

SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET RAMAN

René POILBLANC et François CRASNIER



17, avenue du Hoggar
Parc d'Activité de Courtabœuf - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A - France

Grenoble Sciences

Grenoble Sciences poursuit un triple objectif :

- ▶ réaliser des ouvrages correspondant à un projet clairement défini, sans contrainte de mode ou de programme,
- ▶ garantir les qualités scientifique et pédagogique des ouvrages retenus,
- ▶ proposer des ouvrages à un prix accessible au public le plus large possible.

Chaque projet est sélectionné au niveau de Grenoble Sciences avec le concours de referees anonymes. Puis les auteurs travaillent pendant une année (en moyenne) avec les membres d'un comité de lecture interactif, dont les noms apparaissent au début de l'ouvrage. Celui-ci est ensuite publié chez l'éditeur le plus adapté.

(Contact : Tél. : (33)4 76 51 46 95 - E-mail : Grenoble.Sciences@ujf-grenoble.fr)

Deux collections existent chez EDP Sciences :

- ▶ la *Collection Grenoble Sciences*, connue pour son originalité de projets et sa qualité
- ▶ *Grenoble Sciences - Rencontres Scientifiques*, collection présentant des thèmes de recherche d'actualité, traités par des scientifiques de premier plan issus de disciplines différentes.

Directeur scientifique de Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1

Comité de lecture pour Spectroscopies infrarouge et Raman

- ▶ **Alain CAMPARGUE**, chargé de recherche CNRS au Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Joseph Fourier de Grenoble
 - ▶ **Jean-Claude LASSÈGUES**, directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, Université de Bordeaux 1
 - ▶ **Guy LUCAZEAU**, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble avec la contribution de
 - ▶ **Elena BERTSEVA, Samir KASSI, Alain CAMPARGUE**
- et le suivi de
- ▶ **Anne-Claire DUPUIS**

Grenoble Sciences bénéficie du soutien du **Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche** et de la **Région Rhône-Alpes**.

Grenoble Sciences est rattaché à l'**Université Joseph Fourier de Grenoble**.

Illustration de couverture : Alice GIRAUD

ISBN 2-86883-744-1

© EDP Sciences, 2006

EXTRAITS

Etudes de cas et exercices corrigés 5

E5.1 - Détermination de la symétrie des modes de vibration : cas de $W(CO)_5PH_3$

Le complexe $W(CO)_5PH_3$ peut être représenté en plaçant les six atomes ligands C et P et les atomes d'oxygène sur les axes d'un octaèdre centré sur le tungstène, les liaisons W-C et C-O étant donc colinéaires.

1. En considérant le ligand PH_3 comme ponctuel, représenter par un schéma clair et précis les éléments de symétrie de cette molécule et déterminer le groupe de symétrie auquel elle appartient.
2. Déterminer, puis réduire les représentations Γ_d des déplacements et Γ_{vib} des vibrations de cette molécule.
3. Déterminer les modes de vibrations d'élongation W-C et C-O, ainsi que chacun des modes de déformation de la molécule $W(CO)_5PH_3$ en considérant le ligand PH_3 comme ponctuel (noté L).
4. Combien de bandes d'élongation et de déformation (à l'exclusion des modes W-P-H et H-P-H...) devrait on observer en infrarouge et en RAMAN ?

Réponses

1. La molécule $W(CO)_5L$ relève du groupe de symétrie C_{4v} .
2. Les calculs des représentations $\Gamma_d = \Gamma_{3N}$ et Γ_{vib} sont effectués (voir tables ci-dessous) en considérant les "atomes inchangés" par les opérations de symétrie du groupe et en appliquant les processus classiques issus du théorème de WIGNER. Les caractères de la ligne Γ_{3N} s'obtiennent en multipliant, colonne après colonne, les caractères de Γ_{trans} par le nombre d'atomes inchangés. La représentation Γ_{vib} s'obtient par différence : $\Gamma_{3N} - (\Gamma_{trans} + \Gamma_{rot})$.
3. Les représentations Γ_{W-C} , Γ_{C-O} et Γ_{W-L} s'obtiennent à partir des vecteurs inchangés correspondants (W-C, C-O et W-L). La représentation de l'ensemble des déformations $\Gamma_{déf.}$ de la molécule $W(CO)_5L$ s'obtient par différence entre Γ_{vib} et $\Gamma_{él.}$

On peut décomposer la représentation $\Gamma_{déf.}$ de l'ensemble des déformations de la molécule $W(CO)_5L$ en considérant d'une part le fragment WC_5L qui ne comporte que les déformations C-W-C et C-W-L et d'autre part le fragment WC_5 qui ne comporte que les déformations C-W-C.

$$2T_t = [\dot{R}_{\text{int}}; \dot{R}_{\text{ext}}]' [A_{\text{int}}; A_{\text{ext}}]' M [A_{\text{int}}; A_{\text{ext}}] [\dot{R}_{\text{int}}; \dot{R}_{\text{ext}}] \quad \{6.52\}$$

Cette expression est semblable à {6.45}, hormis que la matrice D_R y est remplacée par la matrice :

$$[A_{\text{int}}; A_{\text{ext}}]' M [A_{\text{int}}; A_{\text{ext}}] = G_t^{-1} \quad \{6.53\}$$

On pourrait montrer alors (voir exercice E6.3 ci-après) que la matrice G_t (inverse de G_t^{-1}) est diagonale par blocs et se divise en deux sous-matrices transformant respectivement les coordonnées internes et les coordonnées externes. Ces sous-matrices G_{int} et G_{ext} permettent alors d'exprimer indépendamment les énergies cinétiques,

► de vibration : $2T = \dot{R}_{\text{int}}' G_{\text{int}}^{-1} \dot{R}_{\text{int}} \quad \{6.54\}$

► de translation et de rotation : $2T_{\text{ext}} = \dot{R}_{\text{ext}}' G_{\text{ext}}^{-1} \dot{R}_{\text{ext}} \quad \{6.55\}$

6.3. LA MÉTHODE DES MATRICES F ET G DE WILSON : PRINCIPE ET APPLICATIONS

Ayant montré qu'il était possible de calculer séparément l'énergie cinétique de vibration en utilisant les coordonnées internes (équation {6.54}), E.B. WILSON et coll. ont proposé une méthode de calcul directe de la matrice G_{int} au moyen de ces mêmes coordonnées, qui permet de ne plus se préoccuper du problème précédent et des coordonnées externes. Nous reviendrons donc aux notations initiales désignant la matrice G_{int} simplement par G .

6.3.1. PRINCIPE DU CALCUL DES ÉLÉMENTS DE LA MATRICE G

Une coordonnée interne donnée r_t peut donc être reliée aux coordonnées cartésiennes par une expression :

$$r_t = \sum_i^{3N} B_{ti} \xi_i \quad \{6.56\}$$

où les ξ_i sont les $3N$ coordonnées cartésiennes de déplacements (des écarts à la position d'équilibre, Δx , Δy et Δz). Les B_{ti} sont des coefficients dépendant de la géométrie de la molécule.

Il est possible de regrouper les coordonnées cartésiennes par atome, suivant une numérotation utilisant un indice k , ce qui suppose trois coordonnées numérotées successivement ξ_k , ξ_{k+1} et ξ_{k+2} pour un atome k . Toutefois, au lieu d'utiliser ces *trois composantes* cartésiennes des déplacements de chaque atome, il est commode d'utiliser le vecteur $\vec{\xi}_k$ dont les projections sur le système de coordonnées locales centré sur

chacun des atomes k sont précisément les déplacements ξ_i, ξ_{i+1} et ξ_{i+2} . De même, on définit des vecteurs \vec{B}_{tk} ayant pour composantes les coefficients b_{tk}^x, b_{tk}^y et b_{tk}^z associés chacun à une coordonnée ξ_i, ξ_{i+1} et ξ_{i+2} de l'atome k . L'expression précédente {6.56} prend alors la forme d'une somme de produits scalaires :

$$r_t = \sum_k^N \vec{B}_{tk} \cdot \vec{\xi}_k \quad \{6.57\}$$

Notons qu'il n'y a pas lieu d'étendre la sommation à tous les atomes ; seuls ceux d'entre eux définissant la coordonnée interne considérée devront être pris en compte.

Pour déterminer les vecteurs \vec{B}_{tk} , on peut faire les remarques suivantes, fondées sur les propriétés usuelles du produit scalaire de deux vecteurs :

- ▶ Lorsque seul l'atome k est écarté de sa position d'équilibre (opération définie par $\vec{\xi}_k \neq 0$), la direction de \vec{B}_{tk} est celle qui produit le plus grand accroissement de r_t . Cette direction peut en principe être déterminée par le simple examen d'un schéma (figures 6.3 et 6.4).
- ▶ La longueur de ce vecteur \vec{B}_{tk} est alors égale à l'accroissement de r_t produit par une variation unitaire de $\vec{\xi}_k$.

6.3.2. UN EXEMPLE DE CALCUL DES ÉLÉMENTS $g_{tt'}$ DE LA MATRICE G : CAS DES COORDONNÉES INTERNES "ÉLONGATION" ET "PLIAGE" (STRETCHING ET BENDING) DE LA MOLÉCULE YX_2 COUDÉE ET SYMÉTRIQUE (CAS DE LA MOLÉCULE D'EAU)

Nous considérerons ici les deux types de coordonnées "élongation" et "pliage", qui sont les plus importantes des coordonnées internes (mais rappelons encore qu'elles ne sont pas les seules (figure 6.2)) :

Elongation de liaison (stretching Δr)

Les vecteurs \vec{B}_{tk} seront notés dans ce cas \vec{B}_k^r pour plus de commodité par la suite du calcul. Comme le montre le schéma de la figure 6.3, la direction des vecteurs \vec{B}_k^r qui confère aux déplacements $\vec{\xi}_k$ le maximum d'influence sur la coordonnée interne d'élongation de liaison Δr_{12} est celle de l'axe de cette liaison. Ces vecteurs \vec{B}_1^r et \vec{B}_2^r sont de directions opposées et il est commode de les exprimer en fonction d'un vecteur unitaire \vec{e}_{12} porté par la liaison (de 1 vers 2), soit :

$$\vec{B}_1^r = -\vec{e}_{12} \quad \text{et} \quad \vec{B}_2^r = \vec{e}_{12} \quad \{6.58\}$$

Chapitre 7

LES EFFETS DE COUPLAGE ETUDE DE QUELQUES CAS CARACTÉRISTIQUES

Afin de mettre en évidence les effets de couplage les plus caractéristiques, le présent chapitre développe divers exemples d'application de la méthode de WILSON. Il vient donc dans le prolongement direct du chapitre 6 et pourra aussi être étudié comme un **ensemble d'exercices corrigés** illustrant ce chapitre.

Comme on le sait, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites **fréquences de groupe**, sont caractéristiques de la présence dans la molécule étudiée d'un groupement chimique donné. Ce concept est le fondement des applications de la spectroscopie de vibration à l'analyse fonctionnelle. En revanche, l'interprétation, même qualitative, des fréquences expérimentales en termes de force de liaison au sein de ces groupes, reste un problème délicat dont la discussion précédente (chapitre 6, § 6.2 à 6.4) a mis en évidence les difficultés fondamentales. La détermination d'un jeu de paramètres (constantes de force f_{ij} , F_r , f_q , F_α ... ou de couplage, f_{ij} , F_α ... (chapitre 6, § 6.5)) permettant de reproduire les fréquences expérimentales est une démarche complexe. En pratique, on s'efforcera souvent d'interpréter plus directement ces fréquences en les dégagant approximativement des effets de couplage, tenant compte en particulier de la géométrie de la molécule étudiée et des énergies relatives des vibreurs. Nous examinerons donc maintenant certains de ces effets de couplage parmi les plus importants, en considérant quatre types d'exemples caractéristiques :

- ▶ L'exemple des molécules ou fragments triatomiques, et en particulier :
 - ▶▶ le cas des molécules $X-Y-Z$, qui permettra de distinguer entre les influences des éléments des matrices **F** et **G** (§ 7.1.1),
 - ▶▶ le cas des molécules linéaires non symétriques $X-Y-Z$ pour mettre en évidence l'effet sur les fréquences observées, d'une part, du rapport des constantes de force des vibreurs $X-Y$ et $Y-Z$ (§ 7.1.2) et d'autre part, de la masse de l'atome X (§ 7.1.3),
 - ▶▶ le cas des édifices symétriques $X-Y-X$ coudés pour mettre en évidence l'effet d'une variation de l'angle $X-Y-X$ (§ 7.1.4). Les exemples de la molécule d'eau

d'élongations C–O (on sait par ailleurs que la fréquence de vibration de l'oxyde de carbone libre apparaît à 2143 cm^{-1}). Vers les basses fréquences (au-dessous de 600 cm^{-1}) se situent les élongations Mo–C et les déformations C–Mo–C et Mo–C–O.

On constate d'abord que le spectre infrarouge comporte *quatre bandes*. Elles sont donc bien attribuables aux quatre modes de vibration F_{1u} . La fréquence 1986 cm^{-1} de haute fréquence correspond au mode d'élongation C–O de symétrie F_{1u} .

Tableau 8.1 - Prévisions des activités des modes et fréquences des bandes observées en spectroscopies infrarouge et RAMAN du molybdène hexacarbonyle

	C–O			Mo–C			Mo–C–O				C–Mo–C		
	A_{1g}	E_g	F_{1u}	A_{1g}	E_g	F_{1u}	F_{1g}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}
IR			Ac			Ac		Ac			Ac		Inac
R	Ac	Ac		Ac	Ac		Inac		Ac	Inac		Ac	

Ac = mode actif ; Inac = mode inactif en IR et R

Données expérimentales (en solution dans l'hexane) valeurs en cm^{-1}

	$\nu(\text{C–O})$			$\nu(\text{Mo–C})$			$\nu(\text{Mo–C–O})$				$\nu(\text{C–Mo–C})$		
	A_{1g}	E_g	F_{1u}	A_{1g}	E_g	F_{1u}	F_{1g}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}
IR			1986			367		592			91		
R	2112 p	2018		402 p	392				(600)			(90)	

p = polarisée

On peut ensuite observer que le spectre Raman est plus riche. La proximité des trois fréquences 367 (IR), 402 (R) et 392 (R) cm^{-1} peut être alors un argument conduisant à les attribuer aux trois modes actifs Mo–C et envisager par élimination que les modes vers 600 cm^{-1} et 90 cm^{-1} soient des déformations. Des arguments d'ordre chimique accordent une certaine rigidité à la chaîne de liaison Mo–C–O et on admettra donc que les pliages Mo–C–O correspondent à une énergie de vibration plus élevée que celle des pliages C–Mo–C.

Reste à distinguer, en RAMAN, les modes A_{1g} et E_g : ceci peut être réalisé grâce aux mesures du taux de dépolarisation discuté plus haut. Considérant le cas des élongations C–O, la figure 8.12 permet de distinguer les modes A_{1g} et E_g en comparant les intensités relevées suivant les directions Oy et Oz. Ainsi la bande de plus haute fréquence à $2112,4\text{ cm}^{-1}$ apparaît-elle bien moins dépolarisée (plus polarisée) que la bande à $2018,0\text{ cm}^{-1}$; elle peut donc être attribuée au mode entièrement symétrique A_{1g} .

Le fullerène C_{70} offre un second exemple, plus remarquable encore, concernant l'utilisation des tables, puisqu'il possède cinq ensembles différents d'atomes équivalents. Il présente aussi la forme d'un ballon, mais plus de rugby que de football. Formé encore de 12 pentagones mais maintenant de 25 hexagones fusionnés, il relève du groupe de symétrie D_{5h} . Ses cinq types d'atomes différents sont repérés figure 9.9. On peut distinguer les carbones **a** et **b** situés dans les plans verticaux de symétrie σ_v (soit $m_v = 2$), les carbones **c** situés dans le plan horizontal de symétrie σ_h (soit $m_h = 1$) et les carbones **d** et **e** hors de tout élément de symétrie (soit $m_1 = 2$).

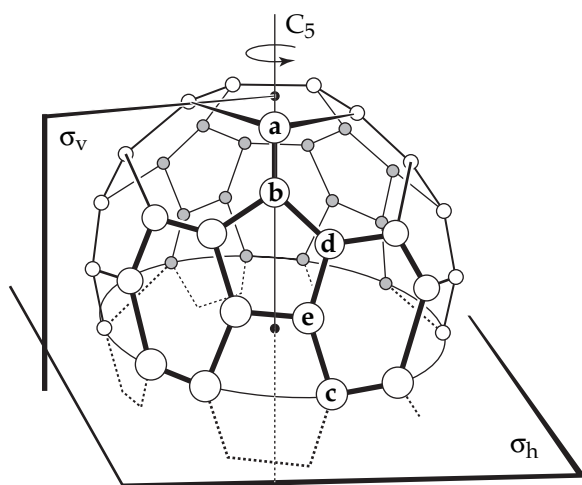


Figure 9.9
Le fullerène C_{70} :
représentation de la moitié
supérieure de la molécule

Le tableau 9.8 fournissant les contributions des différents ensembles d'atomes équivalents a été établi, comme précédemment le tableau 9.7, en considérant d'abord les corrélations descendantes du groupe D_{5h} aux sous-groupes C_{5v} , C_{2v} , C_s et C_1 qui rendent compte des divers cas de symétrie locale. La démarche exposée plus haut, de sélection des modes du groupe D_{5h} susceptibles d'être générés par les modes de translation des sous-groupes, a ensuite permis de déterminer les coefficients du tableau 9.8.

En utilisant ce tableau, le jeu de coefficients $m_v = m_1 = 2$, $m_h = 1$ et $m_0 = m_2 = m_5 = 0$ permet d'obtenir :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 12 A'_1 + 9 A''_1 + 9 A'_2 + 10 A''_2 + 21 E'_1 + 19 E''_1 + 22 E'_2 + 20 E''_2$$

une représentation qui correspond bien aux 204 degrés de liberté attendus ($3 \times 70 - 6$).

La table des caractères du groupe D_{5h} permet alors de prévoir des spectres bien plus complexes que ceux du C_{60} , avec :

- ▶ 10 modes A''_2 et 21 modes E'_1 soit 31 modes actifs en infrarouge,
- ▶ 12 modes A'_1 , 19 modes E''_1 et 22 modes E''_2 soit 53 modes actifs en RAMAN.

**Tableau 9.8 - Contributions vibrationnelles dans le groupe D_{5h} ,
des ensembles d'atomes équivalents de symétrie locale G_L donnée**

D_{5h}	Groupes G_L de symétrie locale et nombre d'atomes équivalents						Translations et rotations dans D_{5h}
	D_{5h} (1)	C_{5v} (2)	C_{2v} (5)	$C_s(\sigma_h)^*$ (10)	$C_s(\sigma_v)^*$ (10)	C_1 (20)	
A'_1		+ m_5	+ m_2	+ 2 m_h	+ 2 m_v	+ 3 m_1	
A''_1				+ m_h	+ m_v	+ 3 m_1	
A'_2			+ m_2	+ 2 m_h	+ m_v	+ 3 m_1	-1 (T_x)
A''_2	+ m_0	+ m_5	+ m_2	+ m_h	+ 2 m_v	+ 3 m_1	-1 (R_x)
E'_1		+ m_5	+ 2 m_2	+ 4 m_h	+ 3 m_v	+ 6 m_1	-1 (T_y, T_z)
E''_1		+ m_5	+ m_2	+ 2 m_h	+ 3 m_v	+ 6 m_1	-1 (R_y, R_z)
E'_2			+ 2 m_2	+ 4 m_h	+ 3 m_v	+ 6 m_1	
E''_2			+ m_2	+ 2 m_h	+ 3 m_v	+ 6 m_1	

* Ces groupes C_s sont définis respectivement par les plans G_h et G_v (figure 9.9).

Par suite de recouvrements et/ou d'activités trop faibles, tous ces modes ne sont pas observés. On peut remarquer par ailleurs que dans le groupe D_{5h} , les modes actifs en infrarouge sont inactifs en RAMAN et que les modes actifs en RAMAN sont inactifs en infrarouge, une situation que nous connaissions déjà pour les groupes présentant un centre d'inversion (règle d'exclusion).

9.5. CALCUL DES FRÉQUENCES DES DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION ISOTOPIQUES : RÈGLE DU PRODUIT (DE TELLER-REDLICH) DANS LE CAS D'UN ABAISSMENT DE SYMÉTRIE

Lorsqu'une substitution isotopique abaisse la symétrie d'une molécule, il reste possible, les matrices des constantes de force des deux isotopologues étant supposées identiques, d'appliquer la règle du produit, à condition de tenir compte des corrélations entre les modes de vibration. Le cas peut être illustré par l'exemple des molécules CH_4 et CH_3D .

Au chapitre 6, en l'absence d'abaissement de symétrie entre les deux isotopologues (cas de CH_4 et CD_4), on a montré que la règle de TELLER-REDLICH s'applique séparément aux fréquences des modes appartenant à une même espèce de symétrie. Il s'agit d'une conséquence de la factorisation du déterminant séculaire, résultant elle-même de l'utilisation de coordonnées de symétrie. Dans le cas présent, la règle de TELLER-REDLICH s'applique aussi en tenant compte de la symétrie des modes,

10.2.3.2. La méthode des corrélations : application au cas de la calcite

Il existe deux variétés de carbonate de calcium : l'aragonite et la calcite. L'étude de la calcite par diffraction des rayons X a permis de préciser qu'elle cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$ (numéro 167) et que sa maille rhomboédrique contient deux unités CaCO_3 ($Z = 2$).

Cette maille (figure 10.13) présente les éléments de symétrie suivants :

$$E, 2S_6, 2S_6^2 = 2C_3, S_6^3 = i, 3C_2 \text{ et } 3\sigma_v$$

qui sont (en passant sur le fait que les plans σ_v sont des plans de glissement suivant la direction de l'axe \bar{c}) ceux du groupe ponctuel D_{3d} . De fait, les tables cristallographiques internationales fournissent aisément cette donnée puisqu'elles donnent le groupe d'espace en notation de SCHÖNFLIES (soit ici D_{3d}^6), notation qui conduit au groupe isomorphe du groupe facteur G_F par simple suppression du numéro d'ordre (donc ici D_{3d}). On note aussi que l'ordre g_F de ce groupe est 12.

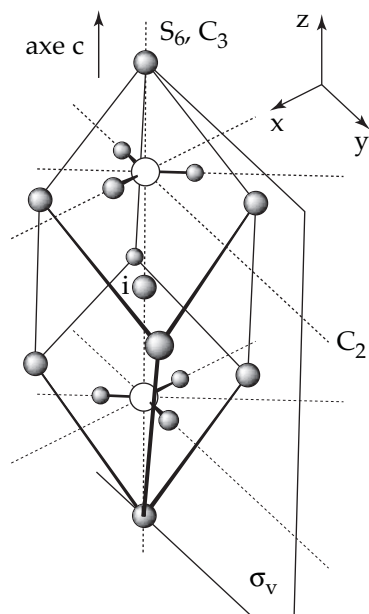


Figure 10.13
Maille rhomboédrique de la calcite

L'étude radiocristallographique fournit les autres données de symétrie indispensables, soit :

- concernant les ions CO_3^{2-} , les positions des atomes de carbone (0, 0, 1/4 et 0, 0, 3/4) sur l'axe C_3 (axe \bar{c}) à l'intersection des axes C_2 (notation de WYCKOFF a) et les positions des atomes d'oxygène sur ces axes C_2 ,
- concernant les ions Ca^{2+} , leurs positions (0, 0, 0 et 0, 0, 1/2) au centre d'inversion i (notation de WYCKOFF b).

- Les tables internationales fournissent les groupes de site G_S soit :
 - pour les ions CO_3^{2-} : $3\ 2$ en notation d'Hermann MAUGUIN, ou D_3 en notation de SCHÖNFLIES pour ce groupe de site G_S (l'ordre g_S de ce groupe est 6) et
 - pour les ions Ca^{2+} : $\bar{3}$ en notation d'Hermann MAUGUIN, ou encore S_6 en notation de SCHÖNFLIES, pour cet autre groupe de site G_S (ici encore $g_S = 6$).

On peut remarquer que les opérations du groupe facteur G_F *non incluses* dans les groupes de site G_S sont précisément, dans chaque cas, celles qui permettent de transporter le site concerné dans les autres sites équivalents de la maille. Dès lors, on doit pouvoir vérifier que le rapport des ordres de ces groupes est égal à la multiplicité du site. Soit ici : $g_F/g_S = 2 = Z$.

Le principe de la méthode des corrélations dans le cas des cristaux reste le même que dans le cas des molécules isolées. *Mutatis mutandis*, il consiste, utilisant les corrélations entre groupe et sous-groupes à "coupler" les mouvements se produisant au niveau des sites (groupes de site G_S) et à les redéfinir en tant que représentations irréductibles du groupe facteur G_F . Rappelons que le théorème de corrélation permet (§ 9.3, dans le cas du méthane) de déterminer les représentations réductibles engendrées dans le groupe G_M d'une molécule, par les représentations irréductibles ayant pour bases, dans les sous-groupes de symétrie locale G_L , les déplacements x , y et z des atomes de cette molécule. Dans le cas présent, il doit permettre de déterminer les représentations réductibles engendrées dans le groupe isomorphe du groupe facteur G_F par les représentations irréductibles des mouvements des motifs CO_3^{2-} et Ca^{2+} , dans leurs sous-groupes de site G_S respectifs. Le groupe de symétrie ponctuel G_M de l'ion moléculaire CO_3^{2-} isolé sera également indispensable. Il en résulte pour CO_3^{2-} une approche en trois étapes **a**, **b** et **c**, utilisant successivement les groupes de symétrie :

$$\begin{array}{ccccc} G_M & \longrightarrow & G_S & \longrightarrow & G_F \\ \mathbf{a} & & \mathbf{b} & & \mathbf{c} \end{array}$$

Bien sûr, la première étape **a** disparaît dans le cas des ions monoatomiques Ca^{2+} .

a - Représentations des déplacements dans le groupe G_M de l'ion moléculaire CO_3^{2-} isolé

L'ion moléculaire CO_3^{2-} isolé est de symétrie (G_M) D_{3h} . Ses douze (3N) degrés de liberté se décomposent, comme nous l'avons déjà vu au chapitre 4, en modes de vibration, translation et rotation :

$$\Gamma_{\text{vib}} = A'_1 + A''_2 + 2E' \quad \{10.33\}$$

$$\Gamma_{\text{trans}} = \Gamma(T_x, T_y, T_z) = A''_2 + 2E' \quad \{10.34\}$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = \Gamma(R_x, R_y, R_z) = A'_2 + 2E'' \quad \{10.35\}$$

BRAGG aux nœuds du réseau réciproque. Soulignons que les études de structure par *diffraction* des neutrons permettent de localiser les atomes d'hydrogène dans un cristal plus efficacement que celles effectuées par diffraction des rayons X. Notons aussi que les longueurs de liaison, mesurées par diffraction des neutrons, sont des distances entre noyaux atomiques et non pas des distances entre centres de gravité des nuages électroniques comme en diffraction X.

Naturellement, eu égard à l'état physique des échantillons, la diffusion des neutrons devient de plus en plus incohérente en passant du cristal parfait aux états plus désordonnés des cristaux réels, des amorphes ou des liquides.

C10.3. OBTENTION DES COURBES DE DISPERSION DES PHONONS PAR DIFFUSION INÉLASTIQUE DES NEUTRONS

A un mode propre d'un réseau cristallin a été associé un quantum d'énergie, le phonon, caractérisé par le vecteur d'onde \vec{k}_{phonon} . Les interactions du phonon avec les autres particules satisfont au "principe de conservation du vecteur d'onde" et à celui de "conservation de l'énergie". Ainsi, on peut rappeler que le premier de ces principes conduit en spectroscopie RAMAN (voir § 10.11) à l'expression :

$$\vec{K}_0 = \vec{K}_R \pm \vec{k}_{\text{phonon}} \quad \{10.68\}$$

où \vec{K}_0 est le vecteur d'onde du photon incident et \vec{K}_R est celui du photon diffusé.

Pour rendre compte d'un phénomène de *diffraction* (notamment des photons X), ce principe s'exprime ^[41] par :

$$\vec{K}_D = \vec{K}_0 + \vec{G}_{hkl} \quad \{10.69\}$$

où \vec{K}_0 est toujours le vecteur d'onde du photon incident mais où \vec{K}_D est le vecteur d'onde du photon diffracté, tandis que \vec{G}_{hkl} représente un vecteur du réseau réciproque (voir A9.13). On peut rappeler que cette expression se concrétise par la construction d'EWALD qui permet de sélectionner les familles de plans réticulaires susceptibles de réfléchir le rayonnement incident et de prévoir la direction du faisceau diffracté.

Dans le cas des interactions neutron-phonon, des expressions analogues à {10.68} et {10.69} doivent être prise en considération pour tenir compte de la conservation du vecteur d'onde à la fois de l'onde neutronique diffusée de façon incohérente avec création ou annihilation d'un phonon et/ou de l'onde neutronique diffractée de façon cohérente.

[41] On néglige ici le recul de l'ensemble du cristal (qui correspond à une énergie non modulée).

L'expression générale : $\vec{K}_0 + \vec{G} = \vec{K} \pm \vec{k}_{\text{phonon}}$ {10.70}

décrit la diffusion et la diffraction [42] du neutron de vecteur \vec{K} après la collision du neutron de vecteur \vec{K}_0 avec l'échantillon.

Pour exprimer la conservation de l'énergie, on considère l'énergie cinétique du neutron. Elle s'exprime à partir de sa quantité de mouvement \vec{p} et de sa masse M par $p^2/2M$. La quantité de mouvement \vec{p} est donnée par $\hbar\vec{K}$, ce qui conduit, en distinguant le vecteur d'onde du neutron incident \vec{K}_0 et celui \vec{K} du neutron

diffusé, à :
$$\frac{\hbar^2 K_0^2}{2M} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \pm \hbar \nu$$
 {10.71}

où $\hbar \nu$ est l'énergie du phonon créé ou absorbé au cours du processus.

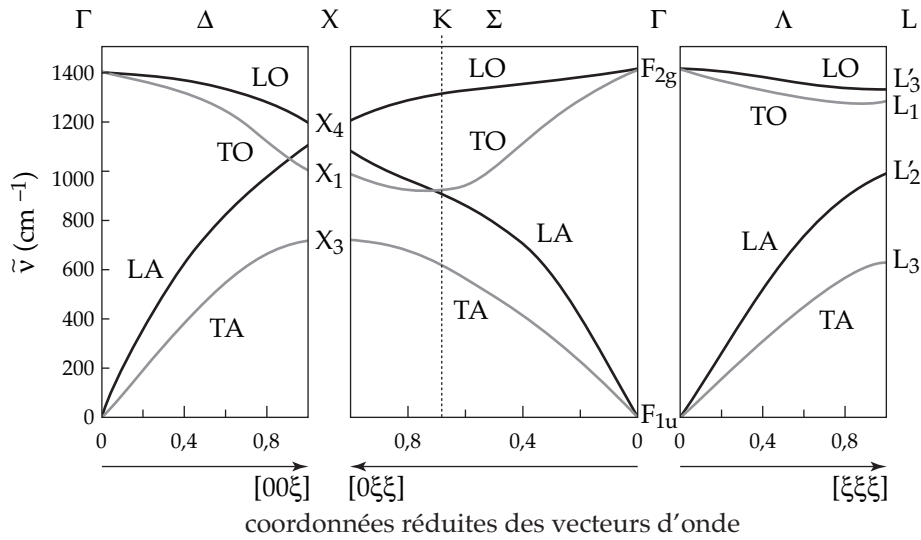


Figure 10.31 - Courbes de dispersion du diamant pour des phonons se propageant suivant les directions [001], [011] et [111]

En pratique, obtenir la courbe de dispersion d'un phonon dans un cristal revient à déterminer expérimentalement le gain ou la perte d'énergie $\hbar \nu$ du neutron en fonction de la direction de propagation de ce phonon. Les orientations relatives des flux de neutrons incidents et diffusés et du phonon se discutent comme en RAMAN celles des photons et du phonon (voir § 10.3.1.2). La figure 10.31 fournit pour exemple les courbes de dispersion des phonons se propageant dans le diamant suivant les directions [001], [011] et [111] du réseau réciproque et dont les coordonnées réduites sont exprimées le long des axes Δ , Σ et Λ de la première zone de BRILLOUIN. Pour aider à la compréhension de la figure 10.31, les points

[42] Dès lors que la section efficace de diffusion cohérente n'est pas nulle.

Annexe 7

INSTRUMENTATION ET MÉTHODES DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN

On a souvent présenté la spectroscopie RAMAN en lui attribuant un rôle secondaire, essentiellement complémentaire, en raison de ses règles de sélection différentes^[1], à celui de la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge. Pourtant, depuis 1960, la spectroscopie RAMAN a bénéficié d'importantes améliorations technologiques, liées en particulier au développement des lasers, qui ont décuplé ses capacités d'investigation aussi bien dans les différents domaines de la chimie qu'en biologie et médecine, en géologie, en muséographie... et dans de nombreuses applications industrielles. La présente annexe propose au lecteur, en complément du chapitre 8, un bref aperçu sur les pratiques d'une méthode aujourd'hui de plus en plus performante, aisée à mettre en œuvre et relativement bon marché^[2].

A7.1. LE RENOUVEAU DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie RAMAN offre des facilités d'emploi particulièrement appréciables, qui concernent en particulier :

- ▶ les informations obtenues : le spectre RAMAN d'une substance peut être plus riche que le spectre infrarouge, les basses fréquences sont plus facilement accessibles, des intensités peuvent être très différentes de celles observées en absorption,
- ▶ la présentation des échantillons : des récipients en verre ordinaire peuvent être utilisés, l'échantillon peut être sous vide, sous pression... l'eau peut être acceptée comme solvant sans avoir à surmonter des complications particulières telles celles qu'en spectroscopie infrarouge peut entraîner l'emploi des lames de chlorures alcalins.

[1] De ce seul point de vue, mais concernant spécifiquement les molécules douées de symétrie, il est certainement justifié d'inverser les rôles, car la spectroscopie RAMAN, en donnant accès aux modes entièrement symétriques inactifs en absorption, peut être considérée en général comme plus informative (voir chapitres 6 et 7).

[2] Le lecteur pourra trouver profit à consulter le numéro spécial du *Journal of RAMAN Spectroscopy* (1999) **30**, 743.