

Chapitre III

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION PAR DIFFUSION RAMAN

I - INTRODUCTION

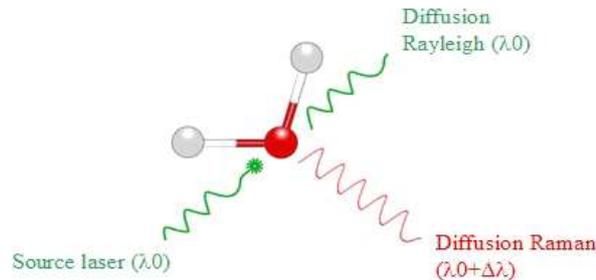
La spectroscopie Raman étudie les transitions vibrationnelles à partir d'un processus de diffusion de la lumière. Elle apporte des données complémentaires à la spectrométrie d'absorption infrarouge.

II - PRINCIPE DE L'EFFET RAMAN

Quand on soumet un échantillon transparent 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).

L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- ⇒ une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, **diffusion ELASTIQUE** ou **diffusion RAYLEIGH**.
- ⇒ une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, **diffusion INELASTIQUE** ou **diffusion RAMAN**.



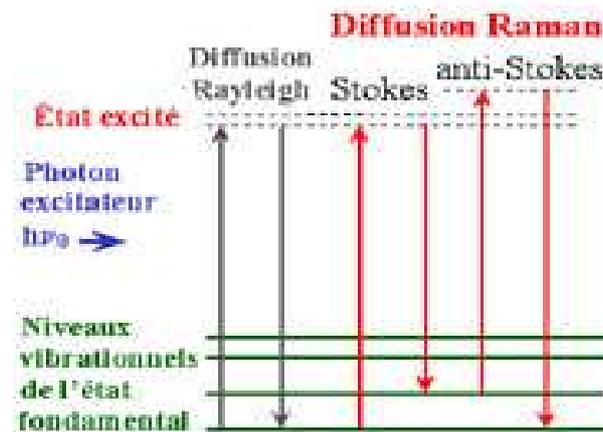
Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration soumise à une onde électromagnétique de fréquence ν_0 .

Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

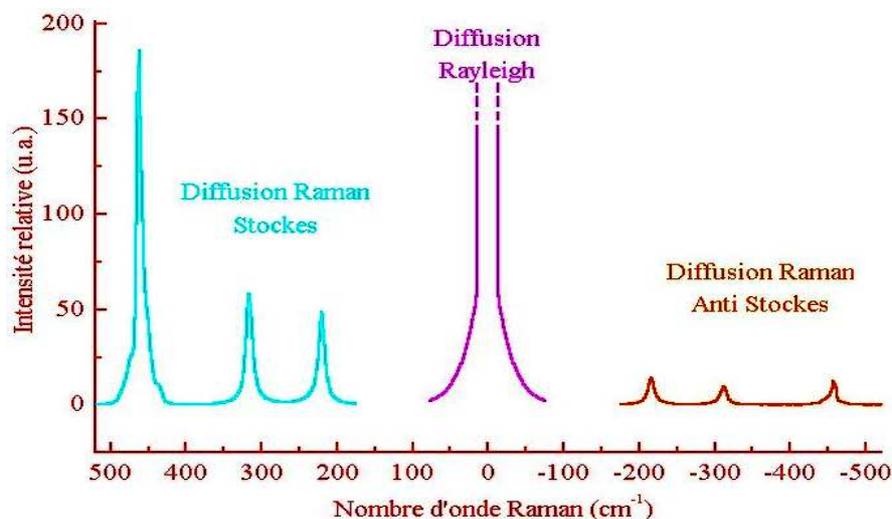
- Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a ABSORPTION du photon, principe de la SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.
- Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de DIFFUSION :
 - ⇒ RAYLEIGH si le photon incident et le photon diffusé ont même énergie.
 - ⇒ RAMAN STOCKES si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration

nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($v=0$) à l'état excité E_1 ($v=1$)

⇒ **RAMAN ANTI-STOCKES** si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($v=1$) à l'état fondamental E_0 ($v=0$).



Cela se traduit par des raies de diffusion :



Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont liées aux énergies de vibration de la molécule.

Il est à noter que l'intensité des raies Stokes est plus importante (\sim d'un facteur 1000) que celles des raies anti-Stokes. Les spectres Raman sont donc généralement étudiés dans la région des raies Stokes.

III - REGLES DE SELECTION

Par absorption ou émission, la variation de moment dipolaire de la molécule est une condition nécessaire pour qu'un saut puisse se faire entre deux niveaux de vibration.

Mais dans le cas de l'effet Raman, ce qui est requis est une variation de la **polarisabilité** de la molécule.

Si on soumet cette molécule à un champ électrique, on va assister à une **déformation du nuage électronique** due à l'action du champ. Une radiation électromagnétique possède un champ électrique et est susceptible de produire une variation de **la polarisabilité** de la molécule.

La polarisabilité représente la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se déformer sous l'effet d'un champ électrique appliqué.

Certains modes peuvent être actifs en IR ou en Raman ; d'autres sont actifs à la fois en IR et en Raman selon la symétrie de la molécule.

En raison de leur symétrie, les molécules diatomiques homonucléaires ont un moment dipolaire nul. Cependant leur polarisabilité varie avec le niveau d'énergie de vibration. Bien qu'elles n'absorbent pas dans l'infrarouge, ces molécules présentent un spectre Raman.

Si la molécule possède un centre de symétrie, toutes les vibrations actives en Raman sont inactives en IR et vice-versa. Donc, si un spectre IR et Raman ne montrent aucune bande commune, la molécule est symétrique. Par conséquent, pour effectuer une étude vibrationnelle complète d'une molécule, il faut utiliser les deux techniques.

IV - ANALYSE SPECTRALE

IV.1 - Appareillage

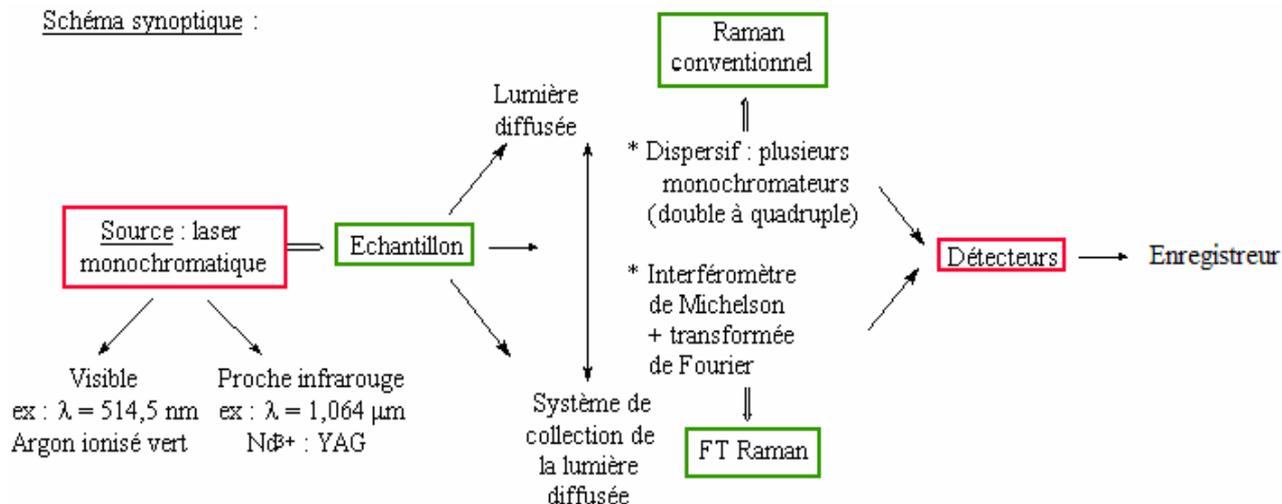
Il existe deux types de spectromètres Raman : conventionnel et à transformée de Fourier, pouvant tous les deux être équipés d'un microscope.

Le principe de base des spectromètres est simple :

- une source lumineuse monochromatique (source laser),
- un système de collection de la lumière diffusée,
- un système dispersif ou interféromètre,
- un système de détection de la lumière recueillie,
- un système de traitement de données.

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 par un ordinateur.

Schéma synoptique :



IV.2 - Applications

La spectroscopie Raman est utilisable quel que soit l'état physique du matériau : solide amorphe ou cristallisé, liquide ou gazeux. L'étude peut être faite à l'échelle microscopique. L'information obtenue est principalement qualitative.

Les groupements des molécules donnent des vibrations caractéristiques en Raman dans des zones étroites et clairement identifiables. Il existe comme en infrarouge des tables de corrélation rassemblant les groupements fonctionnels et les fréquences caractéristiques correspondantes (cf TD).

