
LA SPECTROMETRIE VIBRATIONNELLE

I – LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE

Voir cours SMC4 et SMC5.

II - LA SPECTROMETRIE RAMAN

La spectroscopie Raman, découverte en 1928 par le physicien indien sir Chandrasekhara Venkata Raman repose sur un effet de diffusion de la lumière.

En diffusion Raman, les émissions observées reflètent les polarisations induites par un faisceau électromagnétique exciteur. Les mouvements de rotation et de vibration entraînent une perturbation du nuage électronique et par suite une variation de la polarisabilité moléculaire.

De même qu'un atome polarisable devient un dipôle oscillant lorsqu'il est soumis à un rayonnement électromagnétique variable, une molécule est le siège de moments induits sous l'effet d'un champ électrique. Mais, dans ce dernier cas, le coefficient de proportionnalité entre le moment induit et le champ incident est un tenseur de rang 2 : le tenseur de polarisabilité moléculaire.

II.1 - Le tenseur de polarisabilité moléculaire

II.1.1 - Introduction au concept de tenseur

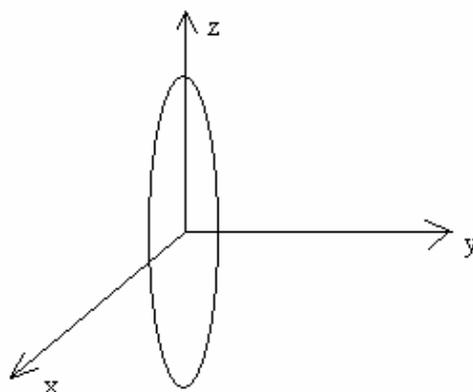
Toute molécule possède un certain nombre de propriétés telles que la masse moléculaire et le volume moléculaire. Il existe toutefois d'autres propriétés qui sont caractérisées à la fois par leur amplitude et par plusieurs directions. Il s'agit alors de grandeurs tensorielles de rang n où n est le nombre de directions qu'il convient de spécifier.

Le cas le plus simple est bien entendu celui des propriétés tensorielles de rang un. On les appelle plus simplement des propriétés vectorielles. C'est le cas par exemple de la vitesse instantanée du centre de gravité d'une molécule dans un gaz, vitesse qui est caractérisée par une amplitude et une direction. C'est aussi le cas du moment dipolaire d'une molécule. Si l'on considère la molécule diatomique H-Cl dans son état fondamental électronique, les noyaux

étant dans leur configuration d'équilibre, les centres de gravité des charges négatives (électrons) et des charges positives (noyaux) ne coïncident pas ; il en résulte un moment dipolaire porté par l'axe moléculaire avec une direction allant du chlore vers l'hydrogène. On représente habituellement une grandeur vectorielle par une lettre surmontée d'une flèche ; aussi, on notera un moment dipolaire $\vec{\mu}$. C'est un vecteur qui détermine les probabilités d'absorption ou d'émission lors de l'interaction entre une molécule et le champ électromagnétique.

En spectroscopie de diffusion de la lumière (spectroscopie Raman), ce n'est plus un tenseur de rang un (vecteur) qui détermine les probabilités de transition mais un tenseur de rang deux : la polarisabilité de transition. On représente souvent une grandeur tensorielle de rang deux par une lettre surmontée de deux flèches ; ainsi, on notera la polarisabilité $\vec{\vec{\alpha}}$.

L'étude d'une propriété tensorielle (quel qu'en soit le rang) implique l'introduction d'un référentiel pour définir les directions. Attachons donc, par exemple, un référentiel cartésien à une molécule, cette dernière étant représentée sur la figure par une forme ovoïde.



Une propriété vectorielle comme le moment dipolaire de la molécule dans son état électronique fondamental et dans sa configuration nucléaire d'équilibre sera représentée par ses 3 composantes μ_x, μ_y, μ_z . Le nombre de composantes croît avec le rang du tenseur. Pour un tenseur de rang 2, on doit considérer 9 composantes ; ainsi pour le tenseur de polarisabilité nous envisagerons 9 composantes : $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yx}, \alpha_{xz}, \alpha_{zx}, \alpha_{yz}, \alpha_{zy}$. Pour une propriété d'une molécule donnée, la valeur de chaque composante dépend du référentiel choisi.

II.1.2 - La polarisabilité atomique – Grandeur scalaire

Il est commode pour définir la polarisabilité de commencer par étudier le cas d'un atome isolé. Dans un atome, en effet, il n'y a aucune direction privilégiée; on dit alors qu'il s'agit d'un système isotrope, que l'on peut représenter comme une sphère. De ce fait, le moment dipolaire d'un atome est nul, le centre de gravité des charges négatives étant sur le noyau.

Faisant agir sur un atome un champ électrique \vec{E} . Celui-ci entraîne un déplacement des charges négatives, opposé à la direction du champ. Les centres de gravité des charges négatives et positives ne coïncidant plus, il apparaît un moment dipolaire induit par le champ que nous noterons \vec{P} . La notion de polarisabilité s'introduit lorsqu'on veut relier le champ électrique et le moment induit. Pour des faibles valeurs du module du champ électrique, on peut considérer qu'il y a proportionnalité entre le module de \vec{P} et le module de \vec{E} . C'est le coefficient de proportionnalité que l'on appelle polarisabilité de l'atome; il est le même quelle que soit la direction du champ. On écrit :

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

où la polarisabilité atomique α est une grandeur scalaire car elle est indépendante de toute direction. Elle représente donc la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se distordre sous l'effet d'un champ électrique appliqué.

La polarisabilité n'est donc pas représentative uniquement des propriétés volumiques du matériau. Au niveau moléculaire elle varie par rapport à l'orientation du champ électrique vis-à-vis de l'axe moléculaire, c'est-à-dire que la polarisabilité n'est pas un vecteur mais plutôt un tenseur d'ordre 2 et a donc des amplitudes différentes dans toutes les directions.

Remarque : Signalons qu'un système formé de deux atomes suffisamment proches l'un de l'autre, pour que leur interaction ne puisse pas être négligée, constituent un système anisotrope puisque ces deux points définissent nécessairement une direction privilégiée de l'espace.

II.1.3 - Le tenseur de polarisabilité moléculaire, sa représentation sur la base d'un référentiel cartésien

Considérons une molécule anisotrope (toutes les directions ne peuvent être exactement équivalentes) dans son état électronique fondamental et les noyaux dans leur configuration d'équilibre. Envisageons maintenant l'action d'un champ électrique \vec{E} sur cette molécule supposée fixe. Ce champ électrique déplacera le nuage électronique par rapport au noyau ce qui entraînera l'apparition d'un moment dipolaire induit \vec{P} qui ne sera pas nécessairement parallèle à \vec{E} .

Associions un référentiel cartésien à la molécule. Soient E_x , E_y , et E_z les composantes du champ électrique \vec{E} dans ce référentiel, et P_x , P_y et P_z les composantes du moment induit. Dans l'hypothèse où le champ électrique est suffisamment faible pour que toutes les relations soient linéaires, on écrira

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z$$

Relations générales qui explicitent l'expression formelle $\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E}$.

On voit alors apparaître les 9 composantes du tenseur de polarisabilité moléculaire sur la base d'un référentiel cartésien. Il est commode de réunir ces 9 composantes dans une matrice 3x3 :

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

ce qui constitue une bonne représentation d'un tenseur de rang 2, de la même manière qu'une matrice ligne ou colonne de dimension 3 permet la représentation d'un vecteur. Dans la plupart des cas, les éléments non diagonaux de la matrice de polarisabilité moléculaire sont égaux deux à deux $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ et $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Le tenseur de polarisabilité est dit symétrique et sa représentation sur la base d'un référentiel cartésien ne met en jeu que 6 termes indépendants.

II.1.4 - Axes principaux d'un tenseur symétrique de rang 2

L'algèbre linéaire montre qu'il existe toujours un système d'axes particuliers **XYZ** tel que dans ce nouveau système d'axes les composantes non diagonales du tenseur, données dans le paragraphe précédent, s'annulent. La représentation du tenseur devient alors :

$$\begin{bmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{bmatrix}$$

En langage de l'algèbre matricielle, on dit que l'on a diagonalisé la matrice représentative du tenseur dont α_{XX} , α_{YY} et α_{ZZ} sont les valeurs propres.

Ces axes particuliers **XYZ** sont appelés axes principaux du tenseur de polarisabilité et α_{XX} , α_{YY} et α_{ZZ} sont les polarisabilités principales.

Ainsi, quand on étudie la polarisabilité d'une molécule, il est commode de choisir, comme référentiel, le référentiel principal du tenseur de polarisabilité moléculaire. Dans ce référentiel, les relations entre champ électrique et moments dipolaires induits deviennent :

$$P_X = \alpha_{XX} E_X$$

$$P_Y = \alpha_{YY} E_Y$$

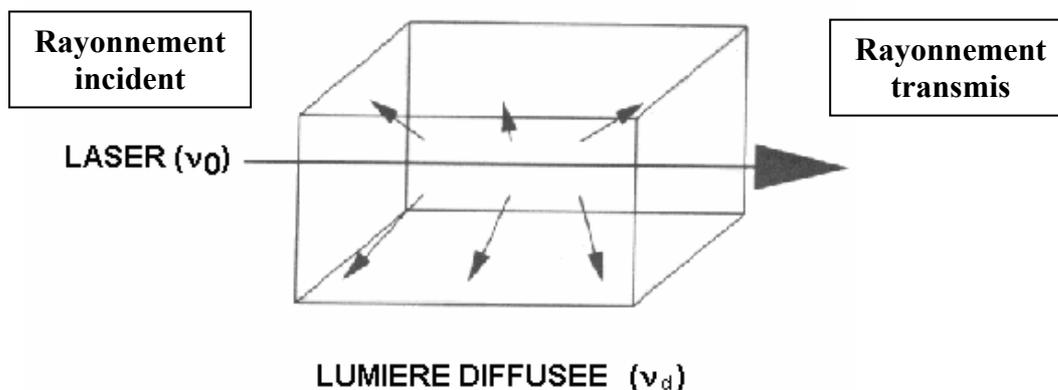
$$P_Z = \alpha_{ZZ} E_Z$$

II.2 - Théorie de la diffusion raman

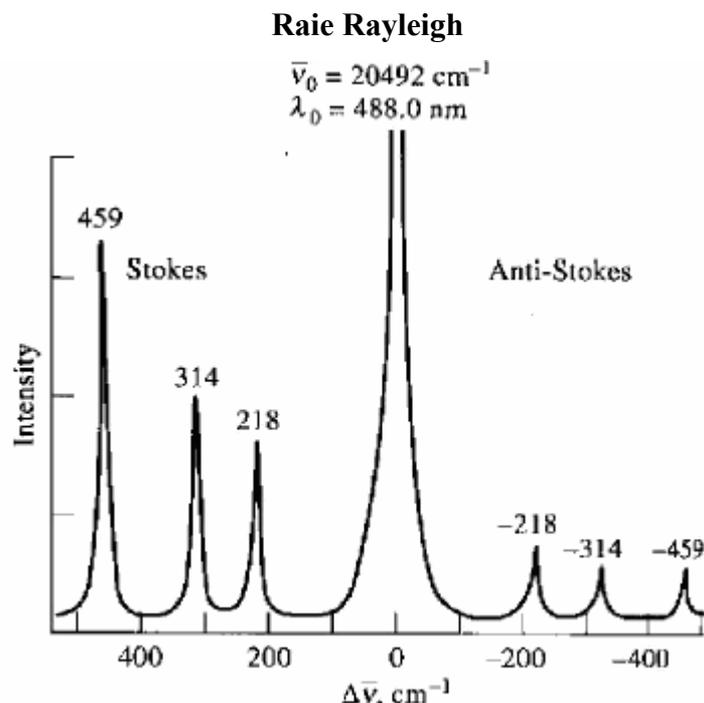
L'effet Raman est à la base du développement de méthodes de spectrométrie Raman. Les sources de lumière laser, particulièrement bien adaptées à l'excitation de l'effet Raman, ont été à l'origine de progrès techniques très importants, en permettant par exemple l'analyse d'échantillons microscopiques, ou bien des mesures en des temps très courts.

II.2.1 - Principe de l'effet Raman

Lorsqu'on soumet un milieu (gaz, liquide, solide) à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est DIFFUSEE (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique).



En spectroscopie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la **diffusion Rayleigh** : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, pour une fraction beaucoup moins importante du faisceau incident, la diffusion est inélastique et correspond à un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les **radiations Stokes** (ou **anti-Stokes**). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. L'ensemble des radiations diffusées, analysées par un spectromètre, forme le spectre Raman de l'échantillon. Bien que celui-ci paraisse symétrique sur l'échelle des fréquences de part et d'autre de la **radiation Rayleigh**, on constate que les intensités décroissent rapidement du côté **anti-Stokes**, si bien que l'on n'utilise habituellement que la partie **Stokes** du spectre.



Spectre Raman de CCl_4 excité par une radiation laser avec $\lambda = 488 \text{ nm}$ et $\bar{\nu} = 20492 \text{ cm}^{-1}$

Les nombres au dessus des pics correspondent aux déplacements Raman $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_s - \bar{\nu}_0 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}_s$ étant la fréquence de la raie Stokes

L'effet Raman est très faible, de 4 à 8 ordres de grandeur plus faible que la diffusion élastique (diffusion Rayleigh).

II.2.2 – Théorie de l'effet Raman

Pour expliquer l'effet Raman, deux approches théoriques sont généralement utilisées, une approche classique et une approche quantique. Seul la première approche sera décrite dans ce chapitre.

Ainsi lorsqu'une molécule est placée dans un champ électrique, son nuage électronique se déplace relativement au noyau chargé positivement. La molécule présente donc un moment électrique dipolaire. Dans le cas où le champ électrique est faible, le moment dipolaire induit \vec{P} est proportionnel au champ électrique \vec{E} .

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

Si l'on projette sur les axes $oxyz$ d'un trièdre direct, il vient :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{P}_x \\ \mathbf{P}_y \\ \mathbf{P}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_x \\ \mathbf{E}_y \\ \mathbf{E}_z \end{pmatrix}$$

où $\vec{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité de la molécule. On peut se rappeler que la polarisabilité représente la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se déformer sous l'effet d'un champ électrique appliqué.

Un photon peut être considéré soit comme une particule, soit comme une onde (dualité onde-corpuscule). Soit \vec{E} le vecteur du champ électrique associé à l'onde électromagnétique du photon :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Où \vec{E}_0 est l'amplitude du champ électrique, t le temps et ν_0 la fréquence du photon.

Lorsque ce photon interagit avec une molécule, le moment dipolaire qu'il induit oscille à la même fréquence ν_0 . Ce moment dipolaire induit va émettre un photon à la même fréquence (ν_0), c'est la diffusion Rayleigh.

Pour chaque liaison moléculaire vibrant à une fréquence particulière ν , on peut écrire :

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Q représente la variation de la position du centre de masse de la molécule par rapport à la position d'équilibre (coordonnée normale).

Si les mouvements de la molécule entraînent une variation de la polarisabilité et si on suppose que ces variations sont de faible amplitude, on admet que:

Le tenseur de polarisabilité dépend de la position des électrons qui tournent autour du noyau. Si la position est caractérisée par la coordonnée Q , la position ne reste pas constante au cours du temps parce que la molécule vibre ; la variation du tenseur de polarisabilité se traduit donc par :

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q.$$

Le moment dipolaire induit s'écrit alors :

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E} + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q \cdot \vec{E}$$

Il est fonction de la coordonnée normale. Le dipôle oscillant induit par une excitation monochromatique réémet un rayonnement électromagnétique polychromatique.

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q_0 \cdot \vec{E}_0 [\cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t)]$$

Or on sait que :

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)]$$

Donc on peut réécrire l'équation précédente :

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q_0 \cdot \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t]$$

On voit donc que pour un mode normal de vibration de fréquence $\bar{\nu}$; le dipôle induit donne naissance à trois émissions différentes :

Le premier terme de l'équation décrit l'oscillation du dipôle générée par la diffusion Rayleigh, tandis que le second terme décrit les oscillations de dipôle générées par la diffusion Raman. La diffusion Raman contient 2 composantes, une à la fréquence $(\nu_0 + \nu)$ dite **diffusion anti-Stokes** (gain d'énergie pour le photon) et une à la fréquence $(\nu_0 - \nu)$ dite **diffusion Stokes** (Perte d'énergie pour le photon). Ces deux composantes ont une énergie fixe ($\pm \nu$) par rapport à la longueur d'onde d'excitation. Cette énergie est propre à chaque molécule

La mécanique classique de la diffusion Raman explique bien l'existence ou l'absence de raies (règles de sélection) de part et d'autre du pic de diffusion Rayleigh dont l'écart avec ce pic central est égal aux fréquences de vibration de la molécule. Par contre, ce modèle ne

reproduit pas les intensités relatives des raies Stokes et Anti-Stokes que seul le traitement par la mécanique quantique permet d'obtenir.

Nous allons maintenant situer cet effet dans le diagramme énergétique (schéma ci-dessous) issu de la théorie quantique qui fait un appel à un niveau virtuel pour rappeler que le phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction photon molécule hors des conditions de résonance. Il importe en effet de bien différencier le mécanisme d'excitation moléculaire tel qu'il apparaît ici de celui mis en jeu lors de l'absorption d'un photon car les deux phénomènes n'obéissent pas aux mêmes lois.

Si la fréquence de la lumière incidente est proche d'une fréquence de vibration de la molécule, on observe un phénomène d'absorption, c'est le cas de la spectroscopie infra-rouge.

Si cette fois comme en spectroscopie Raman, la fréquence de la lumière incidente est très grande par rapport aux fréquences de vibrations de la molécule ($\nu_0 \gg \nu_{\text{vib}}$), le phénomène le plus probable est une diffusion dont on peut décrire le mécanisme de manière très schématique de la façon suivante:

Lors de l'excitation par le photon incident d'énergie $h\nu$, la molécule transite dans un état virtuel car l'énergie du photon est très importante. Puis redescend sur un niveau réel. On peut montrer que seuls les niveaux $v-1$, v et $v+1$ sont possibles. On retrouve ainsi les 3 types de diffusions rencontrées dans la description classique de la spectroscopie Raman. On remarque que la diffusion Rayleigh est la plus probable alors que les diffusions Stokes et Anti-Stokes sont très peu favorisées.

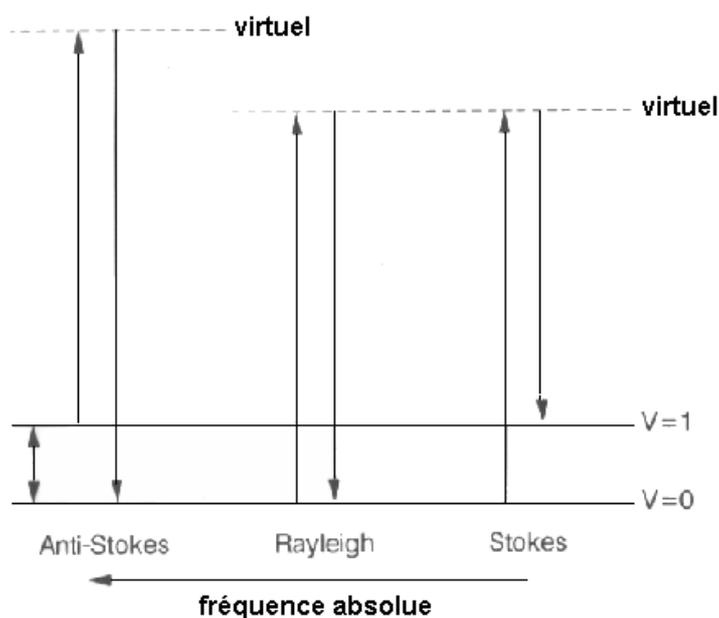


Diagramme d'énergie montrant l'origine des raies Stokes et Anti-Stokes du spectre Raman.

De plus, à une température donnée, le remplissage des niveaux d'énergie est donné par une loi de Maxwell-Blotzmann qui prédit que les niveaux excités ($v+1$, $v+2$...) sont très peu peuplés par rapport aux niveaux d'énergie fondamental (v). Or la diffusion Anti-Stockes ne concerne que les molécules se trouvant dans un état excité (transition $v+1 \rightarrow v$) ce qui explique sa faible intensité par rapport à la diffusion Stockes.

Théoriquement, on peut écrire le rapport des intensités de la diffusion Stokes et Anti-Stockes, qui sont proportionnelles à la population du niveau de départ correspondant à chacun :

$$\frac{\text{Intensités}_{\text{Stokes}}}{\text{Intensités}_{\text{Anti-Stockes}}} = \frac{N_0 \exp\left[-\frac{E_i - E_0}{kT}\right]}{N_0 \exp\left[-\frac{E_f - E_0}{kT}\right]} = \exp\left[\frac{E_f - E_i}{kT}\right]$$

$$\frac{I(-\Delta\nu)}{I(+\Delta\nu)} = \exp\frac{h\Delta\nu}{kT}$$

Si l'on tient compte de la loi sur les intensités de la lumière diffusée variant en $1/\lambda^4$; on obtient l'équation suivante qui donne le rapport des intensités des deux composantes émises par l'oscillateur correspondant à un mode de vibration dont le déplacement Raman est $\Delta\nu$:

$$\frac{I_{\text{Stokes}}(-\Delta\nu)}{I_{\text{antiStokes}}(+\Delta\nu)} = \left(\frac{\nu_0 - \Delta\nu}{\nu_0 + \Delta\nu}\right)^4 \exp\frac{h\Delta\nu}{kT}$$

On voit donc que les raies anti-Stockes seront toujours moins intenses que les raies Stokes correspondantes. Elles deviennent inobservables dès que $\Delta\nu$ devient important et/ou que la température s'abaisse. La mesure de leur rapport permet de déterminer la température d'un échantillon sous l'impact des faisceaux laser.

II.2.3 - Transitions permises et interdites – règles de sélection

Pour décrire le phénomène de diffusion, le langage employé a été celui de la mécanique classique. Pour continuer cette étude, il faut maintenant utiliser le langage de la mécanique quantique en appliquant le principe d'équivalence :

Les règles de sélection sont obtenues en évaluant le moment de transition :

$$R_{v'v} = \left(\int \psi_{v'}^* \alpha \psi_v dQ\right) E_0$$

v et v' sont les niveaux vibrationnels

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la polarisabilité α peut être développée selon la série de Taylor :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q$$

Le moment de transition prend alors la forme :

$$R_{\nu\nu'} = \alpha_0 E_0 \int \psi_{\nu'} \psi_{\nu} dQ + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} E_0 \int \psi_{\nu'} Q \psi_{\nu} dQ$$

Or, le premier terme est nul par orthogonalité sauf si $\nu' = \nu$ (Spectre Raman de Rotation pure et la diffusion Rayleigh qui ne dépend que de la polarisabilité α_0).

Le second terme génère les règles de sélection Raman. L'intégrale est identique à celle obtenue pour les transitions dans l'infrarouge, elle mène à la même règle de sélection. Cependant ce terme sera différent de zéro si :

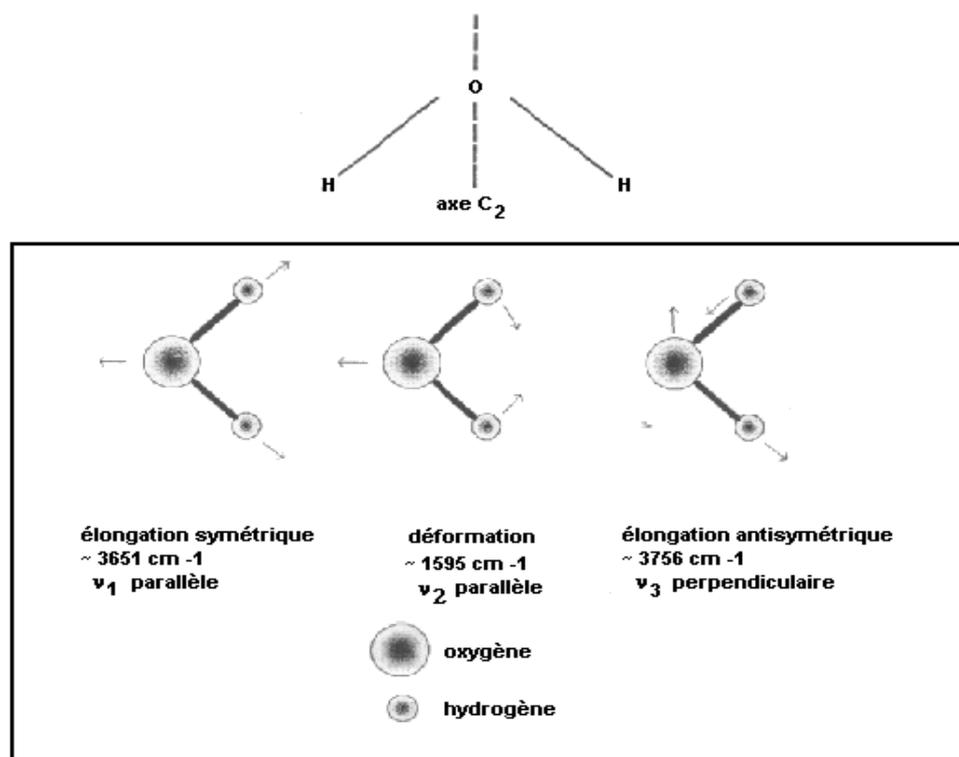
$$\int \psi_{\nu'} Q \psi_{\nu} dQ \neq 0 \quad \text{ce qui implique } \nu' = \nu \pm 1 \text{ (ou } \Delta\nu = \pm 1 \text{) dans l'hypothèse harmonique.}$$

et si $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} \neq 0$ c'est-à-dire s'il y a variation de la polarisabilité avec la coordonnée de vibration Q.

Une façon simple d'évaluer si la polarisabilité varie avec la vibration est d'estimer si le volume moléculaire change. En effet, si le volume varie, la polarisation change aussi. Si ce n'est pas le cas, le terme $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0}$ est nul. Par exemple, la vibration d'une molécule diatomique est active en Raman (changement de volume). Par contre, la vibration d'étirement assymétrique du CO_2 n'est pas active (pas de changement de volume), alors que l'étirement symétrique l'est.

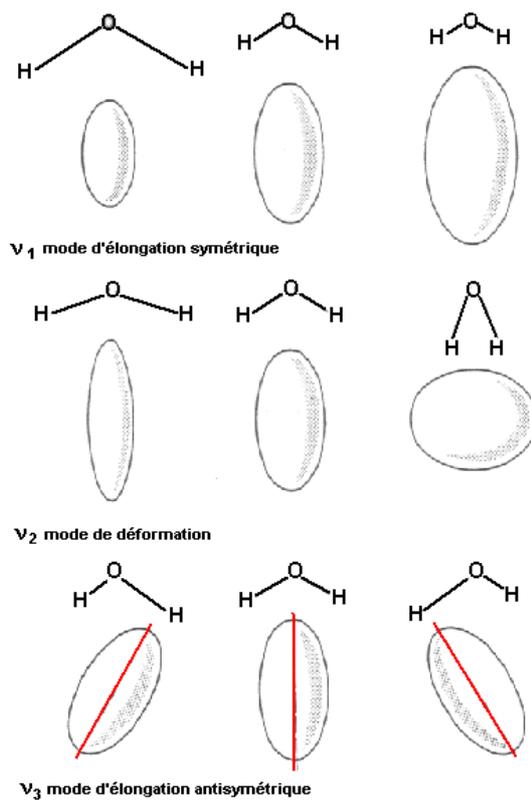
Changement de la polarisabilité pour deux molécules H_2O et CO_2

1 - H₂O : cette molécule étant non linéaire et triatomique, elle a 3 modes normaux de vibration (3N-6) permis (2 modes d'élongation et 1 mode de déformation). Les schémas suivants montrent :



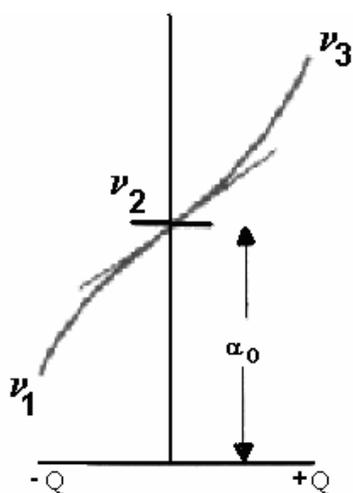
Les modes de vibrations : (les flèches représentent la direction du mouvement pendant la moitié de la vibration) mouvements des liaisons dans la molécule pendant lesquels tous les atomes bougent en phase avec la même fréquence.

Les formes de l'ellipsoïde de polarisabilité correspondantes à la molécule et son changement de forme au cours de la vibration :



La colonne centrale montre la position d'équilibre de la molécule, tandis que les colonnes de droite et gauche représentent les extrêmes de chaque vibration

La variation de la polarisabilité α en fonction de la coordonnée Q de déplacement pour les 3 modes de vibrations



V1 : élongation symétrique : quand la liaison s'étire, les électrons sont moins fermement tenus par le noyau et ainsi les liaisons deviennent plus polarisables ce qui implique que l'ellipsoïde de polarisabilité devienne de plus en plus petite sans changer de forme et vice-versa.

V2 : déformation : c'est la forme de l'ellipsoïde qui change durant la vibration. Lorsque les liaisons sont étirées et les hydrogènes éloignés, les liaisons deviennent plus polarisables. L'ellipsoïde de polarisabilité est écrasée en longueur et s'aplatit au fur et à mesure que les hydrogènes se rapprochent.

V3 : élongation antisymétrique : à la fois forme et taille restent constantes mais la direction de l'axe majeur de l'ellipsoïde change.

En conclusion, ces trois vibrations sont actives en Raman.

2 - CO₂ : molécule linéaire et triatomique : 4 modes de vibration : 2 élongations symétrique et antisymétrique et deux déformations : une dans le plan et l'autre hors du plan. ; Ces deux derniers mouvements sont identiques en tout aspect (même fréquence sur le spectre) sauf en direction et sont appelés dégénérés, ils doivent cependant être considérés comme des mouvements séparés.

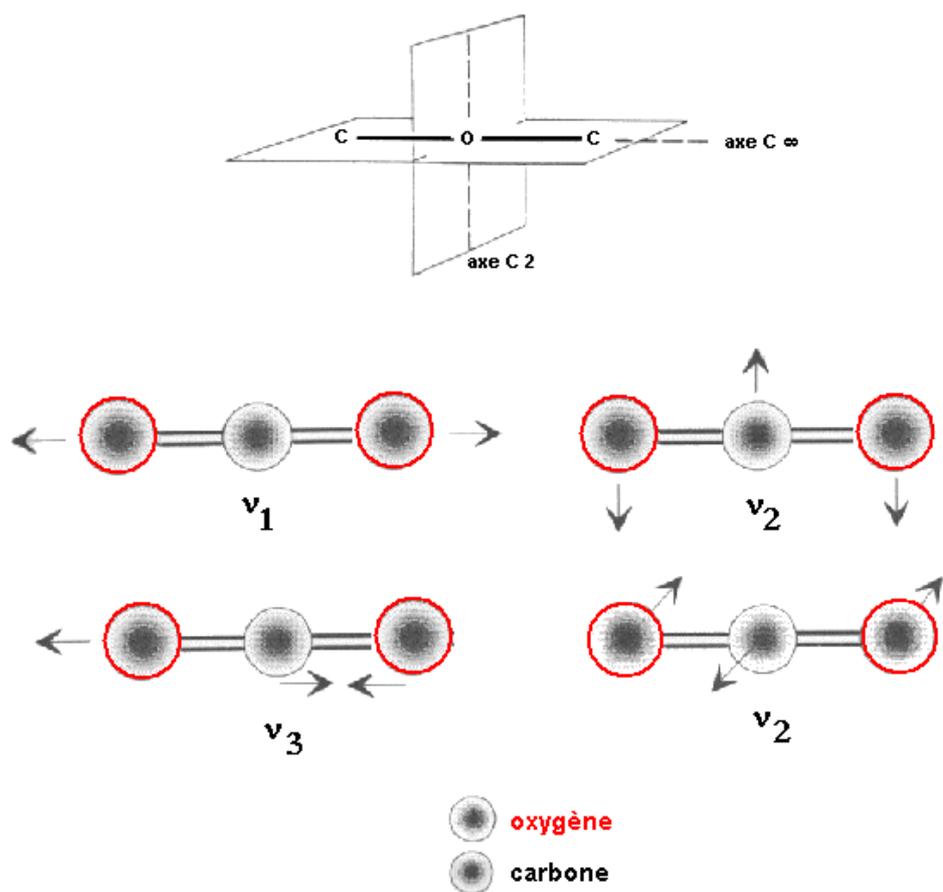


Schéma des 4 modes de vibration.

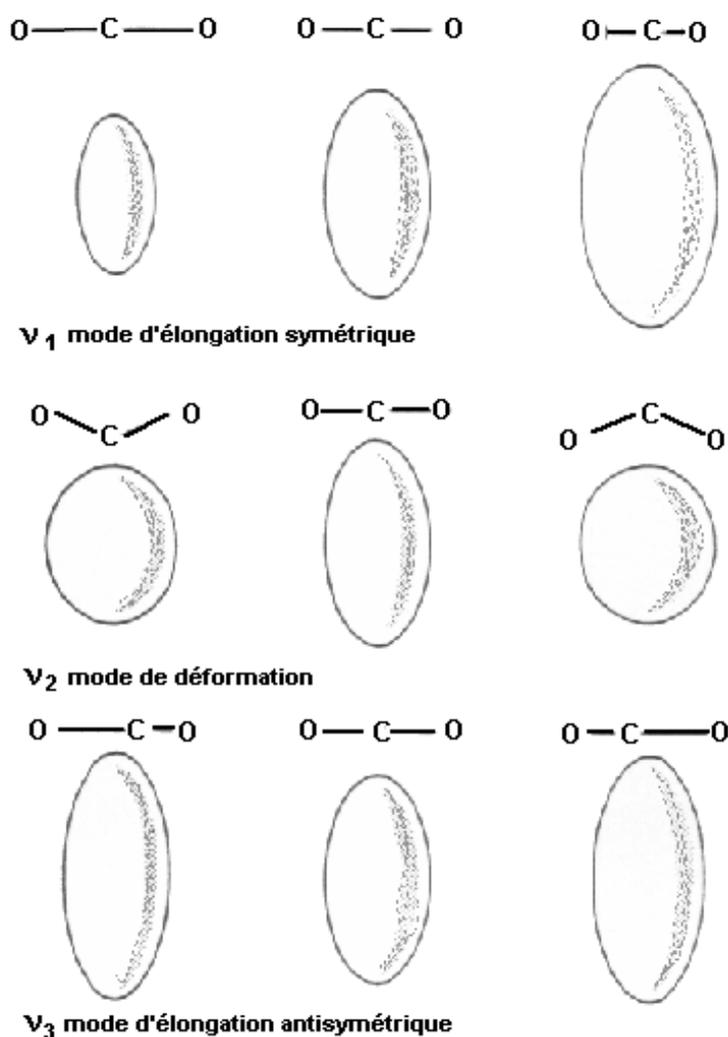
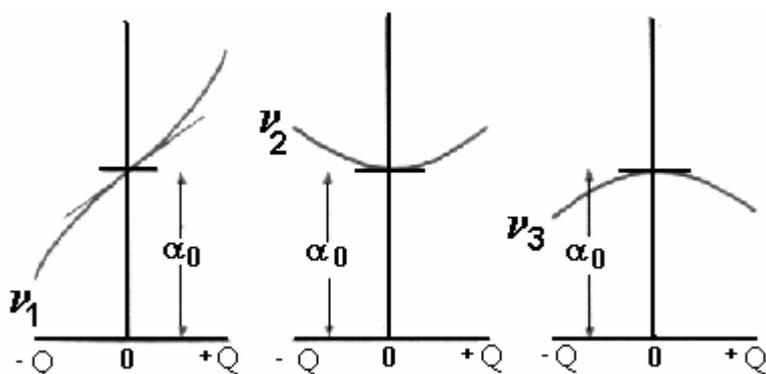


Schéma des changements de formes et tailles des ellipsoïdes de polarisabilité de la molécule de dioxyde de carbone pendant les vibrations.

Schéma de la variation de la polarisabilité $\alpha = f(Q)$ pendant les trois modes de vibration de la molécule de dioxyde de carbone :



V1 : mode actif en Raman car l'ellipsoïde de polarisabilité change de taille.

V2 et **V3** : malgré le changement de polarisabilité lors de ces vibrations, celles-ci sont inactives en Raman. Il faut donc aussi tracer le changement de la polarisabilité en fonction de la coordonnée normale et l'on voit que pour **V2** et **V3** il y a un changement de pente donc la dérivée de α par rapport à Q s'annule et ces deux vibrations sont inactives en Raman.

La meilleure façon de déterminer si une vibration est active ou non, est de considérer sa symétrie. On voit facilement que pour une molécule centrosymétrique, une vibration permise en IR est interdite en Raman et vice-versa. De la même manière, pour une molécule possédant au maximum un plan de symétrie, les vibrations sont actives en Raman et en IR. Nous en parlerons en détail dans le chapitre suivant.

II.3 - Analyse spectrale

Dans la plupart des cas, la spectroscopie Raman permet d'obtenir à peu près les mêmes informations que la spectroscopie infrarouge, bien que le principe de la méthode soit différent. Moins utilisée en raison de son coût, elle présente toutefois un certain nombre d'avantages.

II.3.1 - Domaines d'applications de la spectroscopie Raman

Les principaux domaines d'application concernent l'étude des symétries et des structures d'édifices polyatomiques (molécules, ions, réseaux cristallins), ainsi que l'analyse non destructive de matériaux minéraux, organiques ou biologiques.

Parmi les principales applications, on peut citer :

- * Détermination de la structure chimique (C=O, C=C, O-H, C-O, C-C, C-S, ... etc).
- * Détermination de la configuration (cis, trans), pour les polymères.
- * Etude de la conformation (arrangement planaire, en hélice α , β , ... etc en feuillets) (domaine de la biologie).
- * Détermination de la cristallinité et de l'épaisseur lamellaire (modes à basses fréquences) pour les polymères.
- * Etude des forces intra et intermoléculaires (liaison hydrogène).
- * Etude de l'orientation des molécules (polarisation).

* Analyses de traces (police scientifique : drogues, explosifs, sang, peinture dans les oeuvres d'art).

* Analyses quantitatives.

II.3.2 - Avantages de la technique

- ⇒ Utilisable quel que soit l'état physique du matériau : solide amorphe ou cristallisé, liquide ou gazeux.
- ⇒ Facile à mettre en œuvre : pas de mise en forme particulière de l'échantillon dans la plupart des cas et possibilité de cellules ou fenêtres en verre car domaine de l'excitation UV-Vis-NIR.
- ⇒ Non destructive : garantie de l'intégrité de l'échantillon (sous réserve de puissance laser).
- ⇒ Nécessite peu de matière et présente une grande résolution spatiale.
- ⇒ Possibilité d'étude par Microscopie Raman.
- ⇒ Observable entre 50 à 4000 cm^{-1} sans changement de l'instrumentation (analyse aisée des fréquences $< 400 \text{ cm}^{-1}$).
- ⇒ Particulièrement bien adaptée aux études en milieu aqueux.
- ⇒ Facilement combinable avec d'autres méthodes de caractérisation analytiques.
- ⇒ Se prête bien aux mesures *in situ* et/ou sous contraintes (température élevée, hautes pressions, atmosphère contrôlée, radioactivité, etc).
- ⇒ Utilisable pour l'étude des milieux orientés : mesures de polarisation.
- ⇒ Exaltation possible du signal par Résonance Raman ou SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy).

II.3.3 - Principaux inconvénients

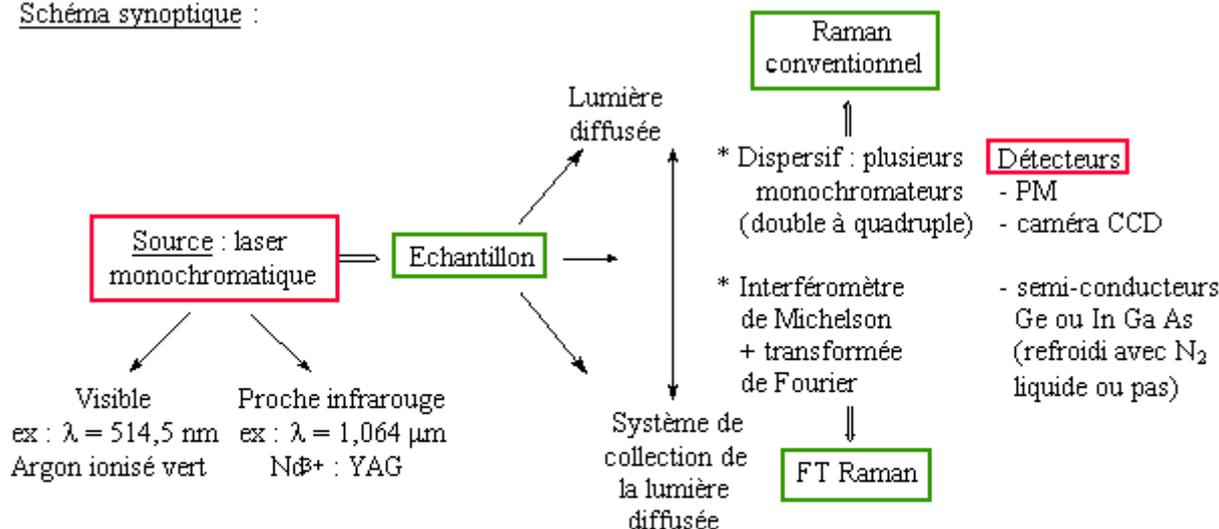
- ⇒ Echantillon au moins épais de 100 μm .
- ⇒ Bibliothèque de spectres encore très incomplète.
- ⇒ Analyse quantitative : avec précaution.
- ⇒ Sensibilité moins bonne qu'en infrarouge (FT Raman).

- ⇒ Faiblesse du signal Raman : l'augmentation du signal Raman est possible par augmentation de la puissance laser mais entraîne souvent une dégradation de l'échantillon par échauffement ou photo décomposition. Faibles teneurs ou faibles concentrations impossibles.
- ⇒ Fluorescence : elle peut être beaucoup plus intense que l'effet Raman au point de l'occulter totalement.

II.3.4 - Appareillage

Comme les spectromètres IR, on distingue deux grands types d'appareillage : les spectromètres Raman conventionnels et les spectromètres Raman par transformée de Fourier. Les éléments principaux sont indiqués sur le schéma suivant :

Schéma synoptique :



Explication des sigles :

PM = photomultiplicateur

caméra CCD = Charged Coupled Device

Ge : germanium

In Ga As : Arsénure d'Indium dopé au Gallium

$\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$: cristal d'un garnet d'yttrium aluminium dopé avec 3% d'ions Nd^{3+}

Schéma synoptique d'un spectromètre FT Raman
(tous les constructeurs proposent cette configuration).

Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur, celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.



Spectromètre FT-Raman

II.3.5 – Allure du spectre Raman

