

La spectroscopie térahertz : analyses structurales et de conduction

La gamme térahertz (THz) se situe entre l'électronique et la photonique. Les fréquences THz sont trop élevées pour le bon fonctionnement des transistors, et trop faibles en énergie pour rendre les transitions laser efficaces. Ainsi, la gamme THz représente l'une des dernières frontières de la recherche en électromagnétisme et ses applications. Parmi ces applications, la spectroscopie étudie l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière, plus précisément entre les charges de la matière et les ondes électromagnétiques qui la traversent. La gamme THz correspond à des énergies 100 fois inférieures à celles de la lumière visible et dix fois inférieures à celles de l'infrarouge moyen. La spectroscopie THz sonde des phénomènes et des transitions à des énergies beaucoup plus faibles, tels que les phénomènes de conduction dans les semi-conducteurs et les supraconducteurs, ainsi que les effets spintroniques. En chimie, la spectroscopie THz est principalement utilisée pour étudier les vibrations moléculaires et, plus généralement, les mouvements des porteurs de charge, par exemple dans la photocatalyse. Les effets et les modèles sont différents suivant les phases de la matière étudiées. Pendant des décennies, la spectroscopie THz a utilisé des spectromètres infrarouges à transformée de Fourier reposant sur un interféromètre de Michelson. Cependant, ces systèmes étaient limités en efficacité. En effet, l'énergie des photons THz, est inférieure au maximum d'émission du corps noir à température ambiante (k_BT). Il en découle que, d'une part tout corps à température ambiante émet des photons THz, y compris le détecteur, d'autre part les sources thermiques émettent bien plus d'énergie dans des gammes de fréquences plus élevées que dans la gamme THz et vont donc se trouver particulièrement inefficace. La spectroscopie THz était donc difficile à utiliser et réservée à des applications de recherche très spécifiques. La donne a changé au cours des années 90 avec, d'une part, les progrès de l'électronique et, d'autre part, l'avènement des techniques optoélectroniques. Les systèmes THz modernes, basés sur des transistors performants atteignant aujourd'hui des fréquences supérieures à 1 THz, seront sans aucun doute des options de choix lorsque la technologie sera plus accessible. Les techniques optoélectroniques convertissent des signaux optiques en signaux THz et offrent des capacités d'analyse uniques. Ces systèmes basés sur la combinaison de sources laser continues ou impulsives avec des composants ou systèmes non linéaires permettant d'extraire le battement entre deux lasers continus proches en fréquence ou l'enveloppe d'un laser impulsif [1]. L'exemple le plus typique et important est celui des antennes photoconductrices, où un laser ultra-rapide promeut des électrons en bande de conduction à l'échelle femtoseconde, lesquels sont ensuite accélérés par un champ électrique statique pour générer une impulsion THz. Aujourd'hui, ces antennes peuvent atteindre plusieurs centaines de micro-watts et une bande passante excédant 6 THz.

La spectroscopie THz est motivée par de nombreuses applications potentielles, car les rayons THz sont non ionisants, ne brisent pas les liaisons atomiques, et laissent donc le matériau à étudier intact. De plus, la pénétration relativement grande de ces rayons, non gênée par la diffusion, permet l'étude d'échantillons solides, liquides et gazeux.

Solides

À l'état solide, la spectroscopie THz sonde principalement deux phénomènes : la physique des porteurs de charge et les vibrations à basse énergie, souvent délocalisées sur de nombreuses liaisons chimiques dans la matière.

Dans le premier cas, la combinaison des mesures avec un modèle de Drude permet de déterminer les propriétés de transport des porteurs de charge telles que leur fréquence plasma, leur masse effective

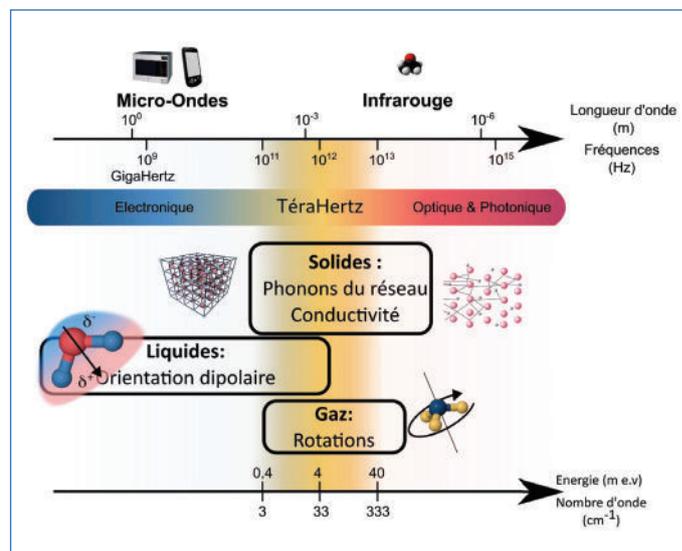


Figure 1 - Positionnement de la gamme TeraHertz dans le spectre électromagnétique et illustration des effets physiques sondés par la spectroscopie dans cette gamme.

et leur durée de vie. Initialement, ces études étaient principalement menées sur des échantillons semi-conducteurs. Cependant, ces dernières années, cette technique s'est étendue aux matériaux émergents, principalement grâce aux travaux de la communauté des chimistes les fabriquant. Par exemple, la spectroscopie THz est utilisée pour étudier la (photo-)conductivité, la mobilité et la durée de vie des porteurs de charge dans les pérovskites, afin d'analyser leur effet photoélectrique en lien avec les applications photovoltaïques. De manière similaire, cette technique a été employée pour examiner les propriétés de conduction dans les réseaux métallo-organiques (MOF) [2] afin d'optimiser leur conductivité pour des applications en électrocatalyse et photocatalyse, ainsi que dans les matériaux bidimensionnels pour évaluer leur qualité.

Dans le second cas, la spectroscopie THz sonde les vibrations à basse énergie, qu'elles soient intramoléculaires pour les grandes molécules ou intermoléculaires pour les plus petites [3]. L'étendue des vibrations sondées permet ainsi de différencier les formes cristallines des cristaux organiques [4]. Cela revêt une importance particulière dans l'industrie pharmaceutique, où elle est utilisée dans des études de cristallographie avancée, par exemple pour l'identification de co-cristaux en tant que technique complémentaire, mais aussi pour identifier des hydrates.

Sur le plan applicatif, les mesures de spectroscopie THz fournissent des résultats quantitatifs permettant les dosages de dilution en phase solide et les mesures de porosité des matériaux. La rapidité de la mesure, associée à un traitement de données également rapide, permet le contrôle en temps réel de l'amorce de cristallisation dans les solides amorphes, ainsi que des transitions de phase dans les cristaux organiques.

De plus, les systèmes THz ont été adaptés aux lignes de production avec des versions robotisées capables d'analyser des pièces en 3D ou en 2D fixées au-dessus d'une ligne de convoyeur pour le contrôle qualité. Ces approches sont utilisées en pharmacologie, où la bonne pénétration des ondes THz dans les matériaux permet la mesure à travers le packaging, mais aussi l'analyse d'échantillons ou de produits sous la surface, permettant ainsi d'examiner les couches internes de revêtements multicouches, les éventuelles délaminations, corrosions, fissures ou bulles dans les matériaux composites.

Liquides

À l'état liquide, la spectroscopie THz ne peut généralement pas détecter les ions en mouvement en raison de leur masse, mais elle peut identifier les rotations dipolaires des molécules polaires, telles que l'eau, qui présentent une signature spectrale forte dans cette gamme (typiquement 400 cm^{-1} à 1 THz). Les premiers travaux de Debye [5] ont formalisé ces effets, démontrant que le spectre d'absorption de l'eau varie considérablement avec la température.

Des études plus récentes ont adopté une perspective quantique, révélant l'importance des réseaux de liaisons hydrogène dans le spectre THz. Ces liaisons, qui maintiennent l'eau à l'état liquide, peuvent être perturbées par des ions kosmotropes ou chaotropes, ou par la solvatation d'ions ou de molécules, modifiant ainsi le spectre THz.

La spectroscopie THz s'avère être un outil précieux pour les études fondamentales en physico-chimie des solutions [6], car elle permet de sonder la dynamique des solutions et l'effet des solutés. D'un point de vue encore plus théorique, la réponse spectrale de l'eau pure dans cette gamme reste sans modèle analytique précis, offrant donc des perspectives de recherches pour affiner cette compréhension.

Actuellement, les applications industrielles sont limitées, se concentrant principalement sur la mesure du taux d'humidité dans des composés partiellement liquides. À l'avenir, la sensibilité des systèmes THz à l'ensemble des variations d'une solution aqueuse pourrait être exploitée pour contrôler des réactions nécessitant une grande stabilité, potentiellement intégrées à des boucles de rétroaction utilisant l'intelligence artificielle.

Gaz

À l'état gazeux, les molécules polaires possèdent une signature spectrale d'absorption dans la gamme THz correspondant à leurs transitions rotationnelles. La largeur de ces transitions, modélisées par un oscillateur harmonique, est plus faible qu'à l'état solide ou liquide et dépend de la pression. Ce spectre découle de la conformation globale de la molécule. Ainsi, d'une part la plage de fréquence se rapporte à une plage de masses de molécules, correspondant dans le THz à des molécules de cinq à une quinzaine d'atomes ; d'autre part les isomères de conformation ou des molécules de composition isotopique différentes possèdent des spectres THz différents et peuvent donc être discriminées par cette spectroscopie. En conséquence, en plus des applications en physique fondamentale, en atmosphérique et en astronomie, la spectroscopie THz est utilisée pour mesurer et discriminer les composés organiques volatiles. D'une part, de nombreux rejets industriels, polluants et solvants se retrouvent dans cette catégorie. D'autre part, ces molécules témoignent des processus biologiques et biochimiques et, en particulier, de nos activités métaboliques. Or il a été prouvé que la plage THz est la plage spectrale la plus discriminante pour ces composés [7], ouvrant donc la voie à de nombreuses applications en détection et en surveillance. Plus encore, des chercheurs ont exploité ce pouvoir discriminant pour suivre les réactants et les produits d'une réaction en phase gazeuse [8] en temps réel et propose leur utilisation autant en réacteurs fermés qu'à flux continu. Ces approches souffrent encore du manque de maturité des systèmes vis-à-vis des applications gaz [9]. Une plus grande standardisation associée à un traitement des données spécifique [10] permettra d'augmenter la sensibilité et la



Figure 2 - À gauche, spectromètre TeraHertz dans le domaine temporel (TDS) fibré TeraSmart de Menlo Systems GmbH avec sa boîte à purge permettant de mesurer en atmosphère sèche. À droite Tête de mesure en réflexion fibrée utilisant dans un système automatique mesurant les propriétés de produit pharmaceutique. Photo : Avec l'aimable autorisation et le copyright de Menlo Systems GmbH.

qualité des systèmes et d'atteindre, d'ici quelques années, des standards industriels.

En conclusion, la sensibilité de la spectroscopie THz aux propriétés de transport des porteurs de charge et aux vibrations délocalisées sur les réseaux moléculaires ouvre la voie à de nombreuses applications dans divers domaines de la chimie, depuis la chimie physique et quantique pour mieux comprendre les mesures, jusqu'au contrôle qualité en pharmacologie. La spectroscopie THz se distingue des autres techniques spectroscopiques par sa capacité unique à sonder des transitions de basse énergie délocalisées à l'échelle nanométrique sur de nombreux atomes et à pénétrer les matériaux sans les endommager. Elle est donc capable de discerner deux conformères ou deux cristaux moléculaires de même composition mais de structures différentes. Le domaine est à un tournant de son évolution, avec des systèmes désormais pratiques et abordables, prêts à devenir un standard analytique. Toutefois, des efforts, déjà en cours [11, 12], restent nécessaires pour standardiser les approches de traitement du signal, en particulier concernant l'évaluation de la précision des mesures, afin de convaincre pleinement les autres communautés scientifiques.

- [1] S. Houver, S.E. Barois, P. Roy, R. Peretti, La spectroscopie térahertz : électrons et vibrations, *Photoniques*, **2023**, 121, p. 36-41.
- [2] K. Hamilton, J. Neu, Terahertz spectroscopy of MOFs reveals dynamic structure and contact free ultrafast photoconductivity, *APL Materials*, **2024**, 12(1), p. 010903.
- [3] P. Bawuah, J.A. Zeitler, Advances in terahertz time-domain spectroscopy of pharmaceutical solids: A review, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2021**, 139, p. 116272.
- [4] S. Mityukovskiy, D.E.P. Vanpoucke, Y. Bai, T. Hannotte, M. Lavancier, D. Hourlier, G. Roos, R. Peretti, On the influence of water on thz vibrational spectral features of molecular crystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24(10), p. 6107-25.
- [5] P. Debye, Dielectric properties of pure liquids, *Chemical Reviews*, **1936**, 19(3), p. 171-182.
- [6] M. Heyden, J. Sun, S. Funkner, G. Mathias, H. Forbert, M. Havenith, D. Marx, Dissecting the thz spectrum of liquid water from first principles via correlations in time and space, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2010**, 107(27), p. 12068-73.
- [7] R.M. Smith, M.A. Arnold, Selectivity of terahertz gas-phase spectroscopy, *Analytical Chemistry*, **2015**, 87(21), p. 10679-83.
- [8] D.F. Swearer *et al.*, Monitoring chemical reactions with terahertz rotational spectroscopy, *ACS Photonics*, **2018**, 5(8), p. 3097-3106.
- [9] L. Yang, T. Guo, X. Zhang, S. Cao, X. Ding, Toxic chemical compound detection by terahertz spectroscopy: a review, *Reviews in Analytical Chemistry*, 37(3).
- [10] S. Eliet, A. Cuisset, F. Hindle, J.-F. Lampin, R. Peretti, Broadband super-resolution terahertz time-domain spectroscopy applied to gas analysis, *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, **2021**, 12(1), p. 75-80.
- [11] M. Lavancier, N. Vindas-Yassine, J. Vlieghe, T. Hannotte, J.-F. Lampin, F. Orieux, R. Peretti, A new metric for the comparison of permittivity models in terahertz time-domain spectroscopy, *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, **2024**, 2403.04332.
- [12] J. Lee *et al.*, The dothz project: A standard data format for terahertz time-domain data, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, **2023**, 44(11), p. 795-813.

Cette fiche a été préparée par **Romain PERETTI**, chercheur à l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (UMR CNRS - Université de Lille - Universités polytechniques des Hauts-de-France, Junia et Centrale Lille), Villeneuve d'Ascq. Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.