

# L'intensité de la diffusion Raman

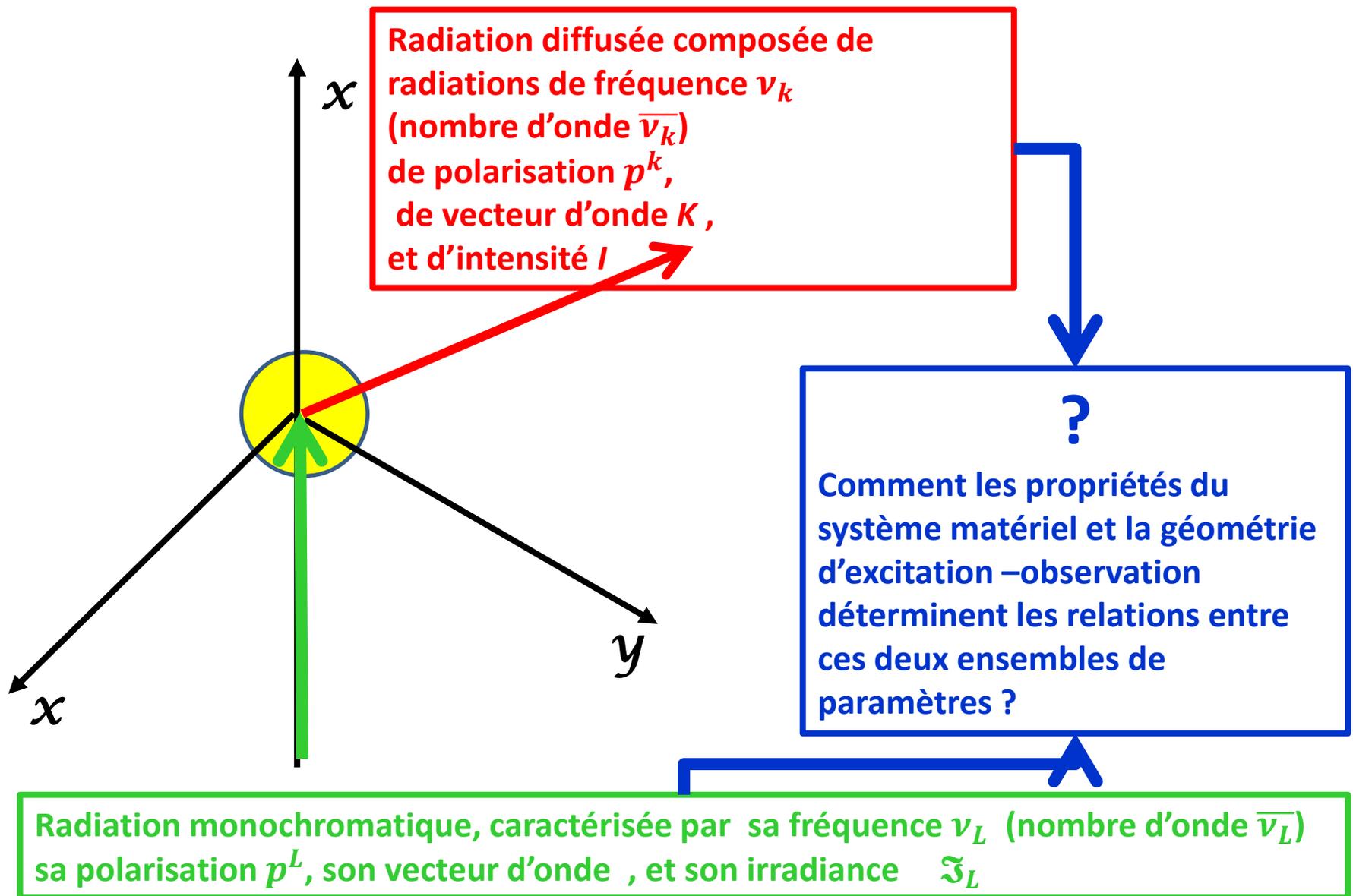
J.Dubessy

UMR GeoRessources, CNRS-UL

geo  
Ressources



# Expérience de spectroscopie Raman



# Démarche suivie

1. Théorie Raman classique: le **moment dipolaire oscillant induit**.
2. **Flux d'énergie issue d'un moment dipolaire oscillant fixe**: électromagnétisme.
3. **Flux d'énergie issue de N moments dipolaires oscillants rotateurs libres**
4. **Application à la géométrie d'illumination-collection** de la lumière diffusée Raman par une radiation excitatrice.
5. Apport de la **mécanique quantique**.

Moment électrique dipolaire induit  $\mathbf{p}$ : sous l'action du champ électrique  $\mathbf{E}$ : somme d'une série de moments électrique induits dipolaires:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}^{(1)} + \mathbf{p}^{(2)} + \mathbf{p}^{(3)} \text{ avec } \mathbf{p}^{(1)} \gg \mathbf{p}^{(2)} \gg \mathbf{p}^{(3)}$$

$$\mathbf{p}^{(1)} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}; \quad \mathbf{p}^{(2)} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\beta} : \mathbf{E}\mathbf{E}; \quad \mathbf{p}^{(3)} = \frac{1}{6} \boldsymbol{\gamma} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E}$$

Dans le cas d'une expérience Raman, ces moments dipolaires sont une fonction du temps puisque le champ électrique provient d'un radiation électromagnétique.

$$\mathbf{p}^{(1)}: (\text{C.m}) ; \mathbf{E} : (\text{V.m}^{-1});$$

$$\boldsymbol{\alpha} : \text{tenseur de polarisabilité symétrique } (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \text{ avec } \alpha_{ij} = 10^{-40} \text{ C. V}^{-1}. \text{ m}^2$$

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots$$

2° terme (harmonicité électrique)

3°, 4°, ... Terme: anharmonicité électrique

Pour le mode normal de vibration  $Q_k$ :

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + (\alpha'_{ij})_{k,0} Q_k \text{ avec } (\alpha'_{ij})_{k,0} = \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \text{ ou } \alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k$$

Si vibreur harmonique:  $Q_k = Q_{k,0} \cos((\omega_k t + \delta_k))$  avec  $\delta_k$ , phase par rapport radiation,

$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k$  et  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t$ ,  $\omega_L$ : fréquence circulaire du laser, on en déduit l'expression du dipôle électrique induite du 1° ordre:

$$\mathbf{p}^{(1)} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t + \alpha'_k \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t Q_{k,0} \cos((\omega_k t + \delta_k))$$

$$\mathbf{p}^{(1)} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t + \alpha'_k \mathbf{E}_0 Q_{k,0} [\cos \omega_L t] \times [\cos((\omega_k t + \delta_k))]$$

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)]$$

$$\mathbf{p}^{(1)} = \mathbf{p}^{(1)}(\omega_l) + \mathbf{p}^{(1)}(\omega_L - \omega_k) + \mathbf{p}^{(1)}(\omega_L + \omega_k)$$

$$\mathbf{p}^{(1)}(\omega_l) = \mathbf{p}_0^{Ray} \cos \omega_L t \text{ avec } \mathbf{p}_0^{Ray} = \alpha^{Ray} \cdot \mathbf{E}_0 \text{ et } \alpha^{Ray} = \alpha_0$$

$$\mathbf{p}^{(1)}(\omega_L \pm \omega_k) = \mathbf{p}_{k,0}^{Ram} \cos\{(\omega_L \pm \omega_k)t \pm \delta_k\}$$

$$\mathbf{p}_{k,0}^{Ram} = \alpha_k^{Ram} \cdot \mathbf{E}_0 \quad \text{avec} \quad \alpha_k^{Ram} = \frac{1}{2} \alpha'_k Q_{k,0}$$

## Dipôles électriques oscillants induits

Que nous dit l'électromagnétisme sur l'intensité d'une radiation issue d'un dipôle électrique oscillant induit ?

# Dipôle électromagnétique oscillant: **champ électrique et magnétique**

$\mathbf{p}$  : dipôle oscillant fixe (pas en rotation) :

$$\mathbf{p} = p_0 \cos \omega t$$

$\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$ : vecteurs champ électrique et champ magnétique au point A dont les valeurs sont respectivement:

$$\mathbf{E} = \frac{-\omega^2 p \sin \theta}{4\pi \epsilon_0 c_0^2 r} \mathbf{e}_j = E_j \mathbf{e}_j$$

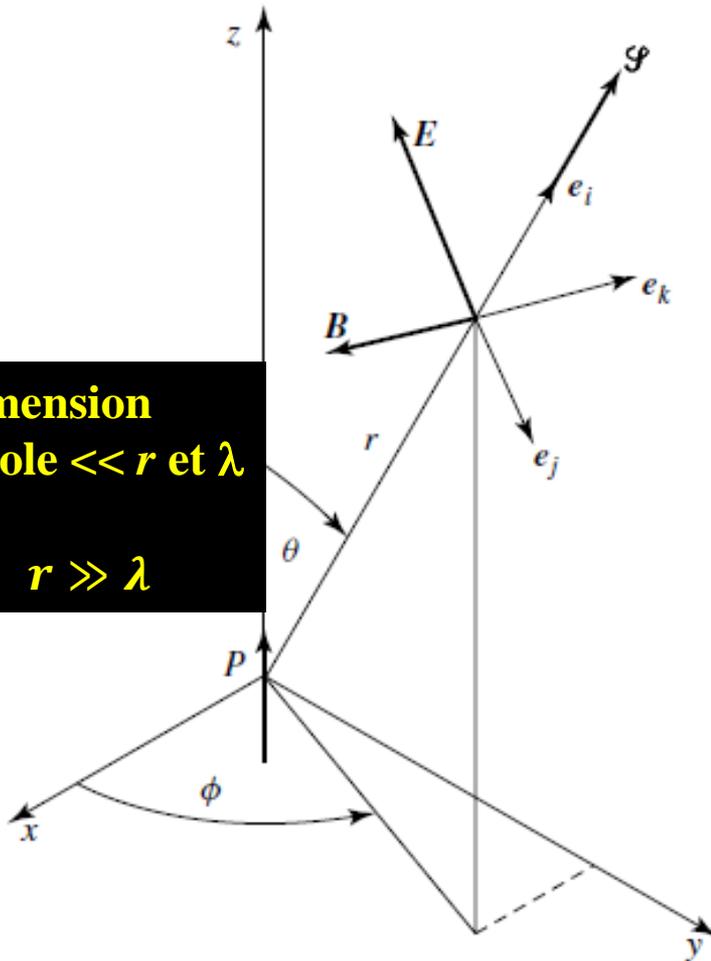
$\mathbf{E}$  dans le plan contenant l'axe polaire

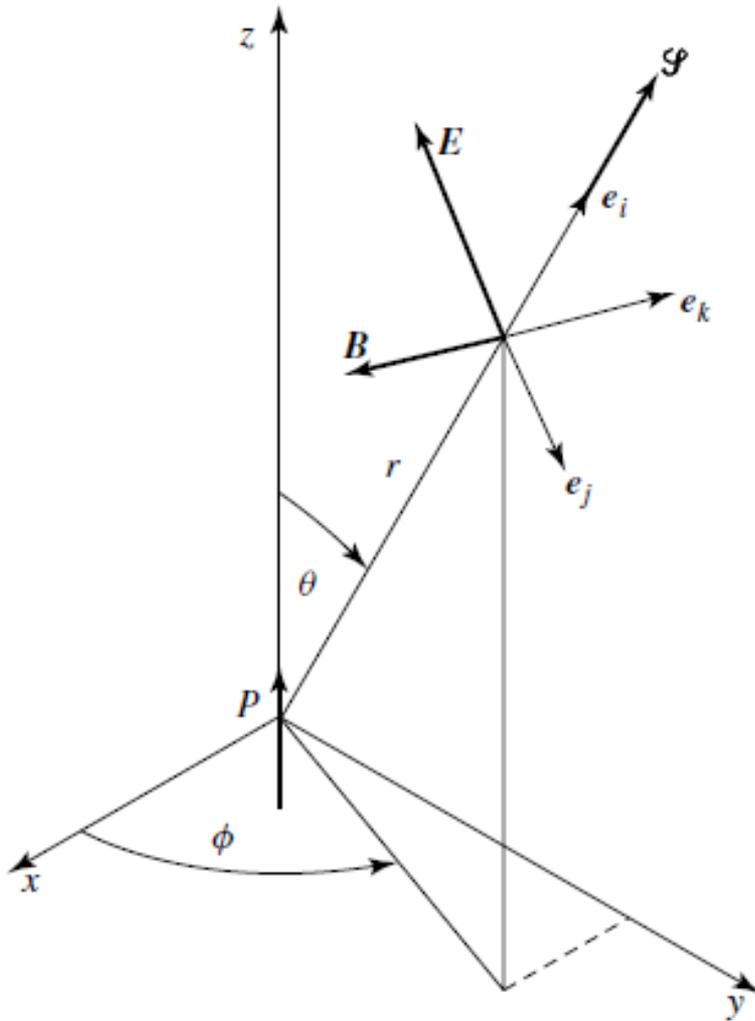
$$\mathbf{B} = \frac{-\mu_0 \omega^2 p \sin \theta}{4\pi c_0 r} \mathbf{e}_k = B_k \mathbf{e}_k$$

$\mathbf{B}$  dans le plan azimuthal

$$\text{avec } p^{(1)} = p_0 \cos \left\{ \omega \left( t - \frac{r}{c_0} \right) \right\}$$

**Dimension  
dipole  $\ll r$  et  $\lambda$**   
 **$r \gg \lambda$**





**Deux contributions énergétiques:**

- **Énergie électrique:**

Densité en  $\text{J.m}^{-3}$   $\rho_{elec} = (1/2)\epsilon_0 (E_j)^2$

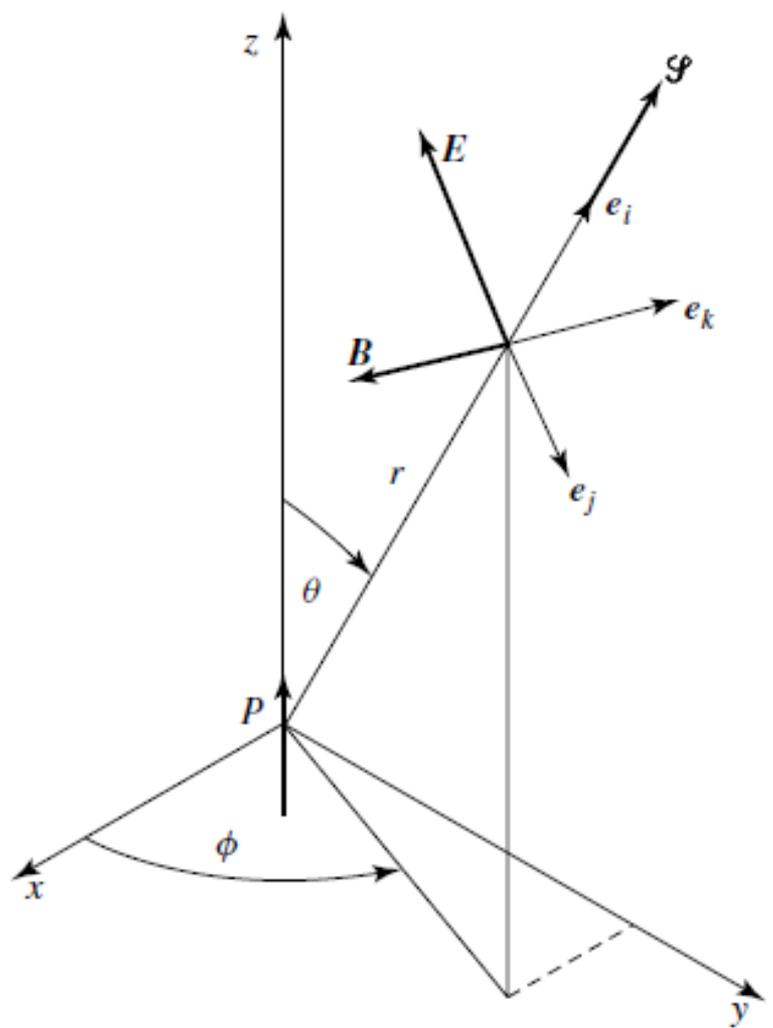
- **Energie magnétique**

Densité en  $\text{J.m}^{-3}$

$$\rho_{mag} = (1/2) (\mu_0)^{-1} (E_j)^2$$

Egales et en phase;  $\epsilon_0 \mu_0 (c_0)^2 = 1$

# Dipôle électromagnétique oscillant: le vecteur de Poynting



**S: vecteur de Poynting:  $S = (\mu_0)^{-1} E \wedge B$**

**Vecteur pointant dans la direction de propagation.**

**Représente le flux d'énergie par unité de temps par unité d'aire: correspond à l'irradiance de la radiation électromagnétique**

$$S = (\mu_0)^{-1} E_j B_k (e_j \wedge e_k)$$

$$S = (\mu_0)^{-1} E_j B_k e_i$$

$$S = (\mu_0)^{-1} E_j B_k e_i$$

$$S = c_0 (\mu_0)^{-1} (B_k)^2 e_i$$
$$S = \epsilon_0 c_0 (E_j)^2 e_i$$

# Dipôle électromagnétique oscillant: le vecteur de Poynting moyen.

Sachant que:

$$\mathbf{E} = \frac{-\omega^2 p \sin \theta}{4\pi \varepsilon_0 c_0^2 r} \mathbf{e}_j$$

$$\mathbf{B} = \frac{-\mu_0 \omega^2 p \sin \theta}{4\pi c_0 r} \mathbf{e}_k$$

$$\mathbf{S} = \left( \frac{1}{16\pi^2 \varepsilon_0 c_0^3} \right) \frac{\omega^4}{r^2} p^2 \sin^2 \theta \mathbf{e}_i = \left( \frac{\pi^2 c_0}{\varepsilon_0} \right) \frac{\bar{v}^4}{r^2} p^2 \sin^2 \theta \mathbf{e}_i$$

Ce vecteur de Poynting est **instantané** puisque E et B varient en fonction du temps selon une fonction cosinus qui représentent les valeurs instantanées de ces champs.

Pour une radiation de 500 nm de longueur d'onde, la période

$$T = 1/\nu = \lambda/c = 5E - 7 / 3E8 = 1,7E - 15 \text{ s}$$

Autrement dit, les détecteurs ne mesurent qu'une énergie moyennée, ce qui exige de prendre en compte la moyenne du vecteur de Poynting  $\bar{\mathbf{S}}$

Considérant que  $p^2 = (1/2)(p_0)^2$  on obtient:

$$\bar{\mathbf{S}} = \left( \frac{1}{32\pi^2 \varepsilon_0 c_0^3} \right) \frac{\omega^4}{r^2} p_0^2 \sin^2 \theta \mathbf{e}_i = \left( \frac{\pi^2 c_0}{2\varepsilon_0} \right) \frac{\bar{v}^4}{r^2} p_0^2 \sin^2 \theta \mathbf{e}_i$$

Puissance moyennée diffusée par aire  $dA$  est le flux:

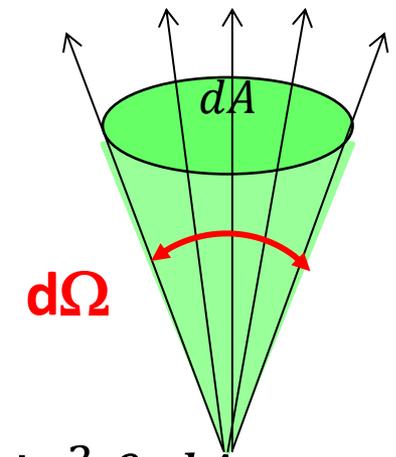
$$d\Phi = |\bar{\mathbf{S}}| dA$$

$$d\Phi = \left( \frac{1}{32\pi^2 \varepsilon_0 c_0^3} \right) \frac{\omega^4}{r^2} p_0^2 \sin^2 \theta dA = \left( \frac{\pi^2 c_0}{2\varepsilon_0} \right) \frac{\bar{v}^4}{r^2} p_0^2 \sin^2 \theta dA$$

Or  $dA/r^2 = d\Omega$

On en déduit donc l'expression de  $d\Phi$ :

$$d\Phi = \left( \frac{1}{32\pi^2 \varepsilon_0 c_0^3} \right) p_0^2 \omega^4 \sin^2 \theta d\Omega = \left( \frac{\pi^2 c_0}{2\varepsilon_0} \right) p_0^2 \bar{v}^4 \sin^2 \theta d\Omega$$



L'irradiance de la radiation électromagnétique mesure la puissance diffusée par unité d'angle solide:

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega}$$

Par conséquent nous avons l'équation donnant l'intensité du signal électromagnétique du dipôle électrique oscillant:

$$I(W.sr^{-1}) = \left( \frac{1}{32\pi^2 \varepsilon_0 c_0^3} \right) \omega^4 p_0^2 \sin^2 \theta = \left( \frac{\pi^2 c_0}{2\varepsilon_0} \right) \bar{v}^4 p_0^2 \sin^2 \theta$$

# Dipôle électromagnétique oscillant: **nombre de photons diffusés**

$$I(W.sr^{-1}) = \left( \frac{1}{32\pi^2 \varepsilon_0 c_0^3} \right) \omega^4 p_0^2 \sin^2 \theta = \left( \frac{\pi^2 c_0}{2\varepsilon_0} \right) \bar{\nu}^4 p_0^2 \sin^2 \theta$$

où  $\bar{\nu}$  est le nombre d'onde de la radiation diffusée par le dipôle induit

$$I = k'_\omega \omega^4 p_0^2 \sin^2 \theta = k'_{\bar{\nu}} \bar{\nu}^4 p_0^2 \sin^2 \theta$$

$$I = 1,671 \times 10^{28} \bar{\nu}^4 p_0^2 \sin^2 \theta$$

Le nombre de photons se calcule en divisant  $I$  par l'énergie d'une photon de nombre d'onde  $\bar{\nu}$ :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = hc_0 \bar{\nu} = 6,62606957 \times 10^{-34} \times 299\,792\,458 \times \bar{\nu} = 1,986 \times 10^{-25} \times \bar{\nu}$$

$$N_{\text{photons}} = 0,8414 \times 10^{53} \bar{\nu}^3 p_0^2 \sin^2 \theta \text{ avec } I \text{ en } W.sr^{-1}, p_0 \text{ en Cm, } \bar{\nu} \text{ en m}^{-1}$$

$$N_{\text{photons}} = 8,414 \times 10^{50} \times \bar{\nu}^3 p_0^2 \times \sin^2 \theta \text{ avec } \bar{\nu} \text{ en cm}^{-1}$$

**Etape suivante: déterminer  $\bar{\nu}^3 p_0^2$  en considérant le dipôle induit par le champ électro-magnétique de la radiation excitatrice monochromatique**

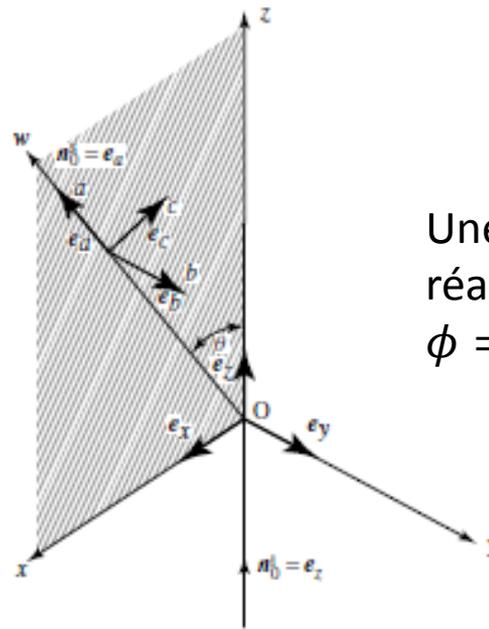
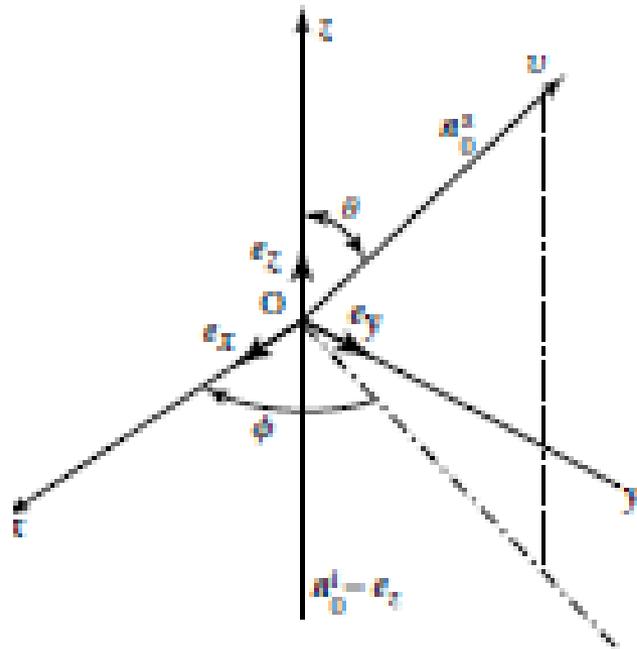
$$p_{k,0}^{Ram} = \alpha_k^{Ram} \cdot E_0 \quad \text{avec} \quad \alpha_k^{Ram} = \frac{1}{2} \alpha'_k Q_{k,0}$$

$$p^{(1)}(\omega_L \pm \omega_k)_{x,0} = \left\{ (\alpha'_{xx})_{k,0} E_{x,0} + (\alpha'_{xy})_{k,0} E_{y,0} + (\alpha'_{xz})_{k,0} E_{z,0} \right\} Q_{k,0}$$

$$p^{(1)}(\omega_L \pm \omega_k)_{y,0} = \left\{ (\alpha'_{yx})_{k,0} E_{x,0} + (\alpha'_{yy})_{k,0} E_{y,0} + (\alpha'_{yz})_{k,0} E_{z,0} \right\} Q_{k,0}$$

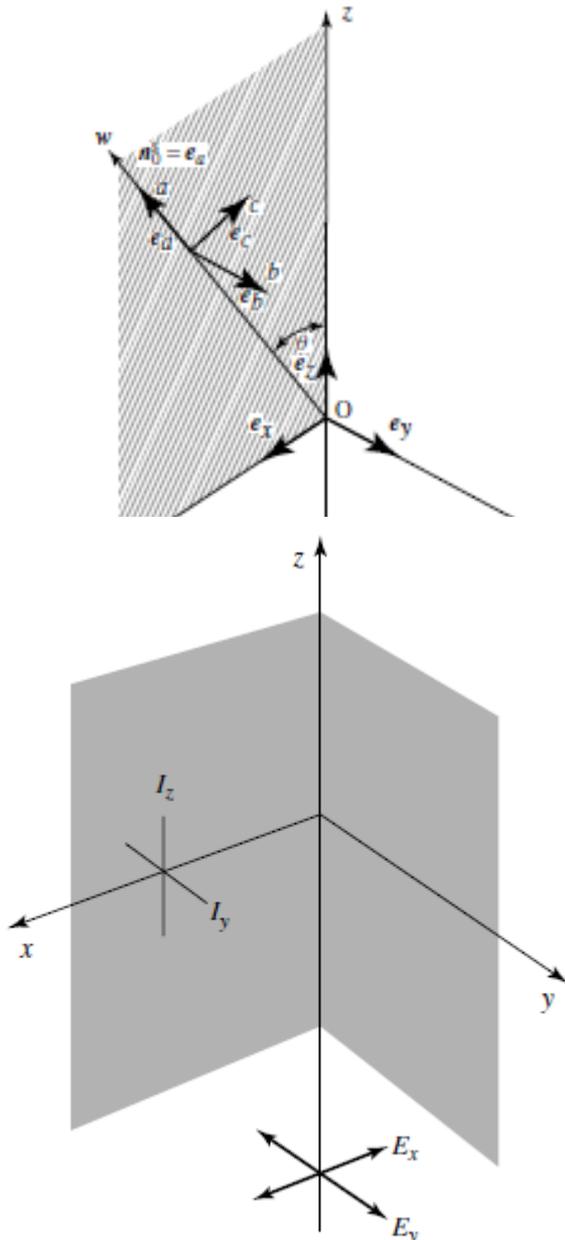
$$p^{(1)}(\omega_L \pm \omega_k)_{z,0} = \left\{ (\alpha'_{zx})_{k,0} E_{x,0} + (\alpha'_{zy})_{k,0} E_{y,0} + (\alpha'_{zz})_{k,0} E_{z,0} \right\} Q_{k,0}$$

Nécessité de choisir intelligemment le repère cartésien:  
 Définition du plan de diffusion par la direction de la radiation excitatrice et la direction de collection de la radiation Raman



Une première simplification est réalisée lorsque l'on choisit l'angle  $\phi = 0$ .

# Diffusion Raman: géométrie de l'illumination / diffusion



Une deuxième simplification consiste à choisir le plan  $e_x e_z$  comme le plan de diffusion qui devient donc un plan de référence pour la définition de l'état de polarisation linéaire.

**En pratique, l'angle  $\theta = \pi/2$  (diffusion dite à  $90^\circ$ ) ou  $0$  ou  $\pi$  géométrie de rétrodiffusion (back-scattering)**

**Radiation incidente à 1 seule composante (laser non dépolarié)**

$E_x //^i$  parallèle plan incidence

**ou bien**  $E_y \perp^i$  perpendiculaire au plan d'incidence  
et  $E_z = 0$

**Radiation collectée à priori à 2 composantes:**

$P_{y_0} \perp^d$  plan de diffusion (scattering) **et**

$P_{z_0} //^d$  plan de diffusion (scattering)

Ceci permet des simplifications de l'expression du dipôle induit détaillées dans la suite

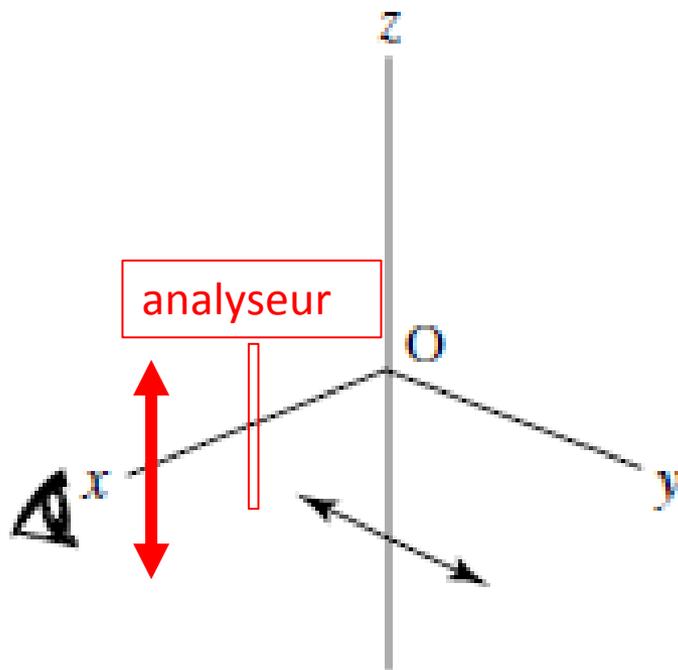
# Diffusion Raman: géométrie de l'illumination / diffusion

$$p^{(1)}(\omega_L \pm \omega_k)_{x,0} = \left\{ (\alpha'_{xx})_{k,0} E_{x,0} + (\alpha'_{xy})_{k,0} E_{y,0} + (\alpha'_{xz})_{k,0} E_{z,0} \right\} Q_{k,0}$$

$$p^{(1)}(\omega_L \pm \omega_k)_{y,0} = \left\{ (\alpha'_{yx})_{k,0} E_{x,0} + (\alpha'_{yy})_{k,0} E_{y,0} + (\alpha'_{yz})_{k,0} E_{z,0} \right\} Q_{k,0}$$

$$p^{(1)}(\omega_L \pm \omega_k)_{z,0} = \left\{ (\alpha'_{zx})_{k,0} E_{x,0} + (\alpha'_{zy})_{k,0} E_{y,0} + (\alpha'_{zz})_{k,0} E_{z,0} \right\} Q_{k,0}$$

Ox ( $\theta = \pi/2$ )



Sur excitatrice  $E_{x,0} = 0; E_{z,0} = 0$

Sur collection, P(y) coupée par analyseur:

$$p^{(1)}(\omega_L \pm \omega_k)_{y,0} = 0$$

$$p^{(1)}(\omega_L \pm \omega_k)_{x,0} = \{0\}$$

$$p^{(1)}(\omega_L \pm \omega_k)_{y,0} = \{0\}$$

$$p^{(1)}(\omega_L \pm \omega_k)_{z,0} = \left\{ (\alpha'_{zy})_{k,0} E_{y,0} \right\} Q_{k,0}$$

# Diffusion Raman: géométrie de l'illumination / diffusion

Exemples de géométrie à 90°:

**Radiation incidente:**  $E_{y_0}$  et  $E_{x_0} = E_{z_0} = 0: \perp i$ ;

**Radiation collectée choisie :**  $P_{y_0} \perp d$

$$P_{x,0} = 0$$

$$P_{y,0} = (\alpha'_{yy})_{k,0} E_{y_0} Q_{k,0}$$

$P_{z,0} = 0$  puisque polariseur mis devant la détection.

**Radiation incidente:**  $E_{y_0}$  et  $E_{x_0} = E_{z_0} = 0: \perp i$ ;

**Radiation collectée choisie :**  $P_{z_0} \perp d$

$$P_{x,0} = 0$$

$P_{y,0} = 0$  polariseur coupe polarisation y

$$P_{z,0} = (\alpha'_{zy})_{k,0} E_{y_0} Q_{k,0}$$

**Rétrodiffusion:**

**Radiation incidente:**  $E_{y_0}$  et  $E_{x_0} = E_{z_0} = 0: \perp i$ ;

**Radiation collectée choisie :**  $P_{x_0}$

$$P_{x,0} = (\alpha'_{xy})_{k,0} E_{y_0} Q_{k,0}$$

$P_{y,0} = 0$  polariseur coupe polarisation y

$$P_{z,0} = 0$$

**Rétrodiffusion:**

**Radiation incidente:**  $E_{y_0}$  et  $E_{x_0} = E_{z_0} =$

$0: \perp i$ ;

**Radiation collectée choisie :**  $P_{y_0}$

$P_{x,0} = 0$  polariseur coupe polarisation x

$$P_{y,0} = (\alpha'_{yy})_{k,0} E_{y_0} Q_{k,0}$$

$$P_{z,0} = 0$$

Exemples de géométrie à 90°:

**Radiation incidente:**  $E_{y_0}$  et  $E_{x_0} = E_{z_0} = 0: \perp i$ ;

**Radiation collectée choisie :**  $P_{y_0} \perp d$

$$P_{x,0} = 0$$

$$P_{y,0} = (\alpha'_{yy})_{k,0} E_{y_0} Q_{k,0}$$

$P_{z,0} = 0$  puisque polariseur mis devant la détection.

**Radiation incidente:**  $E_{y_0}$  et  $E_{x_0} = E_{z_0} = 0: \perp i$ ;

**Radiation collectée choisie :**  $P_{z_0} \perp d$

$$P_{x,0} = 0$$

$P_{y,0} = 0$  polariseur coupe polarisation y

$$P_{z,0} = (\alpha'_{zy})_{k,0} E_{y_0} Q_{k,0}$$

**Rétrodiffusion:**

**Radiation incidente:**  $E_{y_0}$  et  $E_{x_0} = E_{z_0} = 0: \perp i$ ;

**Radiation collectée choisie :**  $P_{x_0}$

$$P_{x,0} = (\alpha'_{xy})_{k,0} E_{y_0} Q_{k,0}$$

$P_{y,0} = 0$  polariseur coupe polarisation y

$$P_{z,0} = 0$$

# Intensité de la diffusion Raman: **irradiance à l'échantillon**

Pour  $\theta = 90^\circ$ ,  $I = \left(\frac{\pi^2 c_0}{2\varepsilon_0}\right) \bar{\nu}^4 (p_0)^2$  où  $\bar{\nu}$  est le nombre d'onde de la radiation diffusée par le dipôle induit.

Or selon la géométrie de diffusion, on a  $p_0 = P_{\sigma,0} = (\alpha'_{\sigma y})_{k,0} E_{y_0} Q_{k,0}$ , soit :

$$p_0^2 = \left\{ (\alpha'_{\sigma y})_{k,0} \right\}^2 \{E_{y_0}\}^2 \{Q_{k,0}\}^2$$
$$I = \left(\frac{\pi^2 c_0}{2\varepsilon_0}\right) \bar{\nu}^4 \left\{ (\alpha'_{\sigma y})_{k,0} \right\}^2 \{E_{y_0}\}^2 \{Q_{k,0}\}^2$$

**L'irradiance à l'échantillon de la radiation laser excitatrice est  $\mathfrak{I}_L$  :  
fonction du champ électrique:**

$$\mathfrak{I}_L = (1/2)c_0\varepsilon_0\{E_{y_0}\}^2 \Rightarrow \{E_{y_0}\}^2 = 2\mathfrak{I}_L/(c_0\varepsilon_0)$$

$$I = \left(\frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2}\right) \bar{\nu}^4 \left\{ (\alpha'_{\sigma y})_{k,0} \right\}^2 \{Q_{k,0}\}^2 \mathfrak{I}_L$$

1 seul dipôle oscillant induit fixe,

⇒  $\mathcal{N}$  dipôles oscillants induits en rotation libre.

Les radiations Raman : déphasage  $\delta_k$  différent par rapport à l'excitatrice ⇒ pas d'interférences et intensités toutes additives.

**L'intensité diffusée par un dipôle doit être multipliée par  $\mathcal{N}$ .**

Le dipôle induit étant en rotation,

**la moyenne des termes  $\left\{ (\alpha'_{\sigma y})_{k,0} \right\}^2$ , soit  $\overline{\left\{ (\alpha'_{\sigma y})_{k,0} \right\}^2}$**

# Intensité Raman de l'échantillon: polarisabilité moyenne dérivée et anisotropie du tenseur de polarisabilité dérivé.

Le tenseur de polarisabilité étant un tenseur symétrique, le tenseur de polarisabilité dérivé l'est également. Ce qui implique que l'on peut exprimer les moyennes des composantes (au carré) à l'aide de la **polarisabilité moyenne dérivée  $\alpha'$**  et de **l'anisotropie dérivée  $\gamma'$**

$$\alpha' = \begin{bmatrix} \alpha'_{xx} & \alpha'_{xy} & \alpha'_{xz} \\ \alpha'_{yx} & \alpha'_{yy} & \alpha'_{yz} \\ \alpha'_{zx} & \alpha'_{zy} & \alpha'_{zz} \end{bmatrix}; \text{ polarisabilité dérivée moyenne: } a' = \frac{1}{3} [\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}]$$

**Anisotropie dérivée:**

$$\gamma' = \frac{1}{2} \left[ (\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2 + 6 \left( (\alpha'_{xy})^2 + (\alpha'_{yz})^2 + (\alpha'_{zx})^2 \right) \right]$$

Et on peut montrer en sommant sur toutes les orientations que:

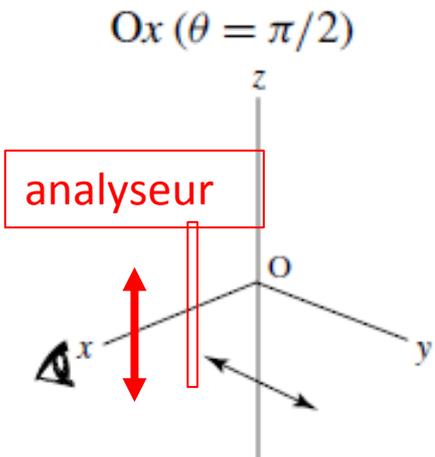
$$\overline{\alpha'_{xx}}^2 = \overline{\alpha'_{yy}}^2 = \overline{\alpha'_{zz}}^2 = \frac{45a'^2 + 4\gamma'^2}{45}$$
$$\overline{\alpha'_{yx}}^2 = \overline{\alpha'_{yz}}^2 = \overline{\alpha'_{zx}}^2 = \frac{\gamma'^2}{15}$$

$$\overline{\alpha'_{xx}} \times \overline{\alpha'_{yy}} = \overline{\alpha'_{zz}} \times \overline{\alpha'_{yy}} = \overline{\alpha'_{xx}} \times \overline{\alpha'_{zz}} = \frac{45a'^2 - 2\gamma'^2}{45}$$

# T-21: Intensité Raman en fonction des orientations de la radiation excitatrice et de la polarisation analysée de la radiation collectée.

Radiation diffusée polarisée  $\perp$  plan de diffusion

Radiation incidente polarisée  $\perp$  plan de diffusion

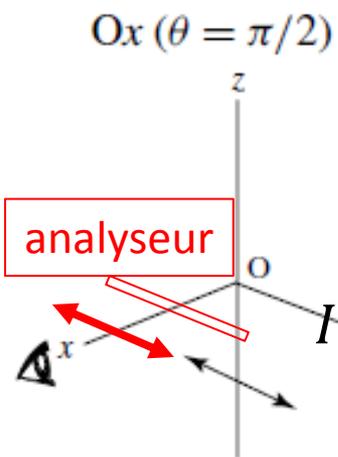


$$I(\pi/2; //^d; \perp^i) = I = \left(\frac{\pi^2}{\epsilon_0^2}\right) \bar{\nu}^4 \{Q_{k,0}\}^2 \mathfrak{S}_L \times \mathcal{N} \times \frac{\gamma'^2}{15}$$

où  $\bar{\nu}$  est le nombre d'onde de la radiation Raman diffusée

$$\overline{\alpha'_{xx}}^2 = \overline{\alpha'_{yy}}^2 = \overline{\alpha'_{zz}}^2 = \frac{45a'^2 + 4\gamma'^2}{45}$$

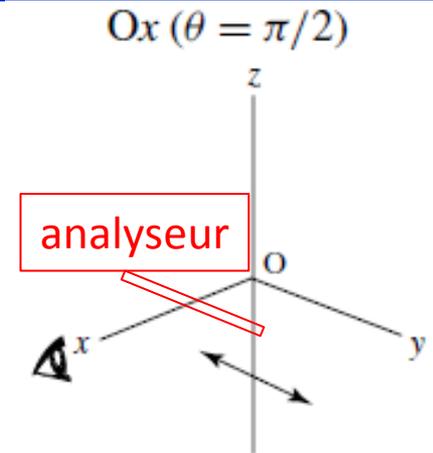
$$\overline{\alpha'_{yx}}^2 = \overline{\alpha'_{yz}}^2 = \overline{\alpha'_{zx}}^2 = \frac{\gamma'^2}{15}$$



$$I(\pi/2; \perp^d; \perp^i) = I = \left(\frac{\pi^2}{\epsilon_0^2}\right) \bar{\nu}^4 \{Q_{k,0}\}^2 \mathfrak{S}_L \times \mathcal{N} \times \frac{45a'^2 + 4\gamma'^2}{45}$$

# Intensité Raman provenant de $\mathcal{N}$ dipôles induits en rotation et orientation des polarisations

Si **analyseur** sur la collection, géométrie à  $90^\circ$

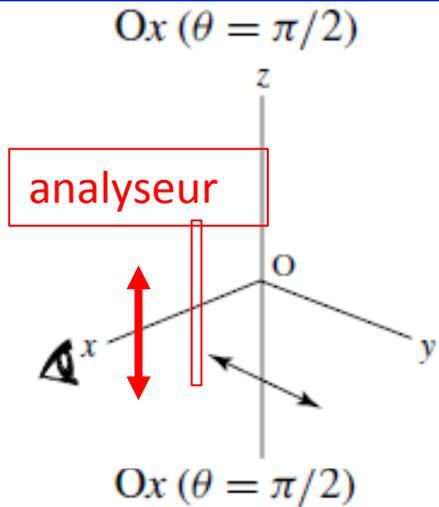


$$I(\pi/2; \perp^d; \perp^i) = \left( \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2} \right) \bar{\nu}^4 \{Q_{k,0}\}^2 \mathfrak{S}_L \times \mathcal{N} \times \frac{45a'^2 + 4\gamma'^2}{45}$$

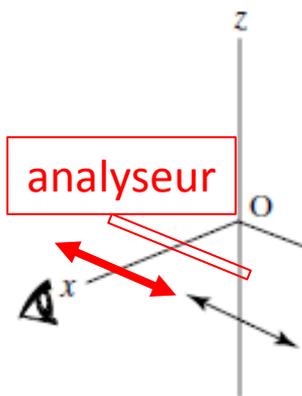
Si **pas d'analyseur** sur la collection, en géométrie à  $0^\circ$  ou  $180^\circ$

$$I(0 \text{ ou } \pi/; \perp^d + //^d; \perp^i) = \left( \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2} \right) \bar{\nu}^4 \{Q_{k,0}\}^2 \mathfrak{S}_L \times \mathcal{N} \times \frac{45a'^2 + 7\gamma'^2}{45}$$

# Intensité Raman provenant de $\mathcal{N}$ dipôles induits en rotation et taux de dépolarisation



$$I(\pi/2; //^d; \perp^i) = I = \left( \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2} \right) \bar{v}^4 \{Q_{k,0}\}^2 \mathfrak{S}_L \times \mathcal{N} \times \frac{\gamma'^2}{15}$$



$$I(\pi/2; \perp^d; \perp^i) = I = \left( \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2} \right) \bar{v}^4 \{Q_{k,0}\}^2 \mathfrak{S}_L \times \mathcal{N} \times \frac{45a'^2 + 4\gamma'^2}{45}$$

Rapport ou taux de dépolarisation:

$$\rho(\pi/2; \perp^i) = \frac{I(\pi/2; //^d; \perp^i)}{I(\pi/2; \perp^d; \perp^i)} = \frac{3\gamma'^2}{45a'^2 + 4\gamma'^2}$$

# Intensité Raman provenant de $\mathcal{N}$ dipôles induits en rotation et taux de dépolarisation

Si la raie Raman du mode normal  $k$  est **totalelement polarisée**,  
alors  $\gamma' = 0$  et  $\rho(\pi/2; \perp^i) = 0$ :

cas des vibrations symétriques CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Si la raie Raman est totalelement **dépolarisée**,

alors  $\alpha' = 0$  et  $\rho(\pi/2; \perp^i) = \frac{3}{4}$

La **valeur du taux de dépolarisation** est donc déterminée par les propriétés du tenseur de polarisabilité dérivé par rapport au mode normal.

La mesure du **taux de dépolarisation** est un outil pour déterminer **la classe de symétrie des modes normaux vibrationnels** et est donc un outil précieux pour leur attribution.

# Remarques sur l'Intensité Raman dérivée de la théorie classique avec l'hypothèse de rotateurs libres

Hypothèse de **rotateurs libres**: toutes les orientations sont possibles. Gaz faible pression.

Equations en général appliquées aux liquides, mais l'hypothèse de non-orientation préférentielle n'est pas toujours correcte.

Selon les équations établies précédemment, **les intensités Raman Stokes et anti-Stokes, leur rapport sont identiques et ne varient pas en fonction de la température: ceci est contraire aux résultats expérimentaux.**

**Les intensités des raies anti-Stokes sont d'autant plus faibles que leur nombre d'onde relatif est élevé, ce qui n'est pas prévu par la théorie classique.**

Il est donc nécessaire de faire appel à la mécanique quantique pour rendre compte des faits expérimentaux.

# Apport de la mécanique quantique à l'intensité des raies Raman: terme de population

Equation de l'intensité en **théorie classique**:

$$(I_k)_{\sigma,y} = \left( \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2} \right) (\bar{\nu}_L \pm \bar{\nu}_k)^4 \{Q_{k,0}\}^2 \mathfrak{S}_L \times \mathcal{N} \times \overline{\{(\alpha'_{\sigma y})_{k,0}\}^2}$$

$\mathcal{N}$  = nombre total de molécules.

**Quantification des niveaux d'énergie vibrationnelle** d'un oscillateur harmonique

$$E_k(\nu^i_k) = h\nu_k \times \left( \nu^i_k + \frac{1}{2} \right)$$

$\nu$  est le nombre quantique de vibration  $\nu = 0, 1, 2, \dots$

$\nu_k$  est la fréquence de vibration classique de l'oscillateur harmonique

Nb de molécules participant à la transition Raman  $\mathcal{N}_{k,\nu^i}$  dans l'état énergétique initial  $E_{\nu^i_k}$

## Statistique de Bose-Einstein

$$\mathcal{N}_{\nu^i_k} = \mathcal{N} \times g_{\nu^i_k} \times \frac{\exp(-E_{\nu^i_k}/k_B T)}{Q_{\nu,k}}$$

$Q_{\nu,k} = \sum_j g_{\nu^j_k} \times \exp(-E_{\nu^j_k}/k_B T)$  et  $f_{\nu^i_k} = \mathcal{N}_{\nu^i_k} / \mathcal{N}$  fraction de molécules dans l'état  $\nu^i_k$

# Rapport d'intensité des raies Stokes et anti-Stokes

Pour une **transition Stokes**, on obtient :

$$\mathcal{N} \sum_j (v_k^i + 1) f_{v_k^i} = \frac{\mathcal{N}}{1 - \exp\{-hc_0 \bar{\nu}_k / k_B T\}}$$

Pour une **transition anti-Stokes**, on obtient :

$$\mathcal{N} \sum_j (v_k^i) f_{v_k^i} = \frac{\mathcal{N}}{\exp\{hc_0 \bar{\nu}_k / k_B T\} - 1}$$

$$I_{Stokes} \propto (\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k)^4 \times (n(\nu_k) + 1) \times (\text{moment transition})$$

$$I_{anti-Stokes} \propto (\bar{\nu}_L + \bar{\nu}_k)^4 \times (n(\nu_k)) \times (\text{moment transition})$$

Avec  $n(\nu_k) = 1/(\exp(h\nu_k/k_B T) - 1) = n(\bar{\nu}_k) = 1/(\exp(hc_0 \bar{\nu}_k/k_B T) - 1)$ :

**facteur de population de Bose-Einstein:**  $\nu_k$  correspond à la fréquence associée à l'énergie de la transition entre l'état initial et l'état final.

$$n(\nu_k) + 1 = 1/(1 - \exp(-h\nu_k/k_B T)) = 1/(1 - \exp(-hc_0 \bar{\nu}_k/k_B T)) = 1/B$$

Rapport d'intensités Stokes/ anti-Stokes:

$$\frac{I(Stokes)}{I(anti - Stokes)} = \frac{(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k)^4}{(\bar{\nu}_L + \bar{\nu}_k)^4} \times \exp\{hc_0 \bar{\nu}_k / k_B T\}$$

Rapport d'intensités Stokes/ anti-Stokes:

$$\frac{I(Stokes)}{I(anti - Stokes)} = \frac{(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k)^4}{(\bar{\nu}_L + \bar{\nu}_k)^4} \times \exp\{hc_0\bar{\nu}_k/k_B T\}$$

**ATTENTION:**  $I(Stokes)$  et  $I(anti - Stokes)$  sont en watt. m<sup>-2</sup>,  
alors que les détecteurs électroniques comptent des photons.

$$I_{W, \bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k} = I_{Photons, \bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k} \times N_{Photons, \bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k}$$

avec  $I_{Photon, \bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k} = hc_0(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k)$

$$\Rightarrow N_{Photons, \bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k} = \frac{I_{W, \bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k}}{hc_0(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k)}$$

$$\frac{N_{Photons}(Stokes)}{N_{Photons}} = \frac{(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k)^3}{(\bar{\nu}_L + \bar{\nu}_k)^3} \times \exp\{hc_0\bar{\nu}_k/k_B T\}$$

# Rapport d'intensité des raies Stokes et anti-Stokes

$\bar{\nu}_k$ (cm <sup>-1</sup> )	10	100	1000
$(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k)^3 / (\bar{\nu}_L + \bar{\nu}_k)^3$	<b>0,997</b>	<b>0,990</b>	<b>0,853</b>

$h = 6,626 \times 10^{-34}$  J.s;  $c_0 = 299792458$  m.s<sup>-1</sup>;  $J. = 2,9998 \ 1010$  m.s<sup>-1</sup>  $k_B = 1,3806 \times 10^{-23}$  K<sup>-1</sup>

si  $\bar{\nu}_k = 10$  cm<sup>-1</sup>,  $exp\{hc_0\bar{\nu}_k/k_B T\} = 1,049$ ;  
 si  $\bar{\nu}_k = 100$  cm<sup>-1</sup>,  $exp\{hc_0\bar{\nu}_k/k_B T\} = 1,613$   
 si  $\bar{\nu}_k = 1000$  cm<sup>-1</sup>,  $exp\{hc_0\bar{\nu}_k/k_B T\} = 119,2$

$exp\{hc_0\bar{\nu}_k/k_B T\} = 1,011$ ;  
 $exp\{hc_0\bar{\nu}_k/k_B T\} = 1,12$ ;  
 $exp\{hc_0\bar{\nu}_k/k_B T\} = 3,013$

T (K)	$\bar{\nu}_k$ (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>S</sub> / I <sub>AS</sub>	T (K)	$\bar{\nu}_k$ (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>S</sub> / I <sub>AS</sub>
<b>300</b>	10	<b>1,046</b>	<b>1300</b>	10	<b>1,008</b>
<b>300</b>	100	<b>1,603</b>	<b>1300</b>	100	<b>1,109</b>
<b>300</b>	1000	<b>101,7</b>	<b>1300</b>	1000	<b>2,571</b>

**Notable effet de la température à nombre d'onde Raman relatif élevé**

## Théorie de la polarisabilité de Placzek: 3 conditions de son application

1. La fréquence d'excitation  $\nu_L$  est très supérieure à n'importe quel la fréquence associée à n'importe quelle transition vibrationnelle ou rotationnelle: **vérifié pour toutes les excitations de l'UV, visible et proche infra-rouge.**
2. La fréquence d'excitation  $\nu_L$  doit être telle que celle correspondant à une transition électronique du système: **vérifié loin des conditions d'absorption de la radiation excitatrice par le milieu: attention excitation UV des molécules organiques, ou dans le visible d'objets colorés.**
3. L'état électronique fondamental ne doit pas être dégénéré (mais peut s'appliquer dans certains cas).

Dans ces conditions, la polarisabilité peut être considérée indépendante de la fréquence et le **tenseur réel de polarisabilité est symétrique** et ne dépend que des coordonnées des coordonnées nucléaires et non de celles des électrons.

# Apport de la mécanique quantique à l'intensité des raies Raman

Equation de l'intensité en théorie classique:

$$(I_k)_{\sigma,y} = \left( \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2} \right) (\bar{\nu}_L \pm \bar{\nu}_k)^4 \{Q_{k,0}\}^2 \mathfrak{S}_L \times \mathcal{W} \times \overline{\{(\alpha'_{\sigma y})_{k,0}\}^2}$$

$\{Q_{k,0}\}^2$  représente la variation d'amplitude du mode normal  $k$  en traitement classique.

**Le traitement quantique**, de l'oscillateur harmonique aboutit à :

$$0 \text{ si } \nu_k^f = \nu_k^i$$

**DIFFUSION RAYLEIGH**

$$b_{\nu_k} \times (\nu_k^i + 1)^{1/2} \text{ si } 0 \text{ si } \nu_k^f = \nu_k^i + 1$$

**DIFFUSION RAMAN STOKES**

$$b_{\nu_k} \times (\nu_k^i)^{1/2} \text{ si } 0 \text{ si } \nu_k^f = \nu_k^i - 1$$

**DIFFUSION RAMAN ANTI-STOKES**

$$\text{avec } b_{\nu_k} = \left( \frac{h}{8\pi^2 c_0 \bar{\nu}_k} \right)^{1/2}$$

**En diffusion à 90 ° et radiation non analysée:**

$$I(\pi/2; \perp^d; \perp^i) = \left( \frac{h}{8\varepsilon_0^2 c_0 \bar{\nu}_k} \right) (\bar{\nu}_L \pm \bar{\nu}_k)^4 \times \frac{45a'^2 + 4\gamma'^2}{45} \times \frac{\mathcal{N} \times g_{\nu^i k}}{1 - \exp\{-hc_0 \bar{\nu}_k / k_B T\}} \times \mathfrak{I}_L$$

**En rétrodiffusion et radiation non analysée: cas du micro-Raman**

$$I(\pi; \perp^d + //^d; \perp^i) = \left( \frac{h}{8\varepsilon_0^2 c_0 \bar{\nu}_k} \right) (\bar{\nu}_L \pm \bar{\nu}_k)^4 \times \frac{45a'^2 + 7\gamma'^2}{45} \times \frac{\mathcal{N} \times g_{\nu^i k}}{1 - \exp\{-hc_0 \bar{\nu}_k / k_B T\}} \times \mathfrak{I}_L$$

# Section efficace de diffusion Raman: calcul de composition de gaz

$$I_W = \sigma \times \mathfrak{I}_L \times \mathcal{W} \Rightarrow \sigma = \frac{I_W}{\mathcal{W} \times \mathfrak{I}_L}$$

**Section efficace différentielle de diffusion Raman** (Schrötter et Klöckner ,1979) pour une radiation Raman **non analysée**

$$\frac{d\sigma_k(\bar{\nu}_L, \theta)}{d\Omega} = (2\pi)^4 \left( \frac{h}{8\pi^2 c_0 \bar{\nu}_k} \right) (\bar{\nu}_L \pm \bar{\nu}_k)^4 \times \frac{45\alpha'^2 + 7\gamma'^2}{45} \times \frac{g_{v^i_k}}{1 - \exp\{-hc_0\bar{\nu}_k/k_B T\}} \\ \times \frac{2\rho_k + (1 - \rho_k) \sin^2 \theta}{1 + \rho_k}$$

$\theta$  est l'angle que fait la direction de la propagation de la radiation Raman collectée avec la direction de polarisation de la radiation excitatrice.

**Section efficace différentielle de diffusion Raman relative: mesurée par rapport à celle de N<sub>2</sub>:**

$$\Sigma^{k,N_2} = \frac{\frac{d\sigma_k(\bar{\nu}_L, \theta)}{d\Omega}}{\frac{d\sigma_{N_2}(\bar{\nu}_L, \theta)}{d\Omega}} \text{ avec donc } \frac{d\sigma_k(\bar{\nu}_L, \theta)}{d\Omega} = \sigma'_k = Z^{k,N_2} \times \frac{d\sigma_{N_2}(\bar{\nu}_L, \theta)}{d\Omega} = Z^{k,N_2} \times \sigma'_{N_2}$$

Le calcul de composition s'écrit:  $I_k = Z^{k,N_2} \times \sigma'_{N_2} \times \mathfrak{I}_L \times \mathcal{W}_k$ , pour  $k=1$  à  $n$

$$\mathcal{W}_k = I_{W,k} / (Z^{k,N_2} \times \sigma'_{N_2} \times \mathfrak{I}_L)$$

# Section efficace de diffusion Raman: calcul de composition de gaz

$$\mathcal{W}_k = I_{W,k} / (Z^{k,N_2} \times \sigma'_{N_2} \times \mathfrak{I}_L) \text{ et } x_k = \frac{\mathcal{W}_k}{\sum_1^n \mathcal{W}_k}$$

$$x_k = \frac{I_{W,k} / (Z^{k,N_2} \times \sigma'_{N_2} \times \mathfrak{I}_L)}{\sum_j I_{W,k} / (Z^{j,N_2} \times \sigma'_{N_2} \times \mathfrak{I}_L)} = \frac{I_{W,k} / (Z^{k,N_2})}{\sum_j I_{W,k} / (Z^{j,N_2})}$$

Ces expressions sont calculées pour une intensité de la diffusion Raman en watt. Or on compte des photons, ce qui implique:  $I_{W,k} = I_{photons,k} \times hc_0(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k)$

$$x_k = \frac{I_{photons,k} \times hc_0(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k) / (Z^{k,N_2})}{\sum_j I_{photons,j} \times hc_0(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_j) / (Z^{j,N_2})} = \frac{I_{photons,k} \times (\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k) / (Z^{k,N_2})}{\sum_j I_{photons,j} \times (\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_j) / (Z^{j,N_2})}$$

Renormalisons par rapport au nombre d'onde de la vibration Q de l'azote  $\bar{\nu}_{N_2}$ :

$$\frac{I_{photons,k} / [Z^{k,N_2} / \{(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k) / (\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_{N_2})\}]}{\sum_j I_{photons,j} / [Z^{j,N_2} / \{(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_j) / (\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_{N_2})\}]}$$

On pose  $Z^{*j,N_2} = Z^{j,N_2} / \{(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_j) / (\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_{N_2})\}$  :

corrections par les nombres d'onde en normalisant / Q(N<sub>2</sub>)

# Section efficace de diffusion Raman: calcul de composition de gaz

$$Z^{*j,N_2} = Z^{j,N_2} / \{(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_j) / (\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_{N_2})\}$$

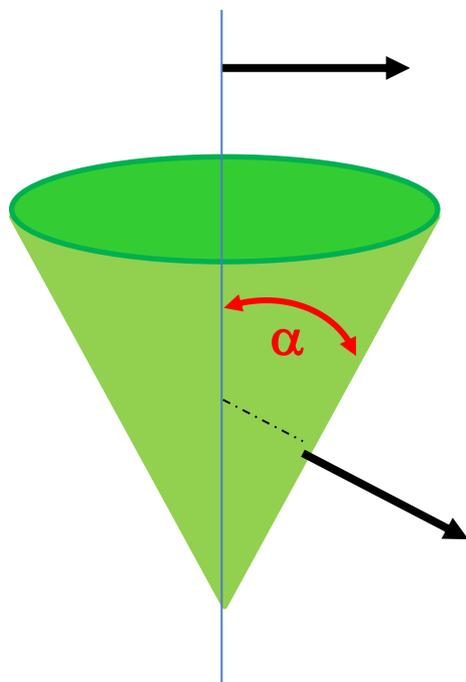
NuL	NuN2	NuL-NuN2	GAZ	Nuj	Zj/N2	NuL-Nuk	correction	Z*j/N2
19435	2331	17104	SO2	1150	5,51	18285	1,069	5,15
19435	2331	17104	CO2	1285	0,99	18150	1,061	0,93
19435	2331	17104	CO2	1288	1,5	18147	1,061	1,41
19435	2331	17104	CO2	2143	0,99	17292	1,011	0,98
19435	2331	17104	H2S	2610	6,81	16825	0,984	6,92
19435	2331	17104	CH4	2917	8,7	16518	0,966	9,01
19435	2331	17104	H2O	3657	2,51	15778	0,922	2,72
19435	2331	17104	H2	4155	2,2	15280	0,893	2,46

# Section efficace de diffusion Raman et géométrie de diffusion sous microscope

Application à l'analyse de gaz ( $\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2\text{S}, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{SO}_2$ ) en utilisant le mode de vibration totalement symétrique: pour chacune de ces radiations  $\rho_k = 0$  et donc:

$$\frac{2\rho_k + (1 - \rho_k) \sin^2 \theta}{1 + \rho_k} = \sin^2 \theta$$

$$\frac{d\sigma_k(\bar{\nu}_L, \theta)}{d\Omega} = \Sigma \times f(\theta)$$



$\theta$  varie de  $90^\circ$  si les directions des radiations incidentes et collectées sont confondues à  $90^\circ + 2\alpha$ .

Fonction de correction  $f(\theta)$  pour chaque couple de radiation excitatrice et Raman pour chaque bande Raman.

Mesures: rapports de concentration: les corrections sont donc identiques.

# Section efficace de diffusion Raman et liquides: effet de champ interne

$\epsilon_r > 1$  ou  $n > 1 \Rightarrow$  par un facteur  $\Lambda$ : théorie d'Onsager

$$\Lambda(\bar{\nu}_L, \bar{\nu}_k) = \frac{n(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k)^{\times}}{81 n_{\bar{\nu}_L}} \left( n(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k) + 2 \right)^2 \times \left( n_{\bar{\nu}_L} + 2 \right)^2 \approx 1,29 \text{ pour CO}_2 \text{ liquide}$$

$$\sigma'_{k,L} = \sigma'_{k,V} \times \Lambda(\bar{\nu}_L, \bar{\nu}_k) = \sigma'_{k,v} \times \frac{n(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k) \left( n(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k) + 2 \right)^2}{81 n_{\bar{\nu}_L}} \left( n_{\bar{\nu}_L} + 2 \right)^2$$

$$\sigma'_{N_2,L} = \sigma'_{N_2,V} \times \frac{n(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_{N_2}) \left( n(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_{N_2}) + 2 \right)^2}{81 n_{\bar{\nu}_L}} \times \left( n_{\bar{\nu}_L} + 2 \right)^2$$

$$\sum^{k,N_2,L} = \frac{\sigma'_{k,L}}{\sigma'_{N_2,L}} = \frac{\sigma'_{k,V}}{\sigma'_{N_2,V}} \times \frac{n(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k) \left( n(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_k) + 2 \right)^2}{n(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_{N_2}) \left( n(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_{N_2}) + 2 \right)^2}$$

Les indices variant peu (-0,0005 par 1000 cm<sup>-1</sup> pour CO<sub>2</sub> dense (1,23 g.cm<sup>-3</sup>), l'effet sur les sections efficaces relatives sera donc négligeable.

# Section efficace de diffusion Raman et liquides: interactions moléculaires autres que liaisons hydrogènes

Interactions moléculaires peuvent *a priori* influencer les intensités Raman diffusées par des molécules en phase dense liquide, ou en solution dans un solvant.

Si interactions moléculaires spécifiques, l'influence des molécules voisines peut changer la distribution des électrons dans la molécule, le tenseur de polarisabilité et même la symétrie de la molécule.

Avis contrastés sur le plan des données expérimentales peu nombreuses: manque de données expérimentales délicates à calibrer proprement (angles solides de collection, réflexion,...).

Dans le système  $\text{CH}_4$ (90 mole %)- $\text{N}_2$ (10 mole %): variation de 30% des rapports des sections efficaces de  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2$ , pour  $1\text{bar} < P < 100\text{ bar}$  (Seitz et al., 1996).

Dans d'autres systèmes ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ): variations  $< 20\%$ , et fonction des bandes (Schrötter et Klöckner, 1979).

# Intensité Raman dans les solutions aqueuses: analyse

$$I_{phot,i}^{\nu_k} = \sigma_i^{\nu_k} \times \mathcal{N}_i \times \mathfrak{S}_L = \sigma_i^{\nu_k} \times [C_i] \times V \times \mathfrak{S}_L$$

$[C_i]$ : **Molarité: mole i .dm<sup>-3</sup>**; V : volume excité diffusant en Raman

$$\text{Or, } [C_i] = (1000\rho - \sum_j [C_j] \overline{M}_j) \times m_i / 1000;$$

$\rho$  : masse volumique solution (g.cm<sup>-3</sup>)

$m_i$ : **molalité: mole i .kg<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>O**;  $\overline{M}_j$ : masse molaire du soluté j

$$I_{phot,H_2O}^{\nu_R} = \sigma_{H_2O}^{\nu_R} \times \mathcal{N}_{H_2O} \times \mathfrak{S}_L = \sigma_{H_2O}^{\nu_R} \times [C_{H_2O}] \times V \times \mathfrak{S}_L$$

$$[C_{H_2O}] = \frac{(1000\rho - \sum_j [C_j] \overline{M}_{H_2O})}{\overline{M}_{H_2O}}$$

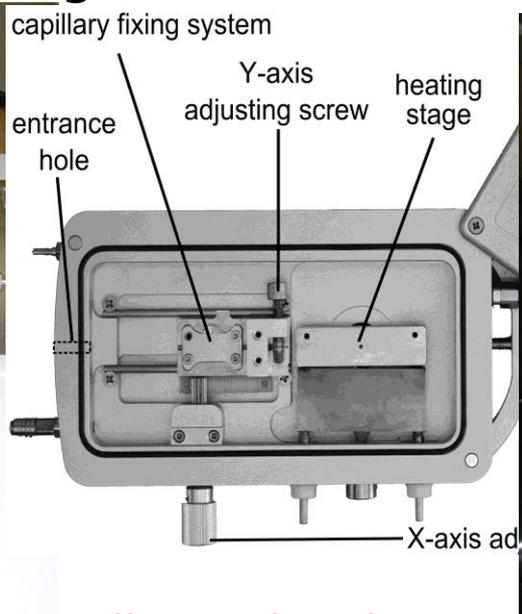
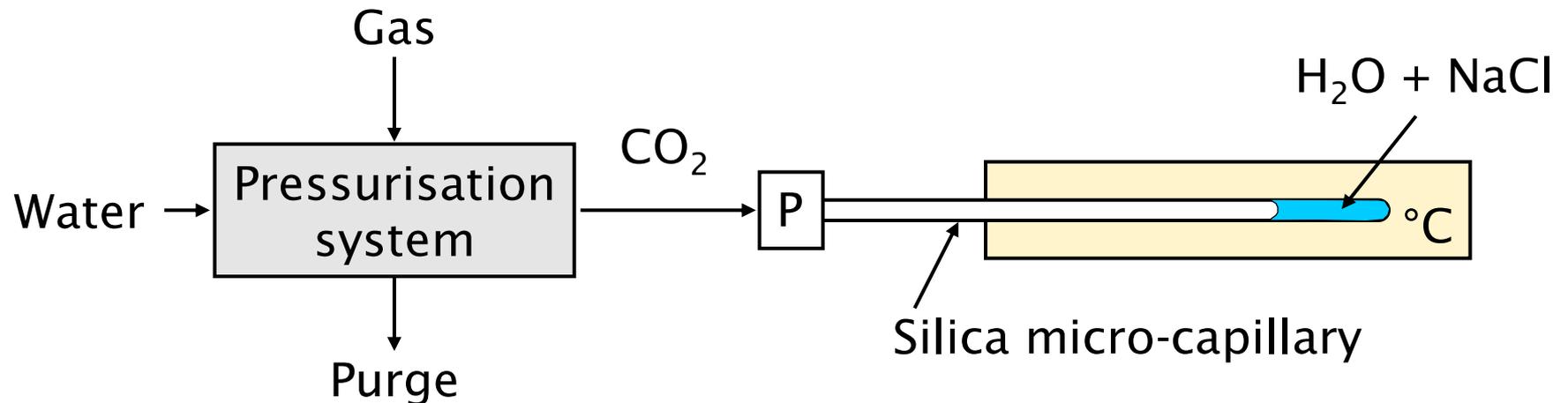
$$\frac{I_{phot,i}^{\nu_k}}{I_{phot,H_2O}^{\nu_R}} = \frac{\sigma_i^{\nu_k}}{\sigma_{H_2O}^{\nu_R}} \times \frac{\overline{M}_{H_2O}}{1000} \times m_i = f(\sigma_i^{\nu_k}, \sigma_{H_2O}^{\nu_R}) \times m_i$$

Le rapport d'intensité de la bande Raman du soluté sur celle d'une bande intramoléculaire de l'eau est donc proportionnelle à la concentration dans l'échelle des molalités.

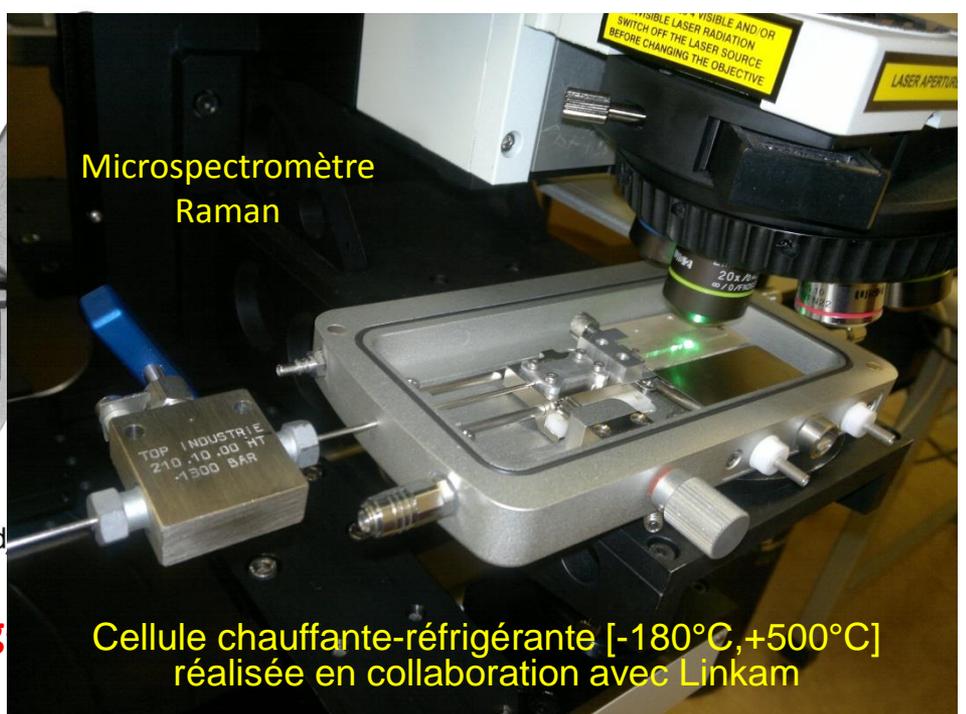
Exige que  $(\sigma_i^{\nu_k} / \sigma_{H_2O}^{\nu_R})$  est constant en fonction de la concentration du soluté.

Exige P, T constants et chimie du fluide constante hors soluté i.

# Intensité Raman dans les solutions aqueuses: H<sub>2</sub>O-gaz-sels



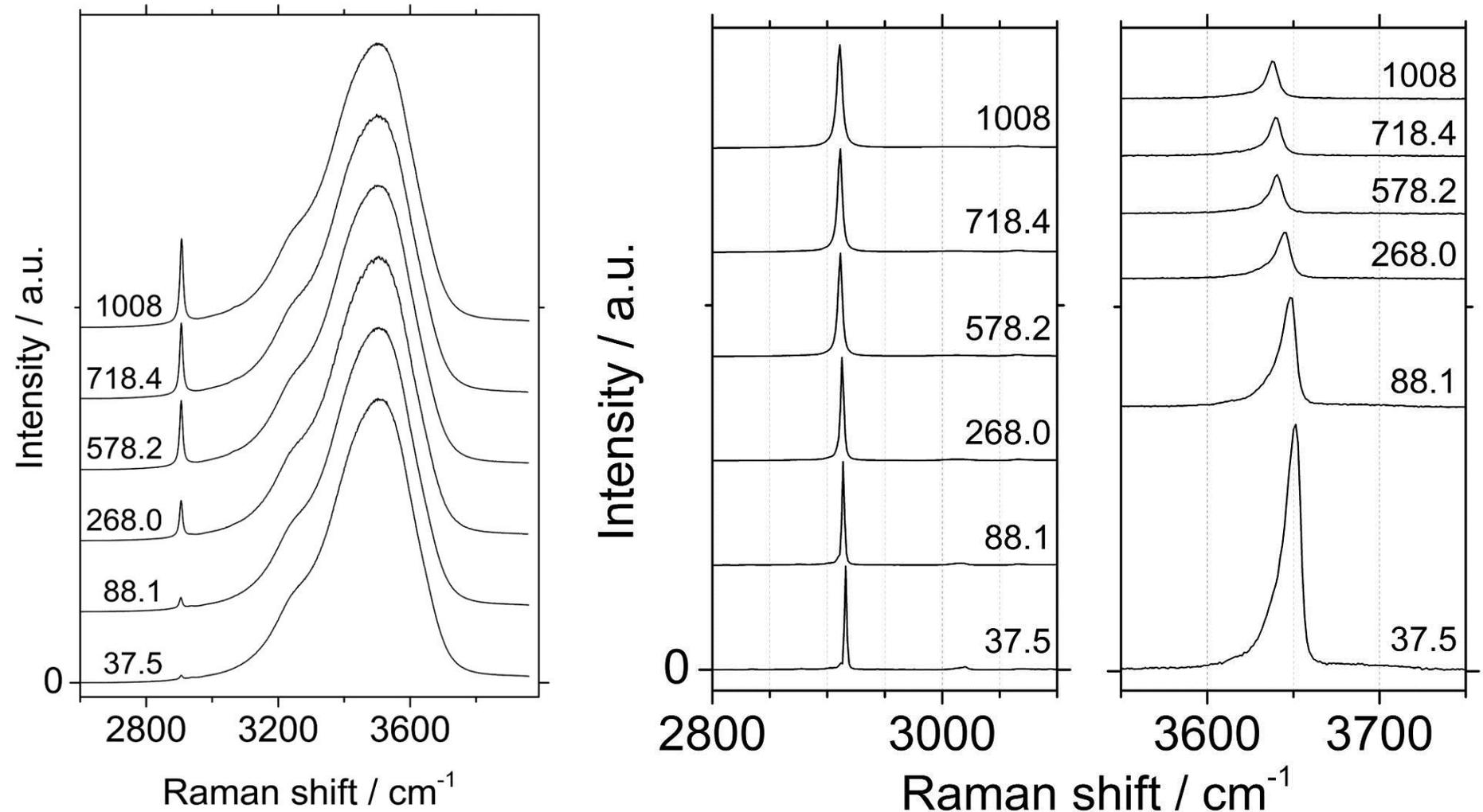
**Capillary Linkam heating stage**



**Microspectromètre Raman**

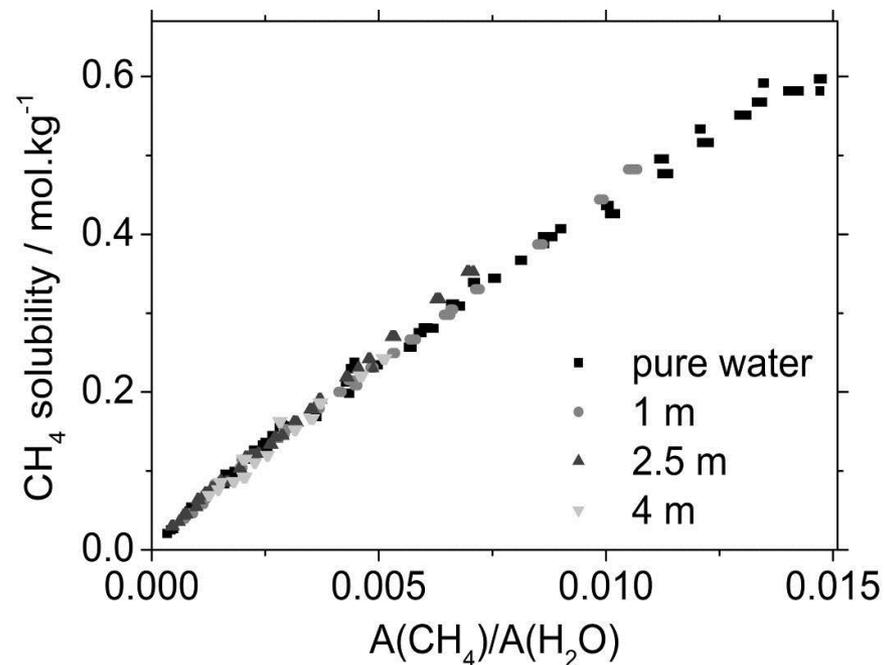
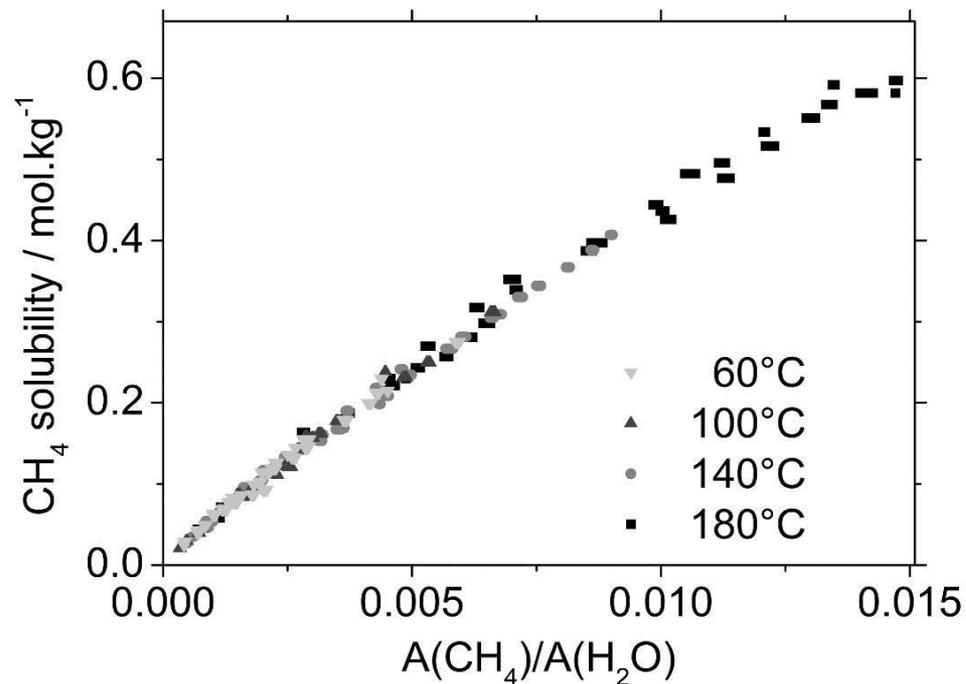
**Cellule chauffante-réfrigérante [-180°C,+500°C] réalisée en collaboration avec Linkam**

# Intensité Raman dans les solutions aqueuses: H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>-NaCl



M.-C. Caumon, et al.,(2014). *Chemical Geology*, 378–379, 52-61

# Intensité Raman dans les solutions aqueuses: H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>-NaCl



**Très peu d'effet de la température et de la salinité entre 0 et 180°C jusqu'à 1 kbar!**

Utilisation d'un standard interne NaClO<sub>4</sub> ou KClO<sub>4</sub>. Se décompose à T > 250 °C.

$$I_{Stokes} = I_{intrinsèque} \times (n(\nu_k) + 1)$$

$$I_{anti-Stokes} = I_{intrinsèque} \times (n(\nu_k))$$

$$I_{intrinsèque} = \frac{I_{Stokes}}{n(\nu_k) + 1} = \frac{I_{anti-Stokes}}{n(\nu_k)}$$

$$\text{avec } n(\nu_k) = 1 / (\exp(h\nu_k / k_B T) - 1)$$

# Spctre Raman réduit

Intensité Raman mesurée en watt:  $I_W(\nu) = C \times (\nu_L - \nu_k)^4 \times \frac{1}{\nu_k} \times \frac{1}{B(T)} \times S_k$

Intensité Raman mesurée en nombre de photons:

$$I_{photons}(\nu) = C \times (\nu_L - \nu_k)^3 \times \frac{1}{\nu_k} \times \frac{1}{B(T)} \times S_k$$

avec

$C$ , facteur instrumental,

$\nu_L$  fréquence de la radiation laser,  $\nu_k$  fréquence Raman

$1/B(T)$ , facteur de Bose Einstein,

$S_k$ , activité molaire de diffusion Raman à la fréquence à la fréquence  $\nu_k$

La partie fréquence  $(\nu_L - \nu_k)^3 \times \frac{1}{\nu_k}$  et la partie température masquent en fait le spectre Raman intrinsèque contenu dans  $S_k$ . Ceci est particulièrement sensible aux basses fréquences ( $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le spectre Raman réduit est alors défini par:

$$R_{photons}(\nu) = I_{photons}(\nu) \times (\nu_L - \nu_k)^{-3} \times \nu_k \times B(T)$$

La mesure de l'intensité intégrée autour de  $\nu_k$  est une mesure du moment de transition ou en termes classiques de  $(\partial\alpha/\partial Q_k)^2$ .

# Spectre Raman réduit

Le spectre réduit est reliée à la densité des états vibrationnels.

Le spectre réduit est comparable directement au spectre d'absorption IR (le coefficient d'absorption  $\varepsilon(\nu)$ ) et au spectre de diffusion inélastique des neutrons (la section efficace réduite de la diffusion inélastique des neutrons).

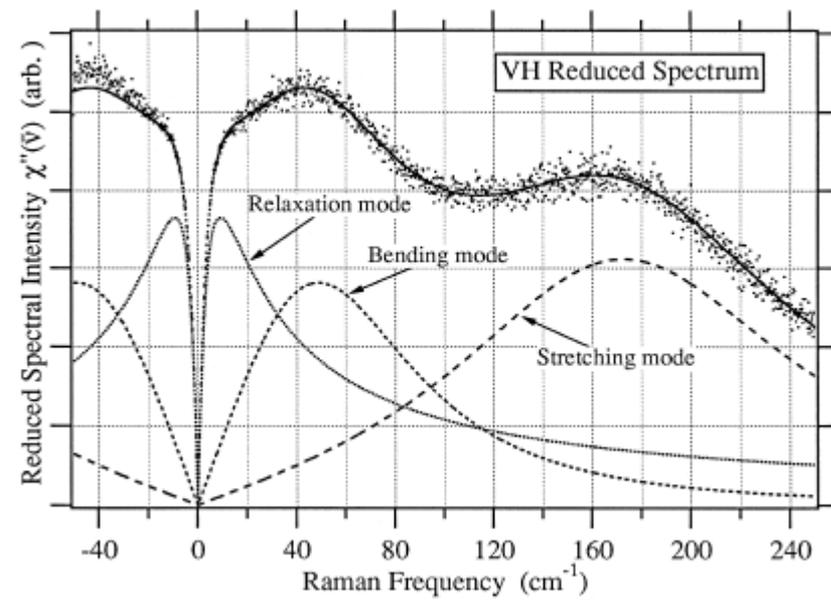
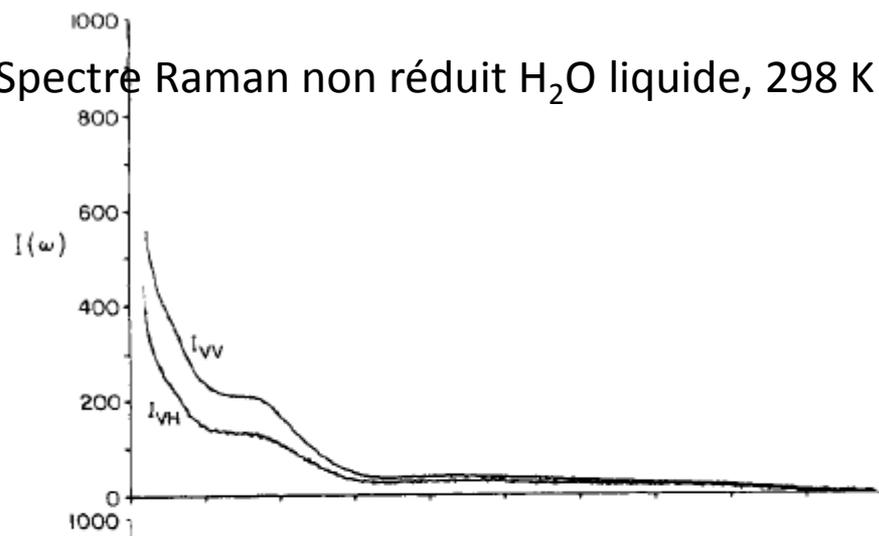
L'intensité des bandes de diffusion Raman ne dépendent pas de la température.

**A température donnée, les intensités sont constantes.**

Ce traitement est important pour des spectres de solides désordonnés, de liquides et de verres qui ne contiennent pas de raies Raman de faible largeur à mi-hauteur qui se distinguent difficilement dans la zone 10-200  $\text{cm}^{-1}$ . On appelle cette zone l'aile de la diffusion Rayleigh, attestant la difficulté à les identifier, bien que ces bandes relèvent de la diffusion Raman

# Spectre Raman réduit: exemple de l'eau

Spectre Raman non réduit H<sub>2</sub>O liquide, 298 K



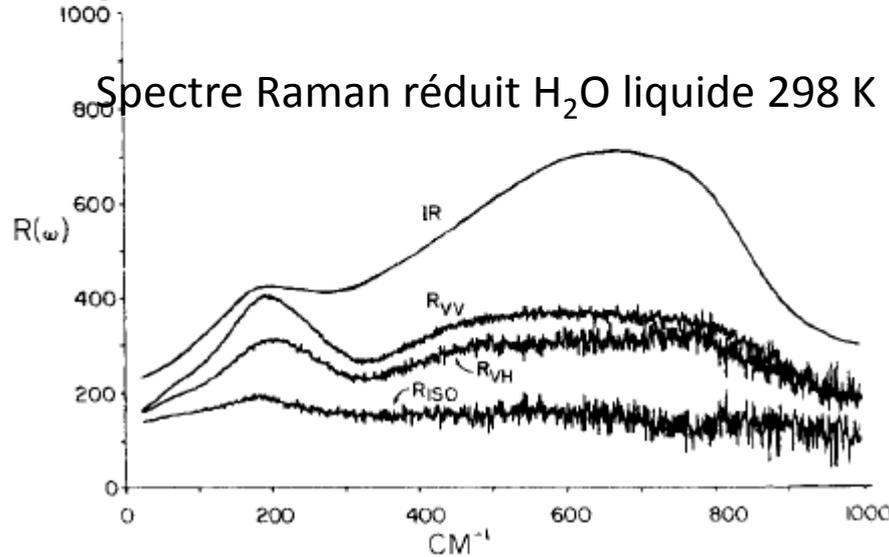
Tominaga et al (1998) Fluid Phase Equilibria, 144, 323-330

Bandes Raman de vibration intermoléculaires  
 Deux oscillateurs harmoniques amortis d'un tétraèdre distordu transitoire à 5 molécules d'eau

- 194 cm<sup>-1</sup>: vibration d'élongation
- 69,1 cm<sup>-1</sup>: vibration de déformation

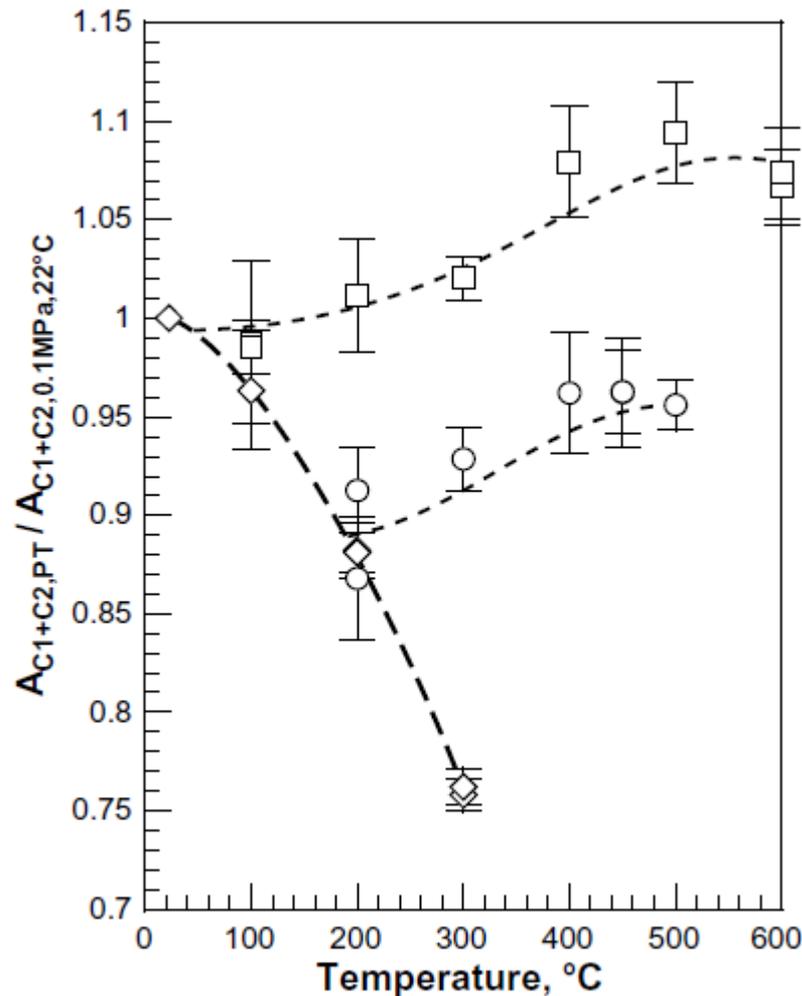
Un mode de création-annihilation d'une liaison H à 8 cm<sup>-1</sup>.

Spectre Raman réduit H<sub>2</sub>O liquide 298 K



Brooker et al. (1988). JRS, 19, 71-78.

# Section efficace $f(T,P)$ : exemple du sulfate



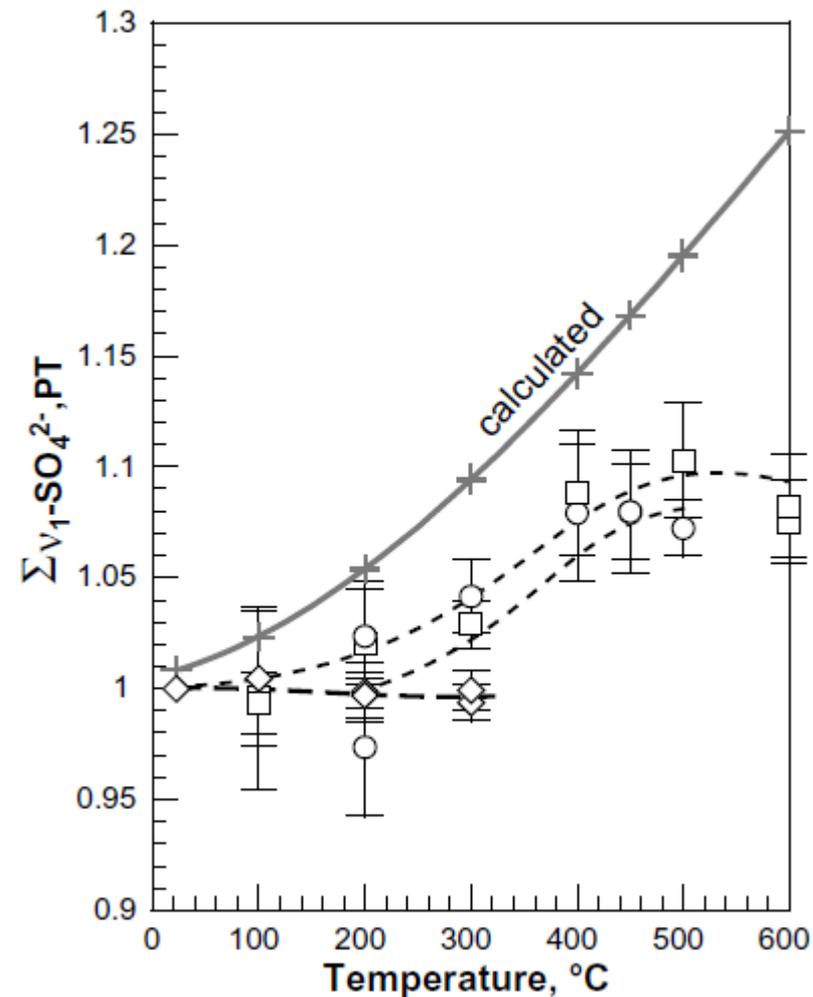
Symboles diamants: courbe vapeur saturante.

La diminution de l'aire de la bande de vibration symétrique suit la diminution de la densité de la phase liquide: pas d'effet de température jusqu'à 300 °C.

Pour les deux isochores (1,0587 g.cm<sup>-3</sup>) et 1,1604 g.cm<sup>-3</sup>, le comportement est différent.

Schmidt (2009). GCA, 73, 425-437

# Section efficace $f(T,P)$ : exemple du sulfate



Le long des isochores, on constate une augmentation des rapports de coefficients molaires intrinsèques de diffusion à P,T et 1 bar-298 K.

Cette augmentation est inférieure à celle prédite par le calcul

Schmidt (2009) GCA, 73, 425-437

### Quelques références:

D.A. Long (1977). Raman Spectroscopy. McGraw-Hill International Book Company

H.W. Schrötter, & H.W. Klöckner (1979): Raman scattering cross sections in gases and liquids. Pp 123-166 in: *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids* (A. Weber editor). Topics in Current Physics. Springer-Verlag.

D.A. Long (2002). The Raman effect. John Wiley and Sons.

J. Dubessy, M.-C. Caumon, F. Rull (2012). Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and cultural Heritage. European Mineralogical Union, EMU Notes 12.