

Caractérisation ex-situ de la diffusion : mesures par spectroscopie Raman

Charles Le Losq
lelosq@ipgp.fr



Spectroscopie Raman

Reconnaissance de phases, composés...

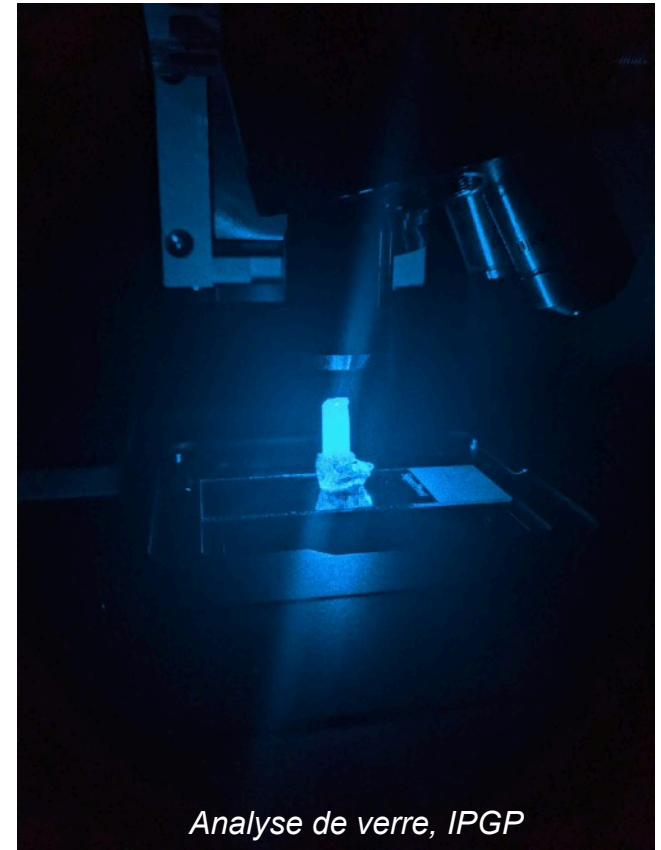
Cartographie (phase, structure... processus diffusifs !)

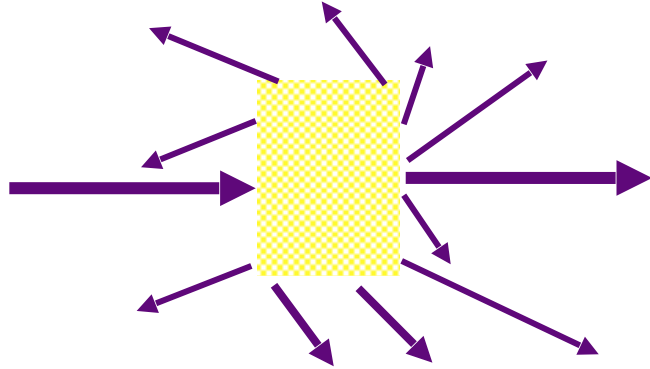
Etude structurale des matériaux (sensus lato)

Mesures de composition (e.g. teneur en eau)

Mesures RedOx (ex : Fe dans verres)

Suivi de processus chimiques (réactions, altération, diffusion) et physique (déformation, etc.)

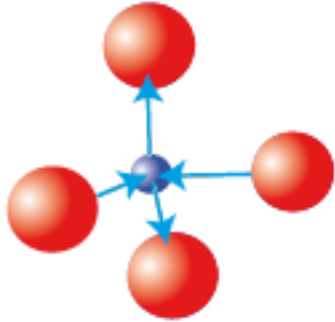




L'effet Raman : diffusion *inélastique* de la lumière dans la matière

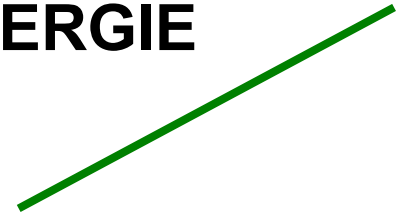
1923 : prédit par Adolph Smekal
1928 : découvert par Sir C.V. Raman
et son étudiant K.S. Krishnan
(Landsberg et Mandelstam aussi...)
1930 : prix Nobel de Physique



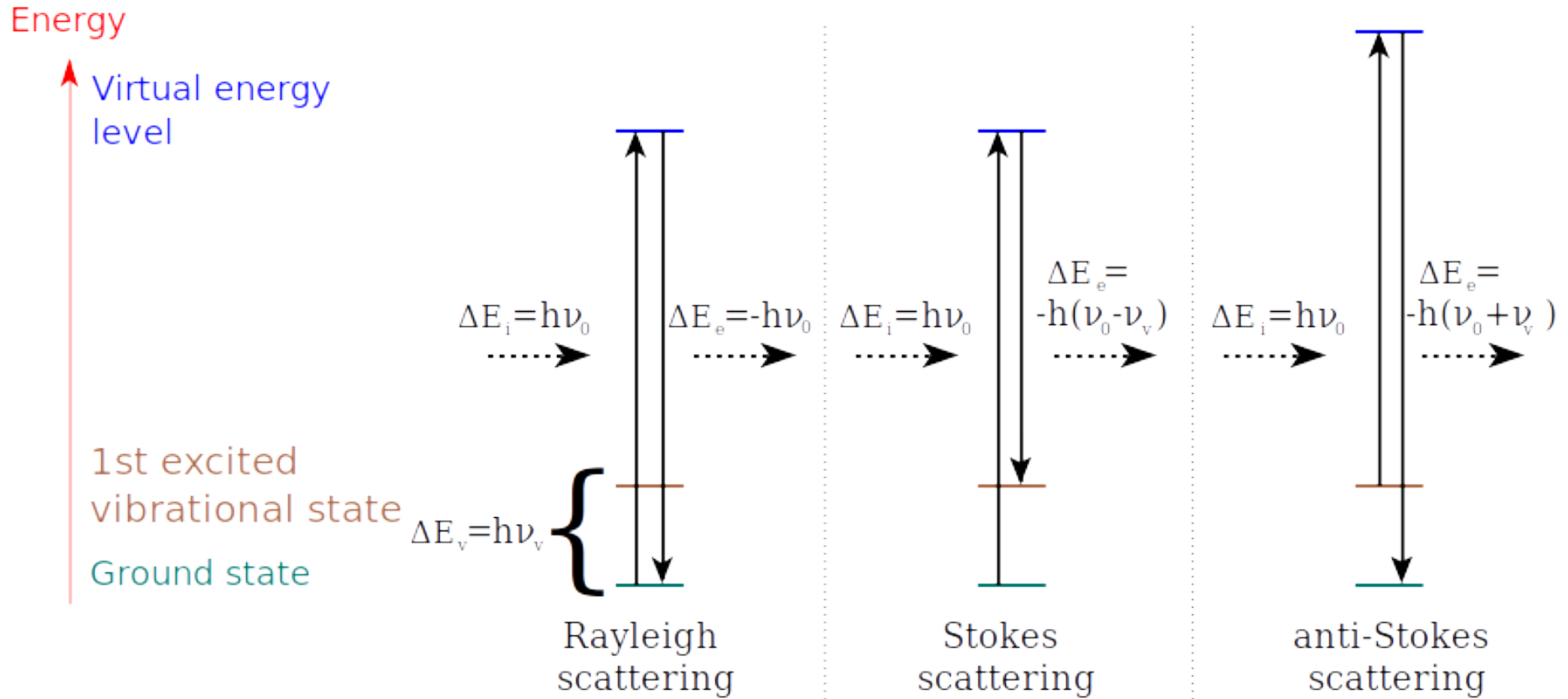


MOLÉCULES = OSCILLATEURS ATOMIQUES

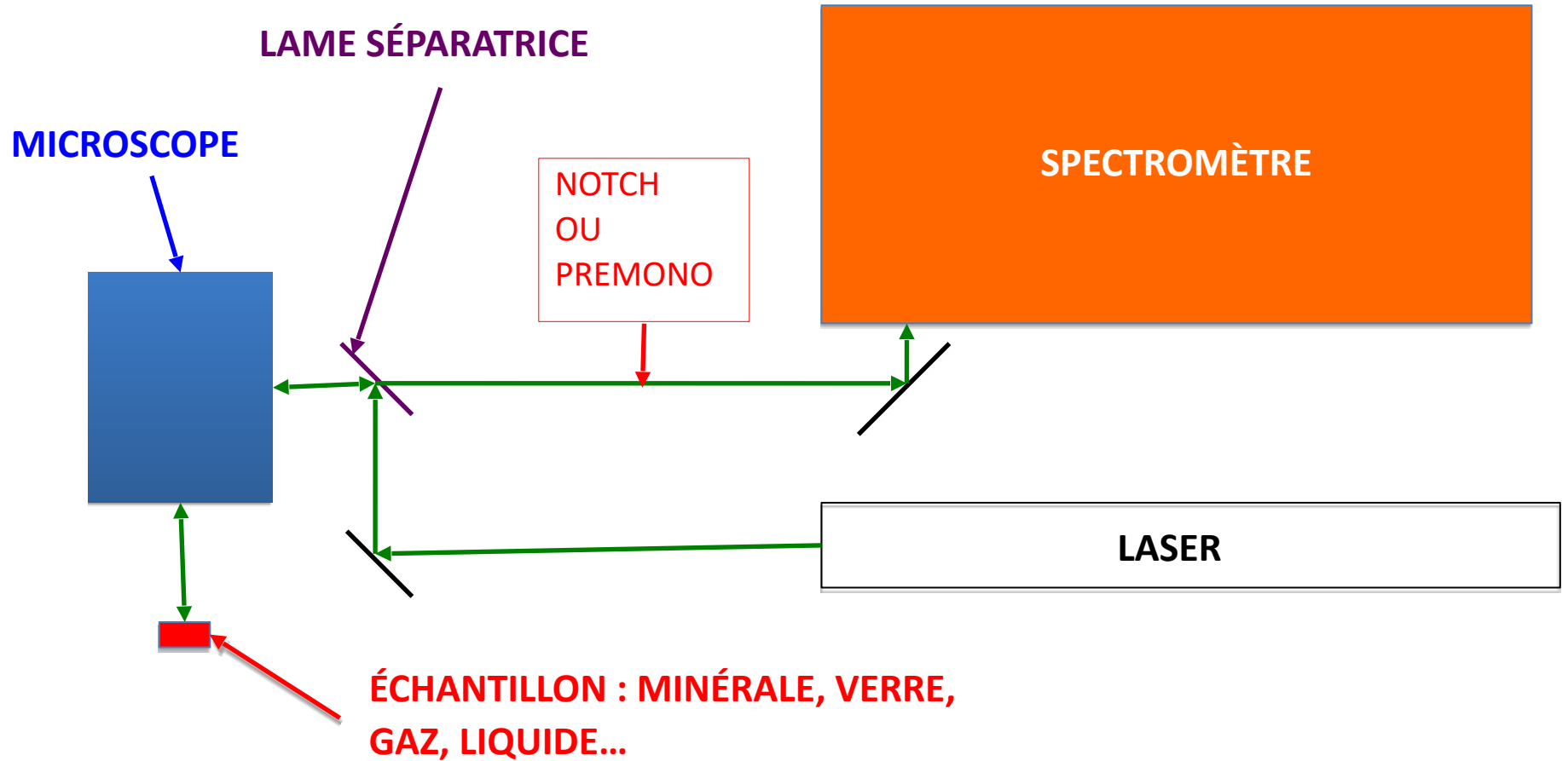
FAISCEAU LASER MONOCHROMATIQUE = ÉNERGIE



L'effet Raman

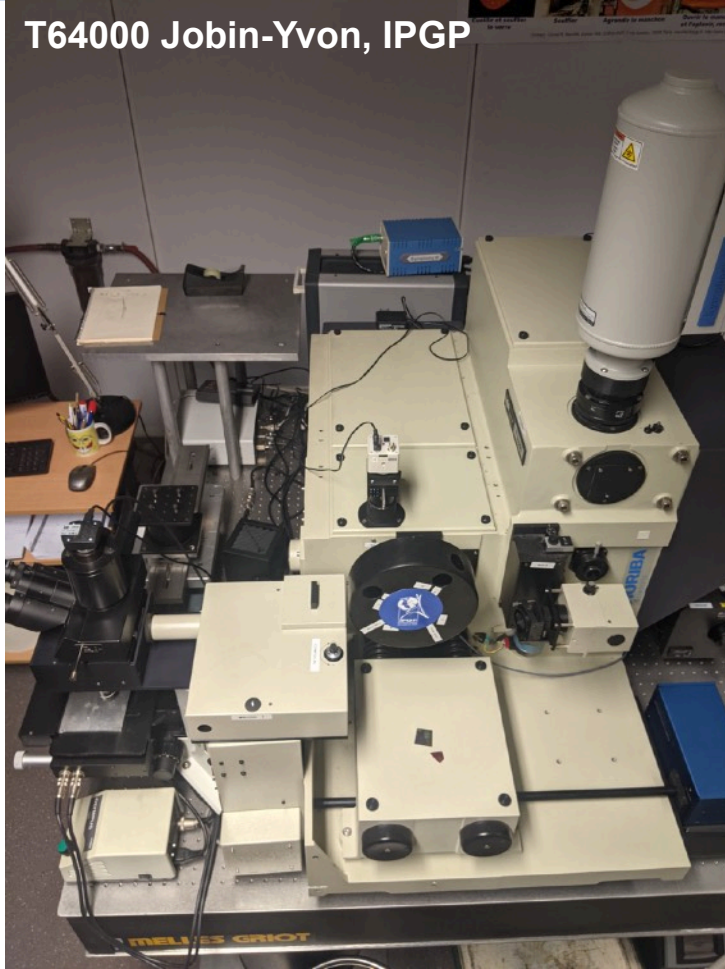


Spectromètre

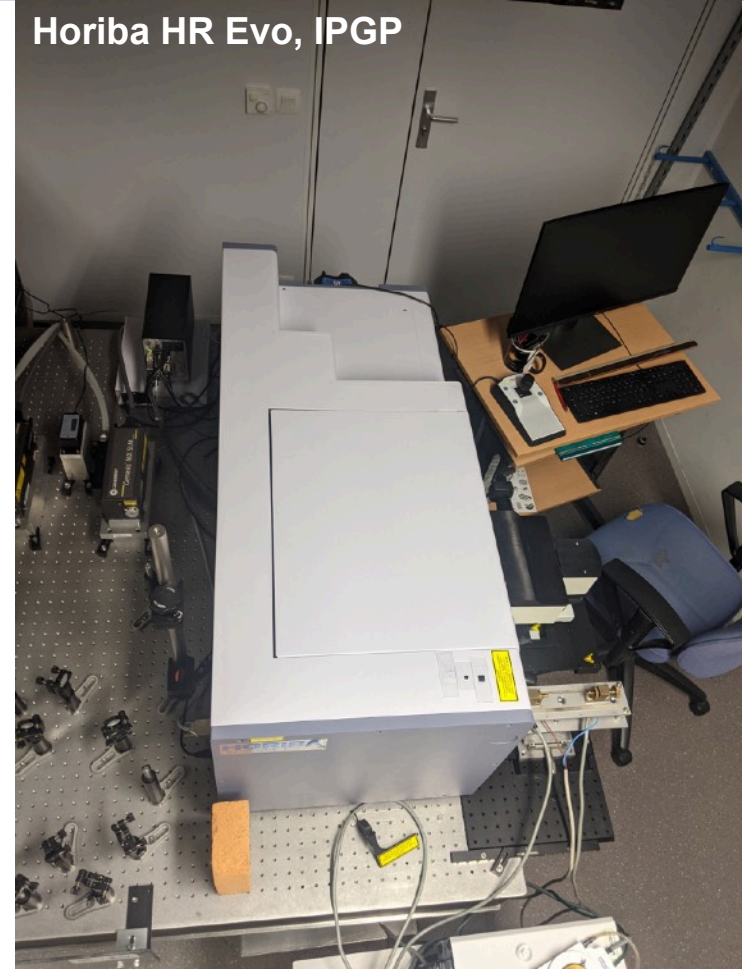


Spectromètre

T64000 Jobin-Yvon, IPGP



Horiba HR Evo, IPGP

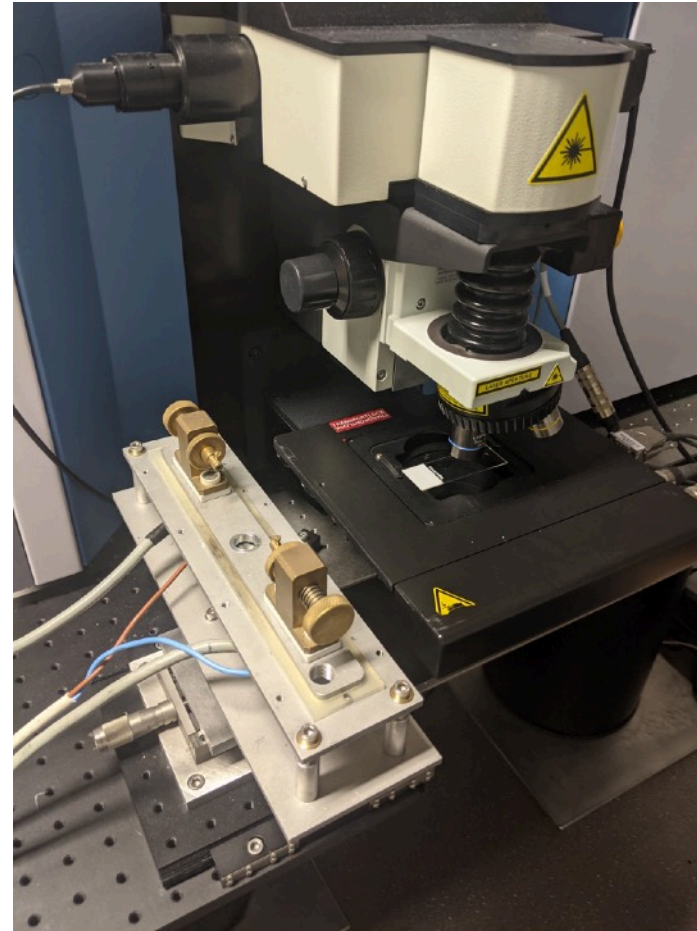


IPGP HR Evolution

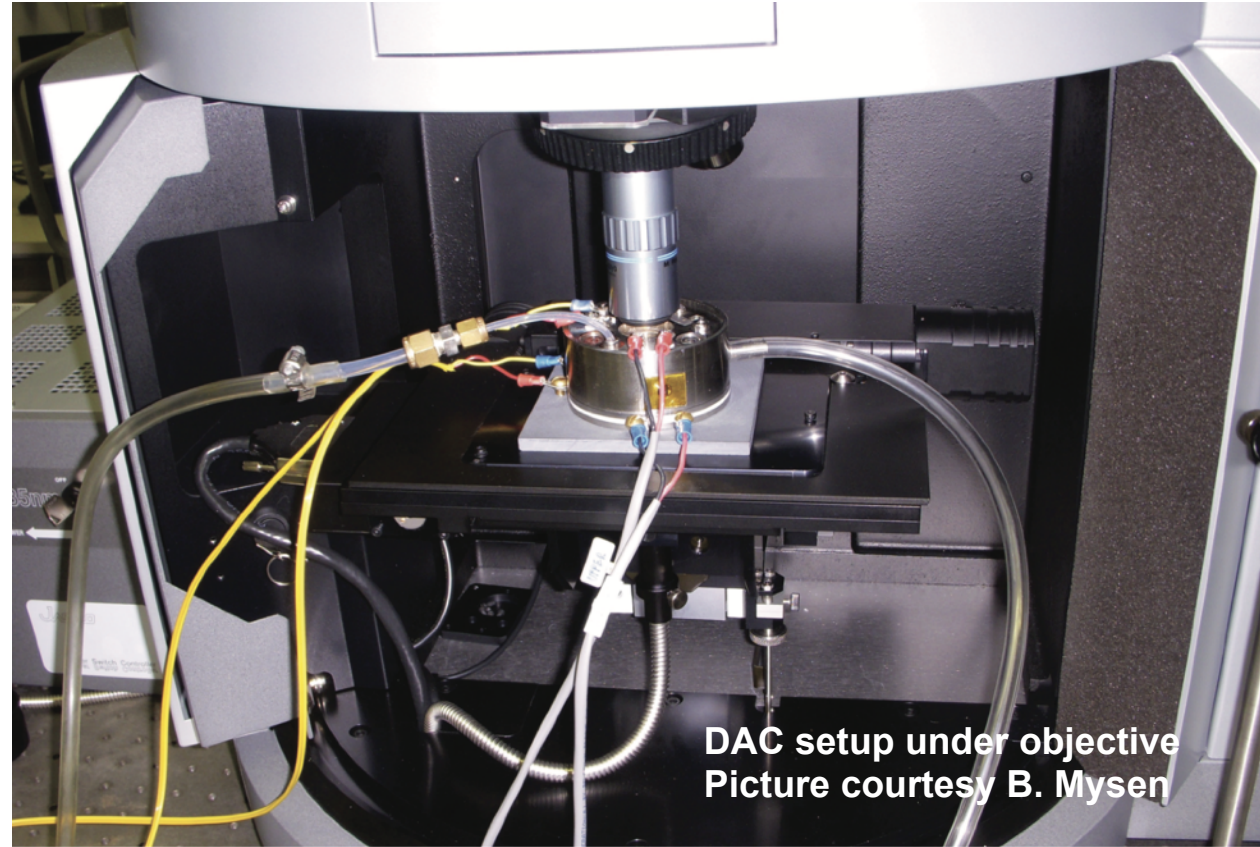
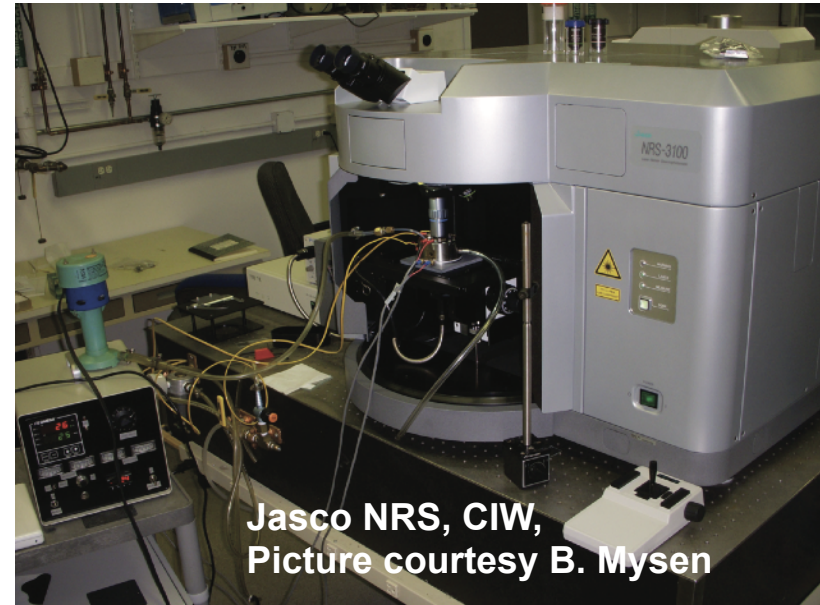
Platinum heating wire

200-1700 °C @ $\pm 10^\circ$

In situ measurements

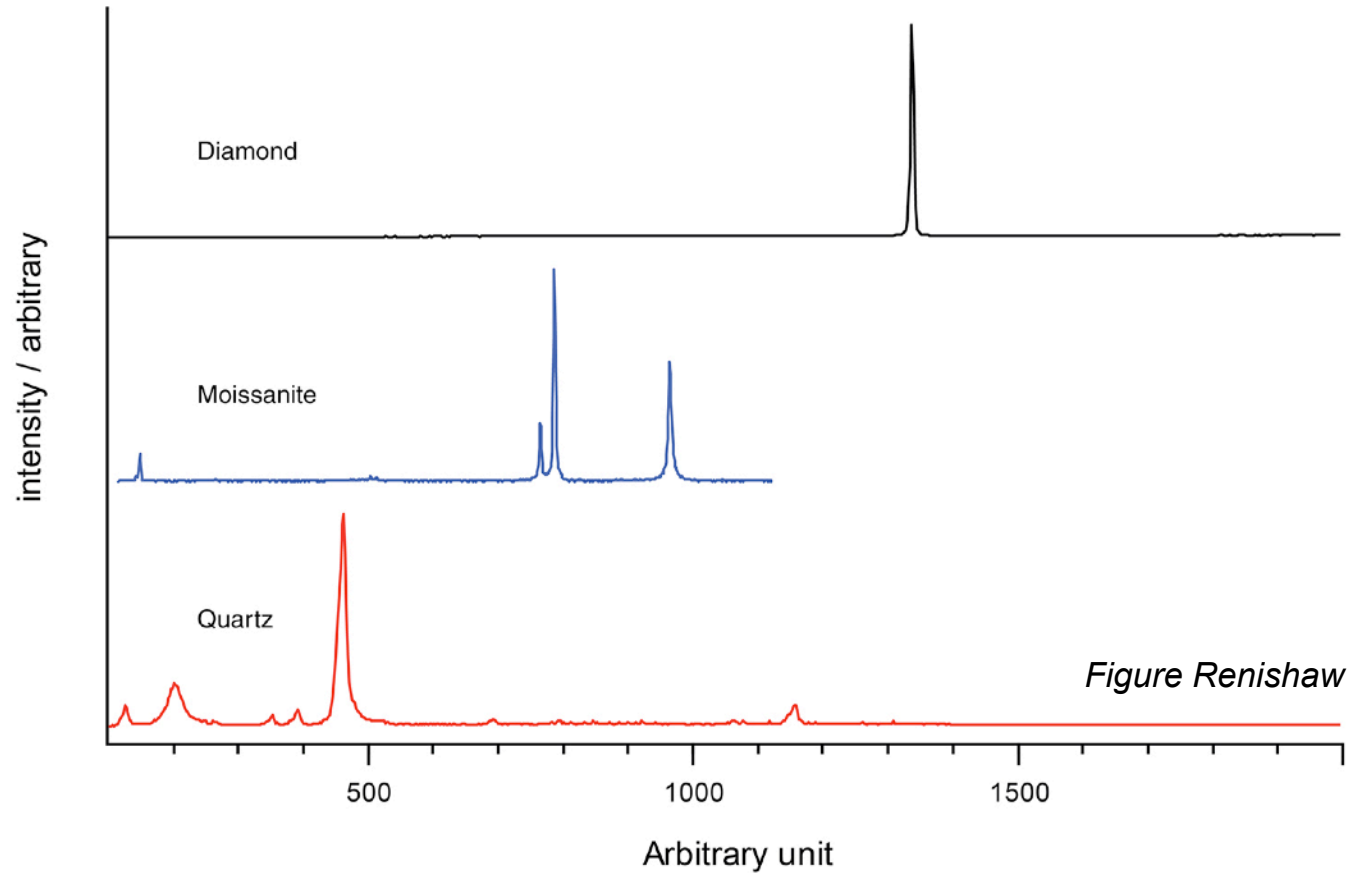


Spectromètre



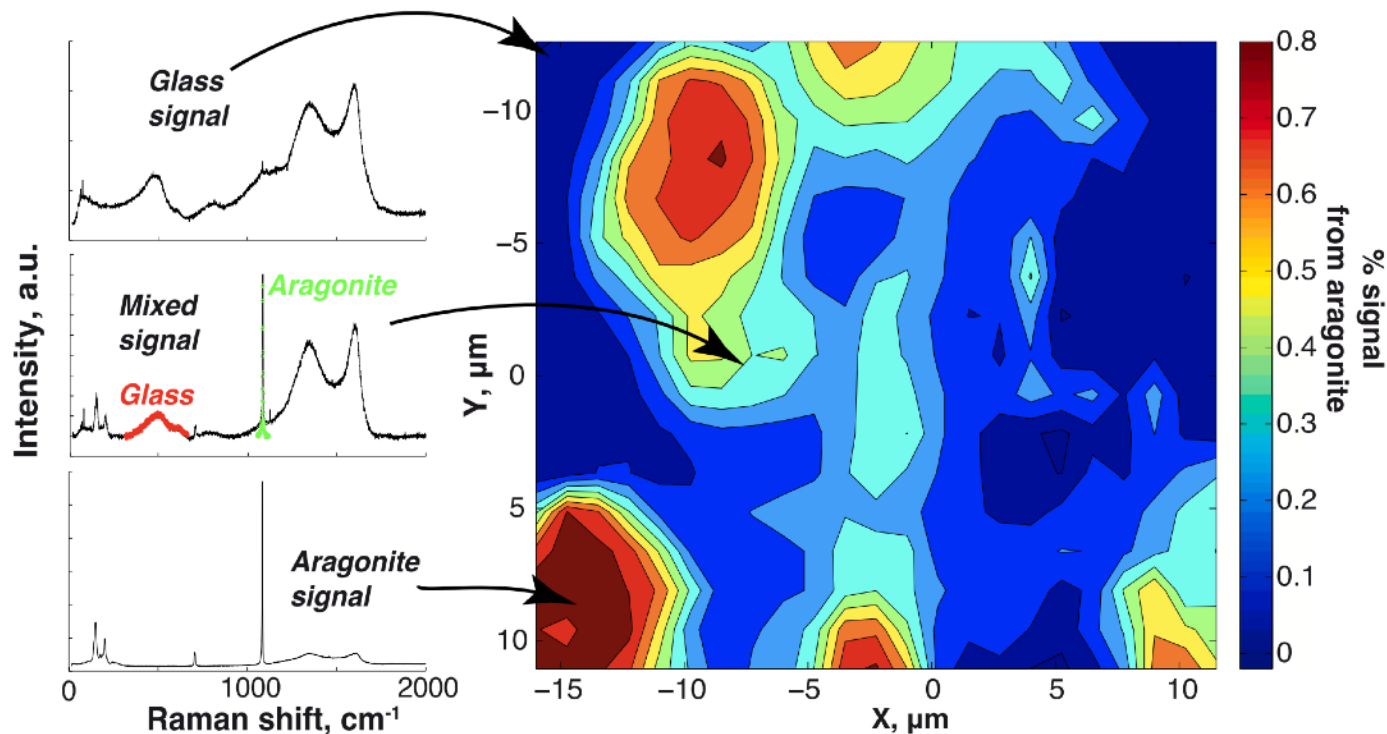
Flexibilité importante > spot, ligne, 2D, 3D !

Temps de comptage, puissance laser, ouverture confocal > optimisation en fonction du signal reçu et de la précision spatiale requise



Flexibilité importante > spot, ligne, 2D, 3D !

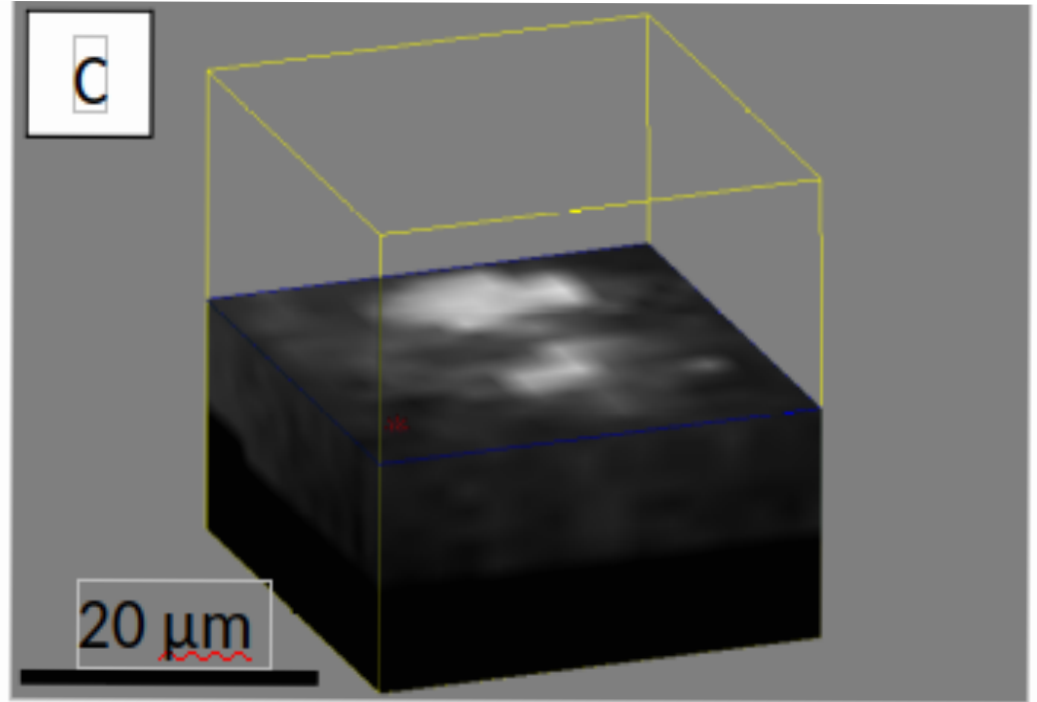
Temps de comptage, puissance laser, ouverture confocal > optimisation en fonction du signal reçu et de la précision spatiale requise



Exemple : cristaux aragonite dans verre
(Amalberti et al. CG 2021)

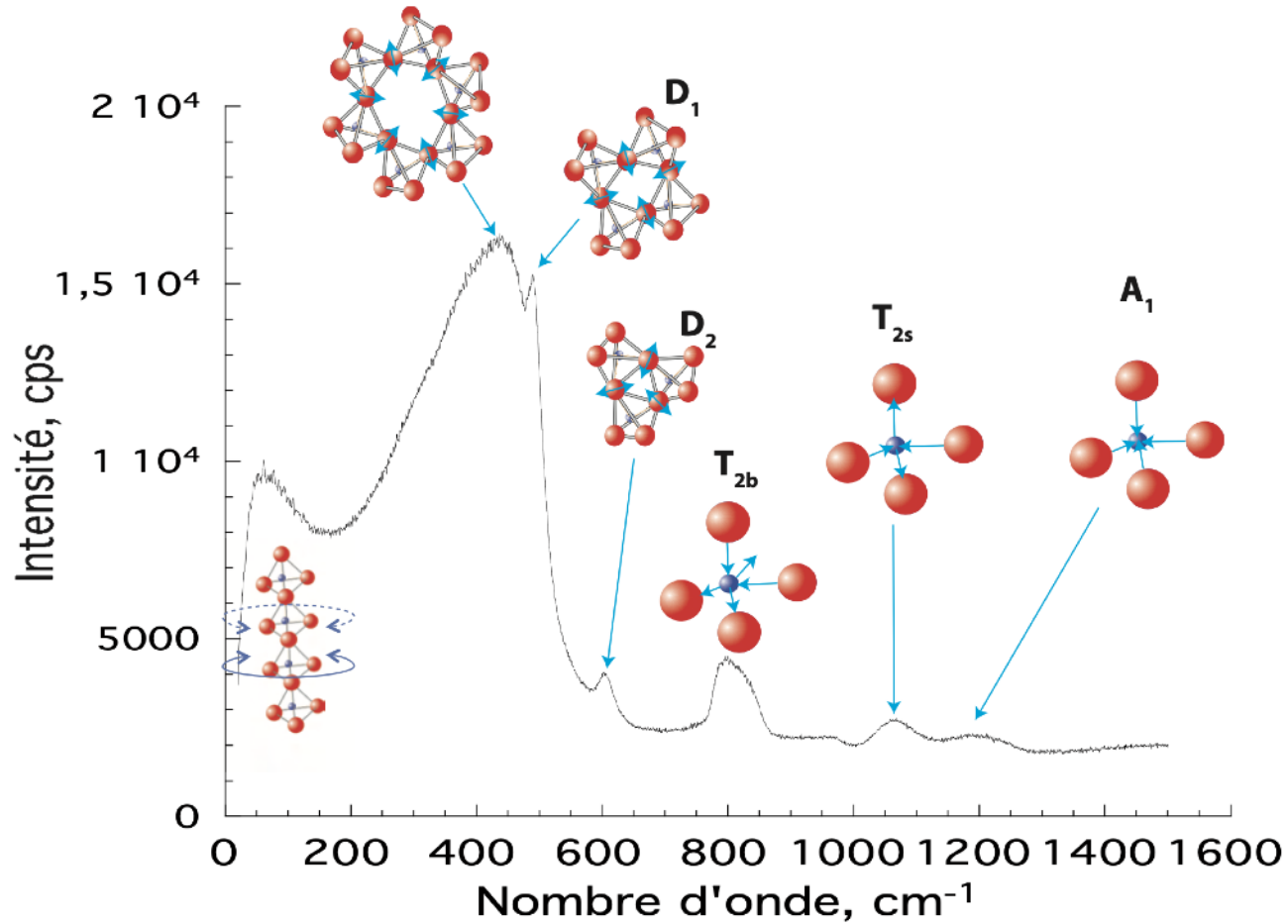
Flexibilité importante > spot,
ligne, 2D, 3D !

Temps de comptage,
puissance laser, ouverture
confocal > optimisation en
fonction du signal reçu et de
la précision spatiale requise

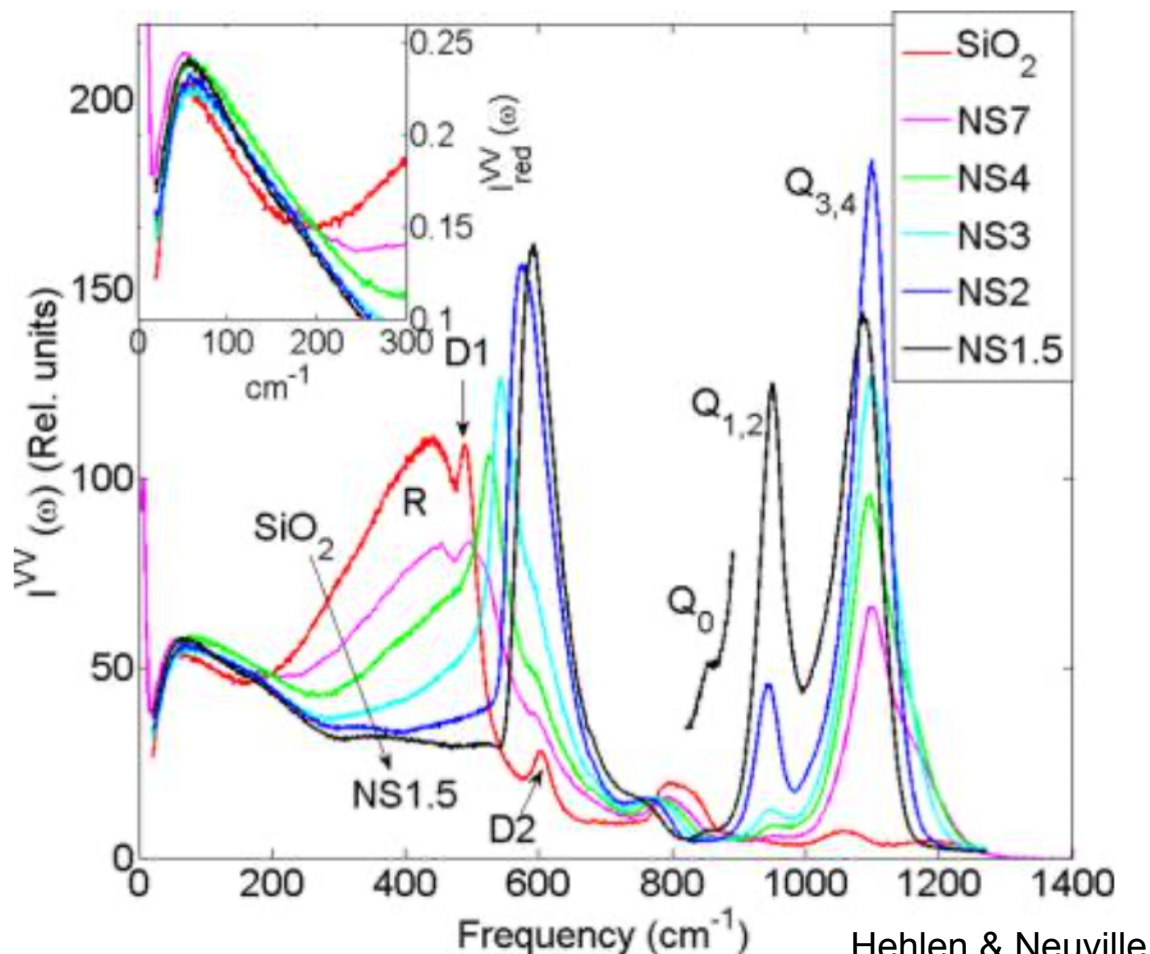


Exemple : en 3D, inclusion de
wallstromite dans un diamant du
manteau (*Timmermann et al., Science, 2019*)

Spectres de verres : exemple SiO_2



Spectres de verres : exemple des silicates



Hehlen & Neuville
2015

Alumino-silicates :

Pic Boson vers 60-90 cm^{-1}

200-700 cm^{-1} : vibrations T-O-T

700-800 cm^{-1} : rocking TO_4

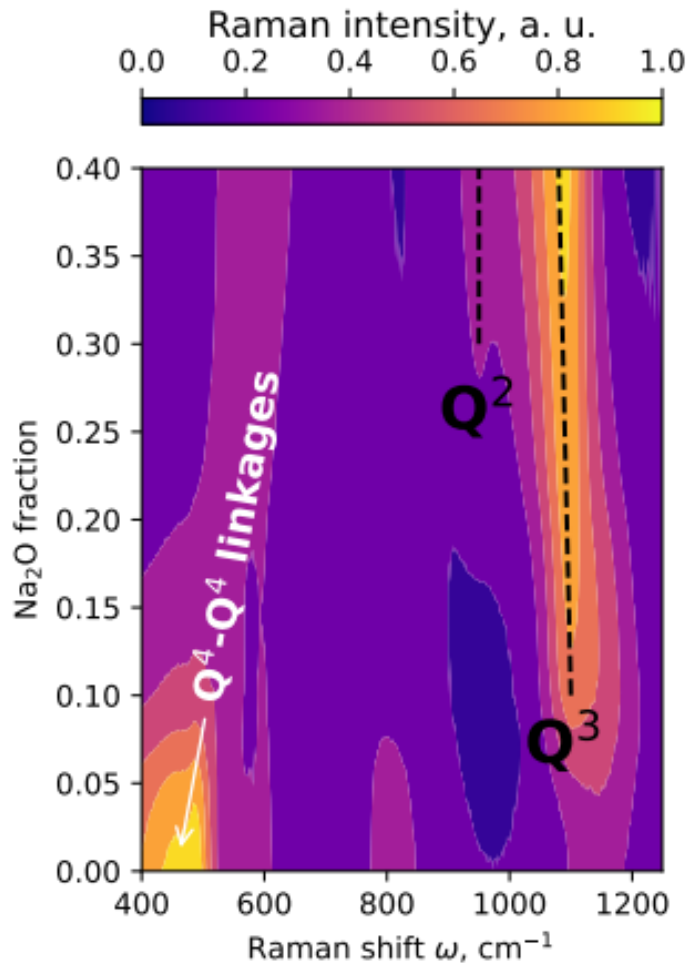
800-1300 cm^{-1} : étirements T-O

T = Si, Al...

Borosilicates :

2 pics additionnels vers 1300-1500 cm^{-1} attribués à BO_3/BO_4

Spectres de verres : dépolymérisation par ajout Na_2O dans SiO_2



Changements de composition => structure

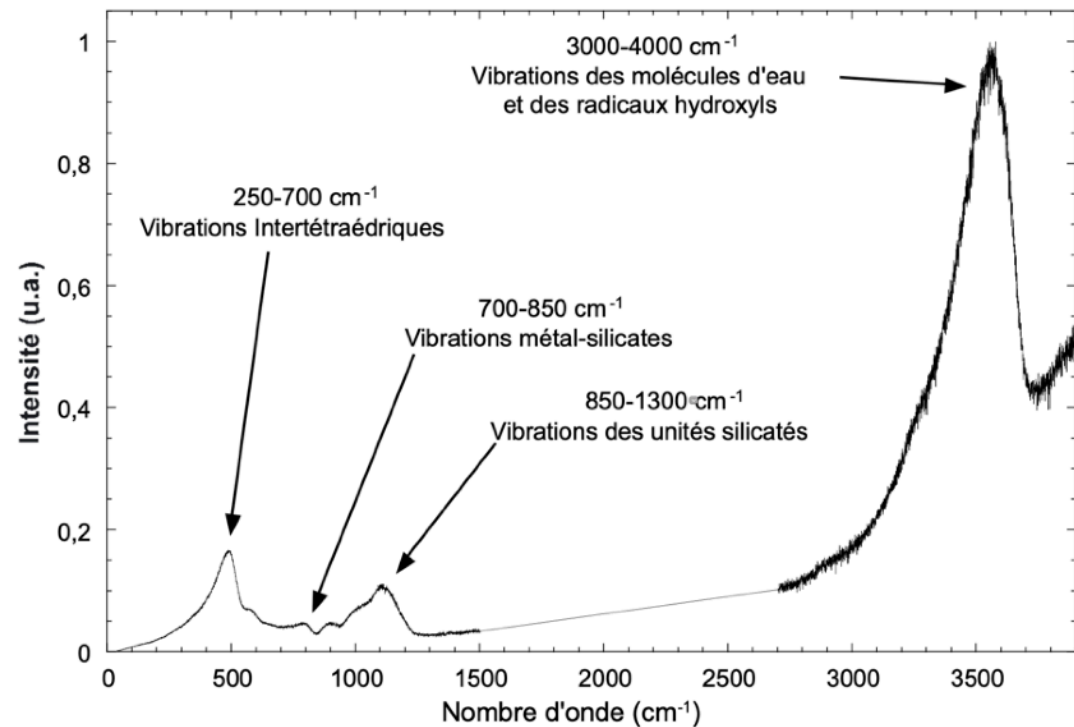
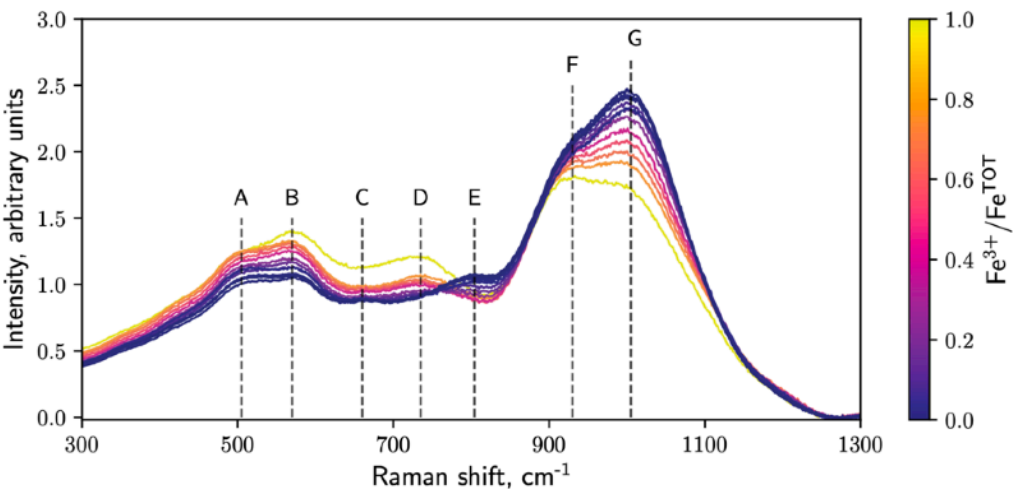
Changement important de la forme des spectres

Prédictions Raman par i-Melt, modèle deep learning des verres

Le Losq et al. GCA 2021

H₂O, CO₂, S, N...

Fe²⁺/Fe³⁺

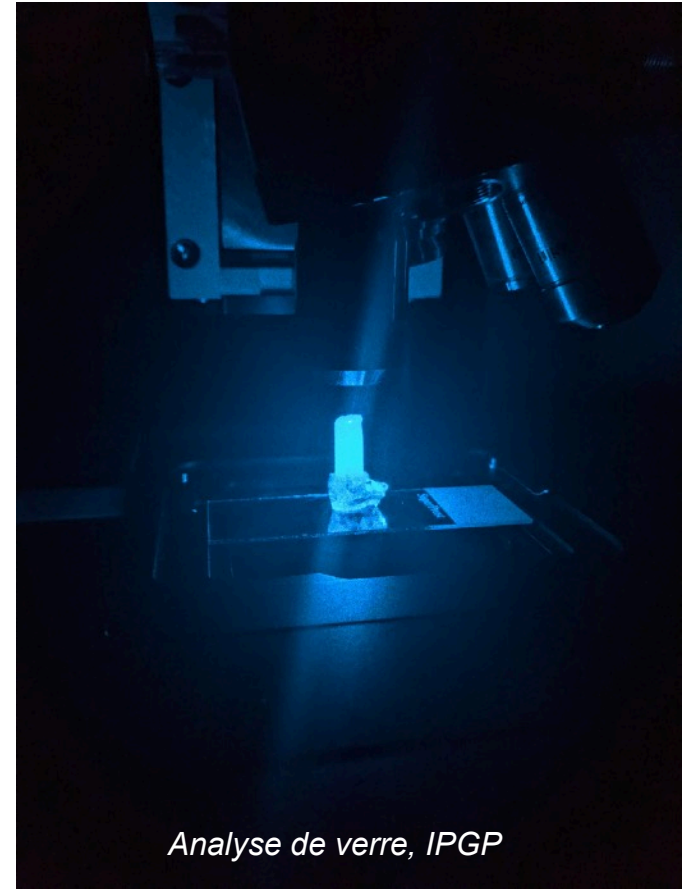


Avantages

- grande précision (micron)
- non destructif
- rapide, peu coûteux
- peu de préparation (comparé à l'IR)

Appliquée aux verres

- Bandes généralement larges
- Variations pouvant être complexes
- Sensibilité importante à la composition = avantage pour les profils de diffusion !



Les solutions visuelles et « clés en main »



PeakFIT[®]
Automated Peak Separation Analysis

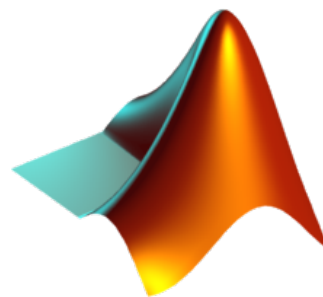
APEAK
SPECTROSCOPY SOFTWARE

ORIGINPRO[®] 2021b
The Ultimate Software for Graphing & Analysis

Et simplement parfois le logiciel sur le spectro !

Les outils flexibles : programmation

 python[™]







Les solutions visuelles et « clés en main »

GRATUIT



PeakFIT[®]
Automated Peak Separation Analysis

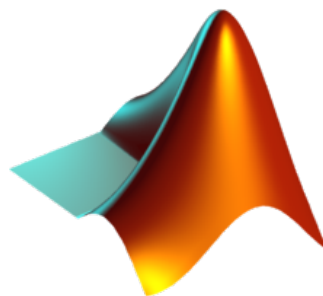
MAPEAK
SPECTROSCOPY SOFTWARE

 **ORIGINPRO**[®] 2021b
The Ultimate Software for Graphing & Analysis

Et simplement parfois le logiciel sur le spectro !
**Pas tout le temps :
extensions payante...**

Les outils flexibles : programmation

GRATUIT
 python[™]



GRATUIT



GRATUIT

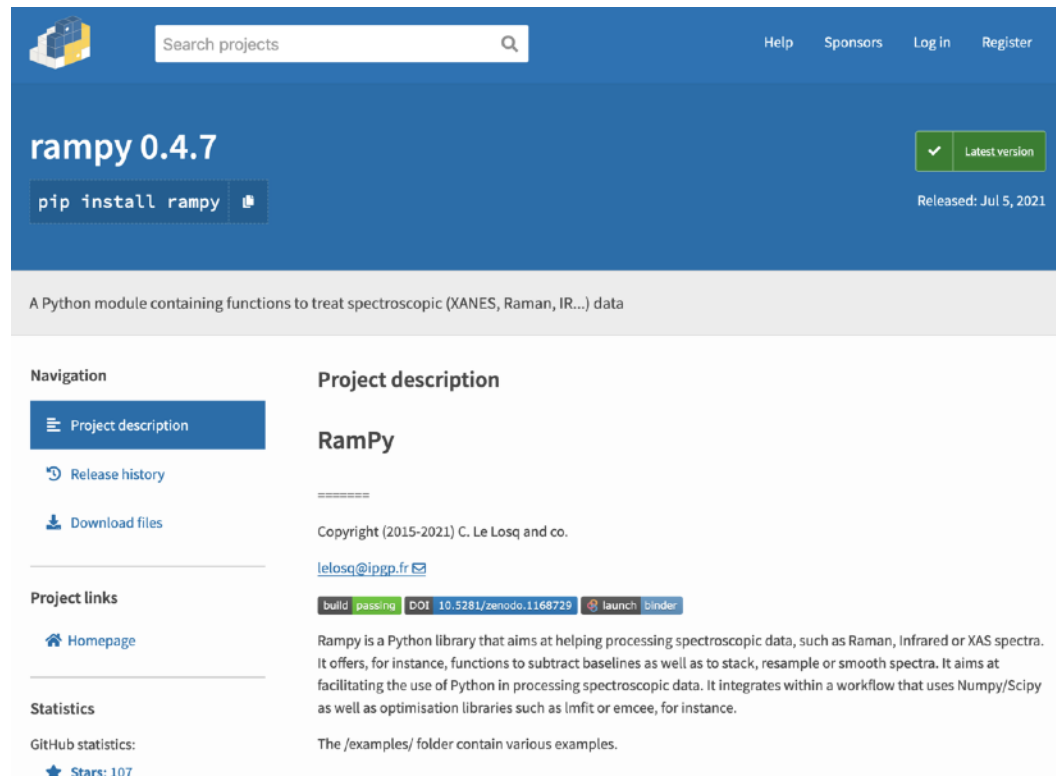
Voir liste <https://bryanhanson.github.io/FOSS4Spectroscopy/>

Exemple :

Python : Rampy

Julia : Spectra

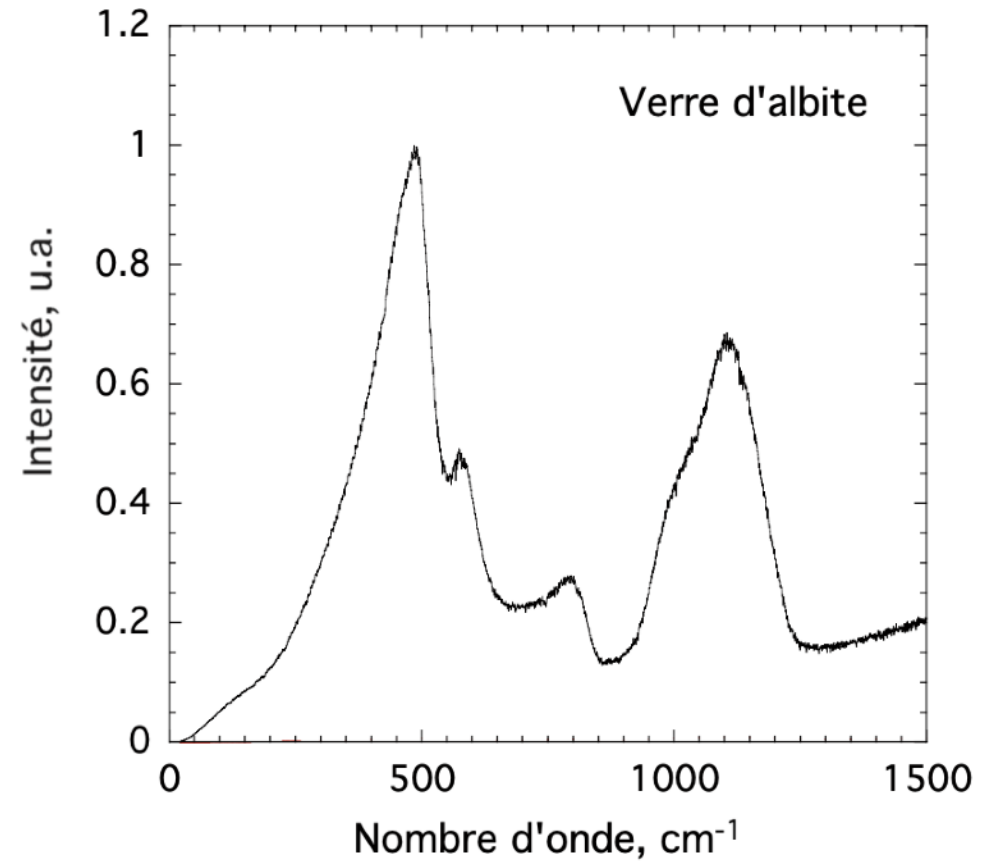
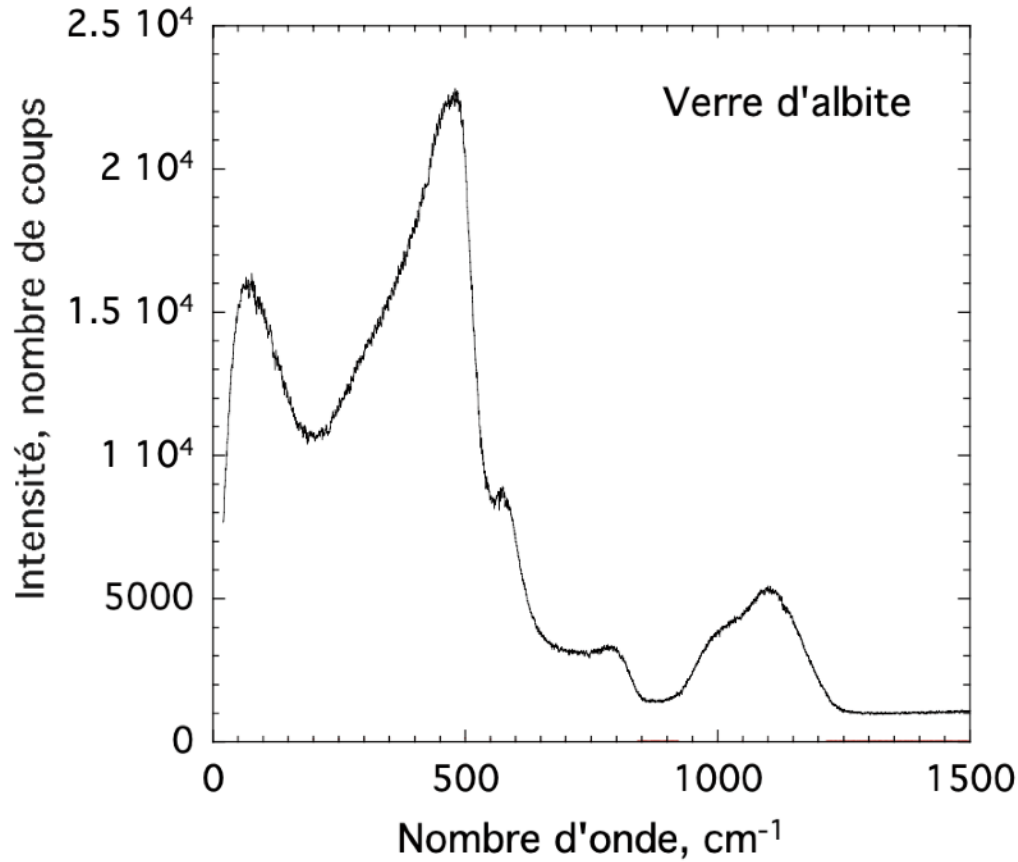
R : ChemSpec



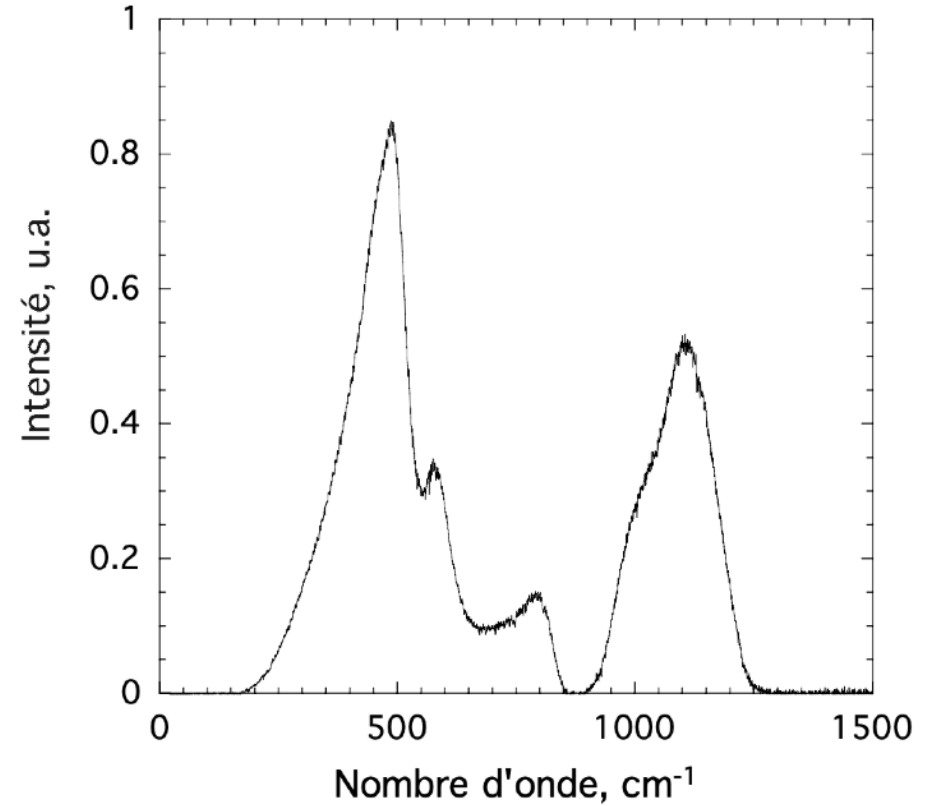
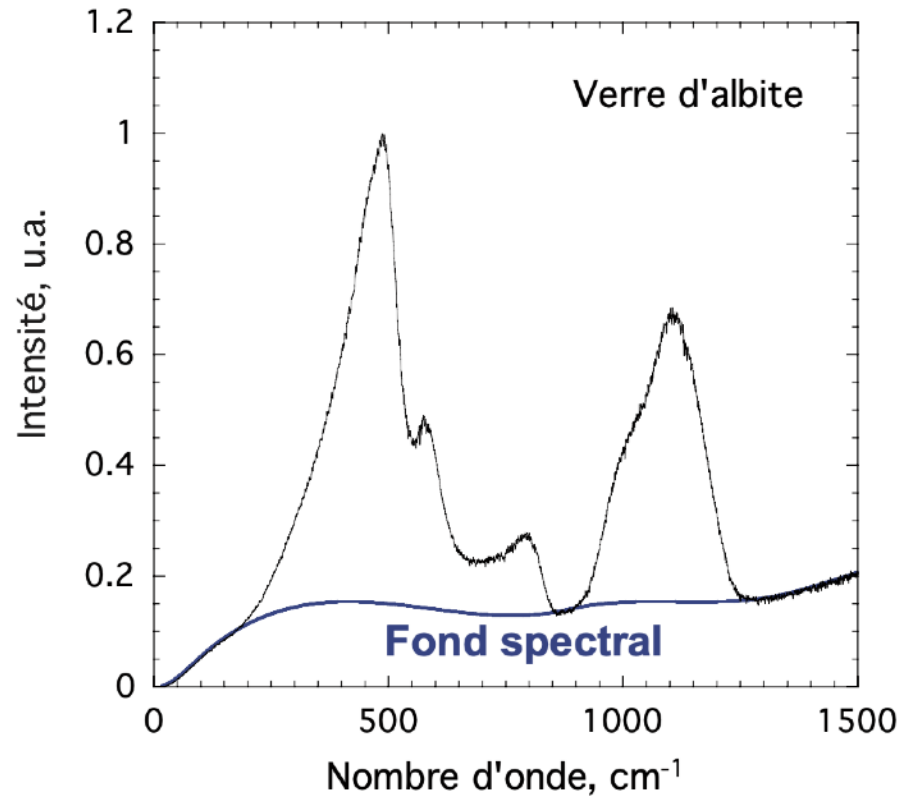
The screenshot shows the PyPI page for the 'rampy' package, version 0.4.7. The page is in French and includes a search bar, navigation links (Help, Sponsors, Log in, Register), and a 'Latest version' button. The package description is: 'A Python module containing functions to treat spectroscopic (XANES, Raman, IR...) data'. The 'Project description' section includes the copyright notice: 'Copyright (2015-2021) C. Le Losq and co.' and the email 'lelosq@ippg.fr'. It also features a 'build passing' badge, a DOI '10.5281/zenodo.1168729', and 'launch binder' buttons. The description text states: 'Rampy is a Python library that aims at helping processing spectroscopic data, such as Raman, Infrared or XAS spectra. It offers, for instance, functions to subtract baselines as well as to stack, resample or smooth spectra. It aims at facilitating the use of Python in processing spectroscopic data. It integrates within a workflow that uses Numpy/Scipy as well as optimisation libraries such as lmfit or emcee, for instance. The /examples/ folder contain various examples.'

- > **Correction T et fréquence excitatrice**
- > **Soustraction ligne de base**
- > **Normalisation**

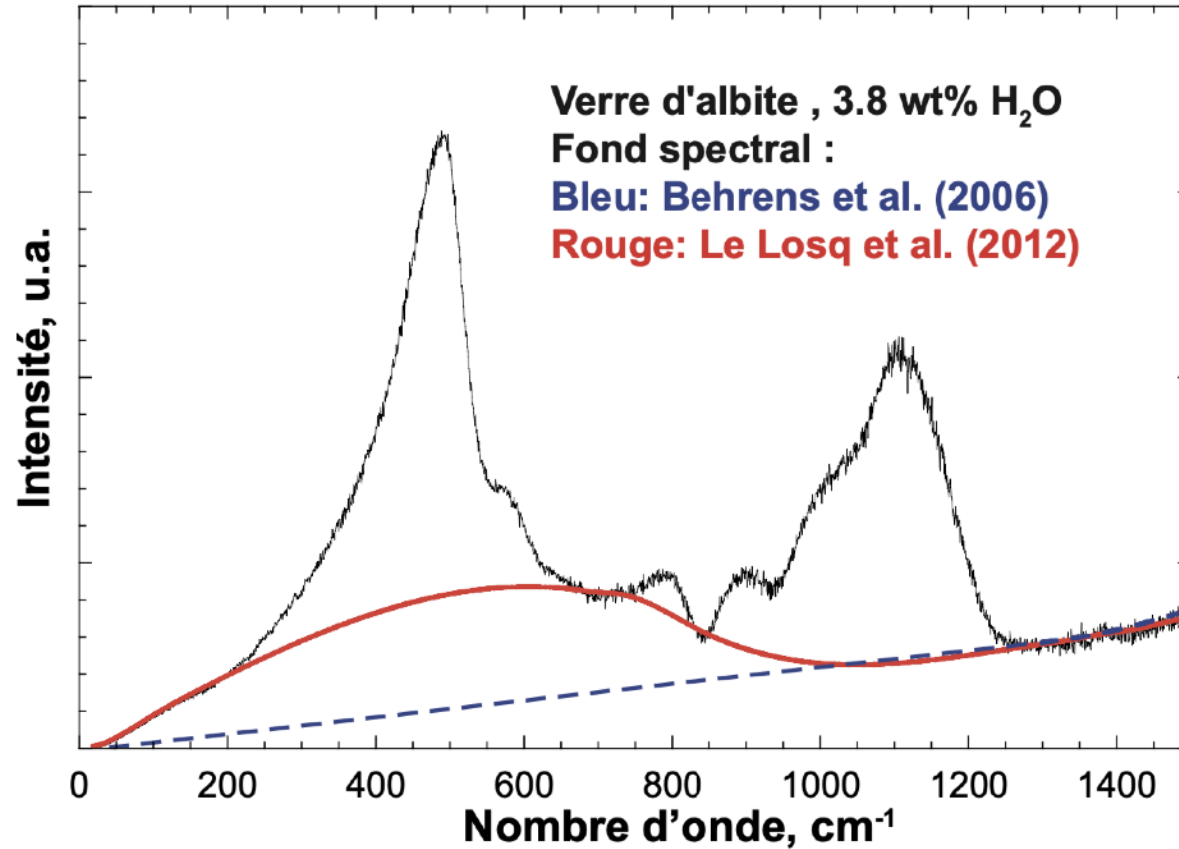
Correction T et fréquence excitatrice (Shuker et Gammon 1970, Galeener 1978)



Ligne de base

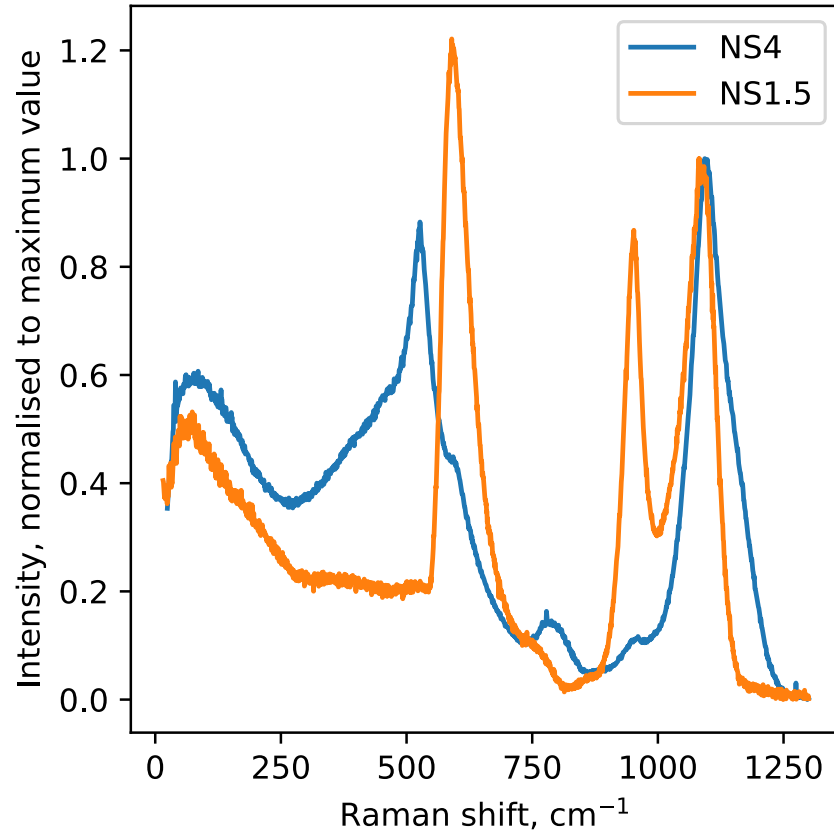


Ligne de base

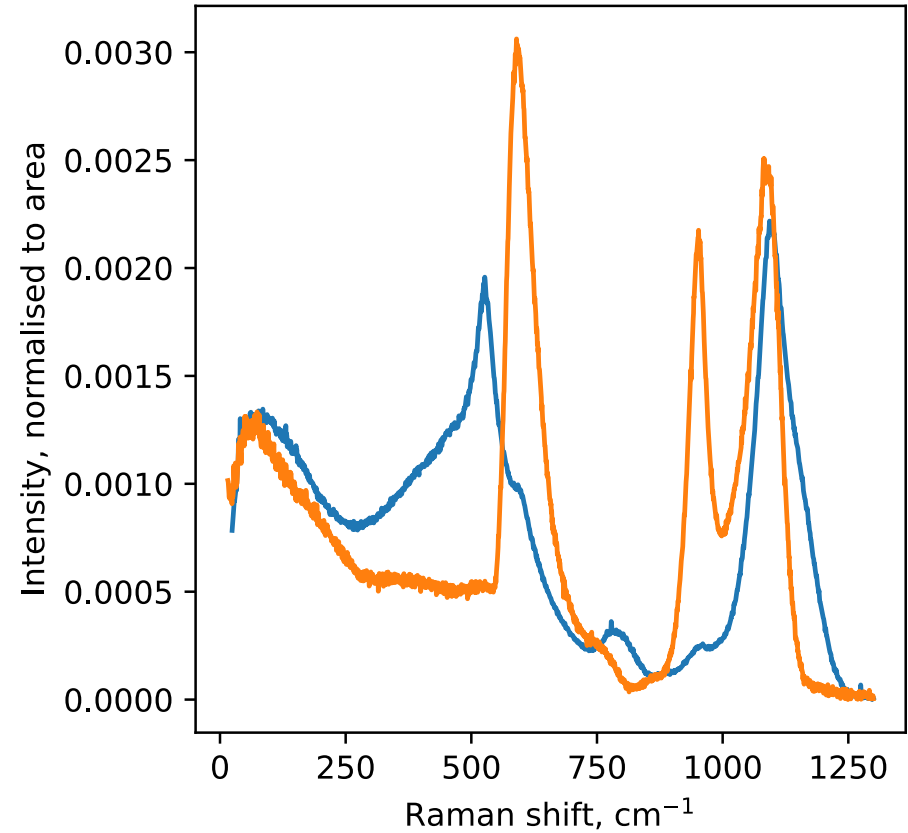


Traitement des spectres : normalisation

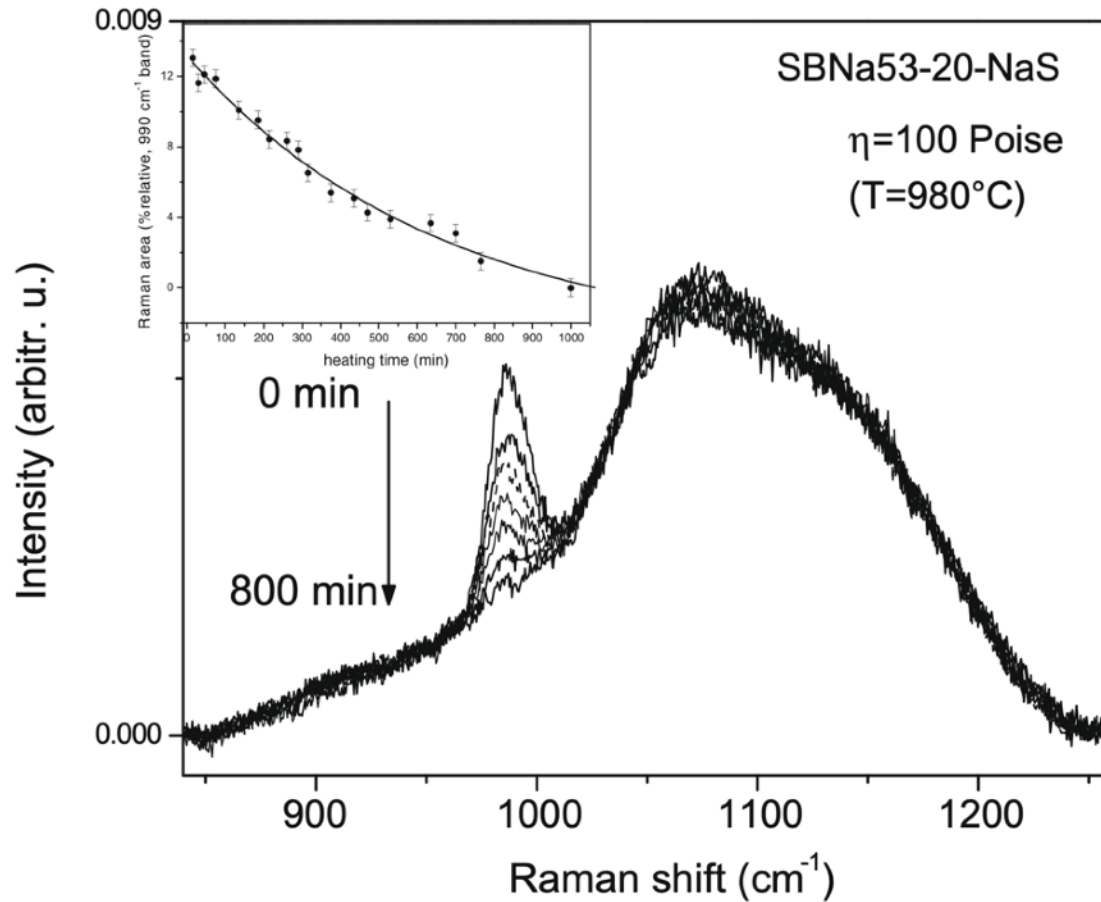
Intensité



Aire



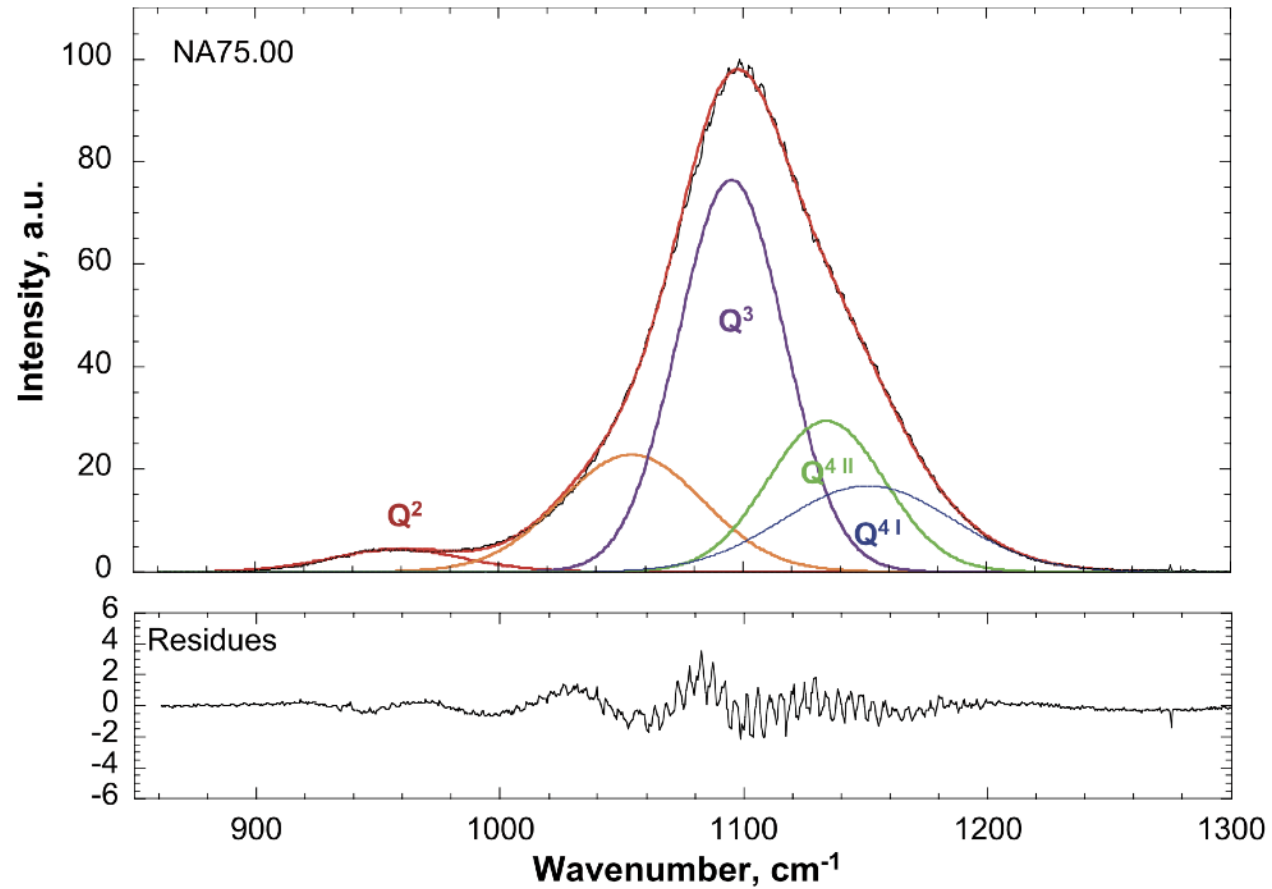
Quantification : suivre les évolutions visibles de pics



En mesurant l'intensité ou l'aire d'un pic, on peut suivre les phénomènes diffusifs au cours du temps ou de l'espace

Ex : perte de SO_4^{2-} d'un verre (Lenoir et al. 2009)

Quantification : le « peak fitting »



Ajustement : minimisation des résidus moindres carrés (a.k.a. RMSE)

Modèle

$$I_{calculée} = \sum (f(\omega))$$

RMSE

$$\sum (I_{observée} - I_{calculée})^2$$

f : **Gaussienne**, Lorentzienne, pseudo-voigt...

Minimisation : fréquemment Levenberg-Marquart (descente de gradient)

Méthode efficace mais dangereuse > surinterprétation, biais, ...

Attention notamment aux approches trop « manuelles » : on fit ce que l'on veut trouver

Approche Bayésienne

Modèle

$$I_{calculée} = \sum (f(\omega))$$

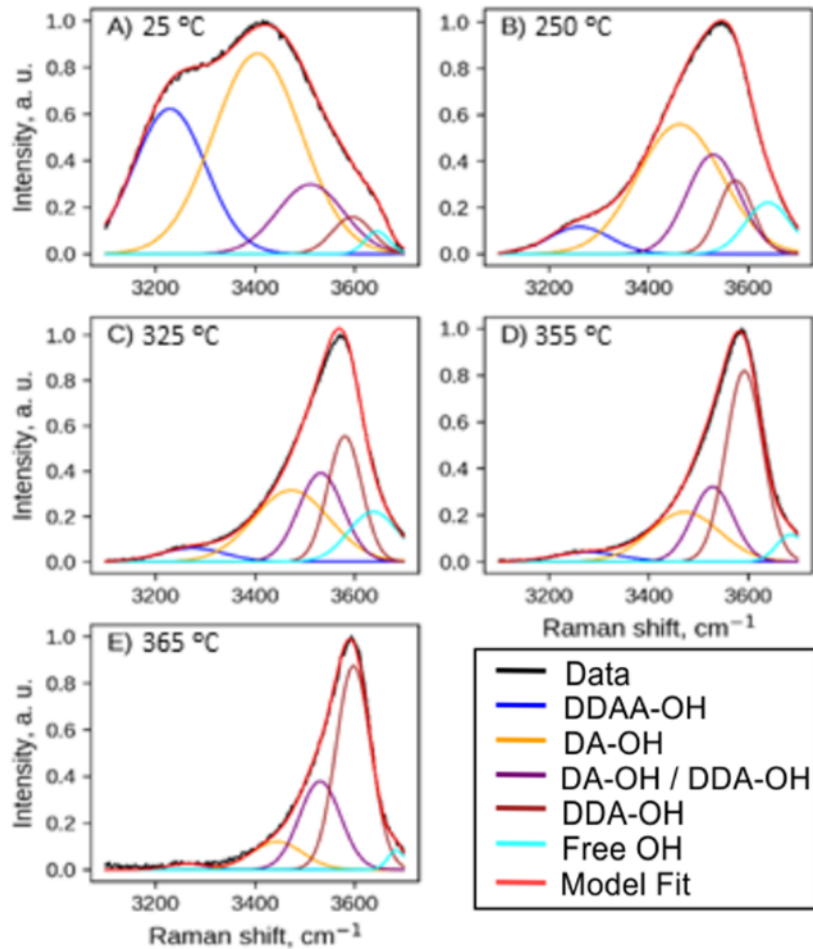
f : Gaussienne, Lorentzienne, pseudo-voigt...

$$\ln p(y|\omega, A, F, W) = -\frac{1}{2} \sum_n \left[\left(\frac{(y_n - m_n)}{\sigma_n} \right)^2 + \ln(2\pi\sigma_n^2) \right] \quad \text{Log likelihood}$$

Model probability = log likelihood + log prior

Log prior : intègre les connaissances à priori, des études des 40 dernières années...

Quantification : le « peak fitting »



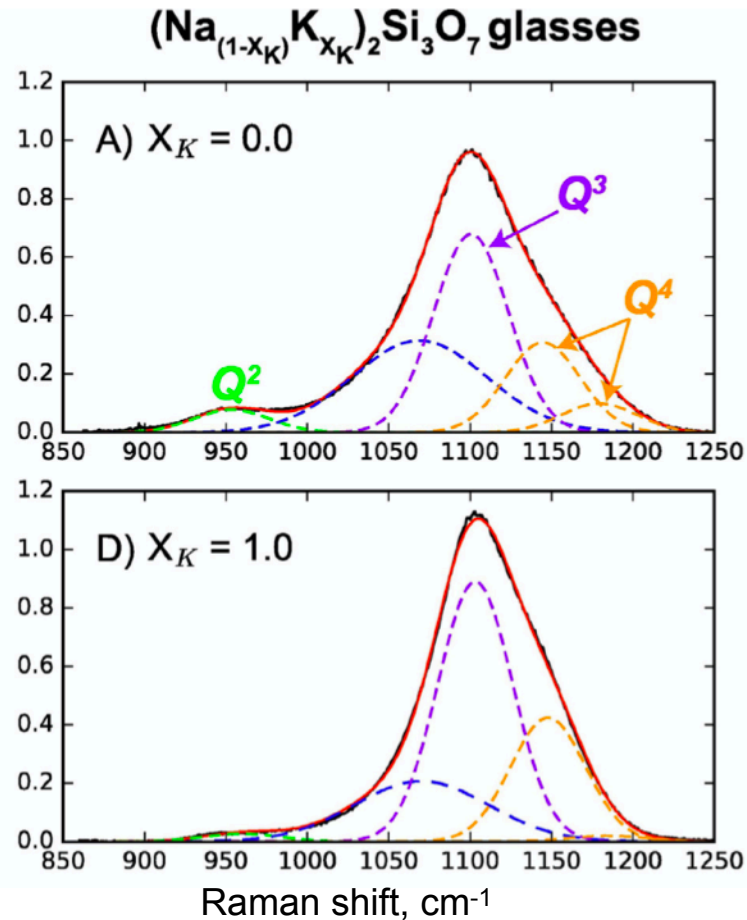
Approche Bayésienne

Utile quand spectres larges... peu d'informations apportées par la forme...

Typique des verres !

Exemple ci-contre : eau dans une cellule haute pression (*Zhou et al. 2019*)

Quantification : le « peak fitting »



Le Losq et Neuville, 2017 JNCS

Autre approche : le traitement en série

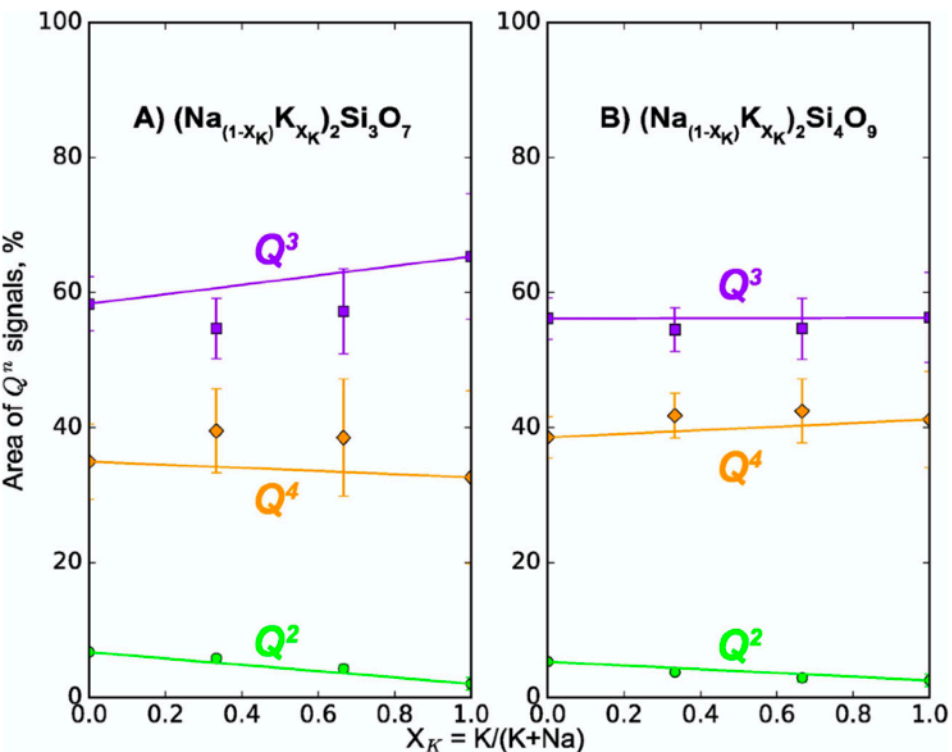
Tous les spectres d'une série sont ajustés par un même modèle

Pics partagent certains paramètres, comme l'intensité et/ou la largeur

Plus grande précision, minimise l'erreur

Intéressant pour la diffusion, où on a typiquement une série de spectres le long d'un profil.

Quantification : le « peak fitting »



Autre approche : le traitement en série

Tous les spectres d'une série sont ajustés par un même modèle

Pics partagent certains paramètres, comme l'intensité et/ou la largeur

Plus grande précision, minimise l'erreur

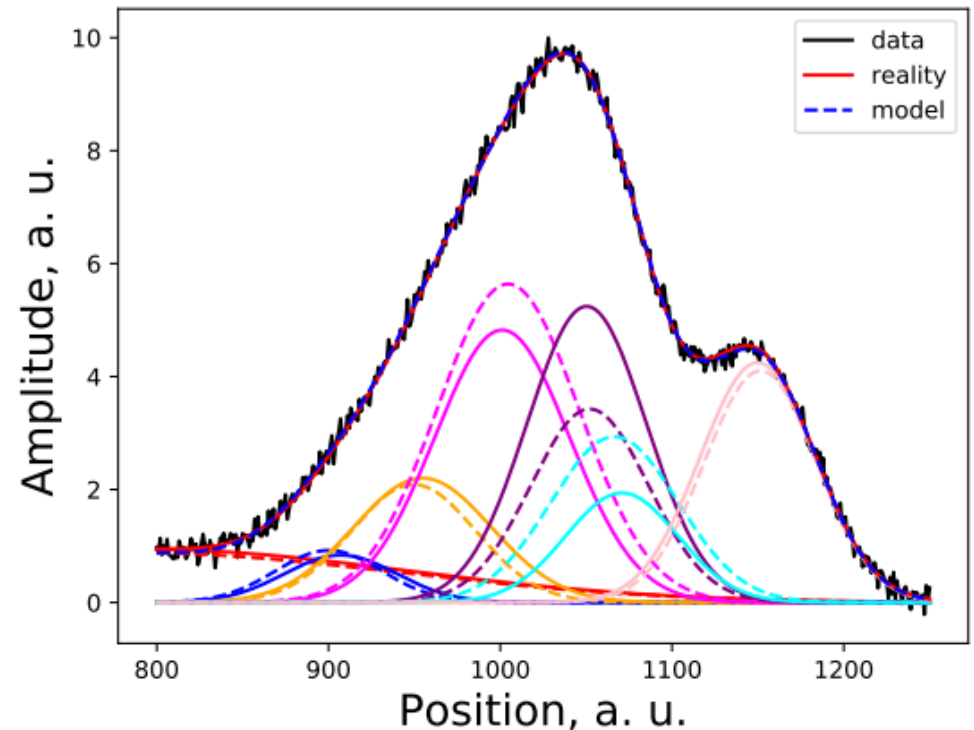
Intéressant pour la diffusion, où on a typiquement une série de spectres le long d'un profil.

Vrai erreur sur le pic fitting ?!?

- > Débat sur la forme des pics...
- > Débat sur le nombre et l'attribution des bandes...

Le meilleur cas : on connaît parfaitement le nombre de bandes et leur forme, mais pas trop leurs paramètres. Quelle erreur fait-on ?

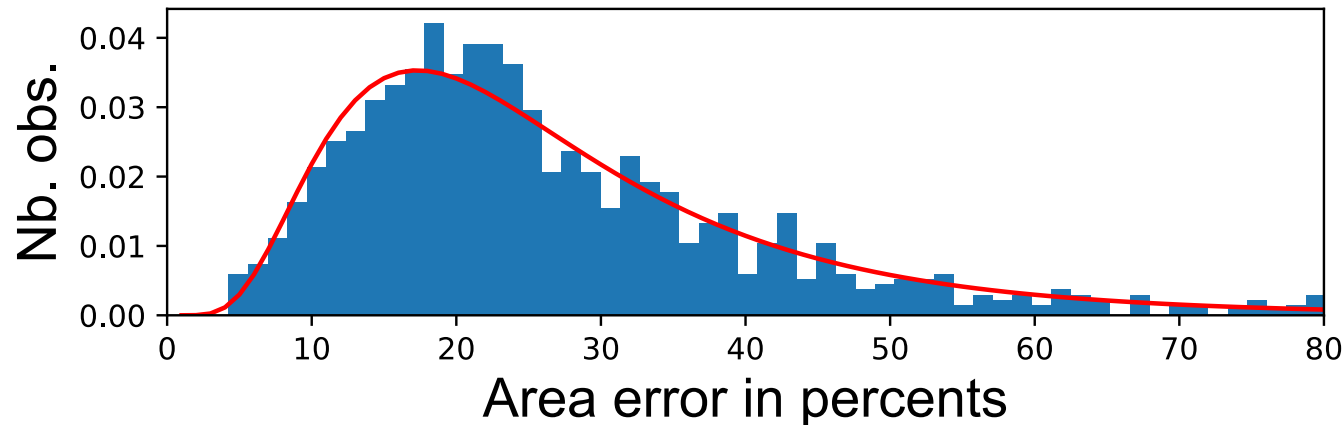
Test en générant 10000 faux spectres avec du bruit, fit Bayésien avec algorithme quasi-Newton (Tarantola, 2005)



Vrai erreur sur le pic fitting ?!?

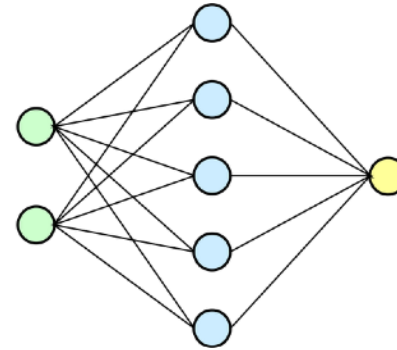
Test en générant 1000 faux spectres avec du bruit, fit Bayésien avec algorithme quasi-Newton (Tarantola, 2005)

Noise in fit, $\mu = 23.6$, $\sigma = 1.75$.



20 % en moyenne, et grande queue dans la distribution !

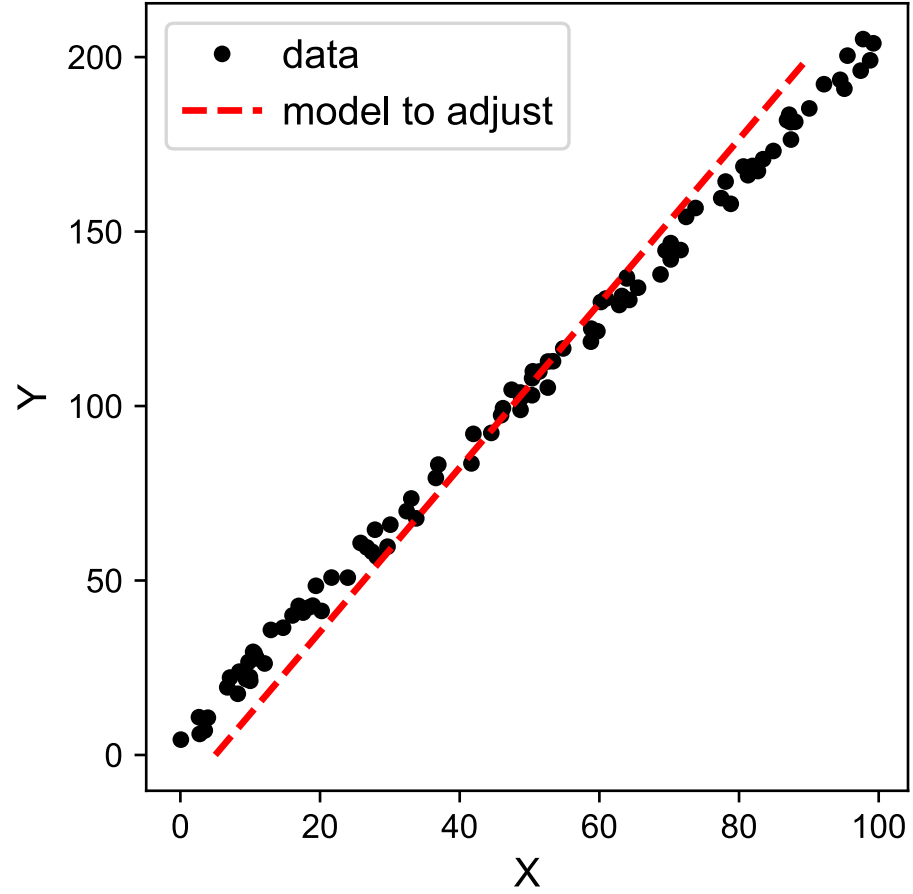
$$y = f(x), f \text{ unknown}$$



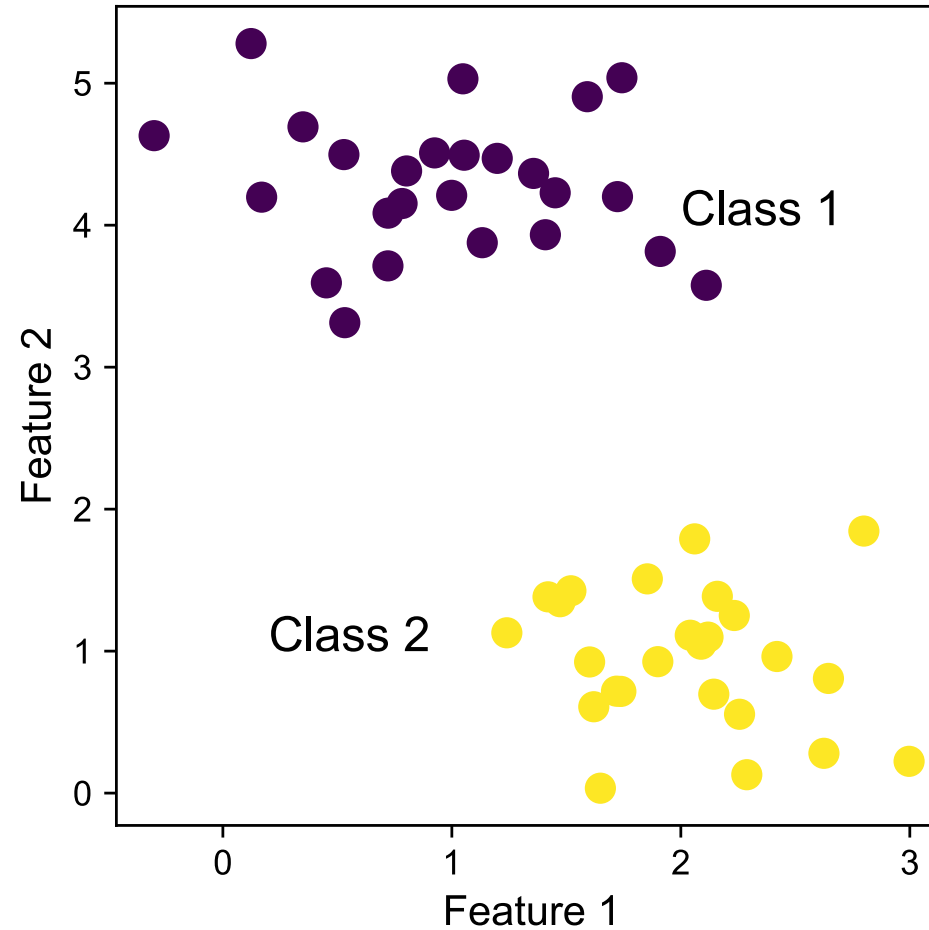
A set of functions able to map relationships between X and Y

- Regression
- Classification

Regression



Classification



Machine learning : une pléthore de méthodes pour le traitement

Quelques exemples :

> décomposition linéaire (ALS-MCR, PCA, NMF...)

> réseau de neurones

Avantages :

> *modèle – agnostique*

> *traitement d'une grande quantité de données, facile, rapide*

Inconvénients :

> *Potentiellement choix cachés (modèle linéaire, etc.)*

> *interprétation parfois difficile*

Quantification : décomposition linéaire (ALS-MCR, etc.)

$$I = C \times S$$

ou autrement dit

Intensités observées = Concentrations x Signaux partiels

Connaissance des signaux partiels (endmembers) = résolution moindre carré linéaire

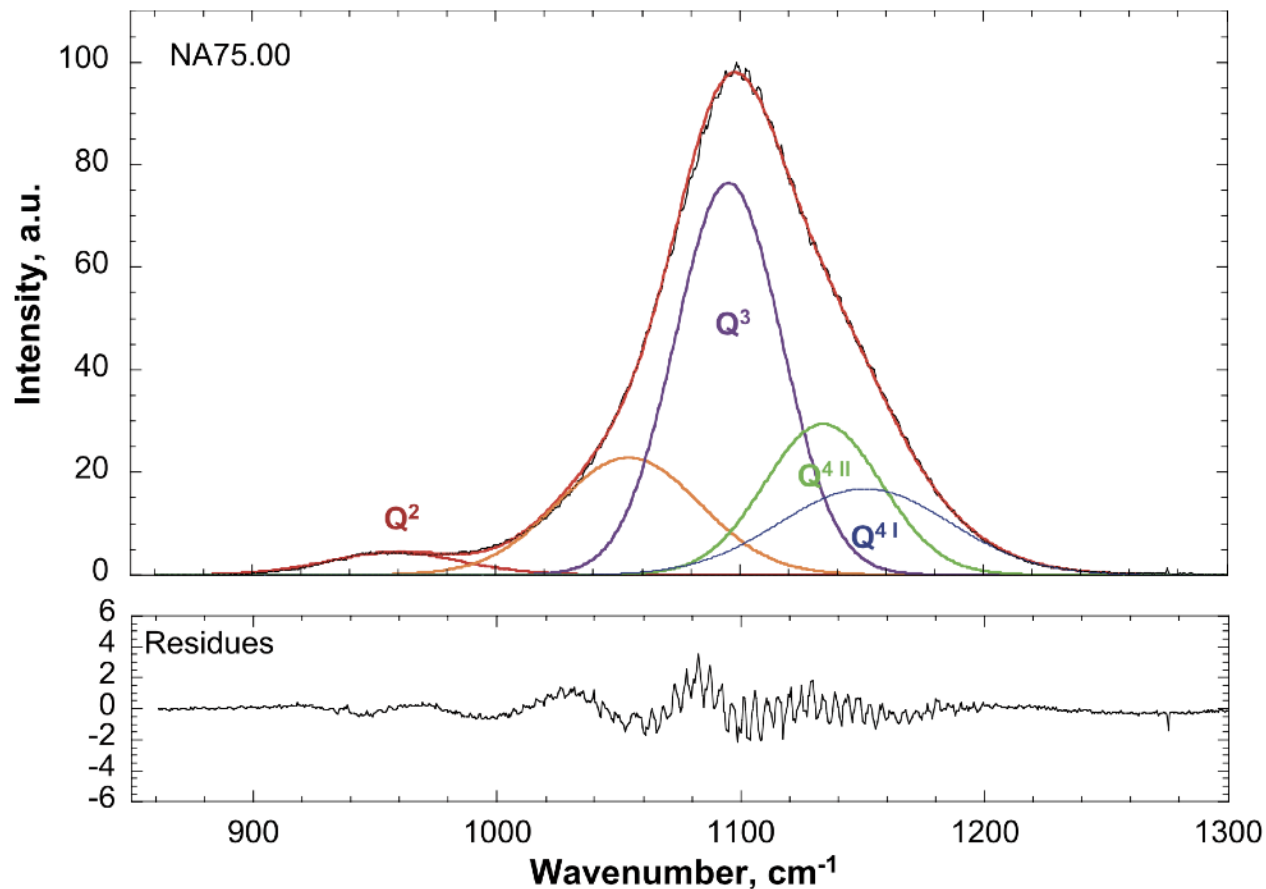
Pas de connaissance => ALS-MCR du domaine des chemometrics (e.g., Windig, 1988).

Il est possible d'utiliser un algorithme ALS (Alternating Least Squares) pour optimiser les matrices C et S.

en gros du (NNMF) non-negative matrix factorisation avec des contraintes : C et S > 0, C < 1, somme(C) = 1, etc.

scikit-learn, pyMCR en Python, très bon !

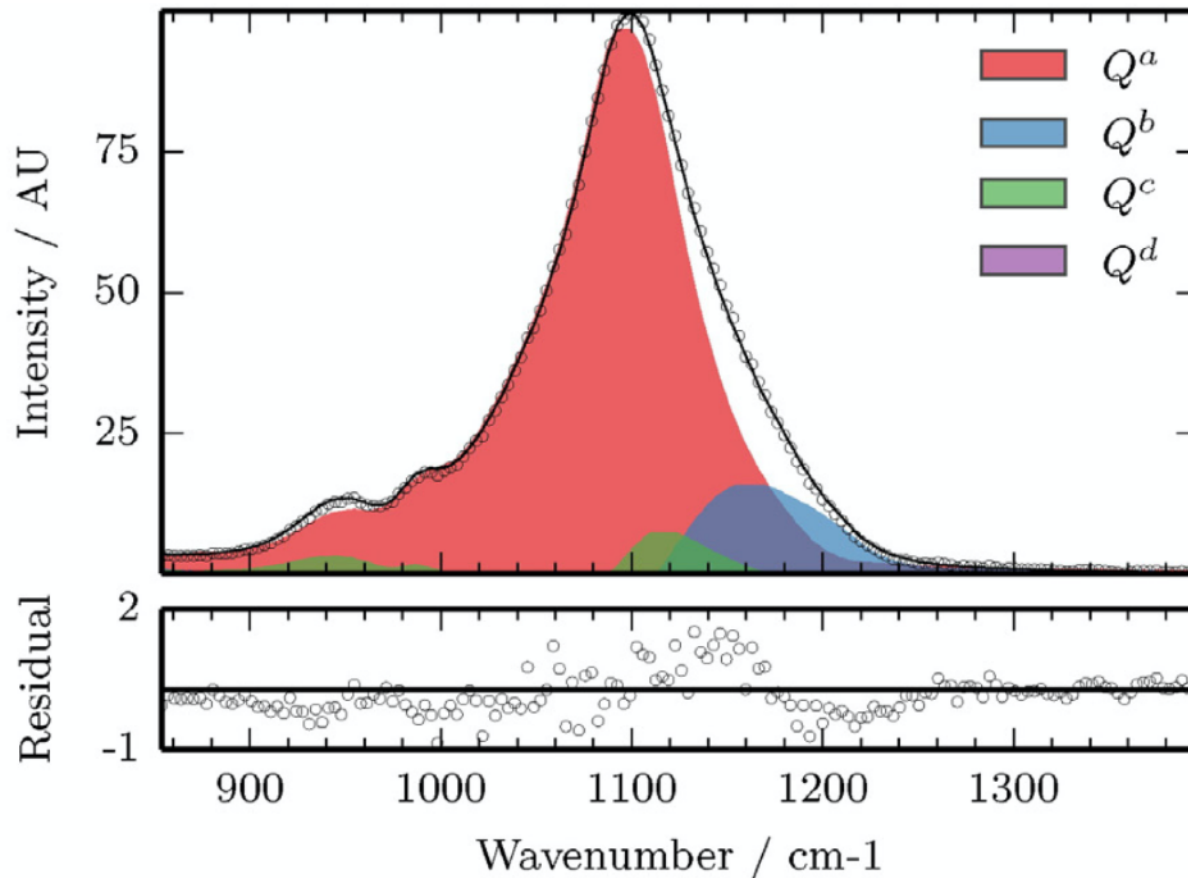
Quantification : ALS-MCR (ici NMF)



Exemple :
quantification des
espèces Q^n dans les
silicates vitreux

peak fitting =
hypothèses sur le
nombre et la forme
des pics...

Peut être sujet de
débat



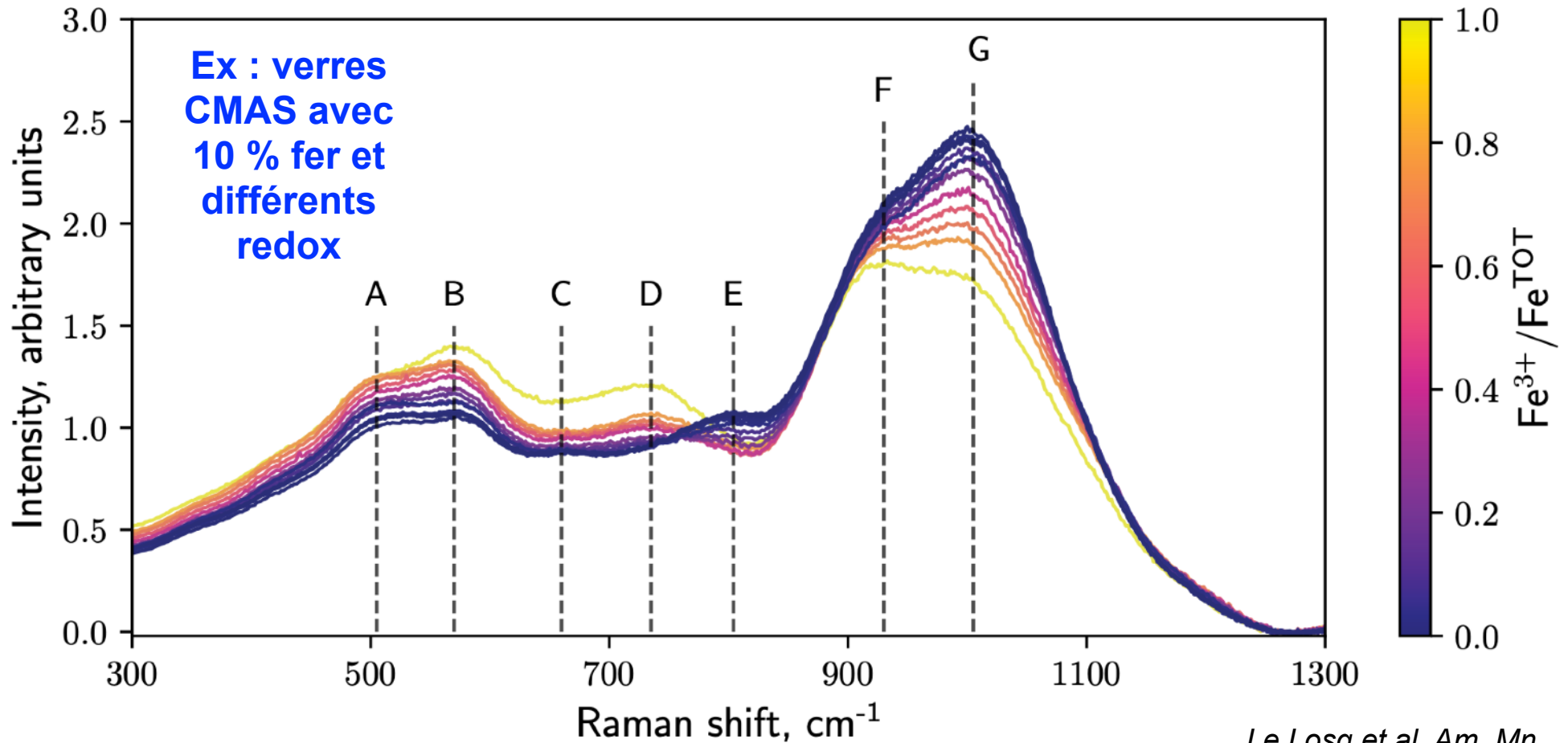
Exemple :
quantification des
espèces Q^n dans les
silicates vitreux

NNMF : pas
d'hypothèse sur la
forme des pics

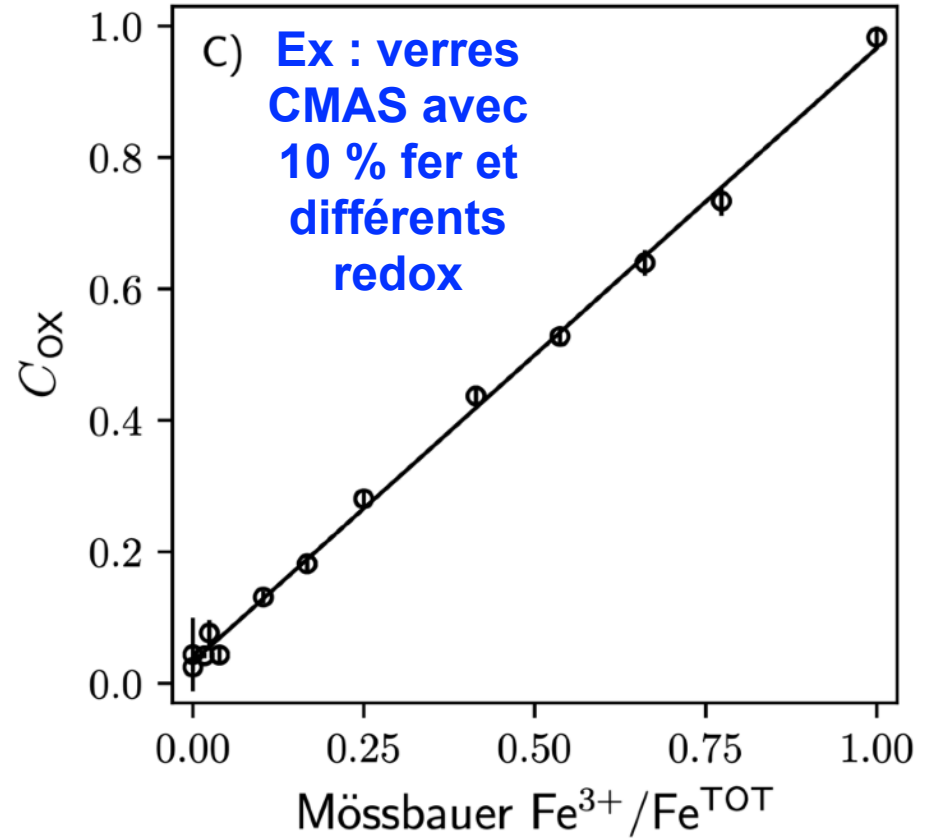
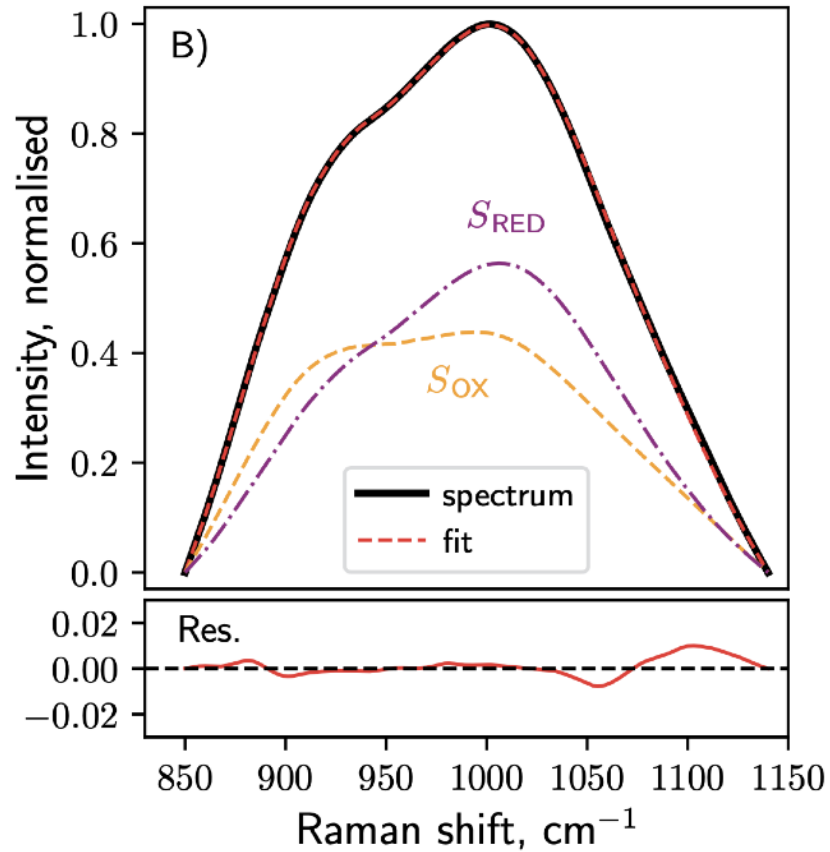
Attention : hypothèse
sur la linéarité du
système sous-
jacente !

*Woelffel et al. JNCS 428:121
2015*

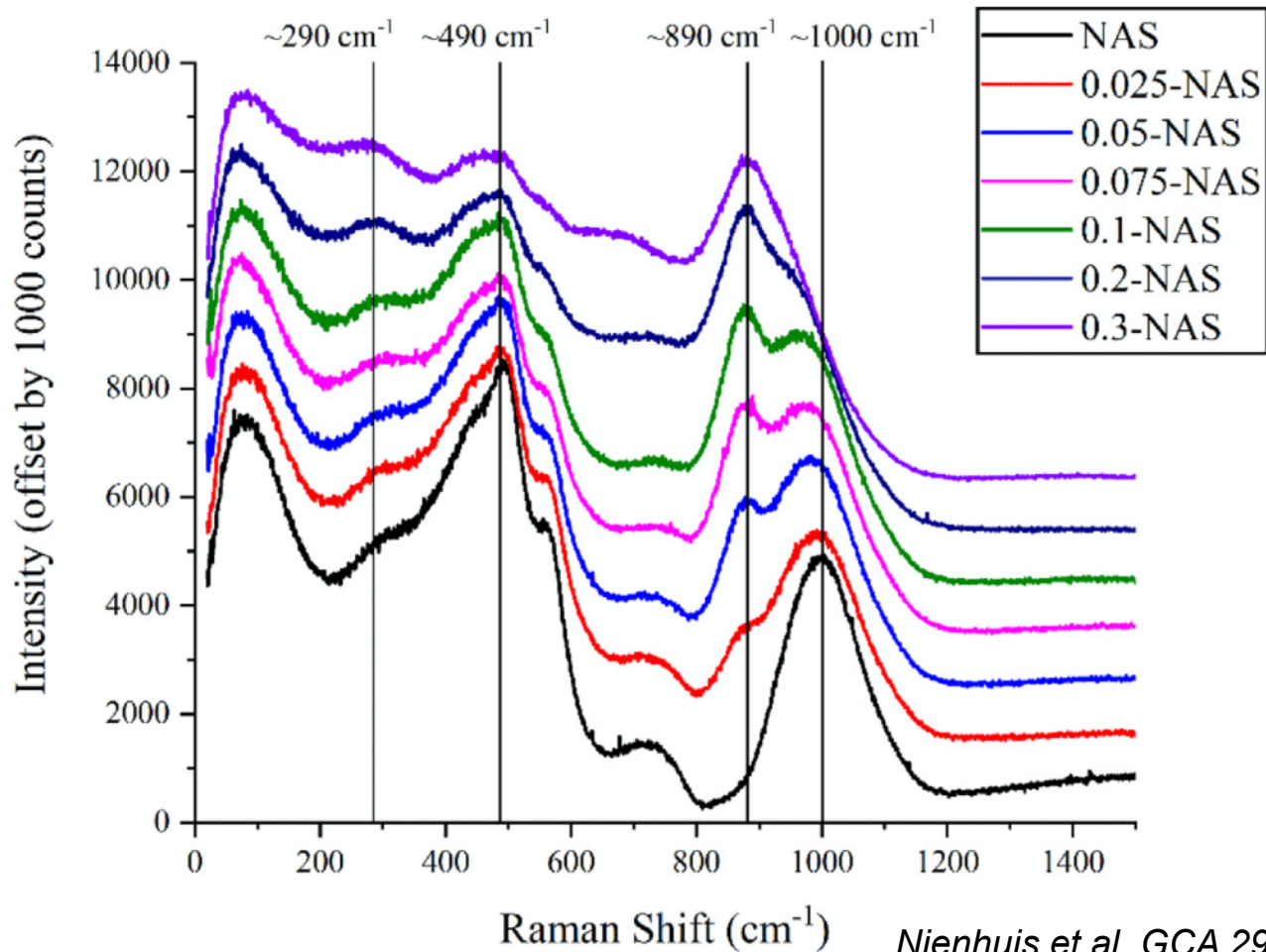
Quantification : ALS-MCR



Quantification : ALS-MCR

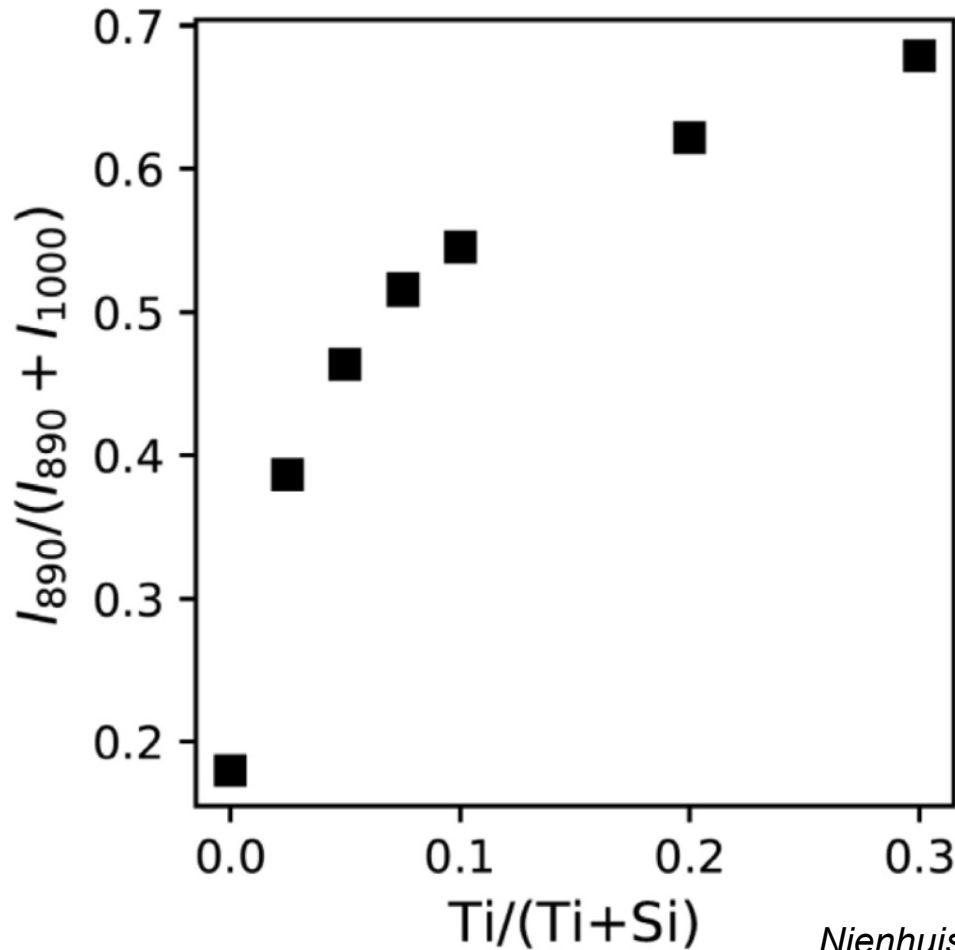


Quantification : ALS-MCR, NNMF, PCA...



Attention :
hypothèse sur la
linéarité du
système sous-
jacente !

Nienhuis et al. GCA 290:333 2020

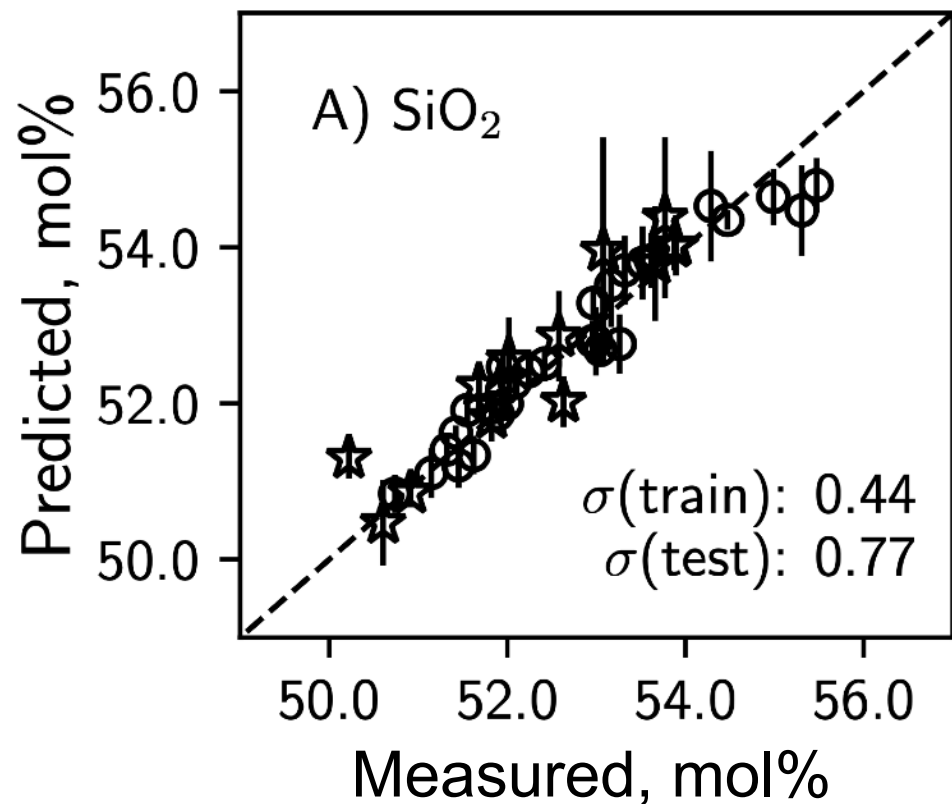


Attention :
hypothèse sur la
linéarité du
système sous-
jacente !

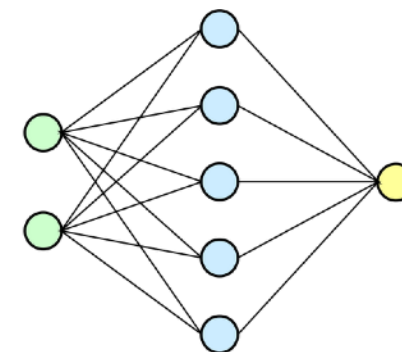
Invalide dans cet
exemple...

Nienhuis et al. GCA 290:333 2020

Application : compositions de verres Fe-CMAS



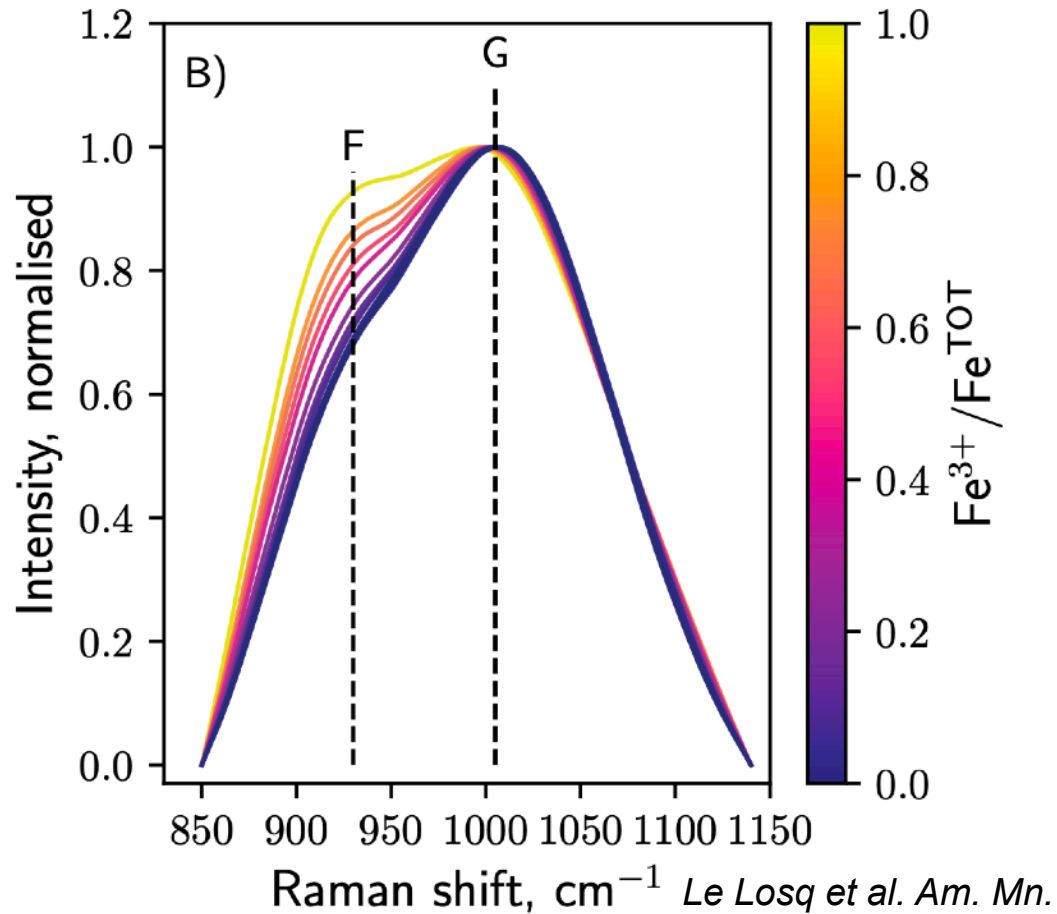
Artificial
Neural
Networks



Pas d'hypothèse de linéarité

Reconnaissance de phases

Quantification de la
composition...



Le Losq et al. Am. Mn.
104:1032, 2019

Logiciels

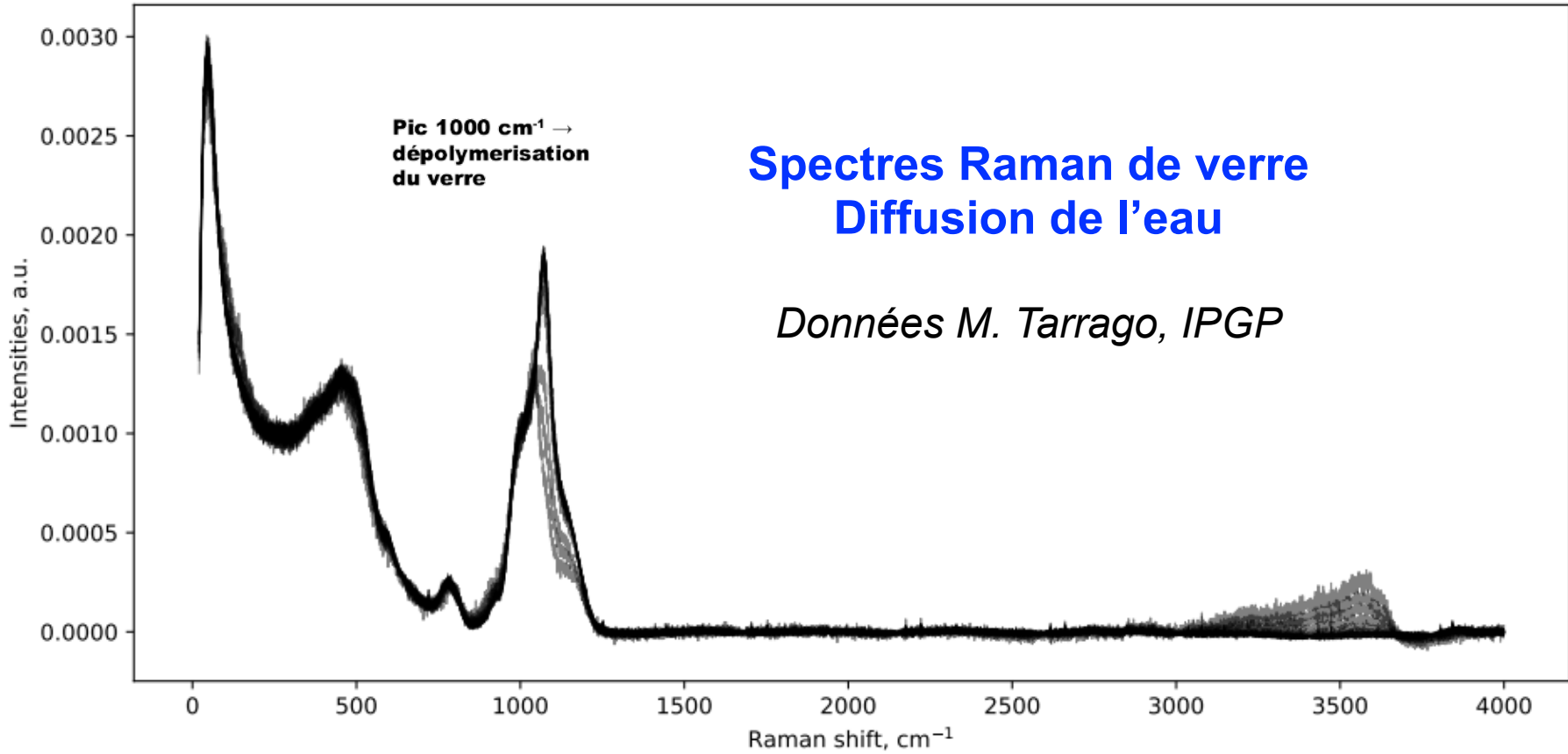
- graphiques payants (Origin Pro...)
- spectromètre (payant ?)
- programmes payants (Matlab...)
- new : programmes open source et accessibles (Python...)

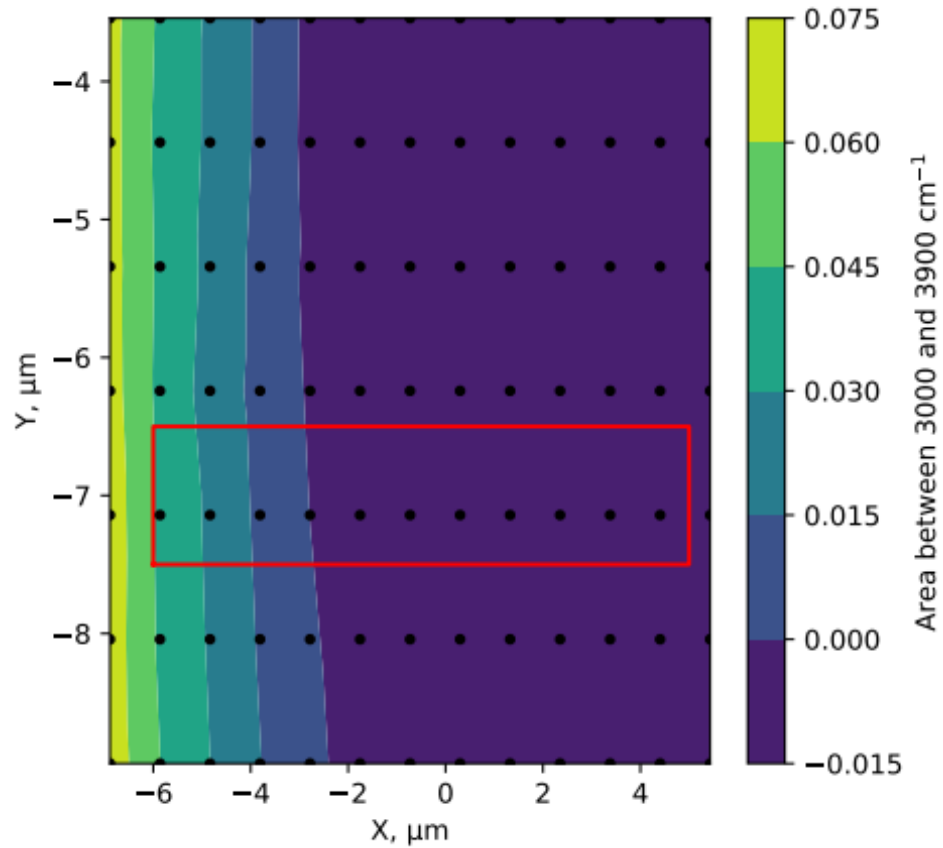
Pré-traitement

- T / laser
- ligne de base
- normalisation

Quantification

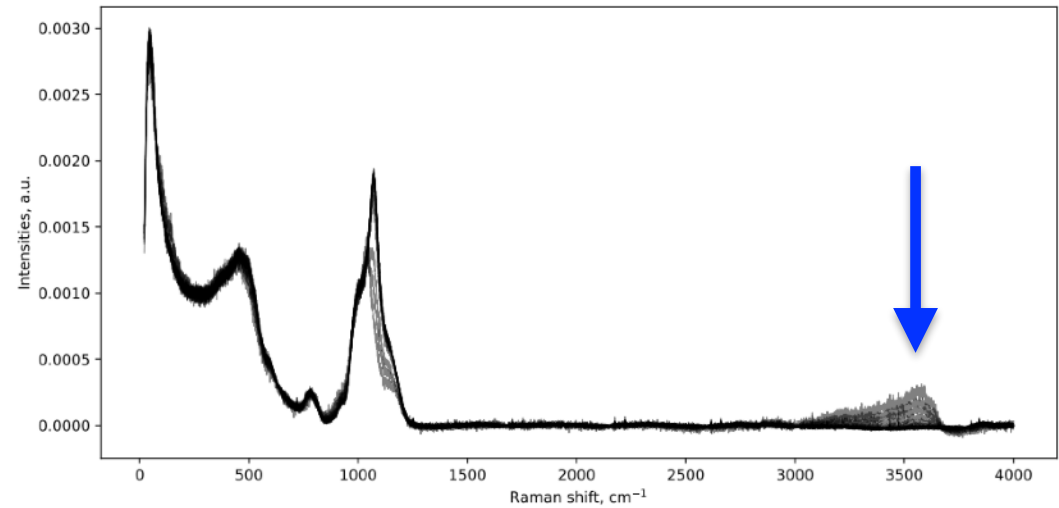
- position, intensité, centroid pics
- peak fitting
- mélange de spectre
- machine learning





Spectres Raman de verre Diffusion de l'eau

Données M. Tarrago, IPGP



Spectrométrie Raman

De nombreux avantages (prix, rapidité, facilité...), complémentaire voir critique selon les applications

Précision spatiale > méthode adaptée à l'étude de la diffusion et de ses effets locaux sur la structure des verres

Traitement simple mais néanmoins devant être effectué avec soin

Quantification > concentration, structure, redox

