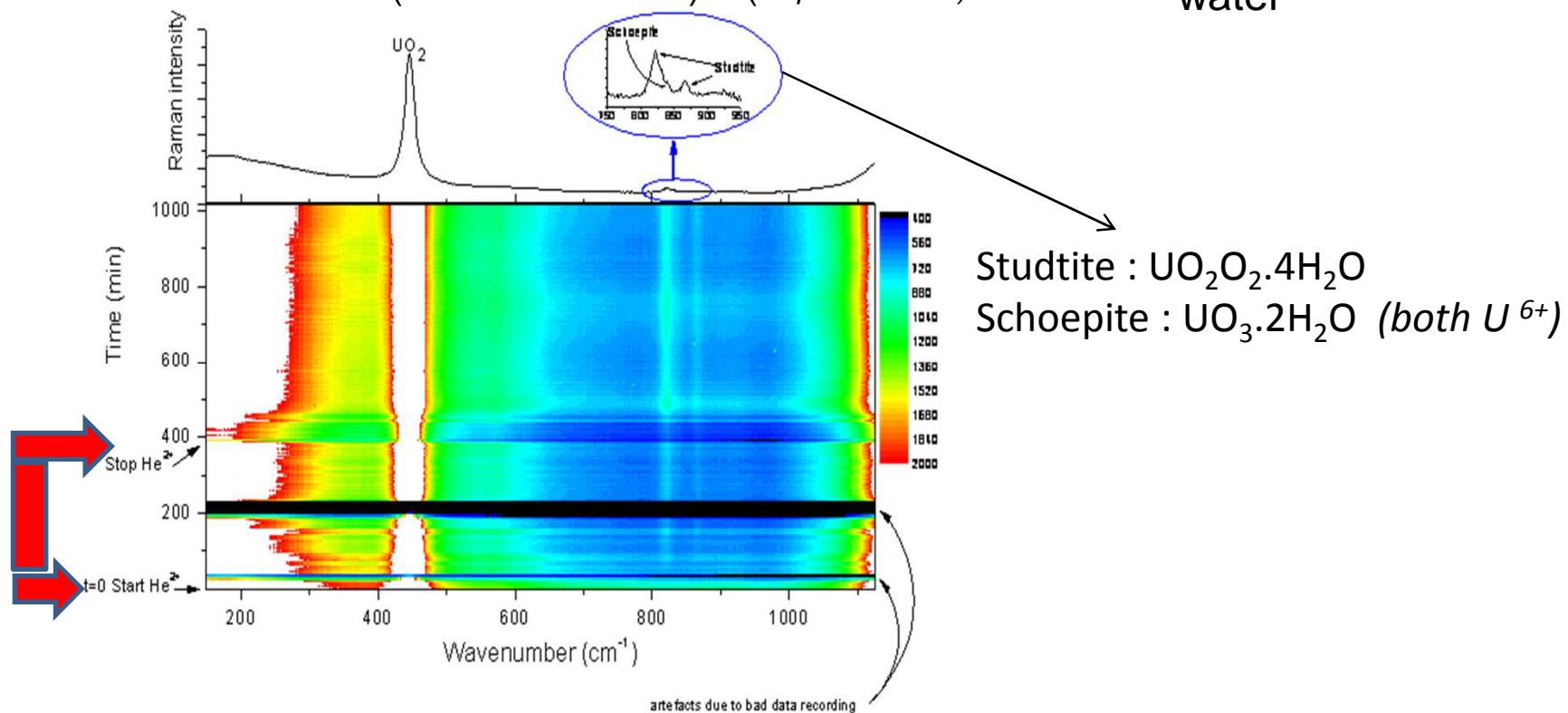
→ Effets purement électroniques dans ThO_2
 UO_2 , PuO_2 : mécanisme similaire –
 electron-phonon



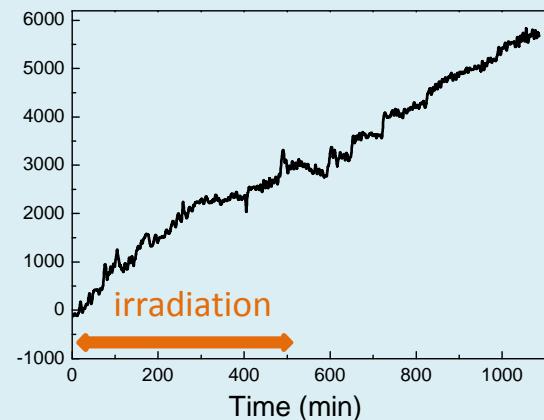
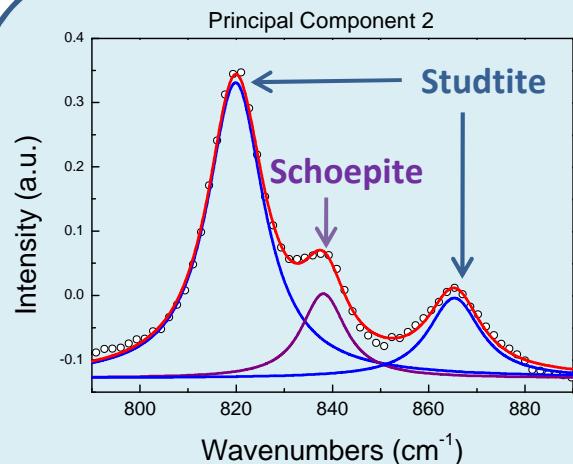
- Radiolyse : sur interfaces UO₂/H₂O



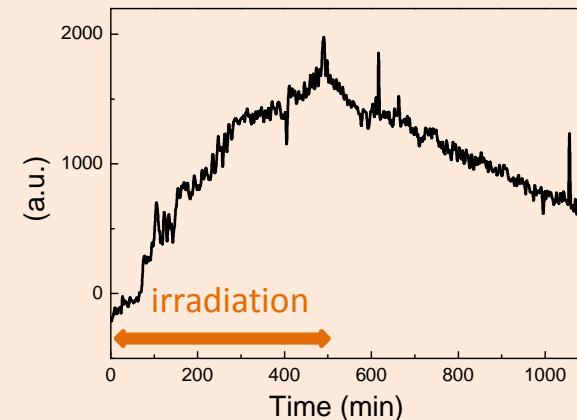
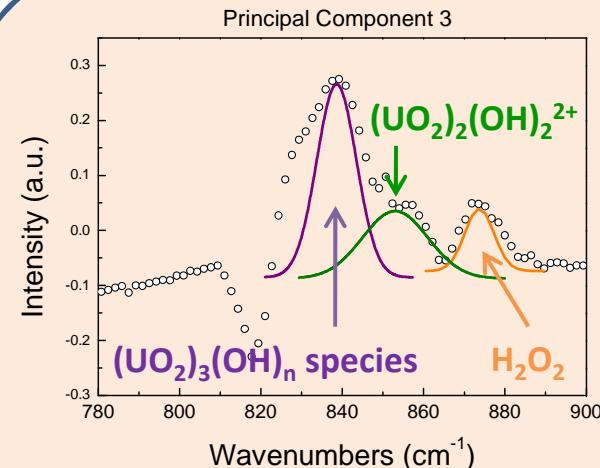
7 h irradiation He²⁺ ($5 \cdot 10^9$ He²⁺/cm²/s) (1 spectre/2 mn)



PCA

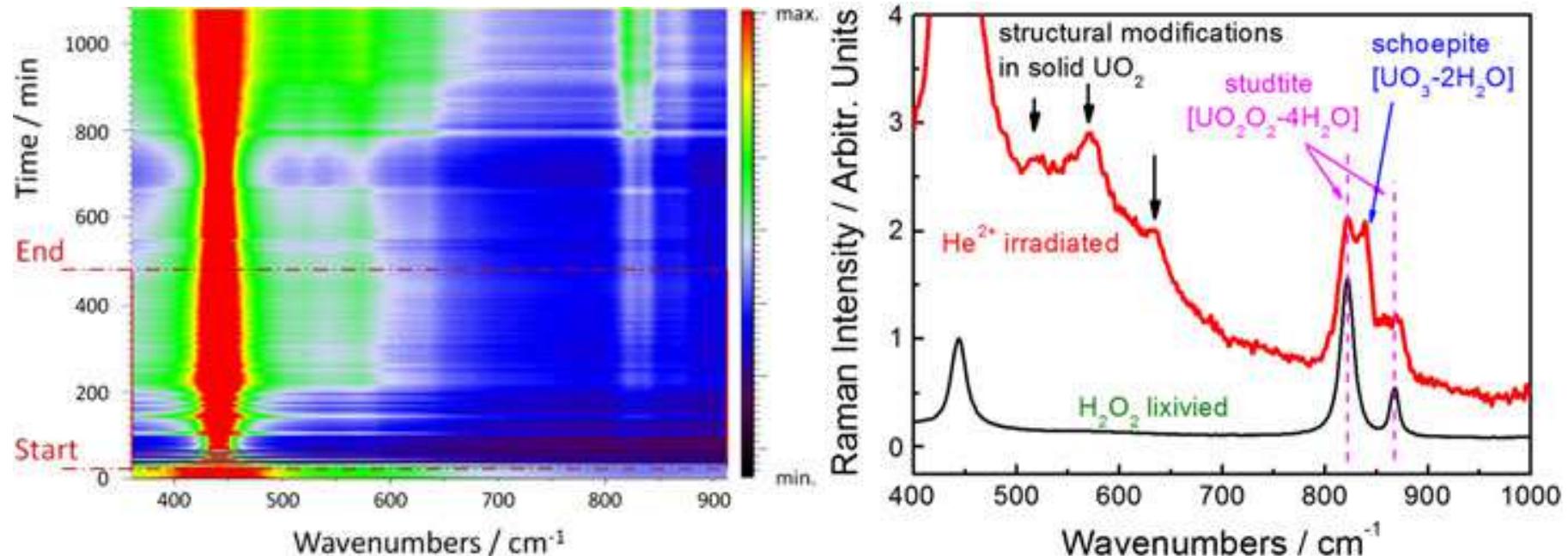


Couche studtite / schoepite croissant pendant et après radiolyse



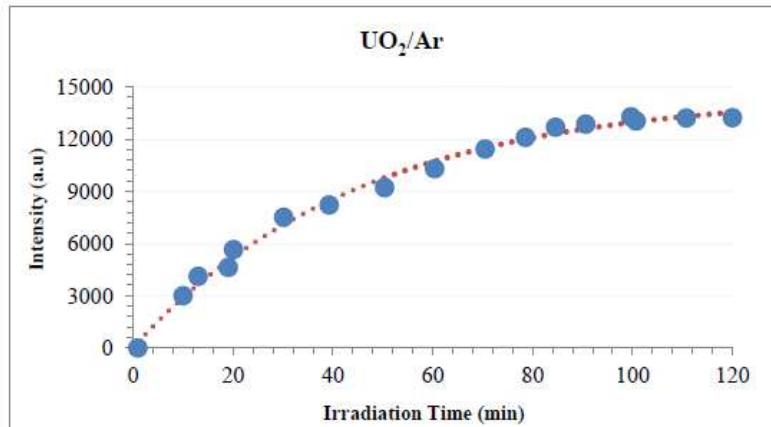
Création d'espèces moléculaires, consommées hors irradiation

UO₂/H₂O, irradiation He²⁺, flux supérieur 8.10^{10} He^{2+}/cm²/s}

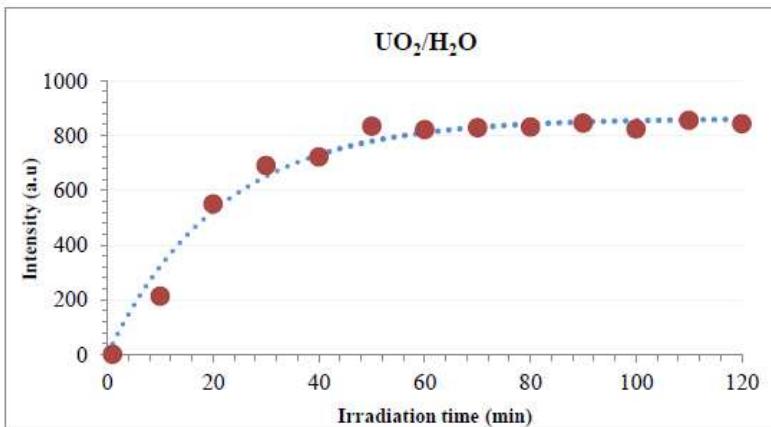


- Flux supérieurs : changements quantitatifs, pas qualitatifs
- Echauffement (position/largeur raies) : estimé à ~ 10-15°C
- U₁ U₂ U₃ : aussi créés sous eau
- Mais mécanismes ? → comparer les cinétiques

- Intensité des raies de défauts : rôle de la radiolyse



Same time scale, same flux



Fit : $I = A(1 - \exp(-Bt))$
(direct impact model)

$$B_{H_2O} = 0.04 \text{ min}^{-1}$$

$$B_{Ar} = 0.02 \text{ min}^{-1}$$

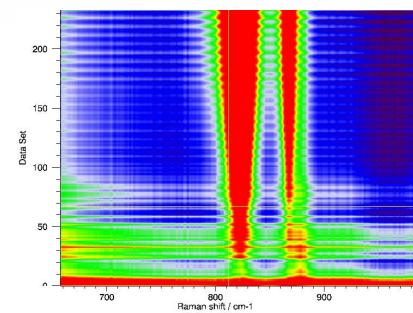
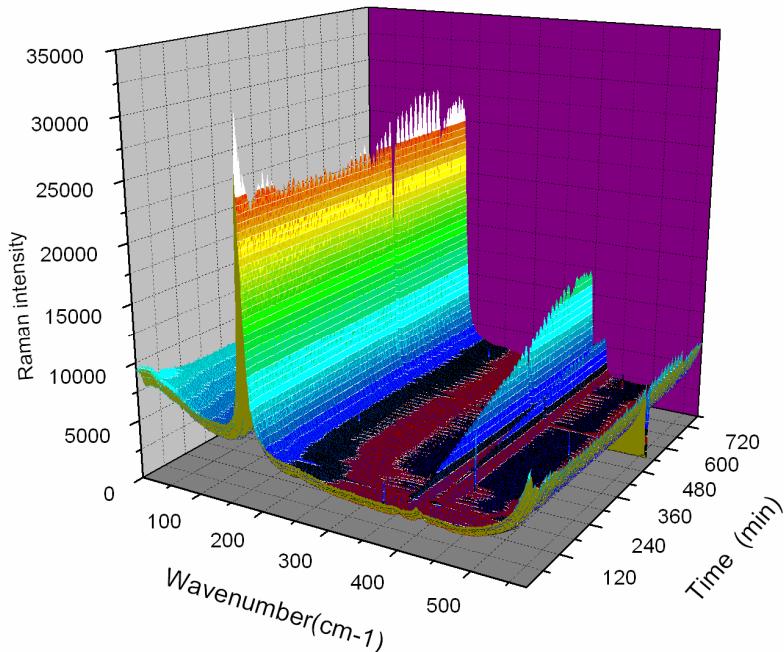
→saturation plus rapide sous eau

L'eau (*espèces radiolytiques*) agit sur l'apparition des raies de défauts du solide

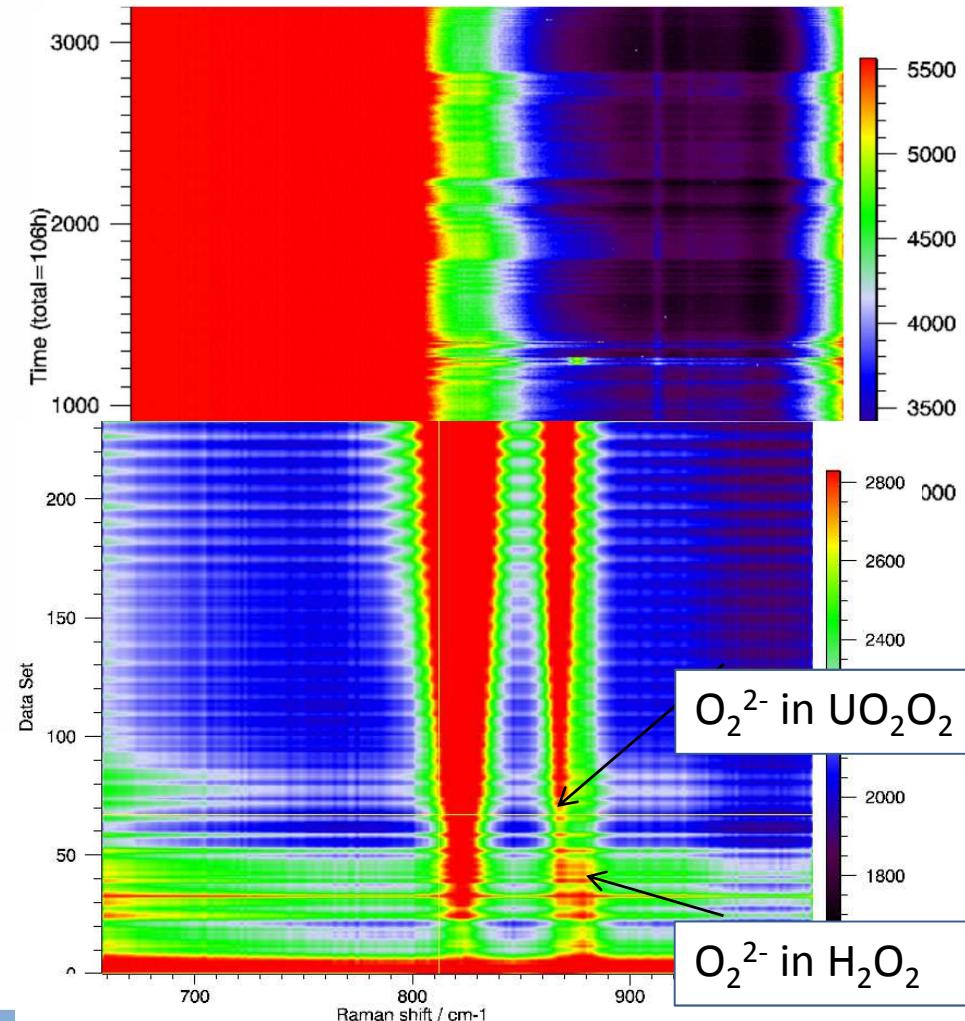
Figure 4: Kinetic of the defect peaks intensity for the UO₂/H₂O system under He²⁺ beam

oxydation par H₂O₂ sans irradiation

10⁻¹M, 12h

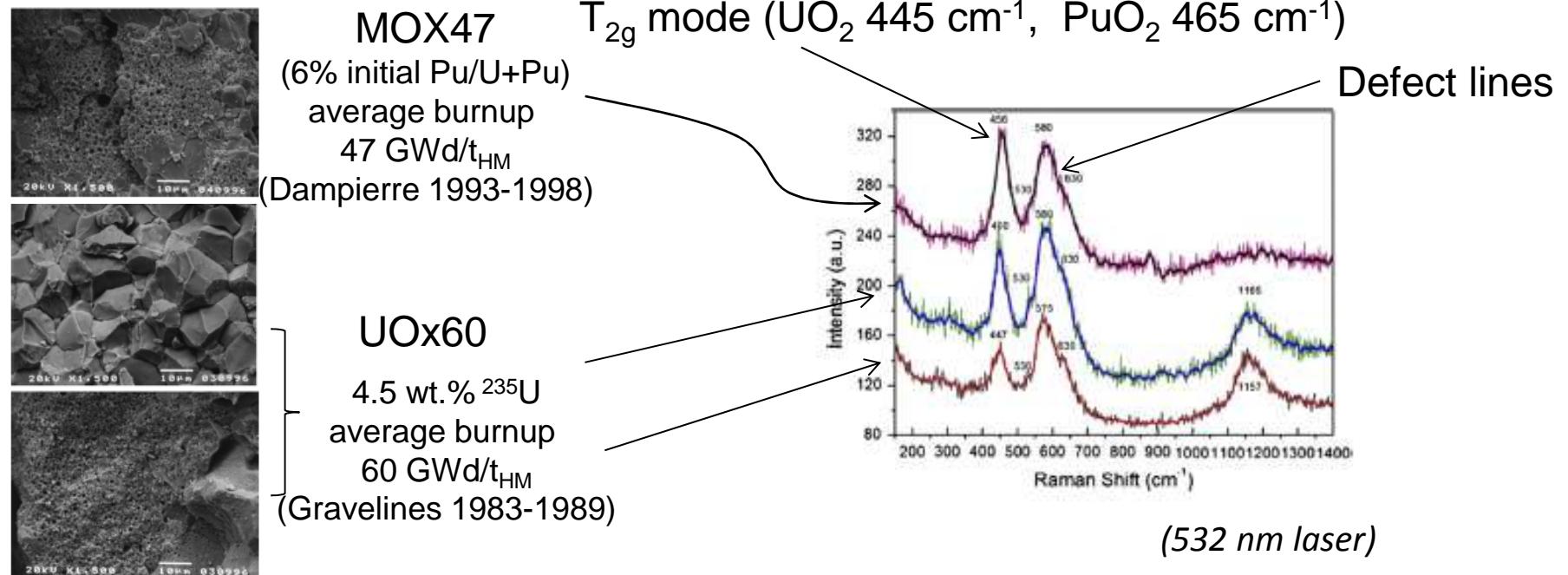


10⁻⁴M, 106 h



Studtite : UO₂O₂.4H₂O – pas de schoepite

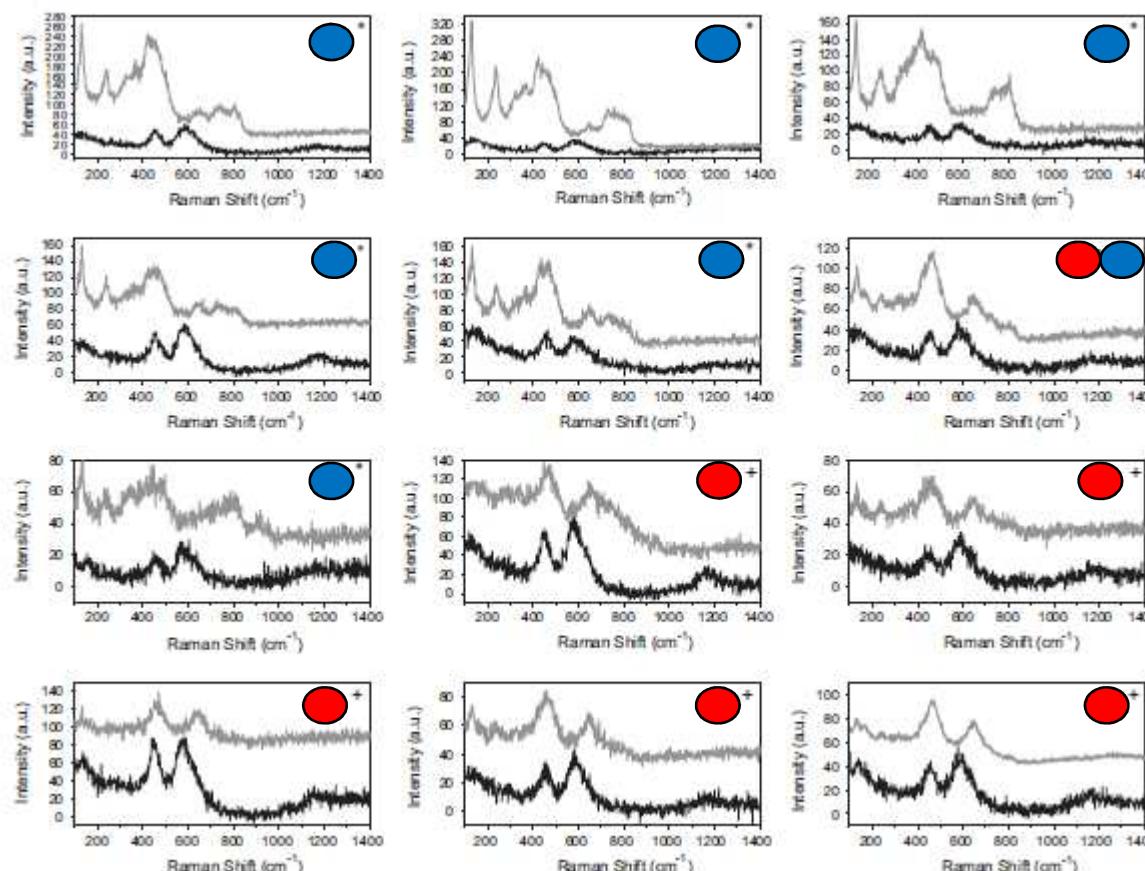
- Autre matériau irradié : combustible usagé
- Self-irradiation + temps réacteur
 - Mesures faites à ATALANTE (*Tête Raman dans la cellule blindée, spectro à l'extérieur, couplage fibres*)



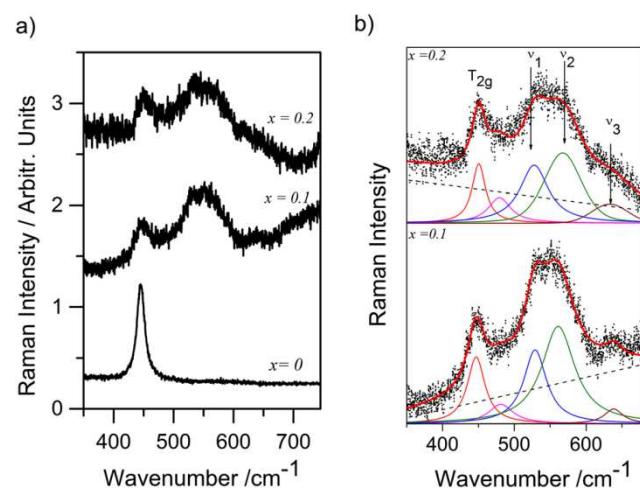
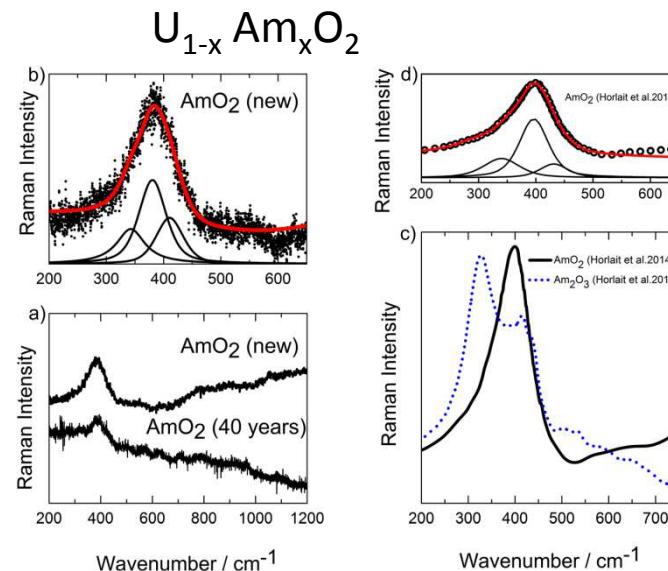
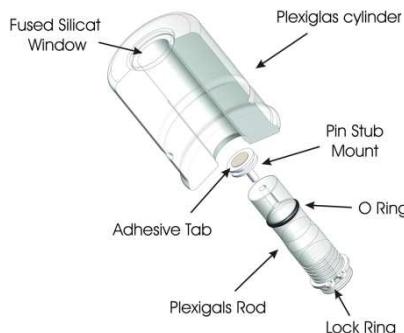
(Jégou, Peuget et al, J. Nuclear Materials (2015))

- Chimie sur combustibles usagés :
- Résistance à l'oxydation (chauffage par laser Raman)

Laser power : noir : 1.2 mW, gris 1.2 mW après application 18mW
UOx60



- Oxidation process, appearance of U_4O_9 and U_3O_8 species
- Strong inhomogeneity
- Pu-rich regions less sensitive to oxidation



*M. Naji et al., J. Raman Spectrosc. 46, 750 (2015)
Groupe D. Manara*

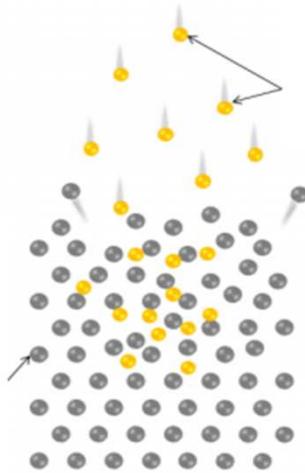
*Spectro classique,
pas de limitation longueur d'onde, polarisation , etc....*



Corrosion radiolytique de graphites nucléaires

Radioactive graphite waste from UNGG-type graphite power plants
Inventory of long-lived radio-isotopes ^{36}Cl and ^{14}C

Coll. IPNL Lyon
Thèse N. Galy



Aim : monitor structural effects connected with mobility of simulating ions (^{37}Cl and ^{13}C) previously implanted, in « reactor » conditions : T, P, gas, irradiation, etc...

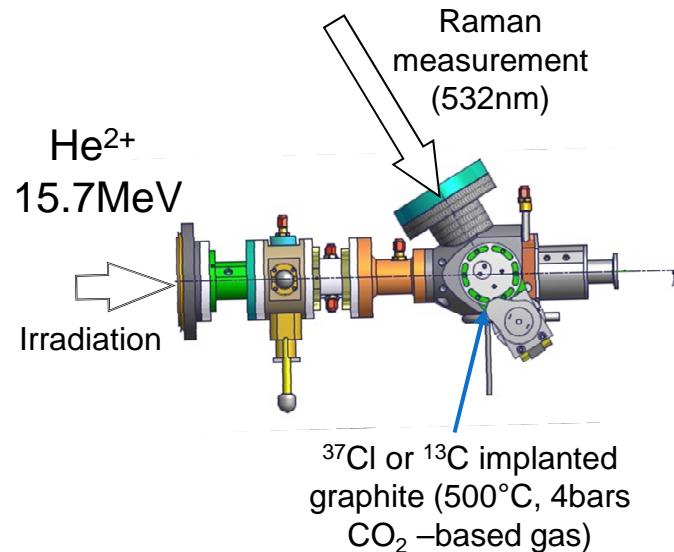
Mobility=thermal + Radiolysis-assisted process

(Blondel et al Carbon 2014, Toulhoat et al JNM 2015, Moncoffre et al NIMB 2015)

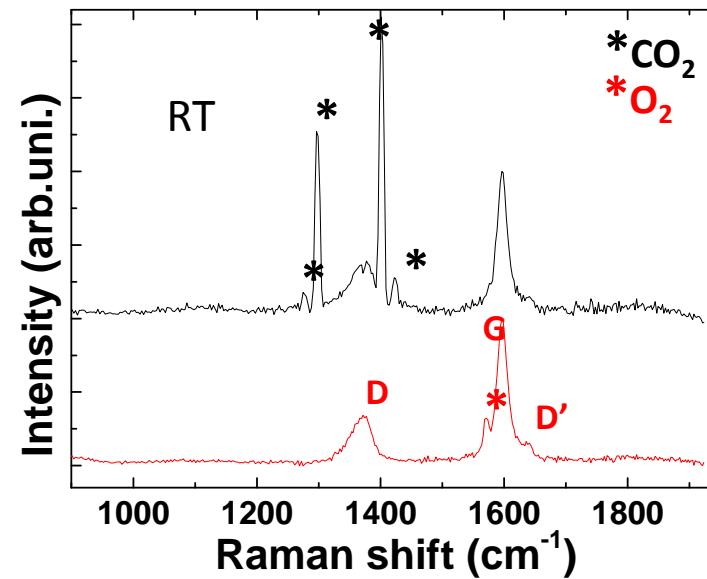
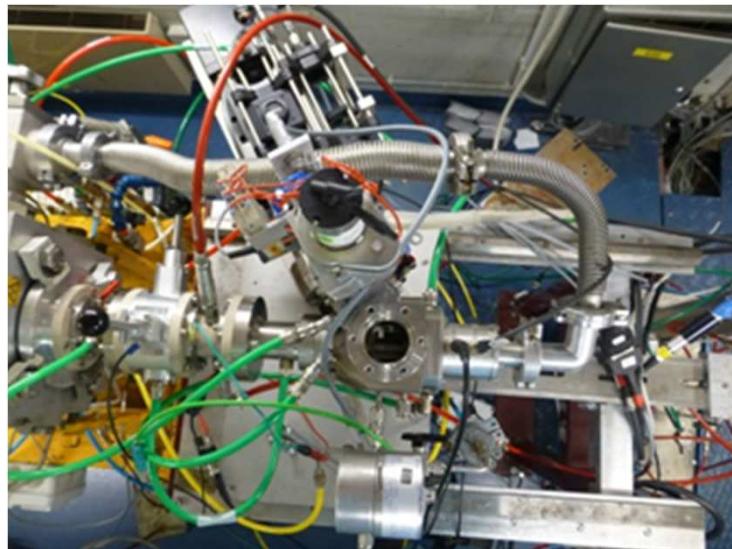
Excitation and ionization processes : simulated by a high energy He^{2+} beam (electronic stopping power)

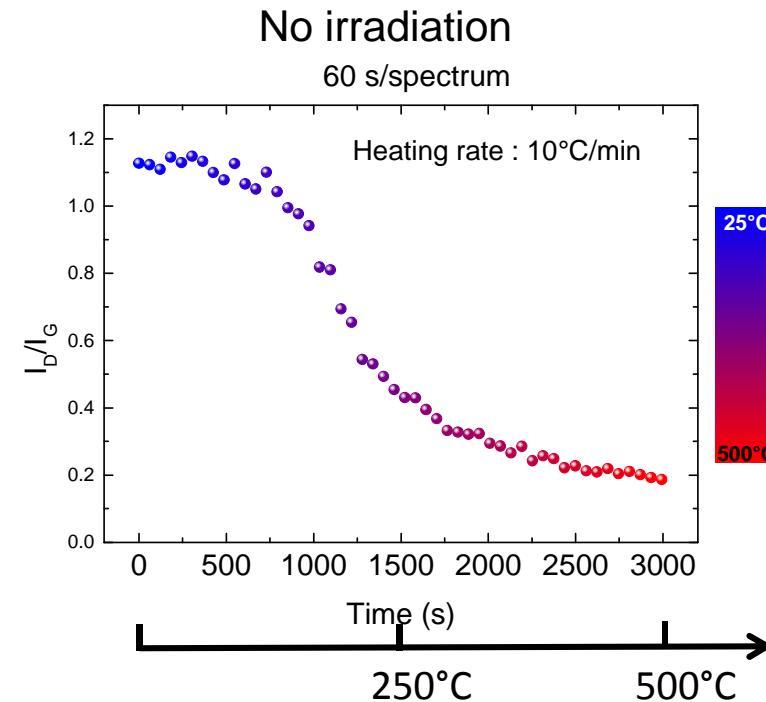
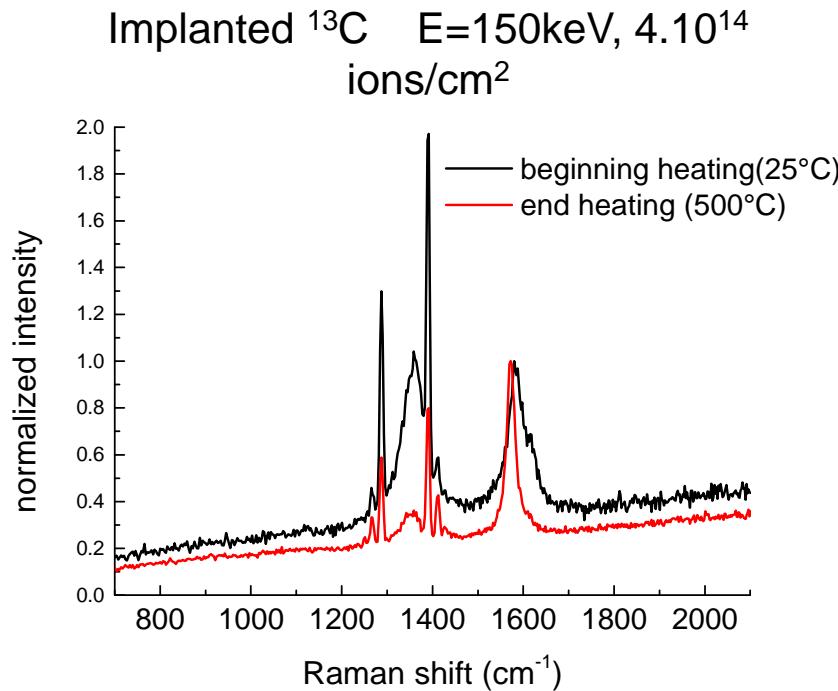
Raman monitoring of these proceses : effect on graphite (in situ)

^{37}Cl and ^{13}C behavior : SIMS (*post irradiation*)



- Raman and irradiation on the same face
- Raman optics at **15 cm from the sample** (home-made optics)
- Monitoring of damage in graphite
- CO_2 -based UNGG cooling gas
- Conditions : $T = 500^\circ\text{C}$, $P=4\text{bar}$, reducing gas (CO_2 -based) + irradiation+Raman

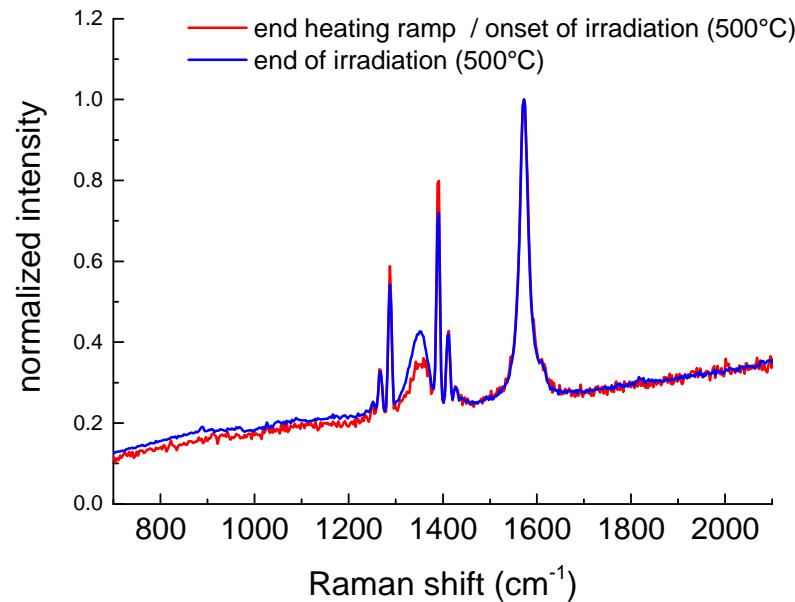




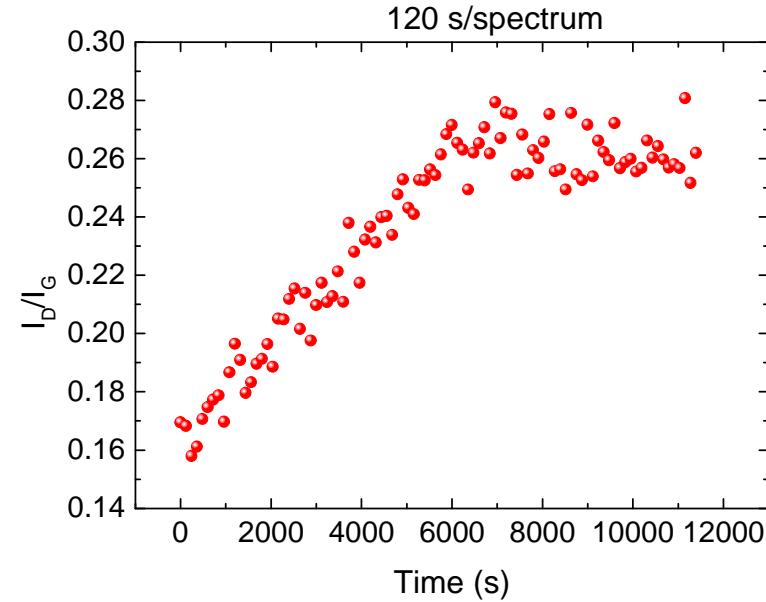
Progressive restructuration of graphite upon heating
(interstitials-vacancies recombination)

Radiolytic corrosion of nuclear graphites

Implanted ^{13}C $E=150\text{keV}$, 4.10^{14}
ions/cm 2



Irradiation : 15.7 MeV 500°C
 $P=1.3$ bar (UNGG gas – CO_2 based)



Destructuration of graphite under irradiation (linear behavior)
Saturation after a threshold : no more damage in graphite



Whole *in situ* measurement (100 points) : 6 hours, 1 sample
If heating-irradiation-cooling and subsequent *ex situ* Raman :
some months of beamtime, 100 samples....

POUR CONCLURE....

Ce qu'on n'a pas vu :

- SERS Surface-enhanced Raman scattering
- Symétries, polarisation, théorie des groupes
- Spécificités des solides

Les +

- Méthodes et outils Raman en très fort développement depuis qq années
- Sensibilité aux dommages d'irradiation, à l'amorphisation
- Puissance de l'imagerie de surface (et des traitements de données associés)
- Environnements extrêmes envisageables via portables, fibres optiques et objectifs longue distance
- *In situ* : couplages Raman-luminescence, résolution temporelle (espèces transitoires+ luminescence), radiolyse (liq+sol)
- Matériaux favorables : SiC, AnO₂, pyrochlores, graphites, etc....

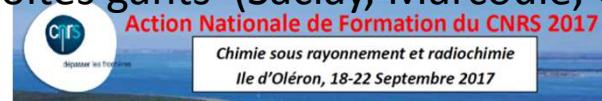
Les -

- Résolution spatiale limitée au µm . (Petit gain avec UV)
- Tous les matériaux n'ont pas de réponse Raman
- Parfois luminescence problématique

Aujourd'hui :

Accélérateurs : Cyclotron CEMHTI Orleans (face irrad/face AR) , Arronax Nantes, Jannus Saclay,
IRRSUD GANIL (tests)

Labos chauds : ATALANTE, boites gants (Saclay, Marcoule, Cadarache), ITU Karlsruhe



- D. A. Long, *The Raman Effect : Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by molecules* (Wiley)
- G. Turrell et J. Corset, *Raman Microscopy* (Academic Press)
- J.J. Laserna, *Modern Techniques in Raman Spectroscopy* (Wiley)
- B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy* (VCH)
- H. Poulet et J.P. Mathieu, *Spectres de vibration et symétrie des cristaux* (Gordon and Breach)
- Ouvrage collectif « Spectros IR et Raman » (GFSV.... Bientôt)
- Techniques de l'Ingénieur : Barbillat *et al* 1999, Colomban 2002 et 2013, Canizarès *et al* 2013,
- Journal of Raman Spectroscopy (*revues annuelles de L. Nafie*)



Merci !

ANR, PRECCI, MATINEX, NEEDS, EMIR, CNRS MI, TALISMAN...

