

XVIII<sup>ème</sup> Journées du  
**G**roupe **F**rançais de **S**pectroscopie **V**ibrationnelle

Organisées par le Groupe Spectroscopie Moléculaire – Institut des Sciences Moléculaires

Domaine du Haut Carré – Université Bordeaux 1 – Talence

<http://gfsv2012.sciencesconf.org>

*6-8 Juin 2012 - Université Bordeaux 1*

*GFSV 2012*



*Chimie et Réactivité*

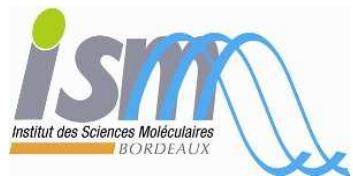
© Mairie de Bordeaux - Thomas Sanson



# Sponsors



*Projet cofinancé par l'Union Européenne. L'Europe s'engage en Aquitaine avec le Fonds européen de développement régional.*



# Bienvenue

à l'espace Agora du Haut Carré de l'Université de Bordeaux 1 situé à Talence,

aux

## 18<sup>èmes</sup> rencontres du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle

*organisées par le groupe Spectroscopie Moléculaire  
Institut des Sciences Moléculaires  
Université Bordeaux 1, Talence*

Le thème principal de cette réunion annuelle est "**Chimie et Réactivité**".  
Nous espérons que vous apprécierez le programme scientifique et social et  
que ces journées seront l'occasion de discussions fructueuses.

L'équipe organisatrice vous souhaite un bon séjour.

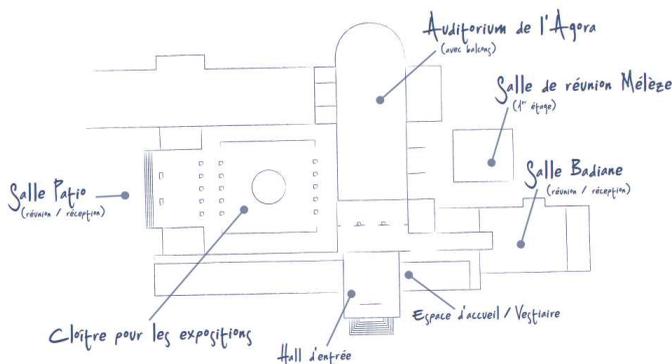
### Le comité local :

*Vincent Rodriguez,  
Marc Dussauze, Nicolas Daugey,  
Jean Luc Bruneel, Thierry Buffeteau,  
François Guillaume, Laurent Servant*

### Le comité Scientifique du GFSV :

Robert CARLES	Université de Toulouse
Bernard CHAMPAGNON	Université de Lyon
Maggy COLAS	Université de Limoges
Philippe COLOMBAN	Université Paris VI
Christophe DEPECKER	Université de Lille
Marc DUSSAUZE	Université de Bordeaux
Mohamed EL-HARRACK	Michelin
Jean GUILMENT	Arkema
Guillaume GUIMBRETIERE	Université d'Orléans
Bernard HUMBERT	Université de Nantes
Samuel MARGUERON	Université de Metz
Michel MERMOUX	Université de Grenoble
Vincent RODRIGUEZ	Université de Bordeaux
Sylvie ROUSSEL	Ondalys
Patrick SIMON	Université d'Orléans
Ganesh SOCKALINGUM	Université de Reims

# L'espace Agora du Haut-Carré



## Localisation des événements

Exposés : Auditorium de l'Agora

Affiches : Cloître pour les expositions

Exposants/pauses café/ Cocktail d'accueil : Salle Badiane

Déjeuner buffet : Salle Patio

Accès internet Wifi (réseau EDUROAM ou REAUMUR)

Programme des Journées .....	p. 5
Résumés des conférences plénières et présentations orales .....	p. 9
<i>Thématique 1: Chimie durable - Environnement</i> .....	p. 9
<i>Thématique 2: Développements expérimentaux</i> .....	p. 13
<i>Thématique 3: Suivi réactionnel</i> .....	p. 20
<i>Thématique 4: Chimie de Surface</i> .....	p. 28
Liste des présentations par Affiches .....	p. 32
Résumés des présentations par Affiches .....	p. 35
<i>Thématique 1: Chimie durable - Environnement</i> .....	p. 35
<i>Thématique 2: Développements expérimentaux</i> .....	p. 36
<i>Thématique 3: Suivi réactionnel</i> .....	p. 43
<i>Thématique 4: Chimie de Surface</i> .....	p. 53
Liste des participants .....	p. 59

# Mercredi 6 Juin

12h00-14h00 Accueil inscriptions / Déjeuner Buffet

14h00-14h20 **Ouverture des journées GFSV2012**

## Session 1: Chimie durable et environnement

14h20-15h00 **Conférence Plénière 1: Capture du CO<sub>2</sub> : l'apport de la spectroscopie IR**

**M. Daturi, A. Vimont, P. Bazin, C. Serre**

15h00-15h20 **Oral 1: Détermination de l'équilibre de phases pour le système binaire glycérol/CO<sub>2</sub> par spectroscopie FTIR in situ haute pression haute température.**

**Y. Medina-Gonzalez, S. Camy, J-S Condoret, T. Tassaing**

15h20-15h40 **Oral 2: CO<sub>2</sub> capture by new adsorbents: In-situ thermal and spectroscopic approaches**

**J.F. Benevides Ferreira, G. Le Bourdon, J. Jolly, C. Pradere, J. Mascetti, L. Servant, J-C. Batsale, B. Pavageau**

15h40-16h00 **Oral 3: Suivis cinétiques par IRTF d'une réaction modèle de formation d'uréthanes dans le CO<sub>2</sub> supercritique**

**C. Smith, E. Cloutet, H. Cramail, T. Tassaing**

16h00-16h30 Pause / Affiches/ Exposants

## Session 2: Exposants

16h30-16h45 **Exposant 1 - ThermoFisher Scientific** : Suivi de l'évolution des structures moléculaires en fonction du temps, de la température ou encore du cisaillement par analyses simultanées de spectrométrie FT-IR et rhéologique.

16h45-17h00 **Exposant 2 - Bruker optics**: le nouveau microscope LUMOS et diverses applications en R&D

17h00-17h15 **Exposant 3 - Agilent**: Gamme FTIR AGILENT appliquée aux développements expérimentaux et suivi réactionnel

17h15-17h30 **Exposant 4 - Horiba Scientific**: Innovations en spectroscopie Raman: exemples du Raman en transmission et du Raman exalté appliqué aux analyses aquatiques

18h00 **Cocktail d'accueil**

# Jeudi 7 Juin

## Session 1: Développements expérimentaux

- 8h30-9h10 **Conférence Plénière 2: Hautes températures et irradiation : deux cas d'environnements "chauds" abordés par spectroscopie Raman.**  
**P. Simon**, A.Canizarès, G. Guimbretière, M.R. Ammar, O. A. Maslova, Y. A. Tobon-Correa, M. Dutreilh-Colas, J.L. You, N. Raimboux, F. Duval, T. Sauvage, C. Corbel, M.F. Barthe
- 9h10-9h30 **Oral 4:** Raman basse fréquence in situ en cellule à enclumes diamants et le pic de Boson dans les verres  
T. Deschamps, C. Martinet, D.de Ligny, D.Neuville, J-L.Bruneel, **B.Champagnon**
- 9h30-9h50 **Oral 5:** Couplage original d'un système d'extensométrie vidéo VidéoTraction® et d'un spectromètre Raman pour la détermination du comportement mécanique des polymères et de leur évolution microstructurale  
**P. Bourson**, H. Chaynes, A. Dahoun, M. Ponçot, J. Martin, S. Chaudemanche, K. Ledra, A.S. Didelot, F. De Gans-Riberi
- 9h50-10h10 **Oral 6:** Etude de l'intensité de spectre Raman, au cours de la déformation d'un polymère semi-cristallin : Cas de Polypropylène  
**S. Chaudemanche**, M.Ponçot, P.Bourson, A.Dahoun
- 10h10-10h25 **Exposant 5 – WITec GmbH: Imagerie Confocale Raman : Principe, instrumentation et applications**

10h25-11h00 Pause / Affiches/ Exposants

## Session 2: Développements expérimentaux

- 11h00-11h20 **Oral 7:** Couplage MEB-Raman, un outil puissant pour la caractérisation des géomatériaux  
**G. Wille**, A. Lahfid, N. Maubec, K. Michel
- 11h20-11h40 **Oral 8:** Analyse quantitative par spectroscopie Raman. Confrontation Analyse traditionnelle / Chimimétrie  
**N. Brun**, P. Bourson, S.Margueron
- 11h40-12h00 **Oral 9:** Contrôle des défauts d'oxydation du polyéthylène grâce à la spectroscopie Raman  
Marie Veitmann, **Richard Jumeau**, Patrice Bourson, Sébastien Zanetti, François Lahure
- 12h00-12h15 **Exposant 6- SAFIRR : des compétences en spectroscopie vibrationnelle au service de votre développement**

12h15-14h00 Déjeuner Buffet

## Jeudi 7 Juin

### Session 3: Suivi réactionnel

- 14h00-14h40 **Conférence Plénière 3: Apport des spectroscopies vibrationnelles (IR-ATR et Raman) dans le suivi in situ des étapes initiales de la formation de biofilms et de la réponse de ces derniers à différents stress environnementaux**  
**François Humbert**
- 14h40-15h00 **Oral 10:** Détection et quantification des acides nucléiques « label free » par couplage microfluidique / spectrométrie SERS  
**S. Lecomte**, E. Prado, A. Colin, L. Servant
- 15h00-15h20 **Oral 11:** Spectroscopie IRTF différentielle résolue dans le temps appliquée à l'étude des réactions biochimiques photoinduites.  
**A. Mezzetti**, W. Leibl, L. Blanchet, C. Ruckebusch, M. Alexandre, B. Robert, M. Malferrari, G. Venturoli
- 15h20-15h40 **Oral 12:** Suivi in-situ d'une réaction chimique par spectroscopie Raman. Applications à l'analyse quantitative d'une réaction.  
**Aurélien Filliung**, Patrice Bourson, David Chapon, Gisèle Finqueneisel Alain Riondel
- 15h40-15h55 **Exposant 8 - Renishaw: Spectroscopie Raman : nouveaux développements et techniques couplées**

### 15h55-16h30 Pause / Affiches/ Exposants

### Session 4: Suivi réactionnel

- 16h30-16h50 **Oral 13:** Study of the crystallization mechanism in LiNbO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses through in- situ Raman spectroscopy for SHG properties.  
**H. Vigouroux**, E. Fargin, B. Le Garrec, M. Dussauze, V. Rodriguez, F. Adamietz, J. Ravaux, R. Podor, S. Lotarev, V. Sigaev, D. Vouagner, D. De Ligny, B. Champagnon
- 16h50-17h10 **Oral 14:** Suivi cinétique et structurale de la formation de clathrates hydrates par spectroscopie RAMAN in situ.  
**E. Téné**, E. Péré, J. P. Grenet, J. Diaz and J.P. Torré
- 17h10-17h30 **Oral 15:** Caractérisation de sites d'adsorption de O<sub>2</sub> par spectroscopie Raman in situ : différences entre CeO<sub>2</sub> et Pt/CeO<sub>2</sub>  
M. Daniel, **S. Loridant**
- 17h30-17h50 **Oral 16:** Etude des interactions de Ni/CGO avec H<sub>2</sub>S dans les IT-SOFC par spectroscopie Raman in situ et imagerie optique.  
**H.H. Mai Thi**, L.P. Le My, J. Mougin, B. Saubat, N. Sergent, T. Pagnier

### 18h30 **Départ en bus pour le Château Bouscaut** **Dîner de Gala au Château Bouscaut**

# Vendredi 8 Juin

## Session 1: Chimie de Surface

- 8h30-9h10 **Conférence Plénière 4:** Introduction aux techniques vibrationnelles dédiées à l'étude des revêtements, couches minces, surfaces et interface.  
**M. Brogly**
- 9h10-9h30 **Oral 17:** Greffage de silanes sur de l'acier inoxydable : Analyse par Spectroscopie InfraRouge en mode Réflexion-Absorption.  
**J. Huser, S. Bistac, C. Delaite**
- 9h30-9h50 **Oral 18:** Monocouches auto – assemblées fonctionnelles pour les biotechnologies : caractérisation par PM – IRRAS  
**M. Meillan, B. Bennetau, L. Vellutini, M. Degueil, K. Heuzé, T. Buffeteau, G. Le Bourdon, C. Belin, S. Marsaudon, J.L. Pellequer, M. Odorico**
- 9h50-10h10 **Oral 19:** Etude des biominéraux formés par l'huître perlière *Pinctada margaritifera* sur des substrats de silicium  
**M. Lauffer, A. Santini, J. Fievet, C. Belliard, P. Levy, Y. Gueguen, S. Ropers, S. Margueron, A. Bartasyte, D. Saulnier**
- 10h10-10h30 **Remise du prix du meilleur oral et du meilleur poster**

## Clôture des journées GFSV2012

10h30-11h00 Pause

11h00-12h00 **Remise de la médaille d'argent du CNRS à  
Thierry Buffeteau**  
  
**par Régis Réau, Directeur de l'INC**

*Auditorium de l'Agora*

12h00 **Cocktail- Buffet**

## Capture du CO<sub>2</sub> : l'apport de la spectroscopie IR

M. Daturi<sup>1</sup>, A. Vimont<sup>1</sup>, P. Bazin<sup>1</sup>, C. Serre<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen, CNRS, Caen

<sup>2</sup> Institut Lavoisier, CNRS-Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, Versailles

Séquestrer et valoriser le dioxyde de carbone est l'un des défis majeurs que doivent relever les scientifiques impliqués dans les thématiques de la protection de l'environnement et du développement durable.

Un consortium de chimistes français a récemment démontré qu'une nouvelle classe de matériaux, les MOFs (Metal-Organic Frameworks, des structures hybrides organométalliques synthétisées par les collègues de l'Institut Lavoisier de Versailles) représente une des solutions les plus performantes pour capter et stocker le CO<sub>2</sub>, avec des dépenses énergétiques à la synthèse du composé et au transfert des gaz très limitées.

Leurs propriétés de captage et stockage (beaucoup plus élevées par rapport aux matériaux couramment utilisés) dérivent d'une structure poreuse et flexible, contenant un grand nombre de sites d'adsorption, modulables en qualité chimique, force et densité. Les spectroscopies vibrationnelles ont grandement contribué à l'étude de ces matériaux. L'infrarouge, notamment, a permis d'identifier et quantifier les sites d'adsorption et la configuration de l'adsorbat, en donnant des indications très importantes vis-à-vis des modifications structurales induites sur le solide par la phase gaz et des énergies d'adsorption concernées.

Une étude pointue des propriétés de surface de cette classe de matériaux, associée à la modélisation théorique et à des tests en conditions réelles, permettent une compréhension approfondie du mode de fonctionnement de ces composés et sont sources d'inspiration pour des synthèses finalisées à l'obtention de matériaux aux propriétés spécifiques et prédéfinies.

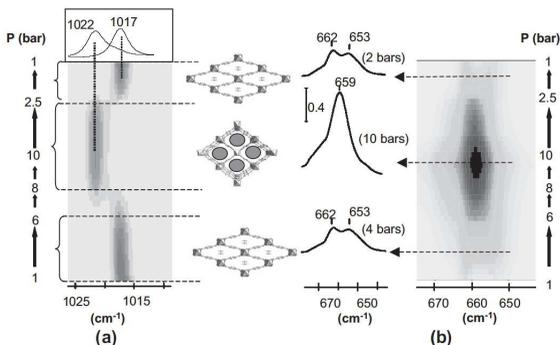


Figure: a) Variation (2D IR) de l'intensité des bandes de structure des MIL-53LP (1017 cm<sup>-1</sup>) et MIL-53HP (1022 cm<sup>-1</sup>), b) ainsi que des bandes ν<sub>2</sub> du CO<sub>2</sub> (653, 662 cm<sup>-1</sup> MIL-53LP; 659 cm<sup>-1</sup> MIL-53HP) en fonction de la pression de CO<sub>2</sub>.

[C. Serre et al., Adv. Mater. 2007, 19, 2246]

## Détermination de l'équilibre de phases pour le système binaire glycérol/CO<sub>2</sub> par spectroscopie FTIR in situ haute pression haute température.

Y. Medina-Gonzalez<sup>1,2</sup>, S. Camy<sup>1</sup>, J-S Condoret<sup>1\*</sup>, T. Tassaing<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Génie Chimique UMR CNRS/INP/UPS 5503, 4 Allée Emile Monso 31432 Toulouse Cedex 4, France.

<sup>2</sup> Institut de Sciences Moléculaires, UMR 5255, Groupe Spectroscopie Moléculaire, Université Bordeaux 1, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex France.

Dans le cadre d'une chimie pour le développement durable, de nombreux travaux de recherche sont actuellement dédiés à la mise en œuvre de procédés propres et innovants mettant en jeu des nouveaux solvants éco-compatible en remplacement des solvants organiques classiques actuellement utilisés dans l'industrie chimique. De plus, un effort important est mené à bien pour intensifier les procédés de synthèse en couplant par exemple les étapes de réaction et de séparation des produits. Pour répondre à ces objectifs, des systèmes binaires glycérol/CO<sub>2</sub> supercritique (scCO<sub>2</sub>) ont été récemment proposés comme solvants pour des réactions chimiques catalysées en couplant les étapes de synthèse et de séparation des produits<sup>1</sup>. Cependant, afin de contrôler au mieux le couplage de ces étapes, la connaissance et la maîtrise de l'équilibre de phases du système sont nécessaires. Etant donné le manque de données expérimentales dans la littérature, nous avons effectué des déterminations des points de trouble et de bulle des solutions scCO<sub>2</sub>/glycérol à différentes concentrations, en utilisant une cellule à volume variable. Néanmoins, la détermination visuelle de l'équilibre des phases s'est avérée inadéquate car les résultats obtenus ont présenté des incertitudes élevées. Ainsi, afin d'obtenir des données expérimentales fiables sur la solubilité mutuelle du glycérol avec le scCO<sub>2</sub>, nous avons mis en œuvre une méthode basée sur l'utilisation d'une cellule optique haute pression haute température couplée à un spectromètre FTIR pour mesurer les spectres d'absorption infrarouge dans le domaine 2000-7500 cm<sup>-1</sup> des deux phases fluides co-existantes. Ainsi, cette méthode nous a permis de déterminer l'évolution de la concentration des espèces chimiques présentes dans les deux phases dans une gamme étendue de température (40°C ≤ T ≤ 200°C) et de pression (50 bar ≤ P ≤ 300 bar).

Les résultats obtenus mettent en évidence d'une part que la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la phase riche en glycérol est inférieure ou égale à une fraction molaire de 0,2 et d'autre part que la densité du glycérol pour une température donnée ne dépend pas de la quantité de CO<sub>2</sub> solubilisée. Ce comportement confirme que le glycérol est un solvant de type I tel que l'eau, en accord avec la classification de Jessop et coll<sup>2</sup>, qui ne "gonfle" pas en présence de CO<sub>2</sub>. Concernant la phase riche en CO<sub>2</sub>, le glycérol présente une solubilité très faible dans le CO<sub>2</sub> (inférieur à 0,001 en fraction molaire). Ces expériences confirment que le système scCO<sub>2</sub>/glycérol reste diphasique dans les domaines de P et de T d'intérêt industriel (<500 bar et 200°C).

1. Delample, M. et al *Green Chemistry* **2010**, 12, (5), 804
2. Jessop, P. G. et al *Chemical Reviews* **2007**, 107, (6), 2666

## CO<sub>2</sub> CAPTURE BY NEW ADSORBENTS

### In-situ thermal and spectroscopic approaches

**J.F. Benevides Ferreira**<sup>1,2,3</sup>, G. Le Bourdon<sup>1</sup>, J. Jolly<sup>3</sup>, C. Pradere<sup>2</sup>, J. Mascetti<sup>1</sup>, L. Servant<sup>1</sup>, J-C. Batsale<sup>2</sup>, B. Pavageau<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institut des Sciences Moléculaires, Talence, France*

<sup>2</sup>*Labaratoire Transferts Ecoulements Fluides Energétique, Talence, France*

<sup>3</sup>*Rhodia Laboratoire du futur (LOF), Pessac, France*

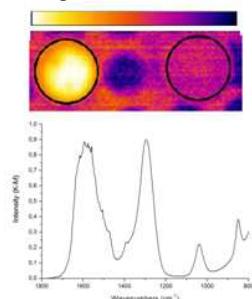
Extensive efforts have been devoted to reducing greenhouse gas emissions, especially for CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS). Current viable separation processes are based on capture by chemicals solvents (amine gas treating). However, these methods show many limitations such as high energetic consumption for solvent regeneration, solvent degradation in the case of amine solvents due to the contact with excess oxygen in the combustion streams, environment issues caused by degradation products, etc. On the other hand, CO<sub>2</sub> adsorption on solid materials is one of the most promising methods due to its high selectivity and low energy penalties [1].

We investigate in-situ CO<sub>2</sub> adsorption on porous material by combining infrared spectroscopy with infrared thermography. Those methods allow us to better understand the mechanisms controlling the CO<sub>2</sub>-surface interaction to finally propose an effective implementation of a new process to capture CO<sub>2</sub> in exhaust streams.

Infrared thermography is used to detect the heat flux coming from the sample surface during CO<sub>2</sub> adsorption (exothermic process). Heat transfer models have been developed in order to evaluate the heat source and estimate the CO<sub>2</sub> adsorption enthalpy. Heat losses by convection and conduction have been taken into account in these kinds of models.

A model chemical reactor designed for Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) allows us to clearly evidence the adsorbed species and to study the surface species evolution according to the temperature and the surrounding atmosphere (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>).

Finally, by combining thermographic and spectroscopic information, key parameters for CO<sub>2</sub> capture have been investigated.



CO<sub>2</sub> adsorption on ceria oxide, IR thermography and DRIFT analysis

[1] Y.Liu et al., Micro. and Meso. Mat., 2010, 134, 16-21.



## **Hautes températures et irradiation : deux cas d'environnements "chauds" abordés par spectroscopie Raman.**

**P. Simon**<sup>1</sup>, A.Canizarès<sup>1</sup>, G. Guimbretière<sup>1</sup>, M.R. Ammar<sup>1</sup>, O. A. Maslova<sup>1</sup>, Y. A. Tobon-Correa<sup>1\*</sup>, M. Dutreilh-Colas<sup>2</sup>, J.L. You<sup>1,3</sup>, N. Raimboux<sup>1</sup>, F. Duval<sup>1</sup>, T. Sauvage<sup>1</sup>, C. Corbel<sup>1</sup>, M.F. Barthe<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CNRS UPR 3079 -Université d'Orléans, Conditions Extrêmes et Matériaux - Haute Température et Irradiation, 45071 Orléans Cedex2

<sup>2</sup> CNRS UMR 7315 Université de Limoges, 87068 Limoges Cedex

<sup>3</sup> School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072

\* actuellement à ICARE, CNRS UPR 3021, 45071 Orléans Cedex 2

Les avantages de la grande flexibilité de la spectroscopie Raman (en particulier mesures sans contact, à distance, pouvant de plus être déportées par fibres optiques) ont conduit à de nombreuses applications dans des domaines très variés, avec en particulier la possibilité de mesures *in situ*. Dans cette présentation, deux domaines d'applications seront exposés, dans des conditions particulières : celui de très hautes températures tout d'abord, où la difficulté principale provient du rayonnement thermique émis par l'échantillon, qui rend délicat l'acquisition Raman aux températures supérieures à 1000°C ; ceci a été résolu par l'emploi de méthodes pulsées<sup>1</sup>. Le second domaine concerne la caractérisation de matériaux soumis à une irradiation dans un accélérateur de particules, et vise à mieux connaître les mécanismes d'irradiation et d'endommagement des matériaux par des analyses *in situ*. L'analyse dans ce cas n'est pas limitée au Raman mais peut également s'ouvrir à la luminescence (iono- ou photoluminescence)

Dans les deux cas, les détails de l'instrumentation développée seront exposés. Les potentialités en seront illustrées par des exemples récents. Pour les hautes températures, le monitoring Raman de silices à des températures constantes entre 1000 et 1400°C, et sur des durées allant jusqu'à une semaine, a permis de mettre en évidence un nouveau processus de relaxation structurale, particulièrement lent<sup>2</sup>. Les études sous irradiations seront illustrées par le cas d'interfaces UO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O soumises à un faisceau He<sup>2+</sup> et donc à une altération de type radiolytique<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> P.. Simon et al, J. Raman Spectroscopy 34 497-503 (2003)

<sup>2</sup> M. Dutreilh-Colas et al. , J. Am. Ceram. Soc. 94 2087-2091 (2011)

<sup>3</sup> A. Canizarès et al., J. Raman Spectroscopy sous presse

## Raman basse fréquence in situ en cellule à enclumes diamants et le pic de Boson dans les verres

T. Deschamps<sup>1</sup>, C. Martinet<sup>1</sup>, D. de Ligny<sup>1</sup>, D. Neuville<sup>3</sup>, J-L. Bruneel<sup>4</sup>,  
**B. Champagnon**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Université de Lyon, Université Lyon1, LPCML-UMR5620CNRS, Villeurbanne

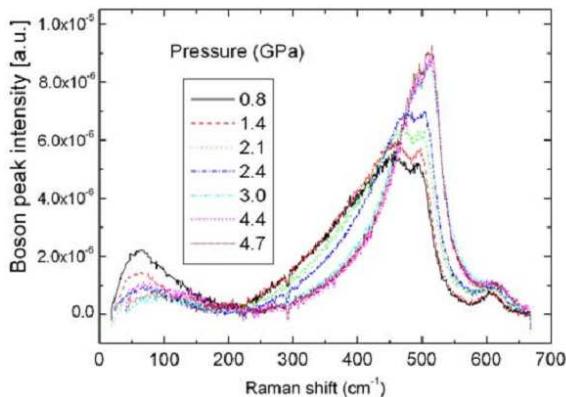
<sup>2</sup> Université de Lyon, Université Lyon1, ICL-CECOMO, Villeurbanne

<sup>3</sup> Physique des Minéraux et Magmas, CNRS-IPGP, Paris

<sup>4</sup> Groupe de Spectroscopie Moléculaire, Université de Bordeaux 1, Talence

La diffusion Raman basse fréquence est riche en information sur les modes de vibrations d'objets ou d'entités de taille nanométrique. Le pic de Boson dans les verres dont l'origine est encore controversée correspond à un excès de la densité d'états vibrationnels qui est observée en Raman en dessous de  $100\text{cm}^{-1}$ . En étudiant le comportement du pic de Boson in situ sous haute pression en Cellule à Enclumes Diamants, nous avons pu établir un lien entre le comportement de ce pic de Boson dans la silice avec l'anomalie élastique observée dans ce verre [1,2].

Cette présentation détaille les différents « trucs et astuces » qui permettent d'obtenir des spectres Raman de bonne qualité dans ces conditions expérimentales particulières.



Intensité Raman réduite de la silice comprimée in situ entre 0.8GPa et 4.7GPa

[1] T.Deschamps, C.Martinet, D.Neuville, D.de Ligny, C.Coussa-Simon, B.Champagnon J.of Non-Crystalline Solids 355(2009) 2422

[2] T.Deschamps, C.Martinet, D.de Ligny, J.L.Bruneel, B.Champagnon J.of Chem.Physics 134(2011) 234503

## **Couplage original d'un système d'extensométrie vidéo VidéoTraction® et d'un spectromètre Raman pour la détermination du comportement mécanique des polymères et de leur évolution microstructurale**

**P. Bourson**<sup>1</sup>, H. Chaynes<sup>1</sup>, A. Dahoun<sup>2</sup>, M. Ponçot<sup>2</sup>, J. Martin<sup>2</sup>, S. Chaudemanche<sup>1,2</sup>, K. Ledra<sup>3</sup>, A.S. Didelot<sup>3</sup>, F. De Gans-Riberi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire Matériaux Optiques Photonique et Systèmes, Université de Lorraine SUPELEC, 2 rue Edouard Belin, 57000 Metz, France.*

<sup>2</sup> *Institut Jean Lamour – UMR 7198 CNRS-Université de Lorraine / Ecole des Mines de Nancy, Parc du Saurupt, CS 14234, 54000 Nancy*

<sup>3</sup> *ProViSys Engineering, 32 rue de Saurupt, BP 60289, 54005 Nancy Cedex*

La mesure simultanée du comportement mécanique vrai local et de la microstructure locale d'un polymère lors de la déformation d'un matériau est un véritable challenge et une grande opportunité pour les scientifiques et industriels.

Nous proposons de montrer dans ce travail un montage original de couplage entre un système d'extensométrie vidéo dénommé VidéoTraction® permettant de suivre la déformation d'un polymère et un spectromètre Raman mesurant la microstructure de ce polymère et ceci jusqu'à la rupture de l'échantillon.

En effet, ce couplage permet de mesurer in situ à la fois les caractéristiques mécaniques donnant accès aux lois de comportement mécanique (contrainte vraie, déformation vraie...) et la mesure en temps réel de la microstructure, la cristallinité, l'orientation des chaînes macromoléculaires, l'endommagement .... A titre d'exemple, nous montrerons nos résultats obtenus sur du polypropylène isotactique et du PET.

Ce système a par ailleurs fait l'objet d'un transfert vers une start-up lorraine.

## Etude de l'intensité de spectre Raman, au cours de la déformation d'un polymère semi-cristallin : Cas de Polypropylène

**S. Chaudemanche**<sup>1,2</sup>, M.Ponçot<sup>1</sup>, P.Bourson<sup>2</sup>, A.Dahoun<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institut Jean Lamour – UMR 7198 CNRS-Université de Lorraine / Ecole des Mines de Nancy, Parc du Saurupt, CS 14234, 54000 Nancy*

<sup>2</sup>*Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique, et Systèmes, Université de Lorraine, 2 rue Edouard Belin, 57070 Metz*

L'étude des mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins nécessite des méthodes in situ capable de renseigner sur l'état du matériau en temps réel au cours de la déformation. Pour cela le couplage d'un spectromètre Raman avec une machine de VidéoTraction a été réalisé et breveté. Le système permet entre autres le suivi du taux de cristallinité, et de l'orientation des chaînes au cours de la déformation. On s'intéresse ici aux variations en intensité du signal Raman. Il a été observé que ces variations correspondent à des phases bien précises des mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins. L'étude de l'intensité Raman, associé à des caractérisations du matériau aux différentes déformation par diffraction des rayons X et Mesure d'Absorption, ont permis l'établissement d'un critère de mesure de l'endommagement volumique du matériau.



Figure: Photo du montage expérimental – Spectromètre Raman VidéoTraction

## Couplage MEB-Raman, un outil puissant pour la caractérisation des géomatériaux

**G. Wille**<sup>1</sup>, A. Lahfid<sup>1</sup>, N. Maubec<sup>1</sup>, K. Michel<sup>1</sup>

<sup>1</sup> BRGM, 3 avenue C. Guillemin – 45060 Orleans cedex 2  
e-mail . g.wille@brgm.fr

La microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse élémentaire EDS est une technique très utilisée pour la caractérisation morphologique et chimique des géomatériaux.

La micro-spectroscopie Raman est également une technique de caractérisation fortement utilisée dans les géosciences, pour ses capacités d'analyse structurale, qui permettent par exemple l'identification de phases minérales, la différenciation de polymorphes, de phases oxydes/hydroxydes. Elle est également couramment utilisée pour la détermination du degré d'ordre d'un matériau carboné, la géothermométrie, l'analyse de gemmes...

En 1988, Truchet et Delhaye [1] proposent la description d'un système optique permettant la réalisation d'analyses par spectroscopie raman dans une microsonde électronique. De tels dispositifs sont désormais disponibles et offrent de nombreuses opportunités en matière de caractérisation chimique et minéralogique dans les différents domaines des géosciences, en permettant d'analyser le même objet à la même échelle, en couplant les informations d'imagerie et d'analyse élémentaire du MEB-EDS, et les informations de chimie structurale du Raman. De tels systèmes combinés ont montré leur efficacité dans des domaines tels que les applications de police scientifique [2] ou la caractérisation d'échantillons biologiques [3,4]

Après une présentation des différents aspects techniques du couplage et des spécificités de l'analyse couplée, nous présenterons différents exemples d'application de l'utilisation combinée pour la caractérisation d'échantillons géologiques tels que l'identification de fibres minérales naturelles, l'analyse de minéraux au sein d'une roche. Nous montrerons également l'apport d'autres techniques liées au MEB, complémentaires de l'utilisation couplée MEB-Raman.

[1] M. Truchet and M. Delhaye, J. Microsc. Spectrosc. Electron. Vol. 13 (1988), p. 167

[2] V. Otieno-Alego, J. Raman Spectrosc. Vol. 40 (2009), p. 948

[3] R.M. Jarvis, A. Brooker, R. Goodacre, Anal. Chem. Vol. 76 (2004), p. 5198

[4] R.M. Jarvis, A. Brooker, R. Goodacre, Anal. Chem. Vol. 76 (2004), p. 40

**Analyse quantitative par spectroscopie Raman.  
Confrontation Analyse traditionnelle / Chimiométrie**

**N. Brun**<sup>1,2</sup>, P. Bourson<sup>1</sup>, S.Margueron<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Matériaux Optiques Photonique et Systèmes, Université de Lorraine SUPELEC, 2 rue Edouard Belin, 57000 Metz, France.

<sup>2</sup> Total Petrochemicals France, 1 rue du Général Leclerc – 92047 PARIS CEDEX LA DEFENSE Cedex, France

La spectroscopie Raman est une technique adaptée au contrôle de process et prometteuse pour l'analyse quantitative. L'objectif de ce travail est double, d'une part, la confirmation de la spectroscopie Raman comme outil analytique de contrôle des polymères et d'autre part, la validation du choix du protocole de traitement statistique de données. Pour la validation de cet objectif, nous avons corrélé la spectrométrie Raman à des mesures par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Deux nouvelles procédures de traitements des données ont été développées pour la quantification de polybutadiène dans les granulés de polystyrène choc (HIPS), respectivement, d'une part, une méthode traditionnelle de déconvolution de spectres, et d'autre part, une méthode statistique basée sur de la chimiométrie. Des tests de répétabilité, reproductibilité et sensibilité de la mesure ont été développés afin de comparer la robustesse de chacun des modèles proposés. A l'aide de ces mesures et protocoles, nous montrerons qu'à la différence de la RMN, la spectroscopie Raman peut donner en temps réel, la proportion de polybutadiène présent dans les granulés de HIPS, et voire même la proportion des différentes conformations du caoutchouc.

## Contrôle des défauts d'oxydation du polyéthylène grâce à la spectroscopie Raman.

Marie Veitmann<sup>1,2</sup>, **Richard Jumeau**<sup>1,2</sup>, Patrice Bourson<sup>2</sup>, Sébastien Zanetti<sup>1</sup>, François Lahure<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Total Petrochemicals France, Usine de Carling - Saint-Avold, RN33, 57508 Saint-Avold

<sup>2</sup>LMOPS, Supelec Université de Lorraine, 2 rue Edouard Belin, 57070 Metz

Le polyéthylène basse densité est le polymère thermoplastique le plus largement utilisé au monde comprenant une vaste gamme d'applications, en particulier dans l'emballage souple. Dans certaines conditions, deux types de défauts issus de la polymérisation peuvent apparaître: les infondus et les gels (réticulation et oxydation du matériau) et les autres (relargage, poussières...). Pouvoir qualifier et quantifier ces différents défauts est en enjeu majeur dans la caractérisation du polymère. Nous proposons dans ce travail une nouvelle méthode de caractérisation de ces défauts d'oxydation du polyéthylène à l'aide de la spectroscopie Raman.

Afin d'y parvenir, une étude des mécanismes de l'oxydation du polyéthylène à basse densité a été menée, décrivant les phénomènes subit par le polymère. Ces phénomènes ont permis d'établir un système « expert » capable d'identifier et de quantifier l'oxydation, en combinant les spectroscopies Raman et Infra-Rouge à des outils statistiques tels que la chimiométrie. Pour cela, nous avons simulé en laboratoire des défauts à différent temps à partir du polymère vierge fondu à 150°C avec des durées variables. La quantification de l'oxydation a été faite suivant un ratio de pics à partir des spectres Infra-Rouge. Ces données ont ensuite été utilisées pour réaliser un modèle chimiométrique avec les résultats de la spectroscopie Raman, par exemple, pour prédire le temps d'oxydation comme présenté dans la figure suivante.

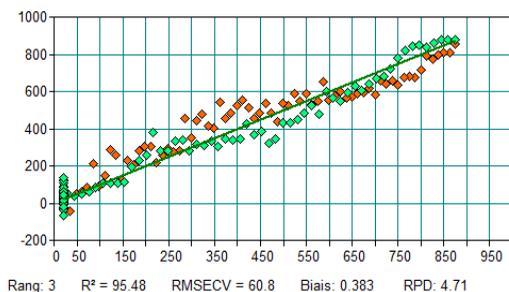


Figure: Durée d'oxydation mesurée par spectroscopie Raman en fonction de la durée réelle d'oxydation.

## **Apport des spectroscopies vibrationnelles (IR-ATR et Raman) dans le suivi in situ des étapes initiales de la formation de biofilms et de la réponse de ces derniers à différents stress environnementaux**

**François Humbert**

*Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564 CNRS –Université de Lorraine - 405, rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France*

Grâce notamment à sa profondeur d'analyse de l'ordre du micron à l'interface solide-solution, la spectroscopie infrarouge en mode de réflexion totale atténuée (IR-ATR) est une des rares techniques capables de caractériser à l'échelle moléculaire, in situ et de manière non invasive, les premières étapes de la formation des biofilms. Les biofilms sont des communautés complexes de microorganismes englués dans une matrice de substances polymériques extracellulaires auto-sécrétées. Ils se forment sur la surface de la plupart des matériaux en contact avec un milieu aqueux. Ils sont à l'origine d'importants problèmes économiques et sanitaires tant dans le secteur industriel que le secteur médical et hospitalier ou encore celui de la distribution d'eau. La prévention, ou tout au moins la maîtrise, de leur formation nécessite impérativement une meilleure connaissance des contributions physico-chimiques gouvernant les interactions de ces microorganismes avec leur environnement proche et donc de pouvoir explorer leurs propriétés physico-chimiques, aux échelles cellulaire et moléculaire, et si possible en temps réel afin d'accéder également à la dynamique des mécanismes en jeu. Via les signatures spectrales IR-ATR des biomolécules, la spectroscopie IR-ATR permet non seulement d'accéder à la cinétique de formation du biofilm mais aussi de suivre in situ et en temps réel les modifications chimiques et physiologiques accompagnant l'adhésion bactérienne ainsi que la réponse, à divers stress environnementaux, des bactéries sessiles d'un biofilm naissant où à la base d'un biofilm mature [1-4]. Le couplage avec la microspectroscopie Raman confocale permet par ailleurs de fournir une empreinte vibrationnelle hautement spécifique et localisée à l'échelle cellulaire.

### Références :

- [1] In situ monitoring of nascent *Pseudomonas fluorescens* biofilm response to variations in dissolved organic carbon level in low nutritive water by ATR-FTIR spectroscopy. A. Delille, F. Quilès, and F. Humbert. *Appl. Environ. Microbiol.* 2007; 73: 5782-5788.
- [2] Analysis of changes in attenuated total reflection FTIR fingerprints of *Pseudomonas fluorescens* from planktonic state to nascent biofilm state. F. Quilès, F. Humbert, and A. Delille. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2010; 75, 610-616.
- [3] In situ study of early stages of biofilm formation under different environmental stresses by ATR-FTIR spectroscopy. F. Humbert & F. Quilès. In *Microbiology Book Series, Volume # 3: Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances.* Edited by Antonio Méndez-Vilas, Formatex Research Center. 2011; Vol. 2: 889-895.
- [4] In situ assessment of antibacterial activity of dermaseptine S4 derivatives against *Pseudomonas fluorescens* nascent biofilms by using ATR-FTIR spectroscopy. F. Humbert, S. Saadi, F. Quilès, and K. Hani. *Proceedings of Biomicroworld 2011.*

## Détection et quantification des acides nucléiques « label free » par couplage microfluidique / spectrométrie SERS

S. Lecomte<sup>1</sup>, E. Prado<sup>1</sup>, A. Colin<sup>2</sup>, L. Servant<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CBMN, UMR 5248, allée Geoffroy St Hilaire, 33607 Pessac

<sup>2</sup>Rhodia-LOF, UMR 5258, 178, avenue du Dr Schweitzer F-33608 Pessac

<sup>3</sup>ISM, UMR 5255, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex

L'objectif de nos travaux de recherche est de développer une plateforme performante pour la détection directe et l'analyse des acides nucléiques permettant de révéler la présence d'espèces pathogènes dans notre environnement, en détectant les mésappariements ou la présence de boucles dans les brins d'ADN ou d'ARN. La méthode envisagée est l'injection dans un système microfluidique de nanoparticules d'argent optimisées pour révéler par spectrométrie de diffusion Raman exaltée de surface (SERS) la présence des nucléotides non appariés contenus dans les espèces pathogènes.

La spectroscopie SERS permet d'obtenir les signatures spectrales caractéristiques des acides nucléiques, à très faible concentration, grâce à l'adsorption des bases des acides nucléiques sur des colloïdes de type Creighton. Un protocole a été mis au point pour détecter et quantifier les bases non appariées présente dans un brin d'ADN ou d'ARN (E. Prado, *et al.* Chem.Comm,2011, 47, 7425). Un contrôle précis des conditions réactionnelles (temps adsorption, temps d'agrégation, concentration en réactif) est nécessaire pour le développement de mesures quantitatives. La microfluidique permet ce contrôle précis de temps réactionnels, ainsi que la consommation de faibles quantités d'échantillon. Le développement de plateformes microfluidiques (Figure 1) adaptées à la détection et à la caractérisation des oligonucléotides par SERS apparaît donc intéressant pour l'élaboration d'une procédure rapide, reproductible et peu coûteuse.

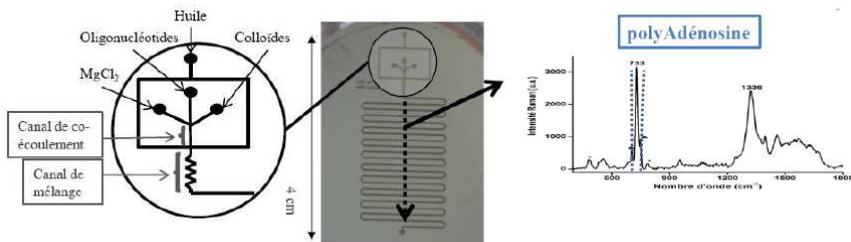


Figure 1: Cellule microfluidique permettant la détection du polyAdénosine.

## Spectroscopie IRTF différentielle résolue dans le temps appliquée à l'étude des réactions biochimiques photoinduites

A. Mezzetti<sup>1,2</sup>, W. Leibl<sup>1</sup>, L. Blanchet<sup>3</sup>, C. Ruckebusch<sup>2</sup>, M. Alexandre<sup>1</sup>, B. Robert<sup>1</sup>, M. Malferrari<sup>4</sup>, G. Venturoli<sup>4</sup>

<sup>1</sup>SB2SM, IBITeC-S, UMR 8221CEA-Saclay-Univ. Paris 11, France

<sup>2</sup>LASIR UMR 8516, Université Lille 1, France

<sup>3</sup>Dept Analyt Chem, Inst Mol & Mat, Radboud, Univ Nijmegen, Pays-Bas

<sup>4</sup>Dept Biology, Univ. Bologna, Italie

La spectroscopie IRTF différentielle résolue dans le temps donne des informations sur toutes les molécules impliquées dans une réaction biochimique, même dans des systèmes très compliqués (p.e. membranes biologiques ou – dans certains cas - les cellules entières). Des changements spectraux de l'ordre de  $10^{-5}$  u. a. peuvent être détectés. Nous avons appliqué cette technique à l'étude de plusieurs réactions de la photosynthèse naturelle.

Dans les centres réactionnels photosynthétiques, les réactions de transfert d'électrons couplées à des transferts de protons, des mouvements de molécules d'eau internes et des changements de conformation peptidiques, ont été étudiées en fonction de l'état d'hydratation du complexe protéique (contrôlé à l'aide d'une méthode isopiétique). Les résultats ont permis de mieux comprendre le rôle de la couche d'hydratation des protéines dans les réactions biochimiques [1]. Dans les membranes, la réduction photoinduite des quinones et les réactions associées ont été étudiées. Des analyses chimométriques (MCR-ALS, spectroscopie de corrélation 2D) ont permis d'obtenir les spectres des différentes espèces impliquées [2, 3]. Dans les diatomées vivantes, les réactions d'époxydation et de dé-époxydation des caroténoïdes impliquées dans les phénomènes de photoprotection ont été suivies [4].

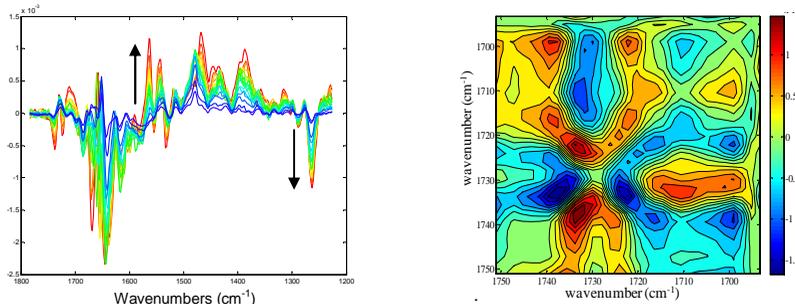


Figure: Spectres IRTF différentiels des centres réactionnels photosynthétiques sous éclaircissement à temps différentes et analyse des données de la région  $1750\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$  par spectroscopie de corrélation 2D.

[1] M. Malferrari, A. Mezzetti, F. Francia, G. Venturoli, manuscrit en préparation

[2] L Blanchet, C Ruckebusch, A Mezzetti, J Huvenne, A deJuan, J Phys Chem B 113 (2009) 6031

[3] A Mezzetti, L Blanchet, A deJuan, W Leibl, C Ruckebusch, Anal Bioanal Chem 399 (2011) 1999 [4] M Alexandre, A. Mezzetti, et al, manuscrit en préparation

## **Suivi in-situ d'une réaction chimique par spectroscopie Raman. Applications à l'analyse quantitative d'une réaction.**

**Aurélie Filliung**<sup>1</sup>, Patrice Bourson<sup>1</sup>, David Chapon<sup>1</sup>, Gisèle Finqueneisel<sup>2</sup>,  
Alain Riodel<sup>3</sup>

*1 Laboratoire Matériaux Optiques Photonique et Systèmes, SUPELEC, 2 rue Edouard Belin, 57000 Metz, France.*

*2 Laboratoire de Chimie et de Méthodologies pour l'Environnement, rue Victor Demange, 57500 Saint-Avold, France.*

*3 Arkema, Centre de Recherches et de Développements de l'Est, BP 61005, 57501 Saint-Avold, France.*

Tous les procédés de synthèse de produits chimiques ont un point commun : la nécessité d'avoir une analyse fine et en continu des flux de façon à garantir la sécurité du procédé et la qualité des produits finis.

Actuellement, le suivi analytique est principalement assuré par prélèvement d'échantillons à différents points du procédé, puis analysé selon différentes méthodes.

Cependant, ceci présente deux inconvénients majeurs, l'aspect intrusif et le décalage temporel entre le prélèvement et l'obtention des résultats d'analyse.

Notre objectif est ainsi de mettre en place un contrôle en temps réel par spectroscopie Raman sur différents points stratégiques d'une unité de production destiné à la fabrication de monomères en phase liquide.

Dans le cadre de ce travail, nous nous proposons de suivre en temps réel et de manière in-situ l'avancement d'une réaction chimique et d'initier une première méthode de quantification pour le dosage des composés du milieu réactionnel. Les résultats Raman seront corrélés aux résultats obtenus par chromatographique et analysés et traités à l'aide d'outils de chimiométrie.

## Study of the crystallization mechanism in $\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2$ Glasses through in- situ Raman spectroscopy for SHG properties

Hélène Vigouroux<sup>1,2</sup>, Evelyne Fargin<sup>1</sup>, Bruno Le Garrec<sup>2</sup>, Marc Dussauze<sup>3</sup>, Vincent Rodriguez<sup>3</sup>, Frédéric Adamietz<sup>3</sup>, Johann Ravaux<sup>4</sup>, Renaud Podor<sup>4</sup>, Sergei Lotarev<sup>5</sup>, Vladimir Sigaev<sup>5</sup>, Dominique Vouagner<sup>6</sup>, Dominique De Ligny<sup>6</sup>, Bernard Champagnon<sup>6</sup>

<sup>1</sup>CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 33608 Pessac, France

<sup>2</sup>CEA-CESTA, 33114 Le Barp, France

<sup>3</sup>Institut des Sciences Moléculaires – UMR 5255 CNRS, 33405 Talence, France

<sup>4</sup>ICSM, UMR 5257 CEA-CNRS-UM2-ENSCM, 30207 Bagnols sur Cèze cedex

<sup>5</sup>Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russia

<sup>6</sup>Université Claude Bernard Lyon-1, LPCML-UMR 5620, 69662 Villeurbanne, France

Transparent Glass-Ceramics with second order non linear optical properties can be elaborated through precipitation of non-centrosymmetric crystallites. Heat-treatments of the lithium niobium silicate glass with the molar composition  $35\text{Li}_2\text{O}\text{-}25\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}40\text{SiO}_2$  lead to  $\text{LiNbO}_3$  crystallization. Both surface crystallization of a 5-20 $\mu\text{m}$ -layer and bulk precipitation of crystallized in crystallized 30 $\mu\text{m}$  sizes spherulites showing original SHG properties have been observed.

The crystallization study of this glass is reported using *in situ* Raman spectroscopy. Isothermal treatments have been performed on this glass-sample until reaching the crystallization final state. Both UV (375 nm) and near-UV (405nm) Laser have been used to investigate the crystallization study. The UV laser initiates a surface crystallization below the glass transition temperature. The near-UV (405nm) study allows following the reaction kinetics in the bulk sample. The crystallization ratio has been represented as function of isothermal treatment duration. It clearly shows two-steps mechanism at the origin of crystallization in spherulite shapes. The activation energy of each step has been estimated, and the TTT diagram has been drawn for better understanding of spherulite formation mechanism.

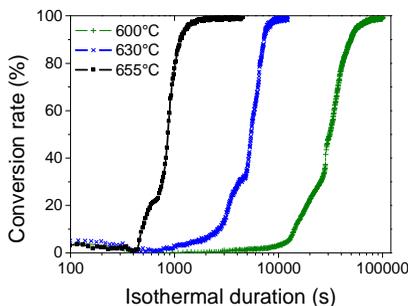


Figure: conversion rate as function of isothermal duration for several temperature of heat treatment leading to  $\text{LiNbO}_3$  crystallization

## Suivi cinétique et structurale de la formation de clathrates hydrates par spectroscopie RAMAN in situ.

E. Téné<sup>1</sup>, E. Péré<sup>1</sup>, J. P. Grenet<sup>1</sup>, J. Diaz<sup>2</sup> and J.P. Torrè<sup>2</sup>

<sup>1</sup>IPREM - ECP, UPPA, Hélioparc, Pau

<sup>2</sup>LFC-R, UPPA, PAU

Les clathrates hydrates sont des structures cristallines, composées d'un réseau tridimensionnel de molécules d'eau pouvant emprisonner, sous certaines conditions de pression et de température, des molécules de petite taille ( $d < 10 \text{ \AA}$ ) comme par exemple des gaz (méthane,  $\text{CO}_2$ ) ou des composés organiques (acétone, tetrahydrofurane). Les recherches menées sur ces composés ont de nombreuses applications pratiques à fort impact économique dans les domaines du flow-assurance et du captage/stockage du  $\text{CO}_2$  par exemple. Suivant les systèmes utilisés, les additifs et les conditions opératoires (P et T) appliquées, différents diagrammes de phase et/ ou structures de ces hydrates peuvent exister, ce qui a un impact majeur sur l'application visée. La caractérisation de ces composés s'avère donc d'un grand intérêt scientifique et économique et se doit d'être développée.

La spectroscopie Raman permet de déterminer les différentes structures d'hydrates formées (structure de type I, II et H par exemple) ainsi que le taux d'occupation des cages, la composition du système et les changements de structures au cours du temps<sup>1, 2</sup>. La plupart des études sont réalisées par couplage d'une cellule haute pression ( $V \leq 10 \text{ ml}$ ) et d'un microscope raman. Les spectres sont alors enregistrés à une température et une pression données après formation préalable de l'hydrate.

Dans le cadre de recherches menées pour développer un procédé de capture de  $\text{CO}_2$  par formation d'hydrates, l'idée originale de notre étude est de suivre la réaction de formation d'hydrates "in situ" et en temps réel, directement dans un réacteur batch de synthèse d'hydrates ( $v \approx 168 \text{ ml}$ ). De ce fait, les informations spectroscopiques obtenues peuvent être directement corrélées aux mesures réalisées sur le procédé (pression, température), ainsi qu'aux observations visuelles (morphologies des hydrates obtenues via l'utilisation d'une camera CDD).

Après une présentation générale des hydrates (intérêts, spécificités et structures) et de l'état de l'art dans le domaine de leur étude par spectroscopie Raman, nous décrivons le protocole expérimental. Puis, nous détaillerons les spectres macro-Raman obtenus "in situ", directement sur le réacteur pour différents composés ( $\text{CO}_2$ , additifs, etc.) qui nous permettront de remonter aux mécanismes de formation et à l'identification des différentes structures d'hydrates formées au cours du temps.

<sup>1</sup>A.K. Sum, R.C. Burruss et al., 2007. Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 7371-7377.

<sup>2</sup>Rauh, F., Mizaikoff, B., 2012. Spectroscopic methods in gas hydrate research. *Anal. Bioanal. Chem.*, 402, 163-173.

## Caractérisation de sites d'adsorption de O<sub>2</sub> par spectroscopie Raman in situ : différences entre CeO<sub>2</sub> et Pt/CeO<sub>2</sub>

M. Daniel<sup>1</sup>, S. Loridant<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, IRCEL YON, UMR5256 CNRS-Université Claude Bernard Lyon 1, 2 av. Einstein, 69626 Villeurbanne.

La spectroscopie Raman est une technique très puissante pour mettre en évidence des espèces peroxy (O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> et superoxy (O<sub>2</sub>)<sup>-</sup> adsorbées à la surface de CeO<sub>2</sub> sur des défauts structuraux. Ces sites d'adsorption sont sondés en réduisant CeO<sub>2</sub> à haute température puis en chimisorbant des espèces oxygène à basse température.[1,2]

Dans cette étude, il a été montré que de telles études de caractérisation Raman in situ doivent être réalisées à des puissances laser très basses pour éviter la formation d'espèces oxygène par photolyse et pouvoir ainsi analyser uniquement les espèces chimisorbées. Moyennant ces précautions, les espèces (O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> et (O<sub>2</sub>)<sup>-</sup> formées à la surface d'un catalyseur 0,7% Pt/CeO<sub>2</sub> et du support CeO<sub>2</sub> seul ont été comparées par spectroscopie Raman in situ après des réductions à différentes températures et après différents temps de réduction. Il a été montré que les espèces (O<sub>2</sub>)<sup>-</sup> sont mieux stabilisées à la surface de 0,7%Pt/CeO<sub>2</sub> que CeO<sub>2</sub> après une réduction courte à 773 K. De plus, les distributions d'espèces (O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> adsorbées sur les défauts de Pt/CeO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub> sont significativement différentes après une réduction longue à 773K en dépit de quantités similaires

(Figure 1). En effet, des espèces plus labiles sont formées après réduction de 0,7% Pt/CeO<sub>2</sub>. Ces différences révèlent que de nouveaux sites d'adsorption de O<sub>2</sub> sont créés au cours de la préparation et de la réduction du catalyseur Pt/CeO<sub>2</sub> par rapport au support CeO<sub>2</sub> seul.[3]

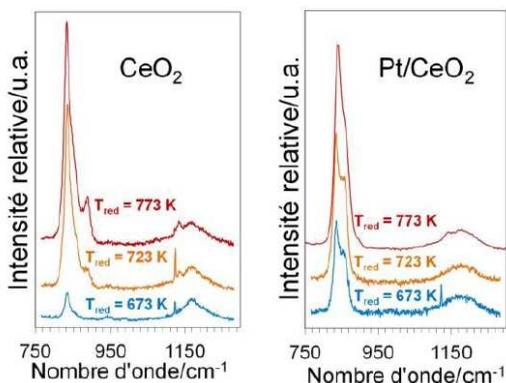


Figure 1: comparaison des espèces peroxy formées sur 0,7% Pt/CeO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub> réduits.

[1] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H. M. Meyer III, S. H. Overbury, Langmuir 2010, 26, 16595.

[2] V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 5341.

[3] M. Daniel, S. Loridant, J. Raman Spectrosc., DOI 10.1002/jrs.4030.

## Etude des interactions de Ni/CGO avec H<sub>2</sub>S dans les IT-SOFC par spectroscopie Raman *in situ* et imagerie optique

H.H. Mai Thi<sup>1</sup>, L.P. Le My<sup>1</sup>, J. Mougin<sup>2</sup>, B. Saubat<sup>1</sup>, N. Sergent<sup>1</sup>, T. Pagnier<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LPEMI, CNRS – Grenoble-INP, Univ. de Savoie – UJF, 38402 Saint Martin d'Hères

<sup>2</sup>CEA/LITEN/DTBH, Laboratoire des Technologies Hydrogène, 38054 Grenoble

H<sub>2</sub>S est un des polluants majeurs dans la dégradation des propriétés catalytiques des SOFC fonctionnant sous gaz naturel ou biogaz. Dans ce travail, les cinétiques de réactions et les modifications morphologiques et structurales induites sur des cristaux de nickel et sur un cermet Ni/CGO constituant l'anode SOFC ont été suivies par spectroscopie Raman *in situ* et imagerie optique, pour différentes concentrations de H<sub>2</sub>S et pour des températures comprises entre 200 et 800°C.

Pour toutes les températures inférieures à 500°C, la spectroscopie Raman a révélé la formation de sulfures de nickel. A 500°C, la microscopie optique a montré une modification importante de la morphologie. Pour les températures supérieures, la forte fluorescence du substrat empêche l'enregistrement des spectres Raman *in situ*. Cependant, la microscopie optique *in situ* a permis d'observer la formation de petites particules brillantes qui se développent rapidement en larges cristaux bien facettés à la surface du cermet (Voir figure ci-dessous). Lors du refroidissement rapide sous argon, aucune modification de la surface du cermet ou des cristaux n'a été notée. Le spectre Raman acquis à 50°C sur ces cristaux est caractéristique de la phase Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Par ailleurs, ces cristaux disparaissent très rapidement lorsque la température atteint et dépasse 800°C. Ces différentes observations permettent de conclure que des phases solides de sulfure de nickel se forment bien à toute température et, en particulier, à la température de fonctionnement de 715°C pour une concentration de 500 ppm de H<sub>2</sub>S.

Enfin, l'analyse par RX de l'échantillon chauffé à 800°C a révélé que la phase CGO n'est pas stable sous H<sub>2</sub>S. Le diagramme de diffraction est en effet composé d'un mélange de cérine et d'oxosulfure de cérium Ce<sub>2</sub>O<sub>2.5</sub>S.

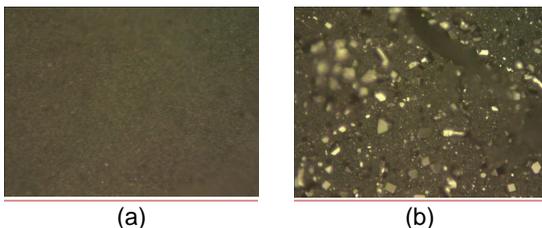


Figure: Images optiques enregistrées à 715°C sous 500 ppm H<sub>2</sub>S à t=0 (a) et t=14h (b)

## **Introduction aux techniques vibrationnelles dédiées à l'étude des revêtements, couches minces, surfaces et interfaces**

**M. Brogly**

*Université de Haute Alsace – LPIM – 3 rue Alfred Werner – 68093 Mulhouse Cx*

Les couches minces et revêtements de matériaux font partie de notre quotidien. Ils concernent, sans être exhaustif, les composants multicouches de la microélectronique ou de l'industrie de l'emballage, les peintures, les vernis et les adhésifs ou encore les traitements de surface visant à une amélioration des propriétés de mouillage (auto-assemblage moléculaire), mécaniques (revêtement anti-rayure), de résistance à la corrosion ou de rendu esthétique, mais également les systèmes colloïdaux, les membranes biologiques ou la formation de biofilms. Un préalable déterminant au développement de ces nouveaux matériaux de dimensionnalité réduite réside d'une part dans la caractérisation fine des surfaces d'adsorption et d'autre part dans le suivi in-situ des processus d'adsorption (réactivité aux interfaces) et de formation (structuration, coalescence, réticulation, etc..) de ces couches minces et revêtements. Il apparaît que dans ce cadre large, concernant tant des aspects scientifiques fondamentaux que des développements et applications industriels innovants, les techniques vibrationnelles disposent de spécificités particulièrement adaptées à l'étude des surfaces, des interfaces, des couches minces et des revêtements.

L'objectif de la conférence est de présenter les atouts principaux des techniques vibrationnelles relativement à une problématique de surface ou d'interface. En particulier les modes spectroscopiques FTIR basés sur la réflectivité du rayonnement IR à une interface seront décrits et illustrés, notamment, par des exemples d'applications tels que :

- Cinétique des filmification de latex polymères (ATR)
- Réticulation en film mince de revêtements siliconés (IRRAS)
- Orientation sous contrainte mécanique de films polymères (PM-IRLD)
- Structuration de promoteurs d'adhésion à l'interface air/métal (PM-IRRAS)
- Etude de films de transfert induits par friction (PM-IRRAS)
- Interaction de systèmes biologiques à l'interface air/eau (PM-IRRAS)

Les apports significatifs de la micro-spectrométrie Raman confocale pour l'étude des interfaces multiples (polymères multi-couches ou laminés) et des gradients et profils de compositions au sein de films polymères multi-composants (adhésifs, vernis, peintures) seront également présentés.

## Greffage de silanes sur de l'acier inoxydable : Analyse par Spectroscopie InfraRouge en mode Réflexion-Absorption

J. Huser<sup>1</sup>, S. Bistac<sup>1</sup>, C. Delaite<sup>1</sup>

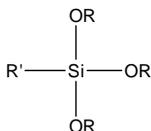
<sup>1</sup> Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires, EA 4567, Equipe CPCP, ENSCMu-UHA, 3 rue Alfred Werner 68093 Mulhouse Cedex, France ; [email: julien.huser@uha.fr](mailto:julien.huser@uha.fr)

Les silanes sont largement utilisés comme agents de couplage pour certains substrats tels que le verre, dans l'objectif d'augmenter l'adhérence verre/polymère, en particulier dans le cas des résines thermodurcissables (composites, colles ou revêtements).

L'acier inoxydable est fréquemment utilisé dans des applications industrielles pour lesquelles il est revêtu d'un coating organique, avec en général un cahier des charges sévère en termes de contraintes mécaniques, thermiques et chimiques. Pour assurer une bonne tenue du revêtement sur l'acier, il apparaît nécessaire d'effectuer un traitement de surface de celui-ci.

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence et optimiser le greffage de silanes sur l'acier inox (316L). La spectroscopie infra-rouge en mode réflexion-absorption (IRRAS) est notamment utilisée pour analyser la couche de molécules présentes à la surface de l'acier.

Diverses molécules de type alcoxy silane (figure 1) sont utilisées.



**Figure 1. Formule chimique générale d'un méthoxy silane (avec R = méthoxy ou éthoxy et R' = chaîne carbonée fonctionnelle)**

Ces molécules ont l'avantage de pouvoir se lier de manière covalente à une surface comportant des fonctions hydroxyles. La fonction R' sera quant à elle réactive chimiquement avec le polymère utilisé comme coating,

Après dépôt des silanes en solution sur l'acier (préalablement nettoyé), et chauffage, la couche déposée est rincée abondamment à l'éthanol afin d'éliminer les espèces physisorbées. L'acier ainsi traité est ensuite analysé par IRRAS. Les spectres obtenus permettront d'une part de vérifier la présence d'une couche de molécules chimiquement liées à l'acier, et d'autre part d'optimiser le choix des molécules de silanes ainsi que le procédé de dépôt.

## Monocouche auto – assemblées fonctionnelles pour les biotechnologies : caractérisation par PM – IRRAS

**Matthieu MEILLAN**<sup>1</sup>, Bernard BENNETAU<sup>1</sup>, Luc VELLUTINI<sup>1</sup>, Marie DEGUEIL<sup>1</sup>, Karine HEUZÉ<sup>1</sup>, Thierry BUFFETEAU<sup>1</sup>, Gwénaëlle LE BOURDON<sup>1</sup>, Colette BELIN<sup>1</sup> Sophie MARSAUDON<sup>2</sup>, Jean-Luc PELLEQUER<sup>3</sup>, Michaël ODORICO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Université de Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255-CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

<sup>2</sup>Chimie et Biologie des Membranes et des Nano-objets (CBMN), UMR CNRS 5248, 88 Avenue des Facultés, 33402 Talence Cedex, France

<sup>3</sup>CEA, iBEB, Service de Biochimie et Toxicologie Nucléaire, 30207 Bagnols sur Cèze, France

Les nano-biotechnologies cherchent à développer des dispositifs de détection toujours plus performants en termes de sensibilité et fiabilité. Une des étapes-clé dans le développement des biocapteurs est la fixation covalente des biomolécules sur une surface solide. Le succès de cette étape est lié à la préservation de l'activité biologique de la biomolécule immobilisée. Le projet BIONANOTIP (ANR P2N 2010) a pour objectifs de développer de nouvelles approches pour la construction des surfaces des biocapteurs, le greffage des récepteurs sur ces surfaces. Pour rendre compatible la surface inorganique d'un biocapteur avec les biomolécules, celle-ci sera modifiée par des couches mono-moléculaires auto-assemblées (SAMs: self-assembled monolayers).

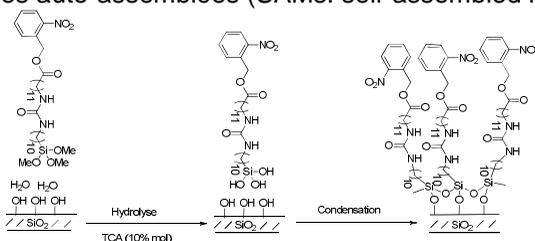


Schéma d'une monocouche auto – assemblée

Ces SAMs sont greffées sur des miroirs d'or recouverts d'une couche de silice (20 nm) pour être caractérisées en Spectroscopie InfraRouge de Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation (PM – IRRAS). Cette technique nous permet de suivre les modifications chimiques que nous effectuons à la surface du substrat greffé en effectuant des spectres PM-IRRAS après chaque étape. En utilisant les propriétés de réflexion d'un faisceau polarisé, sous incidence quasi-rasante et modulé, nous arrivons à caractériser des monocouches (2-3 nm) greffées sur une surface de silice.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Michael A. Ramin, Gwénaëlle Le Bourdon, Nicolas Daugey, Bernard Bennetau, Luc Vellutini, and Thierry Buffeteau, *Langmuir*, **2011**, 27 (10), pp 6076–6084

## Etude des biominéraux formés par l'huître perlière *Pinctada margaritifera* sur des substrats de silicium

M. Lauffer<sup>1</sup>, A. Santini<sup>1</sup>, J. Fievet<sup>1</sup>, C. Belliard<sup>1</sup>, P. Levy<sup>1</sup>, Y. Gueguen<sup>1</sup>, S. Ropers<sup>2</sup>, S. Margueron<sup>2</sup>, A. Bartasytė<sup>3</sup>, D. Saulnier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre Ifremer du Pacifique, Polynésie française

<sup>2</sup> LMOPS, Univ. Lorraine – Supelec, Metz

<sup>3</sup> Institut Jean Lamour, Univ. Lorraine – CNRS Nancy

La biominéralisation chez les mollusques est un processus complexe qui est orchestré par l'activité d'un seul organe, le manteau, dont l'épithélium externe est doté d'une activité minéralisatrice. La biominéralisation est un phénomène bien étudié qui reste toutefois mal compris. La coquille de l'huître perlière *Pinctada margaritifera* est composée de polymorphes de CaCO<sub>3</sub> et d'une phase organique encore peu connue. La phase organique représente environ 5% de la coquille et est détectée au niveau inter et intra cristallin.

Un biominéral d'intérêt commercial communément appelé « mabé » est obtenu en déposant un corps étranger inerte ou substrat entre la coquille et le manteau. Celui-ci est progressivement recouvert d'un dépôt minéral d'apparence nacrée. Cette technique présente un intérêt considérable pour l'étude des processus de biominéralisation : (i) simplicité (absence d'une allogreffe nécessaire à la formation d'une perle de culture), (ii) rapidité (3 mois au lieu de 18 mois pour une perle classiquement) et (iii) possibilité de tester plusieurs substrats simultanément.

Dans le cadre de cette étude, deux approches moléculaires complémentaires sont menées visant à caractériser la composition et la structure des éléments organiques et minéraux associés à chaque substrat utilisé :

- l'une par **spectroscopie vibrationnelle** « Raman »,
- l'autre par la quantification de **l'expression de gènes** de tissus minéralisateurs (manteau) cibles, codant des protéines spécifiques de chacune des structures minéralisées de coquille.

Deux campagnes de greffes ont été menées à partir de différents substrats de silicium. Différents facteurs ont été suivis : influence de la composition du substrat, temps post-greffe, variabilité des processus de biominéralisation au niveau individuel. Les résultats d'analyse sont en cours d'acquisition et seront présentés à l'occasion de ce congrès.

**Remerciements:** Jean Briec (EURL Perltech, Tahiti) pour sa contribution aux techniques de mise en place des mabés ainsi que Cédrik Lo (Direction des Ressources Marines, Tahiti) pour sa participation à l'organisation des greffes.

# Liste des présentations par Affiches

## Thématique 1 : Chimie durable - Environnement

### **A1 : Synthèse de carbonate cyclique en milieu CO<sub>2</sub> supercritique: suivi cinétique par spectroscopie FTIR/Raman et modélisation**

**S.Foltran**, J. Alsarraf, L. Maisonneuve, F.Robert, Y.Landais, E.Cloutet, R.Méreau, H.Cramail, T.Tassaing

## Thématique 2 : Développements expérimentaux

### **A2 : Evolution en temps réel de la structure des groupements hydroxy-chlorurés au cours de la déshydratation d'une saumure**

M.Grandjean, **P.Bourson**, L.Filippov, T.Kauffman, C.Gauthier

### **A3 : La spectroscopie Raman appliquée au contrôle d'un procédé électrochimique de valorisation des accumulateurs au Lithium**

Julie Tartaruga, **Patrice Bourson**, Elodie Guyot, Sakina Seghir, Clotilde Boulanger, Jean-Marie Lecuire

### **A4 : Suivi original d'une réaction de polymérisation : Couplage spectroscopie Raman et rhéologie**

**M.C. Chevrel**, Sandrine Hoppe, Laurent Falk, Alain Durand, David Chapron, Patrice Bourson

### **A5 : ROA : Activité Optique Raman**

**N. Daugey**, D. Cavagnat, T. Buffeteau

### **A6 : Imagerie Raman et méthodes d'analyse multivariées: Applications à l'étude de solides hétérogènes.**

**O.A. Maslova**, G. Guimbretière, M. R. Ammar, L.Desgranges, A.Canizares, P. Simon

### **A7 : Etude de la stabilité du mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en condition supercritique**

**G. Simon**, G. Weck, P. Loubeyre

### **A8 : La soie comme modèle de biomatériaux fibreux**

**Marine Wojcieszak**, Aline Percot, Hung Manh Dinh, Céline Paris, Bernard Mauchamp, Philippe Colombar

## Thématique 3 : Suivi réactionnel

**A9 : Détection de bactéries pathogènes en agroalimentaire au moyen de la spectroscopie Raman**

Ali ASSAF, Gérald THOUAND

**A10 : Apports de la spectroscopie vibrationnelle à l'étude des céramiques en hydroxyapatite phosphocalcique d'intérêt biologique**

H. Baradari, D. Bernache-Assollant, E. Champion, M. Colas, C. Damia, S. Foucaud, J.-P. Lafon, M. Palard, M. Viana

**A11 : Monitoring in situ d'une réaction de polymérisation en mini émulsion de styrène par spectroscopie Raman**

N. Brun, I. Youssef, P. Bourson, D. Chapron, C. Schrauwen, A. Durand, S. Hoppe, S. Margueron

**A12 : Études de la structure et des propriétés d'optique non linéaire de verres silicates polarisés.**

T. Crémoux, M. Dussauze, V. Rodriguez, E. Fargin, T. Cardinal

**A13 : Suivi de l'encroûtement d'un réacteur de polymérisation en suspension du chlorure de vinyle par Spectroscopie InfraRouge en mode Réflexion-Absorption**

J. Huser, S. Bistac, C. Delaite, T. Lasuye, B. Stasik

**A14 : L'effet Raman de résonance du cytochrome bactérien dans l'analyse par microspectroscopie Raman de jeunes biofilms**

D. Jamal, F. Quilès, F. Humbert

**A15 : Etude des transformations de phase de l'olivine en température par microspectrométrie Raman**

R. Michel, M.R. Ammar, J. Poirier, P. Simon

**A16 : Séparation des cinétiques de relaxations structurales dans un verre de silicate : Approche multi-spectroscopie et analytique.**

M. Naji, G. Guimbretière, F. Piazza, A. Canizares, P. Simon, Y. Vaills

**A17 : Application de la spectroscopie IR pour le suivi de la thermo-oxydation du polyamide**

O. Okamba-Diogo, E. Richaud, B. Fayolle, F. Fernagut, J. Guilment

**A18 : Réduction chimique et électrochimique de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$**

T. Pagnier, E. Siebert, A. Boréave

## Thématique 4 : Chimie de Surface

**A19 : Etude structurale des carbones graphitisés par spectroscopie Raman**

M. R. Ammar, O. A. Maslova, G. Guimbretière, A. Canizarès, P. Simon

**A20 : Structuration de promoteurs d'adhésion à une interface**

M. Brogly, T. Elzein, S. Bistac

**A21 : Preparation of specific mixed SAM surface for Estradiol SPR assay development**

S. Kravchenko, S. Shinkaruk, B. Snopok, C. Bennetau-Pelissero, B. Bennetau, L. Vellutini

**A22 : Isotherme d'adsorption de  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{24}^{6-}$  sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  : étude combinant analyses élémentaires, spectres Raman et UV-Vis**

J. Moreau, O. Delpoux, E. Devers, M. Digne, S. Loridant

**A23 : Spectroscopie Raman SERS des phases organiques dans la nacre *Pinctada Margaritifera*.**

S. Ropers, S. Margueron, M. Dossot, M. Rousseau, A. Bartasyte, S. McMurtry, J. Gleize, M. Lauffer, D. Saulnier

**A24 : Elaboration et caractérisations vibrationnelles/interférométriques des multicouches à base d'oxydes mixtes  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  par voie sol-gel.**

S. Touchefeu, M. R. Ammar, B. Rousseau, P. Simon

## Synthèse de carbonate cyclique en milieu CO<sub>2</sub> supercritique: suivi cinétique par spectroscopie FTIR/Raman et modélisation

S.Foltran<sup>1</sup>, J. Alsarraf<sup>1</sup>, L. Maisonneuve<sup>2</sup>, F.Robert<sup>1</sup>, Y.Landais<sup>1</sup>, E.Cloutet<sup>2</sup>, R.Méreau<sup>1</sup>, H.Cramail<sup>2</sup>, T.Tassaing<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut des Sciences Moléculaire, Talence, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Pessac, France

Dans une optique de chimie verte et d'économie d'atome, la synthèse de carbonates cycliques *via* le couplage CO<sub>2</sub> / époxyde est l'une des méthodes les plus prometteuses. Un des enjeux pour cette réaction est d'utiliser le CO<sub>2</sub> à la fois comme réactif et solvant afin d'éviter les solvants organiques toxiques. Dans ce contexte, le CO<sub>2</sub> supercritique se révèle très efficace. D'autre part, les liquides ioniques ont été récemment proposés pour catalyser cette réaction, leur efficacité dépendant fortement du couple anion-cation utilisé. En particulier, les mécanismes mis en jeu ne sont pas clairement élucidés.

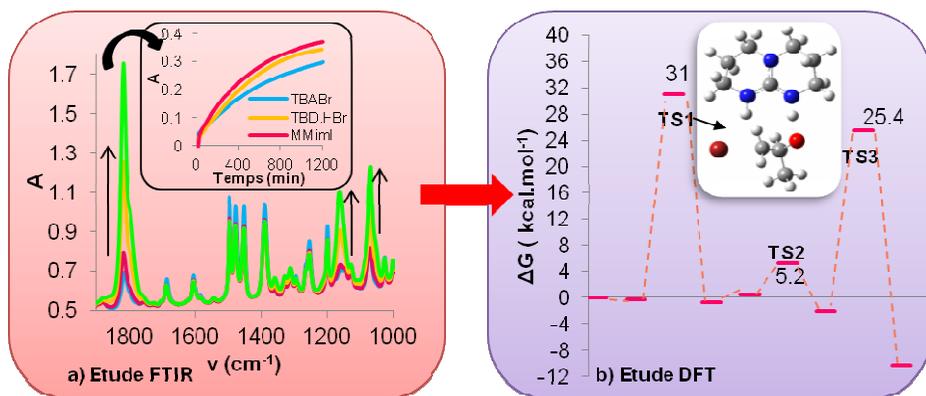


Figure 1 : a) Suivi cinétique de la synthèse de carbonate catalysée par différents liquides ioniques ; b) Chemin réactionnel calculé par DFT en CAM-B3LYP / 6-31G(d,p).

Ces considérations nous ont amenés à effectuer une étude détaillée du mécanisme réactionnel en combinant spectroscopie moléculaire in-situ (FTIR et Raman) et modélisation moléculaire (DFT). Dans ce travail, différents types de liquides ioniques ont été étudiés parmi lesquels des sels d'ammonium (ex : TBA.Br), des sels d'imidazolium (ex : MMIm) mais aussi des sels de guanidinium (ex : TBD.H.Br). Ainsi, nous avons déterminé l'influence de différents paramètres (température, pression, nature du catalyseur) sur l'efficacité de la synthèse de carbonate cyclique. En particulier, la caractérisation à l'échelle moléculaire de la nature et la force des interactions se produisant entre le catalyseur et les réactifs nous a permis de proposer un schéma de réaction réaliste.

## Evolution en temps réel de la structure des groupements hydroxy-chlorurés au cours de la déshydratation d'une saumure.

M. Grandjean<sup>1</sup>, P. Bourson<sup>2</sup>, L. Filippov<sup>1</sup>, T. Kauffman<sup>2</sup>, C. Gauthier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LEM, Université de Lorraine, Rue du Doyen Roubault, Vandoeuvre-les-Nancy

<sup>2</sup> LMOPS, Université de Lorraine - Supélec, 2 rue E. Péri, Metz

La compréhension de la mobilité des ions chlorures et leur devenir est de plus en plus importante dans la gestion des eaux superficielles et des résidus industriels. La saumure étudiée est issue d'un procédé industriel et présente un bon potentiel de carbonatation pour sa valorisation. Au cours de sa déshydratation, une partie de  $\text{Ca(OH)}_2$  est transformée en une deuxième phase carbonatable,  $\text{CaClOH}$ , ce qui est susceptible de déplacer l'équilibre chimique en faveur de la carbonatation. Le mécanisme de la transformation  $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaClOH}$  n'est pas bien connu. Ce papier propose une mesure en temps réel par spectroscopie Raman afin de décrire la cinétique de transformation des chlorures au cours de la déshydratation de la saumure. En effet, il est possible d'observer l'évolution des interactions OH-Cl et la transition de phases dans un échantillon (Figure1), indépendamment de sa nature.

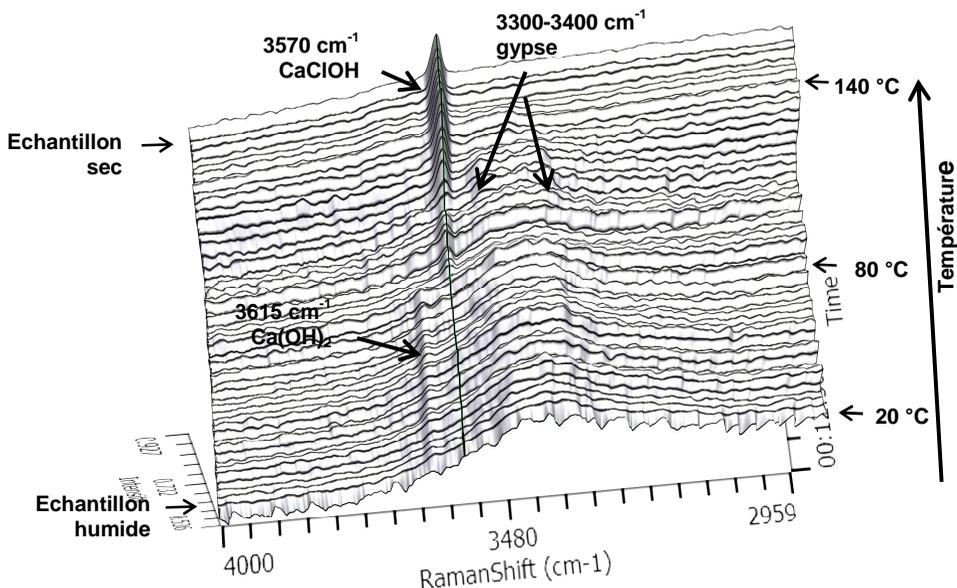


Figure 1: Diagramme 3D des spectres Raman (entre 3000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) au cours de la déshydratation d'une saumure à température contrôlée.

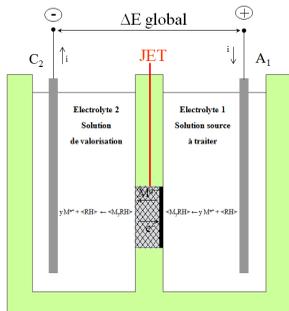
## La spectroscopie Raman appliquée au contrôle d'un procédé électrochimique de valorisation des accumulateurs au Lithium

Julie Tartaruga<sup>1,2</sup>, **Patrice Bourson**<sup>1</sup>, Elodie Guyot<sup>2</sup>, Sakina Seghir<sup>2</sup>, Clotilde Boulanger<sup>2</sup>, Jean-Marie Lecuire<sup>2</sup>

<sup>1</sup> LMOPS, Supelec Université de Lorraine, 2 rue E. Belin, 57070 Metz.

<sup>2</sup> IJL Equipe LEM, UMR 7198, Université de Lorraine, 1 bd Arago, 57078 Metz cedex 3.

Le stockage de l'énergie électrique dans les systèmes électrochimiques engageant le lithium constitue une voie importante pour le développement de nombreuses applications dont celle de la voiture électrique. Dans le but de recycler le lithium contenu dans les accumulateurs usagés, un procédé électrochimique assurant un transport sélectif, à travers une jonction minérale, reposant sur les réactions réversibles d'intercalation de  $\text{Li}^+$  en milieu aqueux dans des matrices minérales insolubles a été proposé<sup>1,2</sup>.



Principe de l'extraction du lithium

Le processus (figure 1) consiste à extraire et transférer sélectivement à travers une jonction électrochimique de transfert (JET) étanche, l'ion lithium d'une solution source vers une solution de valorisation.

Les études d'application de ce protocole au traitement de lixiviats de broyats de piles et accumulateurs au Lithium démontrent la nécessité de contrôler les espèces organiques présentes afin d'en étudier et d'en supprimer les effets négatifs.

La spectroscopie RAMAN est sollicitée pour identifier et suivre les différentes espèces perturbatrices au cours des opérations de préparation et d'optimisation de solutions sources opérationnelles. Les études se sont attachées à vérifier en premier lieu l'influence de l'ion lithium sur les spectres lors des processus et à tenter de les quantifier avant d'étendre les investigations pour un suivi de l'évolution du procédé de recyclage.

1 S.Seghir, C.Boulanger, S.Diliberto, M. Potel, JM.Lecuire, *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 1097-1106

2 S.Seghir, C.Boulanger, S.Diliberto, J-M.Lecuire, M. Potel, O. Merdrignac-Conanec, *Electrochemistry Communications*, 2008, 10, 1505-1510

## Suivi original d'une réaction de polymérisation : Couplage spectroscopie Raman et rhéologie

M.C. Chevrel<sup>1</sup>, Sandrine Hoppe<sup>1</sup>, Laurent Falk<sup>1</sup>, Alain Durand<sup>1,2</sup>, David Chapron<sup>3</sup>, Patrice Bourson<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CNRS, LRGF, UPR 3349, Nancy, F-54001, France

<sup>2</sup>Université de Lorraine, LCPM, UMR 7568, Nancy, F-54001, France

<sup>3</sup>Université de Lorraine, LMOPS, EA4423, Metz, F-57070, France

Notre travail présente un suivi original in-situ d'une réaction de polymérisation en solution aqueuse d'acide acrylique, consistant à coupler un spectromètre Raman à un rhéomètre. Ceci permet une mesure en continu à la fois de la viscosité et de la cinétique de réaction.

Le montage expérimental est constitué par une cuve transparente à la longueur d'onde utilisée (785 ou 532nm) qui tient lieu de géométrie cylindrique en rotation dans le rhéomètre dans lequel se déroule la réaction de polymérisation et par un spectromètre Raman. La sonde vise le milieu réactionnel au travers de la fenêtre du rhéomètre. Il est ainsi possible d'accéder à la viscosité du milieu à partir de la mesure du couple du rhéomètre et d'une calibration adaptée. Quant à la spectrométrie Raman, elle permet de suivre in-situ la réaction en observant à la fois la disparition du monomère notamment caractérisé par une bande à  $1650\text{ cm}^{-1}$  (liaison  $\text{CH}=\text{CH}$ ) et l'apparition du polymère par une bande à  $2950\text{ cm}^{-1}$  (liaison  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ).

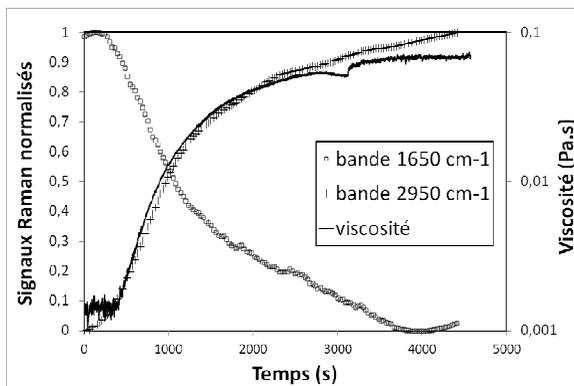


Figure: Suivi rhéologique et spectrométrique d'une réaction de polymérisation

Ce couplage spectroscopie Raman et rhéologie est particulièrement pertinent dans le cas de suivi d'une réaction de polymérisation car ces deux paramètres (viscosité et conversion) sont interdépendants dans ce type de procédé.

## ROA - Activité Optique Raman

N. Daugey, D. Cavagnat, T. Buffeteau

Gruppe Spectroscopie Moléculaire, Institut des Sciences Moléculaires UMR5255, Université Bordeaux 1, 351, cours de la Libération, 33405 Talence cedex.

L'activité optique d'une molécule se traduit par une réponse spectrale différente à une excitation photonique polarisée circulairement gauche ou circulairement droite. Cet effet est en relation directe avec la chiralité d'une molécule ou d'une structure. Une molécule est dite chirale lorsque son image dans un miroir n'est pas superposable à elle-même. La mesure de l'activité optique d'une molécule chirale, associée à des calculs de chimie quantique, permet de remonter à sa configuration et/ou sa conformation absolue.

Différentes techniques permettent de déterminer l'activité optique d'une molécule dans l'infrarouge (Dichroïsme Circulaire Vibrational, VCD), dans le visible (Activité Optique Raman, ROA), et dans l'UV (Dichroïsme Circulaire Electronique, ECD).

En complément de la technique VCD, nous disposons dans le groupe d'un nouvel instrument, unique en France, le Chiralraman. Cet instrument permet de mesurer simultanément les spectres Raman et ROA de molécules en solution, notamment dans l'eau. Nous présenterons cette nouvelle spectroscopie, l'instrumentation et quelques résultats.

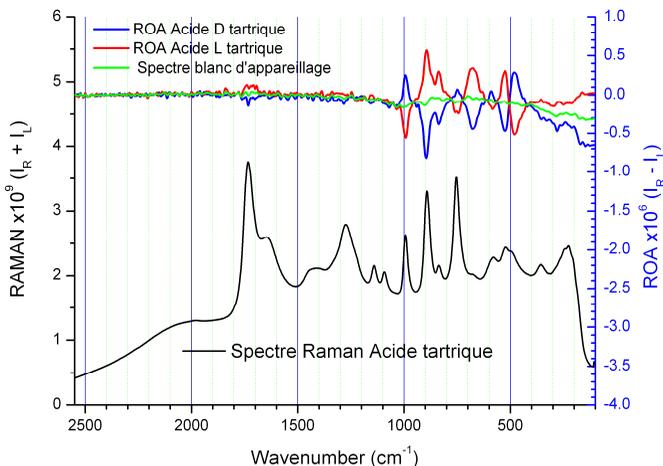


Figure: Spectres Raman et ROA de l'acide Tartrique D et L sous 500 mWatt @ 532 nm et 4 heures d'accumulation.

## Imagerie Raman et méthodes d'analyse multivariées: Applications à l'étude de solides hétérogènes.

O.A. Maslova<sup>1,2</sup>, G. Guimbretière<sup>1,2</sup>, M. R. Ammar<sup>1,2</sup>, L.Desgranges<sup>3</sup>,  
A.Canizares<sup>1</sup>, P. Simon<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>CNRS UPR 3079 CEMHTI, 45071 Orléans Cedex 2, France.

<sup>2</sup>Université d'Orléans, Polytech'Orléans, 8 rue Léonard de Vinci 45072 Orléans, France.

<sup>3</sup>CEA/DEN/DEC Bat 352 Cadarache 13108 Saint Paul lez Durance.

Ces dernières années, l'augmentation de la performance des instruments de mesures et leur couplage avec des platines de positionnement précises et automatisées sont à l'origine du développement important de l'imagerie spectroscopique (Raman, IR, luminescence, ...). Cette avancée technologique est de première importance dans l'étude des matériaux présentant de fortes hétérogénéités. En particulier, la cartographie Raman est une méthode fiable permettant de remonter à l'identification et la distribution des phases présentes, leurs degrés de désordre, ainsi que leurs orientations, avec une résolution spatiale micrométrique. Intrinsèquement, l'imagerie implique l'acquisition, le traitement, l'analyse et la présentation d'un nombre conséquent de spectres (quelques centaines à quelques centaines de milliers). Extraire l'information contenue dans un tel jeu de données nécessite donc l'identification et l'extraction des différentes sources de signaux pertinents mixés dans la cartographie.

Dans cette étude, nous appliquons la méthode d'analyse multivariée SVD (Singular Values Decomposition) à l'extraction et la classification du degré d'endommagement enregistré aux surfaces de céramiques  $\text{UO}_2$  (défauts induits par irradiation) (fig. a) et de matériaux carbonés (défauts induits par polissage) (fig. b) obtenues par la cartographie Raman. Par exemple dans ce dernier cas, les résultats obtenus permettent de différencier et classer très clairement les comportements différents: joint/cœur de grain, mais aussi grains de comportements différents, probablement dus à des orientations cristallographiques différentes.

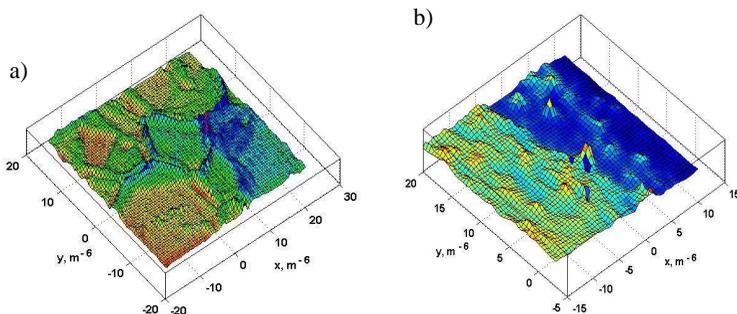


Figure. Exemples d'application de la méthode SVD en surface a) d'un matériau graphitique poli et b) d'une céramique  $\text{UO}_2$  irradiée obtenues avec une excitation laser 514,5 nm.

**G. Simon**<sup>1,2</sup>, G. Weck<sup>2</sup>, P. Loubeyre<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de dynamique, Interaction et Réactivité (LADIR) UMPC paris 6- CNRS

<sup>2</sup>CEA- DIF Bruyères-le-Châtel - 91297 Arpajon Cedex

L'eau est un matériau qui possède des propriétés uniques bien caractérisées dans des conditions normales de température et de pression. Mais elle peut également exister à des états au delà de sa température critique de 374°C, où elle peut être compressée continument d'une phase gazeuse à une phase liquide. L'eau *supercritique* est par exemple utilisée dans l'industrie chimique comme un solvant<sup>1</sup> ou encore dans des applications pétrochimiques et son étude permet de comprendre le comportement des fluides aqueux dans des domaines comme la planétologie ou la géochimie<sup>2</sup>.

Bien que N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O soient des composés simples la très faible miscibilité du mélange rend difficile une étude sur une large gamme de concentration<sup>3</sup>.

Ce travail présente le diagramme de démixtion binaire du couple N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O sur une large gamme de concentration à la température de 750K, bien au-delà de la température critique dans une cellule à enclumes de diamants.

La spectroscopie Raman permet de suivre la stabilité du système en particulier celle des molécules de N<sub>2</sub> même dans des conditions de température et de pression supercritiques.

[1] E. Savage, Chem. Rev. **1999**, 99, 603-622

[2] D. T. Rickard, F. E. Wickman Chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and high pressures, Pergamon, Oxford, **1981**

[3] M. Costantino and S. F. Rice J. Phys. Chem **1991**, 95

**Marine Wojcieszak<sup>1</sup>**, Aline Percot<sup>1</sup>, Hung Manh Dinh<sup>1,2</sup>, Céline Paris<sup>1</sup>, Bernard Mauchamp<sup>3</sup>, Philippe Colombari<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de dynamique, Interaction et Réactivité (LADIR) UMPc Paris 6- CNRS

<sup>2</sup>Maintenant Faculty of Physics, Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy, Cao Gay, Hanoi, Vietnam

<sup>3</sup>BF2i, INRA/INSA, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Les protéines fibreuses (en opposition aux protéines globulaires) sont présentes chez les vertébrés et les invertébrés. Elles assurent dans la plupart des cas, un support mécanique aux tissus ou une protection des organismes. Ces protéines sont souvent linéaires et insolubles dans l'eau. Chez les vertébrés, on les appelle souvent protéines structurales car elles assurent un support mécanique aux tissus (collagène, kératines, fibrinogène ou protéines musculaires) ainsi qu'une résistance à la traction. Dans ce projet, les protéines constitutives des soies animales seront utilisées comme système modèle.

Un premier travail a été effectué au laboratoire concernant l'étude de la variabilité intrinsèque et extrinsèque des propriétés mécaniques de soies de *Bombyx mori* et d'araignée *Nephila* en relation avec l'histoire thermique et/ou chimique (âge, hydratation, traitement acide/basique...) en couplant la microspectroscopie Raman avec une machine de traction uniaxiale. La démarche est appliquée à des soies modifiées génétiquement ou de biosynthèse ainsi qu'à des films de soie régénérée et à des composites.

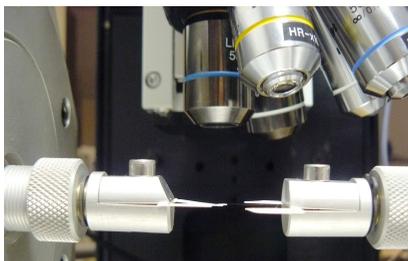


Figure : Fibre de soie sous tension sous le LASER du microscope Raman

[1] : Ph. Colombari, H.M. Dinh, A. Bunsell, B. Mauchamp, J. Raman Spectrosc. 43 (2011) 425-432.

[2] : Ph. Colombari, H.M. Dinh, J. Raman Spectrosc. 43 (2012), DOI: 10.1002/jrs.3122

[3] : Ph. Colombari, A. Tournié, H.M. Dinh, V. Jauzein, J. Raman Spectrosc. 43 (2012), DOI: 10.1002/jrs.3122

## **Détection de bactéries pathogènes en agroalimentaire au moyen de la spectroscopie Raman**

**Ali ASSAF<sup>1</sup>, Géraud THOUAND<sup>1</sup>**

*1Université de Nantes, Laboratoire CBAC, UMR CNRS 6144 GEPEA*

La sécurité microbiologique des aliments est une préoccupation majeure pour tous les acteurs de l'agroalimentaire qui ont besoin de méthodes fiables et rapides pour contrôler systématiquement leurs produits.

Ainsi, notre recherche vise à développer une procédure basée sur la spectroscopie Raman pour l'identification des pathogènes dans les milieux industriels. Cette technique offre la simplicité et la rapidité des opérations d'analyse nécessaire pour identifier les microorganismes. Cependant, son application dans le milieu agroalimentaire demeure faible par rapport aux autres domaines, certains verrous expérimentaux empêchent son application directe au sein des normes officielles.

Nos travaux\* ont permis, d'une part, d'étudier certains facteurs qui influencent l'empreinte spectrale des microorganismes. Ces études montrent que la discrimination entre les bactéries dépend de leurs états physiologiques. Un critère de qualité a été mis en place afin d'améliorer la distinction entre les espèces analysées. D'autre part, notre intérêt s'est porté sur la simplification des normes en proposant plusieurs voies d'identification. La première voie propose l'analyse des colonies bactériennes après les différentes étapes d'enrichissement et d'isolement. L'autre solution consiste à capturer les bactéries par des surfaces activées électrochimiquement. Ces différentes pistes ont été ensuite validées sur des échantillons industriels. Les résultats obtenus montrent que la spectroscopie Raman répond aux exigences recommandées par les industriels mais l'analyse doit suivre une procédure standardisée.

*\*Ces travaux ont été financés par la région de pays de la Loire, conseil général de la Vendée, la ville de la Roche sur Yon et un consortium d'industriels.*

## Apports de la spectroscopie vibrationnelle à l'étude des céramiques en hydroxyapatite phosphocalcique d'intérêt biologique

H. Baradari<sup>1</sup>, D. Bernache-Assollant<sup>2</sup>, E. Champion<sup>1</sup>, M. Colas<sup>1</sup>, C. Damia<sup>1</sup>, S. Foucaud<sup>1</sup>, J.-P. Lafon<sup>1</sup>, M. Palard<sup>1</sup>, M. Viana<sup>1\*</sup>

\* par ordre alphabétique

<sup>1</sup> SPCTS - UMR 7315 CNRS, CEC, 12 Rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex – France

<sup>2</sup> CIS, ENS des Mines de Saint-Etienne, CNRS, 158 Cours Fauriel, 42023 St-Etienne Cedex 02

Compte tenu de sa composition chimique et sa structure proche de celles du minéral osseux, l'hydroxyapatite phosphocalcique (HA-Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) est largement utilisée en tant que céramique implantable. Afin de moduler ses propriétés ou de développer de nouvelles applications, celle-ci peut être modifiée soit de manière *in situ* en changeant sa composition chimique, soit de manière *ex situ* en apportant à la surface du matériau de nouvelles fonctions ou molécules.

L'HA appartient à la famille des apatites définie par la formule chimique Me<sub>10</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(Y)<sub>2</sub> dans laquelle Me représente un cation bivalent, XO<sub>4</sub> un groupement anionique trivalent, et Y un anion monovalent. Les tétraèdres PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> forment le squelette de la structure, la rigidifient et définissent des tunnels. Ces tunnels refferment les ions OH<sup>-</sup> très mobiles et permettent de nombreuses substitutions au sein du réseau. Ces multiples substitutions peuvent avoir lieu sur tous les sites, par des ions de même valence ou de valence différente ; le rééquilibrage des charges s'effectuant alors grâce à la création de lacunes sur les sites Me et/ou Y. Ces modifications de la composition chimique engendrent inévitablement une modification des propriétés chimiques (solubilité, comportement thermique, comportement en milieu biologique) des céramiques d' HA. Nous proposons de présenter, de manière générale, l'apport des spectroscopies vibrationnelles à l'étude (suivi de synthèse, évolution de la composition en fonction du traitement thermique) d'hydroxyapatites phosphocalciques modifiées *in situ* par des ions carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou silicate SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>.

Dans le cadre d'applications à visée thérapeutique, ces propriétés peuvent également être modifiées par l'absorption à la surface de la céramique de molécules biologiquement actives telles que des principes actifs. La fonctionnalisation *ex situ* de grain poreux d'HA par de l'ibuprofène, sera abordée au travers de la mise en évidence du principe actif par diffusion Raman.

## Monitoring in situ d'une réaction de polymérisation en mini émulsion de styrène par spectroscopie Raman

N. Brun<sup>1,2</sup>, I. Youssef<sup>3</sup>, P. Bourson<sup>1</sup>, D. Chapron<sup>1</sup>, C. Schrauwen<sup>3</sup>, A. Durand<sup>4</sup>, S. Hoppe<sup>3</sup>, S. Margueron<sup>1</sup>

1 Laboratoire Matériaux Optiques Photonique et Systèmes, Université de Lorraine SUPELEC, 2 rue Edouard Belin, 57000 Metz, France.

2 Total Petrochemicals France, 1 rue du Général Leclerc – 92047 PARIS CEDEX LA DEFENSE Cedex, France

3 Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, 1 rue Grandville B.P. 20451- 54001 Nancy, France.

4 Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, 1 rue Grandville B.P. 20451- 54001 Nancy, France

La spectroscopie Raman est une technique très prometteuse pour le contrôle in-situ des réactions de polymérisation, en raison de ces nombreux avantages (non destructivité, mesure déportée, rapidité de la mesure ...). L'objectif de ce travail est de modéliser par spectroscopie Raman, la cinétique de réaction d'une polymérisation en mini-émulsion du styrène. La spectroscopie Raman s'avère être une technique très efficace pour l'estimation du taux de conversion en temps réel, La figure 1a montre le suivi in-situ de l'évolution de la double liaison C=C mesurée par Raman comparée à des mesures par balance thermogravimétrique. Mais le spectre Raman est riche et le suivi par Raman d'autres liaisons nous permettrons de donner une interprétation et une modélisation de cette conversion.

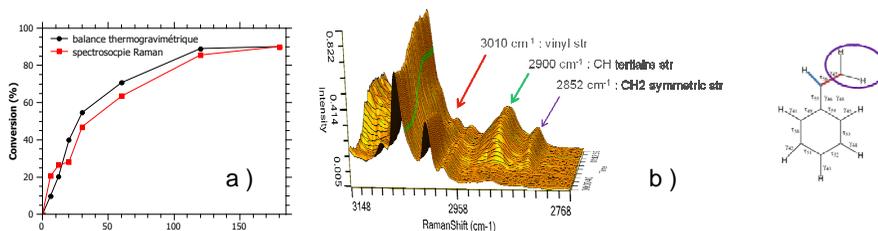


Figure 2: a) Cinétique de réaction déterminée par balance thermogravimétrique et par spectroscopie Raman, b) Exemple de modifications dans le spectre Raman au cours d'un suivi in-situ d'une réaction de polymérisation de styrène, domaine spectral 3148 – 2768  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>The vibrational analysis of styrene, revisited, J.M. Granadino-Roldan, M. Fernandez-Gomez \*, A. Navarro Elsevier, Chemical Physics Letters 372 (2003) 255–262

## **Études de la structure et des propriétés d'optique non linéaire de verres silicates polarisés.**

**T. Crémoux<sup>1</sup>, M. Dussauze<sup>1</sup>, V. Rodriguez<sup>1</sup>, E. Fargin<sup>2</sup>, T. Cardinal<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>*ISM, Université Bordeaux, 351 cours de la libération, Talence, F- 33405, France*

<sup>2</sup>*ICMCB, CNRS-Université de Bordeaux, 87 av. Dr. A. Schweitzer, Pessac F-33608, France*

Les matériaux vitreux polarisés présentent un large éventail d'applications allant de la photonique aux biomatériaux.

Le traitement de polarisation thermique permet d'implémenter un champ électrique à la surface du matériau sous l'anode. Ce champ électrique interne est dû à la formation d'une charge d'espace induite par la migration des cations au sein du verre de l'anode vers la cathode. Plusieurs paramètres influencent les mécanismes de polarisation notamment la durée ou le milieu dans lequel est réalisé la polarisation. Selon les conditions du traitement, l'épaisseur de la charge d'espace et le signal de la Génération de Seconde Harmonique (SHG) peuvent différer. L'influence de ces paramètres a été étudiée sur des verres silicates en couplant des analyses de spectroscopies vibrationnelles et de SHG pour déterminer les effets de la polarisation sur le réseau silicates. Une corrélation entre les modifications structurales et les propriétés d'optique non linéaire (NLO) induit par la polarisation des verres a été observée.

Ces résultats contribuent à une meilleure compréhension et une meilleure maîtrise des mécanismes de polarisation ainsi que de leurs influences sur les propriétés d'optique non linéaire.

## **Suivi de l'encroûtement d'un réacteur de polymérisation en suspension du chlorure de vinyle par Spectroscopie InfraRouge en mode Réflexion-Absorption**

**J. Huser<sup>1</sup>, S. Bistac<sup>1</sup>, C. Delaite<sup>1</sup>, T. Lasuye<sup>2</sup>, B. Stasik<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires, EA 4567, Equipe CPCP, ENSCMu-UHA, 3 rue Alfred Werner 68093 Mulhouse Cedex, France*

<sup>2</sup> *INEOS ChlorVinyls, Département Qualité-Innovation, Chemin des soldats, 62670 Mazingarbe, France*

La formation d'un dépôt de PolyChlorure de Vinyle (PVC) sur les parties internes de réacteurs lors de la polymérisation en suspension du Chlorure de Vinyle (MVC) est problème majeur pour les fabricants de PVC tant d'un point de vue économique que du point de vue de la qualité du PVC produit. L'origine de la formation de ce dépôt reste inconnue. En effet, le mélange réactionnel complexe comprend de nombreux ingrédients (MVC, eau, tensio-actifs, amorceurs...) dont le rôle dans l'encroûtement n'est pas identifié. L'objectif de cette étude est d'étudier la cinétique de formation de la croûte, notamment par spectrométrie IR en mode Reflexion-Absorption (IRRAS) afin de déterminer les mécanismes mis en jeu.

Des plaques d'acier inoxydable (matériau utilisé pour les réacteurs de PVC) sont immergées dans un réacteur pilote simulant le milieu réactionnel. Les plaques sont alors prélevées à différents temps de polymérisation, et analysées par IRRAS et par microscopie optique. Les PolyVinyl Alcohol (PVA) sont fréquemment utilisés comme tensio-actifs lors de la polymérisation en suspension du PVC et sont susceptibles de jouer un rôle majeur dans la formation initiale de la croûte. L'influence de la nature des PVA utilisée sera ainsi étudiée.

Les spectres IRRAS obtenus ont permis d'étudier la cinétique de formation de la croûte et de proposer un mécanisme d'adsorption décrivant l'encroûtement.

## L'effet Raman de résonance du cytochrome bactérien dans l'analyse par microspectroscopie Raman de jeunes biofilms

D. Jamal, F. Quilès, F. Humbert

LCPME, UMR 7564 CNRS - Nancy Université - Villers-lès-Nancy, France

Les biofilms sont des communautés complexes de microorganismes englués dans une matrice de substances polymériques extracellulaires (EPS) auto-sécrétées, et se formant sur la surface de la plupart des matériaux. Les mécanismes d'adhésion des microorganismes sur les surfaces étant grandement gouvernés par la physico-chimie des bio-interfaces, la prévention, ou tout au moins la maîtrise, de la formation des biofilms nécessite une connaissance pointue de ces contributions physico-chimiques ce qui sous-entend de pouvoir explorer *in situ*, aux échelles cellulaires et moléculaires, les propriétés physico-chimiques des cellules ainsi que de l'espace intercellulaire des biofilms.

Comme nous l'avons montré [1], la spectroscopie infrarouge en mode de réflexion totale atténuée permet d'accéder *in situ* à la cinétique de formation d'un biofilm et, potentiellement, de suivre en temps réel les modifications chimiques et physiologiques de la population bactérienne en contact avec le support. Il est toutefois impossible d'accéder à ces informations localement à l'échelle cellulaire. En revanche on peut espérer y parvenir en utilisant la microspectroscopie Raman confocale (MR). C'est ainsi que l'hétérogénéité chimique de certains biofilms a déjà été sondée *in situ* par MR [2-4]. Dans le cas de biofilms de *Pseudomonas aeruginosa*, Sandt et al [4] ont réussi à discriminer dans le spectre Raman du biofilm une structure fine qu'ils ont associée aux EPS et utilisée comme marqueur de ces dernières sans toutefois pouvoir l'interpréter. Cette signature a été aussi rapportée dans la littérature pour quelques autres souches bactériennes. Nous montrons dans ce travail que cette signature fine résulte de l'effet Raman de résonance du cytochrome bactérien. Pour cela une étude comparative par microspectroscopie Raman confocale polarisée a été réalisée à 514 et 488 nm sur des culots de cellules planctoniques de *Pseudomonas fluorescens* (*Pf*) prélevées à différents temps de culture, un jeune biofilm *Pf* de 6h sur un cristal de germanium et du cytochrome c. Une évolution de cette signature fine est observée lors du passage de l'état planctonique à l'état sessile.

### Références :

- [1] A. Delille, F. Quilès, and F. Humbert. Appl. Environ. Microbiol 73: 5782-5788. (2007)
- [2] N. P. Ivleva, M. Wagner, H. Horn, R. Niessner, C. Haisch Anal. Bioanal. Chem. 393: 197-206 (2009)
- [3] N. Pradhan, S. K. Pradhan, B. B. Nayak, P. S. Mukherjee, L. B. Sukla, B. K. Mishra, Res. Microbiol. 159 : 557-561 (2008)
- [4] C. Sandt, T. Smith-Palmer, J. Pink, L. Brennan and D. Pink. J. Appl Microbiol 103: 1808-1820 (2007)

## Etude des transformations de phase de l'olivine en température par micro-spectrométrie Raman

R. Michel, M.R. Ammar, J. Poirier, P. Simon

CEMHTI - UPR3079 CNRS, Université d'Orléans, 45071 Orléans Cedex 2

L'olivine est une matière première minérale naturelle et abondante dans la croûte terrestre dont la composition est celle d'un silicate de magnésium et de fer qui appartient à une famille de solutions solides continues. Leurs configurations extrêmes sont d'une part la forstérite, avec un pôle magnésien de composition  $Mg_2SiO_4$ , et d'autre part la fayalite, avec un pôle ferreux de composition  $Fe_2SiO_4$ . Elle est choisie comme matériau céramique de lit dans les réacteurs de gazéification afin de produire un combustible à haut pouvoir calorifique riche en gaz de synthèse ( $H_2 + CO$ ) à partir de la biomasse<sup>[1,2]</sup>. En effet, soumis aux phénomènes d'agglomération avec les cendres de la biomasse à haute température, le matériau subit des transformations de phase. Afin de mieux appréhender ces phénomènes d'agglomération, la microspectrométrie Raman, caractérisée par sa haute résolution et notamment son mode d'imagerie, constitue un outil puissant pour l'identification et la quantification des différentes phases présentes dans le matériau. Les résultats Raman obtenus sur l'olivine calcinée à  $1400^\circ C$ , comparés à la DRX, mettent en lumière le rôle de l'oxygène sur les différentes étapes de transformation au sein du système.

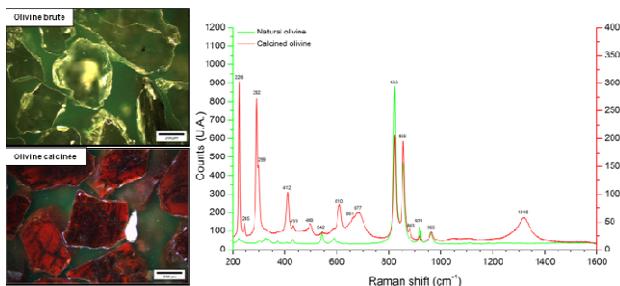


Figure: Images optiques de l'olivine en mode champs sombre et leurs spectres Raman correspondants

[1] D. Świerczyński, C. Courson, L. Bedel, A. Kiennemann and J. Guille. *Chemistry of Materials*, 2006 18 p.4025-4032

[2] R. Michel, S. Rapagnà, M. Di Marcello, P. Burg, M. Matt, C. Courson, R. Gruber, *Fuel Processing Technology* 2011 92 p.1169-1177

## Séparation des cinétiques de relaxations structurales dans un verre de silicate : Approche multi-spectroscopie et analytique.

M. Naji<sup>1,\*</sup>, G. Guimbretière<sup>1</sup>, F. Piazza<sup>2</sup>, A. Canizares<sup>1</sup>, P. Simon<sup>1</sup>, Y. Vaills<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CNRS, UPR 3079, CEMHTI, 45071 Orléans Cedex 2

<sup>2</sup> CNRS, UPR 4301, CBM, 45071 Orléans Cedex 2

Le verre, défini comme un liquide surfondu figé, est un solide non cristallin et hors-équilibre d'un point de vue thermodynamique. Il est bien connu que le verre présente néanmoins un ordre à l'échelle atomique, sous la forme d'entités structurales élémentaires, et présente à grande échelle les caractéristiques d'un solide isotrope et homogène dans lequel se propagent des ondes acoustiques assimilables aux phonons cristallins. Le désordre se situe en réalité à une échelle intermédiaire, dans des distributions en angles et longueurs de liaisons interatomiques, ainsi que la présence de volumes libres. Il croit avec l'échelle des distances. L'écart à l'équilibre du verre est à l'origine de nombreux processus de relaxation souvent non-exponentiels en temps et non-Arrhenius en température.

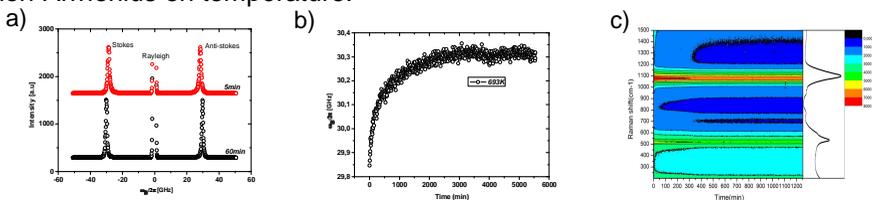


Fig.1 : a) Spectre Brillouin (Anti-Stokes et Stokes) à 693K. b) Evolution en temps de la fréquence Brillouin à 693K. c) Image 3D des spectres Raman (temps–fréquence-intensité) à 693K.

Nous présentons et discutons ici l'évolution en température et en temps des phonons acoustiques et optiques par diffusion inélastique de la lumière, Brillouin et Raman [1-3] dans un verre de composition  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ . La présente étude caractérise les dynamiques de relaxation à différentes échelles spatiales, par un suivi de l'évolution des spectres de diffusion Brillouin avec le temps et l'analyse multivariée de mesures Raman.

[1] Y. Vaills, Y. Luspain, G. Hauret, J. Non-Cryst. Solids 286 (2001) 224-234

[2] G. Guimbretière, Thèse de l'université Montpellier 2 (2005).

[3] M. Dutreilh-Colas, A. Canizarès, A. Blin, S. Ory, P. Simon, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 2087-2091

## Application de la spectroscopie IR pour le suivi de la thermo-oxydation du polyamide

O. OKAMBA-DIOGO<sup>1,2</sup>, E. RICHAUD<sup>1</sup>, B. FAYOLLE<sup>1</sup>, F.FERNAGUT<sup>2</sup>, J. GUILMENT<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Arts et Métiers ParisTech, CNRS, PIMM, 151 bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France

<sup>2</sup> ARKEMA, CERDATO, LEM, Route du Rilsan, 27470 Serquigny, France

Les polyamides sont des polymères semi-cristallins de haute performance présentant une stabilité thermique élevée. Cependant, comme tous matériaux, les polyamides exposés à l'oxygène de l'air au cours de leur utilisation subissent la dégradation oxydante. Elle se traduit par des réactions radicalaires au sein de la matrice polymère induisant l'apparition de nouvelles fonctions chimiques telles que les carbonyles (aldéhydes, acides carboxyliques, ...) et des ruptures de chaîne. Cela conduit à des modifications des propriétés d'utilisation du matériau, dans notre cas il s'agira du jaunissement et de la fragilisation.

L'objectif de ce travail est de déterminer l'apport des techniques spectroscopiques IRTF et UV-Visible dans l'étude de la cinétique de dégradation thermo-oxydante des polyamides.

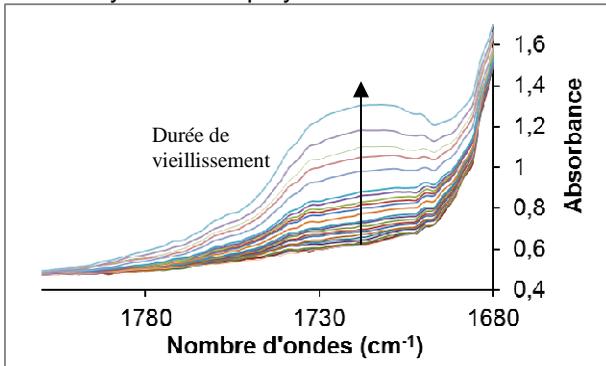


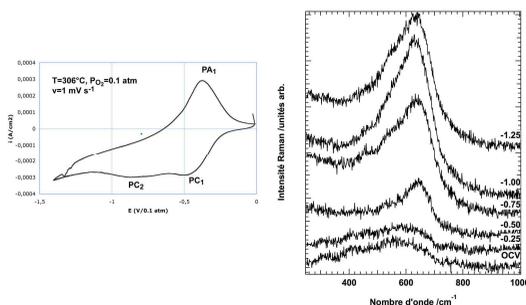
Figure: Evolution du spectre IRTF du PA11 dans la région des carbonyles (150°C)

L'étude porte sur des films de PA11 non stabilisé en vieillissements accélérés (90-165 °C). Différentes approches de dépouillement des spectres IRTF seront discutées afin de déterminer les cinétiques d'oxydation des produits formés. Les données obtenues sont croisées avec celles provenant d'autres techniques de caractérisation physico-chimiques telles que la spectroscopie UV-Visible (jaunissement), la DSC (cristallinité) et la GPC (nombre d'acte de coupure de chaîne).

T. Pagnier<sup>1</sup>, E. Siebert<sup>1</sup> et A. Boréave<sup>2</sup><sup>1</sup>LEPMI 1130 rue de la Piscine BP 75 38402 Saint Martin d'Hères<sup>2</sup>IRCELYON 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne

Les perovskites de composition générale  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  présentent des caractéristiques électrocatalytiques qui les destinent à servir de catalyseurs d'oxydo-réduction et d'électrodes de piles à combustible. Durant leur fonctionnement, ces matériaux sont appelés soit à être en contact avec des atmosphères réductrices, soit à être polarisées électrochimiquement dans des conditions réductrices. Il est donc important de connaître leur stabilité dans ces conditions.

Nous avons étudié la réduction chimique et électrochimique de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (LSCF) par spectroscopie Raman, diffraction des rayons X, voltammétrie cyclique et chronoampérométrie potentiostatique, les mesures électrochimiques étant couplées à des mesures de spectroscopie Raman in situ. Par diffraction des rayons X sous hydrogène à haute température, nous avons mis en évidence une transition de la structure perovskite à une structure brownmillerite  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . La voltammétrie cyclique montre deux pics de réduction que nous attribuons aux couples  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ . Les spectres Raman, initialement sans bande bien définie, montrent dès le début de la réduction l'apparition d'un massif complexe constitué de bandes larges vers  $650\text{ cm}^{-1}$ . L'existence de ce massif dès le début de la réduction la structure locale du matériau s'approche de celle observée dans la brownmillerite, où le cobalt se trouve présent dans des environnements octaédrique et tétraédrique.



A gauche : voltammétrie triangulaire montrant les deux étapes de réduction de LSCF PC1 et PC2. A droite : spectres Raman obtenus en polarisant l'électrode de LSCF aux potentiels indiqués. Une bande vers  $620\text{ cm}^{-1}$  apparaît pour des potentiels inférieurs à PC1 et croît de manière importante pour des potentiels proches ou inférieurs à PC2.

## Etude structurale des carbones graphitisés par spectroscopie Raman

M. R. Ammar, O. A. Maslova, G. Guimbretière, A. Canizarès, P. Simon

CNRS UPR 3079 CEMHTI, Université d'Orléans, Orléans Cedex 2- France.

La spectroscopie Raman est devenue de nos jours la technique de choix pour caractériser les matériaux carbonés. Le spectre Raman d'un monocristal de graphite ne présente qu'une seule bande vibrationnelle (appelée bande G) située à environ  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, d'autres bandes additionnelles apparaissent lorsqu'un désordre structural s'installe, brisant ainsi la symétrie de translation, (e.g impuretés, bordures de feuillets, taille réduite des cristallites lacunes etc....) Ces bandes sont appelées "bandes de défauts": D ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) et D' ( $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ ). Des efforts considérables ont été consacrés à la quantification de la taille des cristallites déterminés par DRX par le rapport d'intensité  $I_D/I_G$  [1-4]. Néanmoins toutes ces quantifications échouent dans le cas des matériaux carbonés polis (augmentation considérable et aléatoire des bandes des défauts). Il est important de souligner que le processus de polissage est quelques fois indispensable avant d'effectuer les analyses Raman (e.g. identification des constituants des composites carbone-carbone, carbones dans les météorites etc.....). [5-6]

Dans le cadre de ce travail, des études structurales ont été réalisées sur une série de carbones graphitisables à différents précurseurs (Gilsonite, Coke d'antracène, Coke de pétrole, Coke de brai) permettant ainsi de définir une nouvelle calibration linéaire, mettant en jeu la taille des cristallites (DRX) et le paramètre Raman insensible au traitement de surface (Polissage).

[1] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1126.

[2] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 14095.

[3] O. Beyssac et al., *J. Metamorphic Geol.* **2002**, 20, 859.

[4] L. G. Cançado et al., *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 163106.

[5] M.R. Ammar, J.-N. Rouzaud, *Journal of Raman Spectroscopy* **2012**, 43, 207-211

[6] M. R. Ammar et al., *Spectroscopy Letters* **2011** 44, 535-538

## Structuration de promoteurs d'adhésion à une interface

M. Brogly, T.Elzein, S. Bistac

Université de Haute Alsace – LPIM – 3 rue Alfred Werner – 68093 Mulhouse Cx

Les molécules de type agent de couplage ou promoteurs d'adhésion offrent de nombreuses applications technologiques dans le collage structural, les couches minces, la lubrification ou encore la protection contre la corrosion. Sur la base de méthodes spectroscopiques avancées (notamment FTIR – PM-IRRAS), l'étude réalisée concerne l'adsorption, la croissance, la structuration (auto-assemblage) et les propriétés de nano-adhésion de promoteurs d'adhésion sur divers substrats. Les promoteurs de type thiols, amines et silanes en solution, ont été adsorbés sur différents substrats (or, acier, aluminium, cuivre, PDMS...) afin de révéler l'influence de la fonctionnalité de l'agent de couplage et de la nature du substrat sur la réactivité interfaciale et les propriétés de structuration. Une analyse multi-techniques (mouillabilité, microscopie à force atomique (AFM), spectroscopie infrarouge de réflexion d'absorption à modulation de polarisation [1] (PM-IRRAS)) montre que les interactions interfaciales (physisorption ou chimisorption) dépendent de la nature du substrat. L'auto-organisation conduit à la formation monocouches. Les observations réalisées indiquent que la structuration au sein de la monocouche est contrôlée par la taille de l'agent de couplage, la concentration de la solution initiale, le temps d'immersion et le type de substrat. La chimie de surface des couches auto-assemblées a été quantifiée par des mesures de force locale d'adhésion [2] (AFM).

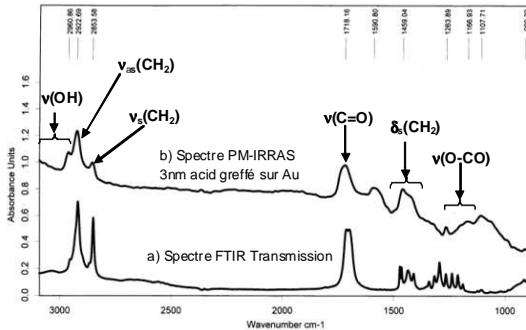


Figure 1: Spectres PM-IRRAS et Transmission de l'acide mercaptoundecanoïque

[1] T. Elzein, S. Bistac, M. Brogly, J. Schultz, *Macromol. Chem. Phys.*, 205, 181 (2004)

[2] H. Awada, O. Noel, T. Hamieh, Y. Kazzi, M. Brogly, *Thin Solid Films*, 519, 3690–3694 (2011)

## Preparation of specific mixed SAM surface for Estradiol SPR assay development

S. Kravchenko<sup>1,2</sup>, S. Shinkaruk<sup>3,4</sup>, B. Snopok<sup>1</sup>, C. Bennetau-Pelissero<sup>3,4</sup>, B. Bennetau<sup>2,5</sup>, L. Vellutini<sup>2,5</sup>

<sup>1</sup> V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Kyiv, Ukraine.

<sup>2</sup> Univ. Bordeaux, ISM, UMR 5255 ISM, Talence, France

<sup>3</sup> Univ. Bordeaux, Physiopathologie de la plasticité neuronale, U862, Bordeaux, France

<sup>4</sup> INSERM, Physiopathologie de la plasticité neuronale, U862, Bordeaux, France

<sup>5</sup> CNRS, ISM, UMR 5255 ISM, Talence, France

Gold nanoparticles have been used to improve the detection limit (LOD) or sensitivity of SPR immunoassay [1]. Several studies have shown that any such signal enhancement effect is proportional to the size of the nanoparticles and is also affected by the distance from the gold sensing surface [2]. The sensitivity enhancement of SPR assays is supposed to be achieved by bringing the nanoparticles closer to the gold sensor surface to gain better plasmon resonance [3].

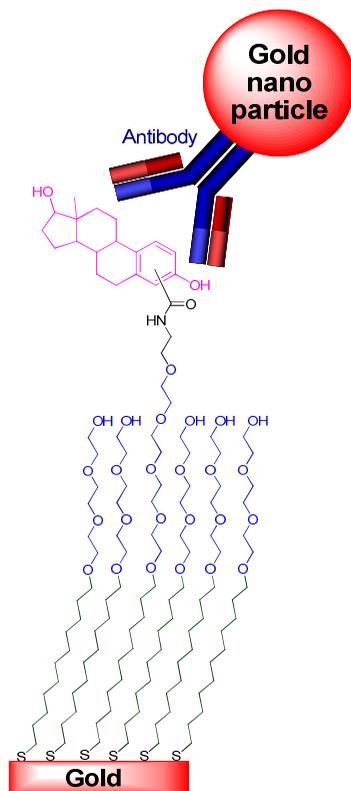


Figure: 17 $\beta$ -estradiol-linker modified SPR sensor surface

In the present study we report the development of an ultrasensitive SPR assay for estradiol using nanogold enhancement. To achieve the improvement of signal amplification we used specific mixed self-assembled monolayer (mSAM) surface. This mSAM with estradiol-bearing component consists of both a long alkyl chain and a terminal oligoethylene glycol moiety. The first is needed to form strong van der Waals interactions between spacers, which promotes accurate SAM formation [4]. The oligoethylene glycol moiety was introduced to prevent the nonspecific adhesion of biomaterial to the SAM [5]. This mSAM is expected to promote the closest approach to gold surface for nanoparticle.

[1] Anal. Chem. 1998, 70, 5177-5183

[2] J. Phys. Chem. B 1999, 103, 5826-5831

[3] Biosensors and Bioelectronics 23 (2007) 144–148

[4] Chem. Rev. 2005, 105, 1103-1169

[5] Langmuir 2001, 17, 5605-5620

## Isotherme d'adsorption de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{24}^{6-}$ sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : étude combinant analyses élémentaires, spectres Raman et UV-Vis

J. Moreau<sup>1,2</sup>, O. Delpoux<sup>2</sup>, E. Devers<sup>2</sup>, M. Digne<sup>2</sup>, S. Loridant<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, IRCELYON, UMR5256 CNRS-Université Claude Bernard Lyon 1, 2 av. Einstein, 69626 Villeurbanne.

<sup>2</sup> IFP Energies Nouvelles, Rond point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize.

Les dimères d'Anderson  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{24}^{6-}$  sont utilisés comme précurseurs pour synthétiser des catalyseurs d'hydrotraitement. L'imprégnation de ce dimère sur un support d'alumine est une étape clé de la synthèse car elle influence fortement l'activité du catalyseur obtenu. Le but de ce travail a été de déterminer les paramètres physico-chimiques gouvernant l'imprégnation de  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{24}^{6-}$  à la surface de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A cet effet, une étude combinant analyses élémentaires de Mo et Co, caractérisations UV-Vis et Raman ont été réalisées lors de l'adsorption isotherme de solutions aqueuses de ( $3\text{Co}^{2+}$  ;  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{24}^{6-}$ ) sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Les spectres Raman réalisés à la fois sur les filtrats et les solides imprégnés ont permis d'identifier les espèces molybdates présentes et les spectres UV-Vis de connaître l'environnement des ions cobalt. A faible concentration ( $[\text{Mo}] < 0,3 \text{ M}$ ), la solution est décomposée en  $\text{MoO}_4^{2-}$  et  $\text{Co}^{2+}$  au contact de l'alumine (Figure 1).

Ce phénomène s'explique par l'effet tampon du support qui induit une augmentation du pH dans les pores au-delà du domaine de stabilité de  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{24}^{6-}$ . [1-3] Lorsque  $[\text{Mo}]$  augmente, les ions  $\text{MoO}_4^{2-}$  s'accumulent à la surface de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et se condensent en  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . Aux concentrations intermédiaires ( $0,3 < [\text{Mo}] < 0,8 \text{ M}$ ), les espèces précédemment adsorbées ont neutralisé suffisamment de sites de surface pour éviter la poursuite de la décomposition du dimère qui peut alors s'adsorber via des interactions électrostatiques. Enfin, aux fortes concentration ( $[\text{Mo}] > 1,6 \text{ M}$ ), les quantités de  $\text{MoO}_4^{2-}$  et  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  adsorbées lors des premiers instants de l'imprégnation sont alors faibles face à la quantité de dimère conservée et adsorbée sur l'alumine de manière électrostatique. [3]

Aux concentrations intermédiaires ( $0,3 < [\text{Mo}] < 0,8 \text{ M}$ ), les espèces précédemment adsorbées ont neutralisé suffisamment de sites de surface pour éviter la poursuite de la décomposition du dimère qui peut alors s'adsorber via des interactions électrostatiques.

Enfin, aux fortes concentration ( $[\text{Mo}] > 1,6 \text{ M}$ ), les quantités de  $\text{MoO}_4^{2-}$  et  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  adsorbées lors des premiers instants de l'imprégnation sont alors faibles face à la quantité de dimère conservée et adsorbée sur l'alumine de manière électrostatique. [3]

[1] J. Moreau, O. Delpoux, K. Marchand, M. Digne, S. Loridant, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175 (2010) 397.

[2] J. Moreau, O. Delpoux, E. Devers, M. Digne, S. Loridant, *J. Phys. Chem. A*, 116 (2012) 263.

[3] J. Moreau, O. Delpoux, E. Devers, M. Digne, S. Loridant, *Langmuir*, soumis.

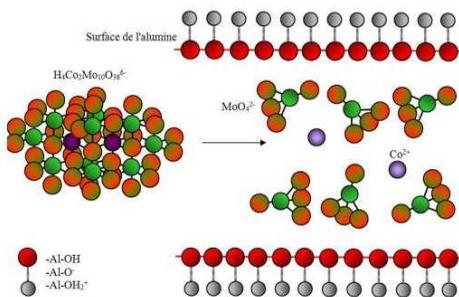


Figure 1. Représentation de la décomposition du dimère d'Anderson se produisant à la surface de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pour  $[\text{Mo}] < 0,3 \text{ M}$ .

## Spectroscopie Raman SERS des phases organiques dans la nacre *Pinctada Margaritifera*.

S. Ropers<sup>1</sup>, S. Margueron<sup>1</sup>, M. Dossot<sup>2</sup>, M. Rousseau<sup>3</sup>, A. Bartasyte<sup>4</sup>, S. Mc-Murtry<sup>4</sup>, J. Gleize<sup>5</sup>, M. Lauffer<sup>1,6</sup>, D. Saulnier<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Univ. Lorraine - SUPELEC, LMOPS, EA 4423, F-57070 Metz

<sup>2</sup> Univ. Lorraine, LCPME, UMR 7564, F-54601 Vandoeuvre les Nancy

<sup>3</sup> Univ. Lorraine, PPIA, UMR 7561, Biopôle, F-54505, Vandoeuvre les Nancy.

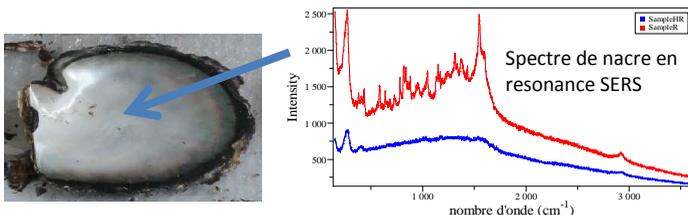
<sup>4</sup> Univ. Lorraine, IJL, UMR 7198, F-54042, Nancy

<sup>5</sup> Univ. Lorraine, LCP-A2MC, EA4632, F-57070, Metz

<sup>6</sup> Centre Ifremer du Pacifique, F-98719, Polynésie française

La nacre est un biominéral formé par le manteau de l'huître perlière. Composée de carbonate de calcium en majorité, elle renferme une structure en couche, avec une alternance de phase minérale et de phase organique qui lui confère des propriétés optiques et mécaniques remarquables. Le processus de biominéralisation et la composition de la phase organique restent cependant mal connus. Notamment la structure et la nature des pigments de la nacre posent le problème de la détermination des couleurs des perles et de leur relation avec le processus de biominéralisation.

Les spectres Raman de la nacre montrent que les zones sans coloration présentent majoritairement un spectre intense composé de la phase inorganique (aragonite) qui limite l'identification des phases organiques alors que les zones colorées présentent une fluorescence importante avec une résonance des pigments difficile à éviter. Nous avons recherché à obtenir les spectres Raman associés aux phases organiques de la nacre. Par la combinaison d'attaques chimiques pour dissoudre la phase inorganique et l'utilisation de colloïdes d'or, nous avons réussi à extraire le spectre Raman de la phase organique de zone non colorée en résonance SERS. Les spectres montrent des modes associés à la présence de protéines, de polysaccharides, lipides qui ont été comparés à des extraits de nacres. Les résultats sont en cours d'application à l'analyse des zones colorées.



## Elaboration et caractérisations vibrationnelles/interférométriques des multicouches à base d'oxydes mixtes $ZrO_2-SiO_2$ par voie sol-gel.

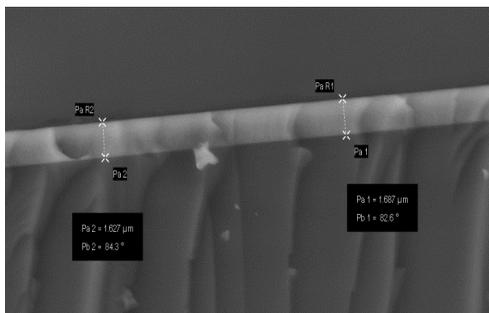
S. TOUCHEFEU<sup>1</sup>, M. R. AMMAR<sup>1</sup>, B. ROUSSEAU<sup>2</sup>, P. SIMON<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CNRS UPR 3079 CEMHTI, Orléans Cedex 2- France.

<sup>2</sup> CNRS UMR 6607 LTN, Nantes Cedex 3- France

Aujourd'hui, les matériaux organiques pour des applications dans le domaine optique représentent un intérêt croissant grâce à l'ingénierie moléculaire qui permet de conférer au matériau les propriétés souhaitées. Ce type de démarche peut également s'appliquer aux inorganiques, qui sont utilisés en optique depuis de longues décennies. Nous appliquons une telle démarche sur des matériaux mixtes à base de  $ZrO_2$  et de  $SiO_2$  ayant des proportions variées des phases chimiques,  $xZrO_2-(1-x)SiO_2$  avec  $0.3 \leq x \leq 0.6$ . Ils pourront avoir beaucoup d'applications, via la modulation de l'indice de réfraction final.

Dans le cadre de ce travail, outre l'aspect chimique, l'utilisation des multicouches minces inorganiques, élaborées par voie sol-gel (*a priori* procédé simple, aisément transposable industriellement) a démontré la faisabilité de telles applications. Des multicouches (par dip-coating) de  $ZrO_2-SiO_2$  denses et transparentes dans la gamme spectrale désirée et à épaisseurs contrôlées, ont été réalisées atteignant aisément des épaisseurs de l'ordre du micron. Des études vibrationnelles de ces couches, permettent de caractériser leur structure et leur composition. Par ailleurs, des mesures interférométriques en lumière blanche couplées au spectromètre Raman ont permis d'atteindre l'épaisseur et l'homogénéité des couches, avec des résolutions spatiales micrométriques.



**Figure :** Image électronique prise par MEB-FEG sur la tranche d'une multicouche constituée de 16 dépôts (épaisseur de  $1.66 \pm 0.03 \mu m$ ).

# Liste des participants

AMMAR	Mohamed Ramzi	CEMTHI – CNRS Orléans	mohamed-ramzi.ammar@cnrs-orleans.fr
ASSAF	Ali	GEPEA, Nantes	ali.assaf1@univ-nantes.fr
BELLEIL	Michel	Renishaw SAS	michel.belleil@renishaw.com
BENEVIDES FERREIRA	Jose Flavio	ISM - GSM, Bordeaux	jffbenev@yahoo.com.br
BERQUIER	Jean-Marc	Saint-Gobain Recherche	jean-marc.berquier@saint-gobain.com
BIGNAN	Helene	Arkema - Groupement De Recherche	helene.bignan@arkema.com
BOCKENMEYER	Morgane	Fondis Electronic	m.bockenmeyer@fondiselectronic.com
BONHOMMEAU	Sébastien	ISM - GSM, Bordeaux	s.bonhommeau@ism.u-bordeaux1.fr
BOURGEOIS	Lydie	ISM - GSM, Bordeaux	l.bourgeois@ism.u-bordeaux1.fr
BOURSON	Patrice	LMOPS, Metz	bourson@univ-metz.fr
BROGLY	Maurice	LPIM, Université De Haute Alsace	maurice.brogly@uha.fr
BRUN	Nadège	LMOPS, Supelec, Metz	nadege.brun@supelec.fr
BRUNEEL	Jean-Luc	ISM - GSM, Bordeaux	jl.bruneel@ism.u-bordeaux1.fr
BRUNO	Beccard	Thermo Fisher Scientific	bruno.beccard@thermofisher.com
BUFFETEAU	Thierry	ISM - GSM, Bordeaux	t.buffeteau@ism.u-bordeaux1.fr
CANIZARÈS	Aurélien	CEMTHI – CNRS Orléans	canizares@cnrs-orleans.fr
CHAMPAGNON	Bernard	Université Lyon1-Umr5620 Cnrs	bernard.champagnon@univ-lyon1.fr
CHAUDEMANCHE	Samuel	Institut Jean Lamour, Nancy	samuel.chaudemanche@ijl.nancy.universite.fr
CHEVREL	Marie-Claire	LRGP CNRS Upr 3349, Nancy	chevr7193@ensic.inpl-nancy.fr
COLAS	Maggy	CEC-SPCTS, Limoges	maggy.colas@unilim.fr
COLINEAUX	Pascal	Agilent Technologies Sales & Services Gmbh & Co. Kg	pascal_colineaux@non.agilent.com
CRÉMOUX	Tatiana	ISM - GSM, Bordeaux	t.cremoux@ism.u-bordeaux1.fr
DAMIA	Chantal	SPCTS, Limoges	chantal.damia@unilim.fr
DATURI	Marco	Université de Caen	Marco.Daturi@ensicaen.fr
DAUGEY	Nicolas	ISM - GSM, Bordeaux	n.daugey@ism.u-bordeaux1.fr
DELHAYE	Caroline	SAFIRR, Bordeaux	c.delhaye@ism.u-bordeaux1.fr
DIDIER	Bourgeois	Thermo Fisher Scientific	didier.bourgeois@thermofisher.com
DIFFINÉ	Pierre	Bruker Optics	pierre.diffine@brukeroptics.fr
DOROZHKIN	Pavel	Renishaw Sas	dorozhkin@ntmdt.ru
DURICKOVIC	Ivana	Cete De L'Est - Laboratoire Régional Des Ponts Et Chaussée	ivana@durickovic.org
DUSSAUZE	Marc	ISM - GSM, Bordeaux	m.dussauze@ism.u-bordeaux1.fr
FILLIUNG	Aurélie	LMOPS, Supelec, Metz	aurelie.filliung@supelec.fr
FOLTRAN	Stéphanie	ISM - GSM, Bordeaux	s.foltran@ism.u-bordeaux1.fr
GIACOMAZZI	Angélique	Certech	angelique.giacomazzi@certech.be
GRONDIN	Joseph	ISM - GSM, Bordeaux	j.grondin@ism.u-bordeaux1.fr
GUERY	Guillaume	ICMCB-CNRS, Bordeaux	gguery@clemson.edu

GUILLAUME	François	ISM - GSM, Bordeaux	f.guillaume@ism.u-bordeaux1.fr
GUILMENT	Jean	Arkema	jean.guilment@arkema.com
GUIMBRETIERE	Guillaume	CEMTHI – CNRS, Orléans	guillaume.guimbretiere@cnrs-orleans.fr
HUMBERT	François	LCPME, Université de Nancy	francois.humbert@lcpme.cnrs-nancy.fr
HUSER	Julien	LPIM, Université De Haute Alsace	julien.huser@uha.fr
JAMAL	Dima	LCPME, Université de Nancy	dima_m_jamal@hotmail.com
JEANNIN	Marc	LASIE - Université De La Rochelle	marc.jeannin@univ-lr.fr
JUMEAU	Richard	Total Petrochemicals France, LMOPS, Metz	richard.jumeau@supelec.fr
KOZODAEV	Dimitry	Optophase	kozodaev@ntmdt.eu
KRAVCHENKO	Sergii	ISM – C2M, Bordeaux	kravchenko.srg@gmail.com
LACARRIERE	Valérie	Corning Sas CETC	lacarrie@corning.com
LAGRAVE	Xavier	Horiba Scientific	xavier.lagrange@horiba.com
LAHFID	Abdeltif	BRGM	a.lahfid@brgm.fr
LARAT	Vincent	Horiba Jobin Yvon	vincent.larat@horiba.com
LAUER	Fabian	Bruker Optics	fabian.lauer@brukeroptics.fr
LAUFFER	Mathieu	Ifremer	pathe54mat@hotmail.fr
LE BOURDON	Gwénaëlle	ISM - GSM, Bordeaux	g.lebourdon@ism.u-bordeaux1.fr
LECOMTE	Sophie	CBMN, Bordeaux	s.lecomte@cbmn.u-bordeaux.fr
LOPEZ	Julien	Optophase	julien.lopez@optophase.com
LORIDANT	Stéphane	Institut de Recherches Sur La Catalyse Et L'Environnement, Lyon	stephane.loridant@irclyon.univ-lyon1.fr
MAI THI	Hai Ha	LEPMI – CNRS, Grenoble	maithi00@yahoo.com
MARGUERON	Samuel	LMOPS, Supelec, Metz	margueron_sam@metz.supelec.fr
MASCETTI	Joëlle	ISM - GSM, Bordeaux	j.mascetti@ism.u-bordeaux1.fr
MASLOVA	Olga A.	CEMHTI – CNRS, Orléans	olga.maslova@cnrs-orleans.fr
MAUSSANG	Sébastien	Renishaw Sas	sebastien.maussang@renishaw.com
MEDINA- BONDUELLE	Yaocihuatl	ISM - GSM, Bordeaux / Laboratoire De Génie Chimique, Toulouse	yaocihuatl.medinagonzalez @ensiacet.fr
MEILLAN	Matthieu	ISM – C2M, Bordeaux	m.meillan@ism.u-bordeaux1.fr
MEZZETTI	Alberto	LASIR, Lille	alberto.mezzetti@libero.it
MICHEL	Rudy	CEMHTI – CNRS, Orléans	rmichel@cnrs-orleans.fr
MOREAC	Alain	I.P.R., Université De Rennes 1	alain.moreac@univ-rennes1.fr
NAJI	Mohamed	CEMHTI – CNRS, Orléans	mohamed.naji@cnrs-orleans.fr
NAJJAR	Samar	ISM – GSM, Bordeaux	s.najjar@ism.u-bordeaux1.fr
NAUBRON	Jean-Valère	Spectropole- Fédération De Chimie De Marseille - Fr 1739	jean-valere.naubron@univ-amu.fr
OKAMBA-DIOGO	Octavie	Arts Et Metiers Paristech, Cnrs Umr 8006, Pimm	octavie.okamba-diogo@ensam.eu
PAGNIER	Thierry	LEPMI – CNRS, Grenoble	thierry.pagnier@lepmi.grenoble-inp.fr
PERCOT	Aline	Upmc-Ladir Umr 7075	aline.percot@upmc.fr
PERE	Eve	Ipem – Ecp, Pau	eve.pere@univ-pau.fr
PERIER	Caroline	Agilent Technologies	caroline.perier@agilent.com
ROBERT	Sylvie	IMM - CNRS, Aix-Marseille	srobert@imm.cnrs.fr

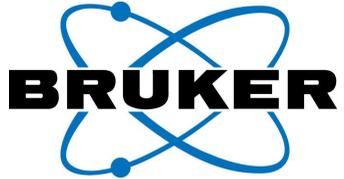
RODRIGUEZ	Vincent	ISM – GSM, Bordeaux	v.rodriquez@ism.u-bordeaux1.fr
ROPERS	Solene	LMOPS, Supelec, Metz	ropers.solene57@orange.fr
SAGET	Grégoire	Opton Laser International	gregoire.saget@optonlaser.com
SERGEANT	Nicolas	LEPMI – CNRS, Grenoble	Nicolas.Sergent@phelma.grenoble-inp.fr
SERVANT	Laurent	ISM – GSM, Bordeaux	l.servant@ism.u-bordeaux1.fr
SIMON	Guilhem	LADIR, UPMC, Paris	guilhem.simon@upmc.fr
SIMON	Patrick	CEMHTI – CNRS – site HT	simon@cnrs-orleans.fr
SMITH	Christopher	LCPO, ENSCBP, Bordeaux	csmith@enscbp.fr
TALAGA	David	ISM – GSM, Bordeaux	d.talaga@ism.u-bordeaux1.fr
TARTARUGA	Julie	LMOPS, Supelec, Metz	juliettezit@hotmail.com
TASSAING	Thierry	ISM – GSM, Bordeaux	t.tassaing@ism.u-bordeaux1.fr
TCHAYA	Maxime	Witec GmbH, Germany	maxime.tchaya@witec.de
TCHERBAK	Nicolas	Lot-Oriel	tcherbak@lot-oriel.fr
TENE ABUNG NGUETCHUESSI	Ebenezer	IPREM, Pau	ebenezer.tteneabungnetchuessi @univ-pau.fr
TORRE	Jean-Philippe	CNRS, UPPA, Pau	jean-philippe.torre@univ-pau.fr
TOUCHEFEU	Stephanie	CEMHTI – CNRS, Orléans	stephanie.touchefeu@cnrs-orleans.fr
VEITMANN	Marie	Total Petrochemicals France, LMOPS, Metz	marie.veitmann@gmail.com
VELLUTINI	Luc	ISM – C2M, Bordeaux	l.vellutini@ism.u-bordeaux1.fr
VIGOUROUX	Helene	CEA, Le Barp	vigouroux@icmcb-bordeaux.cnrs.fr
WILLE	Guillaume	BRGM, Orléans	g.wille@brgm.fr
WOJCIESZAK	Marine	LADIR, UPMC, Paris	marine.wojcieszak@gmail.com

# Notes

# Exposants



**Agilent Technologies**



**HORIBA**  
Scientific

**JASCO** France



**RENISHAW**   
apply innovation



**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC

**WITec**  
focus innovations

Mercredi 6 Juin	Jeudi 7 Juin	Vendredi 8 Juin
	<p data-bbox="197 584 258 916"><b>Session 1 : Développements expérimentaux</b></p>	<p data-bbox="183 172 272 539"><b>Session 1 : Chimie de Surface / Clôture des journées et remise des prix oral et poster</b></p>
8h30		8h30
10h30	<p data-bbox="316 584 342 916"><b>Pause / Poster / Exposants</b></p>	<p data-bbox="316 320 342 392"><b>Pause</b></p>
11h00	<p data-bbox="384 584 445 916"><b>Session 2 : Développements expérimentaux</b></p>	<p data-bbox="384 188 445 520"><b>Remise médaille d'argent CNRS à Thierry Buffeteau</b></p>
12h30	<p data-bbox="507 584 568 916"><b>Déjeuner Buffet / Poster / Exposants</b></p>	<p data-bbox="518 252 544 456"><b>Cocktail- Buffet</b></p>
14h00	<p data-bbox="664 584 689 916"><b>Session 3 : Suivi réactionnel</b></p>	14h00
16h00	<p data-bbox="764 584 790 916"><b>Pause / Poster / Exposants</b></p>	16h00
16h30	<p data-bbox="832 584 857 916"><b>Session 4 : Suivi réactionnel</b></p>	16h30
18h00	<p data-bbox="955 564 1016 935"><b>Départ en bus pour le Château Bouscaut / Dîner de Gala</b></p>	18h00