

## Techniques spectroscopiques

### Interactions photon-matière

#### Raman

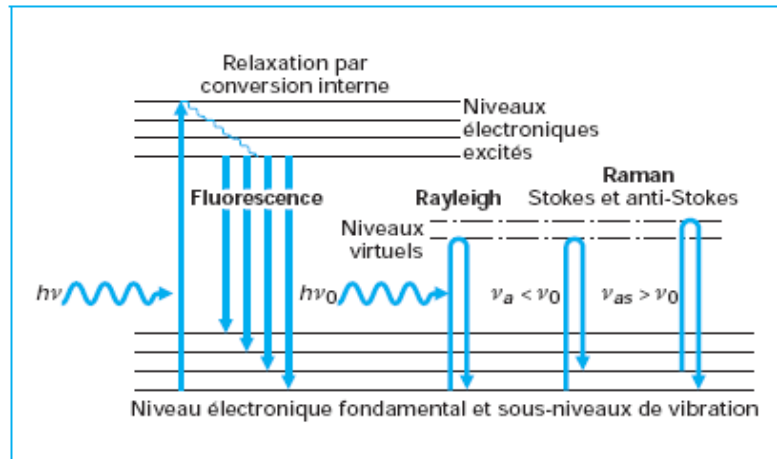
#### Qu'est-ce?

---

La diffusion Raman est une diffusion (le photon n'est pas annihilé) inélastique (avec perte ou gain d'énergie) pendant laquelle la molécule cible change de niveau de vibration ou de rotation.

La longueur d'onde du faisceau incident ne doit pas correspondre à un saut d'énergie quantifié.

## Raman, Rayleigh et fluorescence



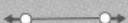
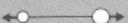




## Liaisons actives








Le principe de la diffusion Raman se base sur la variation de polarisabilité de la molécule sous l'effet du champ électrique de la radiation incidente.

Pour avoir un effet Raman, la vibration de la molécule doit produire une variation de polarisabilité dont la dérivée est non nulle.

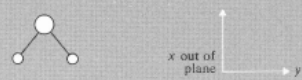
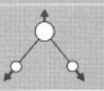
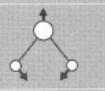
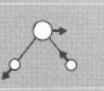



## Example 1

	(a)	(b)
Molecule		
Mode of vibration		
Variation of polarizability with normal coordinate (schematic)		
Polarizability derivative	$\neq 0$	$\neq 0$
Raman activity	Yes	Yes

## Example 2

Molecule			
Mode of vibration			
Variation of polarizability with normal coordinate (schematic)			
Polarizability derivative	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman activity	Yes	No	No

## Exemple 3

Molecule			
Mode of vibration			
Variation of polarizability with normal coordinate (schematic)			
Polarizability derivative	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Raman activity	Yes	Yes	Yes

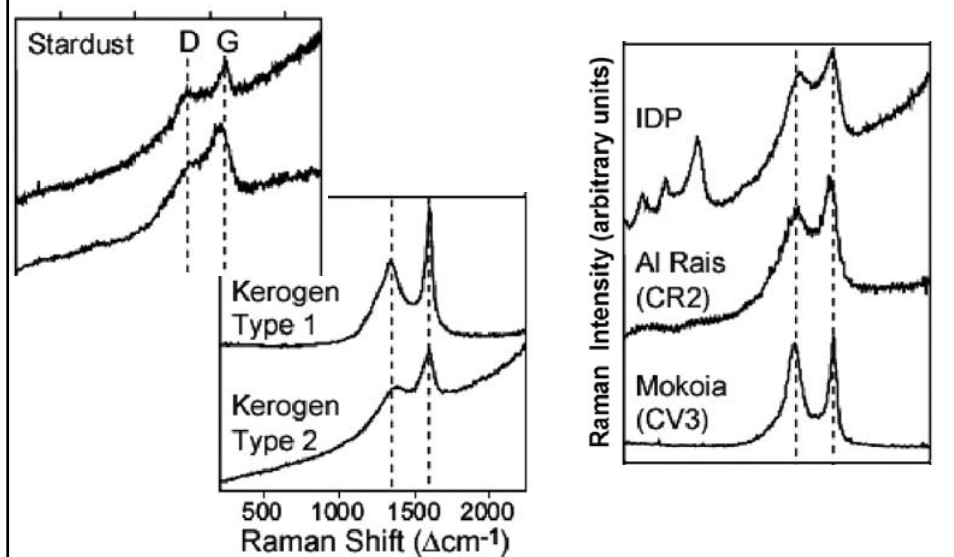
## Mesures

Ce qui est caractéristique de l'effet Raman est le déplacement en longueur d'onde de la radiation diffusée. Ce déplacement ne dépend pas de la longueur d'onde de la radiation incidente

## Spectre Raman

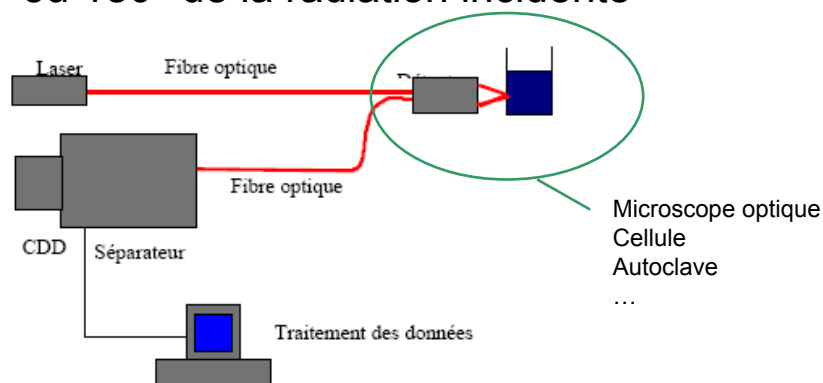
On positionne l'origine du spectre sur la longueur d'onde incidente. On a une intensité en fonction du déplacement en longueur d'onde.

## Spectre Raman

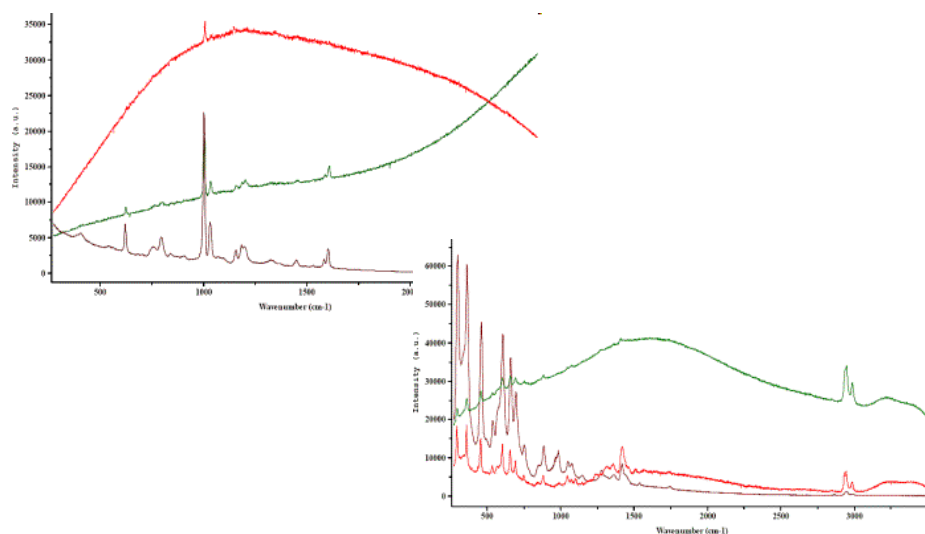


## Spectromètres Raman

En général, la diffusion est mesurée à  $90^\circ$  ou  $180^\circ$  de la radiation incidente



## Fluorescence parasite



## Spectromètres Raman en transformée de Fourier

Pour éviter les phénomènes de fluorescence on peut irradier dans le proche infrarouge et utiliser une détection par interféromètre pour mesurer les déplacements en longueur d'onde de la radiation diffusée

## Intérêt de la spectroscopie Raman

- Non-destructif
- Peu de préparation
- Mesures in-situ
- Indépendant de  $\lambda$  excitatrice
- Efficace sur les molécules diatomiques homonucléaires
- Efficace en présence d'eau

## Limites de la spectroscopie Raman

---

- Fluorescence d'un composé de l'échantillon
- Décomposition par échauffement
- Réactions photochimiques

TD



## Kérogènes

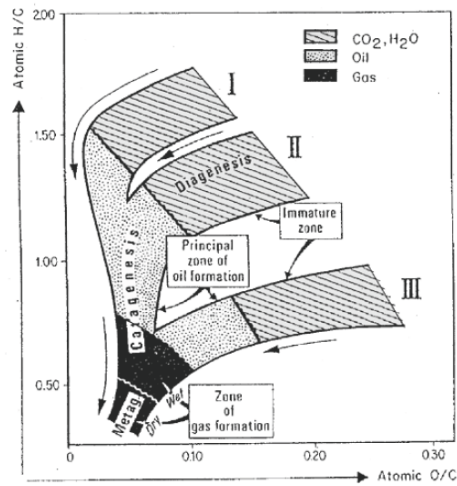


FIG. 2.3 – Diagramme de Van Krevelen montrant l'évolution des trois types de kérogènes

## Kérogènes

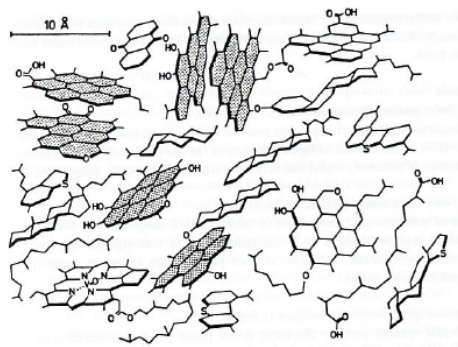


FIG. 2.1 – Schéma structural d'un kérogène de type II

Les unités structurales de base (USB) sont ici figurées en grisé ; d'après Oberlin et al. (1984).

## Modes de vibration

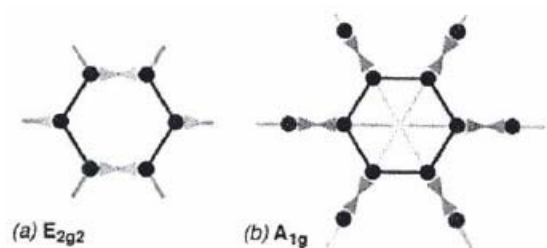


FIG. 2.8 – Modes impliqués dans les bandes Raman du 1<sup>er</sup> ordre G (a) et D (b) de matériaux carbonés

## Spectre Raman

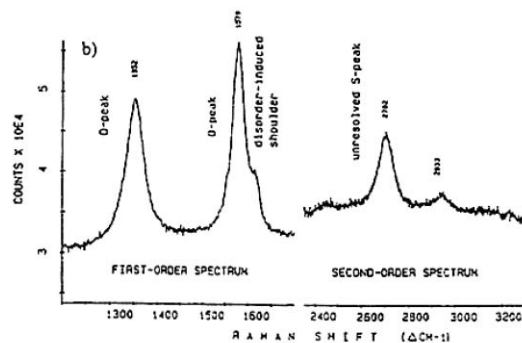


FIG. 2.7 – Spectre Raman d'un matériau carboné désordonné

Les bandes dites du 1<sup>er</sup> ordre sont dans la région spectrale 1000-2000  $cm^{-1}$  et celles du second entre 2400 et 3200  $cm^{-1}$ . Les bandes considérées dans cette étude sont les bandes D ( $\sim 1350\text{ }cm^{-1}$ ) et G ( $\sim 1580\text{ }cm^{-1}$ ).

### 2.3.2.1 Bandes Raman du premier ordre d'un matériau carboné

Les propriétés de symétrie des modes du graphite monocristallin ont été étudiées dès le début des années 70 (Tuinstra and Koenig, 1970) et peuvent être formalisées comme suit :  $\Gamma = 2B_{2g} + 2E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$ . Seuls les modes de symétrie  $E_{2g}$  sont actifs en Raman :  $E_{2g1}$  à  $42 \text{ cm}^{-1}$  et  $E_{2g2}$  à  $1582 \text{ cm}^{-1}$ .  $E_{2g1}$  correspond à la vibration relative des atomes perpendiculairement aux couches et donc parallèlement à l'axe c du cristal. Etant de basse énergie, ce mode est très proche de la bande Rayleigh et donc difficilement observable dans la pratique. Le second mode  $E_{2g2}$  correspond à la vibration d'étirement C-C des atomes de carbone dans la structure (Fig. 2.8). C'est ce mode qui est répertorié sous le nom de « bande G » : bande étroite à  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (e.g. Tuinstra and Koenig, 1970; Lespade et al., 1984; Wopenka and Pasteris, 1993) et qui est l'unique bande du premier ordre caractérisant un graphite parfait. Il est à noter que la bande G est relative au mouvement des atomes de carbone de type  $sp^2$  : au sein des matériaux carbonés amorphes, sa présence n'implique donc pas nécessairement la présence de domaines aromatiques.

La structure parfaite du graphite peut être facilement altérée. Le désordre structural par rapport au graphite monocristallin induit alors des changements marqués dans un spectre Raman. Le profil de la bande G est modifié : elle est élargie et se déplace vers de plus hautes énergies jusqu'à  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (Tuinstra and Koenig, 1970). De nouvelles bandes apparaissent dans la région du premier ordre à  $1200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1350 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1620 \text{ cm}^{-1}$  (Wopenka and Pasteris, 1993; Ferrari and Robertson, 2000). Parmi celles-ci, la bande à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  est de loin la plus importante en intensité et est nommée en général « bande de défauts » ou encore « bande D ».

Cela fait maintenant plus de 30 ans que la bande D a été observée pour la première fois (Tuinstra and Koenig, 1970) et son intensité est communément utilisée dans la cadre d'applications pratiques pour évaluer le degré de désordre de matériaux carbonés (e.g. Wopenka and Pasteris, 1993; Raynal, 2003). Mais les mécanismes physiques d'activation des bandes de défauts, et en particulier de la bande D, ne sont pas totalement déterminés.

## Maturation et signal Raman

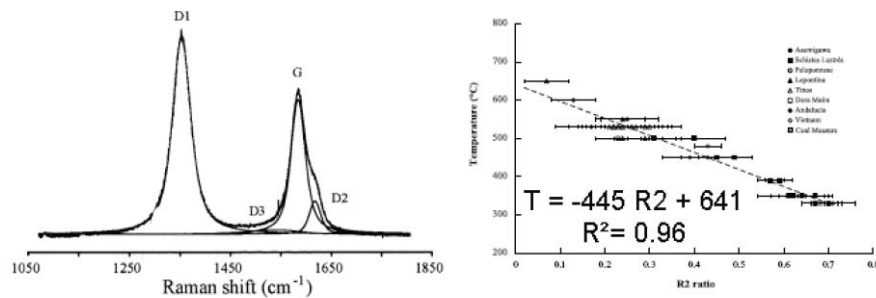


FIG. 2.5 – Structure de matériaux carbonés et température de pic de métamorphisme

(a) décomposition du spectre du 1er ordre de matériaux carbonés (b) relation entre paramètre spectral et température de pic de métamorphisme ; d'après Beyssac et al. (2002).

## Critères utilisables sur le spectre

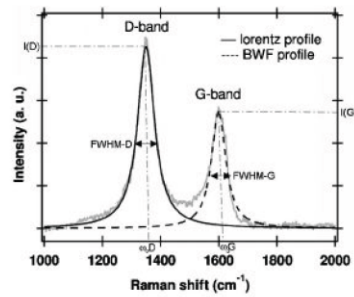


FIG. 3.3 – Ajustement des bandes réalisé dans cette thèse

La bande D a été ajustée à un profil Lorentzien et la bande G à un profil de Breit-Wigner-Fano. Différents paramètres spectraux sont alors obtenus,  $FWHM-D$  et  $I_D/I_G$  étant les plus sensibles dans la gamme de maturité de la matière organique chondritique.

$FWHM-D$  diminue et  $I_D/I_G$  augmente avec un degré d'ordre structural croissant de la matière organique