Département de Physique Master International : Physique Appliquée et Ingénierie Physique

Spectroscopie de vibration par diffusion Raman

Abdelhai Rahmani





SPECTROSCOPIE DE VIBRATION PAR DIFFUSION RAMAN

- 1. Bref historique de la spectroscopie Raman
- 2. Principe de la spectroscopie Raman
- 3. Conditions pour la transition Raman
- 4. La diffusion Raman et la théorie des groupes
- 5. Spectroscopie Raman Aspect expérimental
- 6. Principaux avantages et inconvénients de la spectroscopie Raman



SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman permet d'étudier la réponse vibrationnelle de systèmes moléculaires et de solides cristallisés et amorphes par la mesure de la lumière diffusée, après excitation avec un rayonnement laser intense monochromatique à une longueur d'onde spécifique. L'examen du spectre Raman renseigne sur :

- les différents groupes moléculaires structurels du matériau
- la structure moléculaire, la nature des molécules et leurs liaisons dans un matériau quelconque.

La spectroscopie Raman une technique très sensible, non destructive et rapide dans sa mise en œuvre,





SPECTROSCOPIE RAMAN: HISTORIQUE



• La naissance de premier effet Raman par le physicien indien sir C.V Raman

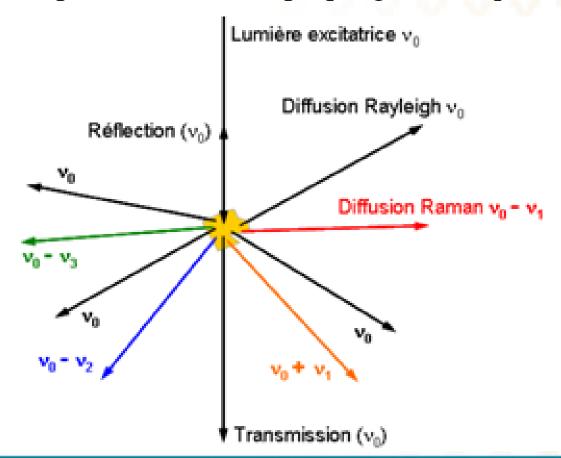
1930

 Il obtient le prix Nobel de Physique pour la découverte de l'effet Raman et son exploration systématique

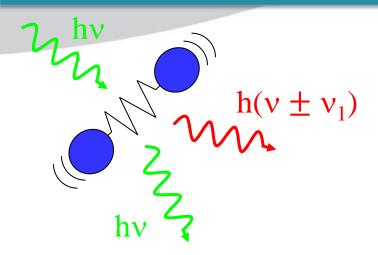




Quand on soumet un échantillon transparent à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est **DIFFUSEE** (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique).



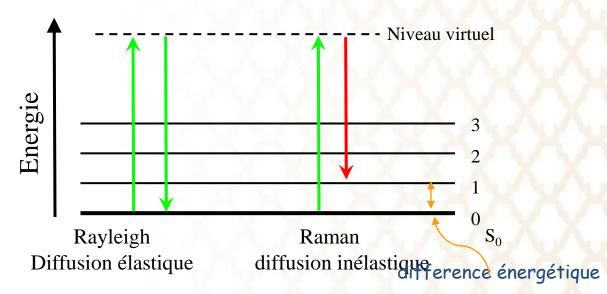






Diffusion inélastique

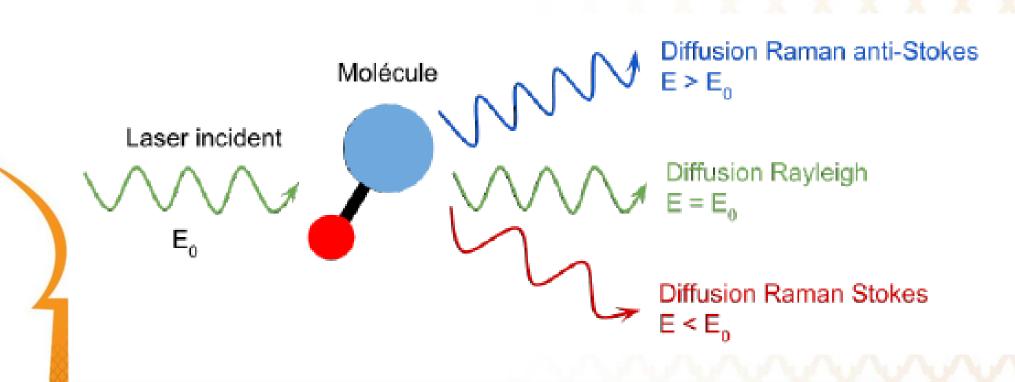
• L'énergie transformé par le rayonnement incident fait vibrer la molécule





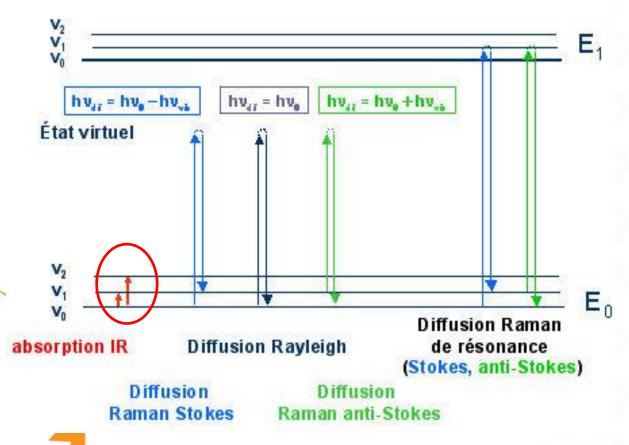
L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- > une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, diffusion ELASTIQUE 1/10⁴
- ➤ une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion INELASTIQUE, ici diffusion RAMAN 1/10⁸





une onde électromagnétique interagit avec les vibrations des atomes. Un photon interagit avec un phonon.

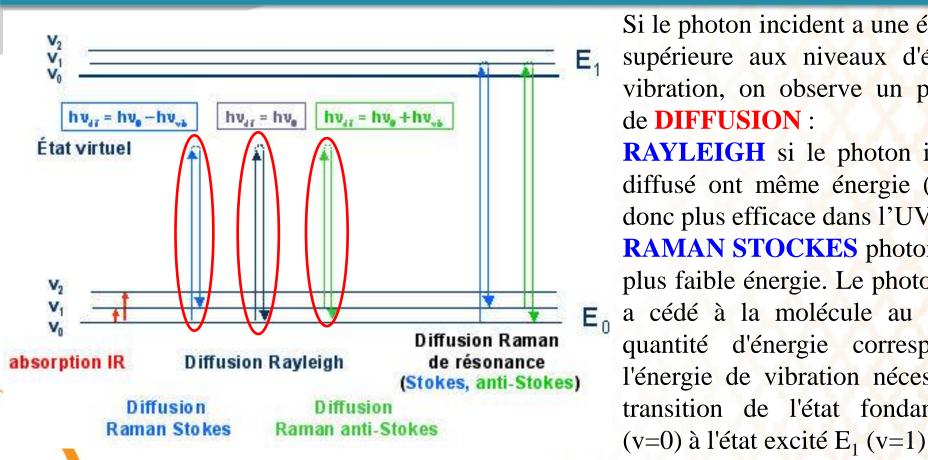


Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a absorption du photon, principe de la Spectroscopie Infra Rouge





Principe de la spectroscopie Raman



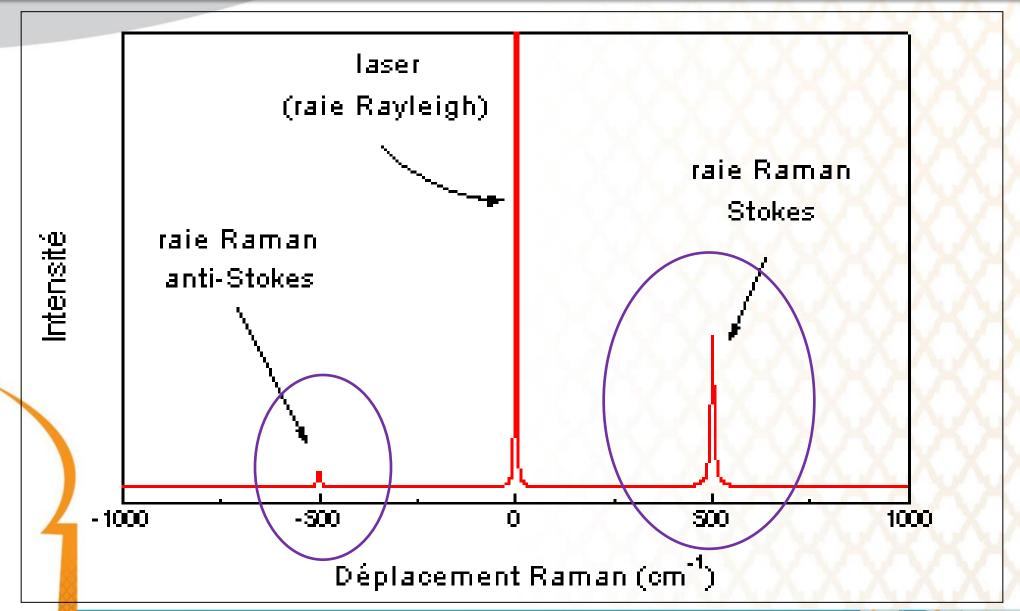
Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de **DIFFUSION**:

RAYLEIGH si le photon incident et diffusé ont même énergie (loi en λ^{-4} donc plus efficace dans l'UV que IR) RAMAN STOCKES photon diffusé 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 E₀

RAMAN ANTI STOCKES: photon diffusé 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)



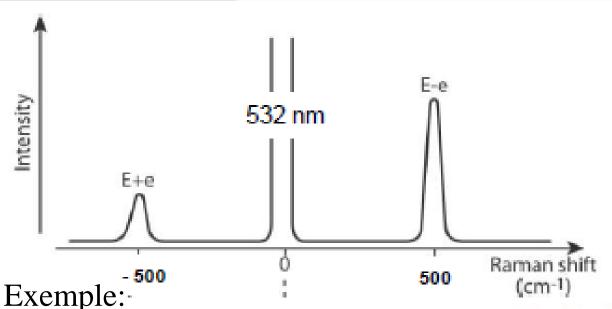
SPECTRE RAMAN







LE DÉCALAGE RAMAN



Il est observé un décalage entre la longueur d'onde du laser et la lumière diffusée inélastiquement exprimé comme un nombre d'onde en cm⁻¹

Laser à
$$\lambda_0 = 532$$
 nm = 532.10^{-7} cm d'où $\nu_0 = 18797$ cm⁻¹ Ici décalage de = 500 cm⁻¹

Fréquence
$$f = c$$
. $v = 3$. $10^6 \times 500 = 1.5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} = 1.5 \text{ GHz}$

En Stock

$$v_0$$
- $v = 18797-500 = 18297 \text{ cm}^{-1} \text{ soit } \lambda_S = 547 \text{ nm}$

En Anti Stock

$$v_0 + v = 18797 + 500 = 19297 \text{ cm}^{-1} \text{ soit } \lambda_{AS} = 518 \text{ nm}$$



Théorie classique de la diffusion Raman

Classiquement, la diffusion Raman peut être expliquée par la rencontre de l'onde électromagnétique (OME) incidente avec une molécule du matériau. Le champ électrique de l'onde électromagnétique induit une perturbation dans le nuage électronique de la molécule. Une séparation de charges a donc lieu résultant en un dipôle induit. Ce dipôle est représenté par :

$$\overrightarrow{P} = [\alpha] \overrightarrow{E} \quad \overrightarrow{P}$$
: Le moment dipolaire induit,
 \overrightarrow{E} : Le champ électrique de l'onde excitatrice
 $[\alpha]$: Le tenseur de polarisabilité de la molécule
représenté par la matrice suivante :





Théorie classique de la diffusion Raman

La polarisabilité d'un matériau représente la réponse de ce dernier face à un champ électrique externe. Elle est donc fonction de la forme et du volume du nuage électronique. Lorsque la molécule oscille, le nuage électronique en est déformé. La polarisabilité varie donc selon cette déformation.

Puisque le déplacement maximal Q_0 est habituellement faible devant la longueur du lien entre les atomes de la molécule, il est possible d'approximer la polarisabilité en une série de Taylor autour de la position d'équilibre (notée 0).

 $\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \Big|_{Q} Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2}\right) \Big|_{Q} Q^2 + \dots,$

Où α_0 est la valeur de la polarisabilité à l'équilibre. Ainsi, en négligeant les termes non linéaires, on obtient l'expression suivante pour le moment dipolaire induit par le passage de l'OME incidente :

$$p(t) = \alpha_0 \cdot E_0 \cos(\varpi_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_0 Q_0 E_0 [\cos(\varpi_0 + \varpi_{vib})t + \cos(\varpi_0 - \varpi_{vib})t]$$

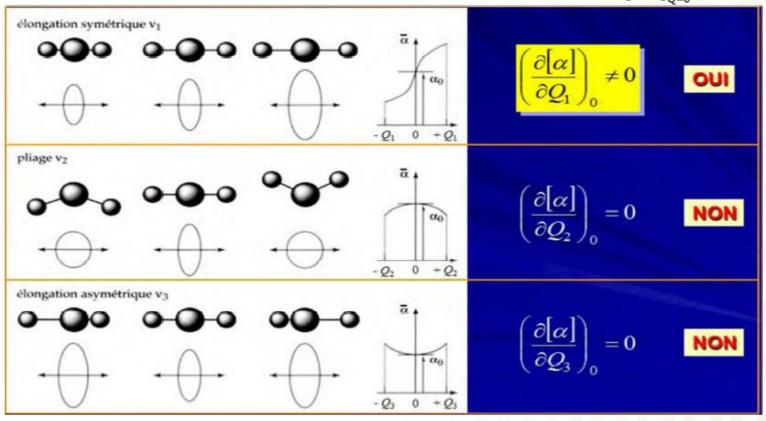
Ainsi, le dipôle induit oscille selon trois fréquences distinctes : ϖ_0 , $(\varpi_0 + \varpi_{vib})$, $(\varpi_0 - \varpi_{vib})$





Théorie classique de la diffusion Raman

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 $\begin{bmatrix} \frac{\partial [\alpha]}{\partial Q} \end{bmatrix}_{Q=0}$ est nul.



Variations de la polarisabilité au cours de vibration et activité Raman d'une molécule linéaire AB2.





CONDITIONS POUR LA TRANSITION RAMAN

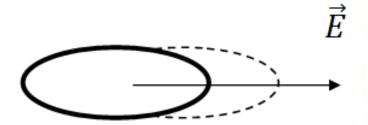
Règles de sélection grossières :

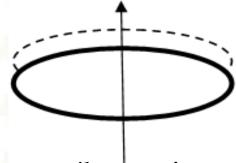
La diffusion Raman s'obtient seulement quand les vibrations moléculaires causent un changement au niveau de la polarisabilité.

La molécule doit être polarisable anisotropiquement

Cas des molécules linéaires (exemple H2).

 \checkmark $\alpha // > \alpha \perp$





Représentation de la déformation du nuage électronique d'une molécule linéaire.

On déduit que toutes les molécules lineaires sont actives en Raman et inactives en IR.



CONDITIONS POUR LA TRANSITION RAMAN

Régles d'éxclusion mutuelles :

•Ces régles s'appliquent aux molécules centrosymétriques (H2,CO2,C2H2)

 $IR \ active \rightarrow RAMAN \ inactive$ $RAMAN \ active \rightarrow IR \ inactive$

$$N_2 \rightarrow \overline{N} - \overline{N}$$
 symetric stretch (IR inactive et RAMAN active)

$$CO_2 \rightarrow \bigcirc \equiv \bigcirc \equiv \bigcirc$$
 asymetric strectch (IR active et RAMAN inactive)

$$CS_2 \rightarrow S = C = S$$
 centre de symetrie (IR inactive et RAMAN active)

$$N_2 \longrightarrow N - N$$
 pas de centre de symetrie (IR active et RAMAN inactive)

$$C_2 H_2 Cl_2$$
 $Cis \rightarrow pas de centre de symetrie(IR active et RAMAN inactive)$
 $Cis \rightarrow pas de centre de symetrie(IR inactive et RAMAN active)$



- A= symétrie par rapport à l'axe de rotation principal, on lui affecte la dimension 1 dans la colonne d'identité.
- B= anti-symétrie par rapport à l'axe de rotation principal, on lui affecte la dimension 1 dans la colonne d'identité.
- E= double dégénérescence, on lui affecte la dimension 2 dans la colonne d'identité.
- T= triple dégénérescence,
 on lui affecte la dimension 3
 dans la colonne d'identité.

- Indices 1 et 2 = ces indices accompagnent A ou B selon si le comportement est symétrique ou antisymétrique par rapport à un axe pérpendiculaire à l'axe principal, ou en absence de ce dérnier, par rapport à un plan de refléxion vertical.
- •'," = cette notation on l'affécte au groupes où n est impair, selon si le comportement par rapport à est symétrique ou anti-symétrique respectivement.
- g,u= cette notation on l'affecte si la molécule posséde un centre d'inversion, selon si l'inversion est pair ou impair



Nombre de modes de vibration :

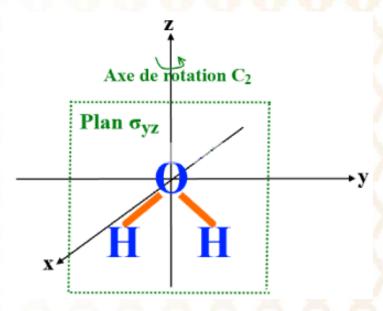
- ❖3N-6 pour les molécules non linéaires.
- ❖3N-5 pour les molécules linéaires.

Cette molécule est non linéaire et appartient au groupe ponctuel C2n.

Elle comprend 2 atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène.

Le nombre de modes de vibrations prédits dans cette molécule est : 3x3-6=3.

Tel que N est le nombre d'atomes dans la molécule.



Molécule de H20 et ses symétries.



Les modes de vibration peuvent être dénombrés à l'aide de la théorie des groupes. Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégorie :

$$\begin{cases} les\ translations \\ les\ rotations \end{cases}$$
 \rightarrow mouvements externes.

Et les vibrations →mouvements internes.

$$\Gamma_{tot} = 3A_1 + 1A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

En utilisant les bases de représentation couramment utilisées dans la troisiéme et quatérieme colonne de la table de caractéres on déduit :

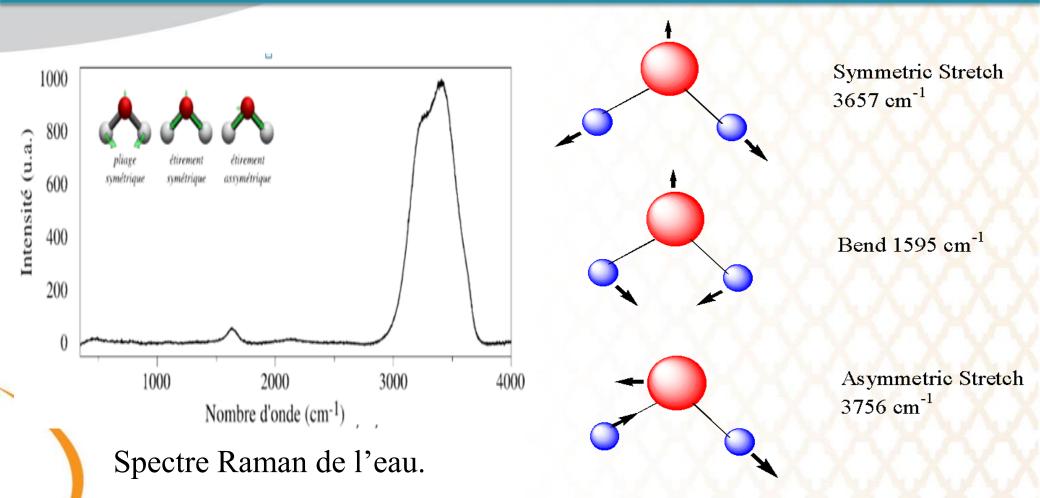
$$\Gamma_{translations} = A_1 + B_1 + B_2$$
 et $\Gamma_{rotations} = A_2 + B_1 + B_2$

On fait la soustraction de Γ_{tot} et on trouve:

$$\Gamma_{vibrationnel} = 2A_1 + B_2$$







Modes de vibration de la molécule de H20 et ses symétries.



MODES VIBRATIONNELS

Vibrations d'élongation (ou stretching)

Symétrique Asymétrique R R

Elles ont lieu lorsque deux atomes s'éloignent ou se rapprochent périodiquement le long de de la liaison. Elles se situent dans l'intervalle allant de 1000 à 4000 cm⁻¹. Ces vibrations peuvent êtres symétriques ou asymétriques (plus énergétique).





MODES VIBRATIONNELS

Vibrations de déformation angulaire (ou bending), elles correspondent à une modification des angles de liaison. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées (noté δ) ou hors du plan (noté γ ou ρ). Il existe aussi les déformations symétriques et asymétriques. Ces vibrations constituent la zone dite « empreinte digitale ».

Il y a quatre modes de vibration possibles

Vibrations de déformation angulaire (ou bending) dans le plan

Symétrique

