Théorie de la spectroscopie vibrationnelle

Isabelle Royaud[1], Robert Carles[2] et Marc Fontana[3]

[1] Institut Jean Lamour, Université de Lorraine CNRS UMR 7198, F-54011 Nancy, France
[2] CEMES, CNRS-Université Paul Sabatier UPR8011, F-31055 Toulouse, France
[3] LMOPS, Université de Lorraine-CentraleSupelec, F-57070 Metz, France

1 Ondes électromagnétiques

1.1 Description classique : fréquence, longueur d'onde et nombre d'ondes spectroscopique

Dans la **théorie classique** de Maxwell, une onde électromagnétique monochromatique, plane et progressive, est caractérisée par sa pulsation temporelle $\omega = 2\pi/T = 2\pi\nu$ où T est la période (en s) et ν la fréquence (en Hz). Dans un milieu transparent d'indice de réfraction n, cette onde se propage à la vitesse $v = c/n$ où $c \approx 3 \times 10^8$ m/s est la vitesse de la lumière dans le vide. On peut alors lui associer une pulsation spatiale (ou norme du vecteur d'onde $\mathbf{k}$) : $k = 2\pi/\lambda$, où λ est la longueur d'onde dans le milieu.

Les dépendances temporelle et spatiale sont liées par la relation $\omega(k)$, dite de dispersion, soit ici : $\omega = vk$, (ou $\lambda = vT$). En général v, et donc λ, dépendent de la pulsation : le milieu est dit « dispersif » avec $n = n(\omega)$.

Ainsi il est préférable de caractériser une onde électromagnétique par sa fréquence, ou par sa **longueur d'onde dans le vide** $\lambda_0 = c/\nu$. En fait il est d'usage d'introduire en spectroscopie vibrationnelle, **le nombre d'ondes spectroscopique** :

$$\overline{\nu} = \sigma_0 = \frac{1}{\lambda_0} \tag{1.1}$$

L'unité usuelle en spectroscopie vibrationnelle est le cm^{-1} avec

$$\overline{\nu}(\mathrm{cm}^{-1}) = \frac{10000}{\lambda_0(\mu\mathrm{m})} \tag{1.2}$$

L'onde est aussi caractérisée par sa polarisation qui est donnée par la direction du champ électrique $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ associé, et son intensité I (exprimée en W), qui est proportionnelle au carré de l'amplitude $\mathcal{E}_m$ de ce champ : $I \propto \mathcal{E}_m^2$. Ainsi on écrira le champ électrique d'une onde progressive selon $Oz(\,\mathbf{k} = ke_z)$ et polarisée rectilignement selon la direction Ox, repérée par le vecteur unitaire $\mathbf{e}_x$:

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_m \mathbf{e}_x \cos\left(\omega t - kz - \varphi\right)] \quad (3) \tag{1.3}$$

1.2 Notion de photons : énergie et quantité de mouvement

Dans la **théorie quantique**, on associe à cette onde électromagnétique monochromatique, plane et progressive, un flux de photons identiques d'énergie E et de quantité de mouvement $p = E/c$, ces deux grandeurs étant liées aux pulsations de l'onde par les relations dites d'Einstein et de Planck :

$$E = \hbar\omega \ = h\nu \qquad \text{et} \qquad p = \hbar k = h/\lambda \quad (4) \tag{1.4}$$

où $h = 6,62607015 \times 10^{-34}$J.s est la constante de Planck. La relation de dispersion lie E à p. Dans le vide la relation est linéaire, les photons se propageant à la vitesse c, soit $E = pc = hc/\lambda_0$. On exprime en général les énergies des photons en électrons-volts (1 eV $= 1,6 \times 10^{-19}$J) avec les relations de correspondance utiles :

$$\overline{\nu}(\mathrm{cm}^{-1}) = 8066\ E(\mathrm{eV}) \quad \text{ou} \quad E(\mathrm{eV}) = 1,24/\lambda_0(\mu\mathrm{m}) \tag{1.5}$$

Ainsi un photon de la gamme visible de longueur d'onde $\lambda_0 = 0.6\,\mu$m, pour lequel $T = 2 \times 10^{-15}$s $= 2$ fs, a une énergie $E \approx 2$ eV.

La grandeur correspondant à la polarisation de l'onde est liée au moment cinétique (ou spin) des photons. Quant à l'intensité I, elle correspond à un flux moyen de N photons par s : $I = Nh\nu$.

1.3 Spectre électromagnétique et spectrométries dédiées

2 Éléments de dynamique moléculaire et cristalline

2.1 Énergie d'une molécule diatomique : états électroniques ; états atomiques de translation, de rotation et de vibration

L'état dynamique d'une molécule se définit à partir de celui de ses électrons et de ses ions. On peut dissocier ces deux contributions en raison de la faible masse des électrons (approximation dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer). La dynamique des ions étant beaucoup plus lente, les électrons « suivent » ces derniers dans leurs déplacements. Les énergies des états électroniques sont en général de l'ordre de plusieurs eV et correspondent donc à des photons du domaine visible ou UV. C'est aussi l'ordre de grandeur des énergies de liaison (ou de dissociation) des molécules. En chimie, on les exprime souvent en kJ/mol. Rappelons la correspondance :

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Tableau 1 – Gammes du spectre électromagnétique et spectrométries correspondantes dans l'UV, le visible, le proche (NIR), moyen (MIR) et lointain infra-rouge (FIR)

	UV	**Visible**	**NIR**	**MIR**	**FIR**
$\overline{\nu}(\mathrm{cm}^{-1})$	50000-25000	25000-12500	12500-4000	4000-400	400-10
E(eV)	6 - 3	3 - 1,5	1,5 - 0,5	0,5 - 0,05	0,05 - 0,001
$\lambda_0(\mu\mathrm{m})$	0,2 - 0,4	0,4 - 0,8	0,8 - 2,5	2,5 - 25	25 - 1000
v	1,5 - 0,7 PHz	0,7 - 0,4 PHz	400 - 100 THz	100 - 10 THz	10 - 0,3 THz
T	0,7 - 1,5 fs	1,5 - 3 fs	3 - 10 fs	10 - 100 fs	0,1 - 3 ps

$$1\ \mathrm{eV/molecule} \Longleftrightarrow 96500\,\mathrm{J/mole} \approx 100\,\mathrm{kJ/mole}$$

Les énergies associées aux mouvements des atomes sont, comme nous allons le voir, beaucoup plus faibles.

On distingue les mouvements d'ensemble (translation et rotation) et les mouvements relatifs (élongations, torsions ou déformations internes). Les niveaux d'énergie respectifs correspondent, eux aussi, à des domaines distincts du spectre électromagnétique, de sorte qu'ils peuvent être en général séparés et détectés par des techniques spectroscopiques spécifiquement dédiées.

2.1.1 Énergie de translation

Considérons tout l'abord l'exemple le plus simple d'une molécule diatomique, composée de deux atomes de masses m_1 et m_2 (Fig. 1). Dans le référentiel du laboratoire R_{lab}, elle comprend 6 degrés de liberté correspondant aux déplacements des 2 atomes selon les 3 directions d'espace, qui se décomposent en 3 translations d'ensemble, 2 rotations (il n'y a pas de rotation selon l'axe de la molécule) et 1 translation relative des deux atomes.

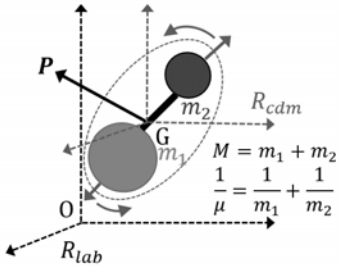


Figure 1 – Molécule en translation, rotation et vibration

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

On écrit l'énergie de translation d'ensemble de la molécule selon : $E_{tra} = P^2/(2M)$ où P est la quantité de mouvement totale et $M = m_1 + m_2$ la masse de la molécule.

Cette énergie n'est pas quantifiée et est généralement faible, sauf dans un gaz. On ne la considère pas dans cette analyse qui est menée dans le référentiel du centre de masse.

2.1.2 Énergie de rotation

Dans une **description classique**, l'énergie cinétique de **rotation** dans le référentiel du centre de masse R_{cdm} (Fig. 1) s'écrit sous la forme :

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2\mu r_0^2} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \tag{1.6}$$

où L est le moment cinétique de la molécule, μ sa masse réduite, et r_0 la longueur de la liaison à l'équilibre (Fig. 2).

Dans une **description quantique**, le moment cinétique est quantifié et on a :

$$L^2 = \ell\,(\ell\ +1)\,\hbar^2 \text{ et donc } E_\ell = \ \ell\,(\ell\ +1)\,\mathcal{B} \ \text{ avec } \mathcal{B} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \tag{1.7}$$

Les états de rotation sont alors repérés par le nombre quantique azimutal ℓ qui prend les valeurs successives 0 (état s), 1 (état p), 2 (état d)… et l'énergie de rotation d'une molécule prend des valeurs quantifiées E_ℓ. L'ordre de grandeur des énergies de rotation est donné par la valeur $\mathcal{B} \approx 10\ \text{cm}^{-1} \sim 1$ meV pour la molécule de HCl où $r_0 = 127$ pm. Les énergies de rotation correspondent donc au domaine des micro-ondes dans le spectre électromagnétique.

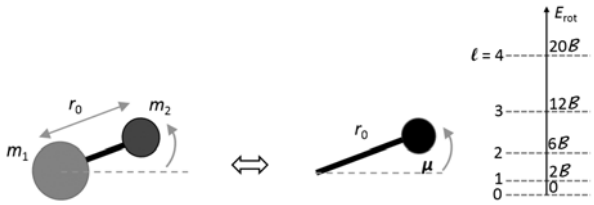


Figure 2 – Modèle d'un rotateur rigide et spectre énergétique correspondant

2.1.3 Énergie de vibration. Approximation harmonique

Pour étudier les vibrations de la molécule, plaçons-nous dans un référentiel lié à la molécule. L'interaction entre les deux atomes, d'origine électrique et quantique, est décrite par une énergie potentielle $V(r)$ dépendant de la distance interatomique r. La forme de cette énergie potentielle est assez bien décrite par une courbe dite de Morse et reportée sur la Fig. 3. Au voisinage de la position d'équilibre où cette énergie potentielle est minimale, $(dV/dr) = 0$ pour $r = r_0$, elle peut être développée en ne gardant que le premier terme non nul (**approximation** dite **harmonique**), selon :

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

$$V(r) = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r=r_0}(r-r_0)^2 + \ldots \quad \text{soit} \quad V(x) \approx \frac{1}{2}Kx^2 \tag{1.8}$$

où $x = \Delta r = r - r_0$ est l'élongation de la liaison par rapport à l'équilibre et $K = \left(d^2V/\mathrm{d}x^2\right)_0$ la constante de force de la liaison qui caractérise sa rigidité.

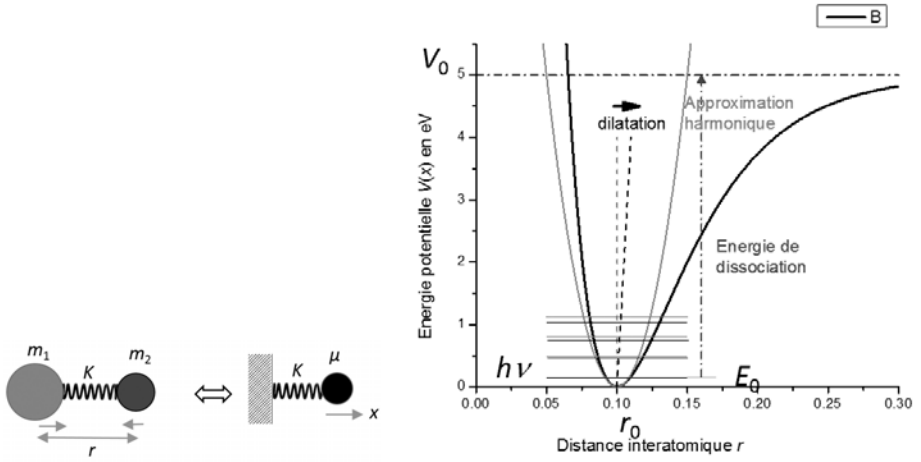


Figure 3 – Modèle de l'oscillateur harmonique et énergie potentielle de Morse

Dans une **description classique**, on en déduit la force de rappel élastique, qui dérive de cette énergie potentielle selon :

$$F = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} = -Kx \tag{1.9}$$

Le principe fondamental de la mécanique $\mu\ddot{x} = -Kx$ permet de déduire immédiatement l'équation du mouvement et la quantité de mouvement selon :

$$x = x_m\cos(\omega_0 t - \phi) \;\text{ et } p = \mu\dot{x} = -\mu\omega_0 x_m\sin(\omega_0 t - \phi) \text{ avec } \omega_0 = \sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{1.10}$$

étant la **pulsation propre associée à ce mode propre de vibration** d'amplitude maximale x_m. L'énergie de vibration vaut alors :

$$E_{vib} = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}Kx^2 = \frac{1}{2}\mu\omega_0^2 x_m^2 \tag{1.11}$$

Elle est donc proportionnelle au **carré de l'élongation maximale**.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Dans une **description quantique**, il convient de rechercher les fonctions propres $\psi_n(x)$ associées aux valeurs propres de l'énergie E_n, solutions de l'équation :

$$\widehat{\mathrm{H}}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \tag{1.12}$$

avec

$$\widehat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}Kx^2 \tag{1.13}$$

et

$$\widehat{\mathrm{p}} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \tag{1.14}$$

où $\widehat{\mathrm{H}}$ est l'opérateur énergie, ou hamiltonien, et $\widehat{\mathrm{p}}$ l'opérateur quantité de movement. La résolution de cette équation (*cf.* cours de physique quantique) conduit à :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 = E_0 + n\epsilon \tag{1.15}$$

avec

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \tag{1.16}$$

et

$$\epsilon = \hbar\omega_0 = h\nu_0 \tag{1.17}$$

Le traitement quantique montre que l'énergie de vibration de la molécule est quantifiée et repérée par un nombre quantique principal $n = 0,\ 1,\ 2, \ldots$. Elle peut être vue comme la **création de** n **quanta d'énergie** $\epsilon = \hbar\omega_0$ qui s'ajoutent à l'énergie minimale E_0, non nulle en physique quantique, dite énergie de « point zéro ». Les **spectres énergétiques**, continu pour l'oscillateur classique, et discret pour l'oscillateur quantique, sont reportés sur la Fig. 4.

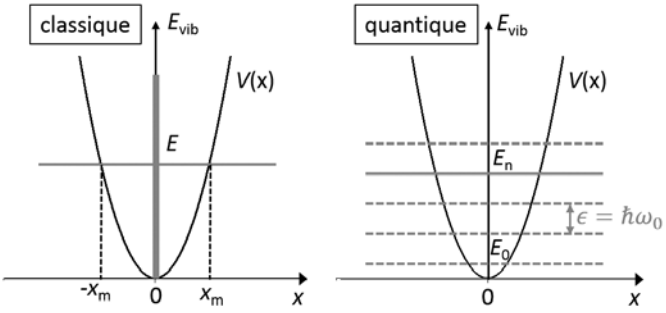


Figure 4 – Spectres énergétiques d'un oscillateur harmonique

À partir de ce modèle simple on peut estimer un certain nombre de variations relatives à la fréquence d'un mode de vibration : une diminution de la masse réduite ou une croissance de la force de liaison va se traduire par une augmentation de la fréquence.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Ainsi on peut déduire **l'effet isotopique** : par exemple pour les valeurs des fréquences de vibration de la molécule deutérée D_2O comparées à celles de H_2O (voir II.2.2). Au lieu de 3652, 3756 et 1545 cm^{-1}, elles se trouvent à 2671, 2788 et 1178 cm^{-1} respectivement ; ces valeurs sont très proches de celles que l'on peut attendre en considérant la simple variation de masse réduite entre les deux substances ($\mu_{H_2O}/\mu_{D_2O} = 0,728$).

Par ailleurs **l'effet de la seule constante de force** explique l'augmentation de la fréquence de la liaison carbone-carbone lorsque l'on passe d'une liaison simple à une liaison double voire triple : $\overline{\nu}_{C-C} = 1200$, $\overline{\nu}_{C=C} = 1650$ et $\overline{\nu}_{C\equiv C} = 2200$ cm^{-1}. De même la constante de force d'une molécule peut être modifiée si on passe de l'état gazeux à l'état liquide, puis à l'état solide. En fait l'environnement, où les forces inter moléculaires contribuent à une densité plus grande et donc à un renforcement de la constante de force, déplace la fréquence vers les hautes valeurs.

2.1.4 Population thermique des niveaux d'énergie

La probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E_n de dégénérescence g_n pour un système en équilibre à la température T est donnée par le facteur de Boltzmann :

$$\mathcal{P}(E_n) = \frac{1}{\mathcal{Z}} g_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \qquad \text{avec} \quad \mathcal{Z} = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \tag{1.18}$$

où $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K est la constante de Boltzmann.

Dans un ensemble de molécules à l'équilibre thermique, le rapport des populations respectives $\mathcal{N}_n$ et $\mathcal{N}_0$ des niveaux d'énergie respective E_n et E_0 (niveau fondamental supposé non dégénéré) vaut ainsi :

$$\frac{\mathcal{N}_n}{\mathcal{N}_0} = g_n \exp\left(-\frac{E_n - E_0}{k_B T}\right) \tag{1.19}$$

Il est utile ici de rappeler la correspondance :

$$(k_B T)_{300\ K} \approx 25 \text{ meV} \ \approx \ 200 \text{ cm}^{-1} \tag{1.20}$$

ce qui montre que les niveaux de translation et les premiers niveaux rotationnels d'une molécule sont peuplés à la température ambiante, alors qu'elle est dans l'état fondamental pour les niveaux vibrationnels et *a fortiori* électroniques.

2.1.5 Termes anharmoniques et dilatation

L'hypothèse du potentiel harmonique (Eq. 8) dans lequel se meuvent les atomes d'une molécule est rarement réaliste. Elle ne permet pas en particulier de rendre compte du phénomène de dissociation (nombre de niveaux fini) ou du phénomène de dilatation thermique, puisque la position moyenne d'un oscillateur harmonique est indépendante du niveau occupé et donc de la température (Fig. 4). Il convient donc, au lieu du potentiel parabolique, d'utiliser le potentiel de Morse (Fig. 3) qui rend compte à la

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

fois du phénomène de dissociation avec une valeur maximale V_0 du potentiel, et de celui de dilatation puisque la longueur moyenne de la liaison augmente si l'énergie du niveau occupé augmente (Fig. 3).

La résolution de l'équation de mouvement en incorporant les termes d'énergie potentielle d'ordre supérieur à 2 (Eq. 8) fait appel, dans le cas de faible anharmonicité, à la théorie des perturbations. C'est cette même approche que l'on utilise pour étudier l'effet d'une contrainte ou d'une pression sur le mode de vibration. Dans ce cas, les niveaux d'énergie vibrationnels ne sont plus équidistants, et « se tassent » progressivement (Fig. 3), selon :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \beta\ \hbar\omega_0 \quad \text{avec} \quad \beta\ = \frac{\hbar\omega_0}{4V_0} \tag{1.21}$$

Remarque : nous verrons que, la symétrie des états étant elle aussi modifiée, les règles de sélection sont aussi modifiées rendant possibles des transitions entre niveaux non adjacents.

2.1.6 Amortissement des oscillations et dissipation

En pratique, les oscillations d'une molécule ou des atomes d'un solide sont toujours amorties. On rend compte classiquement de ce phénomène en introduisant une force d'amortissement visqueux du type $-(\mu/\tau)\dot{x}$ dans l'équation du mouvement, dont la solution prend alors la forme d'une oscillation exponentiellement amortie :

$$x \approx x_m \exp[-t/(2\tau)]\ \cos(\omega_0 t - \phi) \tag{1.22}$$

L'énergie mécanique de l'oscillateur décroît, elle, exponentiellement au cours du temps avec la durée caractéristique τ.

En physique quantique, on traduit le phénomène en introduisant une durée de vie finie du niveau excité de l'oscillateur, ce qui lui confère un élargissement $\Delta\epsilon \approx \hbar/\tau$.

2.2 Cas d'une molécule polyatomique

Une molécule qui contient N atomes possède $3N$ degrés de liberté. Parmi ceux-ci, 3 sont associés à la translation du centre de masse et 3 (ou 2 si la molécule est linéaire) correspondent à une rotation d'ensemble ; par conséquent il existe $3N - 6$ degrés de liberté (ou $3N - 5$, respectivement) et autant de **modes propres de vibration**s internes. Ils correspondent aux diverses possibilités de modifier les longueurs des liaisons chimiques ou les angles entre liaisons adjacentes (coordonnées internes), de telle sorte que tous les déplacements atomiques s'effectuent, pour chacun d'eux, avec la même **pulsation** dite **propre**.

2.2.1 Recherche des modes propres de vibration

Pour déterminer les modes propres et pulsations propres de vibration, il faut considérer l'ensemble des forces interatomiques. C'est un problème complexe, et généralement on fait appel à un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Dans l'approximation

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

harmonique, on ne conserve comme précédemment (Eq. 8) dans l'énergie potentielle V que les termes d'ordre 2 dans son développement en série de Taylor en fonction des différents déplacements atomiques. On introduit ainsi les constantes de force $K^{ij}_{\alpha\beta}$ entre deux atomes i et j se déplaçant respectivement de u^i_α et u^j_β selon les différentes directions cartésiennes ($\alpha,\ \beta\ = x,\ y$ ou z) :

$$K^{ij}_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial u^i_\alpha \partial u^j_\beta} \tag{1.23}$$

Le principe fondamental de la dynamique conduit alors à $3N$ équations différentielles couplées qui, pour chaque atome i, de masse m_i, se mettent sous la forme :

$$m_i\ \ddot{u}^i_\alpha = \ -\ \sum_{j,\beta} K^{ij}_{\alpha\beta} u^j_\beta \tag{1.24}$$

dont on recherche les solutions harmoniques de pulsation ω sous la forme :

$$u^i_\alpha = \ \frac{U^i_\alpha}{\sqrt{m_i}}\ \cos(\omega t - \phi^i_\alpha) \tag{1.25}$$

On obtient ainsi un système de $3N$ équations linéaires couplées :

$$\sum_{j,\beta} \left(\frac{K^{ij}_{\alpha\beta}}{\sqrt{m_i m_j}} - \omega^2 \delta_{ij}\ \delta_{\alpha\beta} \right) u^j_\beta = 0 \tag{1.26}$$

soit :

$$\left([\mathrm{D}] - \omega^2\,[\mathrm{I}]\right)[\mathrm{U}] = 0 \tag{1.27}$$

sous forme matricielle, en introduisant la **matrice dynamique** [D], matrice carrée $3N \times 3N$ de composantes $D^{ij}_{\alpha\beta} = K^{ij}_{\alpha\beta}/\sqrt{m_i m_j}$, la matrice colonne [U] associée aux $3N$ déplacements u^i_α, et la matrice unité [I].

La diagonalisation de la matrice dynamique permet de déterminer les $3N$ pulsations propres et vecteurs propres associés (y compris les rotations et translations d'ensemble, de pulsation nulle). Cette opération est facilitée par la prise en compte *a priori* des différents éléments de symétrie de la molécule (plus précisément, des **différentes opérations de symétrie qui laissent la molécule invariante**). Selon un principe général, dit de Curie, les divers modes propres vont refléter cette symétrie, ce qui permet de les classer. C'est ainsi qu'à partir de considérations de symétrie, on peut prévoir que certains modes propres sont équivalents, et la pulsation propre associée, donc **dégénérée**. Par exemple, si pour un type de déplacements, deux (ou trois) directions sont équivalentes, les pulsations propres correspondantes seront doublement (ou triplement) dégénérées.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

De manière plus explicite, l'examen des symétries fait appel à **la théorie des groupes**. Il est particulièrement efficace, non seulement pour la détermination des modes propres, mais aussi pour l'examen **des règles de sélection**, c'est-à-dire pour prévoir si ces divers modes seront effectivement observables en spectrométrie Raman ou infra-rouge (*cf.* 4.3).

En pratique, on classe également les différents modes propres en fonction de considérations physiques qualitatives. C'est ainsi que dans un système moléculaire complexe, on peut distinguer en fonction de leurs fréquences, les **vibrations internes et externes**. Ces dernières, liées aux interactions intermoléculaires ($K^{ij}_{\alpha\beta}$ plus faibles) et/ou impliquant des ensembles plus grands (masses plus grandes), conduisent à des fréquences plus faibles que celles des vibrations interatomiques « internes ».

Enfin, on peut classer les divers modes propres selon les types de déplacements, en distinguant les vibrations d'**élongations**, liées au changement de longueur de liaison et notées conventionnellement « ν », des vibrations de **déformations**, liées au changement d'angles de liaison, et notées « δ » (Fig. 5).

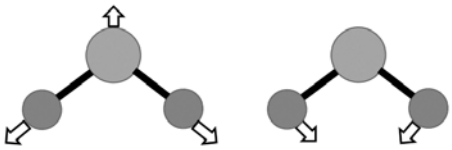


Figure 5 – Vibrations d'élongations (à gauche) et de déformations (à droite)

Même si les modes propres impliquent en principe toute la molécule, quelques vibrations peuvent être analysées en termes de type de liaison (simple, double ou triple), ou en termes de groupements fonctionnels (C−H, C = O...) qui dépendent de l'environnement des liaisons vibrantes dans la molécule (*cf.* 4.4).

2.2.2 Exemples

(a) Les modes propres de la molécule d'eau H_2O

C'est une molécule triatomique non linéaire, comportant donc $3 \times 3 - 6 = 3$ modes propres de vibrations, classés selon (Fig. 6) :

- Élongation symétrique (ν_s) à 3652 cm^{-1}.
- Élongation antisymétrique (ν_{as}) à 3756 cm^{-1}.
- Déformation (δ) à 1545 cm^{-1}.

(b) Les modes propres de la molécule de dioxyde de carbone CO_2

C'est aussi une molécule triatomique, mais linéaire, comportant donc $3 \times 3 - 5 = 4$ modes propres de vibrations, classés selon (Fig. 7) :

- Élongation symétrique (ν_s) à 1340 cm^{-1}.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

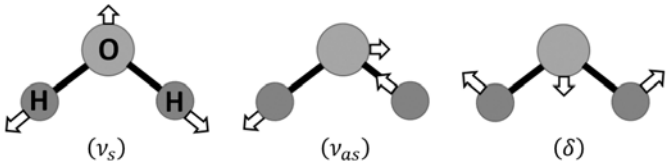


FIGURE 6 – Les modes vibrationnels fondamentaux de l'eau H_2O

· Élongation antisymétrique (ν_{as}) à 2340 cm^{-1}.

· Déformation, doublement dégénérée (δ) à 667 cm^{-1}.

Remarque : en fait le mode d'élongation symétrique est sujet au phénomène de résonance, dit de Fermi, qui conduit à un dédoublement de la bande correspondante (*cf.* 4.4.2).

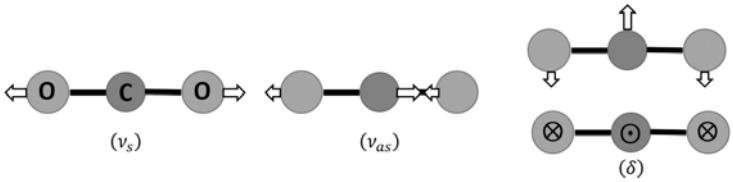


FIGURE 7 – Les modes vibrationnels fondamentaux de CO_2

2.3 Vibrations dans un réseau cristallin

Un cristal est constitué d'un arrangement périodique à 3 dimensions d'un très grand nombre d'atomes et la recherche des modes propres de vibration est encore plus complexe. Pour simplifier l'analyse, il convient de prendre en compte, ici aussi, tout d'abord les symétries. Un cristal est composé du **motif chimique** au sein d'une maille dite primitive, et celle-ci est répétée par translation dans toutes les directions d'espace, formant ainsi un **réseau périodique**.

2.3.1 Recherche des modes propres d'une chaîne linéaire diatomique

Il est pertinent de considérer le cas simple d'un solide unidimensionnel constitué d'une chaîne linéaire diatomique composée de N_m mailles de pas a, avec $N_m \gg 1$. Chaque maille contient deux atomes de masses m_1 et m_2 et le réseau est défini par les translations na (avec $n = 0, 1, 2, \ldots, N_m - 1$) selon l'axe O$x$ de la chaîne (Fig. 8). On se limite pour l'instant aux déplacements longitudinaux selon cet axe, des deux atomes, soit $\alpha = \beta = x$ dans Eq. 24. Le système présente donc $2N_m$ degrés de liberté.

Dans **l'approximation harmonique**, l'énergie potentielle élastique se met sous la forme :

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

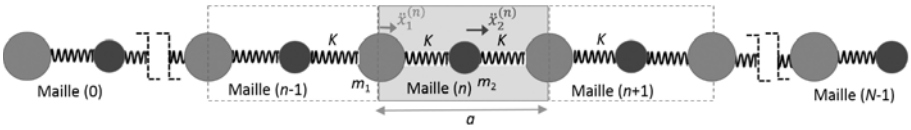


FIGURE 8 – Chaîne linéaire diatomique

$$V = \frac{1}{2}K\sum_{n=0}^{N-1}\left\{\left[x_1^{(n)} - x_2^{(n)}\right]^2 + \left[x_1^{(n+1)} - x_2^{(n)}\right]^2\right\} \tag{1.28}$$

en posant $K_{\alpha\beta}^{ij} = K$ et en repérant les atomes par leur type (1 ou 2) et la maille (n) à laquelle ils appartiennent. Dans l'approche classique, on déduit du principe fondamental de la dynamique les équations du mouvement des atomes. Pour l'atome de type 2 de la maille (n), on déduit son équation de mouvement des Eq. 23 à 27, en posant $u_\alpha^i = x_2^{(n)}$:

$$m_2\ddot{x}_2^{(n)} = -K\left[x_1^{(n)} - x_2^{(n)}\right] - K\left[x_1^{(n+1)} - x_2^{(n)}\right] \tag{1.29}$$

Pour l'atome de type 1 il suffit de permuter les indices 1 et 2 et remplacer $(n+1)$ par $(n-1)$.

On recherche les modes propres de vibration sous la forme d'ondes monochromatiques (pulsation ω), en prenant en compte ici la symétrie de translation, ou périodicité. Elle s'explicite (**théorème de Bloch**) en énonçant que les mouvements dans les différentes mailles ne diffèrent que d'un simple facteur de phase, selon :

$$x_2^{(n)} = x_{2m}^{(0)}\cos\left(\omega t - qna\right) \quad \text{et en écrivant d}'\text{autre part} \quad x_2^{(N_m)} = x_2^{(0)} \tag{1.30}$$

comme **condition aux limites périodiques** puisque $N_m \gg 1$. De cette condition, on déduit que $\cos\left(qN_m a\right) = 1$: le vecteur d'onde q, dit de Bloch, prend ainsi N_m valeurs distinctes :

$$q_p = p\frac{2\pi}{N_m a} \quad \text{avec} \quad p = -\frac{N_m}{2} \;\text{ à }\; \frac{N_m}{2} - 1 \tag{1.31}$$

qui appartiennent à l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a]$ appelé **première zone de Brillouin** de l'espace réciproque. En substituant dans les équations du mouvement, on en déduit un système de deux équations couplées :

$$\begin{array}{rcl} -m_1\omega^2 x_{1m}^{(0)} & = & -2Kx_{1m}^{(0)} + Kx_{2m}^{(0)}\left[1 + \exp\left(-iqa\right)\right] \\ -m_2\omega^2 x_{2m}^{(0)} & = & -2Kx_{2m}^{(0)} + Kx_{1m}^{(0)}\left[1 + \exp\left(iqa\right)\right] \end{array} \tag{1.32}$$

Ce système peut être écrit sous forme matricielle (Eq. 27) selon :

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

$$\left([\mathrm{D}] - \omega^2(q)\,[\mathrm{I}]\right)[\mathrm{Q}(q)] = 0 \tag{1.33}$$

où [D] est la matrice dynamique et [Q(q)] la matrice colonne du vecteur propre associé à chaque pulsation propre $\omega^2(q)$ et définissant les déplacements correspondants des atomes. En diagonalisant ainsi la matrice [D], la chaîne des $2N_m$ **oscillateurs couplés** que sont les $2N_m$ atomes de la chaîne, sont remplacés par $2N_m$ **oscillateurs fictifs indépendants**. On détermine donc ainsi, pour les N_m valeurs de q, les couples de pulsations propres :

$$\omega_{\pm}^2(q) = \frac{1}{2}\omega_0^2\left\{1 \pm \left[1 - \alpha^2 \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right]^{1/2}\right\} \text{ avec } \omega_0^2 = \frac{2K}{\mu} \text{ et } \alpha^2 = \frac{4\,m_1 m_2}{(m_1+m_2)^2} \tag{1.34}$$

2.3.2 Relations de dispersion et nature des modes

Les courbes correspondantes, dites **branches de dispersion**, sont représentées sur la Fig. 9.

La branche de haute fréquence ω_+ prend une valeur maximale au centre de la zone de Brillouin ($q = 0$), appelé Γ : $\omega_+(0) = \omega_0 = (2K/\mu)^{1/2}$. Le mode propre associé correspond au mouvement relatif des deux atomes tel que $m_1 x_1 + m_2 x_2 = 0$: la cellule élémentaire est globalement immobile (Fig. 9b). Il est l'homologue du mode de vibration d'une molécule. Les modes de la branche de haute fréquence sont appelés **modes** (ici **longitudinaux**) **optiques LO** (Fig. 9a). Cette dénomination d'« optique » provient du fait que les modes à $q = 0$ peuvent être excités par un champ électromagnétique, fondement même des spectroscopies IR et Raman.

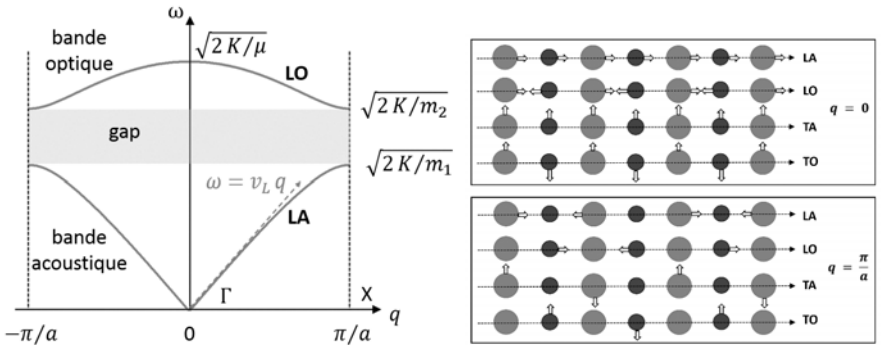


FIGURE 9 – Courbes de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique (a) et modes propres du centre et bord de zone de Brillouin (b)

En revanche, la branche de basse fréquence ω_- prend une valeur nulle au centre de la zone de Brillouin ($q = 0$) : $\omega_-(0) = 0$. Le mode propre associé correspond au mouvement d'ensemble des deux atomes tel que $x_1 = x_2$: la cellule élémentaire se déplace en bloc. C'est l'homologue du mode de translation pour une molécule. Les

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

modes de la branche sont appelés **modes longitudinaux acoustiques LA** (Fig. 9). Cette dénomination d' « acoustique » provient du fait qu'au voisinage du centre de zone ($q \approx 0$), c'est-à-dire pour de grandes longueurs d'onde ($\lambda = 2\pi/q \gg a$), on a :

$$\omega_{-}(q) \approx v_L |q| \quad \text{où} \quad v_L = a(K/2M)^{\frac{1}{2}} \tag{1.35}$$

représente la vitesse longitudinale d'une onde de déformation élastique de la chaîne : dans un solide tridimensionnel, ce sera la **vitesse du son**.

Au point nommé X (Fig. 9), en bord de zone de Brillouin ($|q| = \pi/a$), les deux pulsations propres sont (si $m_1 > m_2$) :

$$\omega_{+}(\pi/a) = \omega_{\mathrm{LO}}(X) = (2K/m_2)^{1/2} \quad \text{et} \quad \omega_{\mathrm{LA}}(X) = (2K/m_1)^{1/2} \tag{1.36}$$

pour lesquelles, seul un des deux atomes de la maille est mobile (Fig. 9b). Les différents modes propres de vibration se répartissent ainsi (Fig. 9) en **deux bandes** de fréquence, l'une optique et l'autre acoustique, séparées par un **gap** séparant les modes LA(X) et LO(X). Ce gap s'annule si les deux atomes sont identiques.

2.3.3 Notion de phonon

Comme dans le cas de la molécule, l'étude peut être développée dans le cadre quantique. La diagonalisation de la matrice dynamique ayant été réalisée (Eq. 30), on peut simplement écrire l'énergie de vibration de la chaîne (et son hamiltonien correspondant) comme résultant de la contribution de $2N$ oscillateurs harmoniques indépendants de pulsations propres $\omega_{\pm}(q)$, notées plus simplement ω_i. L'hamiltonien de la chaîne et ses valeurs propres s'écrivent alors simplement sous la forme :

$$\widehat{\mathrm{H}} = \sum_{i=1}^{2N} \widehat{\mathrm{H}}_i \quad \text{et} \quad E_{vib} = \sum_{i=1}^{2N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_i \tag{1.37}$$

L'énergie de vibration est ainsi définie par la donnée des nombres n_i de quanta d'énergie $\epsilon_i = \hbar\omega_i = h\nu_i$ de chacun des oscillateurs. Nous avons vu qu'à chaque mode propre est aussi associé un vecteur d'onde q_p (noté ici q_i) appartenant à la zone de Brillouin (Eq. 30) et on peut lui associer une quantité de mouvement : $p_i = \hbar q_i$. Par analogie avec les modes propres du champ électromagnétique (*cf.* 1.1), on leur associe des **excitations élémentaires** appelées **phonons**, caractérisées par une énergie ϵ_i et une quantité de mouvement p_i. À l'exception des phonons acoustiques de grande longueur d'onde, les relations de dispersion $\epsilon_i(p_i)$ ou $\omega_i(q_i)$ sont non linéaires (Fig. 9). En outre elles sont périodiques de période $2\pi/a$ (Eq. 31) et il est plus rigoureux de parler de **pseudo-quantité de mouvement**.

L'énergie moyenne d'agitation thermique à la température T résulte du peuplement des différents niveaux d'énergie des oscillateurs qui composent le cristal (ici la chaîne). Cette énergie peut alors être décrite comme celle du gaz de phonons associé. À la température T, le nombre moyen de phonons d'énergie $\hbar\omega_j$ qui sont, comme les photons, des bosons, est donné par la **statistique de Bose** :

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

$$\overline{n}\,(\omega_j, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_j / k_B T) - 1} \tag{1.38}$$

2.3.4 Généralisation à plusieurs dimensions et à plus de deux atomes

Dans le cas de la chaîne linéaire, des résultats similaires peuvent être obtenus pour décrire les modes de vibrations transverses (déplacements perpendiculaires à l'axe de la chaîne et donc au vecteur d'onde $\mathbf{q}$). On parlera de branches TO et TA. Notons que les branches T sont doublement dégénérées et qu'on a donc pour la chaîne diatomique $6N_m$ degrés de liberté et donc $6N_m$ modes propres répartis selon les N_m valeurs possibles du vecteur d'onde (Eq. 30) en 3 branches acoustiques (2 TA et 1 LA) et 3 branches optiques (2 TO et 1 LO). À ces divers types de déplacements, on associe les divers **états de polarisation** pour les phonons correspondants (Fig. 9b).

Le passage du modèle unidimensionnel au modèle tridimensionnel est aisé dans le cas important des cristaux diatomiques que sont la plupart des cristaux semiconducteurs cubiques covalents (comme Si), III-V (comme GaAs) ou II-VI (comme ZnS) car on retrouve selon les directions cristallographiques de haute symétrie, comme [001] (côté du cube) ou [111] (diagonale du cube), la même forme pour la matrice dynamique. Dans des directions de plus basse symétrie, la dégénérescence des modes transverses est perdue, mais on associe toujours 3 états de polarisation aux divers phonons.

Lorsque la maille primitive contient plus de deux atomes, et que la symétrie du cristal est plus basse, la diagonalisation de la matrice dynamique (Eq. 32) est plus difficile à réaliser et les méthodes numériques sont nécessaires. Les différents modes propres de vibration ne peuvent plus être caractérisés par la symétrie d'un vecteur déplacement (relatif ou d'ensemble). En outre le simple modèle de constantes de forces élastiques entre atomes adjacents est souvent insuffisant et des formes de potentiels inter-atomiques plus affinées sont requises. Actuellement les méthodes dites *ab initio* sont particulièrement performantes. Toutes ces approches ne seront pas exposées ici.

Cependant il est important de rappeler quelques règles de dénombrement simples. Le nombre de modes propres de vibration d'un cristal est $d \times s \times N_m$ où d est la dimensionnalité, s le nombre d'atomes par maille primitive et N_m le nombre de mailles que contient le cristal. Pour chaque direction du vecteur d'onde $\mathbf{q}$, on a $d \times s$ branches de dispersion dont d sont obligatoirement acoustiques et, donc $d(s-1)$ optiques. Par exemple, pour un cristal tridimensionnel contenant 4 atomes par maille, on a 3 branches acoustiques et 9 branches optiques. En revanche, pour un cristal de métal noble, comme l'or ou l'argent, qui ne possède qu'un atome par maille primitive, il n'existe que 3 branches acoustiques.

2.4 Cas des molécules et des cristaux polaires. Susceptibilité électronique

2.4.1 Polarisabilité ionique et électronique

Lorsque les deux atomes d'une molécule sont différents, comme pour H-Cl, leur différence d'électronégativité se traduit par une polarité de la liaison (Fig. 10). Elle possède un **moment dipolaire permanent** $\boldsymbol{\mu} = \delta q \mathbf{r}_0$ où δq est la charge de l'atome

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

(ou ion) chargé positivement et $\mathbf{r}_0$ la position de cet atome par rapport à l'autre. Les molécules homonucléaires comme O_2, N_2 ou H_2 (Fig. 10) ne possèdent pas de moment dipolaire permanent et celui-ci reste nul au cours de la vibration.

Pour une molécule polyatomique, il convient d'additionner vectoriellement les moments dipolaires des diverses liaisons. La molécule triatomique comme H_2O possède un moment dipolaire permanent ; en revanche la molécule de CO_2, linéaire, n'en possède pas (Fig. 10). Cependant au cours de sa vibration, celle-ci peut perdre son centre de symétrie et acquérir un moment dipolaire dynamique (*cf.* 4.3).

Sous l'effet d'un champ électrique (par exemple celui d'une onde électromagnétique), les dipôles peuvent s'orienter, et aussi changer de valeur : dans ce cas, on parle de **moment dipolaire induit** $\delta\boldsymbol{\mu}$.

Le moment dipolaire s'exprime dans le système international en C.m (ou usuellement en Debye : 1 D $= 3,34 \times 10^{-30}$C.m).

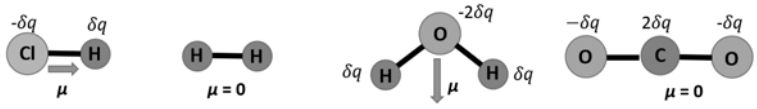


Figure 10 – Moments dipolaires permanents de quelques molécules

Pour le cas d'un cristal, revenons au cas simple du cristal diatomique unidimensionnel (Fig. 8), et supposons qu'une charge, notée e^*, soit transférée sous l'effet de la vibration (on parle de **charge effective dynamique**), par exemple de l'atome de masse m_1 vers l'atome de masse m_2. À l'interaction élastique précédente s'ajoute maintenant une interaction électrique.

En notant $\mathcal{E}_l$ le champ électrique selon Ox, agissant localement sur les atomes, les équations du mouvement (Eq. 31) pour le mode de vibration optique de centre de zone ($q = 0$) deviennent :

$$\begin{aligned} -m_1\omega^2 x_{1m}^{(0)} &= -2K\left[x_{1m}^{(0)} - x_{2m}^{(0)}\right] - e^*\mathcal{E}_l \\ -m_2\omega^2 x_{2m}^{(0)} &= -2K\left[x_{2m}^{(0)} - x_{1m}^{(0)}\right] + e^*\mathcal{E}_l \end{aligned} \tag{1.39}$$

On en déduit le déplacement relatif des deux atomes, avec $\omega_0 = (2K/\mu)^{1/2}$:

$$x_m = x_{2m}^{(0)} - x_{1m}^{(0)} = \frac{e^*}{\mu\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)}\mathcal{E}_l \tag{1.40}$$

ce qui génère par cellule un dipôle électrique induit d'origine ionique, $e^* x_m$. En tenant compte de la déformation des deux nuages électroniques, toujours présente sous l'action d'un champ électrique, et caractérisée par une polarisabilité électronique α_e, le moment dipolaire électrique par maille (noté p_e) résulte de ces deux contributions (Fig. 11), soit :

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

$$p_e = p_{ion} + p_{elec} = e^* x_m + \alpha_e \varepsilon_0 \mathcal{E}_l = \left[\frac{e^{*2}}{\mu \varepsilon_0 \left(\omega_0^2 - \omega^2\right)} + \alpha_e \right] \varepsilon_0 \mathcal{E}_l \tag{1.41}$$

où ε_0 est la permittivité absolue du vide. Dans le système international utilisé ici, la polarisabilité est homogène à un volume.

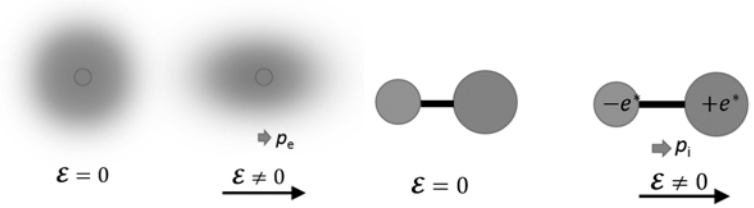


Figure 11 – Polarisation électronique et ionique

2.4.2 Relation de Lyddane-Sachs-Teller

En confondant, pour simplifier, champ local $\mathcal{E}_l$ et champ macroscopique $\mathcal{E}$, on déduit la polarisation électrique $\mathbf{P}$ pour une unité de volume contenant N dipôles. La relation linéaire entre $\mathbf{P}$ et $\mathcal{E}$ qui en résulte définit la susceptibilité électronique χ du cristal, puis la permittivité diélectrique relative (ou constante diélectrique), notée ici ε, selon :

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p}_e = \chi \varepsilon_0 \mathcal{E} \quad \text{et} \quad \varepsilon = 1 + \chi = 1 + \chi_{elec} + \chi_{ion} = 1 + N\alpha_e + \frac{Ne^{*2}}{\mu \varepsilon_0 \left(\omega_0^2 - \omega^2\right)} \tag{1.42}$$

On introduit alors la valeur de la constante diélectrique haute fréquence ($\omega \gg \omega_0$), ε_∞, et celle dite « statique », ε_s, à basse fréquence ($\omega \ll \omega_0$) :

$$\varepsilon_\infty = 1 + N\alpha_e \quad \text{et} \quad \varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \frac{Ne^{*2}}{\mu \varepsilon_0 \omega_0^2} \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \varepsilon_\infty + \left(\varepsilon_\infty - \varepsilon_s\right) \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \tag{1.43}$$

Le mode LO s'accompagne d'une onde de polarisation qui « écrante » le champ $\mathcal{E}$, et conduit à une valeur nulle de la constante diélectrique. Dans ce modèle, les déplacements transverses ne génèrent aucune polarisation et la pulsation du mode TO se confond avec la fréquence mécanique ω_0. On a ainsi :

$$\varepsilon_r\left(\omega_{LO}\right) = 0 \quad \text{et} \quad \varepsilon_r\left(\omega_{TO}\right) \to \infty \quad \text{d'où} \quad \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} = \left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}}\right)^2 \tag{1.44}$$

Cette dernière relation, qui porte de nom de Lyddane-Sachs-Teller (LST), permet de relier aisément les propriétés vibrationnelles aux propriétés diélectriques d'un matériau, à partir des fréquences des modes TO et LO. Elle montre que plus la liaison est

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

polaire (e^* grand) et plus l'écart (*splitting*) LO-TO est grand au centre de zone. Dans le cas d'un cristal polyatomique, elle se généralise selon :

$$\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} = \prod_i \left(\frac{\omega_{LO,i}}{\omega_{TO,i}}\right)^2 \tag{1.45}$$

3 Interactions rayonnement électromagnétique / matière

3.1 Approche classique

3.1.1 Réponse linéaire d'un milieu

Soumise à une onde électromagnétique incidente de pulsation ω, la matière constituée des charges électroniques et ioniques se polarise, comme nous venons de le voir, sous l'action du champ électrique $\mathcal{E}$ qui lui est associé. La réponse dynamique du milieu, que l'on suppose ici **linéaire**, est définie par la susceptibilité électrique $\chi(\omega)$, ou par sa polarisabilité $\alpha(\omega)$ si on effectue l'étude d'une seule molécule (Eq. 41). Ces **grandeurs** sont en général **tensorielles** (de rang 2, notées $\widetilde{\boldsymbol{\chi}}$ ou $\widetilde{\boldsymbol{\alpha}}$), la polarisation ou le moment dipolaire induits n'étant **pas colinéaires** au champ $\mathcal{E}$:

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} (\varepsilon_0 \mathcal{E}) \tag{1.46}$$

La réponse d'un milieu matériel n'est jamais instantanée en raison de l'inertie des porteurs de charge : la réponse (la polarisation) est déphasée par rapport à l'excitation (le champ électrique appliqué). La façon la plus élégante pour traduire ce retard est d'utiliser la notation complexe : dans ce cas la constante diélectrique et la susceptibilité deviennent des **grandeurs complexes** (que nous considérons ici comme scalaires, ce qui est vrai dans un milieu isotrope) :

$$\underline{\chi} = \underline{\varepsilon} - 1 = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \tag{1.47}$$

Cette équation traduit implicitement deux phénomènes physiques fondamentaux dans l'interaction entre le rayonnement et la matière :

- D'une part, elle dépend de la pulsation ω de l'onde, ce qui traduit le **phénomène de dispersion**.
- D'autre part, elle comporte une partie imaginaire, responsable de l'**absorption**.

3.1.2 Absorption de rayonnement. Loi de Beer-Lambert

La propagation de l'onde dans le milieu est décrite par l'introduction d'un vecteur d'onde complexe

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

$$\underline{k} = k' + ik'' = k_0 \underline{n} \quad \text{où} \quad \underline{n} = n + i\kappa \; = \sqrt{\underline{\varepsilon}} = \sqrt{1 + \underline{\chi}} \tag{1.48}$$

est l'indice complexe, sa partie réelle, n, étant l'indice de réfraction et sa partie imaginaire, κ, l'indice d'extinction. Le champ électrique de l'onde polarisée selon Ox et se propageant selon Oz (Eq. 3) a alors pour nouvelle expression, en notation complexe :

$$\underline{\mathcal{E}} = \underline{\mathcal{E}}_m \mathbf{e}_x \, \exp(-k''\mathrm{z}) \, \exp[i(k'z - \omega t)] \tag{1.49}$$

L'intensité de l'onde décroît exponentiellement avec la distance parcourue selon :

$$I(z) = |\underline{\mathcal{E}}|^2 = \; I(0)\exp(-2k''z) = \; I(0)\exp(-\alpha z) \quad \text{où} \quad \alpha \; = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0} \tag{1.50}$$

est le coefficient d'absorption linéique, exprimé généralement en cm^{-1}. On démontre ainsi la **loi de Beer-Lambert relative à l'absorbance A_λ** (sans dimension), que l'on met en pratique sous la forme :

$$A_\lambda = -\log_{10}\left[\frac{I\,(z)}{I\,(0)}\right] = \frac{\alpha}{\ln(10)} z = \varepsilon_\lambda \; C \; z \tag{1.51}$$

où C est la concentration (en mol.L^{-1}), ε_λ l'absorptivité ou coefficient d'extinction molaire (en (en L.mol^{-1}.cm^{-1}) et z l'épaisseur de l'échantillon (en cm).

En introduisant dans le modèle simple de l'oscillateur moléculaire (Eq. 41) la durée τ d'amortissement (Eq. 22), la constante dielectrique dans la gamme des fréquences de vibration (IR lointain) devient :

$$\underline{\varepsilon} = 1 + \underline{\chi} = \varepsilon_\infty + \frac{Ne^{*2}}{\mu\varepsilon_0 \left(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau\right)} \tag{1.52}$$

On en déduit la valeur du coefficient d'extinction correspondant :

$$\kappa \; = \frac{\chi"(\omega)}{2n} \approx \frac{\chi"(0)}{2n} \frac{1}{1 + 4(\omega - \omega_0)^2 \tau^2} \tag{1.53}$$

Le spectre d'absorption correspondant à une fréquence propre de vibration est ainsi une lorentzienne centrée sur cette fréquence et dont la largeur totale à mi-hauteur est égale à $1/\tau$. C'est un profil habituel de résonance qui traduit ici que le transfert d'énergie entre le rayonnement et le vibrateur (molécule ou solide) est maximal lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est égale à celle de ce vibrateur : $\omega \; = \omega_0$. C'est le principe de base de la spectrométrie d'absorption infrarouge pour l'étude des vibrations.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Une **règle** importante, dite **de sélection** en spectrométrie infrarouge, résulte du fait que seules les vibrations susceptibles de moduler la polarisation, ou le moment dipolaire dans le cas d'une molécule, peuvent être absorbées (*cf.* 4.2.1).

Remarque : le même raisonnement peut être appliqué à un vibrateur électronique, c'est-à-dire aux oscillations des nuages électroniques autour des noyaux. Celles-ci se situant dans le domaine du rayonnement UV-visible, on trouve le principe de base de la spectrométrie d'absorption UV-visible pour l'étude des propriétés électroniques de la matière.

3.1.3 Diffusion de rayonnement élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman)

Examinons l'interaction d'une onde électromagnétique dans la gamme UV-visible avec la matière. Le champ électrique de cette **onde incidente**, en notations réelles, s'écrit : $\mathcal{E}_{\boldsymbol{i}} = \mathcal{E}_m \cos(\omega_i t - \mathbf{k}_i.\mathbf{r} - \varphi)$. Les oscillateurs moléculaires, trop lents, ne réagissent pas à l'action de l'onde : $\omega_i \gg \omega_0$ dans Eq. 41 et donc $\chi_{ion} \approx 0$ d'où $\chi \approx \chi_{elec}$ que nous notons simplement χ_e et supposons à valeurs réelles dans la faible gamme de pulsations autour de ω_i que nous considérons ici. Si les atomes sont en mouvement, les électrons les « suivent » (approximation de Born-Oppenheimer, *cf.* 2.1) et la susceptibilité électronique est ainsi modulée par ce mouvement.

Considérons ainsi une onde harmonique de déformation dans un solide, de pulsation ω_j, de vecteur d'onde $\mathbf{q}_j$, et d'amplitude $Q = \ Q_m \cos(\omega_j t - \mathbf{q}_j.\mathbf{r})$. La polarisation électronique du milieu, $P = \varepsilon_0 \chi_e \mathcal{E}_{\boldsymbol{i}}$, est modulée selon :

$$P(\mathbf{r},t) = \varepsilon_0 \left[\chi_e(0) + \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial Q} \right)_0 Q_m \cos(\omega_j t - \mathbf{q}_j.\mathbf{r}) \right] \mathcal{E}_m \cos(\omega_i t - \mathbf{k}_i.\mathbf{r} - \varphi) \quad (1.54)$$

En tenant compte de l'identité $\cos(a)\ \cos(b)\ = [\cos(a+b) + \cos(a-b)\ ]/2$, on constante que cette polarisation va générer, par superposition des rayonnements émis par les dipôles oscillants, une nouvelle **onde** dite **diffusée**, comprenant deux contributions :

a. Une onde de même pulsation $\omega_d = \omega_i$ (**diffusion élastique**) et de même vecteur d'onde $\mathbf{k}_d = \mathbf{k}_i$ traduisant la simple propagation de l'onde dans le milieu. Cependant si le milieu est inhomogène à l'échelle de la longueur d'onde du rayonnement incident, ce qui génère une fluctuation Δk_i, la diffusion se produit dans des directions différentes de l'onde incidente : c'est la **diffusion Rayleigh**.
b. Deux ondes de pulsations différentes (**diffusion inélastique** ou **diffusion Raman**) et de vecteurs d'ondes différents, l'une de fréquence plus faible $\omega_d = \omega_i - \omega_j$ appelée **diffusion Stokes**, l'autre de fréquence plus élevée $\omega_d = \omega_i + \omega_j$ appelée **diffusion antiStokes**. Dans le cas particulier où l'onde de vibration est de nature acoustique, on parle de **diffusion Brillouin**.

Comme la longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda_0 \approx$ quelques centaines de nm dans le visible) est très grande devant les distances interatomiques ($a \approx$ quelques dizièmes de nm), on a toujours :

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

$$\|\mathbf{k}_i\| \approx \|\mathbf{k}_d\| \ \sim \ k_0 = 2\pi/\lambda_0 \ll 2\pi/a \tag{1.55}$$

Cette relation, importante, montre qu'en optique (UV, visible ou IR) les interactions n'impliquent que des modulations de très grande longueur d'onde, ou ce qui est équivalent, que le vecteur d'onde du rayonnement est pratiquement inchangé en module. Dans le cas de la diffusion Raman n'impliquant qu'un mode propre de vibration, **seuls les modes du centre de la zone de Brillouin sont concernés** (au point Γ, *cf.* Fig. 9).

Une autre **règle** importante, dite **de sélection**, liée aux symétries des modes de vibration et à celle du processus d'interaction, sera exposée plus loin (*cf.* 4.2).

Remarques :

1. Pour une molécule, il n'est pas utile de considérer la partie spatiale puisque la vibration ne se propage pas ; si celle-ci est diatomique, la variable Q s'identifie à l'élongation x de la liaison (*cf.* Eq. 3) et le rôle de la susceptibilité électronique χ_e est joué par la polarisabilité électronique α_e (Eq. 40).

2. L'absorption est liée à la **polarisation** qui est une grandeur vectorielle (tenseur de rang 1) alors que la diffusion Raman est liée à la **polarisabilité** qui est une grandeur tensorielle de rang 2. La première ne fait intervenir qu'un champ électrique (celui de l'onde absorbée), la seconde deux champs électriques (celui de l'onde incidente et celui de l'onde diffusée). On conçoit donc que les règles de sélection (*cf.* 4.2) soient différentes, voire exclusives.

3.2 Approche quantique

3.2.1 Transitions

La physique quantique traduit les interactions comme des **transitions entre états**, auxquelles sont associées des **probabilités de transition**, dépendantes du type d'interaction et de la symétrie des états impliqués. La lumière est évidemment décrite en termes de photons, les propriétés électroniques en termes d'**excitations** électroniques et la dynamique moléculaire en termes **d'excitations rotationnelles et vibrationnelles**, ces dernières étant des phonons dans le cas particulier d'un solide cristallin. L'interaction lumière-matière la plus importante est de nature **dipolaire électrique**.

Les processus microscopiques à la base de ces interactions peuvent être décrits comme des **collisions**, généralement **inélastiques**, entre les diverses excitations élémentaires. Il convient d'écrire alors les **lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement** au cours de ces processus.

En outre, ces transitions sont possibles si elles sont autorisées par les **règles de sélection** qui sont liées aux probabilités de transition. Elles peuvent être déduites d'arguments de symétrie et font appel à la théorie des groupes (*cf.* 4.2). Les sections efficaces associées dépendent de ces probabilités, mais aussi des propriétés optiques des échantillons (réflectance et absorbance) et bien évidemment du spectromètre utilisé (*cf.* 4.1).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

3.2.2 Absorption et émission

Lors de **l'absorption d'un photon** incident d'énergie $\hbar\omega_i$, la transition électronique entre un état initial occupé d'énergie E_i et un état final vide d'énergie E_f (Fig. 12) est possible moyennant le respect des lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement :

$$\hbar\omega_i + E_i = E_f + \Delta E_c \quad \text{et} \quad \hbar\mathbf{k}_i = \Delta\mathbf{k} \tag{1.56}$$

Nous avons vu que le vecteur d'onde d'un photon est très faible, et qu'en conséquence la **transition** est **directe** (**Δk=0)** pour un cristal, ou la variation d'énergie cinétique négligeable pour une molécule ($\Delta E_c = 0$). On a donc :

$$\omega_i = (E_i - E_f)/\hbar \tag{1.57}$$

Dans **l'approximation harmonique**, les règles de sélection pour une **interaction dipolaire** électrique n'autorisent que des transitions entre niveaux d'énergie adjacents (*cf.* 4.2.1). Compte tenu des Eq. 15 et 7, on en déduit les fréquences observables dans un spectre d'absorption par un oscillateur harmonique, ou un rotateur rigide, respectivement :

$$\omega_0 = (\omega_i)_{vib} \quad \text{soit} \quad (\overline{\nu}_i)_{vib} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{et} \quad (\overline{\nu}_i)_{rot} = \ell\frac{2\mathcal{B}}{hc} \tag{1.58}$$

Le spectre d'absorption d'une molécule diatomique comprend ainsi une raie unique de vibration, dite **fondamentale**, dans le domaine IR lointain (Fig. 14) et une série de raies équidistantes de rotation dans le domaine des micro-ondes. Quant au solide cristallin son spectre d'absorption comporte une série de raies aux fréquences des phonons optiques de centre de zone (en **k=0**).

Le processus **d'émission** d'un photon, **induite** par une onde incidente, par transition électronique entre les deux mêmes états que précédemment (Fig. 12) satisfait aux mêmes lois de conservation et aux mêmes règles que l'absorption, elle aussi induite. Cependant, il existe un autre processus d'**émission**, dite **spontanée**, qui est indépendant de la présence de l'onde car tout niveau excité possède une durée de vie finie (Fig. 12). Le rapport des sections efficaces dépend donc de la température puisque la population du niveau initial E_i est inférieure à celle du niveau final E_f (Eq. 19).

Lorsque plusieurs excitations sont simultanément absorbées, les lois de conservation (Eq. 55 et 56) conduisent à, par exemple dans le cas de deux excitations i et j :

$$\omega_0 = (\omega_i)_{vib} + (\omega_j)_{vib} \tag{1.59}$$

Dans ce cas, le spectre d'absorption peut comporter, hormis les bandes fondamentales, des bandes dites **harmoniques** (ou *overtones*) lorsque les deux excitations sont iden-

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

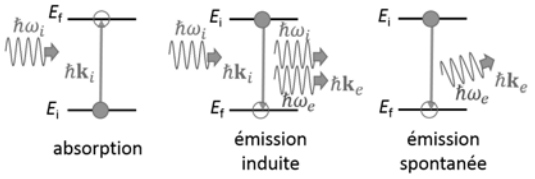


FIGURE 12 – Schémas énergétiques relatifs aux processus à un photon : absorption et émission

tiques, $\omega_0 = 2\,(\omega_i)_{vib}$, ou de **combinaisons** lorsqu'elles sont différentes. Ces bandes sont généralement d'intensité plus faible que les fondamentales.

3.2.3 Diffusion

Un processus de **diffusion** est la combinaison successive des deux processus précédents et implique donc deux photons (Fig. 13). C'est donc un processus physique non linéaire. Les états intermédiaires d'énergie E_a et E_b sont en général « virtuels ». Lorsqu'ils coïncident effectivement avec des états électroniques réels de la molécule ou du solide, la probabilité de transition devient beaucoup plus importante et on parle de **diffusion résonnante**.

Lorsqu'il n'y a qu'un seul état intermédiaire, et donc que l'énergie du système matériel est inchangée à l'issue des processus, on retrouve la **diffusion Rayleigh élastique** avec $\hbar\omega_i = \hbar\omega_d$ et donc $\overline{\nu}_d = \overline{\nu}_i$.

Lorsqu'il y a deux états intermédiaires (Fig. 13), le processus est **inélastique**,et la transition entre les deux états intermédiaires est due à la création (**processus Stokes**) ou la destruction (**processus antiStokes**) d'une excitation élémentaire (quantum de vibration ou phonon… voire un autre type d'excitation comme un magnon, une paire électron-trou, un exciton…) : le processus est dit de **diffusion Raman** (ou **Brillouin** dans le cas particulier d'un phonon acoustique).

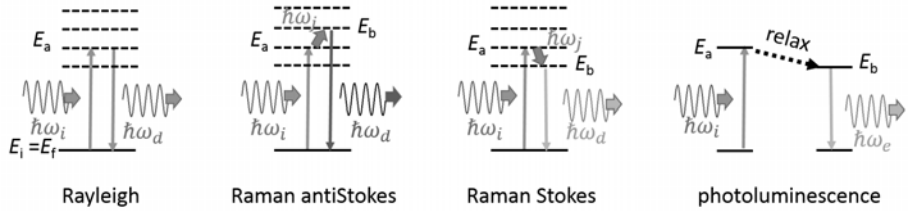


FIGURE 13 – Schémas énergétiques relatifs aux processus à deux photons

Les lois de conservation globales de l'énergie et du vecteur d'onde s'écrivent :

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_d + (E_a - E_b) \quad \text{et} \quad \hbar\mathbf{k}_i = \hbar\mathbf{k}_d + \hbar\Delta\mathbf{k}_{diff} \tag{1.60}$$

Pour un processus impliquant une excitation élémentaire d'énergie $\hbar\omega_j$ (Fig. 13) et de vecteur d'onde $\mathbf{q}_j$, on retrouve le résultat classique :

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_d \pm \hbar\omega_j \quad \text{soit} \quad \overline{\nu}_d = \overline{\nu}_i \mp \overline{\nu}_j \quad \text{et} \quad \mathbf{q}_j = \mp \Delta\mathbf{k}_{diff} \approx \mathbf{0} \tag{1.61}$$

le signe supérieur correspondant au processus Stokes (création). Un schéma du spectre Raman correspondant est constitué de deux raies décalées de $\overline{\nu}_j$ par rapport à la raie Rayleigh, et en pratique, **on compte positivement le décalage de la raie Stokes** (Fig. 14) : $\left(\Delta\underline{\nu}_j\right)_{Raman} = \pm\overline{\nu}_j$.

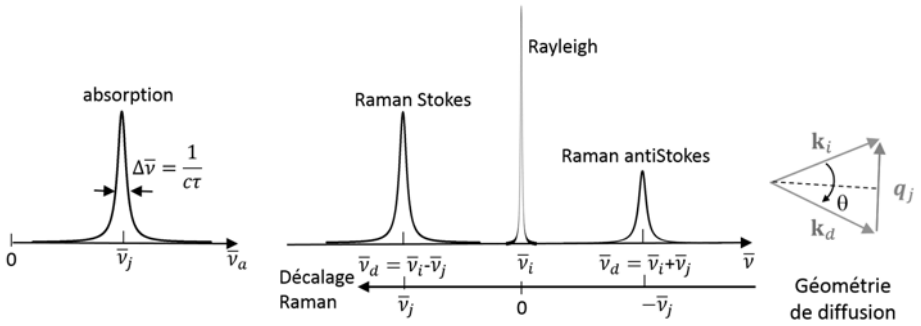


Figure 14 – Spectres théoriques d'absorption infrarouge (à gauche) et de diffusion Raman par un mode de vibration (au centre). À droite, schéma de la géométrie de diffusion

Dans le cas particulier de la **diffusion Brillouin**, les raies Stokes et antiStokes sont très proches de la raie Rayleigh, ce qui nécessite l'utilisation de spectromètres spécifiques, à très haute résolution spectrale. D'un point de vue plus fondamental, la relation de dispersion des modes acoustiques étant linéaire (Eq. 34), on peut calculer plus précisément le décalage Brillouin en fonction de la vitesse du son v_s, de l'indice optique n du milieu et de l'angle de diffusion θ. En tenant compte de la géométrie de diffusion (Fig. 14), avec $\|\mathbf{k}_i\| \approx \|\mathbf{k}_d\| = k_{i0}n$, on a :

$$\omega_j = v_s\,|q_j\,| \quad \text{et} \quad q_j \;= 2k_{i0}n\,\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{d'où} \quad \left(\Delta\underline{\nu}_j\right)_{Brillouin} = 2n\frac{v_s}{c}\overline{\nu}_{i0}\,\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{1.62}$$

La spectrométrie Brillouin permet donc de **mesurer l'indice optique ou les propriétés élastiques** *via* v_s, d'un milieu.

En fait les raies Stokes et antiStokes ne sont pas d'égale intensité en raison de l'asymétrie des processus évoquée pour l'absorption et l'émission (Fig. 12) puisque seule la diffusion Stokes peut bénéficier du processus spontané. Les processus induits bénéficient du facteur d'amplification donné par le nombre $\overline{n}\,(\omega_j, T)$ d'excitations (qui sont toujours des bosons) présentes à la température T considérée (Eq. 37). En négligeant toute autre dépendance (en supposant notamment que les effets de résonance sont négligeables et que la réponse du dispositif expérimental est indépendante de la fréquence), on a :

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

$$\frac{I_{St}}{I_{aSt}} = \frac{\overline{n}\left(\omega_j, T\right) + 1}{\overline{n}\left(\omega_j, T\right)} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}\right) > 1 \tag{1.63}$$

La diffusion Raman est ainsi un des rares processus physiques qui permet de **déterminer la température absolue** d'un échantillon, quelles que soient les excitations impliquées. Sa sensibilité est directement liée au facteur $\hbar\omega_j/k_BT$ et devient inopérant à basse température ou à haute fréquence car $I_{aSt} \rightarrow 0$. Rappelons ici que $(k_BT)_{300\ K} \approx 25$ meV $\approx$ 200 cm^{-1}.

Lorsque deux (ou plusieurs) excitations sont impliquées dans un processus de diffusion on parle de **diffusion Raman du second ordre** (ou d'ordre supérieur). Les lois de conservation conduisent alors à :

$$\overline{\nu}_d = \overline{\nu}_i \mp \overline{\nu}_{j1} \mp \overline{\nu}_{j2} \quad \text{et} \quad \mp \mathbf{q}_{j1} \mp \mathbf{q}_{j2} = \Delta\mathbf{k}_{diff} \approx \mathbf{0} \tag{1.64}$$

Comme dans le cas de l'absorption infrarouge, on parle d'harmoniques ou d'*overtones* si les deux excitations sont identiques, et de combinaisons si elles sont différentes ; ces processus sont là aussi généralement d'intensité plus faible que ceux du premier ordre. Notons que dans le cas de phonons, ceux-ci peuvent appartenir à toute la zone de Brillouin puisque q_{j1} et q_{j2} ne sont pas nuls en général : on a ainsi accès à tous les modes de vibration du cristal. En pratique on observe ceux dont la densité spectrale est élevée, c'est-à-dire ceux du centre et des bords de la zone de Brillouin où les courbes de dispersion sont horizontales (point X sur Fig. 9).

Enfin les deux processus, absorption et émission, peuvent être temporellement disjoints par une phase de relaxation du système matériel entre des deux états intermédiaires. Le photon émis n'est plus corrélé au photon incident (Fig. 13) car cette phase peut durer quelques ps ou ns, et est beaucoup plus longue que celle d'un processus Raman, qui relève, lui, de la gamme des fs. On parle alors de **processus de photoluminescence** ou de **fluorescence**. Ils se distinguent en pratique des processus Raman par le fait que la position spectrale des photons émis $\overline{\nu}_e$ est indépendante de celle des photons incidents. Souvent intenses, ces processus peuvent masquer le signal Raman. Celui-ci ne devient observable qu'en choisissant une longueur d'onde laser excitatrice, éloignée de ces longueurs d'onde d'émission.

4 Spectroscopies infrarouge et Raman

4.1 Différentes spectroscopies de la matière et gammes spectrales

4.1.1 Historique

Après avoir exposé, d'une part, la dynamique des atomes dans une molécule diatomique ou polyatomique puis d'un solide (*cf.* 2), et d'autre part, les interactions entre un rayonnement électromagnétique et ces systèmes matériels (*cf.* 3), il convient d'examiner les principes des spectroscopies qui permettent de les mettre en évidence et de les exploiter expérimentalement. Les principaux processus optiques intervenant

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

lorsqu'un rayonnement incident monochromatique est dirigé vers un échantillon sont schématisés sur la Fig. 15.

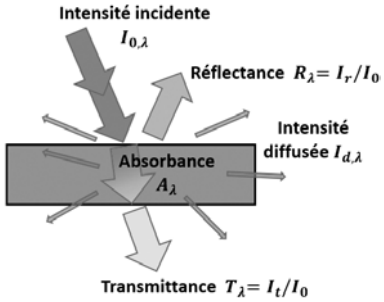


FIGURE 15 – Processus optiques : réflexion, absorption, transmission et diffusion et grandeurs physiques associes

Il existe deux grandes classes de spectroscopies selon les interactions mises en jeu. D'une part, on considère celles basées sur **l'absorbance ou la réflectance infrarouge**, se déclinant en (voir Table 1 et Fig. 16) :

· **SPIR** (spectrométrie proche infrarouge ou *near infrared NIR*)

$$0,8 < \lambda_0 < 2,5 \text{ µm} \quad \text{soit} \quad 12500 > \overline{\nu} > 4000 \text{ cm}^{-1}$$

· **SMIR** (moyen infra-rouge ou *mid infrared*)

$$2,5 < \lambda_0 < 25 \text{ µm} \quad \text{soit} \quad 4000 > \overline{\nu} > 400 \text{ cm}^{-1}$$

· **FIR** (infra-rouge lointain ou *far infrared*)

$$25 < \lambda_0 < 1000 \text{ µm} \quad \text{soit} \quad 400 > \overline{\nu} > 10 \text{ cm}^{-1}$$

D'autre part, on considère celles basées sur la **diffusion inélastique** d'un rayonnement qui peut aller de la gamme X à la gamme IR, mais qui exploitent principalement la gamme **UV** et surtout la gamme **visible**, et qualifiées de :

· **Raman** pour les modes moléculaires et les phonons optiques, avec comme décalages :

$$30 < \overline{\nu} < 4500 \text{ cm}^{-1} \quad \text{soit} \quad 1 < \nu < 150 \text{ THz}$$

· **Brillouin** pour les phonons acoustiques, avec des décalages beaucoup plus faibles :

$$0,3 < \overline{\nu} < 30 \text{ cm}^{-1} \quad \text{soit} \quad 10 < \nu < 1000 \text{ GHz}$$

Ces différentes spectroscopies ont été mises en œuvre après un certain nombre de découvertes, dont les principales sont celles de :

· Rayonnement infrarouge par F.W. Herschel en 1800.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

· Absorption infrarouge, par W. Anney et E. Festing en 1881.

· Diffusion Brillouin, par L. Brillouin en 1922.

· Diffusion Raman, simultanément par C.V Raman (prix Nobel en 1930) et K.S. Krishnan d'une part, et par G.S. Landsberg et L.I. Mandelstam, d'autre part, en 1928.

· Spectroscopie NIR : K. Norris en 1964.

· Spectroscopie Brillouin à multi-interféromètre de Fabry-Perot par J. Sandercock en 1970.

· Spectroscopie Raman exaltée de surface ou *SERS* par Fleischman et coll. en 1974.

Depuis leur découverte, les spectroscopies ont évidemment bénéficié des considérables progrès techniques sur :

· les sources (lasers, halogènes, rayonnement synchrotron...) ;
· les systèmes optiques (microscopies optiques confocales, à balayage, en champ proche ou en ondes évanescentes, à transformée de Fourier ; multi-spectromètres, fibres, filtres interférentiels...) ;
· les systèmes de détection (photomultiplicateurs, bolomètres, CCD...) ;
· et le traitement ou l'exploitation (imageries, stockage, chimiométrie).

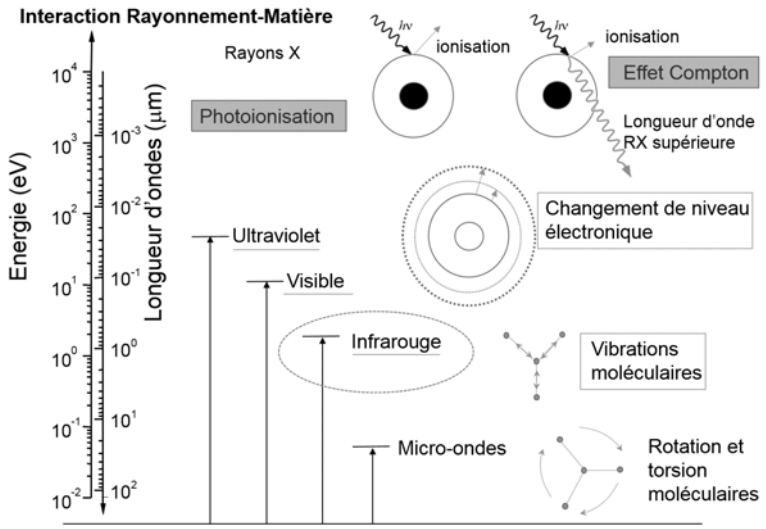


Figure 16 – Les interactions lumière-matière : excitations et gammes spectrales correspondantes

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

4.1.2 Principe des spectroscopies IR

Les spectroscopies IR sont basées sur l'absorption (*cf.* 3.1.2) d'un rayonnement électromagnétique par les modes de vibration polaires de la matière (gaz, liquides ou solides) grâce à l'interaction dipolaire électrique. Elles permettent **d'identifier les vibrateurs** présents dans le matériau étudié (Fig. 14) et de **quantifier le nombre de liaisons** chimiques ainsi identifiées.

Pour les matériaux peu diffusants et pas trop absorbants (non opaques), les spectromètres sont basés sur une géométrie de transmission (Fig. 17a) et mesurent pour chaque intensité incidente $I_{0,\lambda}$ de longueur d'onde λ_0, l'intensité transmise $I_{t,\lambda}(z)$ à travers un échantillon d'épaisseur z. On en déduit la **transmittance** $T_\lambda(z) = I_{t,\lambda}/I_{0,\lambda}$ puis l'absorbance conformément à la **loi de Beer-Lambert** (Eq. 49).

Lorsque l'absorption et/ou la diffusion est importante, on préfère mesurer la réflectance (Fig. 17b), voire la **réflectance totale atténuée** (ou *ATR*) qui ne nécessite aucune propagation de rayonnement dans l'échantillon.

La sélection à partir d'une source polychromatique (corps « noir ») de la longueur d'onde de mesure est réalisée soit avant l'échantillon (comme sur la Fig. 17), soit après, en utilisant des filtres interférentiels passe-bande ou à l'aide d'un système dispersif constitué par un réseau de diffraction.

Remarque : le filtrage monochromatique n'est pas requis en **spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier** (*FTIR*), d'où l'intérêt de cette technique. Le spectre dans son intégralité se déduit par transformée de Fourier de l'interférogramme spatial du rayonnement collecté à la sortie d'un interféromètre de Michelson, dont l'un des bras contient l'échantillon à analyser.

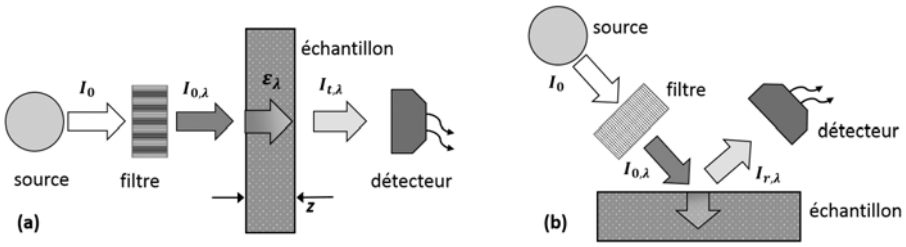


Figure 17 – Principe de la spectroscopie IR : (a) à transmission, (b) en réflexion

L'absorption peut impliquer un seul quantum de vibration et les **bandes** observées, alors qualifiées de **fondamentales**, sont du ressort de la spectroscopie dans l'infrarouge lointain FIR (modes collectifs, phonons dans les matériaux ioniques et semiconducteurs) ou dans l'infra-rouge moyen MIR (liaisons dans les matériaux organiques, comme O-H, N-H, C-C, C-H, C=O…).

Cette absorption peut également impliquer plusieurs quanta de vibration (Eq. 57). C'est ainsi que l'on observe alors, dans le proche infrarouge NIR, des **bandes vibrationnelles harmoniques** qui sont des multiples entiers (2, 3…) de la fréquence d'une vibration fondamentale. L'intensité de ces bandes vibrationnelles décroît avec

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

le nombre d'harmoniques, et plus le nombre d'harmoniques augmente, plus les recouvrements de bandes vibrationnelles s'intensifient. En outre, on observe des **bandes de combinaisons**, qui sont la somme ou la différence de plusieurs vibrations fondamentales (Fig. 18).

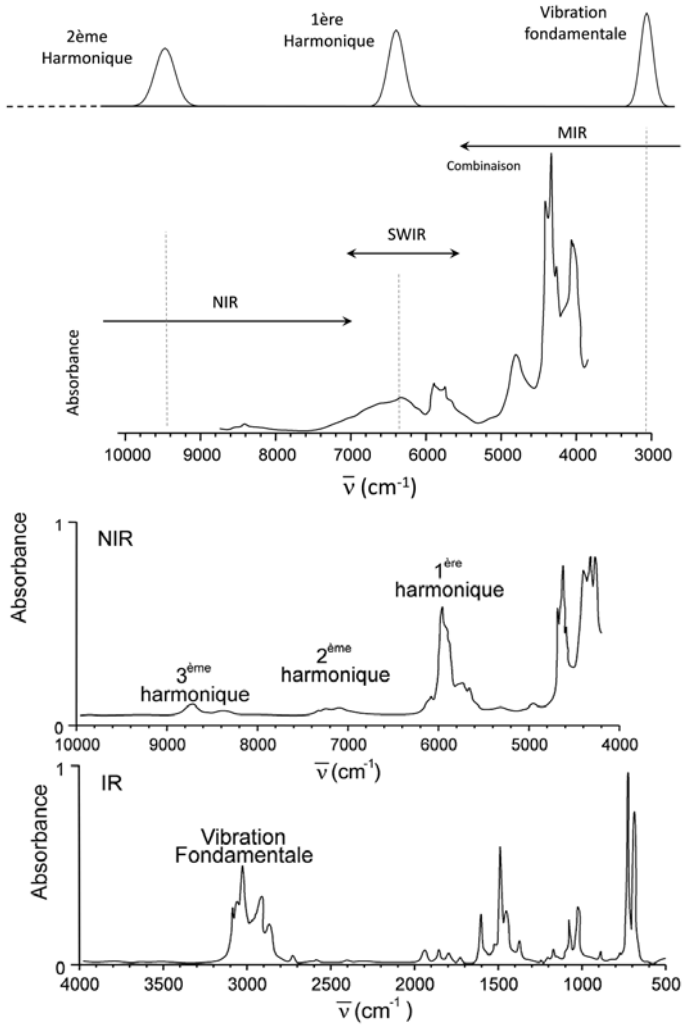


FIGURE 18 – (a) MIR et NIR des bandes fondamentales, harmoniques et combinaisons, (b) exemple du toluène

4.1.3 Principe de la spectroscopie Raman

La diffusion de la lumière qui est basée sur un processus à deux photons (*cf.* 3.2.3) est un processus très peu probable et qui se produit dans toutes les directions.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Approximativement, la probabilité de diffusion élastique (Rayleigh) par une molécule est très faible : la section efficace de rayonnement est de l'ordre de 10^{-6} Å^2. Un processus de diffusion inélastique (Raman) est encore au moins un millier de fois moins probable ! La spectroscopie Raman n'a pu se développer qu'en bénéficiant, d'une part, du développement des sources monochromatiques intenses que sont les lasers, et d'autre part des détecteurs de photons très sensibles et à faible bruit que sont les photomultiplicateurs, et surtout les *CCD*, ces derniers permettant d'enregistrer en une seule pause une large gamme spectrale.

La raie Rayleigh demeurant relativement intense, elle doit être éliminée de la détection (Fig. 19), ce que réalise un filtre interférentiel (dichroïque, *notch*, ou passe-bande). Pour augmenter le taux de réjection de cette raie élastique et surtout accroître la résolution spectrale, la lumière diffusée peut être dispersée successivement par plusieurs réseaux (Fig. 19) : on parle ainsi de double-, triple-, voire penta-spectromètre Raman.

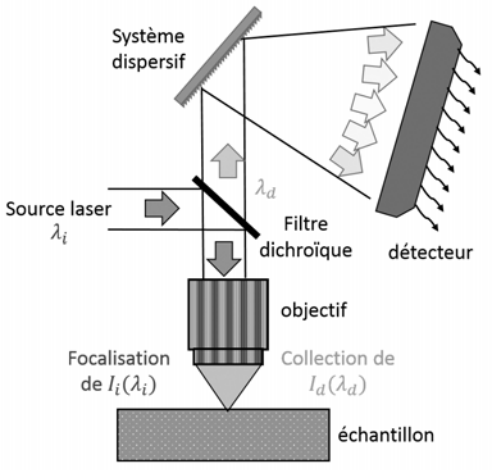


Figure 19 – Principe de la spectroscopie Raman

La lumière diffusée est généralement collectée par un **objectif de microscope** (Fig. 19). Ceci permet d'augmenter considérablement l'angle solide de collection et simultanément de réduire la zone de diffusion, latéralement jusqu'à la limite de résolution de cet objectif (de l'ordre de λ_0) et frontalement par sa profondeur de champ. Cette dernière est particulièrement réduite en plaçant un trou (*pinhole*) dans le plan focal de cet objectif, réalisant ainsi une **géométrie confocale**. On n'exploite souvent que le côté Stokes qui correspond à une perte d'énergie, et qui est plus intense (*cf.* 3.2.3 et Eq. 61). En reportant l'intensité diffusée en fonction du décalage Raman, on obtient un spectre qui peut être judicieusement comparé au spectre d'absorption infrarouge (Fig. 15).

A priori les positions spectrales sont indépendantes de la longueur d'onde excitatrice, ce qui permet d'ailleurs de qualifier un signal de Raman, au détriment de raies parasites ou de raies de luminescence. Cependant un **choix judicieux d'une raie laser** peut être fait pour une amplification optimale du signal par effet de résonance

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

(**spectroscopie Raman de résonance** ou *RRS*), et/ou pour **éliminer un signal de photoluminescence** (*cf.* 3.2.3).

Les polarisations des photons incidents et diffusés sont généralement contrôlables à l'aide de polariseurs, afin d'exploiter les règles de sélection Raman (*cf.* 4.5).

4.2 Règles de sélection

4.2.1 Règles de sélection et activité IR

Pour être observable en spectroscopie IR, un mode propre de vibration d'un système matériel doit **induire un moment dipolaire**, qui peut être une simple modulation de son moment dipolaire permanent $\boldsymbol{\mu}$ (Fig. 11). En notant Q l'amplitude de la vibration (pour un mode plus complexe, on parle de **coordonnée normale** associée au mode propre de vibration), la règle de sélection pour l'activité IR s'écrit :

$$\delta\boldsymbol{\mu} = \left(\frac{\partial\boldsymbol{\mu}}{\partial Q}\right)_0 \delta Q \neq \mathbf{0} \tag{1.65}$$

Les vibrations qui ne sont pas accompagnées par des changements du moment dipolaire ne peuvent pas absorber le rayonnement IR (elles sont qualifiées **d'inactives en IR**). Par exemple, la molécule de CO_2 n'a pas de moment dipolaire permanent (Fig. 11), mais deux vibrations sur trois vont induire des changements de moment dipolaire au cours de la vibration : le mode d'élongation symétrique est inactif en IR mais les modes d'élongation anti-symétrique et de déformation sont actifs en IR (*cf.* IV.3).

Plus le changement du moment dipolaire $\delta\boldsymbol{\mu}$ est grand et plus l'intensité de la bande vibrationnelle correspondante sera grande.

Remarque : dans une description quantique (*cf.* 3.2.2 et Fig. 12), la règle de sélection s'explicite en fonction de l'amplitude de transition entre les deux états initial et final (notés $\mid i\rangle \mid f\rangle$ et en notation de Dirac), sous l'effet du couplage dipolaire traduit par l'opérateur $\delta\widehat{\boldsymbol{\mu}}$. La règle d'activité IR s'écrit alors :

$$\langle f \mid \delta\widehat{\boldsymbol{\mu}} \mid i\rangle \neq 0 \tag{1.66}$$

Un exemple simple d'application est celui de l'oscillateur harmonique unidimensionnel (*cf.* 2.1.3) avec $\delta\widehat{\mu} = e^*\hat{x}$ où e^* est la charge dynamique de la liaison ainsi modélisée. On déduit aisément que les seules transitions possibles sont entre niveaux consécutifs. Dans cette approximation, seule la transition fondamentale (Eq. 56) est donc possible.

4.2.2 Règles de sélection Raman

Pour que la diffusion Raman par un mode propre de vibration soit observable, il faut que celui-ci soit susceptible de moduler au moins l'une des composantes du tenseur de polarisabilité $\widetilde{\boldsymbol{\alpha}}$ de la molécule (ou de la susceptibilité électrique $\widetilde{\boldsymbol{\chi}}$ du solide, *cf.* 3.1.1), soit :

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

$$\delta\widetilde{\boldsymbol{\alpha}} = \left(\frac{\partial\widetilde{\boldsymbol{\alpha}}}{\partial Q}\right)_0 \delta Q \neq \mathbf{0} \tag{1.67}$$

Il faut donc que ce mode de vibration ait la même symétrie que l'une de ces composantes. Pour être effectivement observée, il faudra adopter une géométrie spécifique des polarisations des ondes électromagnétiques incidente $\mathbf{e}_i$ et diffusée $\mathbf{e}_d$ relativement à l'orientation cristallographique de l'échantillon : $\mathbf{e}_d\ [\delta\widetilde{\boldsymbol{\alpha}}(Q)\ ]\,\mathbf{e}_i \neq 0$. Pour un gaz, un liquide ou un solide désordonné, il n'y a que deux configurations relatives possibles de ces polarisations, soit parallèle, soit croisée. L'exemple simple du monocristal de silicium sera exposé plus loin (*cf.* 4.5.2).

Remarque : Là aussi la règle de sélection Raman peut être explicitée dans une description quantique (*cf.* 3.2.3), la règle de sélection s'exprimant en fonction de l'amplitude de transition entre les deux états intermédiaires $\mid a\rangle$ et $\mid b\rangle$ par création ou destruction d'une excitation (Fig. 13). En introduisant le couplage entre électron et le mode de vibration (couplage électron-phonon dans un solide), représenté par un opérateur $\widehat{\mathrm{H}}_{ep}$, l'« élément de matrice » traduisant la transition ne doit pas être nul, soit :

$$\left\langle b \,\middle|\, \widehat{\mathrm{H}}_{ep} \,\middle|\, a \right\rangle \neq 0 \tag{1.68}$$

4.2.3 Complémentarité entre infrarouge et Raman

Comme nous allons le voir sur quelques cas simples, c'est la théorie des groupes qui est utilisée pour dénombrer et classer les vibrations moléculaires dans les différentes représentations irréductibles d'un groupe de symétrie et prévoir l'activité en Raman et en IR.

De manière générale, la nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman (règle d'exclusion mutuelle) ; d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il est judicieux d'utiliser les deux techniques.

4.3 Théorie des groupes appliquée aux spectroscopies de molécules

4.3.1 Groupes ponctuels, tables de caractère et activités

Toutes les molécules possèdent des propriétés de symétrie ce qui permet de les classer dans les différents **groupes ponctuels de symétrie** en utilisant la théorie des groupes. Un groupe ponctuel de symétrie est un ensemble d'éléments de symétrie (tels que le centre d'inversion, les plans de réflexion, les axes de rotation, etc.). Les molécules qui ont le même ensemble d'éléments de symétrie font partie du même groupe ponctuel de symétrie (exemple : H_2O appartient au groupe ponctuel de symétrie C_{2v} et CO_2 au groupe $D_{\infty h}$).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Quand on a déterminé le groupe ponctuel de symétrie auquel appartient une molécule, les **tables de caractères** sont utilisées pour marquer les modes fondamentaux de vibration selon leur symétrie. Une table de caractères regroupe tous les éléments de symétrie d'un groupe ponctuel de symétrie et permettent de **prédire l'activité IR et Raman** des modes fondamentaux de vibration. Quand des molécules plus complexes que H_2O ou CO_2 sont étudiées, une méthode est nécessaire pour classifier les vibrations fondamentales.

Les **activités des modes vibrationnels** sont données par les tables de caractères du groupe de symétrie auquel appartient la molécule étudiée :

- **Activité IR** : le moment dipolaire varie comme les coordonnées $x,\ y,\ z$ de la table de caractères pour une espèce de symétrie donnée.

- **Activité Raman** : le tenseur de polarisabilité varie comme le produit des cordonnées $x^2, y^2, z^2, xy,\ yz, \ldots$ etc dans la table de caractères d'une espèce de symétrie donnée.

4.3.2 Exemples des molécules de H_2O (groupe C_{2v}) et de CO_2 (groupe $D_{\infty h}$)

a) Utilisation des tableaux de caractères pour le dénombrement des vibrations

Le nombre de mouvements de chaque espèce de symétrie m peut être calculé par l'équation suivante :

$$n_m = \frac{1}{g} \sum_{C_i} g\left(C_i\right) X^m\left(C_i\right) X\left(C_i\right) \tag{1.69}$$

où C_i est la classe (exemple E, C_3, $C_2 \ldots$), g l'ordre du groupe (nombre total d'opérations de symétrie), $g\left(C_i\right)$ le nombre total d'opérations dans la classe C_i, $X^m\left(C_i\right)$ le caractère associé à la classe C_i dans la représentation irréductible m (tableau de caractères), et $X\left(C_i\right)$ le caractère de la représentation réductible dans la classe C_i.

Pour les mouvements d'une molécule, on a :

$$X\left(C_i\right) = N\left(C_i\right)\left(2\cos\phi \pm 1\right) \tag{1.70}$$

où $N\left(C_i\right)$ est le nombre d'atomes invariants dans l'opération C_i. La valeur de $2\cos\phi \pm 1$ en fonction de la classe (opérations de symétrie) peut être trouvée dans le tableau suivant :

Tableau 2 – Valeurs de $2\cos\phi \pm 1$ pour les différentes opérations de symétrie

Opérations de symétrie	**E**	s	C_2	i	C_3	C_4	C_6	S_3	S_4	S_6
$2\cos\phi \pm 1$	3	1	-1	-3	0	1	2	-2	-1	0

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

b) Dénombrement des vibrations

Examinons le cas de la molécule d'H_2O (ou de toutes les molécules de type X_2Y non linéaires). Les éléments de symétrie (Fig. 20) de la molécule d'H_2O étant 1 axe C_2, 2 plans contenant C_2 (zx et yz), cette molécule appartient au groupe ponctuel de symétrie C_{2v}.

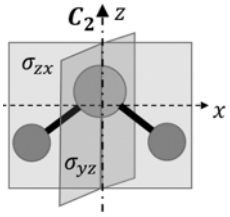


Figure 20 – Éléments de symétrie de la molécule d'H_2O

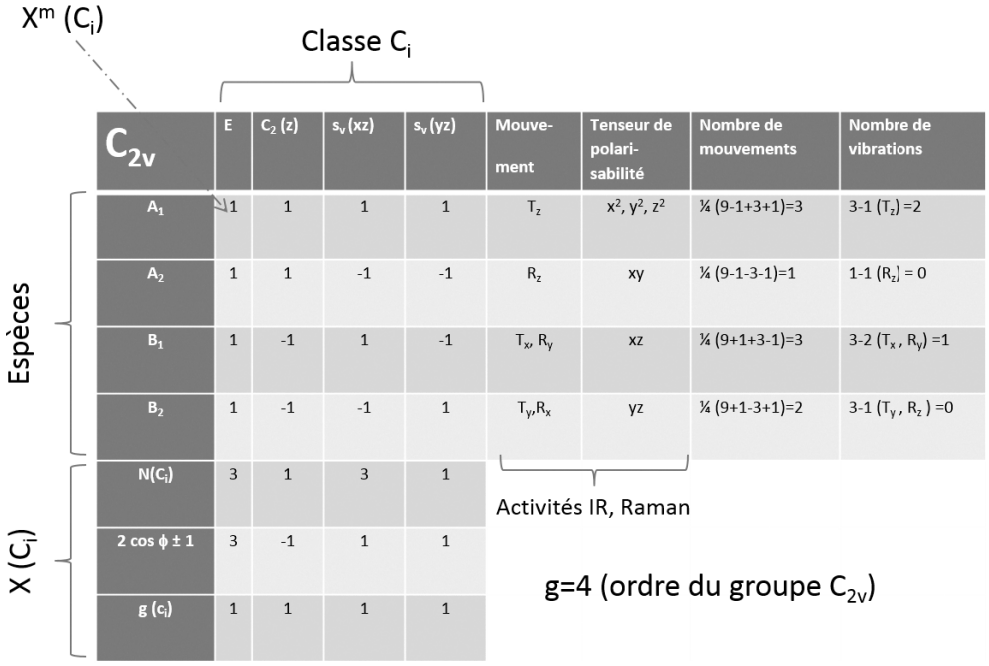


Figure 21 – Table de caractères du groupe ponctuel C_{2v} : application au calcul du nombre de mouvements et de vibrations pour la molécule H_2O

La résolution consiste à utiliser la formule « magique » décrite précédemment (Eq. 67) pour calculer le nombre de mouvements par espèces de symétrie puis il faut soustraire les rotations et les translations : la colonne 'nombre de vibrations' est ainsi obtenue.

Ensuite il faut utiliser les règles de sélection IR et Raman décrites précédemment, ce qui conduit à trouver, si cette démarche est suivie, pour la molécule d'H_2O : 2

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

vibrations d'espèce de symétrie A_1 actives en infrarouge et Raman et 1 vibration d'espèce de symétrie B_1 active en IR et Raman (Fig 21).

a) Cas de la molécule d'H_2O : cette molécule a 3 modes normaux de vibrations, 2 modes d'élongation (ν_s) et (ν_{as}) et 1 mode de déformation (δ), qui ont été déjà présentés (Fig. 6). La Fig. 22 schématise les déplacements extrêmes (exagérés) des atomes par rapport à leur position d'équilibre (au centre), pour ces trois modes propres. On observe qu'ils donnent lieu, tous les trois, à un changement du moment dipolaire de la molécule : ils sont donc actifs en spectroscopie IR.

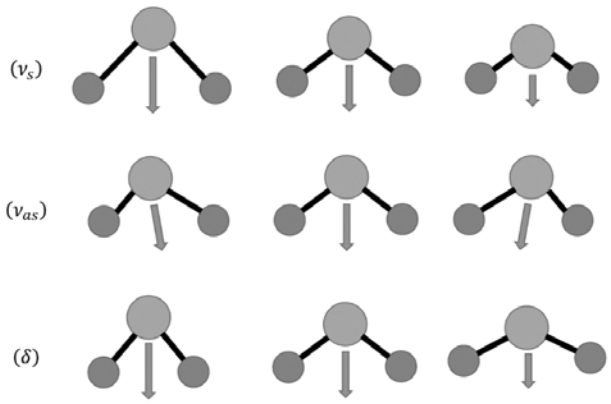


Figure 22 – Moment dipolaire induit pour chaque mode propre de vibration de la molécule d'H_2O

Comme la polarisabilité d'une molécule est anisotrope, la représentation dans l'espace en 3 dimensions est un ellipsoïde construit en plaçant le centre électrique de la molécule à l'origine d'un repère cartésien et en traçant un graphe en 3 dimensions de $1/a_i$ où a_i est la polarisabilité entre le point i et l'origine du repère. L'ellipsoïde est donc le tracé des amplitudes $1/\sqrt{\alpha_i}$ en fonction de l'angle solide. La forme et l'amplitude de cet ellipsoïde sont décrites mathématiquement par le tenseur de polarisabilité.

Les formes de l'ellipsoïde de polarisabilité correspondant à la molécule d'H_2O et les changements de forme, taille et direction au cours des trois vibrations sont schématisées sur la Fig. 23. La colonne centrale représente la position d'équilibre de la molécule, alors qu'à droite et à gauche on voit les positions extrêmes pour chaque vibration.

- Élongation symétrique (ν_s) : quand la liaison s'étire, les électrons sont moins fermement liés au noyau et ainsi les liaisons deviennent plus polarisables ce qui implique que l'ellipsoïde de polarisabilité devienne de plus en plus petit sans changer de forme et vice-versa.

- Élongation antisymétrique (ν_{as}) : à la fois forme et taille restent constantes mais la direction de l'axe majeur de l'ellipsoïde change.

- Déformation (δ) : c'est la forme de l'ellipsoïde qui change durant la vibration. Lorsque les liaisons sont étirées et les hydrogènes éloignés, les liaisons

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

deviennent plus polarisables. L'ellipsoïde de polarisabilité est écrasé en longueur et s'aplatit au fur et à mesure que les hydrogènes se rapprochent.

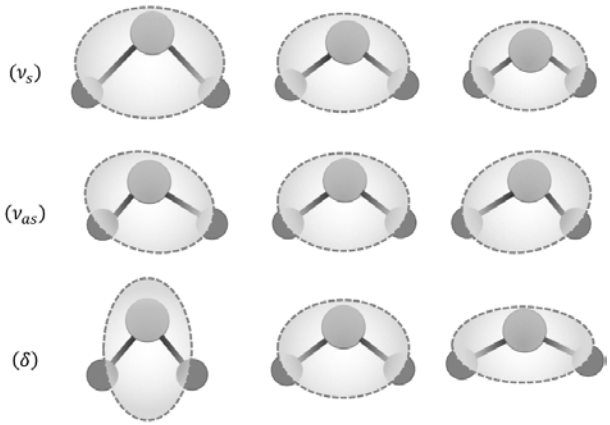


FIGURE 23 – Variation de la polarisabilité α induite par les déplacements atomiques pour les trois modes propres de vibration de H_2O

En conclusion, ces trois vibrations sont actives en Raman.

b) 2eme cas CO_2 : nous avons vu (Fig. 7) que cette molécule a 4 modes propres de vibration (2 élongations, l'une symétrique (ν_s) et l'autre antisymétrique (ν_{as}) ; 2 déformations (δ) de même pulsation propre). Ses éléments de symétrie sont représentés Fig.24.

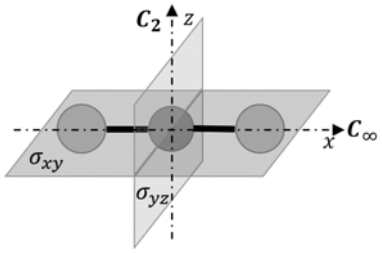


FIGURE 24 – Éléments de symétrie de la molécule de CO_2

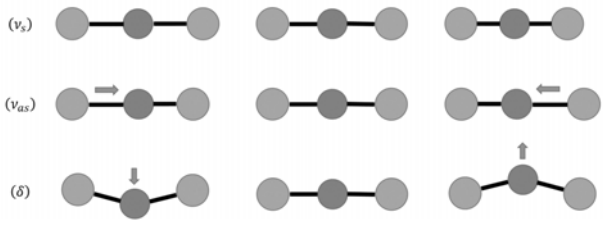


FIGURE 25 – Moment dipolaire induit pour chaque mode de vibration de la molécule CO_2

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

À partir de la Fig. 25, il est clair que le mode d'élongation symétrique (ν_s) n'est pas actif en IR car il n'entraîne pas de variation du moment dipolaire de la molécule, qui reste nul au cours de la vibration. En revanche, les modes d'élongation asymétrique (ν_{as}) et de déformation (δ) entraînent, eux, l'apparition d'un moment dipolaire.

En ce qui concerne l'activité Raman il est possible de déduire de la Fig. 26 que :

- (ν_s) : ce mode est actif en Raman car l'ellipsoïde de polarisabilité change de taille.

- (ν_{as}) et (δ) : malgré le changement de polarisabilité lors des vibrations par rapport à la position d'équilibre, ces changements sont identiques contrairement au cas précédent, et ces modes propres sont donc inactifs en Raman.

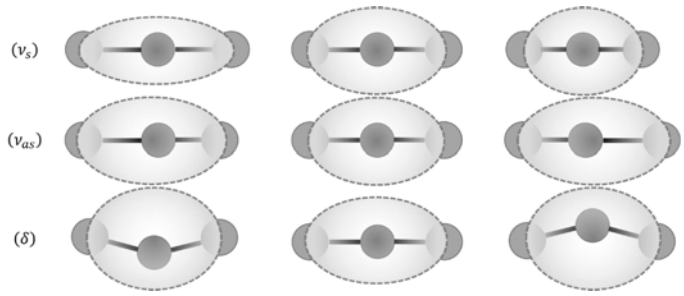


Figure 26 – Schéma des ellipsoïdes de polarisabilité pour la molécule CO_2

Les activités IR des 3 modes de la molécule de CO_2 peuvent être visualisées en traçant le moment dipolaire μ en fonction de la coordonnée normale Q qui correspond aux déplacements des atomes les uns par rapport aux autres pendant une vibration (Fig. 27a). Le mode propre associé aura une activité IR lorsque la dérivée de μ par rapport à Q autour de la position d'équilibre $Q = 0$, sera non nulle (Eq. 63). Cela correspond graphiquement au fait qu'il y a un changement de pente sur la courbe $\mu(Q)$ à $Q = 0$, ce qui est le cas pour le mode (ν_{as}) et les 2 modes (δ).

De même, les activités Raman peuvent être visualisées en traçant la variation de la polarisabilité α en fonction de la coordonnée Q (Fig. 26b). L'équation 65 correspond graphiquement au fait qu'il y a un changement de pente sur la courbe $\alpha(Q)$ à $Q = 0$. Sur la Fig. 27b, on voit mieux graphiquement que pour (ν_s) et (δ), il n'y a pas de changement de pente car la dérivée de a par rapport à Q s'annule : donc ces deux vibrations sont bien inactives en Raman.

4.3.3 Retour sur la règle d'exclusion mutuelle

Si l'on analyse les modes de vibration de CO_2, on s'aperçoit qu'aucun n'est à la fois actif en Raman et en infrarouge (*cf.* Tab. 3).

On peut généraliser ces résultats : **si une molécule possède un centre de symétrie, alors toutes les bandes actives en Raman seront inactives en IR et vice-versa**. Si la molécule ne possède pas de centre de symétrie, ce qui est le cas de la plupart des molécules, alors quelques-unes (pas forcément toutes) des vibrations

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

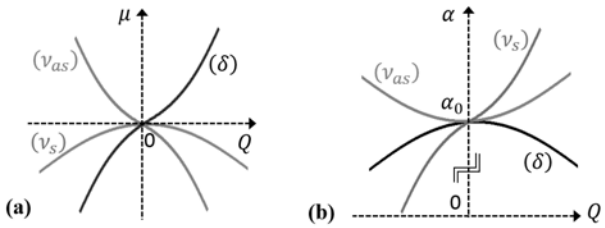


FIGURE 27 – Schémas pour la molécule CO_2 de la variation (a) du moment dipolaire μ, et (b) de la polarisabilité α en fonction de la coordonnée normale Q

Tableau 3 – Activités Raman et IR du CO_2

Mode de vibration	**Raman**	**Infrarouge**
(ν_s) : élongation symétrique	Active	Inactive
(ν_{as}) : élongation asymétrique	Inactive	Active
(δ) : déformation	Inactive	Active

seront à la fois actives en IR et en Raman, d'autres ne sont seront actives qu'en IR, ou qu'en Raman.

L'inverse est aussi vrai : **si l'observation d'un spectre IR et Raman ne montre aucune bande commune, la molécule est symétrique** ; il faut cependant être prudent car certaines bandes peuvent être d'intensité faible et donc malgré tout, actives. En revanche, **si des bandes communes sont observées dans les deux spectres, la molécule n'a pas de centre de symétrie.**

En conclusion, les spectres Raman et infrarouge d'une molécule complexe représentent chacun une partie seulement de son histoire vibrationnelle. Le seul moyen d'examiner le comportement vibrationnel complet d'une molécule est donc d'obtenir et de pouvoir **étudier les deux spectres (infrarouge et Raman) qui sont complémentaires**.

4.4 Initiation à l'interprétation des spectres IR/Raman des composés moléculaires

4.4.1 Comment identifier une substance inconnue ?

Un groupement fonctionnel dans une molécule peut être considéré, en première approximation, comme un oscillateur harmonique indépendant du reste de la molécule. Ainsi, des groupements fonctionnels particuliers présentent des bandes vibrationnelles dans une gamme spectrale caractéristique, les fréquences de groupe qu'il faut savoir repérer et identifier, et ainsi définir une procédure d'identification (Fig. 28 et 29) :

- Faire de l'interprétation spectrale avec des tables et/ou par comparaisons avec d'autres spectres IR/Raman de composés proches s'ils sont disponibles.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

· Regarder la zone d'« empreinte digitale » dans les spectres IR et Raman qui est unique pour chaque échantillon (c'est sur cette zone que travaillent les logiciels de comparaisons par bibliothèques de spectres).

· La complexité d'un spectre IR dans la zone 1450 – 600 cm^{-1} rend difficile l'attribution de toutes les bandes vibrationnelles mais celle-ci est caractéristique de la substance étudiée : la région « empreinte digitale » est composée de vibrations de squelettes et de combinaisons/couplages de vibrations. Il est à noter que le spectre Raman est généralement plus simple à interpréter dans cette région.

· Les bandes vibrationnelles dans la zone 4000 – 1450 cm^{-1} sont généralement dues à des vibrations de groupement fonctionnels particuliers et spécifiques. On l'appelle la zone des fréquences de groupes. Cette zone est aussi généralement plus simple à interpréter en spectroscopie Raman qu'en IR.

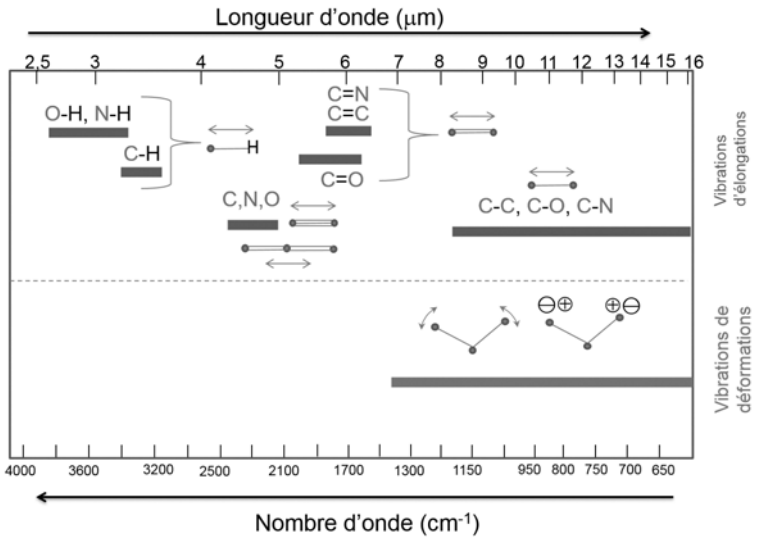


Figure 28 – Les grandes zones de la gamme spectrale pour l'attribution des fréquences de groupe

La plupart des groupements fonctionnels usuels apparaissent à des nombres d'ondes similaires. Il faut non seulement repérer la position en nombre d'ondes de la bande vibrationnelle mais aussi son intensité et sa largeur à mi-hauteur. Ces trois critères permettent de faire une attribution la plus juste possible. Voici quelques exemples d'attribution de groupements caractéristiques (cette liste n'est pas exhaustive) :

· Élongation C=O : habituellement intense (1650-1800 cm^{-1}).

· Déformations et élongations CH_3 and CH_2 (1300-1500 cm^{-1} et 2700-3200 cm^{-1} respectivement).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

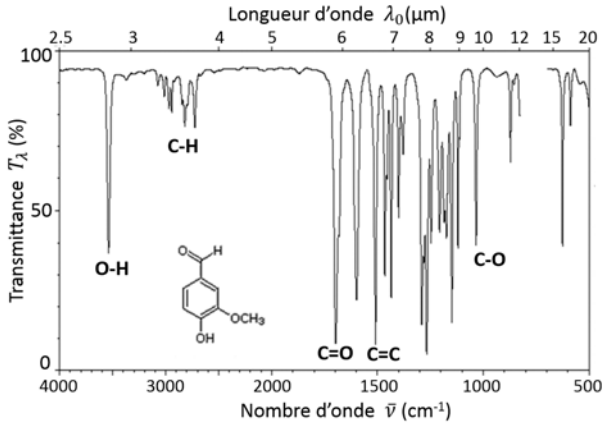


FIGURE 29 – Un exemple de spectre IR, la vanilline en solution dans du CCl_4 (un solvant qui absorbe très peu en IR)

- NO_2 : deux bandes vibrationnelles intenses à 1550 et 1475 cm^{-1}.

- C-O : habituellement intense (1400-1000 cm^{-1}).

- Les vibrations d'élongations C=C dans un noyau aromatique : bandes vibrationnelles très étroites et intenses à 1600 et 1500 cm^{-1}(Fig.30).
- Les vibrations de déformation hors du plan du groupement C-H : caractéristique de la substitution dans les alcènes (cis/trans) et dans les noyaux aromatiques (ortho, méta, para) dans la zone 1000-700 cm^{-1}(Fig.30).

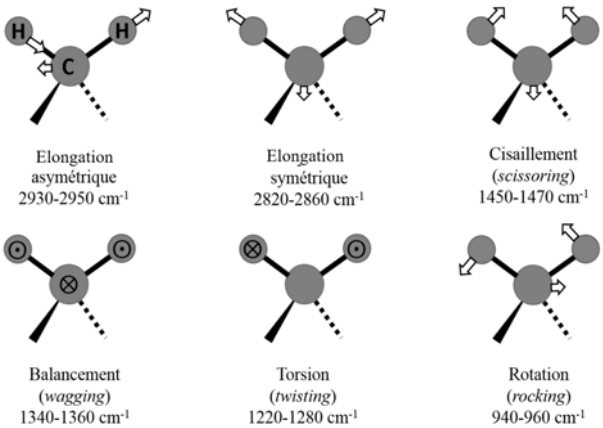


FIGURE 30 – Exemple des vibrations possibles du groupe CH_2 et leurs attributions

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

4.4.2 Quels sont les facteurs compliquant les spectres vibrationnels ?

• **Les bandes harmoniques et de combinaisons**. Elles sont dues à l'anharmonicité et ont une faible intensité mais elles peuvent être utiles à l'attribution. Rappelons que les modes fondamentaux sont définis comme ν_1, $\nu_{2\ldots}$ etc., les modes harmoniques comme $2\nu_1$, $3\nu_1$, ... etc. Les bandes de combinaison sont issues de deux modes fondamentaux ou plus qui se combinent entre eux, de manière additive ou soustractive : $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 \ldots$, etc.

• **La résonance de Fermi**. Quand un harmonique (ou une bande de combinaison) a une fréquence proche de celle d'une bande fondamentale, les deux modes peuvent se coupler (système à 2 modes couplés en physique classique ou quantique) conduisant à l'apparition de deux modes mélange dont les fréquences se repoussent. Leurs intensités relatives dépendent de l'intensité du couplage et de la nature des modes couplés. Un exemple typique, explicité par E. Fermi lui-même, est le couplage du mode fondamental d'élongation symétrique de la molécule de CO_2 (ν_1 à 1340 cm^{-1}) avec le mode harmonique du mode de déformation $2\nu_2$ (2 x 667 cm^{-1} = 1334 cm^{-1}), qui entraîne l'apparition d'un doublet de Fermi à 1388 et 1285 cm^{-1} sur le spectre Raman.

• **La liaison hydrogène**. Elle a un effet d'élargissement de la bande vibrationnelle à mi-hauteur. Le mode d'élongation ν(O-H) apparaît à 3700-3600 cm^{-1}, mais cette même liaison, affectée par la liaison hydrogène, peut s'étendre sur une gamme plus importante $\nu(O - H)$ = 3500-2500 cm^{-1}. Cette dernière liaison a un effet très important sur les bandes vibrationnelles détectées en spectroscopie IR qui est sensible aux groupements polaires (effet de solvant, concentration, température) : ceci est le cas des groupements NH, SH, XH, etc.

4.4.3 Exemple d'application à la spectroscopie des polymères

Soit un polymère de type PTFE (polytétrafluoroéthylène) de masse molaire en poids $M_w = 10^6$ g/mol ce qui représente environ N = 600 000 atomes par macromolécule. Si l'on calcule le nombre de modes fondamentaux par la règle 3N-6, on trouve environ 1 800 000 modes fondamentaux vibrationnels. À première vue, cela semble désastreux : le spectre obtenu sera constitué de ce nombre de bandes vibrationnelles se recouvrant, et sera donc impossible à interpréter. En réalité, un grand nombre de ces modes ont presque les mêmes fréquences. Quand des macromolécules contenant différents groupements fonctionnels sont étudiées, on trouve que ces groupements donnent des bandes caractéristiques à certaines fréquences en Raman et/ou IR.

Par exemple, si plusieurs molécules contiennent le groupement C=C, le spectre Raman ou IR donnera une bande vers 1650 cm^{-1}. Toutes les liaisons dans la molécule sont en toute rigueur impliquées dans la vibration C=C, mais leur contribution est tellement faible qu'elle peut être négligée. La fréquence de cette vibration C=C est principalement dépendante de la constante de force de cette liaison $K_{C=C}$, qui dépend essentiellement de la structure électronique de la liaison vibrante, et n'est que faiblement perturbée par les groupements voisins.

Un autre exemple est celui de toutes les macromolécules contenant le groupement C=O, et qui donnent une bande dans le spectre Raman vers 1600-1800 cm^{-1}. Seule

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

la précision de ce nombre d'ondes dépend de l'environnement du groupement C=O (amide, acide, ester...).

L'observation des fragments particuliers d'une molécule donne des vibrations caractéristiques en IR/Raman dans des zones étroites et clairement identifiables très utile au chimiste en tant qu'outil analytique : cela s'appelle l'approche « fréquence de groupes ». Il existe comme en infrarouge des tables de corrélation rassemblant tous les groupements fonctionnels et leurs fréquences caractéristiques correspondantes avec leurs intensités.

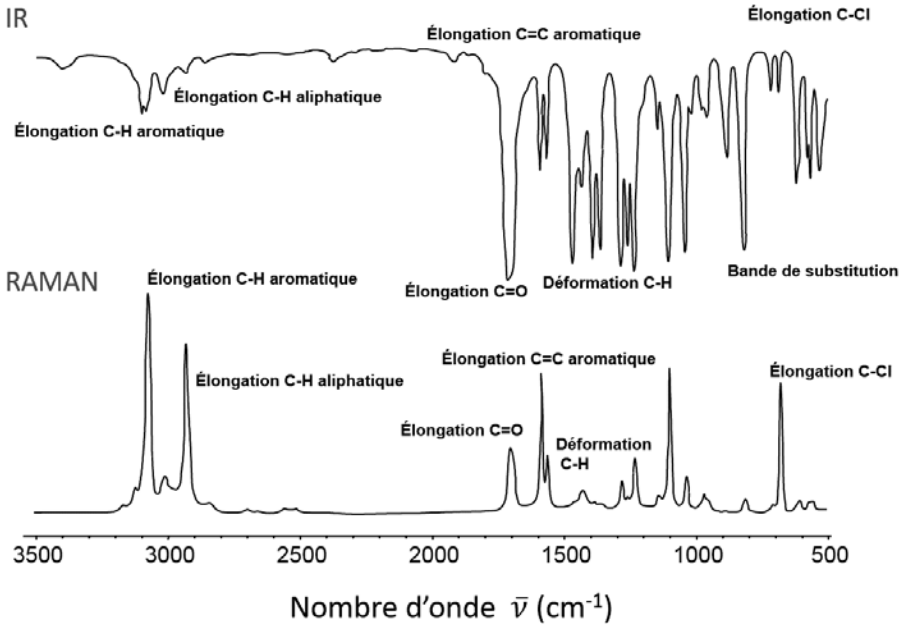


FIGURE 31 – 2,5 dichloroacétophénone : Spectre IR en transmission (au-dessus), Spectre FT Raman (en-dessous) montrant la complémentarité des spectroscopies IR et Raman [Extrait de « Fourier transform Raman Spectroscopy, Instrumentation and Chemical Applications » (P. J. Hendra, C. Jones, G. Warnes) Ellis Horwood, 1991 avec la permission de l'éditeur][1]

Il faut repérer plusieurs bandes vibrationnelles dans le spectre, caractéristiques de la présence d'un groupement fonctionnel (ex : groupement aromatique : n_{CH} insaturé, $n_{C=C}$, $n_{C\text{-}H}$ indiquant la substitution du noyau aromatique, zone des harmoniques et combinaisons).

Notons finalement que l'utilisation combinée du Raman et de l'infrarouge est particulièrement utile (Fig. 31) pour corréler les attributions des bandes à des modes fondamentaux de vibration car en IR beaucoup de bibliothèques de spectres existent et peuvent permettre d'identifier un produit inconnu.

D'importantes applications analytiques couvrent les domaines de la recherche et de l'industrie, l'information obtenue étant principalement qualitative, mais dans certains cas, quantitative. De nombreux exemples seront présentés dans la suite de ce livre.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

4.5 Spectroscopie Raman des solides inorganiques

4.5.1 Règles de sélection Raman

Dans un monocristal, le tenseur de susceptibilité électronique $\widetilde{\boldsymbol{\chi}}$ s'explicite dans la base des axes principaux de ce cristal. Dans ce même système d'axes, on peut expliciter les composantes de la coordonnée normale $\boldsymbol{Q}$ associée à un mode propre de vibration. Dans ce cas on va pouvoir expliciter l'équation 65 (on y remplace $\widetilde{\boldsymbol{\alpha}}$ par $\widetilde{\boldsymbol{\chi}}$).

Les règles de sélection sont déterminées en associant à chaque représentation irréductible des composantes du tenseur $\widetilde{\boldsymbol{\chi}}$ une matrice $\widetilde{\boldsymbol{R}}$ (appelée « tenseur Raman » ou « tenseur de Loudon »). Si la coordonnée normale $\boldsymbol{Q}$ associée à un mode de vibration a la même symétrie que l'une de ces représentations, le **mode** est **Raman actif** et sa **condition d'observation** s'écrit :

$$\mathbf{e}_d \ \widetilde{\boldsymbol{R}}(Q) \ \mathbf{e}_i = \sum_{\alpha,\beta} e_{d\alpha} R_{\alpha\beta}(Q) e_{d\alpha} \neq 0 \tag{1.71}$$

où $\mathbf{e}_i$ et $\mathbf{e}_d$ sont les vecteurs polarisation des ondes incidente et réfléchie, respectivement.

4.5.2 Exemple du silicium cristallin

Examinons ici le cas simple d'un cristal diatomique cubique comme le silicium (groupe de symétrie $\mathrm{O_h}$). Rappelons (*cf.* 2.3.2 et Fig. 9) que la cellule primitive contenant 2 atomes, les modes propres sont au nombre de 6 (3 optiques et 3 acoustiques). En centre de zone les 3 modes optiques (1LO et 2TO) sont dégénérés ; au voisinage du centre de zone, les 3 modes acoustiques (strictement dégénérés en $\boldsymbol{q} = \mathbf{0}$) se subdivisent en 1 LA et 2 TA. Les coordonnées normales associées à ces modes propres ont la symétrie simple d'un vecteur déplacement, soit $Q = x, y$ ou z. En théorie des groupes, elle est dénommée $\mathrm{F_{2g}}$ ou $\mathrm{G_{25}}$' selon les auteurs. Les règles de sélection se calculent à partir des 3 tenseurs Raman associés à cette symétrie :

$$\widetilde{\boldsymbol{R}}(x) = \begin{bmatrix} . & . & . \\ . & . & d \\ . & d & . \end{bmatrix} \quad \widetilde{\boldsymbol{R}}(y) = \begin{bmatrix} . & . & d \\ . & . & . \\ d & . & . \end{bmatrix} \quad \widetilde{\boldsymbol{R}}(z) = \begin{bmatrix} . & d & . \\ d & . & . \\ . & . & . \end{bmatrix} \tag{1.72}$$

Sur la Fig. 32 est reporté le spectre Stokes recueilli en rétrodiffusion sur la face (001) d'un monocristal de silicium, soit $\mathbf{k}_d = -\mathbf{k}_i = k_0 \mathbf{e}_z$. Le spectre Raman du premier ordre se réduit au seul mode optique situé à 520 $\mathrm{cm^{-1}}$. On peut aisément vérifier que seul le tenseur Raman $\widetilde{\boldsymbol{R}}(z)$ qui correspond à des déplacements selon Oz, c'est-à-dire celui associé au mode longitudinal, peut contribuer à ce signal Raman dans la configuration géométrique adoptée. La polarisation des ondes électromagnétiques étant transverse, les vecteurs $\mathbf{e}_i$ et $\mathbf{e}_d$ appartiennent au plan Oxy. Conformément à la règle fixée par Eq. 69, le mode LO est interdit si $\mathbf{e}_i \parallel \mathbf{e}_d \parallel [100]$ ou $[010]$, ou si $\mathbf{e}_i \perp \mathbf{e}_d \parallel [110]$ ou $[1\bar{1}0]$, et observable dans les configurations complémentaires (insert de la Fig. 32). Les modes TO correspondant aux tenseurs Raman $\widetilde{\boldsymbol{R}}(x)$ et $\widetilde{\boldsymbol{R}}(x)$,

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

bien que Raman actifs, ne sont **pas observables** en rétrodiffusion sur cette face du cristal.

Sur ce même spectre (Fig. 32) est également reporté le spectre de très basse fréquence (Brillouin) où les règles de sélection peuvent permettre là, de distinguer le mode LA et les 2 modes TA dégénérés.

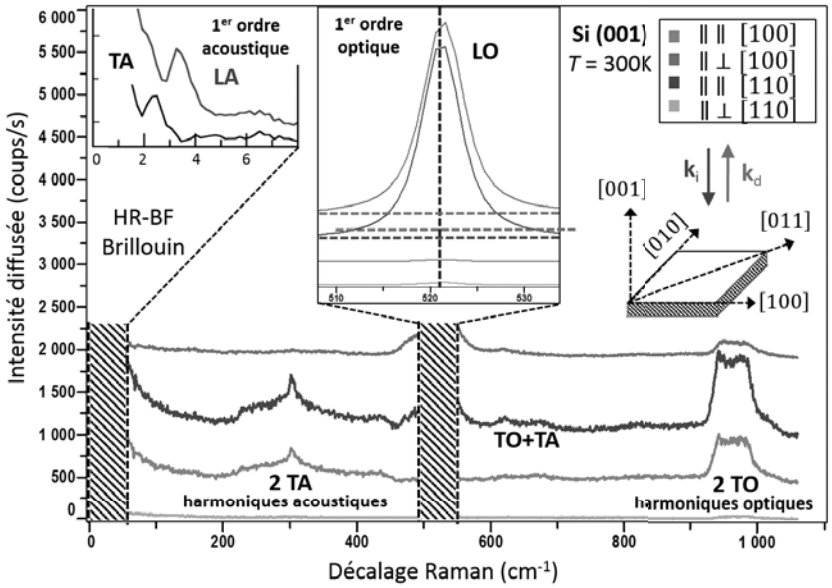


FIGURE 32 – Spectre Raman (1er ordre et 2nd ordres) et Brillouin du silicium monocristallin et règles de sélection

En outre, sont également reportés dans les 4 configurations possibles d'analyse (Fig. 32), les spectres Raman du second ordre (avec un facteur d'amplification de 50), où l'on distingue à la fois des modes harmoniques 2TA et 2TO et des modes de combinaisons comme TO+TA. On peut noter que les règles de sélection montrent que les modes harmoniques sont essentiellement visibles dans les configurations « parallèles » ($\mathbf{e}_i \parallel \mathbf{e}_d$) et pratiquement absents interdits dans les configurations « croisées » ($\mathbf{e}_i \perp \mathbf{e}_d$), quelle que soit l'orientation. Ceci permet de vérifier que le tenseur Raman associé aux harmoniques est essentiellement diagonal (composante A_g ou G_1), ce qui les distinguent du mode fondamental.

Remarques :

1. Si le cristal est désordonné, voire amorphe, les lois de conservation se simplifient puisque tous les modes de vibrations peuvent être Raman actifs ; quant aux règles de sélection (comme dans un gaz ou un liquide isotrope), elles ne nécessitent que deux configurations de polarisation, parallèle et croisée.

2. Si le cristal est polaire, comme pour un semi-conducteur III-V (GaAs) ou un cristal plus ionique, les modes optiques conduisent à un signal IR et Raman,

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

suivant en cela les règles de sélection exposées pour les matériaux moléculaires (*cf.* 4.4), permettant en particulier de mesurer le caractère ionique grâce à la relation LST (*cf.* 2.4.2 et Eq. 43 et 44).

4.6 Bilan comparatif des spectroscopies

Tableau 4 – Comparaison des spectroscopies moyen IR/Raman

Spectroscopie	**Infrarouge moyen**	**Raman**
Principe	Absorption / Réflexion	Diffusion
Règle de sélection	Variation du moment dipolaire	Variation de la polarisabilité
Source Domaine spectral utile	Corps noir 250-4000 cm^{-1}	Laser 30 $< \overline{\nu}_i - \overline{\nu}_d <$ 10000 cm^{-1}
Type d'enregistrement	$T_\lambda(z) = I_{t,\lambda}/I_{0,\lambda}$ $A_\lambda = \varepsilon_\lambda\ C\ z$	Intensité absolue ou nombre de coups/s
Type d'échantillon	Toute nature sauf solutions aqueuses. Préparation, destructif	Toute nature sauf échantillons colorés. Non destructif
Porte échantillon	Verre absorbant	Quelconque
Atmosphère	Non absorbante (sauf H_2O et CO_2)	O_2, N_2, H_2 diffusantes

Tableau 5 – Comparaison des spectroscopies proche IR/IR

Spectroscopie	**Proche IR**	**Moyen IR**
Préparation échantillon	Peu ou pas	Nécessaire
Échantillon épais	Possible	Impossible
Coût analyse	Peu élevé	Élevé
Spectromètre	Robuste pour l'analyse en ligne	Peu utilisé en ligne
Cellule de mesure	Verre ou quartz utilisable	Hygroscopique ou cher
Fibre optique	Signal conservé sur >100m	Signal atténué au bout de quelques mètres
Interprétation des spectres	Harmoniques et bandes de combinaisons. Absence de bibliothèque	Vibrations fondamentales. Corrélation structurale aisée
Calibration	Chimiométrie. Étalonnage nécessaire	Pas nécessaire

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Références

1. P. J. Hendra, C. Jones, G. Warnes, « Fourier Transform Raman Spectroscopy, Instrumentation and Chemical Applications », *Ellis Horwood series in Analytical Chemistry*, 1991.
2. P. J. Hendra, J. K. Agbenyega, *The Raman Spectra of Polymers*, John Wiley & Sons, 1993.
3. D. A. Long *et al.*, « The Renaissance of Raman Spectroscopy », *Chemistry in Britain*, vol. 25, n° 6, 1989.
4. H. D. Bist, J. R. Durig, J. F. Sullivan, « Vibrational Spectra and Structure », *Raman Spectroscopy*, vol. 17A, 17B, Elsevier, 1989.
5. S. Siesler, K. Holland-Moritz, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, Marcel Dekker, 1980.
6. H. Baranska, A. Labudzinska, J. Terpinski, *Laser Raman Spectroscopy, Analytical Applications*, Ellis Horwood, Chichester, UK, 1987.
7. D. I. Bower, W. F. Maddams, *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
8. K. Nakamoto, *IR and Raman Spectra of Inorganics and Coordination Compounds*, Wiley Interscience.
9. B. Schrader, *Raman and Infrared Atlas of Organic Compounds*, VCH, 2nd ed., 1989.
10. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 2nd ed., 1997.
11. M. W. Urban, *Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces*, John Wiley, NY, 1993.
12. J. J.Laserna (ed.), *Techniques in Raman Spectroscopy*, Wiley, Chichester, 1996.
13. N. B. Colthup, W. G. Fateley, Jeannette Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristics Frequencies of Organic Molecules, Daimay Lin-Vien*, Academic Press.
14. J. M. Chalmers, G. Dent, *Industrial Analysis by Vibrational Spectroscopy*, Royal Society Chem., 1997.
15. R. O. Kagel, C. L. Putzig and M. A. Leugers, *The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts, R. A. Nyquist*, Academic Press, 1996.
16. *Raman Spectroscopy "Developments and Applications"*, edited by G. Turell and J. Corset, Academic Press, 1996.
17. Dollish, W. G. Fateley, F. F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1974.
18. Article sur la spectroscopie Raman, *LabPlus International*, février/mars 2004, p. 18-21.
19. D. W. Mayo, F. A. Miller, R. W. Hannah, *Course Notes on the Interpretation of IR and Raman Spectra*, Wiley, 2004.
20. J. Berakdar, J. Kirschner, *Modern Raman Spectroscopy*, Wiley, 2004.
21. P. R. Greene, C. D. Bain, « Total Internal reflection Raman spectroscopy », *Spectroscopy Europe*, 2004, p. 8-15 (www.spectroscopyeurope.com).
22. M. J. Pelletier, *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*, Blackwell, 1999.
23. Documents pédagogiques IR/Raman/Proche IR sur le site Internet : http ://nte-serveur.univ-lyon1.fr/nte/spectroscopie/
24. J. P. Perez, R. Carles et R. Fleckinger, *Électromagnétisme du vide et des milieu matériels*, 4e éd., 30 chap. de cours et 300 exercices, Dunod, Paris, 2009.
25. J. P. Perez, R. Carles et O. Pujol, *Quantique : fondements et applications*, 20 leçons et 270 exercices, De Boeck, Louvain (Belgique), 2013.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556