

Diffusion de la lumière - effet Raman

Introduction

L'effet Raman résulte d'un processus de diffusion de la lumière par les molécules. Nous commencerons donc par étudier le phénomène de diffusion normale avant de passer à l'effet Raman. Notons dès maintenant que le processus de diffusion de la lumière par des molécules se distingue aussi des phénomènes étudiés en spectroscopie micro-onde et en spectroscopie infrarouge. Dans ces derniers phénomènes, il y avait soit absorption, soit émission de lumière. À l'échelle de la molécule on dira qu'il y avait soit absorption, soit émission de photon. Dans le cas de la diffusion, comme le laisse supposer le mot, la lumière est déviée de sa trajectoire au moment où elle passe dans le champ moléculaire. Sans entrer davantage dans les détails de ce mécanisme d'interaction molécule-photon, la diffusion est le résultat d'une interaction de nature différente de celle observée et étudiée en spectroscopie.

Diffusion de la lumière

Nous étudierons d'abord la diffusion de la lumière par un milieu trouble (un milieu transparent contenant des particules), ce que l'on nomme l'**effet Tyndall**. Nous verrons ensuite le même phénomène lorsque ces particules sont des molécules et finalement nous considérerons la propriété de polarisation de la lumière.

A. Diffusion par un milieu trouble - effet Tyndall

Le dispositif de l'observation expérimentale est simple (figure 1). Un faisceau de lumière incidente est introduit à angle droit dans une cellule contenant l'échantillon à étudier. Un système de fentes permet de recueillir un mince faisceau qui est ensuite envoyé à travers un système dispersif. Ce système est constitué d'un prisme ou, mieux, d'un réseau. Un système d'analyse de la lumière diffusée complète l'appareillage. Ce peut être un écran convenable, un système d'enregistrement photographique ou un équipement électronique plus élaboré permettant une analyse beaucoup plus fine des observations, avec un enregistrement de l'intensité diffusée en relation avec la longueur d'onde.

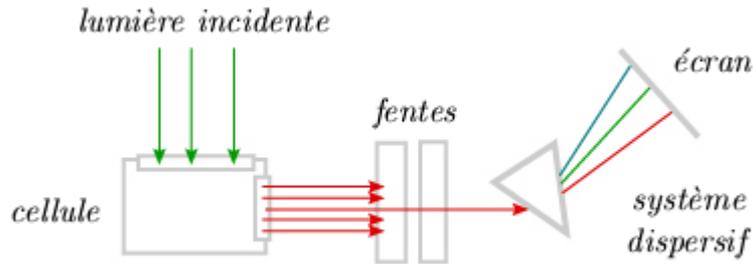


Figure 1. Dispositif schématique pour l'observation de la diffusion de la lumière.

L'observation ultramicroscopique de fines particules (quelques nanomètres) est permise parce que chaque particule diffracte dans toutes les directions une partie de la lumière qui provient de l'éclairage latéral. Si le nombre de particules augmente, l'observation individuelle des particules n'est plus possible, mais en même temps la quantité de lumière diffractée augmente; on dit alors que le milieu diffuse la lumière.

Cette diffusion, appelée effet Tyndall, a été découverte par John Tyndall, en 1859, mais surtout étudiée, quelques années plus tard, par Lord Rayleigh, qui a proposé une loi reliant l'intensité I de la lumière diffusée et la longueur d'onde λ de la lumière incidente :

$$I = \frac{k}{\lambda^4} \quad (1)$$

Autrement dit, les courtes longueurs d'onde sont diffusées de façon beaucoup plus intense que les grandes (comme on peut l'observer dans un précipité fin de chlorure d'argent).

Si la dimension des particules devient plus grande que la longueur d'onde, la réflexion normale devient le phénomène prépondérant et la loi de Rayleigh ne s'applique plus. La lumière émanant du milieu est alors de couleur blanche.

B. Diffusion moléculaire

Les molécules étant de petites particules, elles diffusent la lumière. Le bleu du ciel est un exemple d'observation facile. Comme le ciel est d'autant plus bleu qu'il est pur, on est bien obligé d'admettre que ce sont réellement les molécules d'air qui diffusent la lumière. Les liquides diffusent également avec une intensité beaucoup plus grande que l'air, par suite du plus grand nombre de molécules par unité de volume. Des relations mathématiques lient

également l'intensité de lumière diffusée à la masse moléculaire des particules. Ces relations sont à la base de la mesure des masses moléculaires des macromolécules.

Par ailleurs, d'autres propriétés de la lumière sont modifiées lors des phénomènes de diffusion de la lumière. Il convient de rappeler certaines propriétés associées à un faisceau lumineux. En général, une lampe quelconque produit un faisceau de lumière couvrant une région du spectre électromagnétique : le visible, par exemple. On qualifie ce faisceau de lumière blanche. À l'aide d'un système dispersif comme celui rapidement esquissé dans la figure 1, on peut sélectionner une longueur d'onde et rendre le faisceau monochromatique. À ce faisceau de lumière monochromatique est associé un vecteur vibrant de manière aléatoire dans diverses directions perpendiculaires à la direction de propagation du faisceau.

On peut polariser ce faisceau en intercalant sur son parcours un cristal polarisant qui ne laisse passer que les vecteurs vibrant dans une seule direction (figure 2). Ce cristal, un prisme de Nicol, jadis un spath d'Islande, appelé un **Nicol polariseur**, est convenablement taillé pour permettre cette polarisation. La lumière qui sort de ce cristal est dite polarisée : le vecteur vibrant est orienté dans une seule direction.

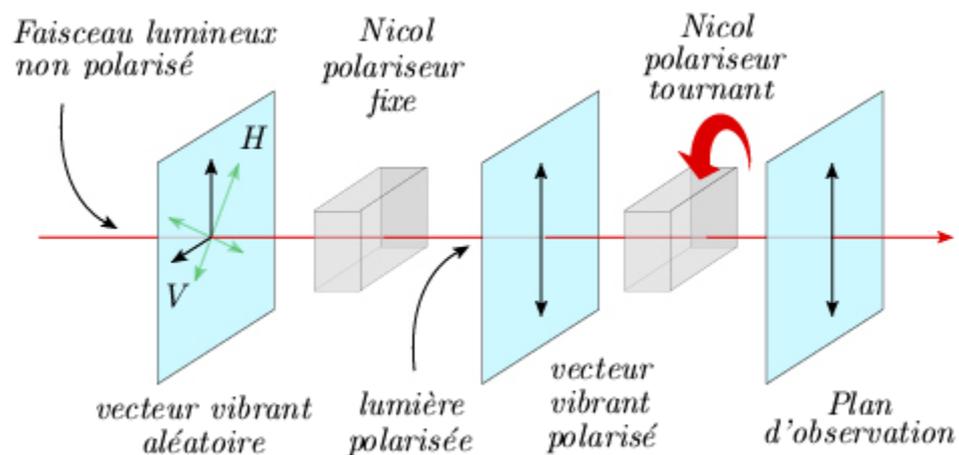


Figure 2. Formation et observation de la lumière polarisée.

Pour observer cette polarisation, on ajoute sur le parcours du faisceau un second Nicol dit analyseur. Ce cristal est tout à fait identique au précédent sauf qu'il est installé sur une bague qui permet de le faire tourner autour de l'axe de propagation de la lumière. Lorsque le plan de polarisation de ce second Nicol est parallèle à celui du Nicol polariseur, le vecteur vibrant du faisceau lumineux passe à travers ce second cristal. Si, par contre, on le fait tourner pour

amener son plan de polarisation à 90° du premier, le vecteur vibrant n'a plus la possibilité de traverser ce second Nicol. On observe alors une extinction de lumière. En poursuivant la rotation de ce Nicol jusqu'à 180° on retrouve l'intensité lumineuse initiale.

Si maintenant on fait tourner ce second Nicol (*C* dans la figure 3) pour amener son plan de polarisation à un angle α par rapport au premier (*B* dans la même figure), le vecteur vibrant n'a plus la possibilité de traverser entièrement ce second Nicol. Seule la projection de ce vecteur $m'n'$, identifiée par le segment pq sur le plan de polarisation du second Nicol, traverse ce dernier. On observe alors une extinction partielle de lumière : la grandeur du vecteur est alors donnée par le produit $mn \cos \alpha$, soit la longueur du segment pq . En poursuivant la rotation de ce Nicol, on observe une extinction complète du faisceau à un angle α de 90° , suivie d'une récupération complète de son intensité lorsque l'angle atteint 180° , donc lorsque les plans de polarisation des deux prismes de Nicol sont de nouveau parallèles. Pour un angle α quelconque, l'intensité de la lumière, proportionnelle au carré de la grandeur du vecteur, variera comme $\cos^2 \alpha$. Ce système constitue la base du principe de fonctionnement du polarimètre.

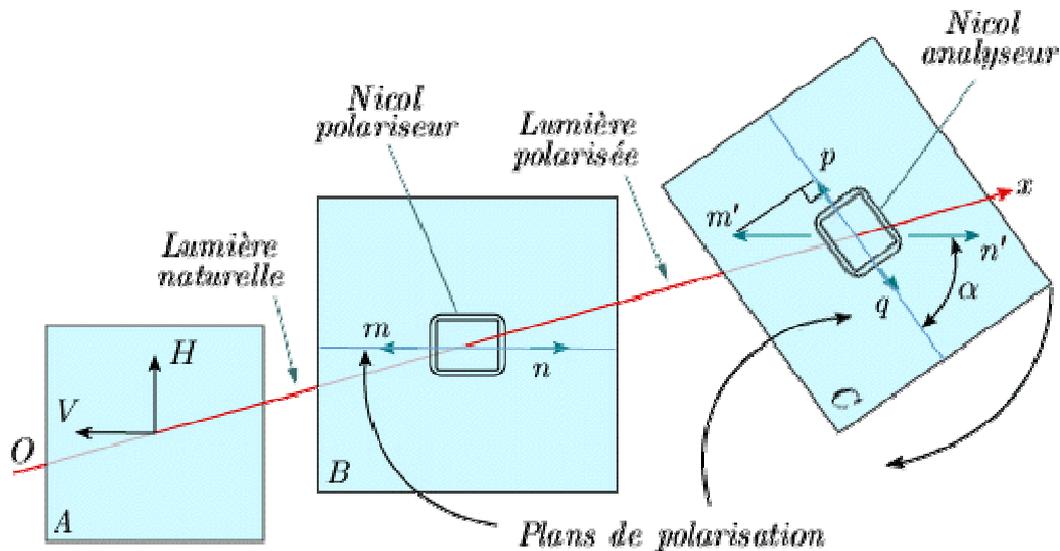


Figure 3. Effet de la rotation du Nicol analyseur sur l'intensité de la lumière transmise.

C. Polarisation de la lumière diffusée - particules sphériques ou isotropes

De manière quasi automatique la lumière diffusée par des particules sphériques ou isotropes est complètement polarisée si la lumière incidente est polarisée. En d'autres termes, un système quel qu'il soit ne peut dépolariiser une lumière polarisée. Si la lumière incidente est polarisée, la lumière diffusée l'est aussi.

Par contre, si la lumière incidente est de la lumière naturelle (c'est-à-dire non polarisée), la lumière diffusée est partiellement polarisée. Le plan de polarisation étant défini par la direction des rayons incidents et la direction d'observation, appelons H et V l'intensité de la lumière polarisée perpendiculairement et parallèlement au plan d'observation. Le rapport H / V est appelé **facteur de dépolariisation**.

On peut montrer que ce facteur varie comme $\cos^2 \theta$, où θ est l'angle entre la direction des rayons incidents et la direction d'observation (figure 4). À angle droit du faisceau incident, la polarisation est donc complète, car puisque $\cos \theta = 0$, on a $H = 0$. Dans la direction du rayon incident, on a $\cos^2 \theta = 1$ et $H = V$; la lumière diffusée est donc non polarisée. Entre les deux directions, elle est partiellement polarisée.

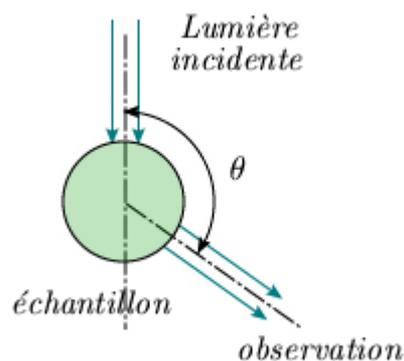


Figure 4. Observation de la diffusion de la lumière.

D. Polarisation de la lumière diffusée - particules anisotropes

La diffusion par des particules anisotropes conduit à une relation entre le facteur de dépolariisation et θ qui n'est plus aussi simple que la précédente. Cette relation inclut les caractéristiques géométriques de la particule. On peut donc déterminer le degré d'anisotropie

d'une molécule en mesurant le facteur de dépolarisation. Cette propriété est utilisée dans le cas où l'on observe des molécules de géométries particulières comme, par exemple, des molécules polymériques en forme de bâtonnet. Ces applications sont évidemment bien loin de l'objet de ce module et on ne décrira pas ici les phénomènes et les propriétés qui leur sont associés.

Effet Raman - observation expérimentale

Ce phénomène a été prédit par Adolf Smekal en 1923, et décrit théoriquement par les fondateurs de la mécanique quantique (Heisenberg en 1925, Schrödinger en 1926, Dirac en 1927). Il a été observé expérimentalement par le savant indien Sir Venkata Raman en 1928. Deux chercheurs russes, Grigori Landsberg et Leonid Mandelstam, ont aussi observé indépendamment et presque simultanément cet effet. Malencontreusement, l'Histoire n'a pas retenu le nom de ces derniers. Cet effet, au contraire de la diffusion normale, fait intervenir les propriétés internes de la molécule. Examinons de plus près les phénomènes observables.

On éclaire latéralement, au moyen d'une raie monochromatique très intense, une substance (diatomique ou polyatomique, mais nous ne traiterons ici que le cas de la molécule diatomique). On analyse au spectrographe la lumière diffusée perpendiculairement à la direction d'éclairement. En général, on utilise l'une ou l'autre des raies intenses visibles et ultraviolettes émises par l'arc au mercure (253,7 nm, 404,7 nm ou 435,8 nm), isolées au moyen d'un filtre approprié. On utilise aussi de plus en plus des raies émises par des lasers éclairant dans le visible, qui émettent une radiation beaucoup plus monochromatique (par exemple un laser à argon émettant à 514,5 nm).

Dans la lumière analysée, on trouve une raie dont la longueur d'onde est la même que celle de la radiation incidente. Cette raie est due à la diffusion normale dont il a été question plus haut. En plus de cette raie, on en observe une autre, beaucoup moins intense, décalée vers les grandes longueurs d'onde (figure 5). Si la raie excitatrice est très intense, et si on prend beaucoup de précautions pour diminuer l'intensité de la raie due à la diffusion normale, on observe de part et d'autre de celle-ci une série de raies très faibles approximativement équidistantes.

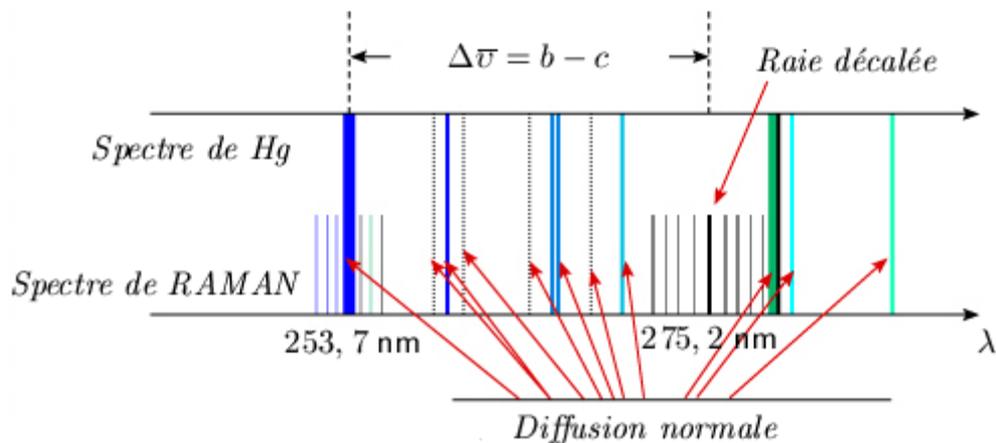


Figure 5. Spectre Raman de l'azote.

Dans le cas de HCl, l'intervalle de fréquence $\Delta\bar{\nu}$ entre la raie décalée et la raie excitatrice est $2\,886,0\text{ cm}^{-1}$. Par ailleurs, les raies équidistantes sont séparées par $41,6\text{ cm}^{-1}$ en moyenne. Remarquons tout de suite que si l'on reprend les constantes a , b et c qui entrent dans les formules expérimentales des spectres de rotation et de vibration, on constate pour HCl :

$$2a = 2 \times 20,60 = 41,20\text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\bar{\nu} = b - c = 2\,937,30 - 51,60 = 2\,885,70\text{ cm}^{-1}$$

Ces nombres sont si voisins des nombres tirés de l'effet Raman que l'on peut dire dès maintenant que la raie éloignée est certainement liée à la vibration de la molécule, les autres raies étant liées à la rotation.

Nous sommes donc en présence d'un effet de diffusion de la lumière dans lequel il y a interaction entre la lumière incidente et la molécule. Puisqu'il y a variation de fréquence de la lumière diffusée, il y a échange d'énergie entre la radiation électromagnétique et la molécule. Au contraire, la diffusion normale se fait sans échange d'énergie.

On peut comparer ces deux phénomènes à une collision élastique et à une collision inélastique entre une masse en mouvement et une autre, beaucoup plus grande et immobile. Dans la collision élastique, l'énergie cinétique totale, égale à l'énergie de la masse en mouvement, est conservée. La masse en mouvement repart avec la même énergie cinétique qu'avant la collision; l'énergie cinétique acquise par la masse immobile est négligeable.

Dans la collision inélastique, par contre, l'énergie cinétique totale change lors de la collision; l'énergie perdue ou acquise par la masse en mouvement est associée à une augmentation ou une diminution d'une même quantité d'énergie, mais sous une autre forme, par exemple l'énergie potentielle (interne) de la masse immobile. Nous verrons qu'il en est de même dans le cas de l'effet Raman.

Théorie de l'effet Raman

Considérons une onde électromagnétique incidente de fréquence ν , donc d'énergie $hc\bar{\nu}$. L'onde peut céder une partie de cette énergie à la molécule; cette partie cédée peut être employée à faire passer la molécule de son niveau fondamental vers l'un des ses niveaux excités. Si $hc \Delta\bar{\nu}$ est l'énergie nécessaire, on aura une lumière diffusée d'énergie E , exprimée en cm^{-1} , telle que :

$$E = \bar{\nu} - \Delta\bar{\nu} \quad (2)$$

Comme $\Delta\bar{\nu}$ ne peut prendre que des valeurs bien définies correspondant aux sauts entre les niveaux d'énergie de la molécule, la lumière diffusée sera formée de raies.

Si la molécule passe du niveau de vibration $v = 0$ au niveau $v = 1$, l'énergie qu'il lui faut est :

$$\Delta\bar{\nu} = G(1) - G(0) = \left[\frac{3\omega_e}{2} - \frac{9\omega_e x_e}{4} \right] - \left[\frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} \right] = \omega_e - 2\omega_e x_e \quad (3)$$

$$\text{Cas de HCl : } \Delta\bar{\nu} = \omega_e - 2\omega_e x_e = 2988,9 - 2 \times 51,6 = 2885,7 \text{ cm}^{-1}$$

On retrouve la valeur du déplacement de la raie éloignée. Cette raie est donc bien due à un échange d'énergie avec transition de vibration. D'autre part, il y a diminution d'énergie de la radiation initiale, donc diminution de la fréquence, ce qui entraîne un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

Une règle de sélection $\Delta v = \pm 1$ interdit pratiquement les sauts à des niveaux plus élevés que 1 à partir du niveau fondamental.

On peut se demander pourquoi on ne pourrait observer le processus inverse, soit une cession d'énergie de la molécule dans l'état $v = 1$ avec passage de cette dernière à l'état $v = 0$. On devrait dans ce cas observer une raie vers les courtes longueurs d'onde, symétrique de la

première. Cette raie n'est pas observable parce que la population du niveau $v = 1$ est très faible à la température ordinaire.

En effet, on peut montrer qu'à la température normale, le nombre de molécules diatomiques qui se trouvent avec une énergie correspondant au niveau de vibration $v = 1$ est, de plusieurs ordres de grandeurs, plus petit que le nombre de molécules situées sur le niveau $v = 0$. Pour trouver une population significative du niveau $v = 1$, il faut que l'énergie nécessaire pour atteindre ce niveau soit comparable à l'énergie disponible à la température de la molécule. On retrouve ce type de conditions, par exemple, dans des molécules diatomiques de masse réduite élevée, tel l'iode I_2 , ainsi que dans certaines molécules plus complexes. Dans ces cas les deux raies sont observées, la raie décalée vers les petites longueurs d'onde (ou les énergies élevées), appelée **raie anti-Stokes**, étant toujours moins intense que la première, la **raie Stokes** (Figure 6).

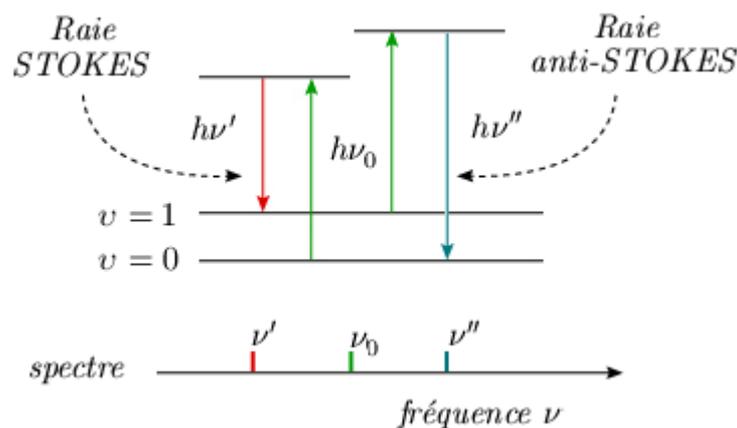


Figure 6. Transitions Raman de vibration.

De son côté, le spectre de raies équidistantes (figure 7) est dû à des transitions avec échange d'énergie entre les niveaux de rotation. Comme plusieurs de ces niveaux sont peuplés à la température ordinaire, on observe des raies de chaque côté de la raie excitatrice.

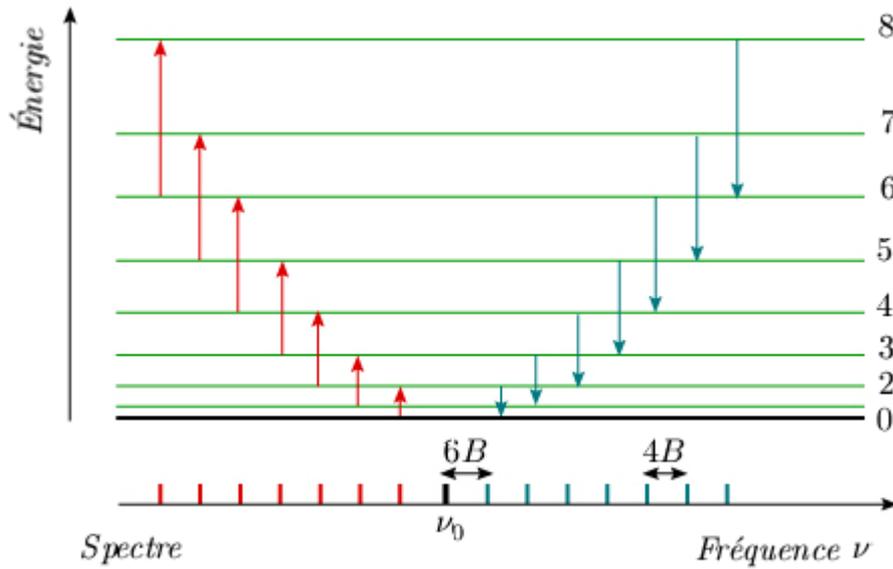


Figure 7. Transitions Raman de rotation.

L'intervalle des raies est le double de l'intervalle observé dans le spectre infrarouge car la règle de sélection est différente :

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad (4)$$

En ignorant l'effet de la distorsion centrifuge ou encore en posant $D = 0$, l'énergie d'une raie quelconque est :

$$F(J+2) - F(J) = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1)$$

$$\Delta(J+2, J) = F(J+2) - F(J) = 2B(2J+3) \quad (5)$$

De la même manière, la différence d'énergie entre les niveaux $J+3$ et $J+1$ est :

$$\Delta(J+3, J+1) = B(J+3)(J+4) - B(J+1)(J+2)$$

$$= 4BJ + 10B = 2B(2J+5)$$

de telle sorte que la différence entre deux raies successives est :

$$\Delta(J+3, J+1) - \Delta(J+2, J) = 2B[(2J+5) - (2J+3)] = 4B \quad (6)$$

Cette relation permet d'obtenir la valeur de la constante de rotation B et donc de calculer les distances internucléaires. Avec un appareil de grande dispersion, on obtient de la même

manière que pour les molécules hétéronucléaires les constantes de distorsion centrifuge D (tableau 1).

Tableau 1. Quelques caractéristiques physiques de molécules diatomiques homonucléaires.

Molécule	B (cm^{-1})	r_e (nm)	D (cm^{-1})	D / B
H_2	60,853	0,074 144	0,0471	$7,74 \cdot 10^{-4}$
$^{14}\text{N}_2$	1,99824	0,109 768	$5,76 \cdot 10^{-6}$	$2,882 \cdot 10^{-6}$
$^{14}\text{N} - ^{15}\text{N}$	1,9238			
$^{15}\text{N} - ^{15}\text{N}$	1,8577			
$^{16}\text{O}_2 (v = 0)$	1,43768	0,120 752	$4,839 \cdot 10^{-6}$	$3,366 \cdot 10^{-6}$
$^{16}\text{O}_2 (v = 1)$	1,4219		$4,623 \cdot 10^{-6}$	$4,623 \cdot 10^{-6}$
$^{16}\text{O} = ^{17}\text{O}^{(a)}$	1,3953		$4,303 \cdot 10^{-6}$	$4,303 \cdot 10^{-6}$
$^{16}\text{O} = ^{18}\text{O}$	1,3579		$4,965 \cdot 10^{-6}$	$4,965 \cdot 10^{-6}$
$^{16}\text{O}_2 (a^1 \Delta_g)^{(b)}$	1,4264	0,121 563	$4,86 \cdot 10^{-6}$	$3,40 \cdot 10^{-6}$
Cl-Cl	0,244	0,19879	$1,86 \cdot 10^{-7}$	$0,762 \cdot 10^{-6}$
$^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$	0,2365			
(a) : état vibrationnel; (b) : état électronique excité.				

Ce tableau confirme bien qu'en général la constante de distorsion centrifuge est négligeable devant la constante de rotation B .

Condition nécessaire à l'obtention de raies Raman - polarisabilité d'une molécule

La variation de moment dipolaire de la molécule est une condition nécessaire pour qu'un saut puisse se faire entre deux niveaux par absorption ou émission spontanée, que ce soit en rotation ou en vibration.

Mais dans le cas de l'effet Raman, ce qui est requis est une variation non pas du moment dipolaire, mais plutôt de la polarisabilité de la molécule.

Si on soumet une 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 produit donc cet effet. Cette déformation entraîne l'apparition d'un moment dipolaire induit; ce dernier est proportionnel à la polarisabilité de la molécule.

Or, le nuage électronique n'a pas exactement la même forme pour différents niveaux de vibration. On peut imaginer que sa tendance à se déformer sera également différente. C'est le phénomène qui constitue une variation de polarisabilité de la molécule.

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

Spectre Raman et spectre d'absorption infrarouge

On pourrait croire qu'on obtient les mêmes informations à l'aide des bandes d'absorption de vibration pure et des raies Raman de vibration. C'est partiellement vrai pour les molécules polyatomiques. Pratiquement, le spectre de rotation Raman étant très difficile à observer, il est peu utilisé et le spectre de rotation pure ou de rotation-vibration reste la meilleure source d'informations. L'effet Raman constitue cependant un complément non négligeable dans l'étude des structures puisque certaines transitions ne sont pas actives en absorption infrarouge (molécules diatomiques homonucléaires, par exemple) et qu'elles le sont en Raman. L'inverse est aussi vrai : certaines transitions actives en spectroscopie infrarouge ne le sont pas en Raman.

La détermination des fréquences de vibration peut se faire par l'une ou l'autre des deux méthodes, complémentaires, la spectroscopie Raman présentant certains avantages et inconvénients par rapport à la spectroscopie infrarouge.

Avantages du spectre Raman

- Certaines vibrations sont inactives dans l'infrarouge et actives en Raman (cas des molécules homonucléaires diatomiques).

- Le spectre Raman se trouve dans une région spectrale (le visible ou le proche ultraviolet) plus facile à étudier. En fait, on peut le placer dans la région spectrale que l'on veut.
- L'appareillage est moins coûteux, bien que l'introduction, là aussi, de l'informatique, a atténué cet avantage.

Inconvénients du spectre Raman

- A priori, toutes les molécules sont susceptibles d'effet Raman. Toutefois, les limites dans la sensibilité (liée à la dispersion des spectrographes utilisés dans le visible) et dans la précision des observations reliées à cet effet entraînent un nombre d'applications plus restreint.
- Expérimentalement, on observe de grandes difficultés dans la mesure d'intensité des raies. Comme celles-ci donnent accès à des informations sur la concentration des espèces, on conçoit que l'effet Raman ne constitue pas une approche généralisée ayant cet objectif.
- La structure de rotation est difficile à obtenir à cause de la présence de la diffusion Rayleigh et aux caractéristiques des sources lumineuses employées. Cependant, l'introduction de sources lasers monochromatiques a permis d'accroître sensiblement les performances des appareils Raman à ce chapitre, avec de manière concomitante une augmentation des coûts.