

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Énergie Matériaux Télécommunications

IMAGERIE DU RAPPORT D'INTENSITÉ DES PICS RAMAN POUR LA RECONSTRUCTION DES NUMÉROS DE SÉRIE OBLITÉRÉS DANS LES POLYMÈRES

Par

LILIAN SKOKAN

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès Sciences (M.Sc.)
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur interne

Fiorenzo VETRONE
Institut national de la recherche scientifique
Énergie Matériaux Télécommunication

Examineur externe

Patrick BUZZINI
College of Criminal Justice
Sam Houston State University

Directeur de recherche

Andreas RUEDIGER
Institut national de la recherche scientifique
Énergie Matériaux Télécommunication

Codirecteur de recherche

Cyril MUEHLEHALER
Université du Québec à Trois-Rivières
Département de chimie, biochimie et physique

« Vous connaissez ma méthode, elle est fondée sur l'observation des riens »

Sherlock Holmes dans Le Mystère du Val Boscombe, 1956

Remerciements

C'est avec fierté et grande reconnaissance que j'adresse ces remerciements à l'ensemble des personnes ayant contribué de près ou de loin à la réussite de mon parcours académique jusqu'à présent.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de maîtrise, Andreas Ruediger, qui a dû prendre un risque en m'acceptant au sein de son équipe de recherche. Merci sincèrement pour ta confiance, ton ouverture d'esprit et ton soutien continu, et ce, depuis mon premier jour à l'INRS.

Je désire, ensuite, remercier Cyril Muehlethaler, mon co-directeur de maîtrise que j'ai la chance d'avoir dans mon entourage depuis maintenant près de six ans. Tes précieux conseils et ta foi en mon potentiel ont été (et sont toujours) une source de motivation. Jamais, je n'aurais pu imaginer l'ampleur de « l'effet boule de neige » dont tu me parlais au tout début du baccalauréat.

En écrivant ces remerciements, je ne peux m'empêcher de songer au chemin que j'ai parcouru jusqu'ici. Cette réflexion m'amène notamment à penser aux émissions m'ayant toujours intriguées telles que *CSI* et *Bones*. Bien que mes inspirations de jeunesse ne soient pas un portrait de la réalité, je remercie Cyril Muehlethaler (une fois de plus) et Frank Crispino d'avoir donné un sens et une direction à mon esprit curieux particulièrement quant à l'observation de ce qui semble, à première vue, être « rien ». Vous avez su éveiller ma passion pour l'étude de la trace et j'en suis infiniment reconnaissante!

Je tiens également à remercier Alexandre Merlen pour son accueil chaleureux lors de mon stage à l'université de Toulon. Ton expertise et ton implication dans mon projet de recherche ont su faire la différence.

Je désire, en outre, remercier mes collègues à l'INRS, particulièrement Yoandris Gonzalez et Aura Lubio, pour leur aimable hospitalité dès mon arrivée au sein du groupe de recherche. Vous côtoyez quotidiennement a été un réel plaisir.

Un énorme merci à ma famille et à mes amis, qui ont toujours su me soutenir et me donner la confiance de poursuivre une carrière académique malgré leur mécompréhension du milieu de la recherche.

Finalement, cette étude a été menée, entre autres, grâce à l'octroi d'une bourse d'études supérieures (programme de maîtrise) du Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et d'une bourse de recherche de maîtrise (BX1) du Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT). Je remercie ainsi les différentes instances gouvernementales pour leur appui financier.

Résumé

La production de masse des polymères, fréquemment utilisés comme matériau de choix dans la fabrication d'armes à feu, a engendré un important besoin au niveau du développement des méthodes de reconstitution des numéros de série (généralement estampillés) oblitérés à la suite d'une activité criminelle. Puisque l'impression initiale crée des contraintes résiduelles et des déformations locales, l'imagerie Raman hyperspectrale s'est avérée non destructive et efficace à cette fin. Cette technique requiert un cadre expérimental de fine pointe (résolution spectrale et temps d'acquisition élevés) et un processus d'ajustement mathématique en deux étapes pour l'identification des données pertinentes. Ainsi, bien que fonctionnelle, la méthode est inadaptée et peu envisageable dans le cas où l'accès rapide à l'information est de mise.

Dans cette étude, l'optimisation de la technique est proposée afin d'aborder les limitations spécifiques de chaque étape du processus élaboré, particulièrement en matière de temps d'acquisition et de traitement de données. Tout d'abord, une évaluation du potentiel du rapport de dépolarisation des modes Raman, pouvant conduire à un outil universel, est menée sur quatre thermoplastiques pertinents, à savoir le polycarbonate, le polyéthylène, le nylon et le nylatron. Bien qu'inférieurs aux attentes en matière d'outil de reconstruction, les résultats empiriques permettent de mieux comprendre les effets de la contrainte, c'est-à-dire les mécanismes de propagation de la déformation au sein des polymères.

En outre, une méthode exploratoire de traitement des données, précisément l'analyse en composantes principales, est suggérée. Celle-ci permet un meilleur contraste visuel des caractères oblitérés par rapport à la procédure de modélisation mathématique rapportée. Une séparation distincte entre les pixels déformés et non déformés à l'aide de matrices scores est montrée avec une signification statistique confirmée par le biais de modèles de fonction de densité normale et de courbes caractéristiques de performances (*Receiver Operating Characteristic curves*). Une séquence d'analyse, intégrant les deux approches de traitement des données, est proposée aux praticiens de la science forensique.

Ce travail offre également des perspectives supplémentaires, notamment l'exploitation des signatures de fluorescence et des algorithmes de reconnaissance optique de caractères,

entre autres, dans le but d'accélérer l'accès à l'information et d'améliorer la signification statistique des résultats. Enfin, les réflexions soulignent la pertinence de diriger l'approche analytique vers un cadre d'interprétation utile, précisément un processus hypothético-déductif, nécessaire pour reconstruire le passé singulier et ainsi mener à l'identification ou l'individualisation du numéro de série oblitéré.

Mots-clés: Déformation, Thermoplastiques, Spectroscopie vibrationnelle, Rapport de dépolarisation, Chimométrie, *Data mining*, Cadre d'interprétation, Science forensique

Abstract

The mass production of polymers, frequently used as a material of choice in the fabrication of firearms, has created a significant need for the development of methods to reconstruct obliterated serial numbers (generally stamped) as a result of criminal activity. As the initial impression creates residual strain and local deformations, hyperspectral Raman imaging has proven to be non-destructive and effective for this purpose. This technique requires a state-of-the-art experimental framework (high spectral resolution and considerable acquisition times) and a two-step mathematical fitting process for identifying relevant data. Thus, although functional, the method is unsuitable in cases where time sensitive information is required.

In this study, optimisation of the technique is proposed to address the specific limitations of each step of the suggested process, particularly in terms of data acquisition and processing times. Firstly, an evaluation of the potential of the depolarization ratio of Raman modes, which can lead to a universal tool, is conducted on four relevant thermoplastics, specifically polycarbonate, polyethylene, nylon and nylatron. Although substandard in regard to reconstruction abilities, the empirical results provide additional insight into the effects of stress, i.e. the mechanisms of strain propagation within the polymers.

Additionally, an exploratory data treatment method, notably principal component analysis, is offered and allows for improved visual contrast of the obliterated characters when compared to the reported mathematical modeling procedure. Distinct separation between strained and unstrained pixels using scores matrices is shown with statistical significance through normal density function models and receiver operating characteristic curves. A recommended routine analysis, incorporating both data treatment approaches, is proposed to forensic scientists.

This work also offers additional perspectives, including the exploitation of fluorescence signatures and optical character recognition algorithms, with the aim of accelerating access to information and improving the statistical significance of results. Finally, the reflections highlight the relevance of shifting the discussion towards a purposeful interpretive framework, precisely a hypothetical-deductive process, necessary to reconstruct the

singular past and thus lead to the identification or individualization of the obliterated serial number.

Keywords: Deformation, Thermoplastics, Vibrational Spectroscopy, Depolarization ratio, Chemometrics, Data mining, Interpretive framework, Forensic science

Contributions scientifiques

Publications

[1] **Skokan, L.**; Ruediger, A.; Muehlethaler, C., Hyperspectral Raman Imaging and Multivariate Statistical Analysis for the Reconstruction of Obliterated Serial Numbers in Polymers. *J. Raman Spectrosc.* **2022**. [https:// doi.org/10.1002/jrs.6371](https://doi.org/10.1002/jrs.6371)

Contribution : Conceptualisation des expériences, réalisation des mesures en laboratoire et le traitement de données, interprétation des résultats ainsi que l'écriture de l'article.

[2] Chen Y.-F.; Mahata, A.; Lubio, A.D.; Cinquino, M.; Coriolano, A.; **Skokan, L.**; Jeong, Y.-G.; Razzari, L.; De Marco, L.; Ruediger, A.; De Angelis, F.; Colella, S.; Orgiu, E., Phonon analysis of 2D organic-halide perovskites in the low and mid-IR region. *Adv. Opt. Mater.* **2022**. <https://doi.org/10.1002/adom.202100439>

Contribution : Réalisation d'une partie des mesures de spectroscopie Raman et révision de la première version de l'article.

[3] Lubio, A.D.; **Skokan, L.**; Dörfler, A.; Dekermenjian, M.; Charlebois, S. A.; Ruediger, A.; Asgariyan, A. Detection of Raman enhancement in sharp silicon edges via micro-Raman spectroscopy. (Manuscrit soumis et en cours de révision)

Contribution : Réalisation d'une partie des mesures de spectroscopie Raman, participation à l'interprétation des résultats et révision de la première version de l'article.

Conférences

[1] **Skokan, L.**; Muehlethaler, C.; Ruediger, A., Reconstruction of Obliterated Serial Numbers in Polymers Using Raman Spectroscopy. Présentation orale à la Conférence des universités canadiennes pour la science judiciaire (C.U.F.F.S), 23-24 avril 2021, Conférence virtuelle.

[2] **Skokan, L.**; Parisien, C.; Muehlethaler, C.; Ruediger, A., Reconstruction of Obliterated Serial Numbers in Polymers Using Raman Spectroscopy. Présentation orale à la 73rd Annual Meeting of the American Academy of Forensic Sciences, 15-19 février 2021, Conférence virtuelle.

[3] Skokan, L.; Parisien, C.; Muehlethaler, C.; Ruediger, A., Reconstruction de numéros de série oblitérés dans les polymères. Présentation orale à la 3^e session des Midis scientifiques de l'Institut national de la recherche scientifique, 13 novembre 2020, Conférence virtuelle.

[4] Skokan, L.; Parisien, C.; Muehlethaler, C.; Ruediger, A., Reconstruction des numéros de série dans les polymères au moyen de la spectroscopie Raman. Concours virtuel de présentation d'affiches étudiantes dans le cadre du lancement de la saison scientifique du CICC 2020-2021. Édition co-organisée avec le (RÉ)SO 16-35, 26-30 octobre 2020.

Obtention du prix innovation en recherche et du 2^e prix dans la catégorie 2^e cycle.

[5] Skokan, L.; Parisien, C.; Muehlethaler, C.; Ruediger, A., Reconstruction of Serial Numbers in Polymers Using Raman Spectroscopy. Présentation par affiche scientifique au Canadian Society of Forensic Science 2020 Twitter Poster Competition, 27 mai 2020, Conférence virtuelle.

Obtention du 3^e prix pour la meilleure affiche scientifique.

Table des matières

Remerciements.....	iii
Résumé.....	vi
Abstract.....	viii
Contributions scientifiques	x
Table des matières.....	xii
Liste des figures	xv
Liste des tableaux.....	xviii
Liste des abréviations.....	xix
Chapitre 1 : Introduction.....	1
1.1 Mise en contexte et problématique.....	1
1.2 Description du projet de recherche.....	2
1.2.1. Acquisition des spectres Raman	3
1.2.2. Traitement de données.....	3
1.2.3. Interprétation des résultats.....	4
1.3 Objectifs	4
1.4 Organisation du document	4
Chapitre 2 : État de l’art.....	7
2.1 Résumé des méthodes destructives pour la reconstruction dans les polymères.....	7
2.2 Spectroscopie Raman	12
2.2.1 Théorie.....	12
2.2.2 Informations pouvant être extraites du spectre Raman	15
2.2.3 Reconstruction de numéros de série basée sur l’extraction de paramètres individuels du spectre Raman.....	19
2.3. Évaluation critique des études réalisées	26
Chapitre 3 : Étude Raman en polarisation	29
3.1 Théorie	30
3.1.1 Rapport de dépolarisation.....	33
3.1.2. Notation de Porto.....	34
3.1.3 Effet de la contrainte mécanique	35
3.2 Matériel et méthodes	35

3.2.1 Description des échantillons	35
3.2.2 Configuration expérimentale	36
3.2.1 Considérations expérimentales particulières pour les mesures de spectroscopie Raman en polarisation	39
3.2.2 Tests de validité de la configuration expérimentale	45
3.2.3 Mesures pour le calcul du rapport de dépolarisation	46
3.3 Résultats et discussion.....	49
3.3.1 Spectres des polymères.....	49
3.3.2 Validation de la configuration expérimentale	50
3.3.3 Mesures pour le calcul du rapport de dépolarisation	55
3.4 Origine des variations d'intensité relatives	78
3.4.1 Rapport de dépolarisation.....	79
3.4.2 Rapport d'intensité	80
3.4.3 Effets parasites	82
3.5 Conclusion.....	85
Chapitre 4: Analyse statistique multivariée	87
4.1 Analyse en composantes principales.....	88
4.2 Méthode expérimentale	90
4.2.1 Acquisition des données en spectroscopie Raman (cartographies)	90
4.2.2 Prétraitements	90
4.2.3 ACP et génération des images spectrales	92
4.3 Résultats et discussion.....	92
4.3.1 Sélection de la composante optimale.....	93
4.3.2 Reconstruction du caractère oblitéré	95
4.4 Évaluation quantitative de la reconstruction et rehaussement du contraste	102
4.4.1 Fonction de densité normale.....	103
4.4.2 Courbes ROC (Receiver Operating Characteristic curves)	104
4.4.3 Images binaires	107
4.5 Recommandations	110
4.6 Conclusion.....	111
Chapitre 5 : Perspectives et avenir de la reconstruction des numéros de série.....	113
5.1.1 Fluorescence	113
5.1.2 Spectroscopie Brillouin	118

5.2 Cadre d'interprétation pertinent	119
5.2.1 Potentiel des systèmes d'apprentissage automatique	121
Chapitre 6 : Conclusion générale	125
Liste des références	127

Liste des figures

Figure 1. Schéma résumant les étapes de la reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères au moyen de la spectroscopie Raman.....	3
Figure 2. Schéma illustrant l'effet de propagation de la contrainte mécanique causé par l'impression du caractère estampillé manuellement dans le polymère.....	7
Figure 3. Pistolet à air comprimé M&P 40 de la compagnie Smith & Wesson fait de polymère avec numéro de série.....	8
Figure 4. Reconstruction d'une série de chiffres au moyen du gonflement par solvant...	10
Figure 5. Reconstruction d'un numéro oblitéré dans le polyoxyméthylène	11
Figure 6. Représentation graphique de l'effet Raman	13
Figure 7. Résumé des paramètres pouvant être extraits d'un spectre Raman.....	15
Figure 8. Schématisation de la nature du décalage de fréquence et sa variation à la suite d'effets de contraintes mécaniques	16
Figure 9. Représentation schématique de la durée de vie des phonons et de la largeur à mi-hauteur du pic Raman.....	17
Figure 10. Comparaison des spectres Raman, plus particulièrement de la largeur à mi-hauteur, du silicium cristallin et amorphe.....	18
Figure 11. Représentation de la première étape visant l'identification des bandes Raman sensibles aux effets de contraintes mécaniques	19
Figure 12. Reconstruction du caractère oblitéré dans le polycarbonate au moyen de la spectroscopie Raman	22
Figure 13. Reconstruction du caractère oblitéré dans le polyéthylène, le nylon et le nylatron au moyen de la spectroscopie Raman.....	23
Figure 14. Profil de profondeur de la propagation de l'impression dans le polycarbonate au moyen de la spectroscopie Raman	24
Figure 15. Schéma résumant les étapes de l'évolution (gradation) du sens étant attribué aux observations qui transforme la trace en preuve.....	27
Figure 16. Mise en évidence de l'étape d'acquisition des données pour la reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères au moyen de la spectroscopie Raman	29
Figure 17. Schématisation de la forme du tenseur de polarisabilité en fonction de la nature de l'oscillation moléculaire (éléments isotropes et anisotropes)	32
Figure 18. Échantillons de polymères utilisés pour l'étude en Raman polarisée	36
Figure 19. Schéma (simplifié) de la configuration expérimentale de spectroscopie Raman	38
Figure 20. Configuration expérimentale en double polarisation	39

Figure 21. Effet d'une lame à demi onde sur un faisceau incident polarisé linéairement	41
Figure 22. Séparation des rayons ordinaires et extraordinaires par les prismes formant le polariseur Glan-Thompson	42
Figure 23. Diffraction par un réseau plan à échelottes	43
Figure 24. Courbes d'efficacité d'un réseau de diffraction en fonction de la polarisation de la lumière incidente	44
Figure 25. Localisation du balayage linéaire sur la partie visible du caractère	47
Figure 26. Structure moléculaire et spectre Raman des polymères	49
Figure 27. Évolution de l'intensité normalisée de huit modes du spectre d'émission du néon en fonction de la position relative de l'analyseur	51
Figure 28. Évaluation des axes de transmission minimale et maximale en double polarisation à l'aide de l'intensité de la raie de Rayleigh	52
Figure 29. Spectre Raman de l'eau en double polarisation	54
Figure 30. Effet de la polarisation incidente sur le spectre Raman du polycarbonate	56
Figure 31. Effet de la polarisation incidente sur le spectre Raman du polyéthylène	56
Figure 32. Effet de la polarisation incidente sur le spectre Raman du nylon	57
Figure 33. Effet de la polarisation incidente sur le spectre Raman du nylatron	57
Figure 34. Comparaison de spectres Raman ponctuels obtenus en double polarisation pour des régions sans et sous contrainte dans le polycarbonate	60
Figure 35. Comparaison de spectres Raman ponctuels obtenus en double polarisation pour des régions sans et sous contrainte dans le polyéthylène	62
Figure 36. Comparaison de spectres Raman ponctuels obtenus en double polarisation pour des régions sans et sous contrainte dans le nylon	64
Figure 37. Comparaison de spectres Raman ponctuels obtenus en double polarisation pour des régions sans et sous contrainte dans le nylatron	65
Figure 38. Évolution du rapport de dépolarisation lors du balayage linéaire de la partie non oblitérée du caractère dans le polycarbonate	68
Figure 39. Évolution du rapport de dépolarisation lors du balayage linéaire de la partie non oblitérée du caractère dans le polyéthylène	70
Figure 40. Évolution du rapport de dépolarisation lors du balayage linéaire de la partie non oblitérée du caractère dans le nylon	71
Figure 41. Évolution du rapport de dépolarisation lors du balayage linéaire de la partie non oblitérée du caractère dans le nylatron	72
Figure 42. Images spectrales construites sur la base du rapport de dépolarisation effectuées dans la partie oblitérée de l'échantillon de polycarbonate	74
Figure 43. Images spectrales construites sur la base du rapport de dépolarisation effectuées dans la partie oblitérée de l'échantillon de polyéthylène	75

Figure 44. Images spectrales construites sur la base du rapport de dépolarisation effectuées dans la partie oblitérée de l'échantillon de nylon	77
Figure 45. Biréfringence dans l'échantillon de polycarbonate	84
Figure 46. Mise en évidence de l'étape de traitement des données pour la reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères au moyen de la spectroscopie Raman	88
Figure 47. Représentation schématisée de l'analyse en composantes principales.....	89
Figure 48. Résultats des prétraitements sur les spectres Raman.....	93
Figure 49. Distribution graphique des scores obtenus à la suite de l'ACP pour les quatre échantillons de polymères.....	94
Figure 50. Reconstruction des caractères au moyen des matrices scores optimales	95
Figure 51. Cartographies des matrices scores résultantes de l'ACP sur les données de spectroscopie Raman pour le polycarbonate.....	98
Figure 52. Cartographies des matrices scores résultantes de l'ACP sur les données de spectroscopie Raman pour le polyéthylène.....	99
Figure 53. Cartographies des matrices scores résultantes de l'ACP sur les données de spectroscopie Raman pour le nylon	99
Figure 54. Cartographies des matrices scores résultantes de l'ACP sur les données de spectroscopie Raman pour le nylatron.....	100
Figure 55. Cartographies des matrices scores résultantes de l'ACP sur les données de spectroscopie Raman de gamme spectrale réduite pour le polyéthylène.....	101
Figure 56. Caractère reconstruit dans le polyéthylène à l'aide des matrices scores de la deuxième composante principale obtenues avec des temps d'acquisition variables.....	102
Figure 57. Mise en évidence de l'étape d'interprétation pour la reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères au moyen de la spectroscopie Raman...	102
Figure 58. Histogrammes des scores normalisés ajustés avec deux courbes gaussiennes	103
Figure 59. Courbes ROC des matrices scores normalisées.....	106
Figure 60. Images binaires construites à partir de seuils différents	108
Figure 61. Images binaires générées par la corrélation de la largeur à mi-hauteur et du rapport d'intensité des pics Raman.....	109
Figure 62. Organigramme des étapes recommandées pour la reconstruction de numéros de série oblitérés dans les polymères par imagerie Raman hyperspectrale	110
Figure 63. Diagramme de Jablonski représentant le phénomène de fluorescence	114
Figure 64. Comparaison des spectres de fluorescence mesurée dans la région sans et sous contrainte des quatre polymères.....	116

Liste des tableaux

Tableau 1. Résumé des contraintes mécaniques résiduelles rapportées pour le polycarbonate, le polyéthylène, le nylon et le nylatron.	21
Tableau 2. Les symboles de Mulliken utilisés pour décrire les éléments de symétrie des groupes ponctuels y compris leur signification par rapport à la symétrie moléculaire	33
Tableau 3. Paramètres d'acquisition des balayages linéaires en spectroscopie Raman polarisée pour chaque polymère	47
Tableau 4. Paramètres d'acquisition des cartographies en spectroscopie Raman polarisée pour chaque polymère.....	48
Tableau 5. Résumé des modes Raman supplémentaires considérés pour l'analyse du polycarbonate, du polyéthylène, du nylon et du nylatron.....	49
Tableau 6. Reproductibilité de l'intensité de huit modes extraite du spectre d'émission du néon.....	50
Tableau 7. Description statistique de la variation des intensités relatives pour chaque thermoplastique.....	57
Tableau 8. Comparaison des rapports de dépolarisation et relation avec la symétrie respective pour chaque mode Raman du polycarbonate.....	61
Tableau 9. Comparaison des rapports de dépolarisation et relation avec la symétrie respective pour chaque mode Raman du polyéthylène.....	63
Tableau 10. Comparaison des rapports de dépolarisation et relation avec la symétrie respective pour chaque mode Raman du nylon et du nylatron (entre parenthèses).....	65
Tableau 11. Paramètres d'acquisition pour l'analyse en spectroscopie Raman de chaque polymère	90
Tableau 12. Signification statistique des images reconstruites à l'aide d'ajustements gaussiens	104
Tableau 13. Résultats de la reconnaissance de caractère des images reconstruites du polyéthylène au moyen de la fonction OCR de Matlab.....	123

Liste des abréviations

ACP	: Analyse en composantes principales
AUC	: <i>Area under the curve</i> ou Aire sous la courbe
CP	: Composante principale
FWHM	: <i>Full width at half maximum</i> ou largeur à mi-hauteur
ROC (curves)	: <i>Receiver Operating Characteristic</i> ou Courbes caractéristiques de performance
SNV	: <i>Standard Normal Variate</i>
u.a.	: Unité arbitraire

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Mise en contexte et problématique

Les praticiens du domaine de la science forensique, particulièrement les experts en balistique, rencontrent fréquemment des cas de restauration de numéros de série ayant été effacés ou oblitérés [1, 2], car ces derniers peuvent fournir des informations précieuses aux fins d'enquête, c'est-à-dire mener à l'identification ou à l'individualisation d'un objet donné [1, 2]. Comme ces numéros sont souvent introduits par des techniques d'estampillage lors du processus de fabrication de l'arme [2], ils induisent des contraintes mécaniques résiduelles et des modifications locales de la structure de l'échantillon [3, 4], alors que l'activité criminelle conduit généralement à l'altération de leur profil de profondeur par abrasion [1] afin d'empêcher leur lecture.

Bien que certaines techniques de reconstruction ou de relecture existent déjà dans la littérature pour ce type de matériaux [2], la plupart sont inefficaces, principalement en matière de reproductibilité, mais elles sont surtout destructives. Elles nécessitent, par exemple, un gonflement ou un chauffage de la surface [5, 6] et sont donc problématiques lorsqu'il est question de traiter un échantillon pouvant faire l'objet d'une enquête ou d'un procès criminels lesquels requièrent, lorsque possible, la préservation de la trace matérielle.

En considérant l'augmentation importante de l'utilisation des polymères pour la production d'armes à feu [2, 7], il est nécessaire et pertinent d'obtenir une meilleure connaissance de la propagation de la déformation et/ou des dommages causés par l'introduction de ces numéros de série [1, 8], qui permettent du même coup leur reconstruction.

En l'absence d'une méthode de reconstitution efficace et reproductible, notre groupe de recherche a précédemment élaboré une technique, exploitant l'interaction entre laser et matière, de microscopie à balayage non destructive pour extraire le profil vibratoire, plus particulièrement le spectre Raman, des molécules constituant les polymères afin d'imager les contraintes résiduelles sur différentes échelles de longueur [3, 4]. Cette technique, basée sur la diffusion inélastique des photons et des phonons optiques [9, 10] nous a permis de suivre l'évolution des variations du décalage, de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et du rapport d'intensité des pics Raman [3, 4]. Comme ils fournissent des informations sur les

modes de vibration d'une liaison moléculaire donnée [9, 10], ces signaux peuvent être utilisés pour créer un contraste lors de l'imagerie d'un échantillon qui a subi une déformation partielle, malgré son oblitération [3, 4].

Cependant, bien que cette méthode se soit avérée capable de récupérer les numéros de série dans de nombreux polymères, tels que le polycarbonate [3], le polyéthylène, le nylon et le nylatron [4], elle fait face à certains défis. Dans nos travaux précédents, nous nous sommes principalement appuyés sur l'extraction des décalages de fréquence des pics Raman, soient directement liés à la déformation de l'échantillon [3, 4] et avons aussi étudié les variations de rapports d'intensité relative et de largeur à mi-hauteur des pics (durée de vie des phonons) pour améliorer le contraste de l'image [4]. Toutefois, cette extraction de données nécessite un rapport signal/bruit relativement élevé afin que les routines de modélisations mathématiques puissent détecter les variations, qui sont généralement dans le même ordre de grandeur que le seuil de résolution de l'instrumentation. Cette exigence se traduit, entre autres, par l'emploi de temps d'acquisition prolongé. En outre, la procédure d'ajustement numérique s'avère souvent non triviale d'un point de vue mathématique, de sorte qu'elle demande aussi une durée d'analyse considérable. Cette analyse requiert également une expertise particulière en matière de sciences des matériaux, c'est-à-dire au niveau de la compréhension de la nature des oscillations moléculaires pour la sélection adéquate des fonctions mathématiques à appliquer. Ces aspects rendent la technique actuelle moins pratique lorsqu'il s'agit de la déployer à plus grande échelle, étant donné qu'elle vise particulièrement les laboratoires de science forensique (qui disposent généralement de système Raman de base) et les praticiens sur le terrain à travers le monde où elle pourra être pertinemment appliquée.

1.2 Description du projet de recherche

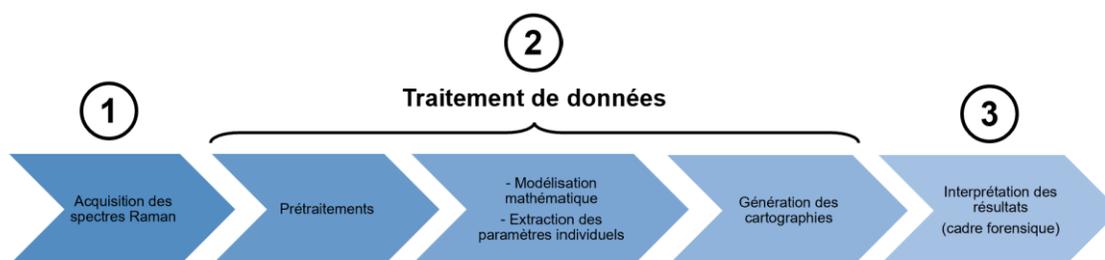
Ce projet de maîtrise sert à :

- a) Consolider la compréhension du mécanisme de contraste de l'image en spectroscopie Raman.
- b) Élaborer des moyens pour améliorer le mécanisme expérimental.
- c) Réduire la complexité et la nécessité des connaissances approfondies pour le traitement des données.

- d) Évaluer quantitativement la signification (cadre d'interprétation forensique) des données extraites.
- e) Développer de nouvelles techniques expérimentales, usant par exemple, la biréfringence et la fluorescence pour optimiser l'accès à l'information.

L'élaboration du projet a donc nécessairement été confrontée à la déconstruction de la technique employant la spectroscopie Raman (figure 1) pour cibler et mieux adresser les limites de chacune des étapes du processus déjà proposé [3, 4].

Figure 1. Schéma résumant les étapes de la reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères au moyen de la spectroscopie Raman



Trois phases distinctes ont été mises en évidence dans le processus ayant été déconstruit en fonction de la nature des limites de chacune d'elles.

1.2.1. Acquisition des spectres Raman

Les techniques d'analyse qui reposent sur la détection de l'intensité des pics Raman (absolue ou relative) sont généralement moins critiques que celles exploitant le décalage de fréquence ou la largeur à mi-hauteur des modes, et ce, en matière d'exigences de rapport signal/bruit. Comme ce dernier point est une limite importante de la technique tel qu'établi actuellement, il est envisageable d'exploiter ces variations relatives pour élaborer une procédure plus favorable au niveau de l'acquisition de données (p.ex. réduction des exigences en matière de résolution spectrale et de temps d'acquisition).

1.2.2. Traitement de données

Ensuite, il est pertinent de trouver un moyen de faciliter et d'accélérer le traitement de données, d'une part en réduisant la complexité du jeu de données et de l'autre en limitant les étapes décisionnelles nécessitant un bagage important de connaissances en sciences fondamentales. L'emploi de la chimiométrie, par exemple, offre de nombreux avantages.

Ceux-ci incluent notamment l'extraction d'informations pertinentes en réduisant la dimensionnalité des ensembles de données, une interprétation facilitée et objective des données significatives ainsi que le potentiel d'automatisation des processus de traitement de données [11-15]. Notons que l'efficacité de cette approche pour l'analyse de données spectroscopiques complexes dans de multiples domaines [11], y compris la science forensique [12-15], a été établie dans les dernières années.

1.2.3. Interprétation des résultats

La motivation du projet est loin d'être uniquement liée à l'élaboration et à l'optimisation d'une technique de reconstruction. Il est également primordial d'assurer une prise en compte de l'origine de l'objet d'analyse (la trace), plus particulièrement le numéro de série oblitéré, ainsi que de son contexte d'existence. Cette approche est jusqu'à présent plutôt absente dans les études sur le sujet de la reconstruction.

1.3 Objectifs

Afin de pallier les limitations décrites ci-dessus, l'objectif premier de cette maîtrise vise l'étude de l'exploitation du rapport de dépolarisation obtenu par spectroscopie Raman comme signal d'intensité pour la reconstruction de numéros de série oblitérés dans les polymères. Ce rapport est potentiellement un signal universel et possiblement plus facile à détecter que le décalage de fréquence ainsi que la largeur à mi-hauteur des pics.

Le deuxième objectif consiste à proposer une approche d'analyse statistique multivariée des données Raman pour faciliter l'étape chronophage du traitement de données.

Finalement, le dernier objectif du projet comporte l'élaboration d'une procédure routinière laquelle servira de recommandation aux praticiens de la science forensique qui souhaitent employer la spectroscopie Raman pour leur dossier judiciaire dans un contexte de restitution de numéros de série.

1.4 Organisation du document

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres.

Le chapitre deux présente l'état de l'art de la reconstruction des numéros de série dans les polymères, incluant un résumé de la théorie et des principaux résultats obtenus. Il met

également en valeur les connaissances acquises au sujet de la propagation de contraintes mécaniques et une évaluation critique des études menées.

Le chapitre trois aborde l'exploitation des rapports d'intensités, plus particulièrement le potentiel du rapport de dépolarisation, des pics Raman comme moyen de reconstruction. Le processus expérimental, incluant les tests de validité du système optique ainsi que les principaux résultats obtenus y sont présentés.

Le chapitre quatre comporte l'utilisation de l'analyse en composantes principales pour l'optimisation (facilité et rapidité) des reconstructions. Il présente également une interprétation et une procédure élaborées spécifiquement pour les forensiciens, soit le public cible de cette étude. Ces résultats font l'objet d'un article publié dans the *Journal of Raman Spectroscopy* [16].

Le chapitre cinq est constitué d'un ensemble de perspectives, incluant notamment des résultats en fluorescence et en reconnaissance de caractères, en plus d'une discussion sur l'avenir du domaine de recherche de la reconstruction des numéros oblitérés, particulièrement en matière de démarche interprétative pertinente.

Le chapitre six présente une conclusion générale du projet de maîtrise en consolidant l'ensemble des résultats et des réflexions quant à la reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères.

Chapitre 2 : État de l'art

2.1 Résumé des méthodes destructives pour la reconstruction dans les polymères

Le numéro de série, généralement une suite limitée de caractères alphanumériques, introduit dans les armes à feu par exemple, permet d'assurer une certaine traçabilité de l'objet dans lequel il est apposé [1, 6]. L'introduction de ces caractères, plus particulièrement par impression physique, conduit généralement à des déformations élastique et plastique (figure 2) [3, 4], qui se propagent relativement profondément dans le substrat et subsistent même lorsque le numéro de série est abîmé superficiellement (abrasion définie en matière de visibilité par l'œil humain). Comme la déformation locale et le modèle de distorsion structurelle s'étendent sur la même région que l'impression initiale, il est ainsi possible de reconstruire l'information abrasée [5, 6, 17].

Figure 2. Schéma illustrant l'effet de propagation de la contrainte mécanique causé par l'impression du caractère estampillé manuellement dans le polymère¹

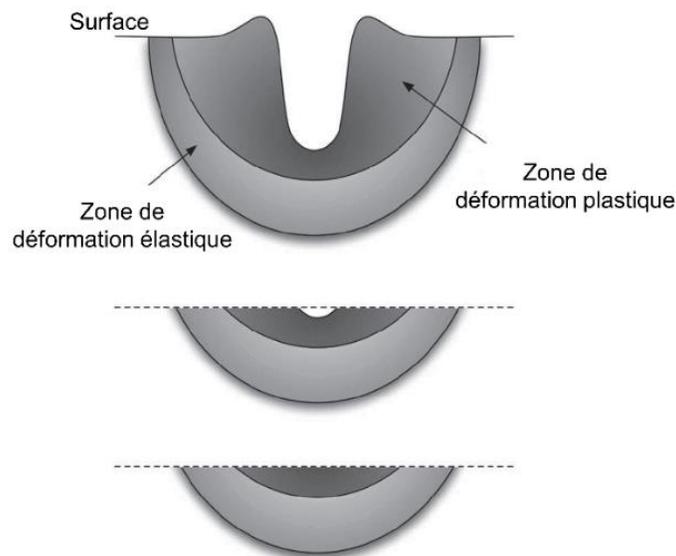


Figure adaptée de [6]

¹ Cette image servait initialement à représenter les déformations dans un métal. Cependant, malgré les différences structurelles entre les métaux et les polymères, l'image demeure adéquate pour représenter simplement le mécanisme de propagation.

Selon les guides fournis par le *Bureau of Alcohol, Tobacco, Firearms and Explosives* du *U.S. Department of Justice*, les numéros de série doivent être situés sur la carcasse ou la boîte de culasse de l'arme à feu (figure 3) [18]. Ces règles peuvent aider les praticiens avec l'identification des zones pertinentes en termes d'analyse de propagation des déformations. Des informations peuvent également être obtenues auprès du fabricant de l'arme à feu pour aider à déterminer l'emplacement du marquage initial. En outre, la zone d'oblitération (c'est-à-dire l'emplacement du numéro de série) donnera très probablement lieu à une surface rugueuse pouvant être facilement visible par le forensicien qui tente de récupérer le contenu effacé.

Figure 3. Pistolet à air comprimé M&P 40 de la compagnie Smith & Wesson fait de polymère avec numéro de série



La carcasse de l'arme est composée de Zytel™ (Dupont™), un thermoplastique de la famille des polyamides. Figure de [19].

Mécanisme de déformation dans les polymères

L'interprétation du mécanisme de déformations dans les polymères est encore assez ambiguë, entre autres, en raison de la complexité et de la multiplicité des structures polymériques [2, 20]. De manière générale, il est possible de classer les polymères selon la nature de leur structure (p. ex. linéaire, ramifiée ou réticulée) ou leur comportement thermomécanique (p. ex. thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères) [20].

La présence de stress, par exemple en raison de l'application d'une force externe, engendre la modification et/ou la distorsion des chaînes et de la réticulation (le cas échéant) du polymère, qui peuvent se traduire par la suite sous forme de contrainte résiduelle. Cette distorsion peut agir sur les chaînes ou sur les composantes monomériques du polymère. Dans le cas particulier des thermoplastiques, tel que le polyéthylène, le polycarbonate et le nylon, ce sont généralement les liaisons de Van der Waals entre les molécules constituant les chaînes polymériques qui s'affaiblissent d'abord sous l'application d'une force externe supérieure à la limite d'élasticité [20]. Effectivement, il est plus probable que la contrainte mécanique modifie d'abord la distance entre les chaînes du polymère (détection de manière non universelle de changements sur une certaine échelle de longueur) avant d'affecter la structure monomérique (qui nécessite des forces plus élevées) [4].

La manière dont cette distorsion sera introduite dépend notamment de l'orientation du polymère par rapport au tenseur de déformation [17]. Il est cependant possible d'affirmer qu'au cours de la déformation, le polymère subit un alignement de certaines chaînes dans la direction de la contrainte appliquée. Ceci engendre par conséquent une orientation préférentielle et provoque un comportement anisotrope [20].

Certaines méthodes de reconstruction et de relecture des caractères alphanumériques dans les polymères, exploitant cette anisotropie, sont proposées dans la littérature. Celles-ci incluent notamment des transformations chimiques par l'utilisation de solvant pour le gonflement de la surface, le polissage de relief généralement effectué par abrasion ainsi que le traitement par chaleur [2, 5, 6]. La spectroscopie Raman est également utilisée pour mettre en évidence les contraintes résiduelles [3, 4].

Gonflement

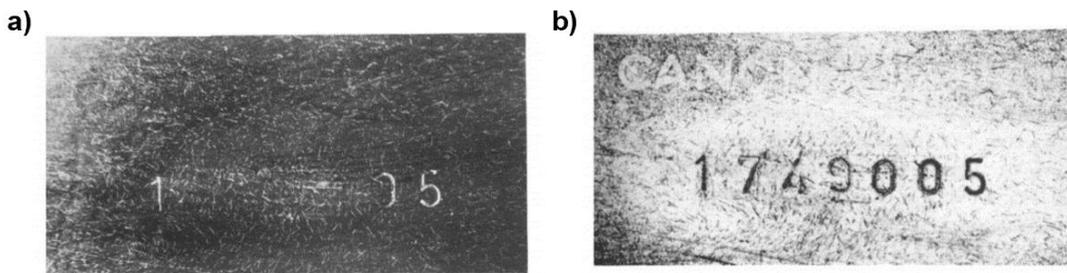
L'interprétation mécanistique utilisée pour décrire le gonflement des polymères par usage de solvants (p. ex. l'acétone, l'éthanol) est plutôt liée aux polymères réticulés, plus particulièrement les élastomères, tels que le caoutchouc [17, 21].

Le processus de gonflement est régi par une force motrice de nature enthalpique. En fait, cette dilatation tridimensionnelle peut être expliquée par la théorie de Flory-Rhener [17, 21]. La diffusion du solvant à travers le réseau polymérique engendre une séparation des chaînes, réduisant d'une part les forces intermoléculaires et engendre d'autre part

l'élargissement de la structure polymérique. Comme il y a modification de l'entropie du système moléculaire, la restauration s'effectue par forces de rétraction élastiques et peut être attribuée à un effet mémoire du polymère [22].

La capacité de gonflement augmente avec l'application d'une force externe, particulièrement la compression, de sorte que les régions sous contrainte possèdent une capacité de gonflement supérieure à celles sans contrainte sous l'influence de solvants [5, 6, 22]. Il est ainsi possible d'observer le gonflement des zones à proximité de la région sous-contrainte [23], tel qu'illustré à la figure 4.

Figure 4. Reconstruction d'une série de chiffres au moyen du gonflement par solvant



Le numéro de série (a) oblitéré et (b) reconstruit au moyen d'éther diéthylique, utilisé comme agent de gonflement dans le polycarbonate. Figure adaptée de [5].

Polissage de relief

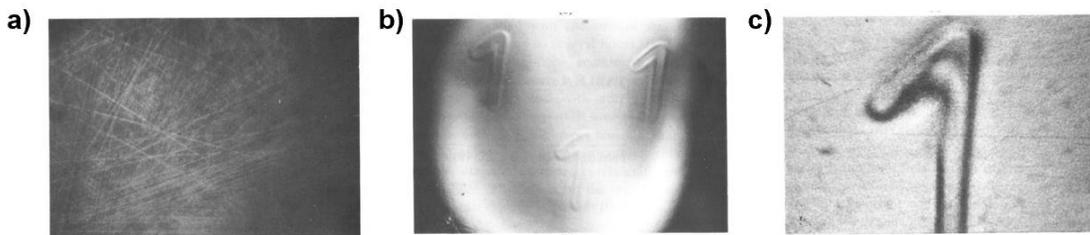
Ce processus exploite le durcissement local du matériau [20] présent en raison d'une importante contrainte résiduelle, par exemple un étirement ou une compression du polymère, au-delà de sa limite d'élasticité. Ce durcissement peut engendrer une anisotropie au niveau de la dureté lorsque les régions sous et sans contraintes sont comparées. Une différence, plus particulièrement un contraste, peut donc être observable, à la suite de l'élimination des couches du matériau par polissage de relief, généralement effectuée par abrasion (figure 5 b) [5, 6].

Le degré de durcissement dépend de plusieurs facteurs, tels que la structure moléculaire, le poids moléculaire (plus particulièrement la distribution des molécules), l'énergie de cohésion ainsi que la morphologie (soit les degrés de cristallinité et de ramification du polymère) [20].

Traitement par chaleur

Cette technique de reconstruction repose sur les changements locaux de cristallinité et de densité dans la structure polymérique engendrés par l'estampillage mécanique. Ceux-ci affectent la relaxation moléculaire et provoquent ainsi de légères variations dans les températures de transition vitreuse et de fusion entre les régions contraintes et non contraintes du polymère [5, 6, 20, 23]. Ceci peut ainsi entraîner une légère élévation permettant la visualisation du numéro de série oblitéré, comme illustré à la figure 5 c. Ce processus réfère parfois à l'effet mémoire par élasticité entropique, car le chauffage au point vitreux ou au point de fusion oblige les chaînes de molécules à reprendre leur déformation initiale (augmentation de l'entropie du système) [5, 23].

Figure 5. Reconstruction d'un numéro oblitéré dans le polyoxyméthylène



Un numéro (a) oblitéré dans le polyoxyméthylène ainsi que les résultats de la reconstruction au moyen (b) d'un polissage de surface et (c) d'un traitement de chaleur (30 min à 150°C). Figure adaptée de [5].

Il est important de noter que l'ensemble de ces méthodes dénotent un manque flagrant de reproductibilité (imprévisibilité expérimentale) et sont donc peu fiables pour la reconstruction des numéros de série. De plus, elles sont surtout destructives et donc aucunement adaptées au besoin de préservation de la trace.

2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est, à ce jour, la seule méthode non destructive² dite efficace et reproductible pour la reconstruction des numéros de série initialement estampillés puis oblitérés dans les polymères [1].

2.2.1 Théorie

L'interaction laser-matière, entre une onde électromagnétique oscillante et un système moléculaire peut générer différents effets, chacun caractérisé par leur nature, par exemple, l'absorption, la transmission et la diffusion [10].

L'effet Raman décrit le principe de diffusion inélastique de la lumière, plus particulièrement des photons, à la suite de son interaction avec la matière [10, 24]. Ce principe est employé en spectroscopie Raman pour mesurer le spectre d'énergie des phonons afin de déduire des informations caractéristiques, soit chimiques et structurales, des molécules composant l'échantillon en question.

Appuyé par le modèle quantique, un photon peut donc interagir avec la matière en promouvant un électron dans un état virtuel supérieur (énergie égale à celle du photon incident). Étant instable, l'électron subit instantanément une transition radiative vers un état d'énergie inférieur, qui peut être a) égal à l'état énergétique initial dans le cas de la diffusion Rayleigh, c'est-à-dire la diffusion élastique ou b) différent de l'état énergétique initial en raison d'excitation vibrationnelle et/ou rotationnelle de molécules (création ou absorption de phonon dans le cas de cristaux) [10]. Ce concept est schématisé à la figure 6.

Le spectre Raman résultat représente cette différence d'énergie et est généralement exprimé en fonction de la longueur d'onde d'excitation des photons incidents à l'aide de la relation suivante :

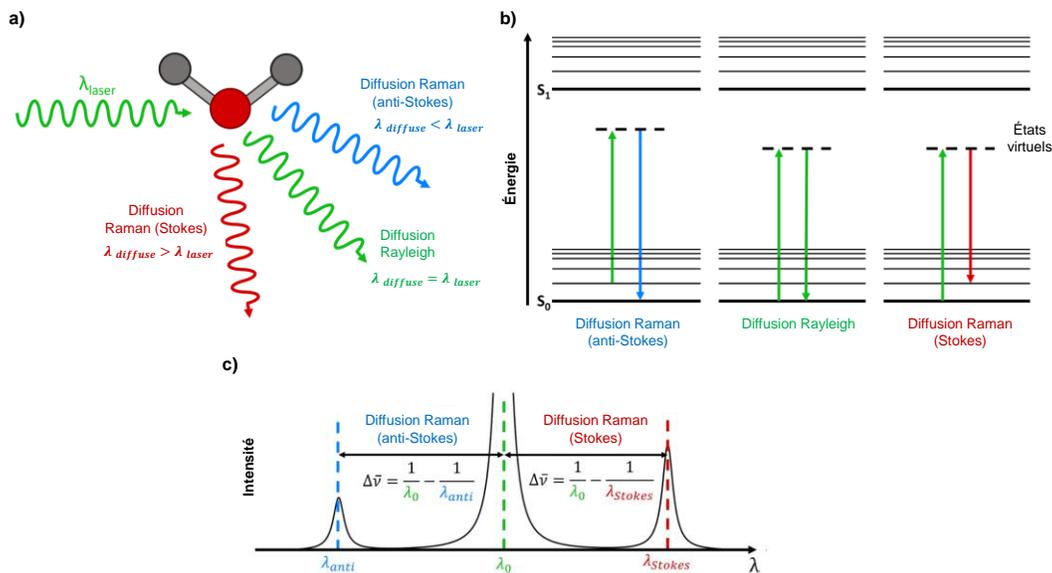
$$\Delta\nu = 10^7 \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_s} \right) \quad (2.1)$$

² C'est-à-dire une technique qui permet de conserver l'objet dans son état d'origine. Ce dernier terme réfère à l'état au moment de la saisie de l'objet ou de la pièce comportant le numéro de série, pouvant déjà être fortement endommagé.

où $\Delta\nu$ correspond au nombre d'onde (en cm^{-1}) proportionnel à la différence d'énergie, λ_0 et λ_s représentent respectivement les longueurs d'onde des photons incidents et diffus en nanomètres.

Le phénomène Raman (section efficace) est généralement faible. À titre de comparaison 10^6 photons seront diffusés élastiquement pour un photon diffusé de manière inélastique [24].

Figure 6. Représentation graphique de l'effet Raman



La diffusion Raman obtenue à la suite à l'interaction laser-matière. (b) Le diagramme de Jablonski illustre les états et les transitions électroniques liés à l'effet Raman. (c) Le spectre Raman résultant en fonction de la longueur d'onde d'excitation incidente est également présenté.

Figure adaptée de <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/>

L'effet Raman peut aussi être décrit de manière classique. Effectivement, le champ électromagnétique incident perturbe la distribution des charges électroniques de la molécule et induit ainsi un moment dipolaire [24].

Le moment dipolaire p est donné par l'équation ci-dessous :

$$p = \alpha E_{ext} \quad (2.2)$$

où E_{ext} est le champ électrique extérieur et α est la polarisabilité décrite comme suit:

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_{Q=0} dQ \cos(\omega_s t) \quad (2.3)$$

où ω_s est la fréquence de la vibration, t est le temps, α_0 est la polarisabilité de la liaison chimique et $\left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_{Q=0}$ est le changement de polarisabilité causé par l'excitation vibrationnelle (déplacement nucléaire).

La polarisabilité d'un système électronique n'est pas une quantité statique. Le mouvement nucléaire modifie la polarisabilité, afin que la densité électronique s'ajuste pour minimiser de manière globale l'énergie du système [24]. Seules les liaisons chimiques qui répondent aux règles de sélection, soit une polarisabilité moléculaire qui change le long du mode normal de vibration avec un gradient non nul à la géométrie d'équilibre, seront actives en spectroscopie Raman [10, 24].

Sous l'influence de la lumière, le champ électromagnétique oscillant avec une amplitude E_0 et une fréquence ω_0 décrit par l'équation suivante :

$$E_{ext}(t) = E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.4)$$

conduit à un moment dipolaire oscillant, détaillé comme suit :

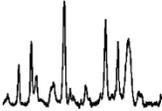
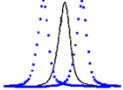
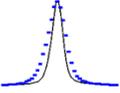
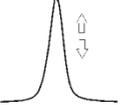
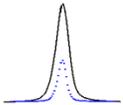
$$p(t) = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_{Q=0} dQ \right) E_0 \cos((\omega_0 - \omega_s)t)}_{\text{Raman Stokes}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_{Q=0} dQ \right) E_0 \cos((\omega_0 + \omega_s)t)}_{\text{Raman anti-Stokes}} \quad (2.5)$$

Le moment dipolaire induit en fonction du temps contient donc trois termes de fréquences distincts, spécifiquement ω_0 , $\omega_0 - \omega_s$ et $\omega_0 + \omega_s$, correspondant respectivement aux diffusions Rayleigh, Raman Stokes (création de phonon) et Raman anti-Stokes (absorption de phonon). Le spectre anti-Stokes sera identique au spectre Stokes, mais son intensité sera fortement réduite en raison de la distribution de Boltzmann qui prédit la population des états vibrationnels thermiquement excités (états de haute énergie moins occupés) [10, 24]. Le spectre Raman Stokes est donc généralement privilégié et sera le seul présenté dans la suite de ce mémoire.

2.2.2 Informations pouvant être extraites du spectre Raman

Plusieurs informations peuvent être tirées d'un spectre Raman donné (figure 7). Ces signaux proviennent du même spectre, mais demeurent indépendants les uns des autres. De plus, une variation de ces paramètres résultant par exemple de l'introduction d'une force externe est exploitable pour la reconstruction des numéros de série.

Figure 7. Résumé des paramètres pouvant être extraits d'un spectre Raman

	Paramètre		Information pouvant être extraite
	Fréquences Raman caractéristiques	⇒	Composition chimique
	Variation de la fréquence du pic Raman	⇒	Contrainte résiduelle (distance interatomique)
	Largeur à mi-hauteur du pic (FWHM)	⇒	Cristallinité (durée de vie des phonons)
	Intensité du pic	⇒	Quantité ou concentration de matière/ Anisotropie induite par contrainte résiduelle
	Polarisation du pic	⇒	Orientation cristalline et symétrie

Variation de la fréquence ou de la position du pic Raman

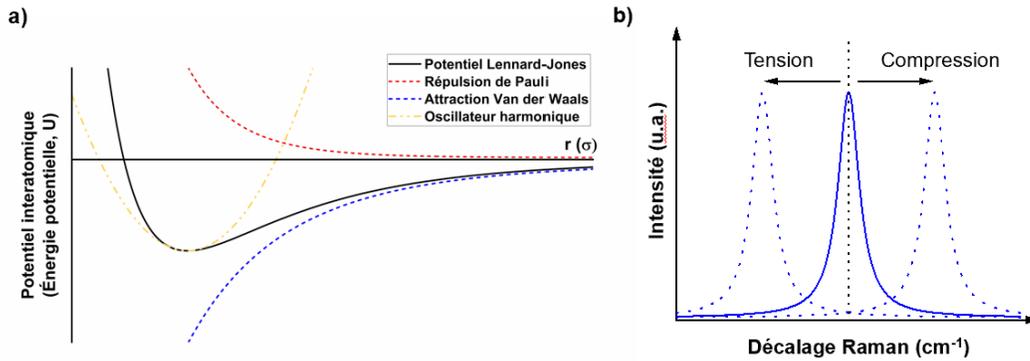
Le potentiel de Lennard-Jones (modèle d'approximation) permet de décrire l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules (indication de la distance interatomique). Ce modèle prend en compte le potentiel de répulsion, soit la répulsion de Pauli à courte échelle et le potentiel d'attraction (p. ex. les forces de Van der Waals) comme suit [25] :

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2.6)$$

où ϵ désigne la profondeur du puits de potentiel, σ la distance à laquelle le potentiel interatomique entre les deux particules est nul et r la distance séparant la paire d'atomes (liaison interatomique).

Il permet de comprendre l'effet d'une contrainte mécanique sur la fréquence d'une oscillation moléculaire dans le spectre Raman [3, 4, 10, 24].

Figure 8. Schématisation de la nature du décalage de fréquence et sa variation à la suite d'effets de contraintes mécaniques



(a) Le potentiel de Lennard-Jones, un modèle de l'énergie potentielle intermoléculaire qui comporte les interactions d'attraction et de répulsion ainsi que l'approximation de l'oscillateur harmonique. (b) L'effet des contraintes mécaniques sur le déplacement de position (nombre d'onde ou fréquence) d'un pic Raman est également présenté.

Pour de petites oscillations moléculaires (figure 8 a), il est possible d'utiliser le modèle de l'oscillateur harmonique, qui décrit un point matériel de masse m oscillant avec une constante de rappel k proportionnelle à l'élongation [25]. Cette approximation permet de caractériser l'énergie du système par l'équation de l'énergie potentielle ainsi que la fréquence angulaire ω de l'oscillation décrite ci-dessous [25] :

$$U(r) = U_0 + \frac{1}{2} k(r - r_0)^2 \quad (2.7)$$

où U_0 correspond à l'énergie potentielle d'équilibre, r est la distance réelle des deux atomes au temps t et r_0 est la distance internucléaire à l'équilibre de vibration.

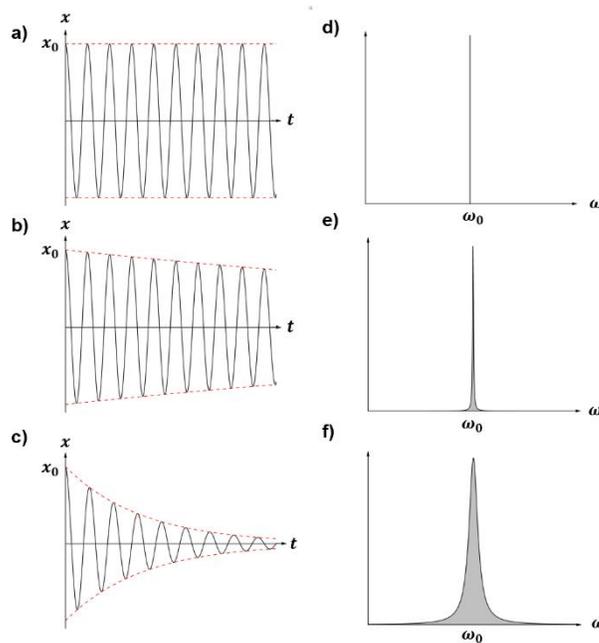
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.8)$$

L'introduction d'une contrainte de type compressive aura comme résultat une augmentation de la valeur de la constante de rappel (liaison moléculaire plus « raide »). Comme cette constante est liée à la fréquence angulaire de l'oscillation (équation. 2.8), laquelle augmentera également, il y aura déplacement du pic Raman vers les longueurs d'onde plus élevées et ce, en comparaison à une oscillation moléculaire n'ayant pas été sujette à une contrainte mécanique. L'inverse est également vrai pour l'introduction d'une contrainte de type tensile.

Le décalage de fréquence renseigne donc sur l'énergie de liaison moléculaire [3, 4, 10, 24].

Largeur à mi-hauteur du pic Raman

Figure 9. Représentation schématique de la durée de vie des phonons et de la largeur à mi-hauteur du pic Raman



La durée de vie des phonons et la largeur à mi-hauteur du pic Raman correspondant dans le cas d'une structure (a) cristalline parfaite, (b) semi-cristalline et (c) amorphe. Il est ainsi possible de constater que la fréquence du rayonnement émis n'est plus

monochromatique (fonction delta) pour les deux dernières structures comme dans le cas d'un cristal parfait.

La largeur à mi-hauteur du pic Raman peut être associée au temps de vie des phonons. Celui-ci est pertinent, car il renseigne sur la cristallinité et l'orientation structurale (par rapport à la direction de polarisation du faisceau incident), plus particulièrement en décrivant les interactions harmoniques et anharmoniques du système moléculaire [24]. La durée de vie des phonons dans la plupart des solides est limitée en raison de l'amortissement de l'oscillation moléculaire, qui est dû en partie aux interactions phonon-phonon, mais qui peut également être attribué à la diffusion par la présence de défauts dans la structure du cristal. La diminution de l'amplitude de l'oscillation, en raison de cet amortissement, conduit à l'élargissement des pics Raman associés [24, 26, 27].

Comme la largeur à mi-hauteur est inversement proportionnelle à la durée de vie de l'oscillation moléculaire, de longues oscillations, c'est-à-dire provenant d'échantillons très structurés et organisés, conduiront à un pic étroit, tandis qu'une oscillation amortie, par exemple en cas de défauts ou de déformations, provoquera un élargissement du pic (concept schématisé à la figure 9).

Ce concept est facilement observable et connu pour les matériaux de référence, tel que le silicium. Effectivement, la figure 10 illustre bien les distinctions présentes en matière de largeur à mi-hauteur entre les pics correspondant à la structure amorphe et cristalline.

Figure 10. Comparaison des spectres Raman, plus particulièrement de la largeur à mi-hauteur, du silicium cristallin et amorphe

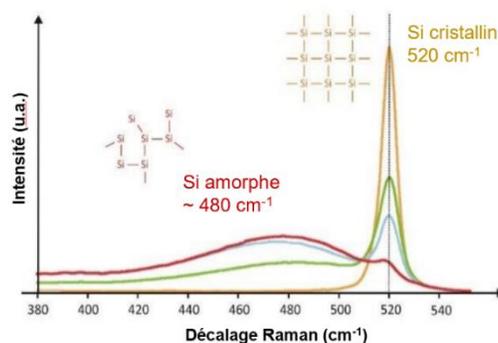


Figure adaptée de <https://www.semrock.com/green-photonics-raman-spectroscopy.aspx>

Bien que les variations de position et de largeur à mi-hauteur des pics Raman liées aux effets de déformations mécaniques résiduelles dans certains matériaux soient bien connues, l'exploitation de celles-ci dans les polymères pour la reconstruction d'informations oblitérées était une approche complètement nouvelle [3, 4].

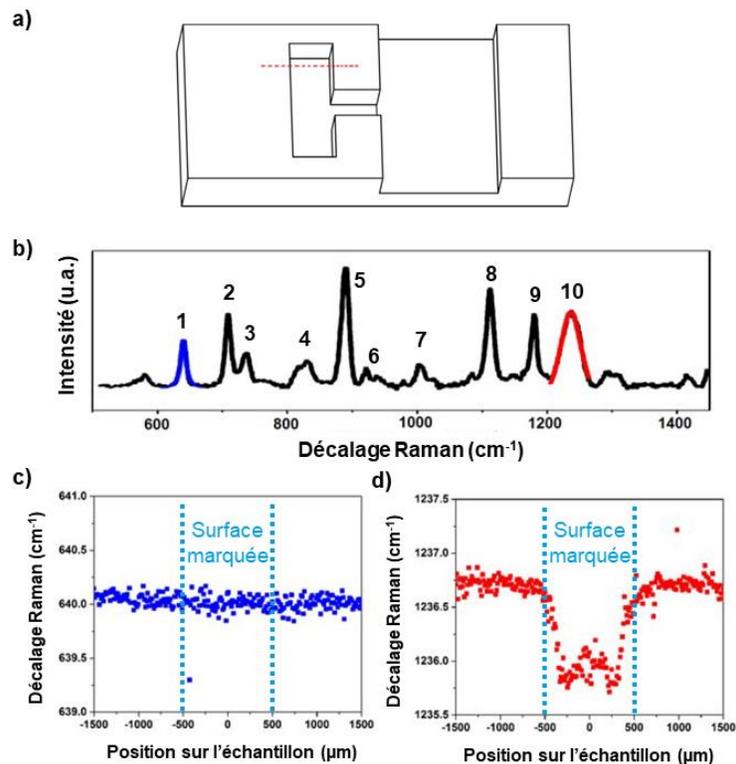
2.2.3 Reconstruction de numéros de série basée sur l'extraction de paramètres individuels du spectre Raman

L'exécution de la technique exploitant le spectre Raman des molécules constituant les polymères, telle que proposée [3, 4], afin d'imager les contraintes sur différentes échelles de longueur, comporte trois grandes étapes principales.

Identification des liaisons sensibles aux contraintes mécaniques

Cette étude antérieure portait sur l'analyse du polycarbonate, du polyéthylène, du nylon et du nylatron. Le caractère d'intérêt, une lettre « H », était manuellement estampillé à froid dans chacun des polymères puis partiellement oblitéré (soit le côté droit du caractère tel qu'illustré à la figure 11 a) à l'aide d'une fraiseuse mécanique.

Figure 11. Représentation de la première étape visant l'identification des bandes Raman sensibles aux effets de contraintes mécaniques



(a) Les parties visibles et oblitérées de l'échantillon de polycarbonate au caractère estampillé ainsi que (b) le spectre Raman sans contrainte correspondant à ce polymère. Les graphiques (c) et (d) dénotent l'évolution de la position des pics Raman situés respectivement à 641 cm^{-1} et 1237 cm^{-1} , le long du pointillé rouge désigné en (a). Figure adaptée de [3].

Il est tout d'abord nécessaire d'effectuer l'identification du polymère par l'assignation des bandes Raman (figure 11 b). Celles-ci sont comparées avec les modes Raman rapportés dans la littérature pour confirmer l'attribution.

Un balayage linéaire dans la portion toujours visible du caractère soit verticalement le long de la barre horizontale du « H » (illustré par le trait pointillé rouge de la figure 11 a) est ensuite effectué.

Afin d'extraire un maximum d'information du spectre Raman, de manière quantitative, une modélisation mathématique de chacun des pics composant le spectre est réalisée. La fonction Lorentzienne a été choisie pour cette étape, car elle permet de tenir compte du comportement intrinsèque de la liaison moléculaire, c'est-à-dire de la modéliser en tant qu'oscillateur harmonique amorti [25, 28, 29]. Cette fonction au profil symétrique, caractérisée par l'amplitude initiale (Y_0), l'aire sous la courbe (A), la largeur à mi-hauteur (w) et la position centrale du pic (x_c), est décrite comme suit [25] :

$$Y(x) = Y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (2.9)$$

Une fonction Voigt, étant une convolution des fonctions Lorentzienne et Gaussienne, est parfois préférable pour le traitement des données spectroscopiques afin de tenir compte des effets parasites [28, 29]. Cependant, l'élargissement de pic pouvant résulter d'effets instrumentaux (p.ex. provenant du réseau, de la source d'excitation, du détecteur) était peu conséquent dans le cas de cette étude. L'emploi de la fonction Lorentzienne pour la modélisation mathématique était donc adéquat.

L'objectif principal de cette étape est de permettre l'augmentation de la précision des valeurs extraites (p. ex. la position du pic, la largeur à mi-hauteur, l'intensité) en repoussant la limite instrumentale. L'évolution de ces paramètres le long du balayage linéaire est

analysée afin d'identifier les liaisons sensibles à l'estampillage du caractère d'intérêt (figure 11 c, d).

La figure 11 d montre un exemple de liaison affectée par l'impression, soit donnant lieu à une contrainte résiduelle de type compressive. Effectivement, la portion centrale du graphique montre un déplacement du pic Raman vers les nombres d'ondes inférieurs, en référence à la position de la bande dans les régions sans contrainte.

Le tableau 2.1 résume les contraintes résiduelles rapportées dans la région empreinte du spectre Raman pour chaque polymère étudié [3, 4].

Tableau 1. Résumé des contraintes mécaniques résiduelles rapportées pour le polycarbonate, le polyéthylène, le nylon et le nylatron.

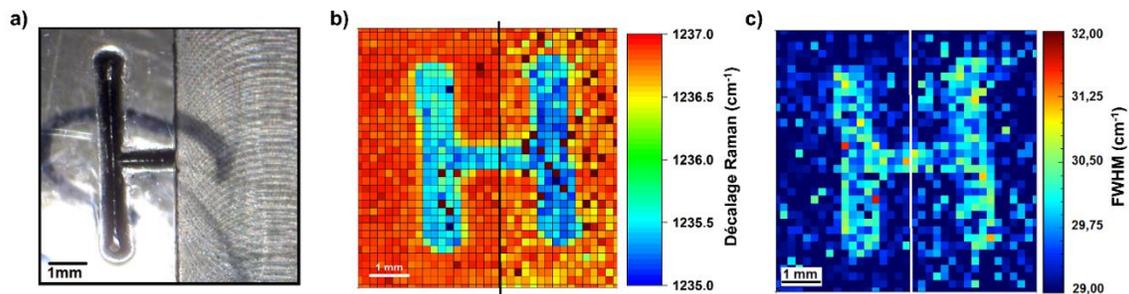
Polymère	Bande Raman	Assignation	Énergie de liaison (KJ/mol)	Décalage Raman en l'absence de contrainte (cm ⁻¹)	Contrainte précédemment rapportée [3, 4]
Polycarbonate [30, 31]	1	Déformation coplanaire C-C (cycle)	641	641	Aucune
	2	Courbure C-C (cycle)	348	709	Compression
	3	Déformation coplanaire C-H (aromatique)	413	738	Aucune
	4	Vibration symétrique hors plan C-H (aromatique)	413	830	Tension
	5	Élongation C-CH ₃	358	890	Tension
	6	Vibration symétrique hors plan C-H	413	922	Aucune
	7	Élongation C-O (cycle)	358	1005	Aucune
	8	Élongation C-O (cycle)	358	1112	Aucune
	9	Élongation C-O (cycle)	358	1180	Aucune
	10	Élongation C-O	358	1237	Tension
Polyéthylène [32-34]	1	Élongation antisymétrique C-C	348	1062	Tension
	2	Élongation symétrique C-C	348	1130	Aucune
	3	Balancement C-CH ₂ ou élongation symétrique C-C	348	1168	Aucune
	4	Torsion C-C	412	1293	Compression
	5	Agitation C-CH ₂ ou torsion C-C	412	1368	Aucune
	6	Déformation C-CH ₂ (état semi-cristallin) ou courbure CH ₂	412	1418	Compression
	7	Déformation C-C (configuration trans) ou courbure CH ₂	412	1441	Compression
	8	Déformation C-CH ₂ (état amorphe) ou courbure CH ₂	412	1460	Aucune
Nylon et nylatron [35-38]	1	Déformation C-CO	348	953	Aucune
	2	Élongation antisymétrique C-C	348	1063	Aucune
	3	Élongation C-C	348	1130	Tension
	4	Agitation N-H	388	1235	Aucune
	5	Torsion CH ₂	412	1298	Compression

	6	Déformation C-CH ₂	348	1335	Aucune
	7	Déformation C-CH ₂ ou déformation C-H	412	1383	Aucune
	8	Déformation C-CH ₂ (trans)	348	1441	Tension
	9	Élongation C-N	305	1474	Aucune
	10	Élongation C=O	743	1630	Compression

Construction des cartographies

L'acquisition de spectres Raman sur l'entièreté de la région d'intérêt, plus particulièrement celle du caractère complet, est ensuite réalisée. Celle-ci permet de construire une cartographie (matrice), pixel par pixel, de la région en question afin d'exploiter les variations détectées pour chaque paramètre du spectre. Effectivement, cette matrice, associée à une échelle de couleurs, permet de mettre en évidence le contraste entre les régions estampillées et non estampillées de l'échantillon en appliquant la même procédure d'extraction mathématique pour les pics sensibles aux contraintes mécaniques (déterminés préalablement).

Figure 12. Reconstruction du caractère oblitéré dans le polycarbonate au moyen de la spectroscopie Raman

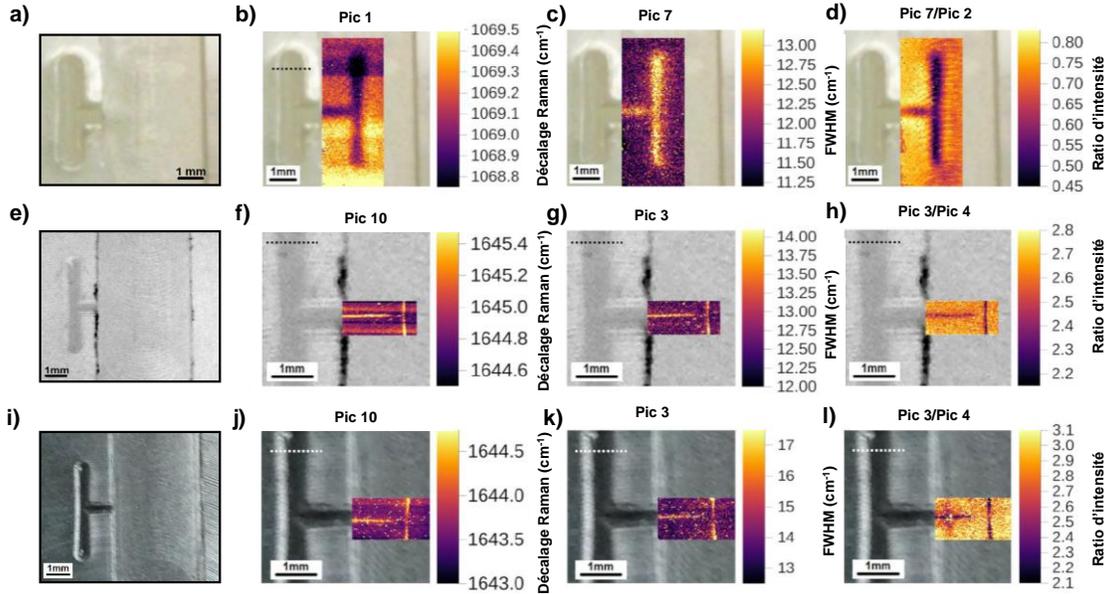


(a) L'échantillon de polycarbonate partiellement oblitéré et les cartographies permettant la reconstruction du caractère sur la base de (b) la position ainsi que (c) la largeur à mi-hauteur du pic Raman initialement situé à 1237 cm⁻¹. Figure adaptée de [3].

Dans le cas du polycarbonate, tel qu'illustré à la figure 12, les contraintes résiduelles les plus importantes sont observables pour la liaison chimique avec l'énergie de dissociation la plus faible [20, 25]. En effet, la variation la plus significative, entre les zones sous et sans contrainte, est observée par la bande à 1237 cm⁻¹ pour les paramètres de position et de largeur à mi-hauteur du pic Raman. Ce mode de vibration correspond au lien double entre

les atomes de carbone et d'oxygène, soit celui responsable de l'union des monomères composant les chaînes polymériques [20, 30, 31].

Figure 13. Reconstruction du caractère oblitéré dans le polyéthylène, le nylon et le nylatron au moyen de la spectroscopie Raman



Portion intacte de l'échantillon (gauche) et images spectrales (droite) du décalage, de la largeur à mi-hauteur et du rapport d'intensité de pic pour (a) le polyéthylène, (e) le nylon et (i) le nylatron, permettant la reconstruction du « H ». Figure adaptée de [4].

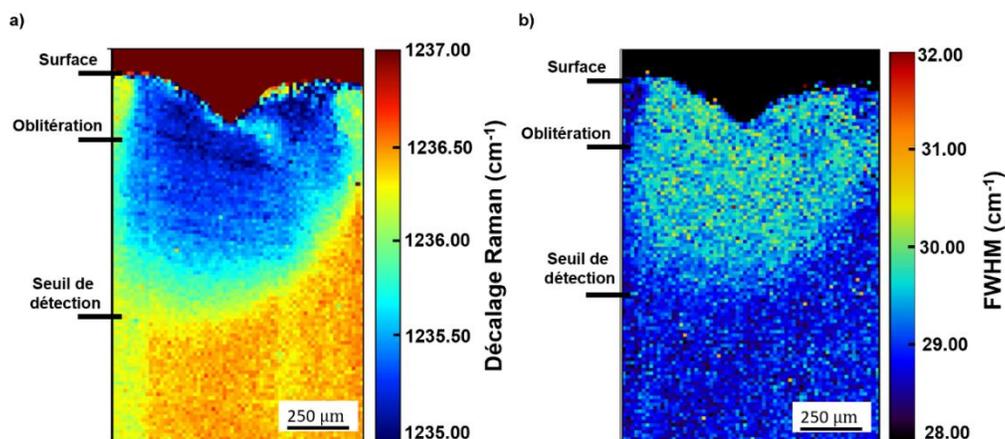
Pour le polyéthylène, l'élongation antisymétrique de la liaison carbone-carbone est à l'origine du pic centré à 1069 cm^{-1} et montre la variation de fréquences la plus significative (figure 13 b). L'emplacement de cette liaison, qui se trouve dans l'interface entre les régions cristalline et amorphe du polymère, lui confère moins de rigidité qu'une liaison se trouvant entièrement dans la région cristalline et est ainsi plus facilement déformable [20, 39]. Dans le cas de la largeur à mi-hauteur (figure 13 c), il s'agit du pic à 1441 cm^{-1} , c'est-à-dire celui associé à la liaison carbone-carbone en configuration trans, qui donne le contraste le plus important. L'intensité de cette même liaison (figure 13 d), normalisée par l'intensité du pic à 1130 cm^{-1} , lequel est dépourvu de sensibilité face à la contrainte mécanique, permet également l'obtention d'un résultat positif.

Les cartographies du nylon et du nylatron (figure 13 f et j) montrent que la liaison à 1645 cm^{-1} , laquelle correspond à l'élongation du double lien entre les atomes du carbone et de l'oxygène est la plus affectée. En raison de la nature réticulée des polymères (p. ex. par la formation de ponts hydrogènes), ces liaisons se retrouvent généralement coincées entre les chaînes principales et latérales. Bien que cette liaison possède une énergie de dissociation assez élevée, il est plausible d'affirmer qu'une force externe aura tendance à modifier la distance entre les chaînes du polymère, soit la réticulation, avant d'affecter sa chaîne principale [39]. Pour les paramètres de largeur à mi-hauteur et d'intensité (normalisé avec l'intensité du pic à 1235 cm^{-1}), c'est la liaison située à 1130 cm^{-1} qui offre le résultat le plus significatif (figure 13 g, h, k et l).

Dans le cas des deux premiers polymères, les régions reconstruites possèdent sensiblement les mêmes dimensions que la déformation visible. Cependant, les caractères reconstruits dans le nylon et le nylatron présentent des tailles significativement inférieures à celles des impressions initiales. Cette observation est explicable par les modules d'élasticité des polymères [4, 20].

Il est pertinent de noter que la plupart des variations au niveau de la position et de la largeur à mi-hauteur des pics Raman d'intérêt sont de l'ordre de $1,0$ à $1,5\text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la résolution instrumentale.

Figure 14. Profil de profondeur de la propagation de l'impression dans le polycarbonate au moyen de la spectroscopie Raman



La propagation de la contrainte mécanique résiduelle dans une coupe transversale de l'échantillon de polycarbonate, déterminée en fonction de (a) la position ainsi que (b)

la largeur à mi-hauteur du pic Raman initialement situé à 1237 cm⁻¹. Figure adaptée de [3].

La propagation de la contrainte mécanique résiduelle a également été étudiée au moyen de la spectroscopie Raman, en usant d'une coupe transversale du caractère estampillé et non oblitéré dans le polycarbonate [3]. Pour une impression d'environ 120 µm, la contrainte était toujours discernable par les paramètres de décalage de fréquence et de largeur à mi-hauteur à une profondeur de 750 à 800 µm, telle qu'illustrée à la figure 14. Considérant que l'oblitération de l'échantillon était de l'ordre de grandeur de 200 µm, la profondeur de propagation de la contrainte est largement suffisante pour reconstruire le caractère superficiellement abrasé.

À titre indicatif, le *Bureau of Alcohol, Tobacco, Firearms and Explosives* des États-Unis, l'agence publique américaine responsable, entre autres, de l'élaboration et de la mise en application des lois sur les armes à feu, requiert une norme d'estampillage d'au moins 0,003 pouces (équivalent à environ 80 µm) de profondeur pour le numéro de série [18], soit l'ordre de grandeur d'impression des lettres utilisées dans cette étude.

Approche statistique pour l'évaluation du contraste obtenu

Une évaluation du contraste est proposée en caractérisant la distribution de l'ensemble des pixels composants les cartographies (au moyen d'histogrammes) pour les paramètres de position et de largeur à mi-hauteur des pics Raman. Elle est réalisée en utilisant des fonctions gaussiennes avec un sigma (σ) identique, en considérant que la distribution de pixels est la même de part et d'autre de la moyenne pour les deux populations, c'est-à-dire sous et sans contraintes. Ceci mène à l'identification de deux populations de pixels distinctes et séparées par au moins 2σ , signifiant ainsi que 95% des pixels sont confinés dans leurs populations respectives [40] pour les quatre polymères étudiés [4].

Il est cependant important de noter que cette analyse ne tient pas compte de l'emplacement des pixels respectifs dans les cartographies. Effectivement, il serait pertinent d'incorporer les informations de forme et/ou de motif du caractère alphanumérique afin d'établir une appréciation juste et globale de la lettre (considération de la nature et ainsi de la particularité de la trace en question). Afin d'en tenir compte, l'analyse statistique pourrait par exemple se faire en deux étapes : a) la caractérisation de la distribution des pixels en

considérant la valeur de ceux-ci (p. ex. l'intensité sur une échelle de 8 bit de 0 à 255 ou de noir à blanc) et b) en incorporant la valeur des pixels voisins afin d'exclure les distributions aléatoires, c'est-à-dire celles ne représentant pas de forme ou de motif précis. Cette dernière étape pourrait être réalisée par méthodes d'interpolation (bicubiques ou bilinéaires) ou par toute autre forme de masques (matrice de convolution ou *kernel*) employés pour le traitement d'images (p.ex. pour l'adoucissement ou *smoothing*, l'affinage ou *sharpening*).

2.3. Évaluation critique des études réalisées

Outre le fait que la majorité des techniques proposées (notamment le gonflement, le polissage, le traitement par chaleur) sont destructives, en modifiant davantage la structure de l'objet en question par dégradation, il est clair qu'elles manquent également de reproductibilité, entre autres, en raison de l'absence d'évaluation de l'intra et de l'inter variabilité des résultats (p. ex. limites au niveau du nombre et de la nature des caractères, de la nature des polymères ainsi que des profondeurs d'oblitérations étudiées).

Bien que l'étude usant de la spectroscopie Raman comme moyen de reconstruction offre une solution reproductible, en pratique cette technique est plus ou moins envisageable pour une utilisation routinière dans les laboratoires de science forensique. Les raisons incluent notamment le temps d'acquisition des spectres ainsi que celui attribué au traitement de données, la résolution instrumentale requise et le bagage de connaissance nécessaire, qui s'éloigne considérablement de celui des forensiciens, particulièrement en matière de sélection des modélisations mathématiques.

Par ailleurs, en consultant l'ensemble de la littérature sur le sujet de la reconstruction des numéros de série, que ce soit dans les métaux ou dans les polymères, une observation flagrante et d'autant plus problématique, peut être dénotée. Bien que les études usent du contexte judiciaire pour motiver la pertinence des méthodes, l'interprétation des résultats avancée est très limitée. Cette dernière s'inscrit dans un contexte de science forensique, plus particulièrement dans l'usage d'une méthode hypothético-déductive et de la quête de l'attribution d'une valeur probante (quantification du sens allouée à la trace) [41]. Celle-ci aura une portée d'impact non seulement sur le processus d'enquête, mais sera surtout très importante dans le contexte du procès judiciaire qui peut en découler, en raison de

l'évaluation de la pertinence devant être attribuée à la trace (figure 15), dans ce cas-ci au numéro de série oblitéré par l'entremise des images de caractères reconstruits.

Figure 15. Schéma résumant les étapes de l'évolution (gradation) du sens étant attribué aux observations qui transforme la trace en preuve

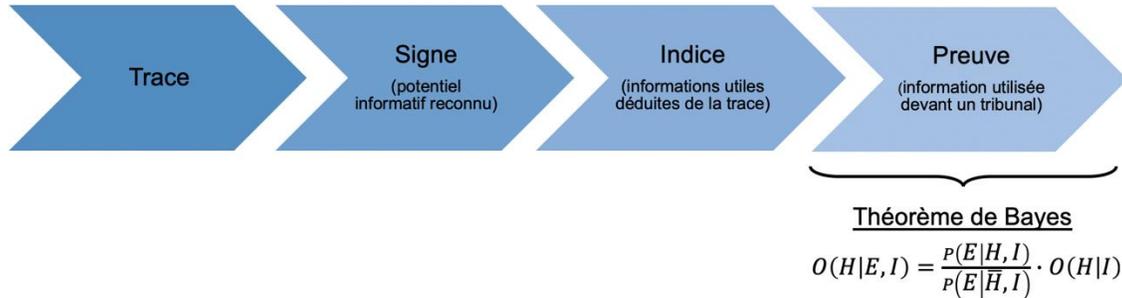


Figure adaptée de [42].

Les études publiées misent principalement sur le développement et l'amélioration des méthodes de reconstruction sans tenir compte des compétences adéquates et nécessaires au niveau du raisonnement, surtout pour la prise en compte des particularités de la trace, permettant de la placer dans un contexte pertinent [41, 42]. Peu d'études poussent l'élaboration d'inférences probabilistes, par exemple sous la forme de rapport de vraisemblance, soit la probabilité d'observer le résultat sachant qu'il s'agit d'un « H », divisé par la probabilité d'observer le résultat sachant qu'il s'agit d'une autre lettre de l'alphabet latin moderne ou d'un chiffre arabe [43, 44]. Celles-ci permettraient de quantifier la qualité des reconstructions et des images obtenues qui mènent à l'identification ou à l'individualisation, par exemple, de l'arme à feu en cause. Ce type de caractérisation permettrait également de tenir compte de la complétude (cas idéal) ou de la partialité (cas plus probable en tenant en compte la nature de la trace) des caractères reconstruits formant le numéro de série.

L'absence de valeur probante, ou du moins d'une prise de conscience de la nécessité de celle-ci, conduit également à remettre en question la gestion et l'influence des biais cognitifs dans les études déjà publiées (p. ex. le fait de connaître le numéro de série ayant été oblitéré d'une quelconque manière).

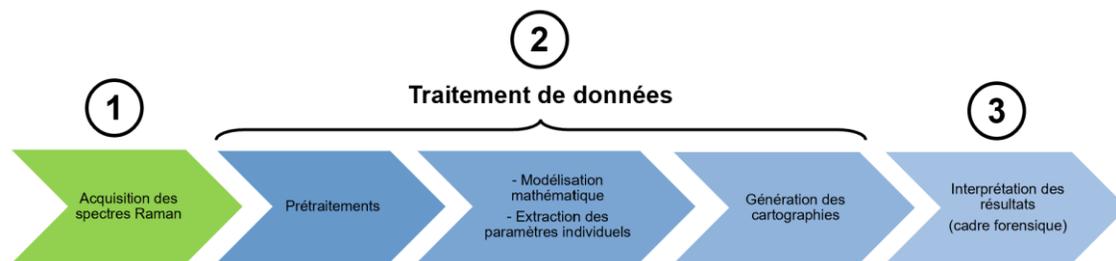
Dans cette optique, le développement de la reconstruction des numéros de série devrait non seulement miser sur l'optimisation des méthodes d'analyse non destructives, mais également sur l'application d'un cadre d'interprétation propre au contexte forensique surtout lorsque celui-ci est employé pour justifier la raison d'être de la technique élaborée.

Chapitre 3 : Étude Raman en polarisation

Les études précédentes portant sur la reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères au moyen de la spectroscopie Raman [3, 4] étaient principalement axées sur l'exploitation univariée des changements de positions et de largeurs à mi-hauteur des bandes Raman. Ces variations de signaux reposent respectivement sur les modifications de l'énergie des oscillations moléculaires (plus particulièrement les distances interatomiques) et de la durée de vie des oscillations (phonons optiques). Cependant, comme les variations détectées sont de l'ordre de la résolution instrumentale, la méthode telle que proposée est plus ou moins déployable à large échelle.

Afin de pallier certaines des limites de la technique, principalement celles attribuables à l'acquisition de données (figure 16), il est ainsi pertinent d'exploiter un signal plus facilement détectable en matière de résolution spectrale (rapport signal/bruit favorisé), telle que l'intensité relative des modes Raman.

Figure 16. Mise en évidence de l'étape d'acquisition des données pour la reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères au moyen de la spectroscopie Raman



Rapport d'intensités

Certains changements dans le rapport d'intensité des pics avaient été constatés dans les études portant sur l'utilisation de la spectroscopie Raman comme moyen de reconstruction des numéros de série dans les polymères [4]. Comme ces variations résultaient à la fois d'une augmentation et d'une diminution de l'intensité de certains pics, l'hypothèse associée à la rupture des liaisons provoquant une réduction de la population d'oscillateurs Raman avait été écartée comme explication principale [4].

Les changements avaient plutôt été attribués à une anisotropie résultant d'une réorientation locale de certaines chaînes [4]. Cette interprétation est en fait limitée, car aucune caractérisation de la manière dont varie le tenseur de polarisabilité des liaisons en réponse aux contraintes mécaniques résiduelles n'a été formulée. Une étude Raman sous l'effet de la polarisation afin d'étudier la nature de ces variations est ainsi proposée.

La spectroscopie Raman polarisée fournit des informations essentielles sur la structure moléculaire inhérente d'un échantillon. Elle constitue, effectivement, une manière efficace pour étudier l'orientation des liaisons dans des systèmes tels que les cristaux et les polymères [45].

C'est en fait l'analyse du rapport de dépolarisation des modes Raman qui permet de détecter les interactions intermoléculaires (ou dans ce cas-ci l'effet d'une force extérieure) pouvant conduire à une distorsion de la symétrie de la molécule et donc de l'oscillation moléculaire [46].

3.1 Théorie

La polarisabilité est décrite comme la facilité d'une distribution de charges, plus particulièrement un nuage électronique, à être déformée de sa configuration normale par un champ électrique externe [10, 24].

Le moment dipolaire p énoncé précédemment pour décrire l'effet Raman comprend en fait une polarisabilité α pouvant être développée sous la forme d'un tenseur de second rang comme suit [10] :

$$p = \alpha E_{ext} \rightarrow \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

À titre indicatif, un tenseur est un objet géométrique permettant de décrire, par exemple, les propriétés physiques d'un cristal, au même titre qu'un scalaire et qu'un vecteur [47]. Ces derniers sont respectivement des tenseurs d'ordre zéro et d'ordre un.

Par définition, le tenseur Raman relie donc la polarisabilité induite au champ électrique incident du laser [48]. Effectivement, chaque élément de celui-ci exprime la réponse à un champ externe en fonction de la direction de la polarisabilité, d'une molécule par exemple,

et de la direction de polarisation du faisceau incident, lesquels sont dénotés respectivement par les deux indices attribués à chaque élément du tenseur dans l'équation 3.1 (tel que α_{xx}) [10, 48].

De plus, comme l'intensité est une fonction directe de la polarisabilité par la relation suivante, il est logique d'étudier les changements de polarisabilité pour expliquer les changements d'intensité [24] :

$$I_{Stokes} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0}^2 \cdot (\omega_0 - \omega_s)^4 \cdot E_0^2 \quad (3.2)$$

où $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0}^2$ est défini comme étant la polarisabilité au point d'équilibre géométrique, $\omega_0 - \omega_s$ représente la fréquence oscillatoire Raman Stokes (création de phonon) et E_0 correspond à l'amplitude du champ électrique incident.

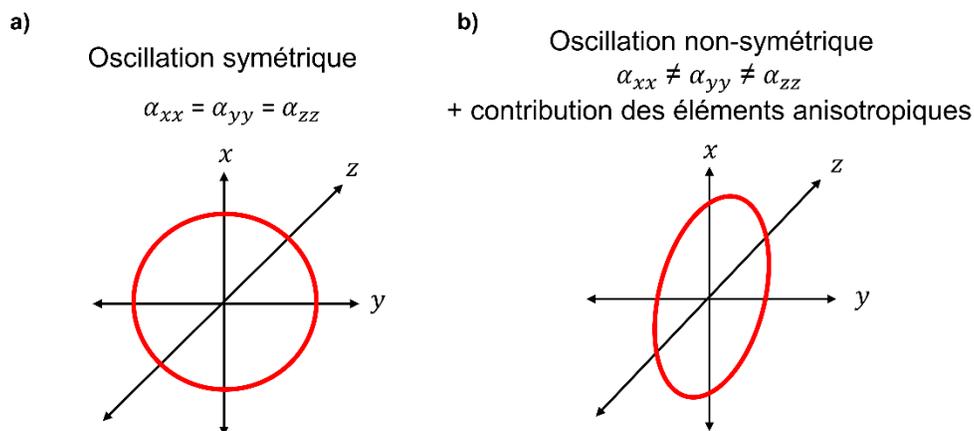
Qu'arrive donc au tenseur en fonction de la nature de l'oscillation moléculaire ?

Afin de mieux comprendre les effets de symétrie, il est possible de visualiser le tenseur et ses variations selon trois axes de référence (figure 17).

Pour une oscillation totalement symétrique, quel que soit le groupe de symétrie de la molécule, le tenseur est sphérique, car tous les éléments de la diagonale principale du tenseur sont égaux (composantes isotropes) [47].

Dans le cas d'une oscillation non symétrique, le tenseur change de forme et peut effectuer une rotation, car de nouveaux éléments du tenseur sont introduits (composantes anisotropes) [47].

Figure 17. Schématisation de la forme du tenseur de polarisabilité en fonction de la nature de l'oscillation moléculaire (éléments isotropes et anisotropes)



Théorie de groupe et éléments de symétrie

Dans le but de mieux saisir la nature des oscillations (compréhension des principes fondamentaux de la spectroscopie vibrationnelle), il est nécessaire d'introduire la notion de théorie de groupe [49].

Chaque molécule peut, en fait, être associée à un groupe ponctuel de symétrie, lequel est attribué par un ensemble de règles (opérations mathématiques). C'est en fait par les tables de caractères des principaux groupes de symétrie qu'il est possible de simplifier l'écriture de l'Hamiltonien (caractérisant l'évolution dans le temps d'un système quantique) d'une molécule en résumant toutes les symétries qu'elle possède [49]. Ainsi, les applications de la théorie des groupes permettent la prédiction du nombre de bandes dans les spectres infrarouge et Raman, leur forme et leur polarisation [50]. Les principaux symboles permettant la définition de la symétrie de l'oscillation moléculaire sont énoncés dans le tableau 2 [49].

Tableau 2. Les symboles de Mulliken utilisés pour décrire les éléments de symétrie des groupes ponctuels y compris leur signification par rapport à la symétrie moléculaire

Symbole retrouvés sous la première colonne des tables de caractères	Signification
A	Symétrique par rapport à la rotation de l'axe principal
B	Antisymétrique par rapport à la rotation de l'axe principal
E	Doublement dégénéré, représentation bidimensionnelle irréductible
T	Triplement dégénéré, représentation tridimensionnelle irréductible
1 (en indice)	Symétrique par rapport à l'axe principal C_n , si aucun axe n'est présent, il s'agit alors d'une symétrie par rapport à σ_v
2 (en indice)	Antisymétrique par rapport à l'axe principal C_n , si aucun axe n'est présent, il s'agit alors d'une symétrie par rapport à σ_v
g (en indice)	Symétrique par rapport au centre de symétrie
u (en indice)	Antisymétrique par rapport au centre de symétrie

Tableau adapté de [49]

C'est en fait en mesurant le rapport de dépolarisation d'une bande Raman, qu'il est possible de déterminer la symétrie de celle-ci (analyse qualitative) et de calculer les valeurs (analyse quantitative) des composantes isotropes et anisotropes [47, 51].

3.1.1 Rapport de dépolarisation

Le rapport de dépolarisation est décrit comme la différence d'intensité de la diffusion Raman d'une liaison moléculaire mesurée, respectivement, le long de l'axe perpendiculaire et de l'axe parallèle, et ce, par rapport à la direction de polarisation du faisceau incident [51-53].

Une valeur théorique du rapport de dépolarisation peut également être établie en tenant compte des éléments isotropes (α) et anisotropes (β), telle que décrite ci-dessous [51-53]:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{3\beta^2}{45\alpha^2 + 4\beta^2} \quad (3.3)$$

où les éléments isotropes (α) et anisotropes (β) sont définis, respectivement, comme suit :

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.4)$$

$$\beta = (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{xz}^2) \quad (3.5)$$

Il est pertinent de noter que ces deux entités sont indépendantes des coordonnées (p. ex. aux réorientations de la molécule dans l'espace) et sont donc invariables [54]. De plus, celui-ci ne dépend pas de la polarisation incidente. Ainsi, le rapport de dépolarisation pour une liaison donnée sera toujours le même.

Une variation de ce rapport, laquelle survient lorsque certains des éléments tensoriels changent, signifie nécessairement qu'il y a modification de la nature et donc de la symétrie de l'oscillation.

C'est en regardant de plus près la manière dont les éléments isotropes (α) et anisotropes (β) varient en fonction de la nature de l'oscillation, qu'il est possible de dire qu'une oscillation totalement symétrique, pour laquelle β est nul, donnera un rapport de dépolarisation de zéro. Ceci représentera un mode Raman polarisé (c'est-à-dire qui varie en fonction de la polarisation). Dans le cas d'une oscillation non symétrique ($\beta \neq 0$), pour laquelle α est nul, le rapport de dépolarisation sera de l'ordre de 0,75. Cette vibration sera qualifiée de dépolarisée. D'autres modes avec symétrie présentant des valeurs non nulles de α ($\alpha \neq 0$), conduiront à des rapports de dépolarisation entre zéro (exclusivement) et 0,75 [45, 51].

3.1.2. Notation de Porto

Comme l'interprétation des effets de polarisation peut rapidement devenir complexe, une notation universelle c'est-à-dire celle de Porto a été développée afin de faciliter et d'uniformiser les différentes orientations dans l'expression des résultats. Cette notation est composée des quatre termes suivants :

$$a(bc)d \quad (3.6)$$

Dans cette équation, a et d représentent respectivement les directions de *propagation* du faisceau incident et du signal Raman diffusé alors que b et c correspondent respectivement aux directions de *polarisation* du faisceau incident et du signal Raman diffusé [45].

3.1.3 Effet de la contrainte mécanique

La contrainte mécanique résultante de l'impression du numéro de série est-elle suffisante pour créer des changements dans la symétrie des oscillations (p. ex. au niveau de l'angle de liaison des atomes)?

Il est ainsi pertinent d'élaborer des hypothèses permettant de cadrer la présente étude afin de mieux comprendre la manière dont les éléments tensoriels pourraient varier sous l'influence d'une telle contrainte mécanique.

En théorie, en supposant que la force induite par l'estampillage du numéro de série est suffisante pour modifier certains angles de liaison des chaînes polymériques, deux scénarios plausibles quant au rapport de dépolarisation se posent :

- a) L'oscillation qui à la base était symétrique ($\beta = 0$) est déformée sous l'influence de la force, la rendant ainsi non-symétrique. Les éléments de la diagonale du tenseur ($\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$) seraient ainsi modifiés. Il y aurait également présence d'éléments tensoriels anisotropes ($\beta \neq 0$) qui viendraient modifier la valeur du rapport de dépolarisation (la valeur de ρ initialement nulle serait supérieure à 0, mais inférieure ou égale à 0,75).
- b) L'oscillation initialement non symétrique ($\alpha \neq 0$) se déforme sous l'effet de la contrainte, mais demeure non symétrique ($\alpha \neq 0$). Il y aurait ainsi changement des éléments tensoriels anisotropes, mais ceux-ci demeureraient non nuls. Le rapport de dépolarisation (ρ) initialement situé entre 0 (exclusivement) et 0,75 serait modifié, mais demeurerait entre 0 (exclusivement) et 0,75.

Cependant, bien que ces variations angulaires puissent avoir lieu, sont-elles assez significatives pour être détectées? Peuvent-elles, par exemple, montrer un changement suffisant en usant des ensembles de données obtenues en spectroscopie Raman polarisée, permettant la visualisation d'un contraste entre les zones sous et sans contraintes des polymères d'intérêt?

3.2 Matériel et méthodes

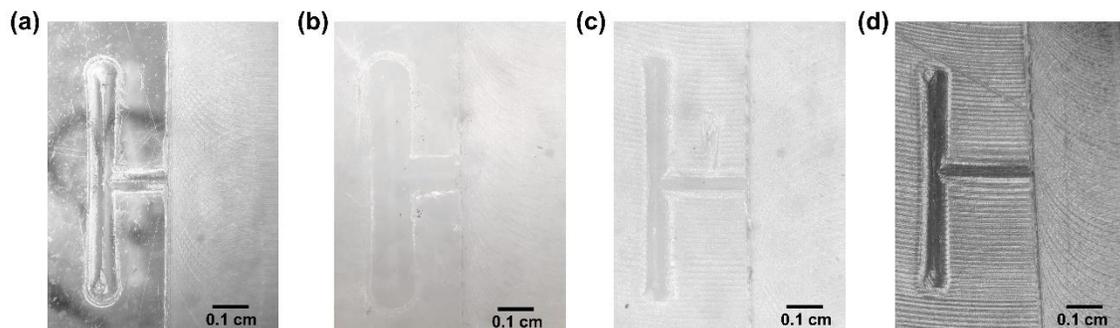
3.2.1 Description des échantillons

Des échantillons de polycarbonate (transparent), de polyéthylène (blanc), de nylon (blanc semi transparent) et de nylatron (noir) ont été utilisés pour l'étude Raman en polarisation

(figure 18). Les polymères ont été sélectionnés en fonction de leur commun usage dans la fabrication de nombreux articles, y compris les pièces automobiles et les fenêtres pare-balles pour le polycarbonate, les billets de banque et les emballages pour le polyéthylène ainsi que les armes à feu pour le nylon et le nylatron [6, 20].

Chaque polymère a été manuellement estampillé à froid avec une lettre majuscule « H » de $0,5 \times 0,6 \text{ cm}^2$ ($5000 \times 6000 \text{ }\mu\text{m}^2$) à l'aide d'une pression d'environ 170 MPa [3]. La profondeur des impressions mesurait approximativement 120 μm , 230 μm , 120 μm et 85 μm pour chaque polymère respectivement énuméré. Une fraiseuse mécanique de marque Varnamo™ a permis d'introduire une oblitération homogène du côté droit de la lettre afin de la rendre invisible à l'œil nu. La profondeur du profil de chacune des oblitérations représentait en moyenne ~150% de la profondeur de l'impression, correspondant ainsi à des valeurs de ~200 μm pour le polycarbonate, ~320 μm pour le polyéthylène, ~180 μm pour le nylon et ~135 μm pour le nylatron.

Figure 18. Échantillons de polymères utilisés pour l'étude en Raman polarisée



Les échantillons de (a) polycarbonate (transparent), (b) polyéthylène (blanc), (c) nylon (blanc) et (d) nylatron (noir) présentant à la fois le côté gauche intact et le côté droit oblitéré (fraisé) de la lettre « H » estampillée manuellement. Figure adaptée de [16].

3.2.2 Configuration expérimentale

Tel que schématisé à la figure 19, le dispositif expérimental utilisé pour les mesures en spectroscopie Raman comporte un laser à solide pompé par diode de marque Cobolt Blues™ (série 04-01). Utilisé comme faisceau incident, ce dernier possède une puissance maximale de 25 mW ainsi qu'une polarisation linéaire (une orientation préférentielle verticale avec un ratio > 100:1) et fonctionne à une longueur d'onde (λ) de 473,10 nm. Afin

d'éviter la dégradation par chauffage et la dilatation thermique locale des échantillons de polymères pouvant engendrer, entre autres des effets parasites dans le spectre Raman, la puissance du laser a été fixée à 8,4 mW à l'aide de filtres à densité neutre. Ceux-ci permettent de moduler la puissance du laser entre 0,002 et 15,2 mW.

Le faisceau incident est guidé dans l'entrée du microscope confocal de marque et de modèle OlympusTM BX-41. L'ensemble des mesures a été réalisé à température pièce en employant un objectif de 10x avec une ouverture numérique (NA) de 0,25 permettant l'obtention d'un point focal avec un diamètre approximatif de 2,3 μm . Cette valeur a été établie à l'aide de l'équation de la tache d'Airy, soit la fonction d'étalement de point en 2 dimensions, décrite ci-dessous, qui en raison de la diffraction, permet de calculer le point le plus petit vers lequel on peut focaliser un faisceau de lumière [10, 24].

$$\varnothing_{tache\ d'Airy} \approx 1,22 \frac{\lambda}{NA} \quad (3.7)$$

À partir de ce principe, il est également possible de déterminer la résolution latérale limite avec le critère de Rayleigh. Celui-ci stipule que deux points ponctuels sont résolus lorsque le centre de la figure de diffraction du premier point chevauche le premier minimum de la tache d'Airy du deuxième point [10, 24]. Il se traduit par l'équation suivante et donne lieu à une résolution de 1,15 μm .

$$Résolution\ limite = 0,61 \frac{\lambda}{NA} \quad (3.8)$$

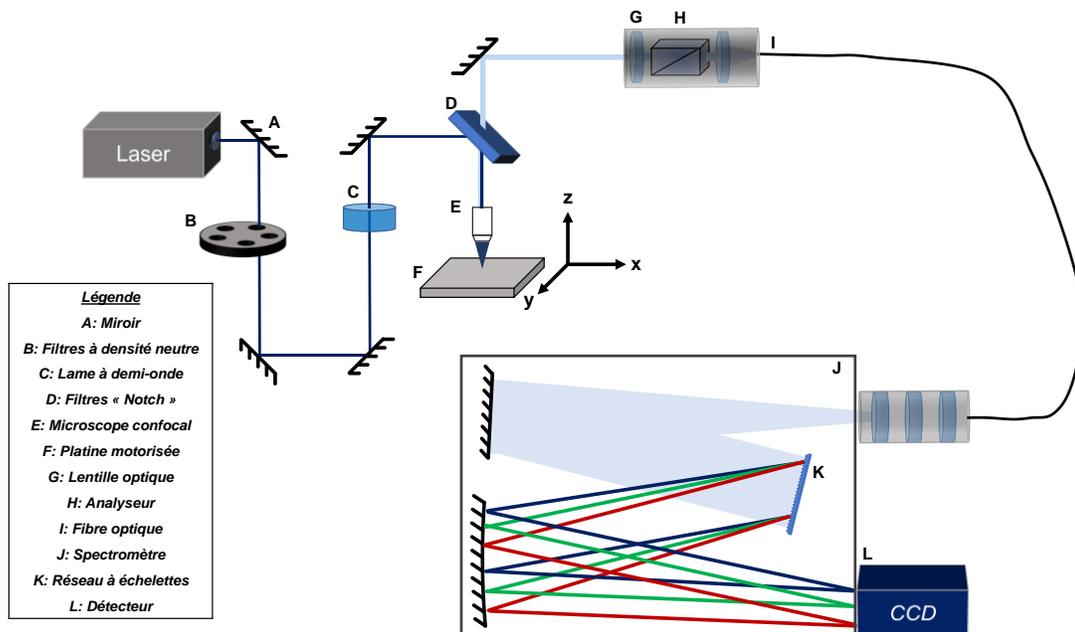
Ayant trois degrés de liberté, la platine motorisée de marque MärzhäuserTM (modèle Tango) permet d'assurer le balayage de l'entièreté de la surface polymérique avec une résolution spatiale de 0,02 μm (pas le plus petit). Le système est également muni d'un ajustement automatique du point focal, qui fonctionne en maximisant la détection de l'intensité d'un pic d'intérêt.

Le microscope est couplé à un spectromètre Horiba ScientificTM de modèle iHR320 à l'aide d'une fibre optique multimode. Le spectromètre possède une longueur focale de 320 nm et une ouverture numérique de f/4,1. L'emploi du réseau de diffraction optique à échelottes de 2400 lignes/mm permet d'atteindre une résolution spectrale instrumentale de 1 cm^{-1} .

La détection du signal Raman est assurée par un dispositif à transfert de charges (*CCD*) de marque Horiba Scientific™ (modèle Synapse) de type « back-illuminated » et « deep depleted », lequel nécessite un refroidissement thermoélectrique. Effectivement, une différence de température est créée dans le dispositif en transférant la chaleur engendrée entre deux jonctions électriques (mieux connu sous le nom de l'effet Peltier) afin d'assurer une température optimale de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ au niveau du détecteur [10, 24]. Ceci permet, entre autres, la réduction de l'intensité du bruit de fond, qui est de l'ordre de $0,0004\text{ e}^{-}/\text{pixels}/\text{secondes}$. En outre, la zone photosensible du détecteur est pourvue de 1024 pixels par 256 pixels, qui font chacun $26 \times 26\text{ }\mu\text{m}$.

L'opération des composantes du système expérimental est effectuée avec la version 6.5.1.24 du logiciel LabSpec.

Figure 19. Schéma (simplifié) de la configuration expérimentale de spectroscopie Raman



N.B. L'analyseur (composante H) est exclusivement placé dans le chemin optique pour les mesures en double polarisation.

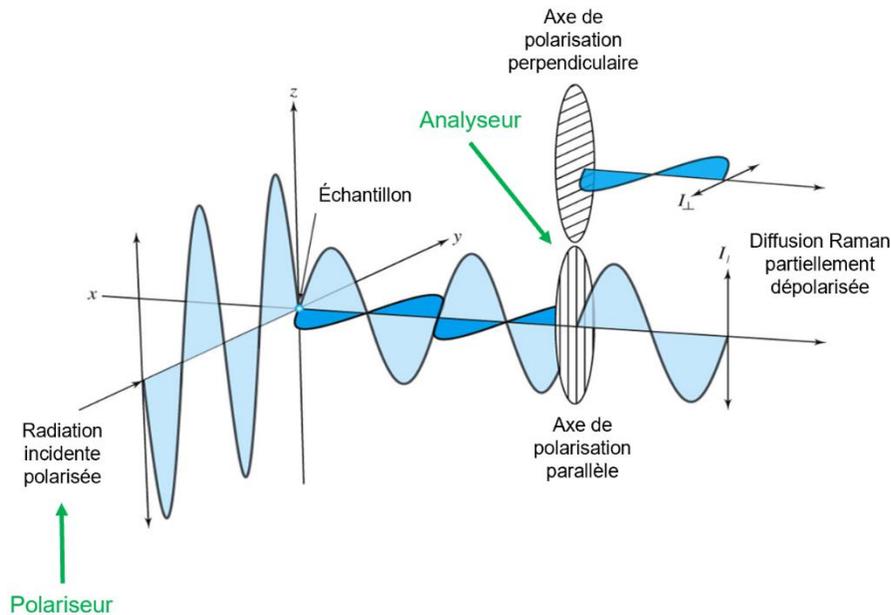
Cette description correspond adéquatement à la configuration dite « de base » d'un système de spectroscopie Raman. Cependant certains éléments supplémentaires doivent être pris en compte lors d'analyse en polarisation.

3.2.1 Considérations expérimentales particulières pour les mesures de spectroscopie Raman en polarisation

Lame à retard et prisme pour la sélection de la polarisation

Afin d'effectuer le calcul du rapport de dépolarisation, il est nécessaire d'intégrrer deux composantes optiques, précisément un polariseur et un analyseur, dans la configuration expérimentale [51], telle qu'illustrée à la figure 20. Ceux-ci permettent respectivement la sélection de la polarisation du faisceau incident et du signal Raman engendré à la suite de l'interaction avec l'échantillon. Ces composantes, fabriquées à partir de matériaux biréfringents, présentent une différence d'indice de réfraction, assurant un contrôle de la vitesse de propagation des différentes portions de la lumière incidente non polarisée (soit lorsque la moyenne des vecteurs du champ électrique est nulle) selon deux axes orthogonaux, couramment nommés axes ordinaire (ou axe lent) et extraordinaire (ou axe rapide) [55-57].

Figure 20. Configuration expérimentale en double polarisation



Cette configuration montre une variation de l'axe de polarisation de l'analyseur. Figure adaptée de [58].

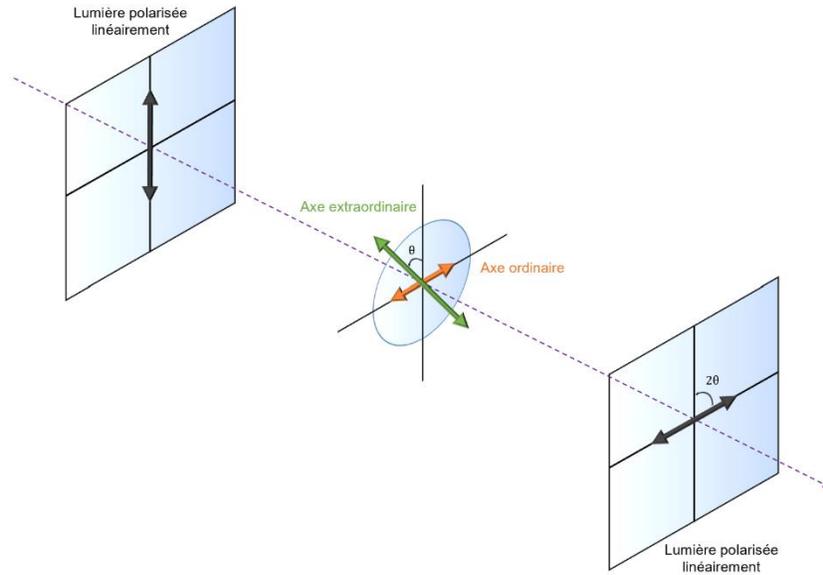
C'est la combinaison de la polarisation intrinsèque linéaire du laser et d'une lame à retard qui agit en guise de polariseur. Cette lame, précisément une lame à demi onde, est placée entre le laser et l'entrée du faisceau incident dans le microscope (c'est-à-dire avant l'objectif et la portion du chemin optique partagée par le signal Raman). Comme l'axe rapide de la lame possède un indice de réfraction plus faible en comparaison à celui de l'axe lent, la portion de la lumière polarisée dans cette direction propage à travers la lame à une vitesse supérieure [55-57]. Cette différence de vitesse entraîne ainsi un déphasage de la lumière à la sortie de la lame. Celui-ci dépend notamment des propriétés du matériau, de l'épaisseur de la lame à retard et de la longueur d'onde du signal [55-57] selon l'équation suivante :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi d(n_1 - n_2)}{\lambda} \quad (3.9)$$

où n_1 et n_2 sont respectivement les indices de réfraction le long des axes ordinaire et extraordinaires, d représente l'épaisseur de la lame de retard et λ correspond à la longueur d'onde du faisceau incident.

Grâce, entre autres, à sa fabrication en quartz cristallin, cette lame retarde précisément la polarisation (changement de phase) du faisceau incident d'une demi-longueur d'onde [55-57], telle qu'illustrée à la figure 21.

Figure 21. Effet d'une lame à demi onde sur un faisceau incident polarisé linéairement



La rotation de l'axe rapide de la lame à demi onde d'un angle de θ par rapport à la polarisation incidente engendre une lumière polarisée de 2θ . Figure adaptée de [55].

En raison de la polarisation intrinsèque du laser, l'usage de cette composante est favorisé par rapport à un polariseur classique (p. ex. un filtre ou un prisme polarisant), car elle permet de conserver la quantité de photons incidents transmis à l'échantillon [57]. Effectivement, il s'agit d'une simple rotation de la polarisation et non d'une extinction d'une partie du faisceau permettant ainsi de maximiser le signal Raman engendré par l'échantillon.

Un polariseur Glan-Thompson, formé de deux prismes de calcite, est utilisé en guise d'analyseur dans le chemin optique. C'est à l'interface des deux cristaux que la lumière incidente est divisée. En fait, les rayons lumineux le long de l'axe ordinaire sont réfléchis à cette interface, permettant leur diffusion et leur absorption par le boîtier de la composante optique [57, 59]. C'est la portion de la lumière propageant le long de l'axe extraordinaire qui traverse entièrement l'analyseur et qui est détectée (figure 22). Le ratio d'extinction entre les rayons extraordinaires et ordinaires est de 100 000 : 1 [59]. Cette composante est ainsi utilisée pour sélectionner et transmettre (par rotation) uniquement la portion du signal

Raman qui est parallèle ou perpendiculaire à l'axe de polarisation du faisceau incident. Ceci permet donc la mesure expérimentale et le calcul du rapport de dépolarisation.

Figure 22. Séparation des rayons ordinaires et extraordinaires par les prismes formant le polariseur Glan-Thompson

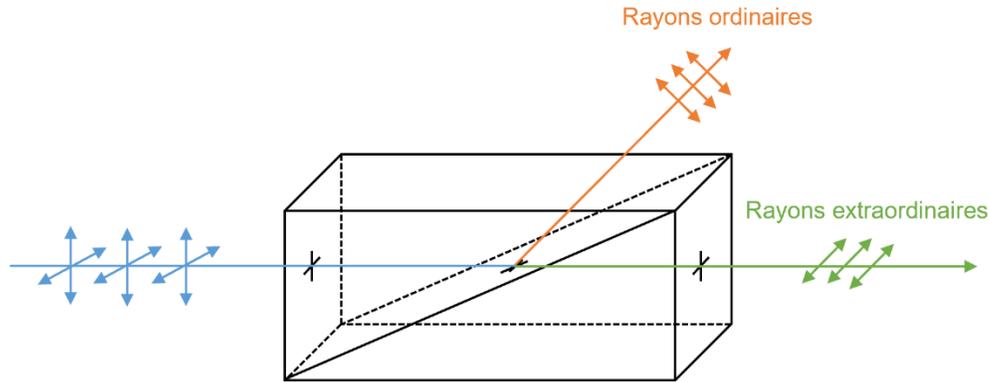


Figure adaptée de [59].

C'est la loi de Malus qui décrit la relation d'intensité lumineuse entre le polariseur et l'analyseur en permettant la vérification (de manière quantitative) de la nature de la lumière polarisée. Cette loi stipule que l'intensité de la lumière polarisée (I) varie avec le carré du cosinus de l'angle (θ) entre le plan du polariseur et celui de l'axe de transmission de l'analyseur selon l'équation suivante [60] :

$$I(\theta) = I_0 \cos^2 \theta \quad (3.10)$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident.

En théorie, lorsque deux polariseurs sont placés l'un à la suite de l'autre, tel que leurs axes de polarisation soient croisés (lorsque $\theta = 90^\circ$), aucune lumière ne sera transmise [60]. Cependant, aucune composante optique n'est parfaite, comme en témoigne le prisme Glan-Thompson, il faudra donc plutôt considérer le ratio d'extinction.

Réseau de diffraction et brouilleur

Le réseau de diffraction optique à échelettes agit comme monochromateur (figure 23), en permettant une séparation spatiale et une focalisation des différentes longueurs d'onde de la lumière incidente [10].

Figure 23. Diffraction par un réseau plan à échelettes

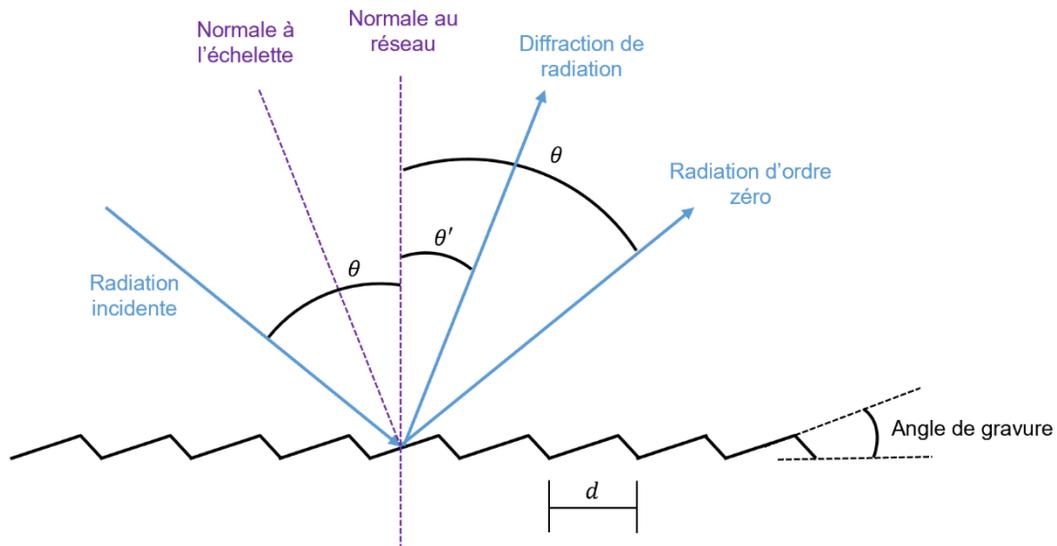


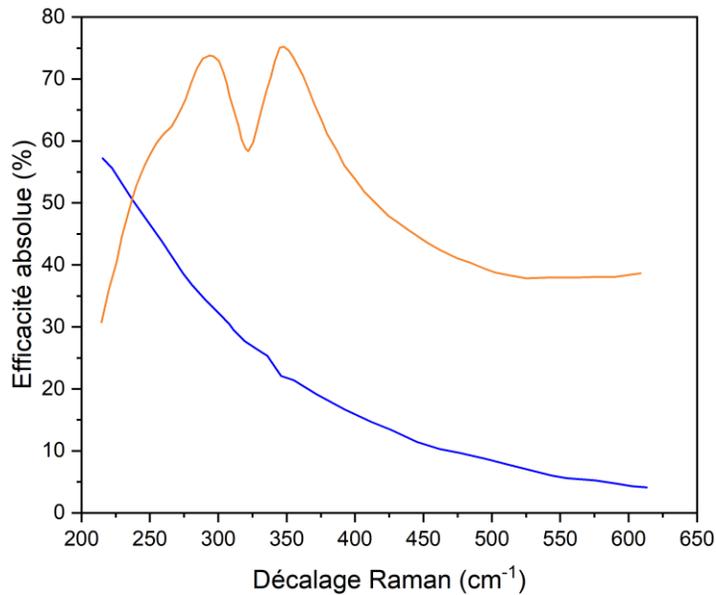
Figure adaptée de [61].

Son pouvoir de résolution (distribution de la puissance diffractée) est généralement défini en fonction de la distance entre les échelettes (d) ainsi que leur profil, la matière de fabrication, la longueur d'onde incidente (λ) et l'ordre de diffraction (n) [61]. Ces dépendances sont exprimées par l'équation de réseau suivante :

$$n\lambda = d(\sin \theta + \sin \theta') \quad (3.11)$$

Il est important de noter que l'efficacité du réseau de diffraction varie également en fonction de la polarisation de la lumière incidente. Effectivement, en raison de sa construction en échelettes, le réseau transmettra le rayonnement incident au détecteur de manière préférentielle pour l'une ou l'autre des polarisations incidentes, soit parallèle ou perpendiculaire à l'axe de celui-ci (figure 24) [10, 51]. Ceci aura par conséquent une influence sur le rapport de dépolarisation.

Figure 24. Courbes d'efficacité d'un réseau de diffraction en fonction de la polarisation de la lumière incidente



Un exemple de comparaison typique de courbes d'efficacité pour une polarisation incidente parallèle (bleu) et perpendiculaire (orange) aux échelettes. Ces courbes montrent l'efficacité d'un réseau de 2400 lignes/mm pour un ordre spectral donné, mesurée en fonction de la longueur d'onde diffractée. Figure adaptée de [62].

Une composante optique supplémentaire, plus particulièrement un brouilleur, doit donc être intégrée au chemin optique pour compenser cet effet préférentiel [10, 51, 63]. Les fibres optiques sont d'ailleurs couramment placées en amont du monochromateur pour moyenniser la polarisation incidente qui devient ainsi aléatoire. Grâce à la géométrie de celles-ci, deux dimensions de brouillages, soit azimutale et radiale, sont introduites [63, 64], permettant respectivement la symétrie de l'intensité du faisceau sortant par rapport à l'axe de la fibre ainsi que l'homogénéité du faisceau du centre vers l'extrémité de la fibre [63].

Finalement, il est pertinent de noter que l'ensemble des miroirs ainsi que les filtres coupe-bande, plus particulièrement, les filtres « Notch » qui sont inclus dans le chemin optique ne modifient pas la polarisation de la lumière. À titre indicatif, ces derniers servent à éliminer le faisceau incident du spectre Raman et sont en fait des réseaux de Bragg volumiques dont la fabrication (matériel amorphe) repose sur l'effet photoréfractif [65].

3.2.2 Tests de validité de la configuration expérimentale

Évaluation de l'efficacité de brouillage de la fibre optique

Compte tenu de la détection préférentielle du réseau de diffraction pour l'une ou l'autre des directions de polarisation incidente aux échelettes, l'évaluation de la fibre optique en tant que de brouilleur de signal a dû être réalisée. C'est en fait une lampe xénon de marque Ocean OpticsTM qui a été utilisée comme source de lumière. Étant isotrope, celle-ci émet la même quantité d'énergie dans toutes les directions de l'espace de sorte que l'intensité du signal détectée devrait être constante durant la variation de la position de l'axe de polarisation de l'analyseur.

L'évaluation de la stabilité de la source de lumière a d'abord été effectuée en mesurant six spectres consécutifs pour deux polarisations différentes (variation relative de 90° pour la position de l'analyseur) sur la gamme spectrale entre 2000 et 5000 cm⁻¹. Une modélisation mathématique des pics au moyen d'une fonction Lorentzienne a ensuite été appliquée aux deux ensembles de spectres (pour chacune des polarisations) afin de permettre le calcul de la moyenne et de l'écart-type de huit pics (2580, 4070, 4247, 4479, 4598, 4656, 4779 et 4968 cm⁻¹) choisis en raison de leur forte intensité.

L'intensité des huit pics d'intérêts du spectre d'émission a ensuite été évaluée en fonction des positions de l'analyseur. Un spectre d'émission a été acquis et puis modélisé pour chaque variation relative de 5° de l'analyseur pour une rotation totale de 360° afin d'évaluer l'homogénéité du signal détecté.

Évaluation de la double polarisation

Pour établir le rapport de dépolarisation d'un mode donné à partir des spectres Raman, il est nécessaire de déterminer respectivement les positions du polariseur et de l'analyseur correspondantes au maximum (lorsque les axes de polarisation du polariseur et de l'analyseur sont parallèles) et au minimum (lorsque les axes de polarisation du polariseur et de l'analyseur sont perpendiculaires ou en polarisation croisée) de transmission du signal.

En plaçant un miroir réfléchissant sur le porte-échantillon et en variant la position de l'analyseur, il est ainsi possible de suivre l'évolution de l'intensité de la raie de Rayleigh

(signal isotrope). La polarisation incidente (combinaison de la polarisation du laser et de la position de la lame de retard) est maintenue fixe tout au long des mesures. L'expérience inverse, soit la variation de la position du polariseur en gardant l'axe de polarisation de l'analyseur fixe est aussi réalisée. Ces positions dorénavant notées $z(xx)\bar{z}$; $z(xy)\bar{z}$ et $z(yx)\bar{z}$ permettront de fixer les positions de la lame de retard et de l'analyseur pour le calcul du rapport de dépolarisation des échantillons polymériques.

Une étape supplémentaire de validation est effectuée en acquérant les spectres Raman de l'eau en double polarisation. Ceux-ci sont comparés avec les données rapportées en littérature.

3.2.3 Mesures pour le calcul du rapport de dépolarisation

Évaluation de l'effet de la polarisation incidente

L'acquisition de spectres dans la portion dépourvue d'impression pour chaque polymère en fonction de la rotation de la lame de retard est effectuée pour évaluer l'effet de la variation de la polarisation incidente (configuration sans analyseur) sur le signal Raman. Ces spectres permettront de déterminer la présence d'une orientation préférentielle de l'excitation d'un ou plusieurs modes Raman.

Spectres ponctuels

Une première évaluation du rapport de dépolarisation a été effectuée en acquérant un spectre Raman ponctuel dans la portion non oblitérée des échantillons, soit plus particulièrement au niveau du caractère et dans la région dépourvue de contrainte.

Balayage linéaire sur les portions estampillées des échantillons

La portion verticale du caractère « H » des quatre polymères a été balayée linéairement sur une distance de 2000 μm (dénnotée par le trait rouge de la figure 25). Dans le cas du polycarbonate, du nylon et du nylatron, un spectre a été acquis tous les 10 μm (pas) pour un total de 200 spectres Raman. Le polyéthylène a plutôt été balayé avec une résolution inférieure, c'est-à-dire en acquérant un spectre tous les 20 μm (100 spectres totaux). Comme la surface, et ce le long du balayage, varie en hauteur, l'utilisation de l'autofocus a été nécessaire.

Figure 25. Localisation du balayage linéaire sur la partie visible du caractère

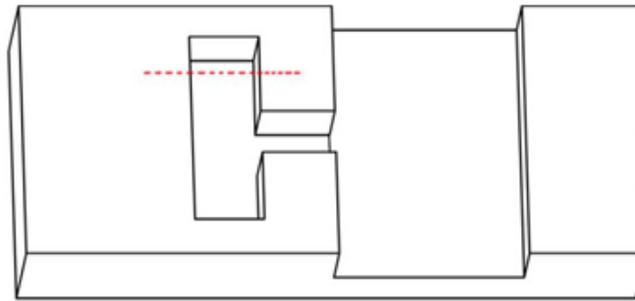


Figure adaptée de [19].

Deux balayages linéaires consécutifs ont été réalisés, respectivement selon les configurations $z(xx)\bar{z}$ et $z(xy)\bar{z}$. Les paramètres d'acquisition sont indiqués dans le tableau 3. Contrairement aux publications antérieures ayant exploité la spectroscopie Raman pour la même application, les gammes spectrales choisies dans cette étude incluaient les oscillations moléculaires de fréquences supérieures pour une analyse plus complète.

Tableau 3. Paramètres d'acquisition des balayages linéaires en spectroscopie Raman polarisée pour chaque polymère

	Polycarbonate	Polyéthylène	Nylon	Nylatron
Gamme spectrale (cm^{-1})	200-3500	900-3000	900-3500	900-3500
Temps d'acquisition (secondes par spectre sur la gamme spectrale indiquée)	120	120	320	640

Acquisition des cartographies

La portion oblitérée du polycarbonate, du polyéthylène et du nylon a été balayée sur une zone de $3000 \mu\text{m}$ de largeur x $6000 \mu\text{m}$ de longueur. Au cours du processus d'imagerie, un spectre a été pris tous les $100 \mu\text{m}$ (pas) donnant des cartographies de 31×61 spectres. Ainsi chaque reconstruction est réalisée avec un total de 1891 spectres et une résolution d'environ 260 ppp. Cette valeur a été choisie afin de faciliter la comparaison entre les polymères et est basée sur des expériences précédentes, qui visaient à corrélérer le module de Young, c'est-à-dire l'élasticité et la propagation des déformations, avec la résolution spatiale [4]. Les

gammes spectrales et les temps d'acquisition par spectre pour chaque polymère sont indiqués dans le tableau 4.

Tableau 4. Paramètres d'acquisition des cartographies en spectroscopie Raman polarisée pour chaque polymère

	Polycarbonate	Polyethylene	Nylon
Gamme spectrale (cm ⁻¹)	200-3500	900-3000	900-3500
Temps d'acquisition (secondes par spectre sur la gamme spectrale indiquée)	120	60	160

Afin de pouvoir calculer le rapport de dépolarisation, deux séries de spectres ont été acquises consécutivement pour le même polymère. Effectivement, c'est en variant la position relative de l'analyseur par 90° qu'il est possible de mesurer le spectre Raman obtenu à l'aide des portions parallèle et perpendiculaire du signal, et ce, par rapport à la direction de polarisation du faisceau incident.

Traitement de données

L'extraction d'informations pertinentes des données spectrales se concrétise en deux étapes; soit les prétraitements et la modélisation.

Prétraitements

Une partie cruciale du processus est le prétraitement des ensembles de données Raman [14, 66, 67]. Ainsi, la calibration des spectres polymériques a été réalisée au moyen des bandes d'émission d'une lampe xénon et des valeurs théoriques correspondantes (rapportées en littérature [68]). Cette étape permet de tenir compte de certains biais systématiques, produits par le système expérimental, en corrigeant les déviations de l'axe des abscisses (par translation et étirement), soit relatif aux valeurs du décalage Raman.

Lorsque nécessaire, les pixels aberrants, présents en raison de rayons cosmiques, ont été supprimés à l'aide d'un filtre percentile (fixé à 50 %). Les spectres significativement aberrants, principalement causés par une forte fluorescence, ont également été remplacés manuellement par un spectre voisin.

Finalement, une soustraction de la ligne de base par interpolation linéaire (procédure automatique et répétable) a été appliquée à tous les spectres Raman.

Modélisation et construction des cartographies

Une modélisation mathématique des pics composant chacun des spectres Raman au moyen d'une fonction Lorentzienne et la génération de cartographies est réalisée selon la procédure énoncée précédemment [3, 4].

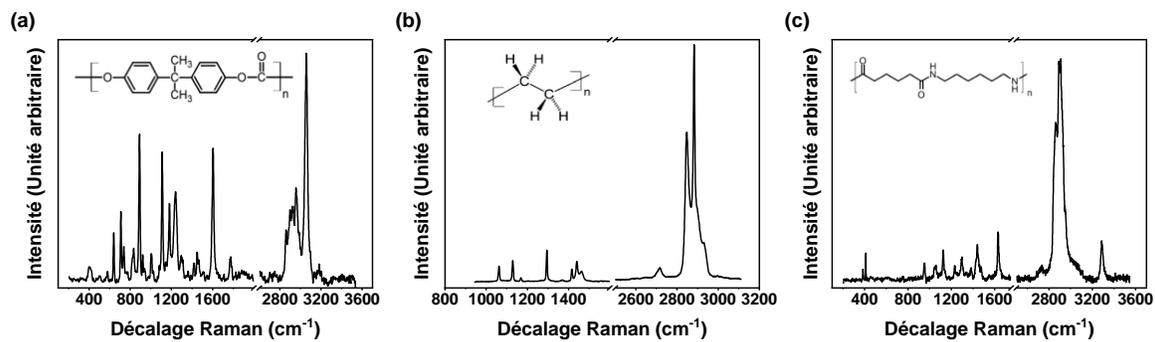
L'ensemble du traitement de données est réalisé à l'aide du logiciel OriginPro™ 2020b d'OriginLab™ (États-Unis).

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Spectres des polymères

La figure 26 présente un spectre Raman typique, c'est-à-dire sans contrainte résiduelle, pour chaque thermoplastique respectif. De plus, le tableau 5, résume les modes Raman supplémentaires considérés dans le cadre de cette étude.

Figure 26. Structure moléculaire et spectre Raman des polymères



Spectre (figure adaptée de [16]) du (a) polycarbonate, (b) polyéthylène et (c) nylonon.

Tableau 5. Résumé des modes Raman supplémentaires considérés pour l'analyse du polycarbonate, du polyéthylène, du nylon et du nylonon

Polymère	Bande Raman	Assignment	Décalage Raman en l'absence de contrainte (cm ⁻¹)
Polycarbonate [30, 31]	1	Déformation O-C-O	420
	2	Déformation antisymétrique CH ₃	1467
	3	Élongation C-O	1618
	4	Vibration C=O	1779
	5	Vibration linéaire symétrique C-H	2890
	6	Vibration linéaire symétrique antisymétrique C-H	2953
	7	Déformation C-H aromatique	3056
Polyéthylène [32-34]	1	Élongation antisymétrique CH ₂	2847
	2	Élongation antisymétrique CH ₂	2882
Nylon et nylonon [35-38]	1 ⁱ	Vibration planaire des atomes S par rapport à l'atome Mo	383
	2 ⁱ	Vibration hors plan des atomes S	408
	3	Élongation symétrique CH ₂	2853

	4	Élongation symétrique CH ₂	2907
	5	Élongation antisymétrique CH ₂	2920
	6	Élongation N-H	3300

ⁱ La 1^{ère} (383 cm⁻¹) et la 2^{ème} (408 cm⁻¹) bandes sont des modes Raman actifs du MoS₂ et sont exclusivement attribués au nylatron.

3.3.2 Validation de la configuration expérimentale

Évaluation de l'efficacité de brouillage de la fibre optique

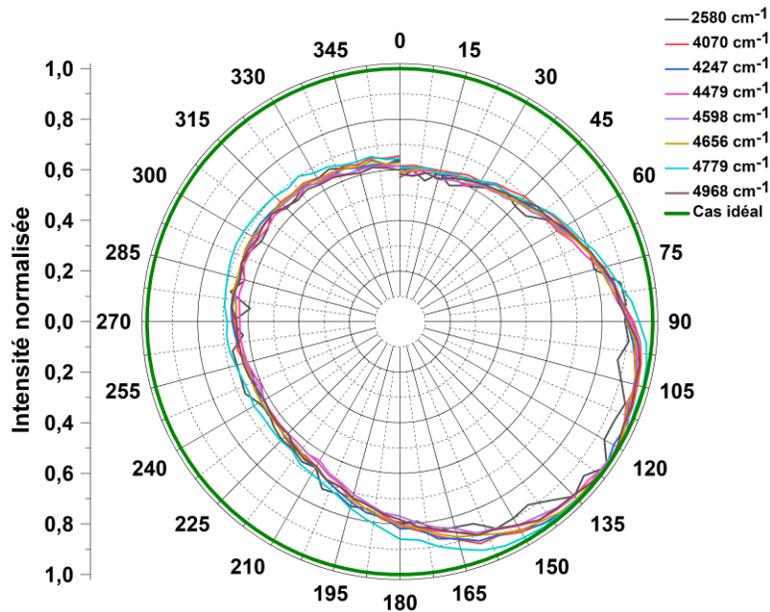
Une première étape de validation de la reproductibilité, plus précisément de l'intravariabilité, du signal (tableau 6) servant pour l'évaluation de la capacité de brouillage de la fibre optique est nécessaire.

Tableau 6. Reproductibilité de l'intensité de huit modes extraite du spectre d'émission du néon

Position de l'analyseur (variation relative en degrés)	Bande d'émission (cm ⁻¹)	Moyenne et écart-type de l'intensité (Unité arbitraire)
0	2580	1402 ± 29
	4070	13142 ± 122
	4247	18877 ± 225
	4479	19458 ± 161
	4598	38049 ± 268
	4656	16138 ± 176
	4779	38104 ± 264
	4968	16179 ± 174
90	2580	2180 ± 35
	4070	19772 ± 203
	4247	28329 ± 266
	4479	30559 ± 156
	4598	57924 ± 707
	4656	24354 ± 317
	4779	57966 ± 705
	4968	24416 ± 318

En considérant l'ensemble des résultats, les écart-types absolus représentent au maximum 2% des valeurs moyennes pour les deux directions de polarisation de l'analyseur. Ainsi, l'intensité des bandes d'émission de la lampe de néon est jugée comme étant un paramètre adéquat pour évaluer la capacité de brouillage de la fibre optique.

Figure 27. Évolution de l'intensité normalisée de huit modes du spectre d'émission du néon en fonction de la position relative de l'analyseur



La figure 27 illustre l'intensité normalisée³ des modes à 2580, 4070, 4247, 4479, 4598, 4656, 4779 et 4968 cm^{-1} du spectre d'émission du néon. Bien que cette source lumineuse soit isotrope, il est possible d'observer que l'intensité de l'ensemble des bandes d'émission varie significativement, selon une tendance analogue entre-elles, en fonction de l'axe de polarisation. Effectivement, le tracé polaire devrait idéalement montrer une forme circulaire atteignant le maximum d'intensité en tout point et centrée à l'origine du graphique pour toutes les bandes d'émission. Cette situation indiquerait que les différentes portions du signal d'intensité sont détectées de manière homogène, telle que schématisée par le trait vert dans la figure 27. Cependant, comme celui-ci est plutôt de forme elliptique, il indique un maintien de l'orientation préférentielle du réseau à échelettes en raison d'une inefficacité de brouillage de la fibre optique (effet de dépolarisation incomplet). Ainsi, la configuration expérimentale possède un biais systématique qui a nécessairement une incidence sur les valeurs du rapport de dépolarisation pouvant être calculées.

Il est pertinent de noter que le rapport d'intensité normalisée, entre les points maximal et minimal de chaque courbe attribuée aux bandes d'émission, est d'au plus 2 : 1.

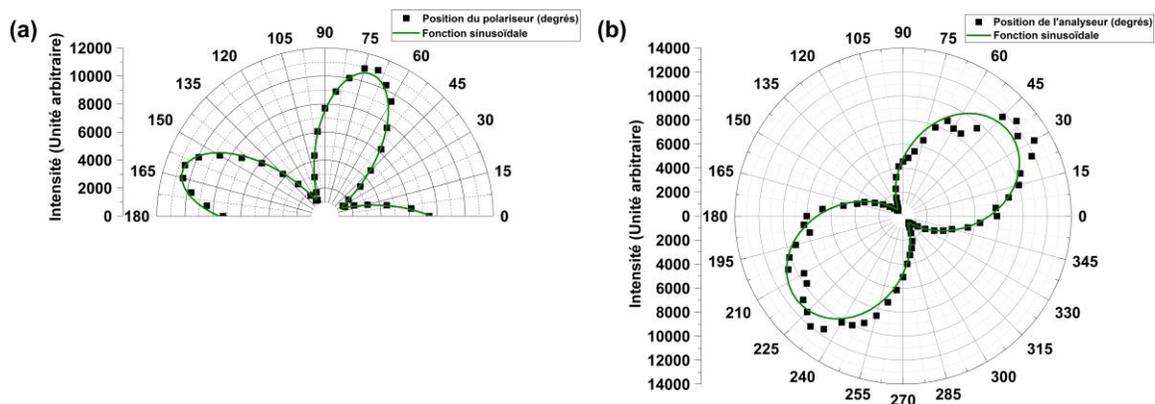
³ À titre indicatif, la normalisation est respectivement effectuée pour chaque courbe à l'aide du pixel correspondant à l'intensité maximale.

Quelques hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces observations. Tout d’abord, il est fort probable que l’angle d’incidence du faisceau traversant l’analyseur n’est pas tout à fait perpendiculaire à la première surface de celui-ci. Comme les prismes formant l’analyseur mesurent environ trois centimètres de longueur, cette déviation peut engendrer une perte d’intensité assez considérable pour certaines directions de propagation du signal lors de la traversée du faisceau incident (plus ou moins éteintes par l’analyseur). Ceci pourrait également causer des variations au niveau de l’angle d’incidence sur la fibre optique. Cependant, dans ce cas-ci, comme il est question d’une fibre multimode (NA de 0,22), ce deuxième effet peut être négligé. En outre, en consultant la littérature scientifique, certaines publications mentionnent l’inefficacité de brouillage d’une seule fibre optique, particulièrement en matière de brouillage radial [63]. Ainsi, intégrer un deuxième élément brouillant pourrait corriger ces fluctuations.

Évaluation de la double polarisation

Il est pertinent de valider le fonctionnement du polariseur et de l’analyseur, plus particulièrement la période caractérisant la distance entre le maximum de transmission et le point d’extinction. Il est également nécessaire d’établir les positions correspondantes à la détection parallèle et perpendiculaire du signal Raman par rapport à l’axe de polarisation du faisceau incident.

Figure 28. Évaluation des axes de transmission minimale et maximale en double polarisation à l’aide de l’intensité de la raie de Rayleigh



L’intensité de la raie de Rayleigh (émission isotrope) est mesurée pour chacune des positions relatives du (a) polariseur (axe de polarisation de l’analyseur fixe) et de (b)

l'analyseur (axe de polarisation du polariseur fixe). Le tracé vert correspond à un ajustement mathématique au moyen de fonction sinusoïdale.

Une fonction sinusoïdale, décrite ci-dessous, est appliquée aux courbes tracées afin de valider la nature de la période.

$$y = y_0 + A \sin\left(\pi \frac{(x - x_c)}{w}\right) \quad (3.12)$$

où A représente l'amplitude, x_c le décalage de phase et w la période de la fonction.

Effectivement, lors de la modélisation, la période a été fixée à 45° et 90° respectivement pour les résultats variant en fonction de la position du polariseur et de l'analyseur. Une analyse visuelle des ajustements mathématiques (représentés en vert dans la figure 28) ainsi que les coefficients de détermination⁵, respectivement de 0,995 et 0,969, témoignent de l'adéquation de la fonction et ainsi du comportement des composantes optiques.

Ces graphiques permettent principalement de déterminer les positions correspondantes aux axes de polarisation pour la transmission maximale et minimale du signal Raman de l'échantillon isotrope. Ainsi, ces données justifient les configurations en double polarisation nécessaires pour le calcul du rapport de dépolarisation. Selon la fonction sinusoïdale établie sur la base de la variation de l'axe du polariseur (figure 28 a), les configurations $z(xx)\bar{z}$ et $z(yx)\bar{z}$ correspondent respectivement à la position relative de 70° et 25° . Dans le même ordre d'idée, les positions de l'analyseur (figure 28 b) qui corroborent les configurations $z(xx)\bar{z}$ et $z(xy)\bar{z}$ sont de 40° et 130° .

Il est pertinent de noter que le rapport d'intensité, établi à l'aide des valeurs maximale et minimale (point d'extinction) de transmission, est de l'ordre de 8 :1 et de 20 :1 pour les variations du polariseur et de l'analyseur respectivement. Comme ces rapports sont largement supérieurs à celui attribuable à l'effet préférentiel du réseau à échellettes (figure

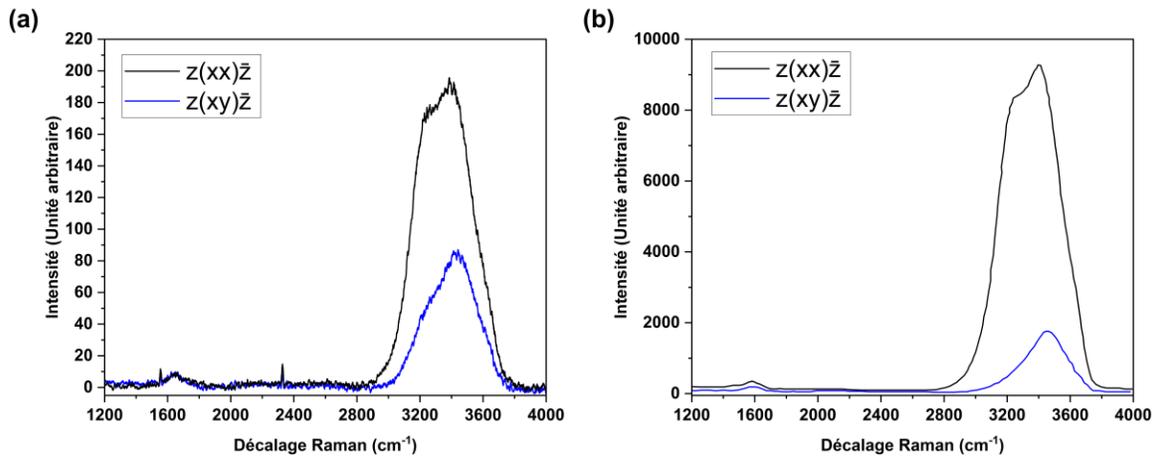
⁴ Comme la rotation de l'axe rapide de la lame à demi onde d'un angle de θ par rapport à la polarisation incidente engendre une lumière polarisée de 2θ , la période est fixée à 45° . Cela justifie également la présence d'une rotation de 0 à 180° (et non 0 à 360°) dans la figure 28 a.

⁵ Le coefficient de détermination est utilisé de manière simpliste pour évaluer la qualité de la modélisation mathématique bien que celui-ci soit plus significatif pour les régressions linéaires.

27), il est admissible d'effectuer les mesures pour le calcul du rapport de dépolarisation malgré le biais systématique démontré.

Une mesure des spectres Raman de l'eau liquide en double polarisation (variation de l'axe de polarisation de l'analyseur) est ensuite effectuée pour valider les configurations retenues pour le calcul du rapport de dépolarisation⁶. Les résultats sont comparés à ceux rapportés en littérature (figure 29).

Figure 29. Spectre Raman de l'eau en double polarisation



La comparaison des modes Raman observés, en configuration de double polarisation, dans les spectres (a) expérimentaux et (b) théoriques (figure adaptée de [69]).

L'eau liquide possède trois oscillations actives en Raman : un mode de flexion à 1635 cm^{-1} , un mode d'élongation symétrique à 3200 cm^{-1} et un mode d'élongation antisymétrique à 3500 cm^{-1} . Les résultats expérimentaux (figure 29 a) montrent que les deux premiers modes sont polarisés (A_1 , de nature symétrique) alors que le dernier est dépolarisé (B_2 , de nature antisymétrique). Les spectres Raman polarisés rapportés en littérature (un exemple est illustré à la figure 29 b) corroborent ces observations [69-71]. Ces résultats permettent de valider les positions $z(xx)\bar{z}$ et $z(xy)\bar{z}$ déterminées à l'étape d'analyse précédente.

⁶ Il est important de mentionner que la majeure partie de la région « empreinte » du spectre Raman est dépourvu de modes actifs, ce qui permet d'affirmer que la spectroscopie Raman peut facilement être appliquée à l'analyse de solutions aqueuses. L'intensité des pics de l'eau dans le cas de cette expérience est généralement faible.

Il est important de noter que les rapports d'intensité des configurations $z(xx)\bar{z}$ et $z(xy)\bar{z}$ dans les spectres expérimentaux et théoriques divergent significativement étant respectivement de 2 :1 et de 5 :1 pour le rapport de l'élongation antisymétrique.

Limites

L'intérêt principal de l'étude est la détection potentielle des changements relatifs du rapport de dépolarisation dans les régions sous et sans contrainte des polymères, et ce, dans le but d'optimiser le processus d'acquisition de données (c'est-à-dire qu'une variation du signal d'intensité est généralement plus facile à détecter qu'une variation de la position ou de la largeur d'un mode Raman). N'ayant pas pu corriger le biais systématique en raison de la configuration expérimentale à disposition et ayant jugé trop complexe l'établissement d'un facteur de correction pour tenir compte de celui-ci, seules les variations relatives du rapport de dépolarisation seront considérées. Les valeurs absolues ne seront donc pas interprétées dans ce mémoire.

De plus, dans le cadre de cette étude, la position absolue de l'analyseur est variable d'une expérience à l'autre. Celle-ci diffère en raison de la manière dont l'analyseur est introduit dans le chemin optique de la configuration expérimentale. Lorsqu'une position est dénotée par un angle (p.ex. 0° ou 90°), il s'agit d'une position déterminée en fonction de l'emplacement initial de l'analyseur et non de son axe de propagation rapide (aucune normalisation n'est effectuée). Il n'est donc pas possible de comparer les résultats de positions entre les figures 27 et 28 directement.

Certes, les positions relatives de l'analyseur (axes de propagation parallèles et perpendiculaires à la polarisation incidente) sont toujours maintenues fixes et cohérentes pour l'ensemble des mesures visant le calcul du rapport de dépolarisation. Comme ces deux axes sont maintenant déterminés et afin de faciliter la compréhension, la notation de Porto sera utilisée dans la suite des figures.

3.3.3 Mesures pour le calcul du rapport de dépolarisation

Évaluation de l'effet de la polarisation incidente

Comme la géométrie des expériences peut engendrer une fluctuation au niveau des intensités spectrales, particulièrement lorsque les échantillons sont cristallins, une

évaluation de l'effet de la polarisation incidente sur les oscillations moléculaires pour chacune des structures polymériques est réalisée.

L'ensemble des spectres pour chacun des polymères est présenté (portion a des figures 30 à 34). Un tracé polaire de certains modes Raman est également montré afin de mieux visualiser la présence de variations (portion b des figures 30 à 34).

Il est à noter que les spectres sont normalisés par rapport à la valeur d'intensité maximale.

Figure 30. Effet de la polarisation incidente sur le spectre Raman du polycarbonate

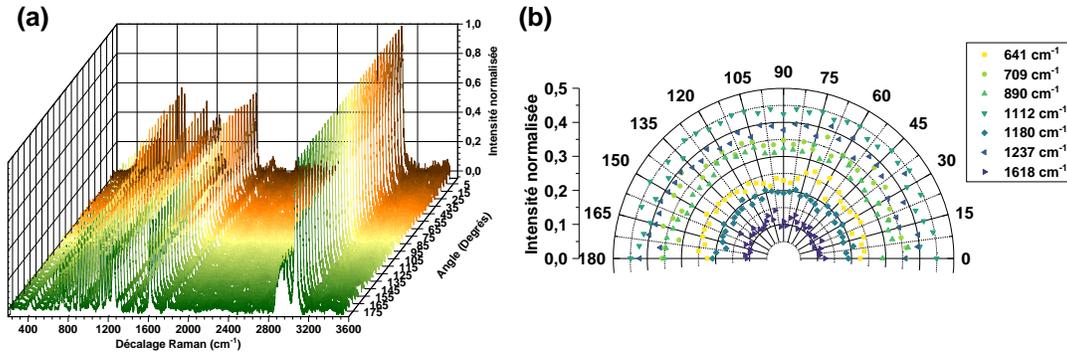


Figure 31. Effet de la polarisation incidente sur le spectre Raman du polyéthylène

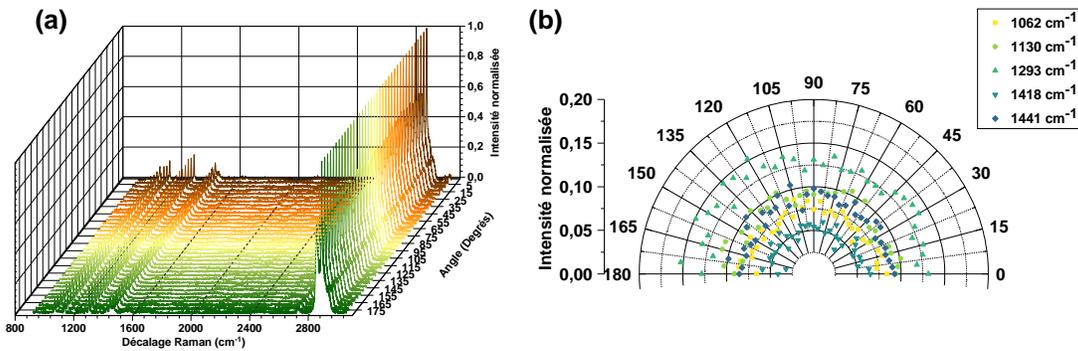


Figure 32. Effet de la polarisation incidente sur le spectre Raman du nylon

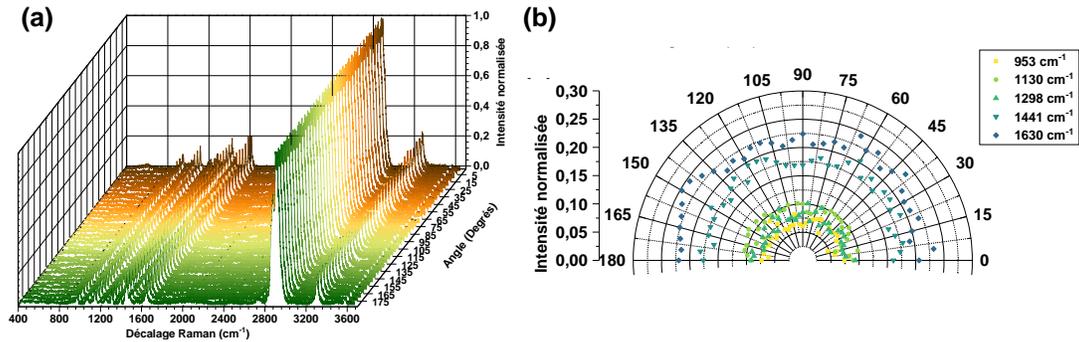
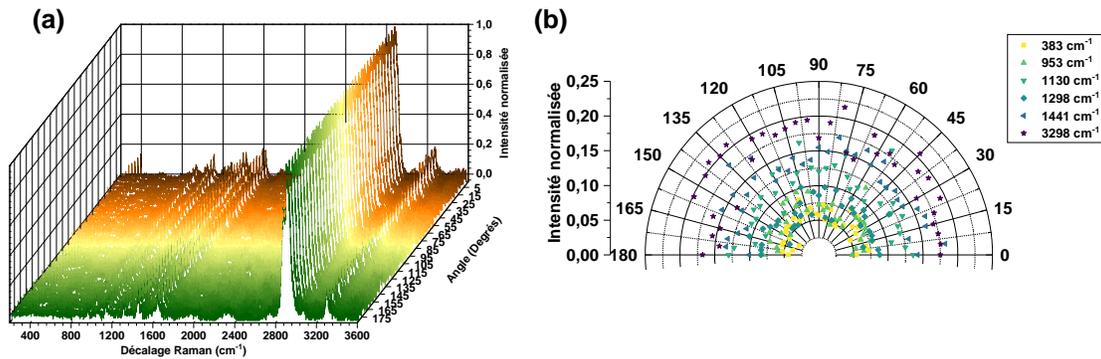


Figure 33. Effet de la polarisation incidente sur le spectre Raman du nylatron



Afin de quantifier les variations pour chacun des polymères, une évaluation statistique simple, c'est-à-dire le calcul de la moyenne, de l'écart-type et de la médiane, est effectuée. Les résultats sont présentés dans le tableau 7.

Tableau 7. Description statistique de la variation des intensités relatives pour chaque thermoplastique

Polymère	Position de la bande Raman (cm ⁻¹)	Moyenne et écart-type de l'intensité relative	Variation absolue (%)	Médiane de l'intensité relative
Polycarbonate	641	0,24 (±0,01)	4,2	0,24
	709	0,35 (± 0,02)	5,7	0,35
	890	0,33 (± 0,02)	6,1	0,32
	1112	0,44 (± 0,01)	2,3	0,44
	1180	0,19 (± 0,01)	5,3	0,19
	1237	0,39 (± 0,02)	5,1	0,39
	1618	0,11 (± 0,01)	9,1	0,11
Polyéthylène	1062	0,075 (±0,007)	9,3	0,074
	1130	0,093 (± 0,008)	8,6	0,093
	1293	0,132 (± 0,009)	6,8	0,131

	1418	0,053 ($\pm 0,007$)	13,2	0,053
	1441	0,088 ($\pm 0,007$)	8,0	0,087
Nylon	953	0,070 ($\pm 0,009$)	12,9	0,071
	1130	0,09 ($\pm 0,01$)	14,3	0,10
	1298	0,081 ($\pm 0,009$)	11,1	0,078
	1441	0,12 ($\pm 0,01$)	8,3	0,18
	1630	0,22 ($\pm 0,01$)	4,5	0,22
		383	0,06 ($\pm 0,01$)	16,7
Nylatron	953	0,07 ($\pm 0,02$)	28,6	0,07
	1130	0,12 ($\pm 0,02$)	16,7	0,12
	1298	0,08 ($\pm 0,02$)	25,0	0,08
	1441	0,14 ($\pm 0,02$)	14,3	0,14
	3298	0,18 ($\pm 0,02$)	11,1	0,18

Il est possible d'affirmer qu'aucune variation significative (écart acceptable) des rapports d'intensités n'est détectée en fonction de l'axe de polarisation du faisceau incident dans le cas du polycarbonate (variations d'au plus 9,1%), du polyéthylène (variations d'au plus 13,2%) et du nylon (variation d'au plus 14,3%). Les résultats indiquent donc que l'excitation des modes Raman, pour ces trois thermoplastiques, n'est pas favorisée par une position de la lame de retard (et ainsi de la polarisation incidente).

Les résultats du nylatron montrent une plus grande variation des intensités relatives (entre 11,1% et 28,6%) en fonction de la polarisation incidente. Certains modes pourraient donc être plus ou moins intenses en fonction de la géométrie expérimentale choisie. Ceci ne devrait en contrepartie avoir aucune incidence sur le rapport de dépolarisation.

Toutefois, deux géométries principales pour évaluer le rapport de dépolarisation sont rapportées dans la littérature. La première consiste à fixer la position de l'analyseur dans le chemin optique dans le sens de son axe de transmission maximale et de varier l'axe de polarisation du polariseur (composé du laser et de la lame à demi onde dans le cadre de ce mémoire) pour mesurer respectivement I_{\parallel} et I_{\perp} . La deuxième méthode comprend une polarisation du faisceau incident constante et une rotation de la direction de transmission de l'analyseur [51].

En fonction de la géométrie de configuration et de l'angle de collecte du signal Raman, les rapports de dépolarisation observés expérimentalement (ρ_{obs}) et calculés théoriquement (ρ) peuvent diverger.

Effectivement, le rapport de dépolarisation observé peut être décrit selon l'équation suivante, pour la première et la deuxième méthodes respectivement [51] :

$$\rho_{obs} \approx \rho + (1 - \rho^2) \varphi^2/3 \quad (3.13)$$

$$\rho_{obs} = \rho + \rho (1 - \rho) \varphi^2/3 \quad (3.14)$$

Ces deux configurations donnent respectivement lieu à des erreurs systématiques, dénotées par les équations suivantes [51] :

$$(1 - \rho^2) \varphi^2/3 \quad (3.15)$$

$$\rho (1 - \rho) \varphi^2/3 \quad (3.16)$$

où φ est l'angle entre les directions d'émission et de détection du signal émis.

Ainsi, en considérant un angle de collecte donné, le rapport de dépolarisation observé est toujours plus grand que la valeur théorique. De plus, la première méthode introduit des erreurs systématiques plus importantes que la deuxième, particulièrement lorsqu'il s'agit de modes Raman hautement polarisés ($\rho \ll 0,75$) [51].

C'est donc la combinaison des résultats et cette erreur systématique qui justifie le choix de conserver la position du polariseur fixe et de faire tourner l'axe de polarisation de l'analyseur pour les mesures du rapport de dépolarisation.

Spectres ponctuels

Dans le but d'évaluer la faisabilité (première évaluation) de l'exploitation du rapport de dépolarisation pour la génération d'un contraste entre les portions estampillées et non estampillées des échantillons polymériques, une comparaison de spectres Raman ponctuels obtenus en double polarisation (respectivement pour les deux géométries expérimentales, soit $z(xx)\bar{z}$ et $z(xy)\bar{z}$) est réalisée. Les spectres sont ainsi acquis dans la région sous et sans contrainte de la portion gauche des thermoplastiques, c'est-à-dire dans la région non oblitérée du caractère.

En raison du système expérimental à disposition, les valeurs du rapport de dépolarisation sont présentées approximativement. Il est seulement possible de déterminer la présence

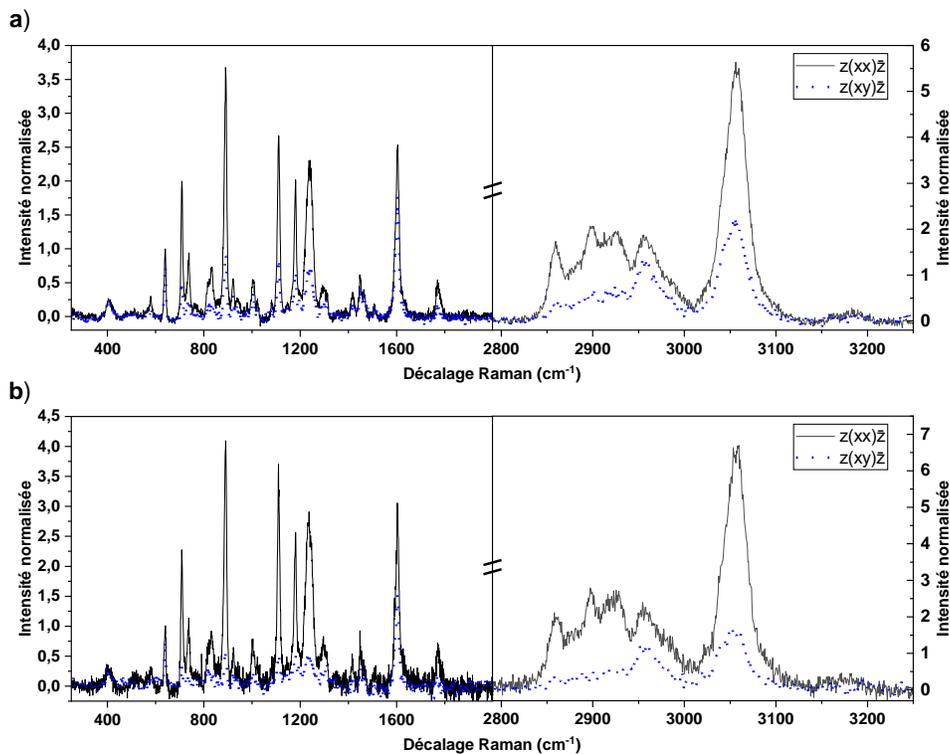
d'un changement relatif de ce rapport et non une valeur absolue (aucune quantification du rapport et de l'incertitude associée).

De plus, les informations relatives à la symétrie des oscillations ne peuvent être directement liées à l'intensité brute, car celles-ci dépendent d'une variété de paramètres [72]. Ainsi une normalisation du signal est nécessaire. Les rapports d'intensité peuvent aisément être utilisés pour corriger les variations non désirées. Dans le cas de mesures en polarisation, il est cohérent d'utiliser les modes Raman qui sont dépolarisés pour la normalisation des spectres.

Il est important de souligner que les publications scientifiques utilisées comme référence pour les rapports de dépolarisation et pour l'assignation des symétries d'oscillation possèdent la même géométrie expérimentale, soit $z(xx)\bar{z}$ et $z(xy)\bar{z}$.

Polycarbonate

Figure 34. Comparaison de spectres Raman ponctuels obtenus en double polarisation pour des régions sans et sous contrainte dans le polycarbonate



Les spectres dénotés par (a) et (b) correspondent respectivement aux régions sans et sous contrainte du polymère. Les spectres dénotés par les traits pleins noirs et pointillés bleus se rapportent aux configurations expérimentales $z(xx)\bar{z}$ et $z(xy)\bar{z}$.

Tableau 8. Comparaison des rapports de dépolarisation et relation avec la symétrie respective pour chaque mode Raman du polycarbonate

Bande Raman	Assignment	Décalage Raman en l'absence de contrainte (cm ⁻¹)	État de polarisation rapporté en littérature [72, 73]	Rapport de dépolarisation expérimental sans contrainte	Rapport de dépolarisation expérimental en présence de contrainte
1	Déformation O-C-O	420	Polarisé	0,75	0,75
2	Déformation coplanaire C-C (cycle)	641	Dépolarisé	0,75 ⁱ	0,75 ⁱ
3	Courbure C-C (cycle)	709	Polarisé	0,25	0,13
4	Déformation coplanaire C-H (aromatique)	738	Polarisé	0,25	0,18
5	Vibration symétrique hors plan C-H (aromatique)	830	Polarisé	0,32	0,28
6	Élongation C-CH ₃	890	Polarisé	0,24	0,13
7	Vibration symétrique hors plan C-H	922	Polarisé	0,53	0,55
8	Élongation C-O (cycle)	1005	Polarisé	0,54	0,26
9	Élongation C-O (cycle)	1112	Polarisé	0,30	0,14
10	Élongation C-O (cycle)	1180	Polarisé	0,24	0,22
11	Élongation C-O	1237	Polarisé	0,30	0,18
12	Déformation antisymétrique CH ₃	1467	Polarisé	0,70	0,73
13	Élongation C-O	1618	Dépolarisé [73] Polarisé selon certaines géométries expérimentales seulement [72]	0,68	0,50
14	Vibration C=O	1779	Non-étudié [73] Polarisé [72]	0,39	0,30
15	Vibration linéaire symétrique C-H	2890	Non-étudié [73] Polarisé [72]	0,27	0,20
16	Vibration linéaire symétrique antisymétrique C-H	2953	Non-étudié [73] Polarisé [72]	0,68	0,50
17	Déformation C-H aromatique	3056	Non-étudié [73] Polarisé [72]	0,40	0,27

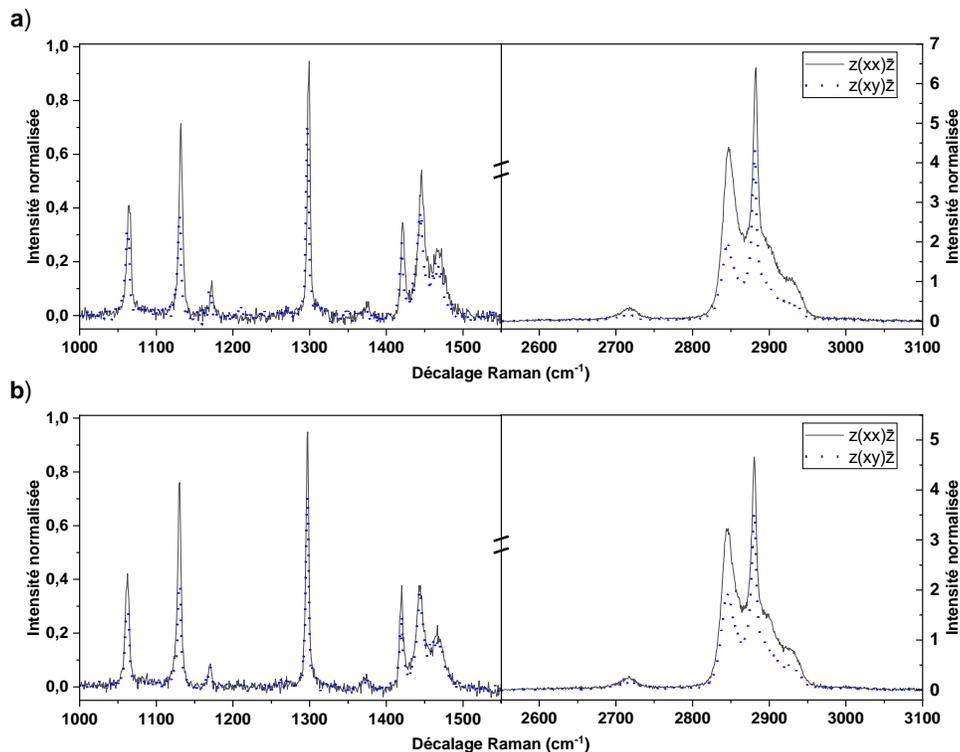
ⁱ: Étant dépolarisée [72, 73], cette bande a été utilisée pour normaliser les spectres Raman. La normalisation des spectres a été réalisée afin d'obtenir un rapport de dépolarisation maximal de 0,75.

En plus du mode à 641 cm⁻¹, qui est utilisé pour la normalisation, seule la bande Raman à 420 cm⁻¹ est de nature dépolarisée.

De plus, la plupart des bandes Raman présentent des variations du rapport de dépolarisation lorsque les régions sous et sans contrainte sont comparées. Ce sont, en fait, les modes situés à 1005 cm^{-1} (diminution de 0,28 du rapport de dépolarisation), à 1112 cm^{-1} (diminution de 0,16), à 1237 cm^{-1} (diminution de 0,12), à 2953 cm^{-1} (diminution de 0,18) et à 3056 cm^{-1} (diminution de 0,13) qui montrent les changements les plus significatifs. Il est important de noter que les trois premiers modes, associés à l'élongation cyclique C-O et le quatrième mode attribué à l'élongation C-O sont rapportés en littérature comme étant les plus polarisés [72]. Il est effectivement montré que l'anisotropie de la molécule du polycarbonate est principalement associée à sa chaîne phényle principale [73].

Polyéthylène

Figure 35. Comparaison de spectres Raman ponctuels obtenus en double polarisation pour des régions sans et sous contrainte dans le polyéthylène



Les spectres dénotés par (a) et (b) correspondent respectivement aux régions sans et sous contrainte du polymère. Les traits pleins noirs et pointillés bleus se rapportent aux configurations expérimentales $z(xx)\bar{z}$ et $z(xy)\bar{z}$.

Tableau 9. Comparaison des rapports de dépolarisation et relation avec la symétrie respective pour chaque mode Raman du polyéthylène

Bande Raman	Assignation [32-34]	Décalage Raman en l'absence de contrainte (cm ⁻¹)	Symétrie [32, 33]	Rapport de dépolarisation rapporté en littérature [32]	Rapport de dépolarisation expérimental sans contrainte	Rapport de dépolarisation expérimental en présence de contrainte
1	Élongation antisymétrique C-C	1062	$B_{2g} + B_{3g}$	0,73	0,75	0,75
2	Élongation symétrique C-C	1130	$A_g + B_{1g}$	0,20	0,57	0,55
3	Balancement C-CH ₂ ou élongation symétrique C-C	1168	$A_g + B_{1g}$	Non-rapportée	0,70	0,69
4	Torsion C-C	1293	$B_{2g} + B_{3g}$	0,75	0,75 ⁱ	0,75 ⁱ
5	Agitation C-CH ₂ ou torsion C-C	1368	$B_{2g} + B_{3g}$	Non-rapportée	0,75	0,75
6	Déformation C-CH ₂ (état semi-cristallin) ou courbure CH ₂	1418	A_g	Non-rapportée	0,77	0,74
7	Déformation C-C (configuration trans) ou courbure CH ₂	1441	$A_g + B_{1g}$	0,75	0,73	0,78
8	Déformation C-CH ₂ (état amorphe) ou courbure CH ₂	1460	$A_g + B_{1g}$	Non-rapportée	0,73	0,68
9	Élongation antisymétrique CH ₂	2847	$A_g + B_{1g}$	0,12	0,42	0,59
10	Élongation antisymétrique CH ₂	2882	$A_g + B_{1g}$	0,35	0,68	0,73

ⁱ: Étant dépolarisée [32, 33], cette bande a été utilisée pour normaliser les spectres Raman. La normalisation des spectres a été réalisée afin d'obtenir un rapport de dépolarisation maximal de 0,75.

La majorité des rapports de dépolarisation possèdent une valeur supérieure ou égale aux valeurs rapportées en littérature. Cette divergence peut être attribuable aux erreurs systématiques présentes dans le système expérimental.

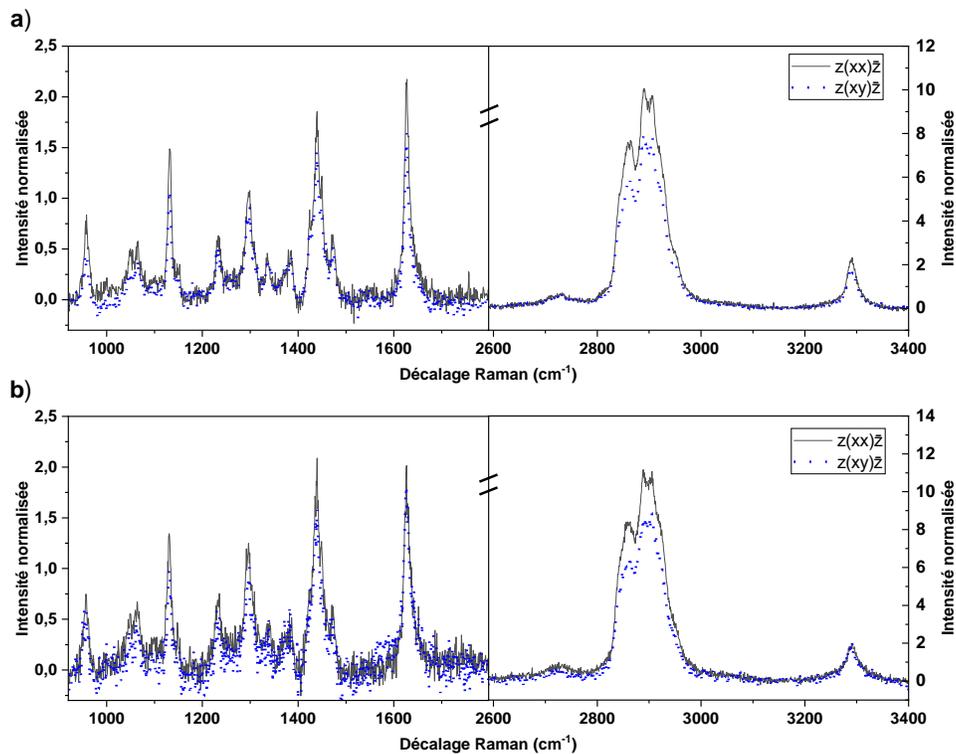
Cela étant dit, l'ordre de grandeur de l'ensemble des rapports de dépolarisation correspond aux symétries associées à chaque oscillation moléculaire, plus particulièrement au caractère symétrique et antisymétrique, à l'exception du mode Raman à 1418 cm⁻¹. Bien que ce mode soit entièrement symétrique, selon l'assignation rapportée en littérature, son rapport de dépolarisation est de l'ordre de 0,75 (correspond plus à un mode dépolarisé, soit antisymétrique, ou partiellement symétrique).

En outre, un mode de vibration se distingue particulièrement par son changement relatif de rapport de dépolarisation. Effectivement, l'oscillation moléculaire à 2847 cm⁻¹, correspondant à la déformation C-CH₂ (état amorphe) ou la courbure CH₂, présente une

diminution de 0,17. Quelques modes additionnels présentent également des changements relatifs de symétrie, soit les modes à 1441 cm^{-1} avec une augmentation de 0,05 (déformation C-C de la configuration trans ou la courbure CH_2), à 1460 cm^{-1} avec une diminution de 0,05 (assigné à l'élongation antisymétrique CH_2) et à 2882 cm^{-1} avec une augmentation de 0,05 (correspond à l'élongation antisymétrique CH_2).

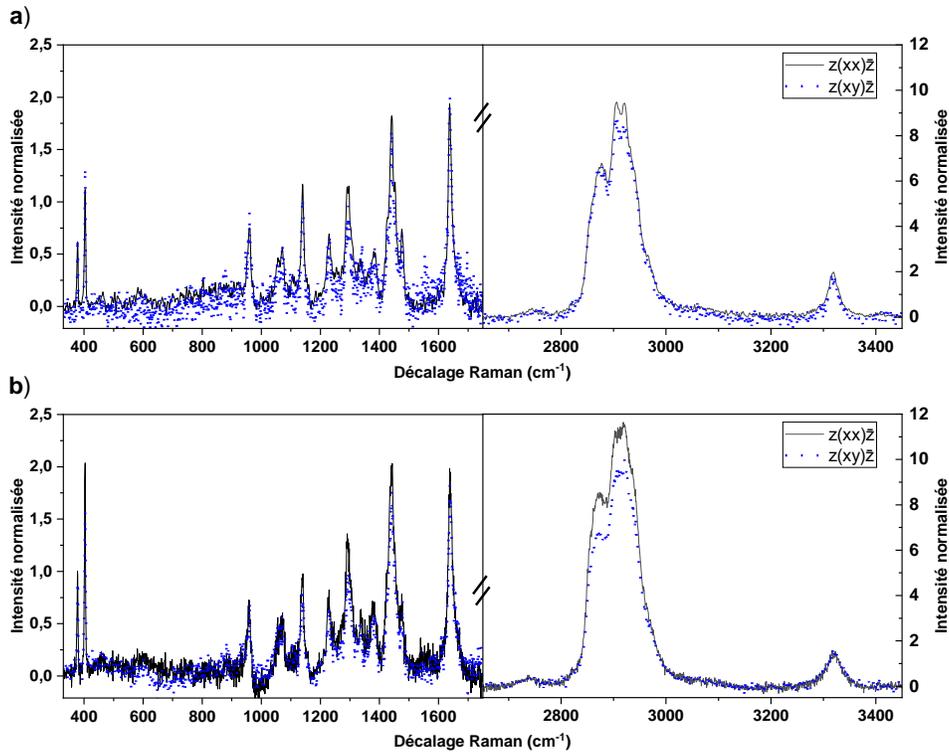
Nylon et Nylatron

Figure 36. Comparaison de spectres Raman ponctuels obtenus en double polarisation pour des régions sans et sous contrainte dans le nylon



Les spectres dénotés par (a) et (b) correspondent respectivement aux régions sans et sous contrainte du polymère. Les traits pleins noirs et pointillés bleus se rapportent aux configurations expérimentales $z(xx)\bar{z}$ et $z(xy)\bar{z}$.

Figure 37. Comparaison de spectres Raman ponctuels obtenus en double polarisation pour des régions sans et sous contrainte dans le nylatron



Les spectres dénotés par (a) et (b) correspondent respectivement aux régions sans et sous contrainte du polymère. Les traits pleins noirs et pointillés bleus se rapportent aux configurations expérimentales $z(xx)\bar{z}$ et $z(xy)\bar{z}$.

Comme les structures du nylon et du nylatron sont très similaires (ce dernier est en fait constitué de fibre de nylon dans une résine de disulfure de molybdène), les résultats seront synthétisés dans le même tableau (tableau 10).

Tableau 10. Comparaison des rapports de dépolarisation et relation avec la symétrie respective pour chaque mode Raman du nylon et du nylatron (entre parenthèses)

Bande Raman	Assignment	Décalage Raman en l'absence de contrainte (cm ⁻¹)	Symétrie [74]	Rapport de dépolarisation expérimental sans contrainte	Rapport de dépolarisation expérimental en présence de contrainte
1 ⁱ	Vibration planaire des atomes S par rapport à l'atome Mo	383	Non-rapportée	N.A. (1,00)	N.A. (0,92)
2 ⁱ	Vibration hors plan des atomes S	408	Non-rapportée	N.A. (1,00)	N.A. (0,78)
3	Déformation C-CO	953	A ₁	0,51	0,57

				(1,00)	(1,00)
4	Élongation antisymétrique C-C	1063	B_1	0,61 (1,00)	0,59 (1,00)
5	Élongation C-C	1130	A_1	0,74 (0,89)	0,75 (0,80)
6	Agitation N-H	1235	B_2	0,84 (1,00)	0,68 (0,90)
7	Torsion CH ₂	1298	B_2	0,75 ⁱ	0,75 ⁱ
8	Déformation C-CH ₂	1335	B_2	0,79 (1,00)	1,00 (1,00)
9	Déformation C-CH ₂ ou déformation C-H	1383	A_1	0,80 (1,00)	1,00 (1,00)
10	Déformation C-CH ₂ (trans)	1441	$A_1 + B_2$	0,75 (0,84)	0,71 (0,88)
11	Élongation C-N	1474	Non-rapportée	0,81 (1,00)	0,87 (1,00)
12	Élongation C=O	1630	Non-rapportée	0,75 (1,00)	0,71 (1,00)
13	Élongation symétrique CH ₂	2853	B_1	0,81 (0,95)	0,75 (0,96)
14	Élongation symétrique CH ₂	2907	B_2	0,77 (0,91)	0,82 (0,84)
15	Élongation antisymétrique CH ₂	2920	A_1	0,78 (0,88)	0,80 (0,84)
16	Élongation N-H	3300	B_1	1,00 (1,00)	1,00 (1,00)

ⁱ: Étant dépolarisée [74], cette bande a été utilisée pour normaliser les spectres Raman. La normalisation des spectres a été réalisée afin d'obtenir un rapport de dépolarisation maximal de 0,75.

Il est tout d'abord important de noter que certains pics Raman présentent des rapports de dépolarisation supérieurs à la valeur maximale attendue, soit de 0,75. De plus, les valeurs du rapport ne correspondent pas nécessairement aux assignations de symétrie d'oscillation attendues. Une oscillation totalement symétrique (dénnotée par A_1) devrait, par exemple, donner un rapport ayant une valeur près de zéro, ce qui n'est pas le cas en observant les modes à 953 cm⁻¹, 1130 cm⁻¹ et 1383 cm⁻¹.

Ces deux observations peuvent, entre autres, être expliquées par la polarisation intrinsèque du laser. Il est rapporté que pour négliger un effet parasite provenant de celui-ci, le ratio entre les polarisations des composantes verticale et horizontale doit être d'au moins 1000 :1 (valeur tirée de la littérature) [51]. Dans la configuration expérimentale utilisée, ce rapport correspond à plus de 100 :1 (valeur provenant du fabricant du laser). Il est donc probable que la composante résiduelle de la polarisation du laser introduit une source d'erreur (excitation des oscillations hors axes) et ainsi contribue à l'écart observé dans la valeur absolue du rapport de dépolarisation.

Néanmoins, les variations du rapport de dépolarisation les plus importantes dans le cas du nylon sont attribuables aux pics situés à 1235 cm^{-1} (assigné à l'agitation N-H, diminution de 0,16), à 1335 cm^{-1} (correspond à la déformation C-CH₂, augmentation de 0,21) et à 1383 cm^{-1} (assigné à la déformation C-CH₂ ou C-CH, augmentation de 0,20).

Pour ce qui est du nylatron, les variations les plus significatives sont observées pour les bandes à 408 cm^{-1} (diminution de 0,22), laquelle correspond à la vibration hors plan des atomes de soufre et à 1235 cm^{-1} (diminution de 0,10) assignée à l'agitation de l'amine.

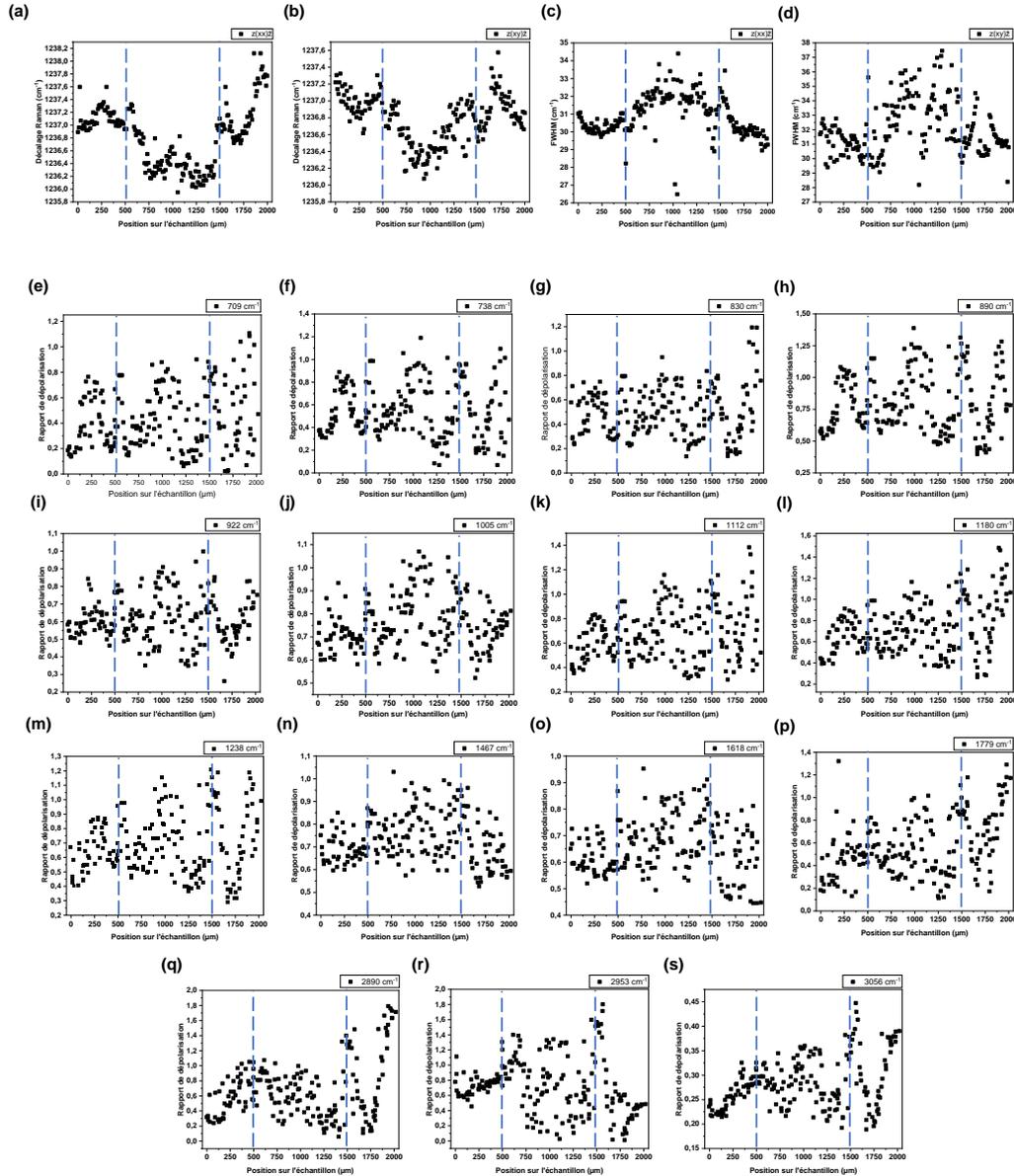
Balayages linéaires des régions non oblitérées

Afin d'évaluer l'intravariabilité, caractérisant la population de pixels sous et sans contrainte ainsi que l'intervariabilité (soit le contraste généré par la différence entre les deux populations de pixels) du rapport de dépolarisation, un balayage linéaire est réalisé sur une zone non oblitérée du caractère.

Il est important de noter que l'extraction des informations de décalage Raman et de largeur à mi-hauteur à partir des balayages linéaires a également été menée afin de servir de contrôle qualité.

Polycarbonate

Figure 38. Évolution du rapport de dépolarisation lors du balayage linéaire de la partie non oblitérée du caractère dans le polycarbonate



L'évolution de la position du pic initialement à 1237 cm^{-1} pour la configuration (a) $z(\bar{x}x)\bar{z}$ et (b) $z(\bar{x}y)\bar{z}$ est présentée. La variation de la largeur à mi-hauteur de ce même mode Raman est illustrée en (c) et (d) pour les deux configurations respectivement. Les graphiques (e) à (s) montrent l'évolution du rapport de

dépolarisation de 15 modes Raman différents. La région sous contrainte est dénotée par les traits pointillés bleus.

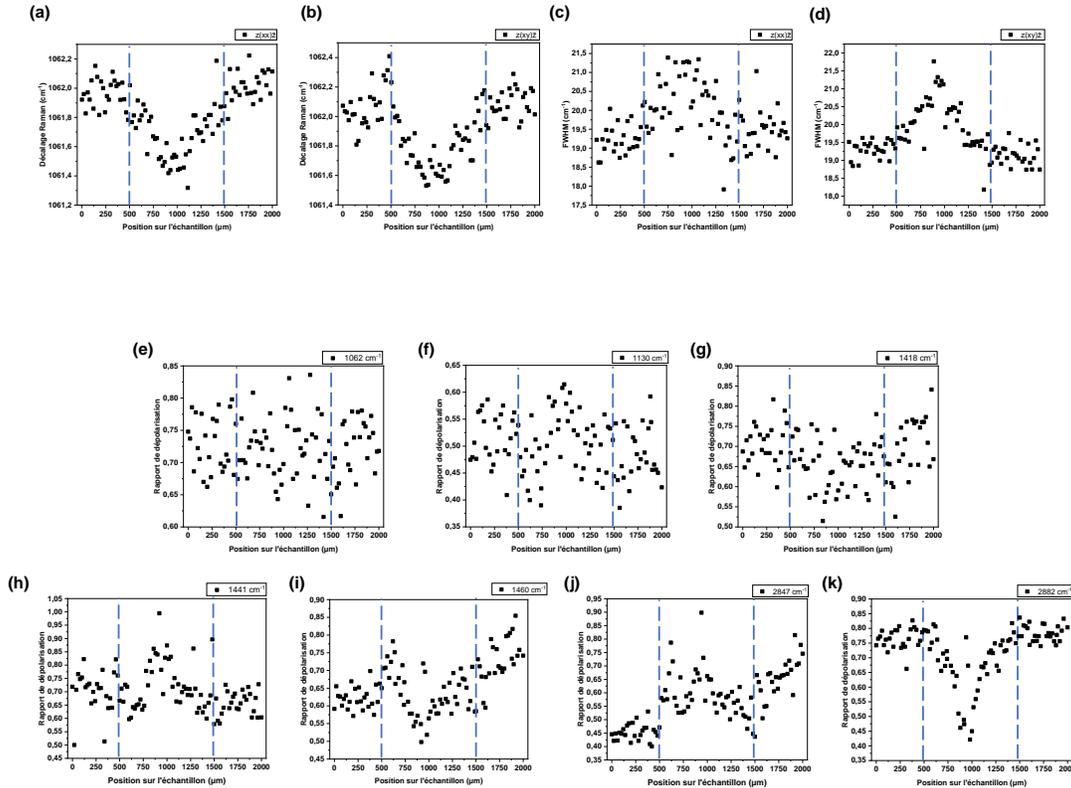
Aucune variation significative du rapport de dépolarisation, permettant de distinguer les portions estampillées et non estampillées de l'échantillon, n'est observable dans les graphiques de la figure 38. Cette observation est notamment due à une variation considérable de la valeur absolue du rapport de dépolarisation, et ce, sur la longueur du balayage, pour l'ensemble des pics Raman. Il est donc plutôt difficile de corrélérer la valeur du rapport avec celle dénotée dans le spectre ponctuel.

Ainsi, il est possible d'affirmer que l'intravariabilité du rapport de dépolarisation est supérieure à l'intervariabilité entre les régions sous et sans contrainte, du moins avec la configuration expérimentale (et donc la résolution) utilisée.

Il est toutefois important de noter que la résolution du balayage linéaire est suffisante pour discerner un changement au niveau de la position du pic Raman, qui varie de 1237 cm^{-1} à 1236 cm^{-1} pour les deux configurations expérimentales, soit en raison d'une contrainte de type tensile. De plus, une augmentation de l'ordre de 3 cm^{-1} de la largeur à mi-hauteur du pic à 1237 cm^{-1} est également notée pour les deux géométries. Ces résultats corroborent ceux ayant été rapportés dans les études précédentes [3].

Polyéthylène

Figure 39. Évolution du rapport de dépolarisation lors du balayage linéaire de la partie non oblitérée du caractère dans le polyéthylène



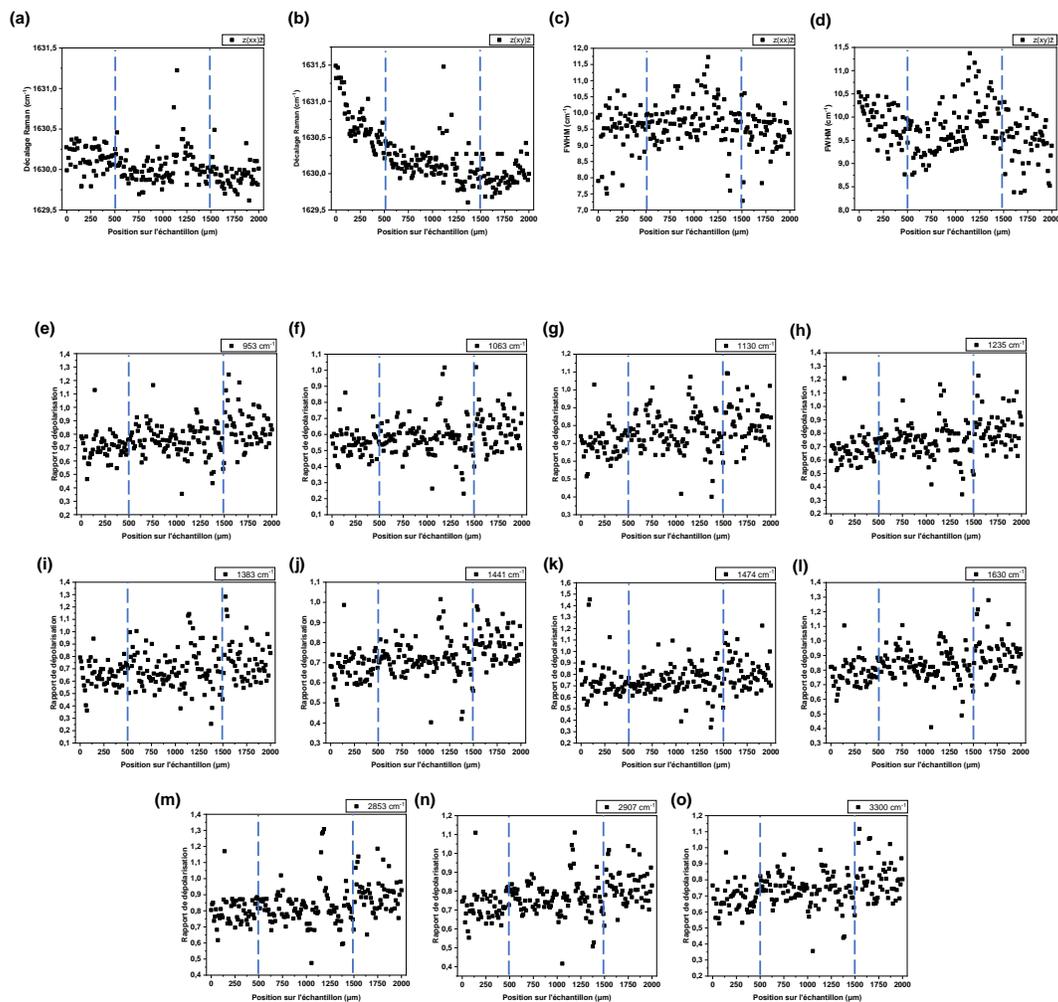
L'évolution de la position du pic initialement à 1062 cm^{-1} pour la configuration (a) $z(xx)\bar{z}$ et (b) $z(xy)\bar{z}$ est montrée. La variation de la largeur à mi-hauteur du mode Raman à 1441 cm^{-1} est présentée en (c) et (d) pour les deux configurations respectivement. Les graphiques (e) à (k) montrent l'évolution du rapport de dépolarisation de sept modes Raman différents.

Il est possible de constater une évolution pertinente du rapport de dépolarisation le long du balayage linéaire pour un ensemble de modes Raman dans le polyéthylène. Ceux-ci incluent les pics situés à 1441 cm^{-1} (augmentation du rapport de l'ordre de 0,25), à 1460 cm^{-1} (diminution de 0,15), à 2847 cm^{-1} (augmentation de 0,30) et à 2882 cm^{-1} (diminution de 0,30). Ces tendances (au niveau de l'augmentation et de la diminution) corroborent les observations effectuées précédemment lors de l'analyse des spectres ponctuels.

Il est à noter que la résolution utilisée permet également de discerner un changement de la position du pic Raman initialement à 1062 cm^{-1} , plus particulièrement une diminution de l'ordre de $0,6\text{ cm}^{-1}$. Une variation de la largeur à mi-hauteur du mode Raman à 1441 cm^{-1} , soit une augmentation de l'ordre de 2 cm^{-1} , est également caractéristique de la présence d'une contrainte mécanique (amortissement de l'oscillation moléculaire en raison de déformation).

Nylon

Figure 40. Évolution du rapport de dépolarisation lors du balayage linéaire de la partie non oblitérée du caractère dans le nylon

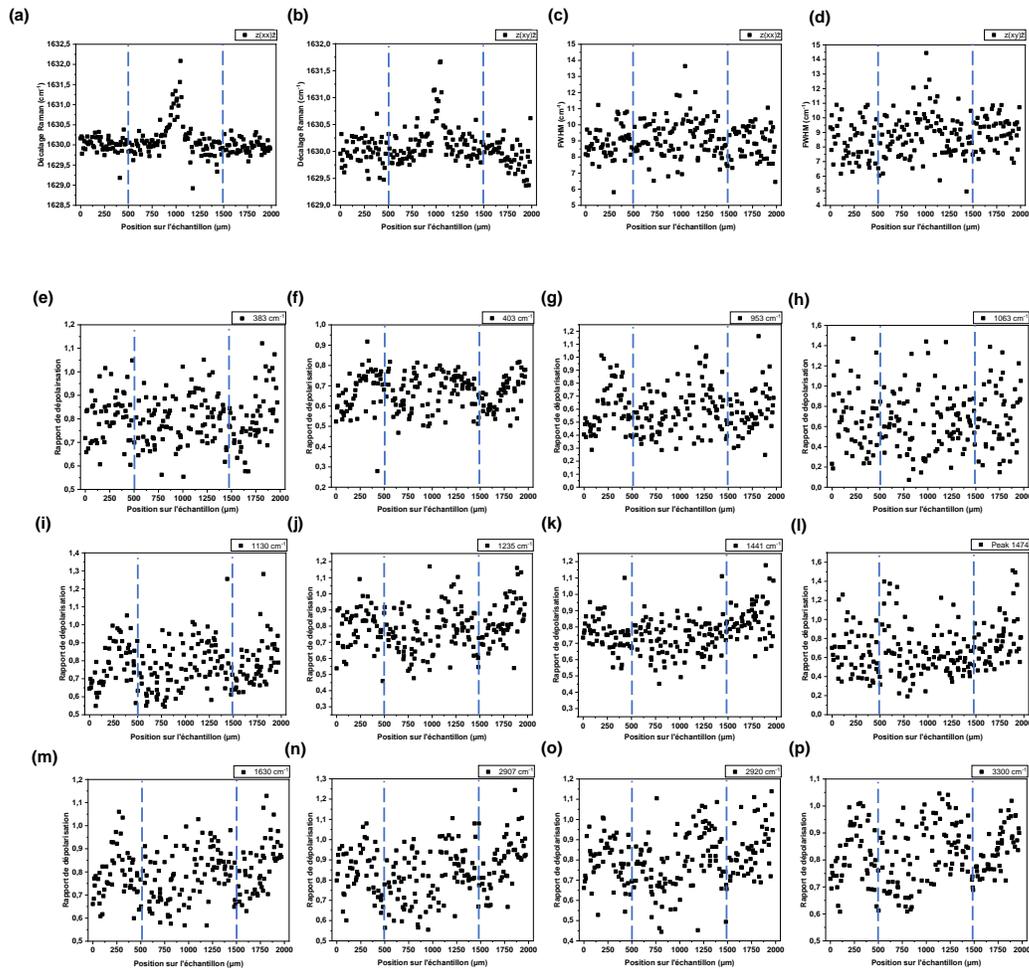


L'évolution de la position du pic initialement à 1630 cm^{-1} pour la configuration (a) $z(xx)\bar{z}$ et (b) $z(xy)\bar{z}$ est illustrée. De plus, la variation de la largeur à mi-hauteur du

mode Raman à 1130 cm^{-1} est montrée en (c) et (d) pour les deux configurations respectivement. Les graphiques (e) à (o) montrent l'évolution du rapport de dépolarisation de 11 modes Raman différents.

Nylatron

Figure 41. Évolution du rapport de dépolarisation lors du balayage linéaire de la partie non oblitérée du caractère dans le nylatron



Le décalage de la position du pic initialement à 1630 cm^{-1} pour la configuration (a) $z(xx)\bar{z}$ et (b) $z(xy)\bar{z}$ est présenté. La variation de la largeur à mi-hauteur du mode Raman à 1130 cm^{-1} est illustrée en (c) et (d) pour les deux configurations respectivement. Les graphiques (e) à (p) montrent l'évolution du rapport de dépolarisation de 12 modes Raman différents.

Tout comme pour l'échantillon de polycarbonate, les graphiques du nylon et du nylatron (figures 40 et 41), montrent des valeurs absolues du rapport de dépolarisation plutôt variables le long du balayage linéaire. Effectivement, aucun mode Raman ne présente un changement de rapport donnant lieu à une tendance pertinente entre les régions estampillées et non estampillées des échantillons.

Pourtant, il est possible de mesurer une augmentation de la valeur de la position du pic Raman à 1630 cm^{-1} de l'ordre de $1,5\text{ cm}^{-1}$ pour les deux polymères, et ce, pour les deux configurations géométriques. Un élargissement du pic à 1130 cm^{-1} , de l'ordre de 2 cm^{-1} pour le nylon et d'environ 4 cm^{-1} pour le nylatron est également détectable.

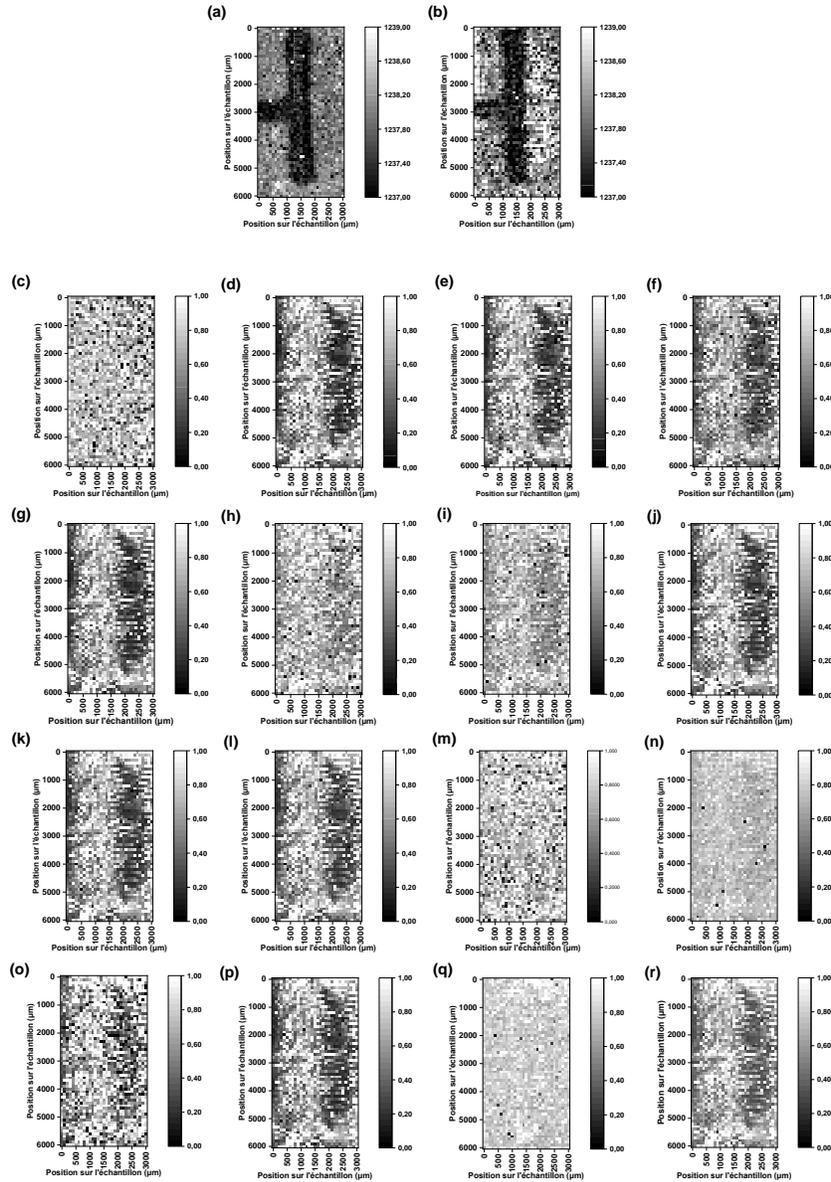
Cartographies des régions oblitérées

L'acquisition de spectres Raman sur l'entièreté de la surface occupée par le caractère oblitéré a été réalisée afin d'évaluer la présence de contraste (et de quantifier la signification de celui-ci) entre les régions sous et sans contrainte des polymères.

Il est pertinent de noter que seule l'acquisition des cartographies pour le polycarbonate, le polyéthylène et le nylon ont été réalisées. En fait, la stabilité instrumentale et les conditions expérimentales nécessaires à l'acquisition de la cartographie du nylatron n'ont pu être atteintes. Comme le polymère est de couleur noire, l'effet d'absorption nécessite une augmentation du temps d'acquisition de chaque spectre (acquisition de l'ordre de 200 heures par cartographies pour obtenir un rapport signal/bruit adéquat).

Polycarbonate

Figure 42. Images spectrales construites sur la base du rapport de dépolarisation effectuées dans la partie oblitérée de l'échantillon de polycarbonate



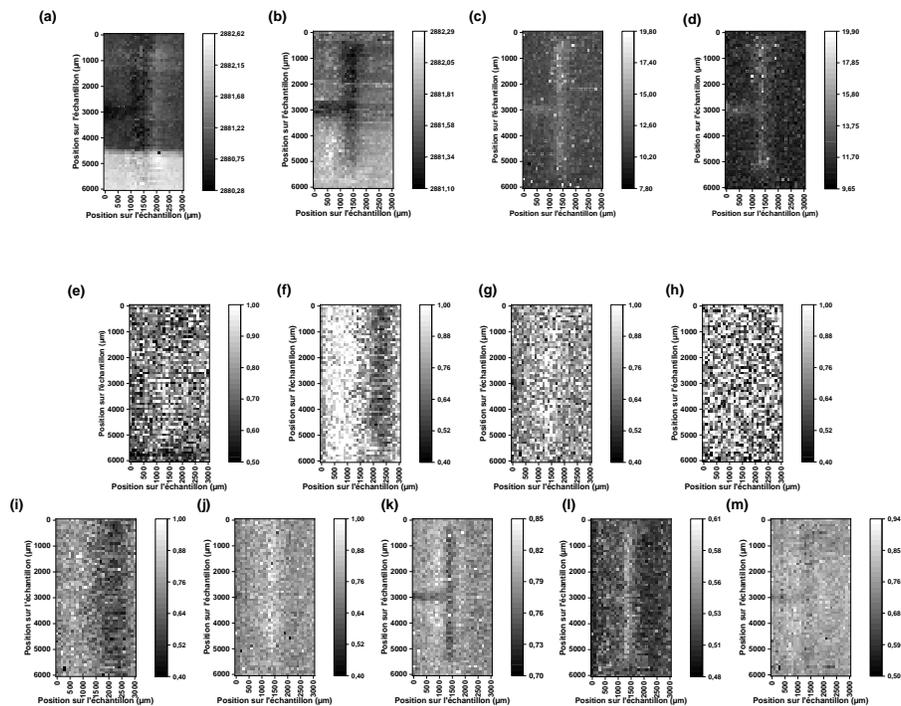
L'évolution de la position du pic Raman initialement à 1237 cm^{-1} pour la configuration (a) $z(xx)\bar{z}$ et (b) $z(xy)\bar{z}$ est illustrée. Les cartographies du rapport de dépolarisation pour les modes situés à (c) 420 cm^{-1} , (d) 709 cm^{-1} , (e) 738 cm^{-1} , (f) 830 cm^{-1} , (g) 890 cm^{-1} , (h) 922 cm^{-1} , (i) 1005 cm^{-1} , (j) 1112 cm^{-1} , (k) 1180 cm^{-1} , (l) 1237 cm^{-1} , (m) 1467 cm^{-1} , (n) 1618 cm^{-1} , (o) 1779 cm^{-1} , (p) 2896 cm^{-1} , (q) 2960 cm^{-1} et (r) 3056 cm^{-1} sont présentés.

Comme il a été le cas pour les balayages linéaires, une première évaluation de l'efficacité de la reconstruction est établie en créant des cartographies sur la base de la variation de la position d'un pic Raman sensible aux contraintes résiduelles. Dans le cas du polycarbonate, le pic à 1237 cm^{-1} , permet aisément la visualisation d'un contraste (évaluation qualitative) pour les deux géométries expérimentales. Effectivement, une diminution de la valeur de la position du pic de l'ordre de $1,5\text{ cm}^{-1}$ est observable.

Cependant, aucun contraste n'est perceptible en considérant les cartographies construites en fonction du rapport de dépolarisation. Tel qu'il a été possible d'observer lors du balayage linéaire, l'intravariabilité du rapport dans chacune des populations de pixels, est supérieure à l'intervariabilité (différence entre les deux populations de pixels) de celui-ci, du moins en considérant la résolution et les conditions expérimentales utilisées.

Polyéthylène

Figure 43. Images spectrales construites sur la base du rapport de dépolarisation effectuées dans la partie oblitérée de l'échantillon de polyéthylène



L'évolution de la position du pic Raman initialement à 2882 cm^{-1} pour la configuration (a) $z(xx)\bar{z}$ et (b) $z(xy)\bar{z}$ est montrée. La variation de la largeur à mi-hauteur du mode Raman à 1441 cm^{-1} est également présentée en (c) et (d) pour les

deux configurations respectivement. Les cartographies du rapport de dépolarisation pour les modes situés à (e) 1062 cm⁻¹, (f) 1130 cm⁻¹, (g) 1168 cm⁻¹, (h) 1368 cm⁻¹, (i) 1418 cm⁻¹, (j) 1441 cm⁻¹, (k) 1460 cm⁻¹, (l) 2847 cm⁻¹ et (m) 2882 cm⁻¹ sont illustrées.

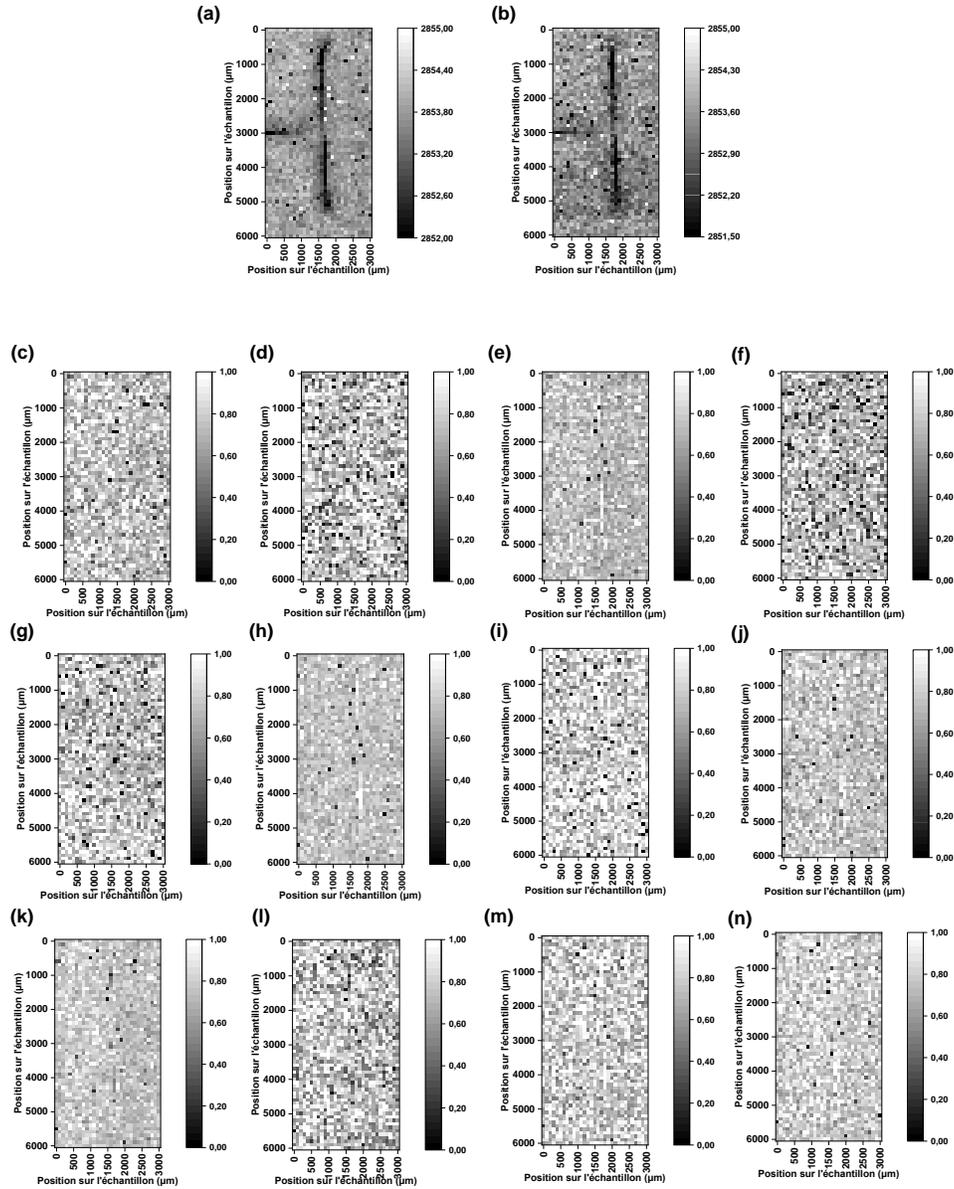
Il est pertinent de noter que certaines cartographies, dans le cas du polyéthylène, plus précisément les bandes Raman situées à 1441 cm⁻¹, à 1460 cm⁻¹, à 2847 cm⁻¹ et à 2882 cm⁻¹ (figure 43 j à m), montrent que le rapport de dépolarisation permet la reconstruction du caractère. Ces résultats corroborent les observations effectuées lors du balayage linéaire.

Le contraste le plus important (caractérisation visuelle/qualitative) est en fait obtenu avec le pic à 1460 cm⁻¹. C'est la seule cartographie offrant un contraste, entre les régions sous et sans contrainte, comparable à celles construites sur la base du décalage de la position du pic initialement à 2882 cm⁻¹ (figure 43 a et b) et de la variation de la largeur à mi-hauteur du pic à 1441 cm⁻¹ (figure 43 c et d).

Le rapport de dépolarisation exploite le signal d'intensité des modes Raman, il devrait donc à priori être plus facilement détectable que la variation de la position ou la largeur à mi-hauteur d'un pic. Toutefois, en considérant que la construction de l'image spectrale sur la base du rapport de dépolarisation nécessite l'acquisition de deux cartographies (en comparaison à une seule pour les deux autres signaux), le contraste obtenu ne peut justifier l'emploi de ce signal dans un but d'optimisation de la méthode (principalement en termes de rapidité d'acquisition).

Nylon

Figure 44. Images spectrales construites sur la base du rapport de dépolarisation effectuées dans la partie oblitérée de l'échantillon de nylon



L'évolution de la position du pic Raman initialement à 2853 cm^{-1} pour la configuration (a) $z(xx)\bar{z}$ et (b) $z(xy)\bar{z}$ est présenté. Les cartographies des rapports de dépolarisation pour les modes situés à (c) 953 cm^{-1} , (d) 1063 cm^{-1} , (e) 1130 cm^{-1} , (f) 1235 cm^{-1} , (g) 1383 cm^{-1} , (h) 1441 cm^{-1} , (i) 1474 cm^{-1} , (j) 1630 cm^{-1} , (k) 2853 cm^{-1} , (l) 2907 cm^{-1} , (m) 2920 cm^{-1} et (n) 3300 cm^{-1} sont également illustrées.

Les cartographies construites sur la base de la position de la bande Raman à 2853 cm^{-1} (augmentation de la valeur d'environ 2 cm^{-1} , correspondant ainsi à une contrainte de type compressive) dans le cas du nylon permettent de valider la capacité de détection d'un signal par le système instrumental sous les conditions expérimentales employées. Comme aucun contraste n'est visible dans les cartographies générées par le rapport de dépolarisation, il est possible de comparer le potentiel d'exploitation des signaux.

Ainsi, l'évolution de la position du pic et de la largeur à mi-hauteur, malgré le faible ordre de grandeur de variation, semble plus facilement détectable que les changements d'intensité dus au rapport de dépolarisation.

3.4 Origine des variations d'intensité relatives

Dans quelles circonstances est-il possible d'observer des changements de rapport d'intensités induits par une contrainte mécanique, telle qu'une force externe d'estampillage?

Le premier cas concerne le rapport de dépolarisation. Celui-ci décrit en fait le changement de polarisation d'une bande d'émission en conséquence directe de la modification du tenseur de polarisabilité (symétrie de l'oscillation) [51, 52]. Dans le cas spécifique de la spectroscopie Raman, ce tenseur, qui est une propriété de l'entité à l'origine de la signature vibratoire (par exemple, la liaison chimique ou l'oscillation d'un groupe fonctionnel moléculaire), détaille la manière dont le champ électrique entrant est traduit en pic Raman précisément au niveau de l'amplitude et de la polarisation [51, 52]. Il est bien important de noter que cette traduction est en fait indépendante de l'orientation relative entre la polarisation du faisceau incident et le tenseur de polarisabilité. Elle n'est modifiée que si le tenseur, plus particulièrement les composantes isotropes et anisotropes, subit un changement (en raison de l'application d'une force externe par exemple).

Le second scénario permettant d'expliquer les changements d'intensités implique la rotation relative de la liaison chimique ou de l'entité chimique à l'origine de la bande Raman. Pour une orientation donnée et fixe, l'intensité du mode Raman est une fonction directe de l'angle entre, par exemple, l'axe de l'oscillation moléculaire et la polarisation du laser. Si cet angle devait changer, l'intensité changerait également en conséquence. Afin de détecter un changement d'orientation entre ces deux entités, la présence d'un certain degré

d'anisotropie dans le matériau est nécessaire. Dans de nombreux polymères, c'est le cas grâce à des degrés de cristallinité plus élevés. Cependant, même pour les polymères nominalement amorphes, y compris le polycarbonate, une organisation à longue échelle peut être présente en raison des forces de cisaillement au niveau de la buse dans le processus de moulage par injection [72, 75, 76]. Ainsi, pour un polymère présentant un degré suffisant d'alignement (soit de manière intrinsèque ou par le processus de fabrication), les déformations locales peuvent modifier l'alignement relatif entre le squelette du polymère et la polarisation de la lumière incidente ce qui engendrera en conséquence une variation locale de l'efficacité de l'excitation pour certaines bandes Raman.

3.4.1 Rapport de dépolarisation

Qu'arriverait-il si les variations d'intensités relatives des modes Raman étaient associées à une modification du tenseur de polarisabilité ?

La technique fournirait, en fait, un outil universel pour mesurer les déformations des liaisons individuelles (au moyen des angles de liaison, par exemple). Il serait potentiellement plus avantageux en termes de rapidité d'acquisition de données et de résolution instrumentale, car de manière générale un signal d'intensité est plus aisément détectable que le décalage de fréquence ou le changement de largeur à mi-hauteur d'une bande Raman.

Qu'est-ce qui explique les variations observées au niveau des rapports de dépolarisation expérimentaux et ceux rapportés en littérature pour le polyéthylène?

Plusieurs biais aléatoires et systématiques sont présents dans la configuration expérimentale à disposition. Effectivement, la polarisation intrinsèque du laser (qui possède un ratio de 100 : 1) n'est pas nécessairement suffisante pour négliger la composante de polarisation résiduelle et ainsi caractériser de manière quantitative le rapport de dépolarisation [51]. En outre, l'angle d'entrée du faisceau qui traverse l'analyseur n'est pas optimal, par conséquent ceci entraîne une inefficacité de la fibre optique dans son rôle de brouilleur et ainsi une détection préférentielle du signal pour certaines orientations précises pouvant notamment causer quelques variations non désirées au niveau des valeurs absolues du rapport de dépolarisation.

Par ailleurs, bien que la normalisation ait été tentée au moyen de plusieurs modes dits indépendants de la polarisation, il s'agit d'une pratique plutôt controversée. Effectivement, déterminer les modes indépendants et dépendants de l'orientation n'est pas simple, car l'intensité des bandes Raman peut varier en raison de plusieurs facteurs (par exemple la quantité de matière, la qualité de la surface). Ainsi, il existe un manque de consensus dans la littérature scientifique quant aux modes à employer pour la normalisation [72].

3.4.2 Rapport d'intensité

Qu'arriverait-il si les variations d'intensités relatives des modes Raman étaient associées à une perte d'anisotropie sur une échelle plus grande que la tache focale et quel est le degré de rotation nécessaire pour créer des variations au niveau des intensités relatives?

Tel qu'énoncé précédemment (équation 3.2), l'intensité des bandes Raman est proportionnelle à la polarisabilité :

$$I \propto |p|^2 \quad (3.17)$$

où

$$p = \alpha_{ij} E_i \quad (3.18)$$

Pour le cas concernant la rotation de l'échantillon (soit la rotation relative de la liaison chimique, plus précisément du tenseur sans en changer les composantes), c'est la matrice de rotation R qui est utilisée. L'équation permettant cette rotation (système de coordonnées demeure fixe) est ainsi décrite comme suit :

$$\alpha^* = R(\alpha R') \quad (3.19)$$

où α^* est le résultat de la rotation du tenseur de polarisabilité α .

Il est important de noter qu'un tenseur de rang « n » se transforme comme le « n » produit des coordonnées. Ainsi pour effectuer une rotation du tenseur de polarisabilité (tenseur de second rang), celui-ci doit être multiplié deux fois (opérations dénotées par les matrices R et R'). R et R' , respectivement la matrice de rotation (la plus simple) et la matrice de rotation transformée, sont définis comme suit :

$$R = \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & -\cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

$$R' = \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

Dans un but démonstratif et afin de faciliter le calcul, le tenseur de polarisabilité le plus simple (tenseur unitaire) sera considéré. Ainsi la polarisabilité résultante est calculée de la manière suivante :

$$\alpha R' = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

$$\alpha^* = \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi & 2 \sin \varphi \cos \varphi \\ -2 \sin \varphi \cos \varphi & \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

En considérant que l'intensité est proportionnelle au carré de la polarisabilité, l'équation 3.17 peut s'écrire ainsi :

$$I \propto \left| \begin{bmatrix} \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi & 2 \sin \varphi \cos \varphi \\ -2 \sin \varphi \cos \varphi & \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi \end{bmatrix} \right|^2 \quad (3.24)$$

Dans ce cas-ci, comme l'intensité est proportionnelle au $\cos^4 \varphi$, seule une rotation de 33 degrés est nécessaire pour observer une variation d'intensité de 50%. Cet ordre de grandeur peut être corroboré par l'angle formé par le caractère estampillé (à l'interface de la surface et de la zone sous contrainte) observable dans la figure 14, qui illustre une coupe transversale de l'échantillon de polycarbonate.

Pour le scénario de la rotation du champ électrique incident (E), et ce, en conséquence de la profondeur de pénétration, la matrice de rotation (R) s'applique comme suit :

$$RE = \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1 \cos \varphi - E_2 \sin \varphi \\ E_2 \cos \varphi + E_1 \sin \varphi \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

Il est pertinent de noter que la matrice de rotation s'applique une seule fois, car le tenseur du champ électrique est d'ordre un.

En considérant que l'intensité est proportionnelle au carré de la polarisabilité, l'équation 3.17 peut s'écrire ainsi :

$$I \propto \left| \begin{bmatrix} E_1 \cos \varphi - E_2 \sin \varphi \\ E_2 \cos \varphi + E_1 \sin \varphi \end{bmatrix} \right|^2 \quad (3.26)$$

Dans ce cas-ci, comme l'intensité est proportionnelle au $\cos^2 \varphi$, seule une rotation de 45 degrés est nécessaire pour observer une variation d'intensité de 50%.

3.4.3 Effets parasites

Pour quelle raison seuls les résultats du polyéthylène montrent un contraste entre les régions sous et sans contrainte en employant le rapport de dépolarisation comme signal de reconstruction?

Pour une technique qui, comme mentionné ci-dessus, devrait être universelle, c'est-à-dire qui ne dépend pas de la géométrie de diffusion, il est quelque peu surprenant au départ que seul le polyéthylène fournisse un contraste.

La première étape consiste à s'assurer que le contraste dans ce polymère n'est pas dû à une rotation relative des chaînes moléculaires, c'est-à-dire à une modification de l'anisotropie locale. Les changements d'intensité des pics peuvent, par exemple survenir au cours du traitement de données lors de l'élimination du bruit de fond. Si cette procédure a un effet sur les intensités des pics Raman, il apparaîtra également dans leurs rapports. Étant donné le faible bruit de fond, principalement attribuable à la fluorescence, il est possible d'exclure cette source d'erreur.

Il est, en fait, plus aisé d'expliquer les observations dénotées en partant de l'échantillon de polycarbonate transparent, à travers lequel la lumière peut propager sans être diffusée (ou presque).

Théoriquement, le rapport de dépolarisation déterminé expérimentalement permet de remonter aux composantes (plus particulièrement isotropes et anisotropes) du tenseur de polarisabilité. Cependant, ce rapport n'est pas toujours accessible expérimentalement, en raison d'effets parasites, tel que la biréfringence.

Cela mène ainsi à une distinction très importante entre :

- a) Le rapport d'intensité observé selon l'équation suivante, qui ne reflète que les intensités expérimentales et;

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (3.27)$$

- b) Le rapport de dépolarisation tel qu'établi par Porto [52], soit défini comme étant le rapport de deux invariants tensoriels, représentant une propriété unique du mode vibratoire respectif.

$$\rho = \frac{3\beta^2}{45\alpha^2 + 4\beta^2} \quad (3.28)$$

Alors que le but de chaque étude de dépolarisation devrait être de mesurer a) afin de faire une déclaration sur b), cela nécessite implicitement une géométrie de diffusion constante telle que définie par la notation de Porto [52]. Toutefois, dans les matériaux biréfringents, cette condition ne peut être considérée comme acquise.

Dans tout matériau biréfringent (à l'exception du seul cas de la propagation de deux ondes ordinaires dans un matériau optiquement uniaxial), l'orientation de la polarisation dans le système de coordonnées dépend de la profondeur de propagation. Ainsi, celle-ci change considérablement sur une échelle de longueur de plusieurs longueurs d'onde pour des valeurs typiques de biréfringence dans les polymères de l'ordre de 0,01 à 0,1. Par conséquent, la lumière Raman diffusée à partir de différents endroits de la tache focale correspondra à différentes géométries de diffusion et donnera donc différentes intensités de diffusion. Lorsque ces intensités sont ensuite utilisées pour déterminer le rapport de dépolarisation expérimental selon le point a) [77], la valeur devient insignifiante.

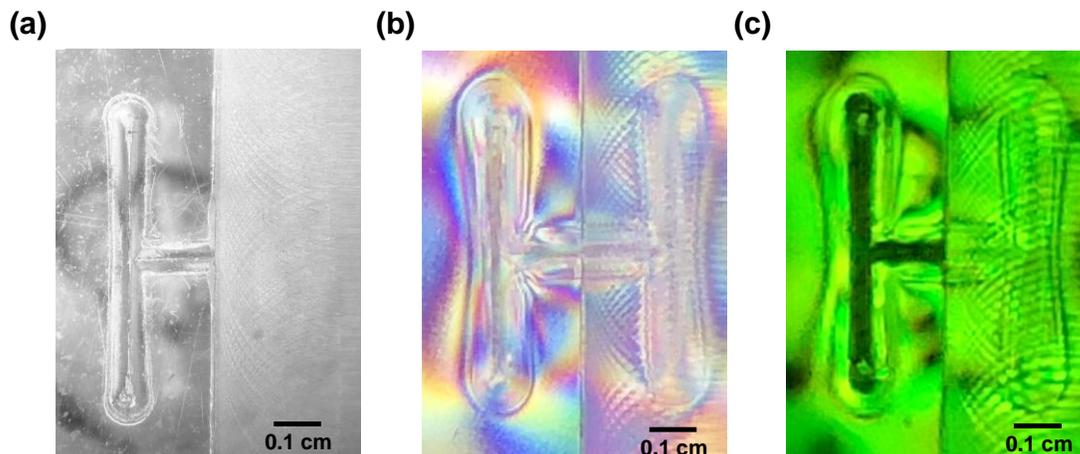
C'est en fait une valeur purement expérimentale sans pouvoir être corrélée à la microstructure (aux éléments du tenseur de polarisabilité).

$$\rho(d) = \frac{I_{\perp}(d)}{I_{\parallel}(d)} \neq \frac{3\beta^2}{45\alpha^2 + 4\beta^2} \quad (3.29)$$

où d représente la profondeur de propagation du faisceau incident.

Alors que le rapport de dépolarisation selon le point b) doit rester constant partout dans l'échantillon, il est impossible de le déterminer en utilisant le point a) car les intensités rétrodiffusées observées sont le résultat de géométries de diffusion localement très variables (déphasage de la polarisation du champ électrique incident) en raison d'une importante biréfringence (figure 45).

Figure 45. Biréfringence dans l'échantillon de polycarbonate



Comparaison de l'échantillon de polycarbonate sous illumination (a) en réflexion (b) en transmission (lumière blanche, polychromatique) placée entre deux filtres polarisants et (c) en transmission (diode électroluminescente verte) placée entre deux filtres polarisants.

Le même argument peut être avancé pour l'échantillon de nylon qui, tout en fournissant une certaine diffusion, semble être hautement transparent sur une échelle de longueur de plusieurs microns, laquelle correspond à la profondeur du volume confocal.

Finalement, pour le cas du polyéthylène, c'est la nature hautement diffusante de l'échantillon qui diminuera l'effet de la biréfringence. Effectivement, le faisceau ne propage

pas dans une seule direction suffisamment longtemps pour subir un déphasage entre les états linéairement indépendants de polarisation de la lumière. La polarisation globale du laser incident, spécifiée comme étant d'environ 100:1, est cependant réduite en raison de cette diffusion.

Il est donc possible, pour ce polymère, d'observer un rapport de dépolarisation significatif défini par les intensités rétrodiffusées parallèle et perpendiculaire (par rapport à la direction de la polarisation incidente). Ce rapport peut être interprété selon b), bien que le rapport signal/bruit est à peine supérieur au seuil de détection (donnant lieu à un faible contraste entre les portions estampillée et non estampillée de l'échantillon).

3.5 Conclusion

L'objectif de cette partie de l'étude était d'identifier un signal obtenu, par spectroscopie Raman, plus facile à exploiter que le décalage de fréquence ou la largeur à mi-hauteur des pics pour la reconstruction des numéros de série oblitérés dans un contexte forensique. Ainsi, le rapport de dépolarisation, défini par le ratio de deux invariants tensoriels, a été étudié et son potentiel a été évalué en tant qu'outil universel.

Malgré certaines contraintes instrumentales, les données expérimentales montrent que le rapport de dépolarisation théorique est exploitable dans le polyéthylène, car il y a présence de variation relative entre les régions estampillées et non estampillées de l'échantillon permettant ainsi l'obtention d'un contraste pertinent. Celui-ci est toutefois comparable ou inférieur aux résultats pouvant être obtenus par le changement de position ou la variation de FWHM des modes Raman, et n'est donc pas recommandé pour optimiser la méthode déjà proposée.

En outre, il a été possible de constater que le rapport de dépolarisation théorique n'est pas toujours mesurable expérimentalement, et ce, en raison d'interférences, telles que la biréfringence. Ainsi, dans le cas du polycarbonate, du nylon et du nylatron, en raison de la longueur de propagation et du déphasage de la polarisation du faisceau incident résultant, ce signal ne permet pas d'obtenir un contraste mesurable (significatif) permettant la reconstruction du caractère oblitéré. Il est bien important de comprendre que la variation du rapport de dépolarisation est peut-être bien présente, elle devient cependant

inobservable sans traitement supplémentaire de l'échantillon, par exemple, par découpe en tranches minces, lequel serait destructeur.

Considérant que la construction de l'image spectrale sur la base du rapport de dépolarisation nécessite l'acquisition de deux cartographies (en comparaison à une seule pour les autres signaux déjà rapportés), le contraste obtenu ne peut justifier l'emploi de ce signal dans un but d'optimisation de la méthode.

Chapitre 4: Analyse statistique multivariée

DÉCLARATION

L'ensemble de ce chapitre est l'objet principal de la publication suivante:

Skokan, L.; Ruediger, A; Muehlethaler, C., Hyperspectral Raman Imaging and Multivariate Statistical Analysis for the Reconstruction of Obliterated Serial Numbers in Polymers. *J. Raman Spectrosc.* **2022**. [https:// doi.org/10.1002/jrs.6371](https://doi.org/10.1002/jrs.6371).

L'auteure de ce mémoire a contribué de manière majoritaire à la publication, étant auteure principale et seule étudiante de l'article.

Une description des contributions de l'étudiante et des co-auteurs est énoncée ci-bas :

Lilian Skokan : Conceptualisation des expériences, réalisation des mesures en laboratoire et du traitement de données, interprétation des résultats ainsi que l'écriture de l'article (auteure de correspondance).

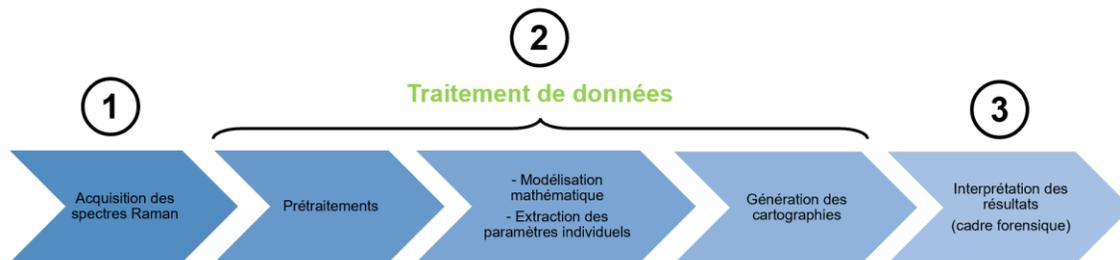
Cyril Muehlethaler : Conceptualisation de cet élément du projet de maîtrise (c'est-à-dire l'emploi de l'analyse statistique multivariée) et révision de l'article.

Andreas Ruediger : Supervision générale du projet de recherche et révision de l'article.

Ainsi, certains passages de l'article peuvent se trouver dans le mémoire sous forme de traduction libre ou verbatim.

La reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères mise principalement sur l'analyse univariée des données Raman (figure 46), c'est-à-dire par la modélisation mathématique des bandes de chaque spectre suivi par l'extraction du signal pertinent (décalage Raman, largeur à mi-hauteur et rapport d'intensités des pics). Ainsi, elle requiert une étape obligatoire d'identification des bandes sensibles aux contraintes mécaniques (informations à priori qui varient en fonction des structures polymériques) en plus de nécessiter certaines connaissances en matière de sciences des matériaux pour la sélection adéquate des fonctions mathématiques à appliquer (lesquelles dépendent de la nature des oscillations moléculaires). Le traitement de données, étant une étape fastidieuse, limite donc les possibilités de déploiement de la technique pour l'usage dans un contexte forensique.

Figure 46. Mise en évidence de l'étape de traitement des données pour la reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères au moyen de la spectroscopie Raman



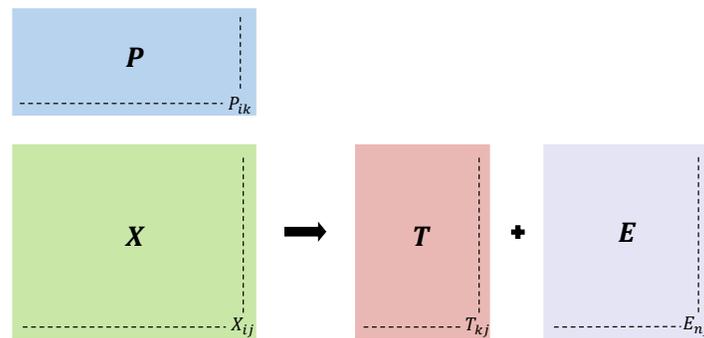
L'optimisation de cette étape du processus a été élaborée en considérant l'ensemble de l'information contenue dans le spectre Raman ainsi que la nature de la trace et les conditions auxquelles le praticien en balistique est soumis. Effectivement, dans un cas réel, le forensicien dispose généralement d'informations très limitées quant au numéro de série ayant été oblitéré. Par conséquent, l'utilisation d'une méthode d'analyse non supervisée (approche exploratoire des données), tel que l'analyse en composantes principales (ACP) est privilégiée.

4.1 Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) est la technique non supervisée, c'est-à-dire qui ne requiert pas d'information à priori quant à la structure ou à l'identité du jeu de

données, la plus utilisée en chimiométrie [12, 15]. Elle est idéale pour mettre en évidence les variables les plus pertinentes, en démontrant, par exemple, les regroupements ainsi qu'en éliminant les valeurs aberrantes ou redondantes (p. ex. le bruit de fond) [78]. La méthode permet de réduire la dimensionnalité de la matrice d'origine (principe schématisé à la figure 47), souvent composée d'un grand nombre de variables interconnectées, en variables latentes (en composantes principales ou CPs) basées sur l'extraction de variations de nature orthogonale [11, 15]. Ainsi, les composantes principales sont calculées indépendamment (elles deviennent des variables non corrélées) dans le but de maximiser la variance dans l'ensemble de données d'origine. De fait, la variance expliquée est plus grande dans la CP1 que dans la CP2 et ainsi de suite pour les CP successives [11, 15].

Figure 47. Représentation schématisée de l'analyse en composantes principales



où X représente l'ensemble de données d'origine séparé en matrices T , P et E correspondant respectivement aux scores, aux *loadings* et aux résidus. L'ACP peut donc également être décrite selon l'équation suivante [15] :

$$X = TP' + E \quad (4.1)$$

Ainsi, les composantes principales sont le résultat de combinaisons linéaires des variables originales. Chacune est en fait multipliée par un *loading* [15], lequel décrit le poids de la variable donnée, définissant ainsi son importance, plus particulièrement son influence sur la matrice score, par rapport aux autres variables [15]. En outre, comme les matrices résiduelles décrivent idéalement le bruit de fond et les valeurs aberrantes, les scores peuvent être définis comme la projection des valeurs d'origine sur de nouvelles variables latentes (décomposition orthogonale) [11] et constituent une nouvelle matrice réduite de

l'ensemble de données d'origine. Cette méthode facilite donc les analyses qui succèdent, car les scores sont facilement exportables et traitables [12].

4.2 Méthode expérimentale

4.2.1 Acquisition des données en spectroscopie Raman (cartographies)

Les échantillons de polycarbonate, de polyéthylène, de nylon et de nylatron, tels que décrit à la section 3.2.1 ont tous été utilisés pour l'analyse en ACP. Les mesures ont été réalisées à l'aide de la configuration expérimentale de spectroscopie Raman de base détaillée à la section 3.2.2 et la procédure énoncée à la section 3.3.2. La seule différence concerne l'exemption d'analyse en double polarisation, c'est-à-dire que les mesures ont été réalisées sans l'usage de l'analyseur. Effectivement, la détection de l'entièreté du signal Raman pour chaque pixel était désirée pour l'analyse en ACP. Les paramètres d'acquisition sont précisés dans le tableau 12.

Tableau 11. Paramètres d'acquisition pour l'analyse en spectroscopie Raman de chaque polymère

	Polycarbonate	Polyethylene	Nylon	Nylatron
Gamme spectral (cm^{-1})	200-3500	900-3000	200-3500	200-3350
Temps d'acquisition (secondes par spectre sur la gamme spectrale indiquée)	80	20	120	120

Afin d'établir une première évaluation des limites de la méthode, et ce à des fins de reconstruction, des cartographies supplémentaires avec variations du temps d'acquisition (12, 8 et 4 secondes respectivement par spectre sur la gamme spectrale indiquée) ont été obtenues pour l'échantillon de polyéthylène.

4.2.2 Prétraitements

Comme l'ACP mise principalement sur l'exploitation de la variance dans le jeu de données d'origine, il est primordial d'éliminer, du moins limiter, les variations non désirées.

Ainsi, la calibration du spectre Raman (ajustement de la position des modes) à l'aide du spectre d'émission d'une lampe néon et d'une fonction polynomiale de deuxième ordre, l'élimination des rayons cosmiques au moyen de filtres percentiles et le remplacement des spectres dits aberrants par un spectre voisin (méthode effectuée manuellement et de manière très conservatrice) sont réalisés selon la procédure décrite à la section 3.3.2.

En termes de corrections d'échelle, de normalisation et de déviations des spectres, comme l'ACP est plus sensible aux variations non désirées que la modélisation mathématique univariée (par exemple basée sur l'extraction de la position du pic Raman), il était pertinent d'explorer des techniques plus adaptées. Plusieurs méthodes ont été testées individuellement, notamment la soustraction linéaire de la ligne de base, le *Detrending*, la dérivée première et le *Standard Normal Variate* (SNV).

La SNV permet de centrer individuellement chaque spectre en fonction de sa moyenne, puis de le mettre à l'échelle en le divisant par son écart-type [66, 67], tel que décrit par l'équation suivante [66] :

$$x_{ij}^{SNV} = \frac{(x_{ij} - \bar{x}_i)}{\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{p - 1}}} \quad (4.2)$$

où x_{ij}^{SNV} est l'élément du spectre transformé, x_{ij} est l'élément d'origine correspondant au spectre i à la variable j , \bar{x}_i équivaut à la moyenne du spectre i et p est le nombre de variables ou de longueurs d'onde composants le spectre.

La fonction *Detrending* utilise une régression polynomiale du second degré pour supprimer la courbure de la ligne de base de chaque spectre individuel en l'exprimant comme une équation quadratique des longueurs d'onde [66, 67], comme suit :

$$x_i = a_1 \lambda_k^2 + a_2 \lambda_k + a_0 \quad (4.3)$$

où x_i est le spectre individuel et k est la longueur d'onde à un point donné. Pour chaque échantillon i , les paramètres a_1 , a_2 et a_0 sont estimés par régression des moindres carrés ordinaires du spectre x_i en fonction de la longueur d'onde sur l'ensemble de la gamme spectrale.

Compte tenu de la nature des variations dans les spectres, une combinaison de SNV et de *Detrending* (utilisés consécutivement) a également été étudiée et a donné lieu à une correction optimale de la ligne de base (élimination des tendances curvilignes) et des variations globales de l'intensité du signal dans les spectres [66, 79]. Ces deux méthodes

ont donc été appliquées systématiquement à tous les spectres avant de procéder aux autres analyses. Les spectres ont également été centrés avant l'ACP.

4.2.3 ACP et génération des images spectrales

C'est à l'aide du logiciel Unscrambler™ x 10.5.1 (64 bit) de la compagnie Camo Analytics™ (Norvège) que les analyses statistiques multivariées ont été effectuées. Aucune contrainte spécifique n'a été fixée en procédant à l'ACP.

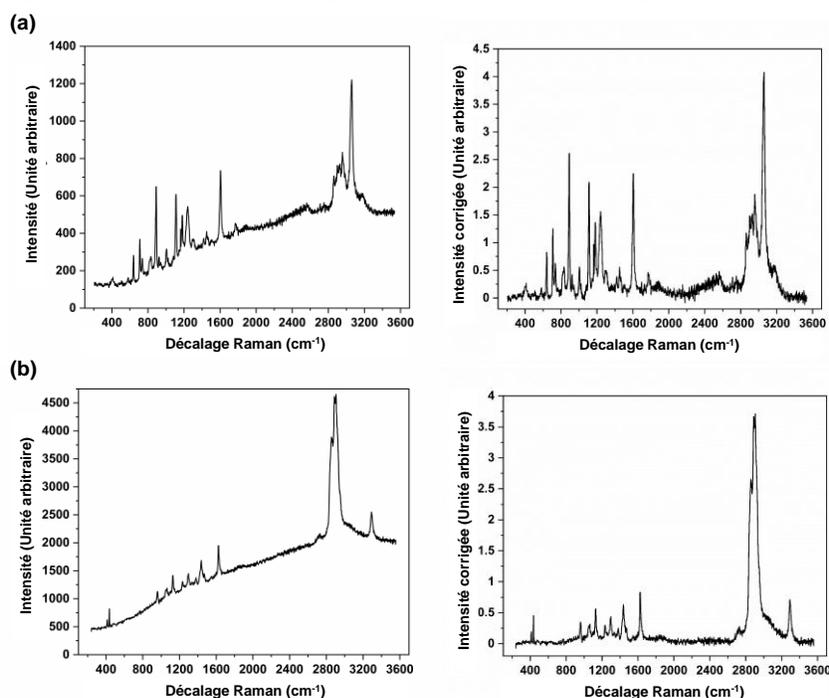
Afin de créer les cartographies permettant de visualiser le contraste entre les régions sous et sans contrainte du polymère, chaque matrice score obtenue après l'analyse en composante principale a été importée dans le logiciel OriginPro™ 2020b d'OriginLab™ (États-Unis)

En outre, pour faciliter l'analyse ultérieure des matrices scores, une normalisation supplémentaire de l'échelle a été réalisée. Les valeurs étaient dorénavant positives et se situaient entre 0 et 1.

4.3 Résultats et discussion

Un exemple de l'effet de la combinaison des fonctions de SNV et de *Detrending*, employés consécutivement comme méthodes de prétraitements des spectres Raman, est présenté à la figure 48 pour les échantillons du polycarbonate et du nylatron

Figure 48. Résultats des prétraitements sur les spectres Raman



Les spectres bruts (à gauche) et prétraités (à droite) pour les échantillons de (a) polycarbonate et de (b) nylatron. Figure adaptée de [16].

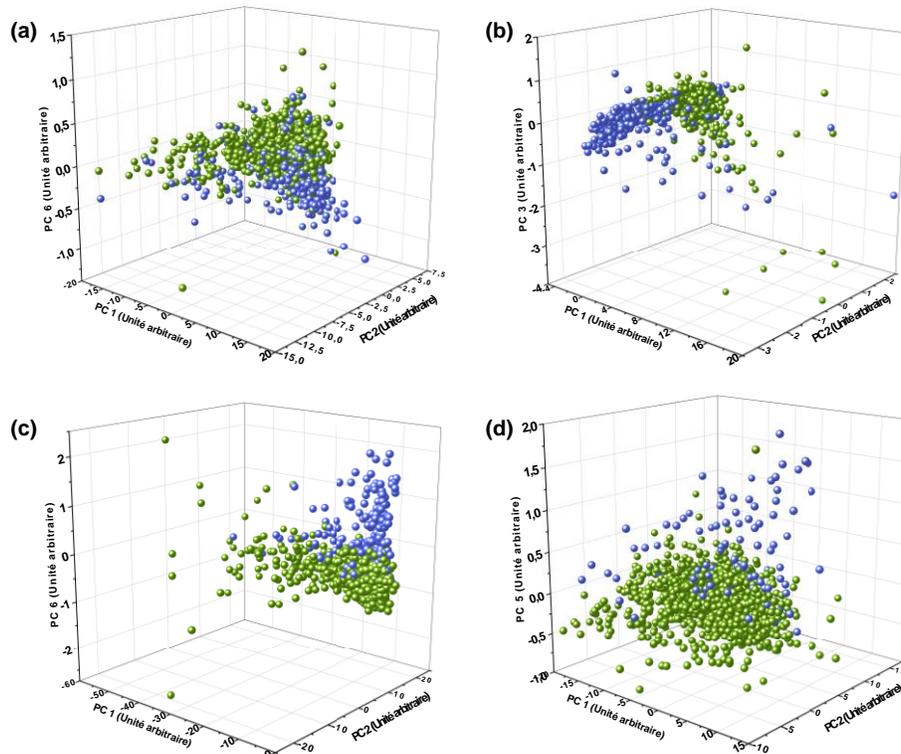
4.3.1 Sélection de la composante optimale

En raison de la présence d'informations a priori, plus particulièrement de la localisation et de la taille des régions sous et sans contraintes pour chacun des échantillons polymériques, il a été possible d'identifier (seulement une première appréciation) de manière visuelle la composante principale optimale. Effectivement, l'association d'une couleur distincte à chacune des deux populations de pixels permet de déterminer la direction orthogonale maximisant simultanément le groupement (intravariabilité d'une population) et la séparation (intervariabilité entre les deux populations) idéaux. Ces distributions graphiques sont présentées à la figure 49 pour les quatre thermoplastiques respectifs.

Il est bien important de comprendre que ces graphiques justifient la sélection de la composante optimale dans le cadre de cette étude. En effet, seule la composante jugée pertinente sera soumise aux analyses plus approfondies et à l'interprétation qui suivront. Cela étant dit, le fait de connaître le caractère imprimé n'a eu aucune incidence sur la façon dont l'ACP a été appliquée aux ensembles de données ou aux matrices scores résultantes.

Toutefois, comme cette méthodologie s'adresse aux praticiens de la science forensique et que dans un scénario judiciaire les informations à disposition quant à la nature des caractères oblitérés sont souvent minimales ou inexistantes (ils sont probablement invisibles à l'œil nu), la poursuite des analyses de toutes les CP est fortement recommandée.

Figure 49. Distribution graphique des scores obtenus à la suite de l'ACP pour les quatre échantillons de polymères



Composantes principales de trois axes orthogonaux pour (a) le polycarbonate (CP 1 vs CP 2 vs CP 6), (b) le polyéthylène (CP 1 vs CP 2 vs CP 3), (c) le nylon (CP 1 vs CP 2 vs CP 6) et (d) le nylatron (CP 1 vs CP 2 vs CP 5). Les points de données bleus et verts représentent respectivement les zones déformées et non déformées de la partie oblitérée de chaque échantillon. Figure adaptée de [16].

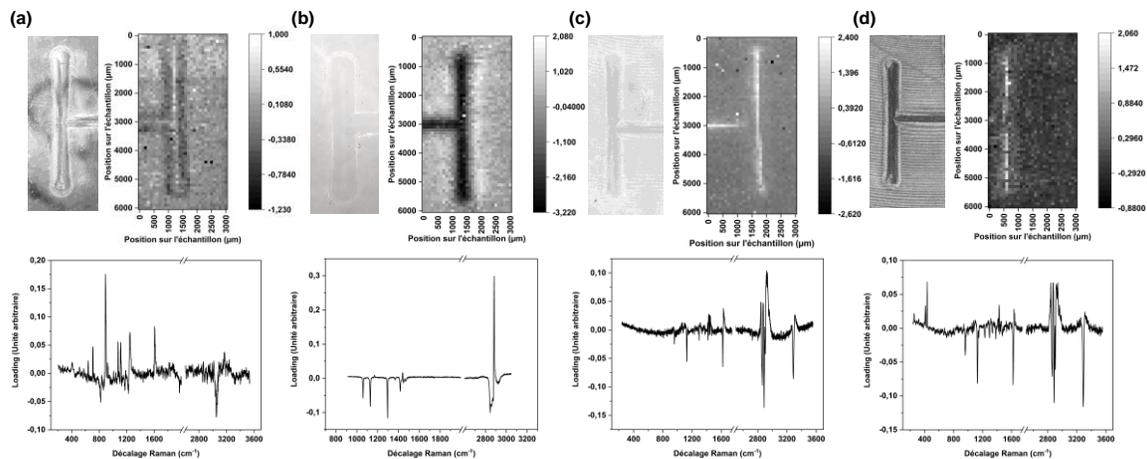
Bien que la séparation complète des deux populations de pixels n'ait pas été atteinte, la deuxième CP était optimale pour maximiser l'intervariabilité des points de données dans le polyéthylène, tandis que la cinquième était idéale pour le nylatron. La composante principale six était idéale pour les distributions du polycarbonate et du nylon. En outre, il est pertinent de noter que les composantes sélectionnées pour les trois derniers polymères

représentent individuellement moins de 1% de la variabilité totale initialement présente dans l'ensemble de données, contre 11 % pour le polyéthylène. Ainsi, la majorité des variances d'intérêt sont révélées dans les CP supérieures (structure cachée) tandis que les premières composantes principales décrivent une variabilité non pertinente (bruit de fond).

4.3.2 Reconstruction du caractère oblitéré

Comme la matrice d'origine est maintenant réduite, chaque pixel, précédemment représenté par un spectre complet (plus de 1000 variables), est maintenant décrit par une seule valeur optimisée, soit la composante principale sélectionnée. L'attribution d'une échelle de couleurs permet ainsi la génération d'une cartographie, telle qu'illustrée à la figure 50.

Figure 50. Reconstruction des caractères au moyen des matrices scores optimales



Les caractères reconstruits (en haut) ainsi que les *loadings* correspondants (en bas) pour (a) le polycarbonate (CP 6), (b) le polyéthylène (CP 2), (c) le nylon (CP 6) et (d) le nylatron (CP 5). Figure (adaptée) de [16].

Le contraste généré par les matrices scores des CPs pertinentes permet une distinction visuelle (analyse qualitative) entre les zones sous et sans contraintes pour chaque polymère respectivement. La reconstruction du caractère oblitéré à la suite de l'ACP est donc possible dans tous les échantillons.

La largeur du caractère reconstruit correspond à une valeur d'environ 900 µm pour le polyéthylène et le polycarbonate, 200 µm pour le nylon et 100 µm pour le nylatron. Cette

caractérisation est en accord avec les résultats précédemment publiés qui usaient des paramètres individuels tels que le décalage Raman, la largeur à mi-hauteur et les intensités relatives pour générer les cartographies [3,4]. Il suffit d'introduire la notion du module d'élasticité (ou le module de Young) pour expliquer ces variations.

Le module de Young est une propriété mécanique régie par l'élasticité du polymère. Effectivement, il est décrit comme étant le rapport entre la contrainte mécanique (σ), laquelle peut être de type compressive ou tensile, et la déformation résiduelle (ε) selon l'équation suivante [20] :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A}{d\ell/\ell} \quad (4.4)$$

où la contrainte mécanique (σ) est définie comme une force (F) par unité de surface (A) et la déformation résiduelle (ε) par un changement de longueur ($d\ell/\ell$).

La courbe contrainte-déformation se comporte généralement de manière linéaire pour un ensemble de polymères [25]. Le point supérieur de cette tendance correspond ainsi à la limite d'élasticité. Cette corrélation, qui est employée pour des raisons de simplification, signifie donc qu'une valeur plus élevée du module d'élasticité correspond à un matériau plus rigide (plus difficile à déformer), impliquant en retour une largeur d'impression ou de déformation plus faible [17, 20, 25].

La largeur et la netteté du contraste observé dans les cartographies de la figure 50 sont donc cohérentes avec les modules de Young des différents thermoplastiques, soit 1,24 GPa pour le polyéthylène, 2,76 GPa pour le polycarbonate et 3,45 GPa pour le nylon [17].

En outre, comme les combinaisons linéaires résultantes de l'ACP sont calculées en fonction de contraintes mathématiques (plus particulièrement géométrique et statistique) par opposition aux contraintes chimiques [11, 12, 15], les graphiques correspondant aux *loadings* représentent des spectres plutôt difficiles à interpréter (au niveau de la corrélation avec les spectres Raman d'origine). Cependant, l'analyse de ces graphiques peut fournir des informations supplémentaires quant au poids des différentes variables composant les

matrices scores et donc leur importance pour distinguer les deux populations d'intérêt dans un cas précis (figure 50, en bas).

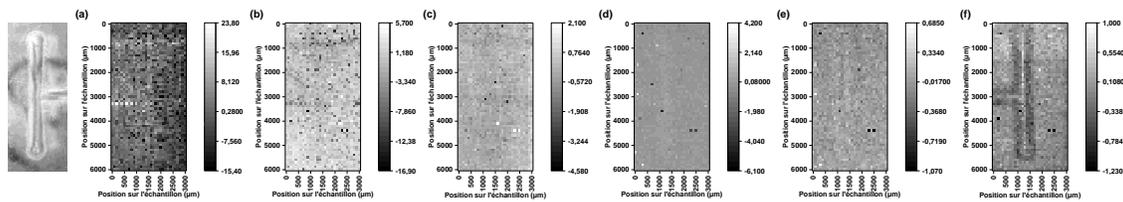
Dans le cas du polycarbonate, les pics situés à 890 cm^{-1} (élongation C-CH₃ ou vibration symétrique C-H) et à 3056 cm^{-1} (déformation aromatique C-H) ont respectivement une contribution positive et négative significative sur la CP 6. Pour le polyéthylène, les pics situés à 1168 cm^{-1} (élongation symétrique C-C ou balancement C-CH₂), à 1441 cm^{-1} (déformation C-C ou courbure CH₂), et à 2882 cm^{-1} (élongation antisymétrique CH₂) contribuent à des valeurs de scores positives (CP 2). Les autres pics sont à l'origine de valeurs négatives. Concernant le nylon, l'influence positive primaire provient du pic situé à 2920 cm^{-1} (élongation antisymétrique CH₂) tandis que les principaux contributeurs négatifs sont situés à 1130 cm^{-1} (élongation C-C), 1630 (élongation C=O), à 2853 cm^{-1} (élongation symétrique CH₂), à 2907 cm^{-1} (élongation symétrique CH₂), et à 3300 cm^{-1} (élongation N-H). Enfin, le nylatron présente les mêmes contributions que celles du nylon avec une influence positive supplémentaire des pics du MoS₂ à 383 cm^{-1} (vibration planaire des atomes S par rapport à l'atome Mo) et à 408 cm^{-1} (vibration hors plan des atomes de S).

Il est important de noter que ces contributions peuvent varier d'un échantillon à l'autre bien qu'ils soient de même nature. Effectivement l'analyse en composantes principales, étant une technique exploratoire basée sur la maximisation de la variance de l'ensemble des données d'origine, pourrait donc dépendre de plusieurs facteurs, incluant notamment, la surface ainsi que les profondeurs d'impression et d'oblitération de la trace en question, les biais aléatoires et systématiques des différentes composantes du système de spectroscopie Raman utilisé et les méthodes de prétraitements appliquées aux données. Bien que cette étude ait été réalisée sur quatre polymères de nature et de couleurs différentes avec des conditions d'estampillage conformes aux normes exigées par les instances gouvernementales en matière d'impression de numéros de série, elle n'a pu prendre en compte l'éventail des facteurs mentionnés ci-haut. L'intravariabilité et l'intervariabilité possibles ne sont donc pas entièrement évaluées. Les praticiens devraient donc considérer et poursuivre l'analyse de toutes les composantes principales.

Cela étant dit, l'utilisation systématique de toutes les matrices scores pour générer des cartes est beaucoup plus rapide que la technique précédemment proposée [3, 4], et ce, dans le but d'obtenir une première évaluation visuelle du contraste. Les praticiens seront confrontés à toutes les composantes principales, y compris celles décrivant de très faibles pourcentages de variance et devront évaluer la pertinence de chaque matrice score obtenue. Ainsi, une intervention et une décision humaines, plus particulièrement l'application d'une méthode hypothético-déductive, incluant l'élaboration d'inférences, seront toujours nécessaires.

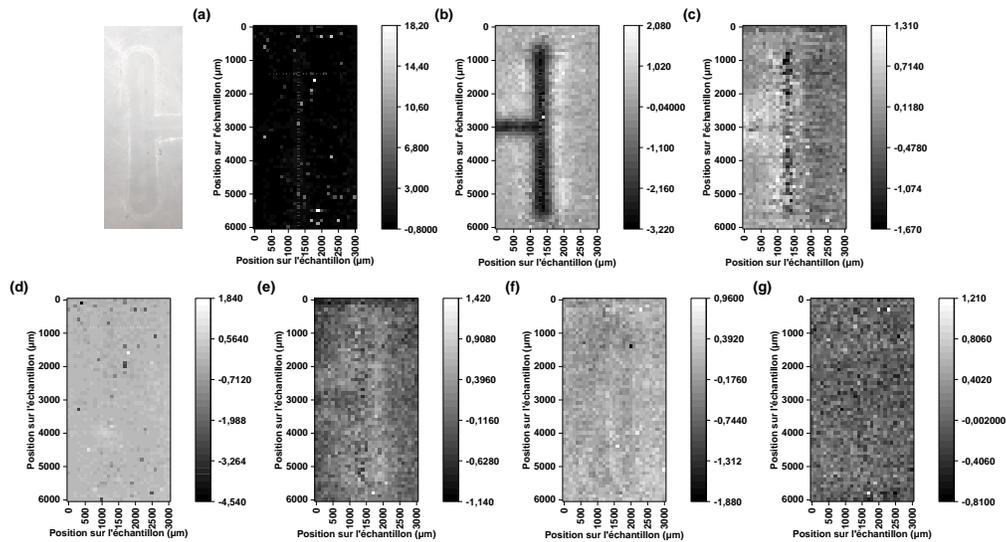
À titre démonstratif, les cartographies générées à partir des autres composantes principales, pour le polycarbonate (figure 51), le polythène (figure 52), le nylon (figure 53) et le nylatron (figure 54) sont également incluses.

Figure 51. Cartographies des matrices scores résultantes de l'ACP sur les données de spectroscopie Raman pour le polycarbonate



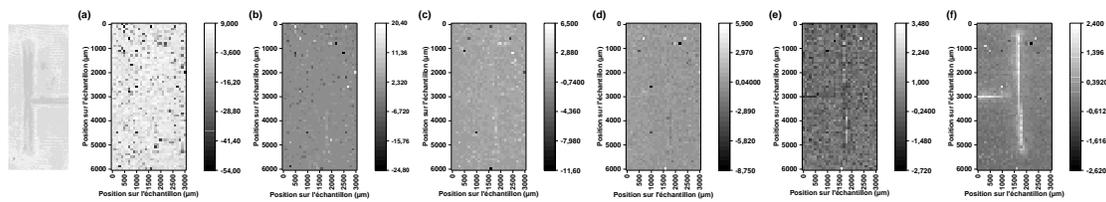
Matrices scores de la (a) CP 1, (b) CP 2, (c) CP 3, (d) CP 4, (e) CP 5 et (f) CP 6. Figure adaptée de [16].

Figure 52. Cartographies des matrices scores résultantes de l'ACP sur les données de spectroscopie Raman pour le polyéthylène



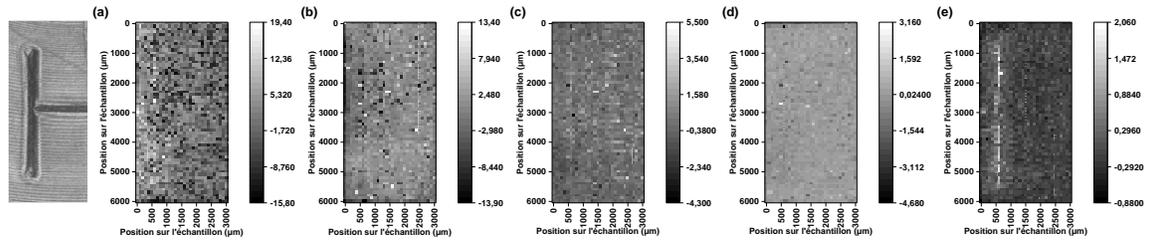
Matrices scores de la (a) CP 1, (b) CP 2, (c) CP 3, (d) CP 4, (e) CP 5, (f) CP 6 et (g) CP 7. Figure adaptée de [16].

Figure 53. Cartographies des matrices scores résultantes de l'ACP sur les données de spectroscopie Raman pour le nylon



Matrices scores de la (a) CP 1, (b) CP 2, (c) CP 3, (d) CP 4, (e) CP 5 et (f) CP 6. Figure adaptée de [16].

Figure 54. Cartographies des matrices scores résultantes de l'ACP sur les données de spectroscopie Raman pour le nylatron



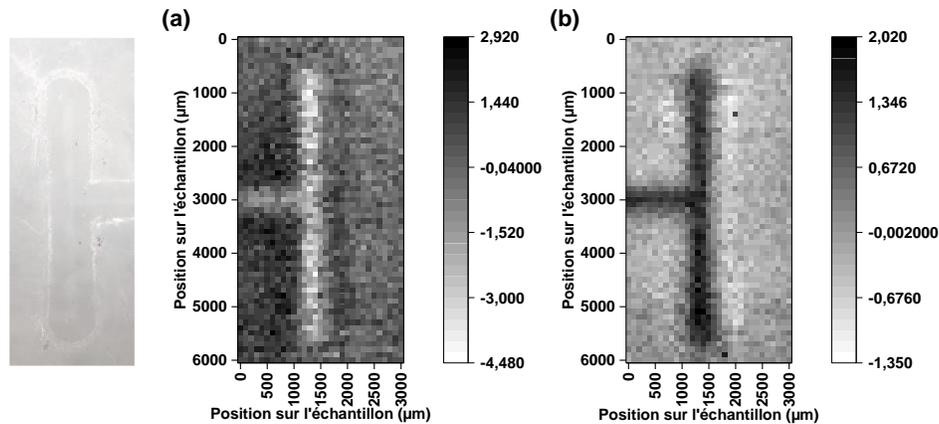
Matrices scores de la (a) CP 1, (b) CP 2, (c) CP 3, (d) CP 4 et (e) CP 5. Figure adaptée de [16].

En observant les quatre dernières figures, il est pertinent de noter qu'outre la composante optimale, permettant de distinguer la région déformée du reste de l'échantillon, certaines composantes montrent également les régions pouvant être attribuées aux gradients de contraintes (p. ex. la cartographie e de la figure 52). Ces informations ne sont pas directement exploitées dans cette étude, mais elles pourraient intervenir dans l'étape d'interprétation. Cette information pourrait être intégrée dans le calcul d'un rapport de vraisemblance, par exemple, en corroborant davantage le mécanisme de propagation de la contrainte et potentiellement la forme ou le motif du caractère ayant causé la déformation. Ces observations soutiennent également la recommandation effectuée auprès des forensiens, soit d'approcher l'analyse des données de manière exploratoire et de considérer l'ensemble des composantes principales.

Réduction de la gamme spectrale

Considérant la nature des variations dans le spectre, il est plausible de croire que l'analyse en composantes principales maximise la distribution des points des deux populations en exploitant principalement les variations d'intensité relatives des modes Raman. Effectivement, étant d'un ordre de grandeur supérieur, ce signal est plus facilement détectable en comparaison aux autres signaux, tels que le décalage et la largeur à mi-hauteur des pics. L'acquisition partielle du spectre devrait donc maintenir le contraste observable et peut être ainsi envisagée pour réduire le temps d'acquisition des données. En effet, la figure 55 montre le caractère reconstruit dans le polyéthylène basé sur l'acquisition de gammes spectrales réduites.

Figure 55. Cartographies des matrices scores résultantes de l'ACP sur les données de spectroscopie Raman de gamme spectrale réduite pour le polyéthylène



Les gammes spectrales correspondent à (a) 900-1600 cm⁻¹ (CP 2) et (b) 2500-3000 cm⁻¹ (CP 1). Figure adaptée de [16].

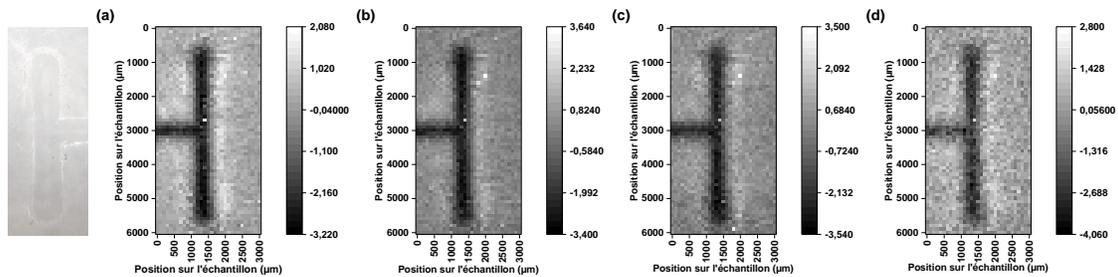
Les résultats obtenus à la suite de la réduction de la gamme spectrale montrent non seulement qu'un contraste visuel est présent (que la reconstruction est donc possible), mais elle permet également de réduire la variance non souhaitée. Effectivement, la composante principale idéale pour la plage spectrale de 2500 à 3000 cm⁻¹ (figure 55 b) correspond à la première composante principale (en comparaison à la CP 2 utilisée dans la portion a de la figure 55 et dans la reconstruction de la figure 50).

Réduction du temps d'acquisition

Afin de pousser la caractérisation de l'analyse en composantes principales en tant qu'outil de reconstruction, trois cartes supplémentaires ont été obtenues avec des temps d'acquisition décroissants (soit 12s, 8s et 4s par spectre pour la gamme de 900 à 3000 cm⁻¹) pour l'échantillon de polyéthylène. Les résultats, basés sur les matrices scores de la deuxième composante principale, sont présentés à la figure 56. Le contraste visuel entre les zones déformées et non déformées de l'échantillon est présent et comparable dans toutes les cartographies, permettant de reconnaître le caractère oblitéré (la netteté diffère cependant légèrement). De plus, les graphiques de *loadings* sont identiques pour l'ensemble des cartographies illustrées. Ainsi, la variance détectée, c'est-à-dire les contributions positives et négatives de chaque pic, est maintenue. Dans ce cas, la diminution des temps d'acquisition ne conduit pas à une perte significative d'informations

utiles. À titre indicatif, un temps d'acquisition d'environ 10 heures a été nécessaire pour l'obtention de la cartographie illustrée à la figure 56 a, alors que celle présentée à la figure 56 d a exigé 2,5 heures d'acquisition.

Figure 56. Caractère reconstruit dans le polyéthylène à l'aide des matrices scores de la deuxième composante principale obtenues avec des temps d'acquisition variables

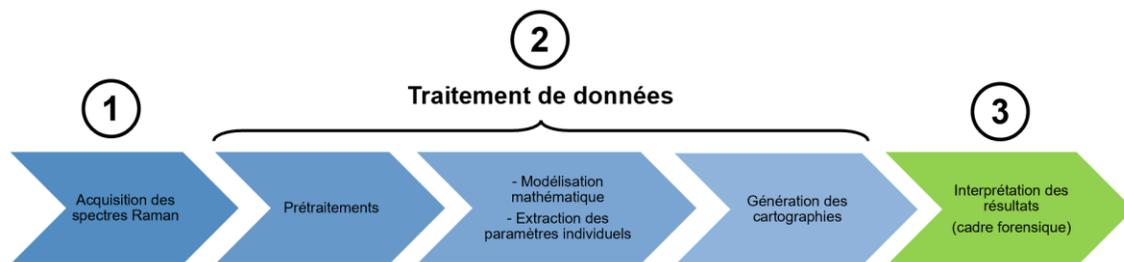


Les temps d'acquisition sont de (a) 20 s, (b) 12 s, (c) 8 s et (d) 4 s par spectre Raman pour la gamme spectrale de 900 à 3000 cm^{-1} . Figure adaptée de [16].

4.4 Évaluation quantitative de la reconstruction et rehaussement du contraste

Bien qu'il soit possible d'obtenir une image avec un contraste visible, l'étape de la quantification de la qualité de la reconstruction est primordiale et permet à elle seule de tenir compte de la nature de la trace étudiée.

Figure 57. Mise en évidence de l'étape d'interprétation pour la reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères au moyen de la spectroscopie Raman



4.4.1 Fonction de densité normale

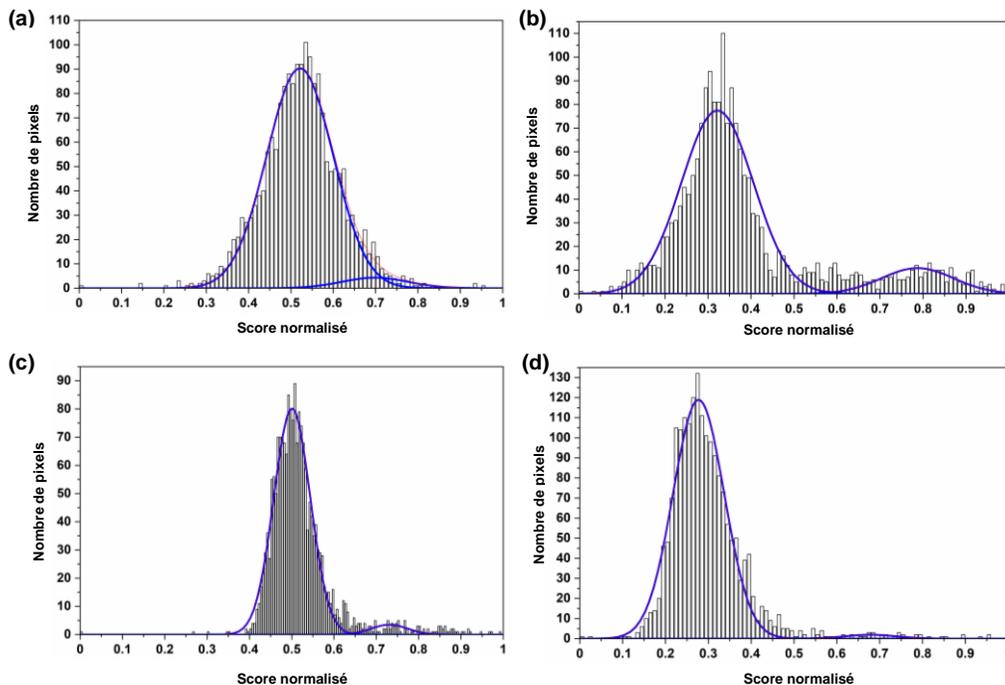
Une première évaluation statistique des images reconstruites est proposée au moyen des histogrammes de scores normalisés par ajustement mathématiquement de courbes gaussiennes (figure 58). Ce modèle est utilisé en acceptant a priori les deux hypothèses suivantes :

(a) Les données peuvent être séparées en deux populations distinctes, à savoir les pixels sous et sans contrainte.

(b) Un taux d'erreur systématique est attribué à la configuration instrumentale, de sorte que les deux distributions de pixels sont relativement similaires et peuvent être qualifiées de normales (c'est-à-dire avec un σ identique).

Bien que la présence de gradients de déformation provoque une certaine asymétrie, c'est-à-dire vers la partie interne des deux distributions, la sélection d'une fonction de densité normale est un choix plutôt conservateur. Les valeurs résultantes de l'analyse statistique sont présentées dans le tableau 13.

Figure 58. Histogrammes des scores normalisés ajustés avec deux courbes gaussiennes



Distribution pour les échantillons de (a) polycarbonate, (b) polyéthylène, (c) nylon et (d) nylatron. Figure adaptée de [16].

Tableau 12. Signification statistique des images reconstruites à l'aide d'ajustements gaussiens

Polymère	Moyenne des scores normalisés pour les pixels sans contrainte	Moyenne des scores normalisés pour les pixels sous contrainte	Sigma (σ)	Séparation ($x\sigma$)
Polycarbonate	0,52	0,70	0,08	2,25
Polyéthylène (20s)	0,32	0,79	0,08	5,88
Polyéthylène (4s)	0,36	0,69	0,08	4,13
Nylon	0,50	0,73	0,04	5,75
Nylatron	0,28	0,68	0,06	6,67

La majorité des polymères présentent des distributions de pixels, déformés et non déformés, séparées par au moins 3σ , signifiant ainsi que 99,7 % des pixels sont confinés dans leurs populations respectives [40]. L'échantillon de polycarbonate, avec une séparation de $2,25\sigma$, est le seul polymère affichant une valeur inférieure à ce seuil. Toutefois, comme il est supérieur à 2σ , il est possible de conclure que 95% des pixels sont confinés aux deux populations respectivement.

Ainsi, l'ajustement mathématique des deux populations distinctes (séparation des pixels sous et sans contraintes) a été possible pour tous les thermoplastiques sur la base des matrices scores optimales.

Il est important de noter que cette caractérisation est partielle, car elle ne permet pas de tenir compte de la localisation des informations relatives aux contraintes, et ce, dans les cartographies. Effectivement, ce renseignement est nécessaire pour pouvoir quantifier la qualité de la reconstruction du caractère oblitéré, lequel est, par définition, formé d'un arrangement particulier de pixels.

4.4.2 Courbes ROC (Receiver Operating Characteristic curves)

Afin d'obtenir une meilleure évaluation de la performance des matrices scores des courbes ROC (*Receiver Operating Characteristic curves*) ont été employées.

Les courbes ROC sont utilisées, car elles fournissent une évaluation de la matrice score donnée (dans ce cas-ci, employée comme un classificateur des pixels sous et sans contraintes de l'échantillon) sur toute la gamme de seuils possibles [80]. Comme les informations de localisation des pixels pour chacune des populations étaient connues pour

les quatre échantillons, cette plage permet de déterminer un seuil optimal en maximisant les vrais positifs et en minimisant les faux positifs. Cette méthode permet donc d'optimiser la sélection du seuil en comparaison à un certain niveau arbitraire qui serait autrement présent lors du choix d'un seul indice de précision [81].

Comme les taux de vrais positifs et de faux positifs (c'est-à-dire la sensibilité et 1- la spécificité) sont affichés conjointement dans la courbe ROC, respectivement le long des axes vertical et horizontal, la proximité de la courbe avec le coin gauche du graphique indique une situation idéale de séparation entre les deux populations (indication d'un classificateur performant) [80, 81].

En considérant que les points de la courbe (x, y) sont déterminés par le seuil (t) des matrices scores (\mathbf{T}) , le taux de vrais positifs (c'est-à-dire la probabilité qu'un pixel de la population P ou "positive/sous contrainte" soit correctement classé) et le taux de faux positifs (c'est-à-dire la probabilité qu'un pixel de la population N ou "négative/sans contrainte" soit mal classé) peuvent être exprimés comme suit [80] :

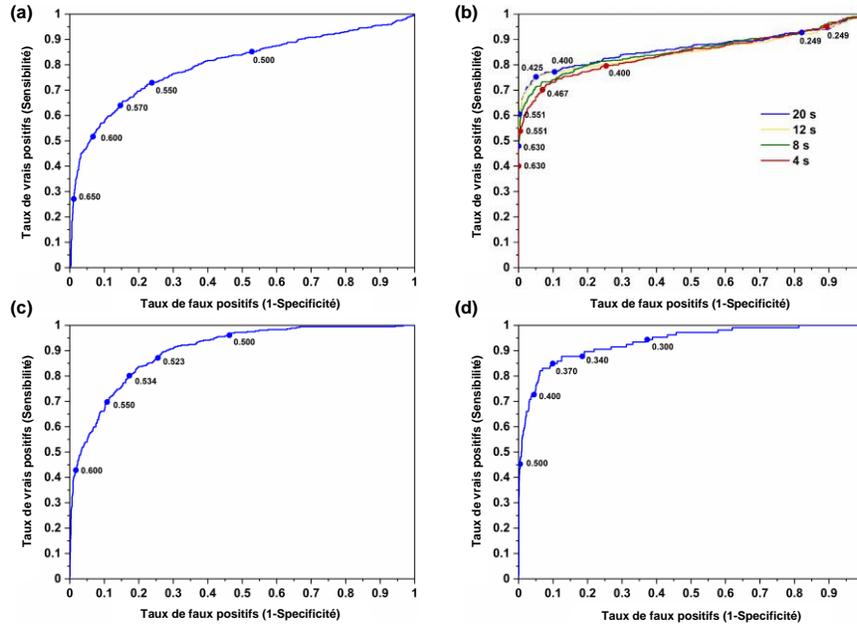
$$\text{Taux de vrais positifs} = x(t) = p(T > t/P) \quad (4.5)$$

$$\text{Taux de faux positifs} = y(t) = p(T > t/N) \quad (4.6)$$

En outre, l'analyse de l'aire sous la courbe (AUC), qui résume l'ensemble de la courbe ROC, permet d'évaluer les performances et de comparer les classificateurs sans avoir à fixer un seuil particulier [80].

Comme les informations a priori quant à la position des pixels formant les lettres oblitérées dans chaque polymère était à disposition, il a été possible d'utiliser des courbes ROC pour évaluer la performance des valeurs de score normalisé obtenues par analyse en composantes principales.

Figure 59. Courbes ROC des matrices scores normalisées



Les courbes montrent la relation entre les taux de vrais positifs et de faux positifs pour (a) le polycarbonate, (b) le polyéthylène (les courbes bleue, jaune, verte et rouge représentent respectivement les temps d'acquisition de 20, 12, 8, et 4 s), (c) nylon, et (d) nylatron. Figure adaptée de [16].

L'aire sous la courbe renseigne sur la capacité du classificateur à discriminer entre les pixels sous et sans contrainte composant la carte reconstruite. Comme elle correspond au taux moyen de vrais positifs, pris uniformément sur tous les taux de faux positifs possibles, les valeurs varieront entre 0,5 (désignant une répartition aléatoire) et 1,0 (indiquant une séparation parfaite des deux populations) [80].

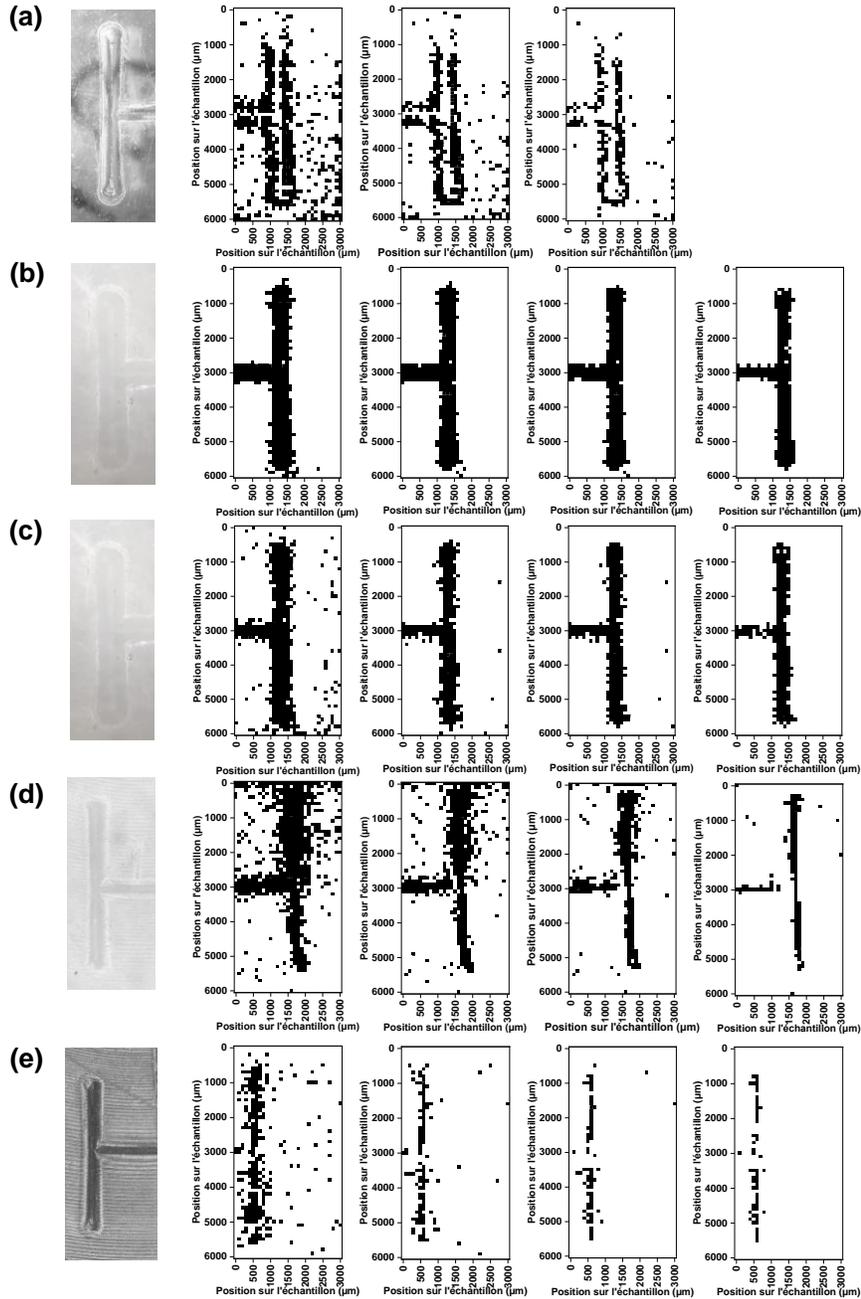
Le polycarbonate, le nylon et le nylatron, ont respectivement donné lieu aux valeurs suivantes : 0,80 ($\pm 0,01$), 0,899 ($\pm 0,009$) et 0,94 ($\pm 0,01$). En outre, les courbes du polyéthylène (20, 12, 8 et 4 s par spectre, respectivement) ont permis d'obtenir des AUC de 0,864, 0,851, 0,855, et 0,845 ($\pm 0,009$). Il est ainsi possible de conclure que les taux d'erreur générés par la classification des pixels individuels sont généralement faibles. De plus, dans le cas du polyéthylène, la diminution du temps d'acquisition n'influence pas de manière significative l'aire sous la courbe résultante et donc la performance de séparation de la matrice score.

Il est important de noter que cette évaluation est réalisée pour montrer l'efficacité de l'analyse en composantes principales, et ce, comme méthode de discrimination des pixels déformés et non déformés. Elle est employée, comme un outil de confirmation plutôt que proposée pour une application systématique dans un cas réel impliquant une reconstruction, car aucune information à priori relative au numéro de série ne serait disponible pour valider la sensibilité et la spécificité.

4.4.3 Images binaires

Afin de faciliter la reconnaissance de caractères, il est possible de moduler le contraste de l'image reconstruite, par exemple en ayant recours à la binarisation. La figure 60 présente différentes images binaires, pour chaque polymère, construites en utilisant une variété de seuils.

Figure 60. Images binaires construites à partir de seuils différents



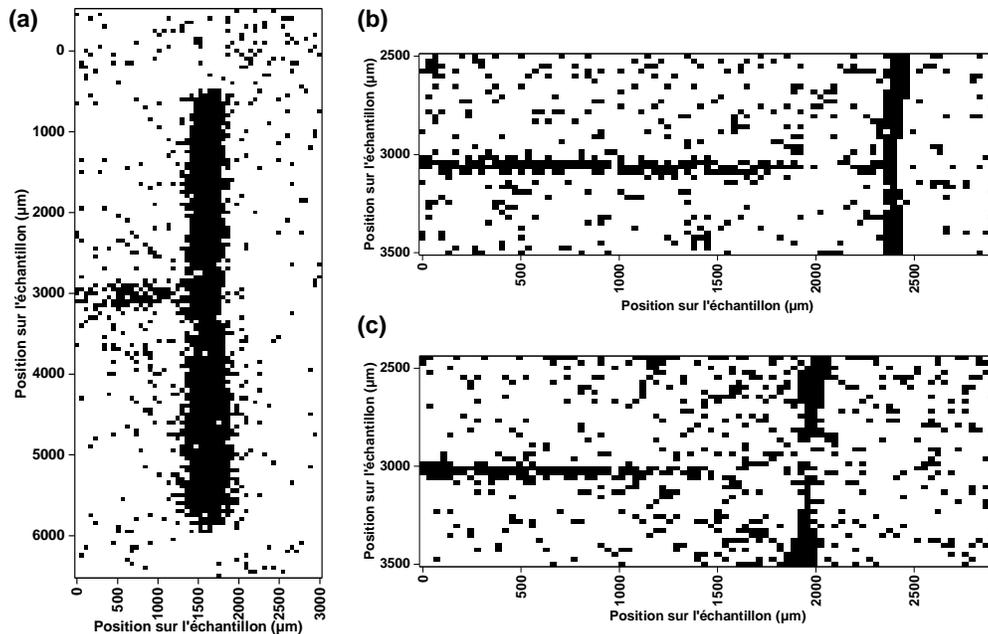
Binarisation des images (avec seuil entre parenthèses de gauche à droite) de l'échantillon de (a) polycarbonate (0.57, 0.60, 0.63), (b) polyéthylène avec acquisition de 20 s (0.47, 0.53, 0.55, 0.60), (c) polyéthylène avec acquisition de 4 s (0.47, 0.53, 0.55, 0.60), (d) nylon (0.53, 0.55, 0.57, 0.63) et (e) nylatron (0.37, 0.43, 0.47, 0.50). Figure adaptée de [16].

Il est pertinent de noter que la sélection d'un seuil idéal implique nécessairement un compromis entre différents critères de performance [80, 82].

À titre comparatif, les seuils optimaux déterminés en fonction des courbes ROC (situés dans le coin supérieur gauche des courbes de la figure 59) correspondaient à 0,570 pour le polycarbonate, 0,425 (20 s) et 0,467 (4 s) pour le polyéthylène, 0,534 pour le nylon, et 0,370 pour le nylatron.

Bien que les images binaires générées n'aient pas été soumises à un algorithme de reconnaissance de caractères, le contraste visuel indique que les seuils optimaux, pour tous les polymères respectifs, sont systématiquement légèrement plus élevés que ceux indiqués par les courbes ROC. Ainsi, les images optimales favorisent la minimisation des faux positifs (qui permet la diminution du bruit de fond) par rapport à la maximisation des vrais positifs. En considérant les distributions gaussiennes (figure 58), les seuils idéaux se situent entre le chevauchement des populations sous et sans contrainte.

Figure 61. Images binaires générées par la corrélation de la largeur à mi-hauteur et du rapport d'intensité des pics Raman



Les images ont été produites pour le (a) polyéthylène en corrélant le rapport d'intensité du pic à 1441 cm^{-1} et le pic à 1130 cm^{-1} avec la largeur à mi-hauteur du pic à 1441 cm^{-1} . Les corrélations pour (b) le nylon et (c) le nylatron ont été réalisées avec

le rapport d'intensité des pics à 1130 cm^{-1} et 1235 cm^{-1} ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic à 1130 cm^{-1} . Figure reproduite (adaptée) avec la permission de Parisien et al. [4]. Copyright {2021} American Chemical Society.

Une comparaison visuelle des images binaires résultantes est possible avec les données rapportées précédemment [4]. Bien que les paramètres expérimentaux varient légèrement entre les deux études, la combinaison de prétraitements et la maximisation de la variance résultante de l'analyse en composantes principales permet l'obtention d'images binaires plus contrastées, car l'extraction du signal pertinent par rapport au bruit de fond est améliorée.

4.5 Recommandations

Le diagramme illustré à la figure 62 décrit la méthodologie proposée pour une reconstruction, par imagerie Raman hyperspectrale, des numéros de série oblitérés dans les polymères. Ce diagramme résume la hiérarchie dans laquelle la modélisation mathématique précédemment étudiée [3, 4] et l'analyse statistique multivariée devraient être appliquées.

Figure 62. Organigramme des étapes recommandées pour la reconstruction de numéros de série oblitérés dans les polymères par imagerie Raman hyperspectrale

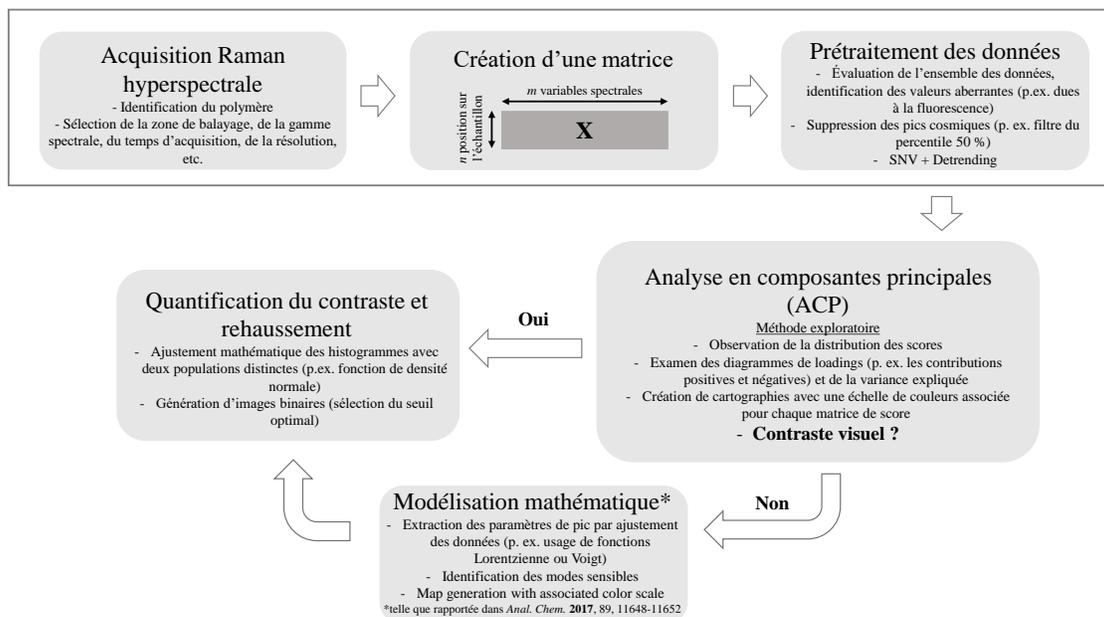


Figure adaptée de [16].

Bien que l'analyse en composantes principales soit une méthode exploratoire, elle est très avantageuse par rapport au modèle mathématique présenté antérieurement, notamment en termes de rapidité d'accès à l'information pertinente. En effet, comme aucune notion a priori quant à la nature du polymère ou du numéro de série n'est nécessaire, la technique permet, entre autres, de supprimer l'étape d'identification des liaisons sensibles à la déformation pour l'extraction significative des paramètres de pics Raman. Puisque l'entièreté du spectre Raman est considérée pour la maximisation de la variance, l'étape chronophage du traitement de données est considérablement réduite.

En observant les résultats, il est possible de dire que les polymères avec un degré plus élevé de cristallinité (tel que le polyéthylène) présentent des variances plus facilement détectables. Comme les variations pertinentes peuvent être cachées pour les autres polymères, l'exploitation des composantes principales supérieures ne doit pas être négligée. D'autres analyses doivent être menées pour déterminer l'étendue de la sensibilité de cette méthode, puisque l'utilisation de systèmes d'imagerie de base (c'est-à-dire avec des résolutions spectrales plus faibles) pourrait être réalisable.

Il est important de noter que la modélisation mathématique doit cependant être envisagée lorsque l'analyse en composantes principales ne permet pas d'obtenir des cartes présentant un contraste adéquat. Cette technique pourrait éventuellement être plus sensible que l'ACP et ainsi fournir une meilleure reconstruction, particulièrement quand la variance pertinente est avoisinante au seuil de détection expérimental.

4.6 Conclusion

Au terme de l'étude, il est possible d'affirmer que l'analyse en composantes principales est une méthode efficace (sensible et spécifique) de reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères lorsqu'elle est appliquée aux données Raman hyperspectrales. C'est en exploitant simultanément la variance du jeu de données d'origine engendrée par le décalage, la largeur à mi-hauteur et les variations d'intensité relatives des modes Raman, qu'il est permis d'obtenir un meilleur contraste visuel, et ce, en comparaison à la méthode basée sur l'ajustement mathématique précédemment rapportée. L'évaluation statistique de l'efficacité des matrices scores en tant que moyen de discrimination entre les pixels sous

et sans contraintes, dans le polycarbonate, le polyéthylène, le nylon et le nylatron a été montrée en employant des fonctions gaussiennes (fonctions de densité normale) et des courbes ROC.

Cette approche statistique multivariée permet une réduction de la complexité du jeu de données ainsi qu'une amélioration du temps de traitement d'informations de sorte qu'il serait envisageable de réduire le temps d'acquisition du processus d'imagerie et probable de réaliser l'analyse avec une résolution spectrale plus faible. Ainsi, cette méthode d'analyse est plus facilement applicable aux cas forensique par les praticiens désirant reconstruire les numéros de série.

Chapitre 5 : Perspectives et avenir de la reconstruction des numéros de série

Cette section comporte quelques résultats préliminaires réalisés dans le but d'optimiser l'acquisition et le traitement de données (au niveau de la rapidité et de la facilité). Certaines pistes de réflexions en matière d'interprétation des résultats, au moyen d'un cadre pertinent à la science forensique, sont également proposées.

5.1 Optimisation de l'acquisition des données

Afin d'augmenter la facilité de détection des variations structurelles et chimiques entre les régions sous et sans contrainte des échantillons polymériques, il est pertinent de se tourner vers des méthodes analytiques exploitant des signaux d'intensités. Celles-ci permettent de limiter la résolution spectrale et le temps d'acquisition nécessaires (sensibilité) à l'obtention de résultats permettant la reconstruction.

5.1.1 Fluorescence

Est-il envisageable d'exploiter les variations de fluorescence des polymères en réponse à l'introduction d'une contrainte mécanique, telle que l'estampillage d'un numéro de série?

Cette hypothèse vient d'une expérience toute simple ayant été réalisée avec une attache de plastique noire. Effectivement, à la suite de l'introduction d'un pli, un blanchiment de l'attache est perceptible visuellement (c'est-à-dire au niveau de l'endroit ayant subi la contrainte). Une variation de l'absorption dans cette région est donc plausible.

Théorie

La fluorescence est un phénomène impliquant l'émission rapide de lumière à la suite de l'excitation électronique, généralement par absorption de photon, d'une molécule ou d'un atome (se produit donc à partir d'états électroniquement excités) [83].

Il s'agit en fait, d'une émission instantanée (de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-6} s) due à la transition entre deux états de même multiplicité, soit plus particulièrement de l'état excité singulet S_1 à l'état fondamental singulet S_0 , tel que schématisée à la figure 63. À titre indicatif, cette

transition est trop courte pour générer un déplacement significatif du noyau (principe de Franck-Condon qui régit l'intensités des transitions vibrationnelles) [83].

Figure 63. Diagramme de Jablonski représentant le phénomène de fluorescence

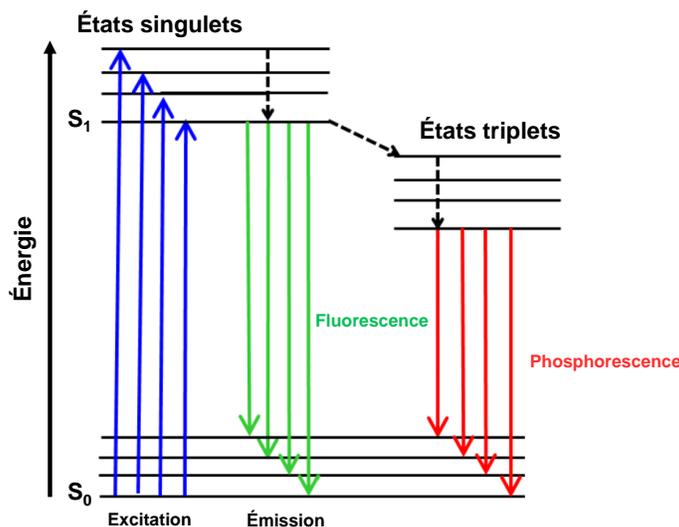


Figure adaptée de

<https://jascoinc.com/learning-center/theory/spectroscopy/fluorescence-spectroscopy/>

Les molécules fluorescentes sont généralement planes et composés de systèmes π -conjugués confèrent une certaine rigidité à leurs structures [84]. La spectroscopie d'émission fluorescente, est reconnue comme une technique favorable à la détection des déformations et des dommages mécaniques (modification de la rigidité de la structure) dans les matériaux polymériques [85].

Méthode expérimentale

L'acquisition de spectres ponctuels de fluorescence a été entreprise dans la région sous et sans contrainte de la portion non oblitérée des polymères.

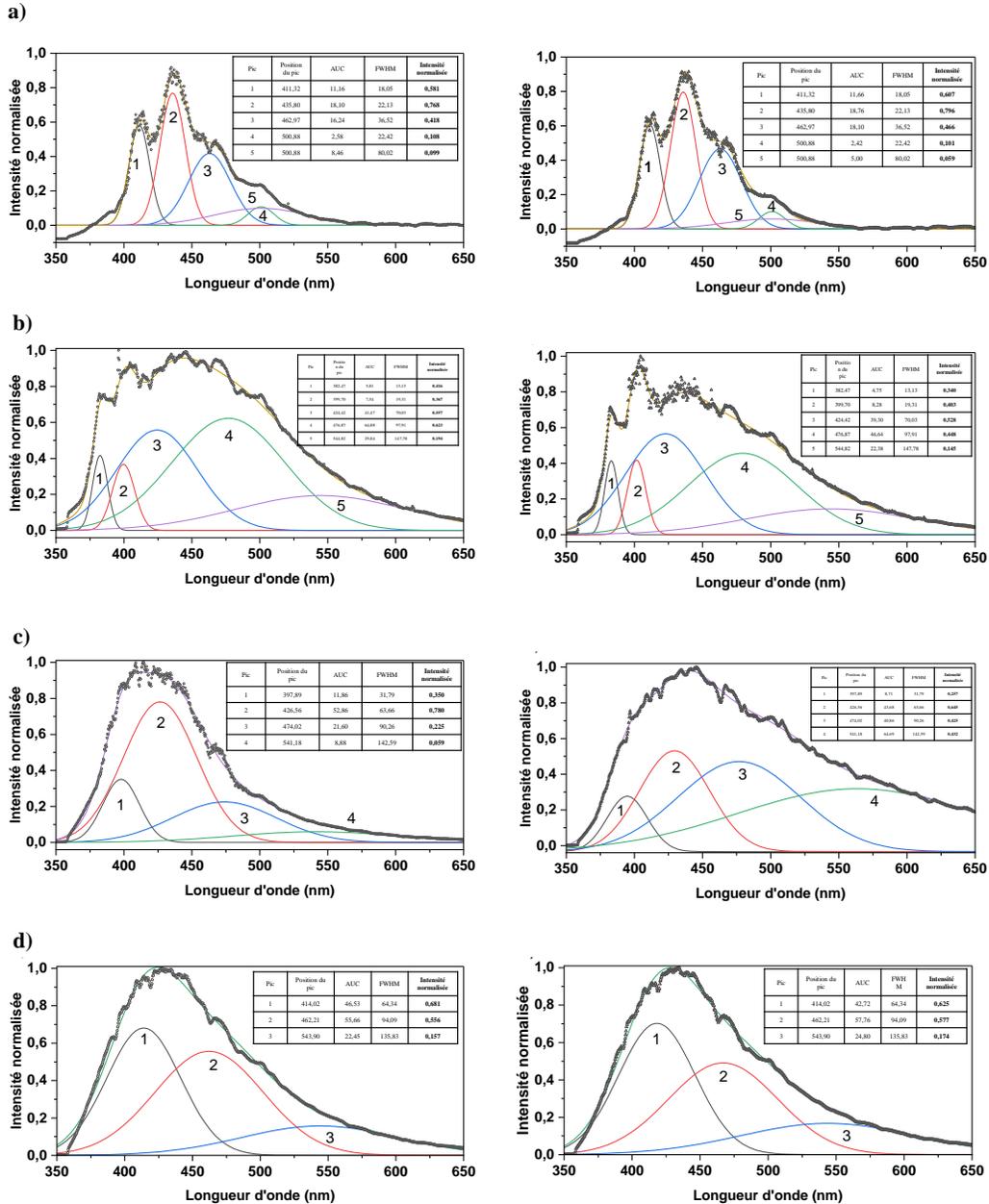
Les mesures en fluorescence ont été réalisées à l'aide d'un laser solide pompé par diode (Hubner Photonics, Cobolt série 05-01, Zouk 10TM, $\lambda_{ex} = 355$ nm, TEM 00) avec une puissance de 2,5 mW devant la pupille d'entrée de l'objectif confocal. Le faisceau incident a été focalisé à l'aide d'un objectif 20x possédant une ouverture numérique (NA) de 0,4, permettant donc l'obtention d'un point focal de l'ordre de 1 μm^2 . La lumière rétrodiffusée

a été collectée de manière confocale puis transmis au spectromètre de marque Tokyo InstrumentsTM avec une longueur focale de 500 mm via un réseau de 150 lignes/mm. Un temps d'acquisition de 300 s pour les échantillons de polycarbonate, polyéthylène et nylon ainsi qu'un temps de 100 s pour le nylatron ont été utilisés. Un dispositif à transfert de charges (*CCD*) refroidi par thermoélectricité (AndorTM iDUS 420 BUUV) fonctionnant à -70 °C a été employé pour la détection du signal (appareil permettant de limiter le bruit). L'utilisation d'un filtre *Edge* optimisé à la longueur d'onde incidente a permis la suppression du faisceau d'excitation parasite.

De plus, les intensités maximales ont été utilisées pour normaliser chaque spectre respectivement. Les spectres ont ensuite été modélisés par fonctions gaussiennes. Afin de faciliter la comparaison des variations, l'ajustement des spectres sans contrainte a d'abord été réalisé. Les paramètres de position et de largeur des pics déterminés lors de cette première étape ont été utilisés (et donc fixés) pour l'ajustement des spectres sous contraintes.

Résultats

Figure 64. Comparaison des spectres de fluorescence mesurée dans la région sans et sous contrainte des quatre polymères



Les spectres sans (à gauche) et sous (à droite) contrainte sont présentés pour le (a) polycarbonate, (b) polyéthylène (c) nylon et (d) nylonatron. Les paramètres pertinents, extraits à la suite d'une modélisation mathématique par fonctions gaussiennes, sont énoncés dans les tableaux de chaque spectre respectivement.

Il est tout d'abord pertinent de noter la présence de plusieurs pics dans chacun des spectres, ainsi attribuables à différents fluorophores. En outre, les résultats, et ce, pour l'ensemble des quatre thermoplastiques, montrent une variation des intensités relatives des pics lorsque les spectres sous contraintes sont comparés aux spectres sans contrainte. En fait, chaque ensemble de spectres, attribuable à chacun des polymères respectivement, est composé de pics montrant une tendance inverse, c'est-à-dire que certaines intensités relatives augmentent alors que d'autres diminuent.

Certaines hypothèses préliminaires peuvent être émises pour expliquer ces observations. Tout d'abord un changement d'intensités relatives est potentiellement perceptible en raison d'une modification de la recombinaison des électrons, plus particulièrement de la quantité d'électrons recombinaison [84]. Il est également possible que la diminution des intensités relatives, plus particulièrement, soit attribuable à des effets de photoblanchiment (perte de fluorescence en raison de la contrainte mécanique par la délocalisation des systèmes $\pi - \pi$).

Lors de la modélisation, le paramètre de largeur à mi-hauteur des pics est gardé fixe pour les spectres sous et sans contrainte, toutefois l'évolution de ce paramètre pourrait également être intéressante. Effectivement, un élargissement du pic pourrait être attribuable à une modification de l'oscillation des phonons (par l'introduction du numéro de série estampillé, par exemple).

Il est important de noter que l'épaule présente à environ 375 nm est dû au filtre *Edge* et non aux échantillons polymériques. Cette caractéristique spectrale n'est donc pas considérée.

Cette partie de l'étude présente plutôt la faisabilité de l'exploitation de la fluorescence. La reproductibilité des données, la validation du contraste généré entre les régions estampillées et non estampillées des échantillons ainsi que l'interprétation associée sont à vérifier.

La durée de vie des états excités (*fluorescence lifetime*) pourrait également être une piste d'analyse intéressante. En général, les durées de vie de la fluorescence des polymères en question sont de l'ordre de quelques nanosecondes [86, 87].

5.1.2 Spectroscopie Brillouin

Tout comme la spectroscopie Raman, du point de vue de la physique quantique, la diffusion Brillouin est une interaction entre une onde électromagnétique et une onde de densité (diffusion inélastique photon-phonon) [88, 89]. Le mouvement thermique des atomes dans un matériau crée des vibrations acoustiques, qui entraînent des variations de densité et ainsi la diffusion de la lumière incidente, le cas échéant.

La fréquence du photon peut être décrite par la relation suivante [88]:

$$\Delta\omega = v_s \frac{2n\omega}{c} \sin(\theta/2) \quad (5.1)$$

où v_s est la vitesse des ondes acoustiques (vitesse du son dans le milieu donné), n est l'indice de réfraction, ω est la fréquence du phonon et θ correspond à l'angle d'incidence (ou angle de diffusion).

Le décalage de la position spectrale d'un pic permet d'obtenir des informations pertinentes sur les propriétés élastiques du matériau, en particulier le module d'élasticité [89].

De plus, pareillement aux phonons optiques, lors de leur propagation, les ondes acoustiques sont également amorties sur une certaine distance. Ainsi, leur amplitude décroît au cours du temps et peut être modulée par certaines déformations dans la structure cristalline d'un échantillon donné (par exemple un polymère). La transformée de Fourier du signal, qui est en fait définie par une fonction Lorentzienne, caractérise la largeur à mi-hauteur du pic [26, 90] :

$$\Delta\nu_B = \frac{\Gamma_B}{2\pi} \quad (5.2)$$

où Γ_B est le coefficient d'amortissement.

À titre indicatif, une étude précédente portant sur l'usage des phonons acoustiques (plus particulièrement la fréquence des photons diffus) a été utilisée pour déterminer la longueur de cristallinité au sein d'un polymère (évaluation de la propagation de la vibration des chaînes polymériques) [91].

Il est alors plausible de croire que l'introduction des caractères dans les polymères pourrait induire un changement de densité (et ainsi une influence des propriétés élastiques du matériau) qui serait potentiellement détectable en spectroscopie Brillouin. Ceci permettrait par conséquent de créer un contraste entre les zones non estampillées et estampillées (sous contraintes) du polymère à la suite d'un processus d'imagerie.

L'enjeu principal étant bien évidemment l'évaluation de la sensibilité nécessaire pour la détection d'une telle variation. En comparaison, le système expérimental employé pour la spectroscopie Raman permet une résolution spectrale d'environ 1 cm^{-1} , qu'il est possible d'améliorer à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ au moyen d'ajustement mathématique.

5.2 Cadre d'interprétation pertinent

Cette section du mémoire se caractérise plutôt comme un début de discussion (toujours ouverte) prenant en compte certaines réflexions jugées nécessaires quant au potentiel et à l'apport de l'intelligence artificielle, plus particulièrement des systèmes d'apprentissage automatiques, au profit d'une interprétation plus juste de la reconstruction des caractères oblitérés.

Un des éléments intégrants, mais malheureusement trop peu abordé dans la littérature scientifique sur le sujet de la reconstruction des numéros de série est l'interprétation des résultats obtenus, plus particulièrement l'évaluation de la qualité du contraste de l'image reconstruite, et ce, avec une approche pertinente. Effectivement, jusqu'à présent le développement et l'optimisation des méthodes analytiques sont mises de l'avant, en omettant l'objet d'étude (la trace) et son contexte singulier.

Nous sommes d'avis que l'évaluation des images reconstruites doit nécessairement prendre en compte la probabilité des causes et des effets, de sorte que les modes de raisonnement statistiques dits traditionnels, lesquels sont généralement appliqués en sciences pures, ne sont pas nécessairement adaptés à la reconstruction d'un passé singulier, tel que la reconstitution du numéro de série.

Le défi récurant relève de la détermination du seuil optimal permettant de distinguer les pixels composant les régions sous et sans contrainte.

Une première évaluation statistique est proposée en utilisant les histogrammes des images reconstruites et un ajustement mathématique, précisément par fonctions gaussiennes, afin d'établir un seuil idéal. Cependant, cette approche néglige un niveau d'information inhérent au caractère, soit l'emplacement des pixels respectifs dans les cartographies permettant la formation d'un motif bien particulier.

L'exploitation des courbes ROC, plus particulièrement la prise en compte des taux de vrai et de faux positifs, est également étudiée, et ce, pour l'évaluation de la performance des matrices scores en tant que classificateur des pixels sous et sans contrainte. Bien que cette méthode prenne en compte l'emplacement des pixels, il s'agit plutôt d'une appréciation de la qualité de la méthode que de la qualité de l'image reconstruite. De plus, cette approche nécessite des connaissances a priori qui ne sont pas à disposition dans un cas réel de reconstruction.

Ainsi, il existe toujours un besoin flagrant de solutions pour l'évaluation de la qualité du contraste obtenu afin de rendre une interprétation cohérente et pertinente, et ce par rapport à la nature de la trace.

La quantification de la qualité de l'image reconstruite pourrait en premier lieu passer par une pondération de chaque pixel par rapport aux pixels avoisinants. Il y aurait ainsi une certaine prise en compte de l'influence de l'environnement des pixels et donc du motif formé par ceux-ci.

L'élaboration de méthodes d'inférences statistiques, spécifiquement l'inférence bayésienne, par laquelle les probabilités de diverses causes hypothétiques sont calculées en fonction de l'observation d'événements connu, permettrait toutefois une meilleure quantification des éléments intrinsèques (par exemple l'arrangement de pixels formant un motif particulier) au caractère et ainsi à son identification. Cette démarche pourrait être particulièrement intéressante dans un cas où les caractères seraient incomplets ou présenteraient un faible contraste avec le bruit de fond.

L'objectif est de quantifier l'intravariabilité et l'intervariabilité des pixels composant les deux populations respectives, et ce malgré, le chevauchement possible entre-elles (même une approche probabiliste ne peut effacer ce risque). L'approche bayésienne vise, en fait,

à caractériser et à communiquer le risque de manière plus explicite qu'un seuil de décision [92].

5.2.1 Potentiel des systèmes d'apprentissage automatique

L'emploi des systèmes automatiques basés sur l'intelligence artificielle est de plus en plus abordé. Leurs utilisations dans le domaine de la science forensique ne fait pas exception. Cependant, jusqu'à quel point ceux-ci peuvent-ils être mis à profit pour la reconstruction des caractères oblitérés?

En fait, ce type de système pourrait aider le processus de reconstruction de deux manières distinctes :

- a) Au niveau de la reconnaissance d'information pertinentes extraites directement des données brutes

Comme il a été montré avec l'emploi de l'analyse en composantes principales, l'extraction de la variance de l'ensemble du spectre Raman permet une détection d'informations cachées et ainsi une certaine amélioration du contraste par rapport à la méthode univariée d'ajustement mathématique. Il s'agirait donc d'employer un système d'apprentissage automatique pour la détection des variations pertinentes (entre les régions sous et sans contrainte) pour limiter l'apport de l'expérimentateur dans le prétraitement, voire la manipulation, des données. Étant automatisé, le processus augmenterait la rapidité de l'accès aux données pertinentes et assurerait une certaine reproductibilité (système facile d'utilisation). Les systèmes d'apprentissage automatiques pourraient être entraînés avec un ensemble de données, soit celles obtenues par spectroscopies Raman et Brillouin ainsi que les signatures fluorescentes et leur temps de vie. À ce moment, l'exploitation de la corrélation des signaux serait également intéressante.

- b) Pour la reconnaissance de caractères à partir des images reconstruites

Puisqu'il manque une certaine prise en compte de l'information de localisation des pixels, qui caractérise le motif particulier et intrinsèque à la définition d'un numéro ou d'une lettre, il serait intéressant d'utiliser des algorithmes de reconnaissances de caractères pour l'élaboration de probabilités à partir de l'image directement.

Une première expérience a été réalisée en usant de la fonction OCR dans le logiciel Matlab. C'est l'image reconstruite sur la base de la matrice score pour le polyéthylène (figure 50 b) qui a été utilisée. Il est important de noter que l'image a été doublée puis l'une des moitiés a été inversée pour permettre la construction d'une lettre « H » complète. Des images comportant deux et trois lettres ont également été créées pour montrer la faisabilité du concept. De plus, l'usage d'une image composée du mot « TEXT » a été utilisé pour assurer le fonctionnement de l'algorithme (contrôle qualité).

L'efficacité d'un tel système dépend largement de la qualité de l'image importée et fait généralement appel à la binarisation, qui implique en conséquence la sélection d'un seuil optimal [82].

La fonction OCR dans Matlab convertit les images importées à la base en couleurs ou en niveaux de gris en images binaires avant d'effectuer le processus de reconnaissance. C'est en fait la méthode d'Otsu qui est utilisée pour une sélection automatique et optimale du seuil de l'image. Dans sa forme la plus simple, l'algorithme effectue le seuillage en minimisant la variance d'intensité d'une même classe (intravariabilité), ou de manière équivalente, en maximisant la variance entre deux classes distinctes (intervariabilité). Le seuil est ainsi défini comme une somme pondérée des variances des deux classes selon l'équation suivante [93] :

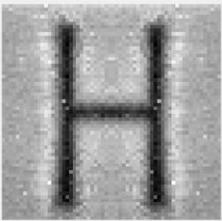
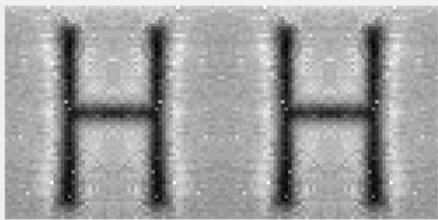
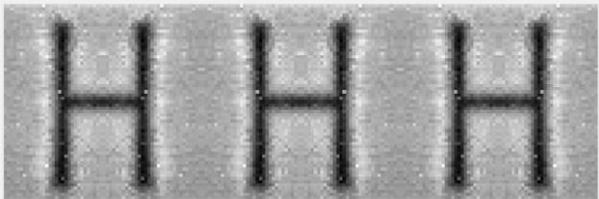
$$\sigma_{\omega}^2(t) = \omega_0(t) \sigma_0^2(t) + \omega_1(t) \sigma_1^2(t) \quad (5.3)$$

où les poids dénotés par ω_0 et ω_1 correspondent aux probabilités de séparer les deux classes par un seuil t et σ_0^2 et σ_1^2 représentent les variances des deux classes.

Il est important de noter que la méthode d'Otsu est optimale lorsque l'histogramme d'intensité peut être décrit par une distribution bimodale avec variance et taille égales [93].

La fonction OCR dans Matlab génère le texte reconnu, l'emplacement du texte, et une métrique indiquant la confiance du résultat de la reconnaissance (sous forme de probabilité entre 0 et 1). Le tableau 13 présente les principaux résultats de ce test préliminaire.

Tableau 13. Résultats de la reconnaissance de caractère des images reconstruites du polyéthylène au moyen de la fonction OCR de Matlab

Numéro de l'image	Image importée	Reconnaissance de caractères et probabilité associée	Reconnaissance de texte et probabilité associée
1		1 ^{er} « T » : 0,9546 « E » : 0,9584 « S » : 0,9098 2 ^e « T » : 0,9523	« TEST » : 0,9098
2		Aucune	Aucune
3		1 ^{er} « H » : 0,9340 2 ^e « H » : 0,9338	« H H » : 0,9338
4		1 ^{er} « H » : 0,9123 2 ^e « H » : 0,9334 3 ^e « H » : 0,9242	« H H H » : 0,9123

Il est possible d'affirmer que la reconnaissance des caractères composant les images formées de plusieurs lettres, telles que les images 1, 3 et 4, semble plus favorable que celle comportant un seul « H ». Ces observations sont vraisemblablement explicables par le poids associé à l'espacement entre les caractères et la prise en compte d'informations sémantiques. Bien que la série de trois « H » ne confère aucune signification linguistique, le fait d'avoir plusieurs caractères peut être favorable au fonctionnement de l'algorithme.

Cette étape préliminaire visait à montrer le potentiel et l'accessibilité des algorithmes de reconnaissance de caractère ainsi que les probabilités (niveau de confiance) pouvant en

résulter. Toutefois, l'interprétation de la valeur absolue de celles-ci nécessite une meilleure compréhension du processus derrière l'algorithme de reconnaissance.

L'élaboration d'inférences statistiques (à partir des probabilités de l'algorithme), par exemple sous la forme de rapport de vraisemblance (approche bayésienne), permettrait également une meilleure signification statistique ainsi qu'une évaluation de la valeur probante des images reconstruites en comparant deux hypothèses pertinentes.

Il est important de mentionner que ces systèmes doivent être considérés en tant que plus-value et non comme un remplacement à l'intervention humaine (l'étape de validation sera toujours nécessaire).

Chapitre 6 : Conclusion générale

Ce projet de mémoire a tout d'abord permis une consolidation de la compréhension du mécanisme générant un contraste entre les régions estampillées et non estampillées des images reconstruites par spectroscopie Raman.

L'amélioration du mécanisme expérimental a également été entreprise par l'étude du potentiel du rapport de dépolarisation, et ce, comme outil universel pouvant mesurer la déformation des liaisons individuelles (par exemple, au moyen des angles de liaison). L'exploitation de ce rapport dans l'échantillon de polyéthylène pour la création d'images spectrales a montré un contraste permettant de distinguer les régions sous et sans contrainte du polymère. Malgré l'utilisation d'un équipement de fine pointe, le contraste résultant demeure inférieur à celui généré par les variations de positions et de largeur à mi-hauteur des modes Raman. Les expériences ont, également, montré un certain niveau de complexité entre l'adéquation du rapport de dépolarisation reflété par les intensités expérimentales et celui défini comme le ratio de deux invariants tensoriels (représentant une propriété unique du mode vibratoire en question). Effectivement, le calcul du rapport de dépolarisation n'est pas toujours accessible expérimentalement, en raison d'une interférence, provenant de la nature biréfringente de certains échantillons, tels que le polycarbonate et le nylon. Ce signal ne fait donc pas l'objet d'une recommandation favorable pour l'optimisation de la méthode déjà proposée.

Un traitement de données par analyse en composantes principales est réalisé. L'approche multivariée proposée offre de nombreux avantages, incluant notamment une rapidité d'acquisition des informations pertinentes (traitement de données plus rapide) et une amélioration du contraste généré (caractère plus net et moins de bruit de fond) entre les portions estampillées et non estampillées des polymères, et ce, en comparaison à la méthode univariée d'ajustement mathématique. L'obtention de contraste significatif est, entre autres, possible par l'exploitation de la variance présente dans l'entièreté du spectre Raman (considère l'ensemble des variations d'intensité relative, de position et de largeur à mi-hauteur des pics). Effectivement, aucune information a priori n'est nécessaire pour l'usage de la méthode exploratoire, contrairement à l'analyse univariée précédemment proposée, laquelle nécessitait l'identification préalable des bandes sensibles aux

contraintes mécaniques. Il est également important de noter que les notions relatives à la chimométrie font partie intégrante du quotidien des forensiens et que cette méthode permet une certaine automatisation du processus. Ainsi, son déploiement est plus facilement envisageable pour usage par les laboratoires de criminalistique au profit de la reconstruction de caractères oblitérés.

Certains résultats préliminaires ont montré d'autres méthodes prometteuses de reconstitution permettant potentiellement d'améliorer l'acquisition des données. Cette optimisation donnerait lieu à une réduction du temps et des contraintes expérimentales nécessaires à l'obtention de résultats exploitables, c'est-à-dire permettant un contraste quantifiable et significatif entre les régions sous et sans contraintes des échantillons polymériques. C'est notamment le cas de la spectroscopie Brillouin qui détecte les variations de densité par l'analyse de la propagation des ondes acoustiques. Les changements d'intensité relative provenant des signatures fluorescentes ont également permis l'obtention de résultats favorables.

L'importance de développer un contexte d'interprétation adaptée à la trace a été mise en évidence. L'élaboration d'inférences statistiques, par exemple sous la forme de rapport de vraisemblance (approche bayésienne), est discutée afin d'obtenir une meilleure quantification de la qualité des images reconstruites (signification statistique). Ainsi l'évaluation de la valeur probante du caractère serait réalisée en fonction de deux hypothèses pertinentes. Le potentiel de l'apport des systèmes automatiques (intelligence artificielle), tels que les algorithmes de reconnaissances de caractères, est également présenté et offre une piste intéressante pour la suite du développement de la reconstruction des numéros de série oblitérés dans les polymères.

Liste des références

- [1] Baiker-Sørensen, M.; Herlaar, K.; Keereweer, I.; Pauw, P.; Visser, R., Marks in 19th INTERPOL International Forensic Science Managers Symposium, Review Papers, Houck, M. M. Ed. 2019, Lyon, France, 861.
- [2] Uysal, S.; Mercan, M.; Uzun, L., Serial number restoration on polymer surfaces: A survey of recent literature. *Forensic Chemistry* **2020**, *20*.
- [3] Parisien, C.; Kolhatkar, G.; Crispino, F.; Lajeunesse, A.; Ruediger, A., Reconstruction of Obliterated Characters in Polycarbonate through Spectral Imaging. *Analytical Chemistry* **2017**, *89* (21), 11648-11652.
- [4] Parisien, C.; Kolhatkar, G.; Dorfler, A.; Crispino, F.; Lajeunesse, A.; Ruediger, A., Contrast Enhancement for the Recovery of Obliterated Serial Numbers in Different Polymers by Correlated Raman Imaging of Strain, Phonon Lifetime, and Strain-Induced Anisotropy. *Analytical Chemistry* **2019**, *91* (22), 14247-14253.
- [5] Katterwe, H., The recovery of erased numbers in polymers. *Journal of the Forensic Science Society* **1994**, *34* (1), 11-16.
- [6] Katterwe, H., Chapter 7: Restoration of serial numbers. In *Forensic Investigation of Stolen-Recovered and Other Crime-Related Vehicles*, Stauffer, E.; Bonfanti, M. S., Eds. 2006; pp 177-205.
- [7] UNGA (United Nations General Assembly). *Recent developments in small arms and light weapons manufacturing, technology and design and implications for the implementation of the International Instrument to Enable States to Identify and Trace, in a Timely and Reliable Manner, Illicit Small Arms and Light Weapons*; A/CONF.192/BMS/2014/1; May 6th 2014.
- [8] Paoli, G. P. *Techno-polymers in firearms manufacturing. Behind the Curve: New Technologies, New Control Challenges*; Small Arms Survey: 2015; p 22.
- [9] Das, R. S.; Agrawal, Y. K., Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy* **2011**, *57* (2), 163-176.
- [10] Smith, E.; Dent, G., *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. 2 ed.; Wiley & Sons: 2019; p 256.
- [11] Varmuza, K.; Filzmoser, P., *Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*. CRC Press: Boca Raton, Florida, 2008.
- [12] Kumar, R.; Sharma, V., Chemometrics in forensic science. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2018**, *105*, 191-201.
- [13] Bovens, M.; Ahrens, B.; Alberink, I.; Nordgaard, A.; Salonen, T.; Huhtala, S., Chemometrics in forensic chemistry - Part I: Implications to the forensic workflow. *Forensic science international* **2019**, *301*, 82-90.
- [14] Silva, C.; Braz, A.; Pimentel, M. F., Vibrational Spectroscopy and Chemometrics in Forensic Chemistry: Critical Review, Current Trends and Challenges. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2019**.

- [15] Sauzier, G.; van Bronswijk, W.; Lewis, S. W., Chemometrics in forensic science: approaches and applications. *The Analyst* **2021**.
- [16] Skokan, L.; Ruediger, A.; Muehlethaler, C., Hyperspectral Raman Imaging and Multivariate Statistical Analysis for the Reconstruction of Obliterated Serial Numbers in Polymers. *Journal of Raman Spectroscopy* **2022**.
- [17] Flory, P. J.; Rehner, J., Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. *Journal of Chemical Physics* **1943**, (11), 512-520.
- [18] Firearms and Explosives Imports Branch (FEIB), Bureau of Alcohol, Tobacco, Firearms and Explosives, U.S. Department of Justice, *ATF Guidebook - Importation & Verification of Firearms, Ammunition, and Implements of War.*, United States, 2016; p 104.
- [19] Parisien, C. Reconstruction de numéros de série oblitérés dans des polymères. Maître ès sciences (M.Sc.) en sciences de l'énergie et des matériaux (Institut national de la recherche scientifique), 2017, 122 p.
- [20] Askeland, D. R.; Fulay, P. P.; Wright, W. J., *The Science and Engineering of Materials*, Sixth edition. Global Engineering: 2011.
- [21] Mark, J. E., Rubber Elasticity. *Journal of Chemical Education* **1981**, 58, 898-903.
- [22] Godbole, R. V.; Khabaz, F.; Khare, R.; Hedden, R. C., Swelling of Random Copolymer Networks in Pure and Mixed Solvents: Multi-Component Flory-Rehner Theory. *J Phys Chem B* **2017**, 121 (33), 7963-7977.
- [23] Conlan, X. A.; Baker, M. J.; Krieg, R.; Lockyer, N. P.; Vickerman, J. C.; Barnett, N. W.; Lim, K. F., Insight into the swelling mechanism involved in the recovery of serial numbers erased from polymer surfaces. *Surface and Interface Analysis* **2011**, 43 (1-2), 625-627.
- [24] Dieing, T.; Hollricher, O.; Toporski, J., *Confocal Raman Microscopy*. Springer: 2010.
- [25] Atkins, P.; De Paula, J., *Chimie Physique*. 4^e édition; De Boeck 2013; p 973.
- [26] Bergman, L.; Alexson, D.; Murphy, P. L.; Nemanich, R. J., Raman analysis of phonon lifetimes in AlN and GaN of wurtzite structure. *Physical Review B* **1999**, 59, 12977-12982.
- [27] Joya, M. R.; Paris, C. E.; Barba-Ortega, J., Non-linear equations for the Raman spectroscopy analysis. *Journal of Physics: Conference Series* **2014**, 490.
- [28] Bradley, M. *Curve Fitting in Raman and IR Spectroscopy; Basic Theory of Line Shapes and Applications*; Thermo Scientific: 2007; p 4.
- [29] Yuan, X.; Mayanovic, R. A., An Empirical Study on Raman Peak Fitting and Its Application to Raman Quantitative Research. *Appl Spectrosc* **2017**, 71 (10), 2325-2338.
- [30] Lee, S.-N.; Stolarski, V.; Letton, A.; Laane, J., Studies of bisphenol-A-polycarbonate aging by Raman difference spectroscopy. *Journal of Molecular Structure* **2000**, 521, 19-23.
- [31] Debus, J.; Dunker, D., Raman studies on a heavily distorted polycarbonate sample. **2012**.

- [32] Gall, M. J.; Hendra, P. J.; Peacock, C. J.; Cudby, M. E.; Willis, H. A., The laser-Raman spectrum of polyethylene. The assignment of the spectrum to fundamental modes of vibration. *Spectrochimica Acta* **1972**, *23A*, 1485-1496.
- [33] Hendra, P. J.; Jobic, H. P.; Marsden, E. P.; Bloor, D., The vibrational spectrum of polyethylene-III. Polarized Raman spectra of "single crystal texture" polyethylene and single crystal of C₂₃H₄₈. *Spectrochimica Acta* **1977**, *33A*, 445-452.
- [34] Sato, H.; Shimoyama, M.; Kamiya, T.; Amari, T.; a?ic, S.; Ninomiya, T.; Siesler, H. W.; Ozaki, Y., Raman spectra of high-density, low-density, and linear low-density polyethylene pellets and prediction of their physical properties by multivariate data analysis. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86* (2), 443-448.
- [35] Menchaca, C.; Alvarez-Castillo, A.; Martinez-Barrera, G.; Lopez-Valdivia, H.; Carrasco, H.; Castano, V. M., Mechanisms for the modification of nylon 6,12 by gamma irradiation. *International Journal of Materials and Product Technology* **2003**, *19* (6).
- [36] Cho, L.-L., Identification of textile fiber by Raman microspectroscopy. *Forensic Science Journal* **2007**, *6*, 55-62.
- [37] Li, H.; Zhang, Q.; Yap, C. C. R.; Tay, B. K.; Edwin, T. H. T.; Olivier, A.; Baillargeat, D., From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22* (7), 1385-1390.
- [38] Gołasa, K.; Grzeszczyk, M.; Korona, K. P.; Bożek, R.; Binder, J.; Szczytko, J.; Wysmołek, A.; Babiński, A., Optical Properties of Molybdenum Disulfide (MoS₂). *Acta Physica Polonica A* **2013**, *124* (5), 849-851.
- [39] Perkins, W. G.; Porter, R. S., Solid-state deformation of polyethylene and nylon and its effects on their structure and morphology. *Journal of Materials Science* **1977**, *12*, 2355-2388.
- [40] Mishra, S.; Datta-Gupta, A., Distributions and Models Thereof. In *Applied Statistical Modeling and Data Analytics: A practical Guide for the Petroleum Geosciences*, 2018; p 250.
- [41] Ribaux, O.; Caneppele, S., Forensic Intelligence. In *The Routledge International Handbook of Forensic Intelligence and Criminology*, Rossy, Q.; Décarry-Héту, D.; Delémont, O.; Mulone, M., Eds. 2017; p 298.
- [42] Roux, C.; Willis, S.; Weyermann, C., Shifting forensic science focus from means to purpose: A path forward for the discipline? *Sci Justice* **2021**, *61* (6), 678-686.
- [43] Finkelstein, M. O.; Fairley, W. B., A Bayesian Approach to Identification Evidence. *Harvard Law Review* **1970**, *83*, 489-517.
- [44] Robertson, B.; Vignaux, G. A.; Berger, C. E. H., *Interpreting Evidence: Evaluating Forensic Science in the Courtroom*. Second edition; 2016; p 216.
- [45] Wieboldt, D.; Heintz, R.; Wall, M. *Fundamentals of Raman Polarization Microscopy*; Thermo Fisher Scientific: 2016; p 7.
- [46] Petrov, D., Depolarization Ratios of Methane Raman Bands as a Function of Pressure. *Molecules* **2020**, *25* (8).

- [47] Poilblanc, R.; Crasnier, F., *Spectroscopies infrarouge et Raman*. 2006.
- [48] Küpper, S. Vibrational spectroscopic characterization of the photochromic molecule alpha-dinitrobenzylpyridine by polarization-resolved linear and nonlinear Raman scattering. University of Duisburg-Essen, 2020.
- [49] Tuschel, D., Practical Group Theory and Raman Spectroscopy, Part I: Normal Vibrational Modes *Spectroscopy* **2014**, 29 (2).
- [50] Silberman, E.; Morgan, H. W. *The Use of Group Theory in the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*; Physics Division, Oak Ridge National Laboratory: 1977.
- [51] Allemand, C. D., Depolarization Ratio Measurements in Raman Spectrometry. *Applied Spectroscopy* **1970**, 24 (3), 348-353.
- [52] Porto, S. P. S., Angular Dependence and Depolarization Ratio of the Raman Effect. *Journal of the Optical Society of America* **1966**, 56 (11), 1585-1589.
- [53] Kiefer, W.; Topp, J. A., A Method for Automatic Scanning of the Ratio in Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* **1974**, 28, 26-34.
- [54] Galabov, B. S.; Dudev, T., Chapter 8 Intensities in Raman Spectroscopy. In *Vibrational Spectra and Structure*, Galabov, B. S.; Dudev, T., Eds. 1996; Vol. 22, pp 189-214.
- [55] Edmund Optics Understanding Waveplates and Retarders.
<https://www.edmundoptics.com/knowledge-center/application-notes/optics/understanding-waveplates/> (consulté le 2 avril 2022).
- [56] Ellis, J. D., *Field Guide to Displacement Measuring Interferometry*. 2014; Vol. FG30, p 134.
- [57] Bennett, J. M., Chapter 3: Polarizers. In *Handbook of Optics: Devices, measurements & properties*, Second edition; Bass, M.; Van Stryland, E. W.; Williams, D. R.; Wolfe, W. L., Eds. 1995; Vol. II, p 70.
- [58] Palanjyan, K. Study of Photoinduced Anisotropy in Chalcogenide Ge-As-S Thin Films. Université Laval, 2015.
- [59] Thorlabs Glan-Thompson Polarizers.
https://www.thorlabs.com/NewGroupPage9.cfm?ObjectGroup_ID=116 (consulté le 2 avril 2022).
- [60] Collett, E., The Foundations of Polarized Light. In *Field Guide to Polarization*, 2005; Vol. FG05, p 148.
- [61] Palmer, C., *Diffraction Grating Handbook*. Fourth edition ed.; 2000; p 143.
- [62] Scientific, H. Blazed holographic plane gratings.
<https://www.horiba.com/int/products/detail/action/show/Product/blazed-holographic-plane-gratings-2020/> (consulté le 2 avril 2022).

- [63] Hunter, T. R.; Ramsey, L. W., Scrambling properties of optical fibers and the performance of a double scrambler. *Astronomical Society of the Pacific* **1992**, *104*, 1244-1251.
- [64] Boisse, I.; Bouchy, F.; Chazelas, B.; Perruchot, S.; Pepe, F.; Lovis, C.; Hébrard, G., Consequences of spectrograph illumination for the accuracy of radial-velocimetry. *EPJ Web of Conferences* **2011**, *16*.
- [65] Thienpont, H.; Glebov, A. L.; Mohr, J.; Mokhun, O.; Rapaport, A.; Zappe, H.; Nakajima, H.; Vergnole, S.; Smirnov, V.; Glebov, L. B., Volume Bragg gratings as ultra-narrow and multiband optical filters. In *Micro-Optics 2012*, 2012.
- [66] Zeaiter, M.; Rutledge, D., Chapter 3.04: Preprocessing methods. In *Comprehensive Chemometrics*, Brown, S. D.; Tauler, R.; Walczak, B., Eds. 2009; pp 121-231.
- [67] Verboven, S.; Hubert, M.; Goos, P., Robust preprocessing and model selection for spectral data. *Journal of Chemometrics* **2012**, *26* (6), 282-289.
- [68] Saloman, E. B., Energy Levels and Observed Spectral Lines of Xenon, XeI through XeLIV. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2004**, *33* (3), 765-921.
- [69] Tuschel, D., Practical Group Theory and Raman Spectroscopy, Part II: Application of Polarization. *Spectroscopy* **2014**, *29* (3), 22-27.
- [70] Scherer, J. R.; Go, M. K.; Saima, K., Raman Spectra and Structure of Water from -10 to 90°. *The Journal of Physical Chemistry* **1974**, *78*, 1304-1313.
- [71] Pastorczak, M.; Kozanecki, M.; Ulanski, J., Raman Resonance Effect in Liquid Water. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2008**, *112*, 10705-10707.
- [72] Hassan, N. M.; Migler, K. B.; Hight Walker, A. R.; Kotula, A. P.; Seppala, J. E., Comparing polarized Raman spectroscopy and birefringence as probes of molecular scale alignment in 3D printed thermoplastics. *MRS Communications* **2021**, *11* (2), 157-167.
- [73] Takeshima, M.; Funakoshi, N., Molecular Orientation Distribution in Injection-Molded Polycarbonate Discs. *Journal of Applied Polymer Science* **1986**, *32*, 3457-3468.
- [74] Song, K.; Rabolt, J. F., Polarized Raman Measurements of Uniaxially Oriented Poly(e-caprolactam). *Macromolecules* **2000**, *34*, 1650-1654.
- [75] Pantani, R.; Coccorullo, I.; Speranza, V.; Titomanlio, G., Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers. *Progress in Polymer Science* **2005**, *30* (12), 1185-1222.
- [76] FIMMTECH INC. Injection Molding.
<http://injectionmoldingonline.com/molding101/injectionmolding.aspx> (consulté le 19 juillet 2021).
- [77] Frisk, F.; Ikeda, R. M.; B., C. D.; F., R. J., Determination of the Molecular Orientation of Poly(propylene terephthalate) Fibers Using Polarized Raman Spectroscopy: A Comparison of Methods. *Applied Spectroscopy* **2004**, *58*, 279-286.
- [78] Muehlethaler, C.; Massonnet, G.; Esseiva, P., The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints. *Forensic science international* **2011**, *209* (1-3), 173-82.

- [79] Barnes, R. J.; Dhanoa, M. S.; Lister, S., J., Standard Normal Variate Transformation and De-trending of Near Infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Applied Spectroscopy* **1989**, *43* (5), 772-777.
- [80] Krzanowski, W. J.; Hand, D. J., *ROC Curves for Continuous Data*. Chapman and Hall/CRC Press: 2009.
- [81] Hanley, J. A., Receiver Operating Characteristic (ROC) Curves. *Wiley StatsRef: Statistics Reference Online* **2014**.
- [82] Chaudhuri, A.; Mandaviya, K.; Badelia, P.; Ghosh, S. K., Optical Character Recognition Systems. In *Optical Character Recognition Systems for Different Languages with Soft Computing*, 2017; pp 9-41.
- [83] Lakowicz, J. R., Introduction to Fluorescence. In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Lakowicz, J. R., Ed. Springer: 2006; pp 1-26.
- [84] Chatterjee, D. P.; Pakhira, M.; Nandi, A. K., Fluorescence in "Nonfluorescent" Polymers. *ACS Omega* **2020**, *5* (48), 30747-30766.
- [85] Li, Z.; Toivola, R.; Ding, F.; Yang, J.; Lai, P. N.; Howie, T.; Georgeson, G.; Jang, S. H.; Li, X.; Flinn, B. D.; Jen, A. K., Highly Sensitive Built-In Strain Sensors for Polymer Composites: Fluorescence Turn-On Response through Mechanochemical Activation. *Adv Mater* **2016**, *28* (31), 6592-7.
- [86] Langhals, H.; Zgela, D.; Schlücker, T., Improved High Performance Recycling of Polymers by Means of Bi-Exponential Analysis of Their Fluorescence Lifetimes. *Green and Sustainable Chemistry* **2015**, *05* (02), 92-100.
- [87] Langhals, H.; Zgela, D.; Schlücker, T., High Performance Recycling of Polymers by Means of Their Fluorescence Lifetimes*. *Green and Sustainable Chemistry* **2014**, *04* (03), 144-150.
- [88] Patterson, G. D., Brillouin scattering and hypersonic relaxation in amorphous polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2006**, *13* (4), 647-664.
- [89] Palombo, F.; Fioretto, D., Brillouin Light Scattering; Applications in Biomedical Sciences. *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 7833-7847.
- [90] Godet, A. Spectroscopie Brillouin de micro et nanofils optiques de silice. Doctorat d'Optique et Photonique (Université Bourgogne Franche-Comté), 2018, 129 p.
- [91] Bartczak, Z.; Kozanecki, M., Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. Part I. Stress-strain behavior. *Polymer* **2005**, *46* (19), 8210-8221.
- [92] Weyermann, C.; Roux, C., A different perspective on the forensic science crisis. *Forensic science international* **2021**, *323*, 110779.
- [93] Otsu, N., A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics* **1979**, *9* (1), 62-66.