



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem  
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique  
Domaine des Sciences de la Matière  
Département de physique

Projet de Fin d'Études  
Pour obtenir le diplôme de Master en Physique  
Option : *Modélisation et Caractérisation des Matériaux*

Présenté par :

*Bouich Hayet*

Sujet :

**Étude de l'effet Raman Stimulé en spectroscopie.  
Application à la molécule toupie symétrique**

Soutenu le : 23/05/2017

Devant le jury composé de :

M. A Bourahla	M.C.A	Université de Mostaganem	Président
Mme. H Hentit	M.C.A	Université de Mostaganem	Examinatrice
M. M Terki Hassaine	M.C.A	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire: 2016/2017

## TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

### Chapitre I : Généralité sur la spectroscopie

<b>I.1 L'histoire de la spectroscopie.....</b>	<b>2</b>
<b>I.2 Processus fondamentaux de l'interaction rayonnement-matière.....</b>	<b>2</b>
<b>I.3 Traitement quantique.....</b>	<b>3</b>
<b>I.4 Approximation de Born-Oppenheimer.....</b>	<b>5</b>
<b>I.5 L'énergie moléculaire.....</b>	<b>5</b>
<b>I.6 Energie de rotation.....</b>	<b>6</b>
I.6.1 Le modèle du rotateur rigide pour la rotation d'une molécule diatomique.....	6
I.6.2 Energie de rotation des molécules diatomiques.....	6
I.6.3 Cas de rotateur non rigide.....	9
I.6.4 La rotation des molécules polyatomiques.....	9
I.6.4.1 Molécules polyatomiques linéaires.....	9
I.6.4.2 Les molécules polyatomiques non linéaires.....	9
<b>I.7 Energie de vibration.....</b>	<b>11</b>
I.7.1 L'oscillateur harmonique.....	11
<b>I.8 L'intensité des raies.....</b>	<b>13</b>
I.8.1 Le moment de transition.....	13
I.8.2 Les règles de sélection sur les nombres quantiques .....	14
I.8.3 Population des niveaux d'énergie.....	15
<b>I.9 Définition d'un spectre.....</b>	<b>15</b>
I.9.1 La nature des raies.....	16
I.9.2 Elargissement des raies.....	16
<b>I.10 Les différentes bandes de vibration .....</b>	<b>18</b>
<b>I.11 Les diverses méthodes de spectroscopie.....</b>	<b>18</b>
I.11.1 Spectroscopies dans l'UV et le Visible.....	18
I.11.2 Spectroscopie infrarouge IR.....	19
I.11.3 Spectroscopie Raman.....	19
I.11.4 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	19
I.11.5 Résonance Paramagnétique des électrons (RPE).....	19
<b>I.12 Effet de radiation sur la matière.....</b>	<b>20</b>

## Chapitre II : Diffusion Raman

II.1 Introduction de la spectroscopie Raman.....	21
II.2 Théorie classique de l'effet Raman.....	21
II.3 Les transitions permises et interdites.....	23
II.4 Principe de la diffusion Raman.....	27
II.5 Le rapport des intensités de la diffusion Stokes et Anti Stokes.....	29
II.6 Appareillage.....	30
II.6.1 Le spectroscope Raman à transformée de Fourier.....	31
II.7 Avantages de la technique.....	31
II.8 Applications.....	31
II.9 La diffusion Raman stimulée.....	32
II.10 Principe de diffusion Raman stimulée.....	33
II.11 Les techniques expérimentales.....	33
II.12 Dispositif expérimental.....	34
II.13 Les propriétés particulières de rayonnement Raman stimulé.....	35
II.14 La différence entre Raman spontanée et stimulé.....	35

## Chapitre III : Molécules toupies symétrique

III.1 Les molécules toupies symétriques.....	36
III.2 Niveaux d'énergie des molécules toupies symétriques.....	36
III.2.1 Molécule toupie symétrique allongée.....	37
III.2.2 Molécule toupie symétrique aplatie.....	38
III.3 L'influence de la distorsion centrifuge.....	40
III.4 Règles de sélection rovibrationnelles.....	40
III.5 Notations des transitions.....	40
III.6 Les fréquences.....	41
III.7 L'intensité des transitions Raman .....	41
III.7 L'intensité des transitions Raman.....	41
III.8 Cas de la molécule du cyclopropane $C_3H_6$ .....	42

## Chapitre IV : Analyse et résultat

IV.1 : Spectre expérimental.....	44
IV.2 Etude théorique des niveaux vibrationnels d'énergie.....	45
IV.3 Analyse spectrale.....	46
Conclusion et perspectives.....	50
Bibliographie.....	51
Annexe.....	53



## *Introduction générale*

La spectroscopie est l'analyse du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par la matière, par lesquelles des molécules effectuent une transition d'un état quantique à un autre. Elle permet d'expliquer des phénomènes qui nous entourent et elle est un outil fondamental pour la caractérisation des substances inconnues dans un état liquide, solide ou gazeux du fait de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière.

La spectroscopie est utilisée dans de nombreux domaines : astronomie, biophysique, chimie, physique atomique, physique nucléaire, physique du solide, etc.

Dans notre mémoire, nous avons essayé d'étudier le spectre Raman stimulé de la molécule toupie symétrique  $C_3H_6$  (cyclopropane). Cette molécule possède dix bandes actives en Raman sur les quatorze modes de vibrations fondamentales, ce qui montre l'intérêt et la nécessité d'une telle étude.

Le spectre et la structure de ce type de molécule contribue dans plusieurs domaines notamment, dans la chimie quantique et la recherche des hydrocarbures dans les atmosphères planétaires.

Plusieurs études ont été consacrées à cette molécule (voir chapitre III), dans notre travail nous nous sommes intéressés autour de la région de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , qui représente principalement la bande fondamentale  $\nu_1$  en interaction avec d'autres bandes.

Nous avons mis au point deux programmes, le premier en langage fortran destiné aux calculs des énergies et des intensités des transitions permises en Raman, et le deuxième en langage matlab pour calculer et représenter les positions des niveaux d'énergie avec leurs représentations irréductibles et leurs activités.

Le spectre Raman stimulé a été enregistré avec une résolution, de l'ordre de  $0.001\text{ cm}^{-1}$ , qui est limitée uniquement par la largeur spectrale des lasers, en utilisant le spectromètre développé au *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (L.P.U.B), France*.

Dans les deux premiers chapitres, nous avons rappelé les notions générales de la spectroscopie en développant la théorie et la technique de la spectroscopie de diffusion Raman et plus particulièrement la spectroscopie Raman stimulée utilisée pour l'enregistrement de notre spectre. C'est une technique qui constitue un important moyen d'études des structures des molécules, notamment à des faibles pressions.

Dans le troisième chapitre, nous avons décrit la théorie des molécules toupies symétriques, en développant le calcul des énergies et des intensités ainsi que les règles de sélection, en étudiant plus particulièrement la molécule toupie symétrique aplatie qui est le cas de la molécule du cyclopropane.

Au dernier chapitre, nous avons montré qu'à partir de l'ajustement de quelques paramètres hamiltoniens rotationnels et en prenant en compte les paramètres des conditions expérimentales, nous avons reproduit partiellement le spectre de la branche Q de la bande fondamentale  $\nu_1$  en calculant les fréquences et les intensités.

La spectroscopie peut être définie comme l'étude des interactions entre le rayonnement et la matière, par lesquelles des molécules effectuent une transition d'un état quantique à un autre [1].

## I.1 L'histoire de la spectroscopie

L'histoire de la spectroscopie commence avec la théorie des couleurs proposée par Isaac Newton en 1672. La lumière blanche est dispersée par un prisme en ses composantes élémentaires constituant les couleurs de l'arc en ciel. Ces couleurs sont en fait une succession de radiations visibles de longueurs d'onde continuellement variables.

En 1803, qu'il pouvait avoir des rayons invisibles au-delà du violet. L'existence de ces rayons ultraviolets fut démontrée par Ritter et Wollaston.

Le rayonnement infrarouge fut découvert par Frédéric Wilhelm Herschel en 1800 : en mesurant les températures dans différentes zones du spectre solaire, il constata que le maximum se situait en dehors du domaine visible .

Le physicien Gustav Robert Kirchhoff et le chimiste Robert Wilhelm Bunsen énoncèrent, en 1860, le principe de l'analyse chimique fondée sur l'observation du spectre [2].

## I.2 Processus fondamentaux de l'interaction rayonnement-matière

### ➤ Absorption :

Si un système matériel est soumis à l'action d'un rayonnement, les photons incidents permettent d'exciter les particules à partir de leur niveau d'énergie (état initial)  $E_i$  vers un des niveaux d'énergie supérieur  $E_f$  (état final) (voir figure 1). Dans ce processus, l'énergie du photon doit être exactement égale à la différence d'énergie entre les niveaux  $E_i$  et  $E_f$  [1, 2].

$$E_{\text{photon}} = E_f - E_i = h\nu_{if} \quad (\text{en joule}) \quad (1)$$

Les spécialistes en spectroscopie utilisent en général, le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$  :

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{\lambda} \quad (2)$$

Avec :

$E_i$  : Energie de l'état initial.

$E_f$  : Energie de l'état final.

$\nu_{if}$  : La fréquence de transition.

$h$  : Constante de Planck ( $6.624 \cdot 10^{-34}$  joule.seconde).

$\bar{\nu}$  : Le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ .

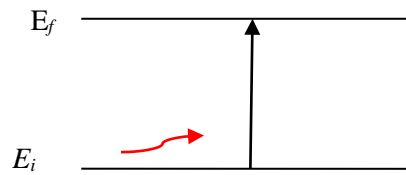


Schéma illustre le processus d'absorption.

➤ **Emission :**

• **Emission spontanée:**

Lorsqu'un atome ou une molécule émet spontanément un photon, son énergie varie de  $E_f$  à  $E_i$  [1 , 2] tel que :

$$h\nu_{fi} = E_f - E_i \quad (3)$$

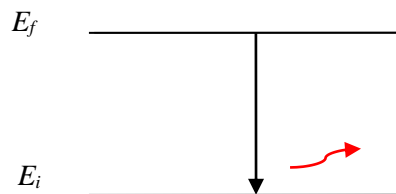


Schéma illustre le processus d'émission.

• **Emission stimulée :**

Si l'atome peut rester suffisamment longtemps dans le niveau  $E_f$  (niveau métastable) la désexcitation de l'atome peut être déclenchée par un photon dont l'énergie  $h\nu_{fi}$  est égale à  $E_f - E_i$  .

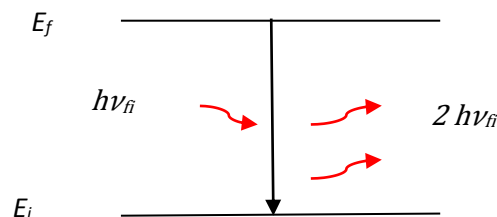


Schéma illustre le processus d'émission stimulée.

Il y a alors désexcitation de l'atome avec production d'un autre photon d'énergie  $h\nu_{fi}$ .

On obtient alors deux photons identiques, de même fréquence, de même direction et dont les vibrations correspondantes sont en phase et la lumière est cohérente [2].

### ➤ Diffusion :

Le choc entre la matière et le photon de fréquence  $\nu_0$  peut renvoyer le photon dans une autre direction, avec ou sans modification de son énergie. On dit qu'il y a diffusion [3].

#### • Diffusion de Rayleigh :

Lorsque l'énergie du rayonnement diffusé  $h\nu_d$  est égale à l'énergie du rayonnement incident  $h\nu_0$ , ce phénomène correspond à la diffusion Rayleigh qui est une diffusion élastique.

$$\nu_0 = \nu_d$$

Avec :

$\nu_0$ : La fréquence du photon incident.

$\nu_d$ : La fréquence de l'onde diffusée.

#### • Diffusion Raman :

Lorsque l'énergie du rayonnement diffusé, est différente de l'énergie du rayonnement incident. La diffusion est inélastique. Ce phénomène porte le nom de diffusion Raman (détails en chapitre II).

La diffusion Raman est composée de :

- Raies Stokes ;
- Raies Anti-Stokes.

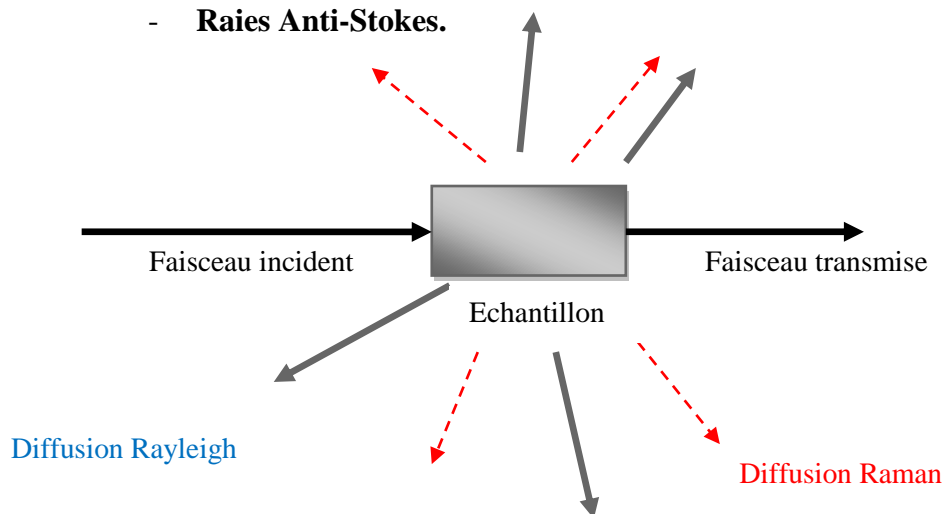


Schéma illustre le processus de diffusion.

### I.3 Traitement quantique

L'étude des propriétés physiques d'un atome ou d'une molécule consiste à modéliser un système constitué de noyaux et d'électrons en interaction. D'après le postulat fondamental de la mécanique quantique une fonction d'onde  $\psi$  existe pour n'importe quel système chimique et certains opérateurs peuvent agir sur cette fonction afin d'en extraire les propriétés observables du système. En particulier, l'opérateur permettant d'extraire l'énergie du système se nomme l'opérateur hamiltonien  $H$  [4].

Nous pouvons alors écrire l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (4)$$

Avec :

$H$  : L'hamiltonien du système.

$E$  : Les valeurs propres d'hamiltonien.

$\psi$  : La fonction d'onde propre.

L'hamiltonien du système (n noyaux et N électrons) qui s'écrit d'une manière générale sous la forme suivante :

$$H = E_{c_{ee}} + E_{p_{ee}} + E_{p_{en}} + E_{c_n} + E_{p_{nn}} \quad (5)$$

Avec :

$E_{c_{ee}}$  : Energie cinétique des électrons en interaction entre eux.

$E_{p_{ee}}$  : Terme d'interaction électron-électron.

$E_{p_{en}}$  : Terme d'interaction électron-noyau.

$E_{c_n}$  : Energie cinétique du noyau.

$E_{p_{nn}}$  : Terme d'interaction noyau-noyau.

#### I.4 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, ou dite adiabatique, est une des principales approximations utilisées couramment en physique moléculaire. Cette approximation s'appuie sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons et que ces derniers se meuvent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux. Par conséquent, les électrons vont s'adapter instantanément aux nouvelles positions nucléaires. On considère alors les noyaux comme fixes et on sépare l'hamiltonien électronique  $H_e$  de l'hamiltonien nucléaire  $H_n$ . L'hamiltonien électronique  $H_e$  est la somme de l'énergie cinétique électronique et de l'énergie potentielle dans laquelle  $E_{p_{nn}}$  devient une constante [4].

$$H_e = E_{c_{ee}} + E_{p_{ee}} + E_{p_{en}} \quad (6)$$

#### I.5 L'énergie moléculaire

Une particule élémentaire (atome, ion ou molécule) ne peut exister que dans certains états d'énergie quantifiés. Dans le cas d'une molécule, on considère que l'énergie totale est la somme des termes  $E_{elec}$ ,  $E_{vibration}$  et  $E_{rotation}$  [3,5] :

$$E_{totale} = E_{electronique} + E_{vibration} + E_{rotation} \quad (7)$$

Les ordres de grandeurs sont très différents :

$$E_e \gg E_v \gg E_r \quad (8)$$

Les niveaux d'énergie électronique, de vibration et de rotation sont représentés sur la figure 5.

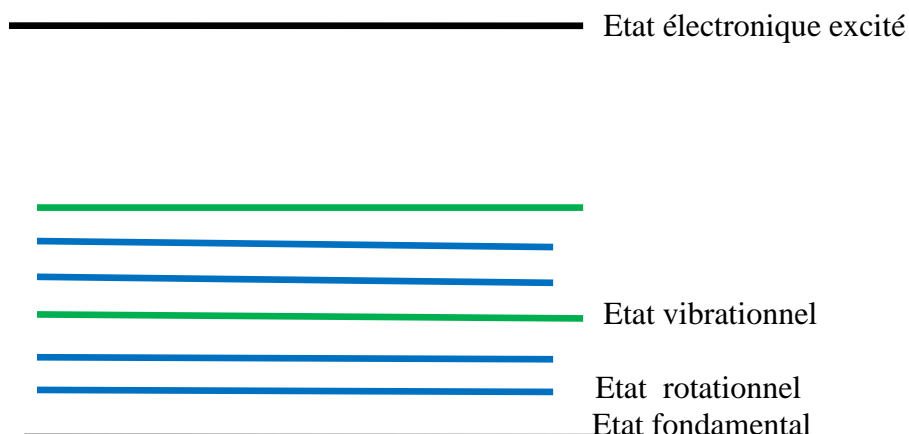


Figure 5: Le diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule.

## I.6 Energie de rotation

### I.6.1 Le modèle du rotateur rigide pour la rotation d'une molécule diatomique :

Les molécules diatomiques A-B sont modélisées par deux masses ponctuelles  $m_1$ ,  $m_2$  dont la distance constante  $r$  est la longueur de liaison, en rotation dans toutes les directions autour de leur centre de gravité G.

### I.6.2 Energie de rotation des molécules diatomiques:

#### ➤ Traitement quantique de la rotation :

Considérons une molécule A-B en rotation avec une vitesse angulaire  $\omega$  autour de l'axe b. Il existe trois axes principaux d'inertie : a, b et c notés i dans la formule [8].

Le moment d'inertie s'écrit :

$$I_i = \sum_j^3 m_j r_j^2 \quad (9)$$

Avec :

$m_j$  : Masse de chaque atome j.

$r_j$  : Distance entre l'atome j et l'axe i passant par le centre de gravité G.

$I_a$  : Moment d'inertie minimum, pour les molécules diatomiques et pour les molécules polyatomiques linéaires, on a  $I_a = 0$ .

$I_c$  : Moment d'inertie maximum.

La vitesse angulaire est définie par :

$$\omega_i = \frac{v_i}{r_i} \quad (10)$$

Le moment angulaire  $p_i$  est défini par :

$$p_i = I_i \omega_i = J \hbar = J \frac{h}{2\pi} \quad (11)$$

Où :

$J$  : Le nombre quantique rotationnel.

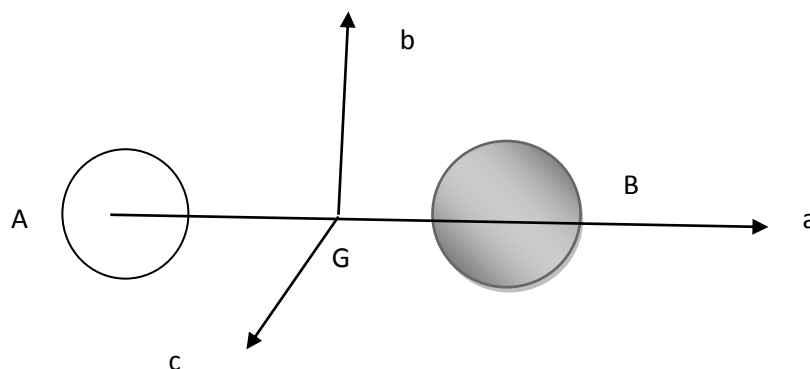


Schéma illustre les axes principaux d'inertie d'une molécule diatomique.

L'énergie cinétique de rotation  $E_c$  s'écrit :

$$E_c = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2I_i} = \frac{p_a^2}{2I_a} + \frac{p_b^2}{2I_b} + \frac{p_c^2}{2I_c} \quad (12)$$

Dans le cas d'une molécule diatomique, voir figure 6 on a :

$$I_a = 0 \text{ et } I_b = I_c = I.$$

L'énergie cinétique s'écrit :

$$E_c = \frac{1}{2I}(p_b^2 + p_c^2) = \frac{p^2}{2I} \quad (13)$$

Avec :

$p$  : Le moment angulaire de la molécule.

Pour obtenir les valeurs des énergies associées au système en rotation, il convient de résoudre l'équation de Schrödinger qui peut s'écrire :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} E \psi = 0 \quad (14)$$

Où :

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 = \text{constante.}$$

Les fonctions propres de cette équation, semblables à celles de l'atome d'hydrogène si l'on exclut le facteur dépendant de  $r$ , s'écrivent :

$$\psi_r = N_r p_J^{|M|} \cos(\theta) e^{iM\phi} \quad (15)$$

Avec :

$\phi$  et  $\theta$  : Les angles définis par la droite joignant le point masse de la molécule à l'origine des coordonnées.

$M$  : Un nombre quantique qui prend les valeurs  $M = J, J - 1, J - 2, \dots, -J$ .

$J$  : Le nombre quantique rotationnel qui peut prendre les valeurs 0, 1, 2 ...

$p_J^{|M|}(\cos \theta)$  : Les fonctions associées de Legendre.

$N_r$  : Un facteur de normalisation.

Les valeurs propres déterminées à partir de l'équation de Schrödinger:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1) \text{ Joule} \quad (16)$$

Nous avons donc une série de niveaux discrets dont l'énergie croît quadratiquement lorsque  $J$  augmente. Si nous considérons les énergies exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ , nous avons donc:

$$\tilde{E}_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J + 1) = \tilde{B} J(J + 1) \quad \text{Avec:} \quad \tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (17)$$

### I.6.3 Cas de rotateur non rigide:

Lorsque la valeur du nombre quantique de rotation  $J$  augmente, la molécule va tourner de plus en plus vite. Son moment d'inertie  $I$  va également augmenter à cause de la distorsion centrifuge. En effet, les atomes vont vibrer autour d'une position d'équilibre et la distance internucléaire va augmenter, l'énergie rotationnelle s'écrit [9]:

$$E_J = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \quad (18)$$

Avec :

$D = \frac{3B}{\omega_e}$  : La constante de distorsion centrifuge.

$\omega_e$  : La fréquence angulaire.

### I.6.4 La rotation des molécules polyatomiques

#### I.6.4.1 Molécules polyatomiques linéaires:

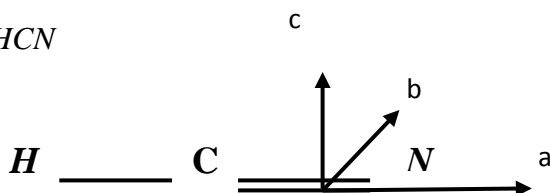
On a :

$$I_c = I_b > I_a = 0 \quad (19)$$

La relation donnant les niveaux d'énergie de rotation possibles pour la molécule polyatomique linéaire est identique à celle correspondant aux molécules diatomiques [8]:

$$\tilde{E}_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I_c} J(J + 1) = \tilde{B} J(J + 1) \quad (20)$$

Exemple : *HCN*



### I.6.4.2 Les molécules polyatomiques non linéaires

#### ➤ Cas des molécules toupies sphériques (rotateurs sphériques) :

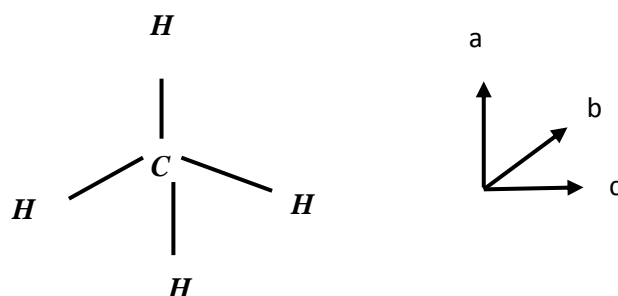
On a :

$$I_a = I_b = I_c \quad (21)$$

D'après la résolution de l'équation de Schrödinger l'énergie de rotation en prenant compte de la distorsion centrifuge [10] :

$$E_J = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \quad (22)$$

Exemple :  $CH_4$



#### ➤ Les molécules toupies symétriques :(voir détails en chapitre III).

On distingue deux cas [10] :

##### a) Toupie symétrique allongée :

$$I_a < I_b = I_c \quad (23)$$

L'énergie s'écrit :

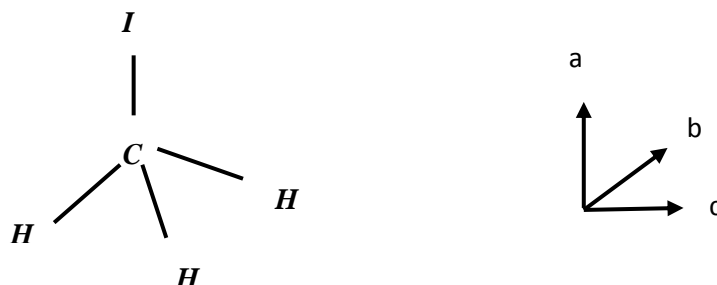
$$E_{JK} = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 \quad (24)$$

Avec :

$J$  : Le premier nombre quantique rotationnel.

$K$  : Le deuxième nombre quantique rotationnel.

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a} \quad \text{et} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b}$$

Exemple:  $CH_3I$ **b) Toupie symétrique aplatie :**

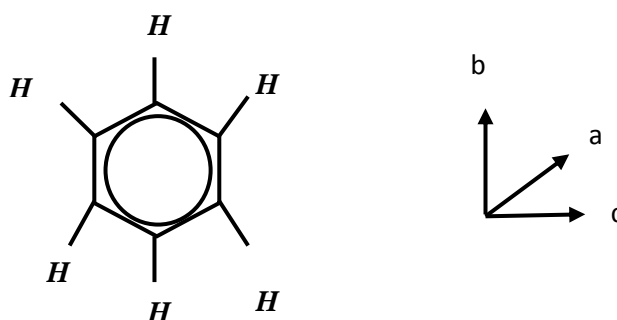
$$I_a = I_b < I_c \quad (25)$$

L'énergie est donnée par :

$$E_{JK} = BJ(J + 1) + (C - B)K^2 \quad (26)$$

Avec :

$$C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c}$$

Exemple :  $C_6H_6$ 

## I.7 Energie de vibration

### I.7.1 L'oscillateur harmonique :

Le modèle de boules reliées par un ressort qui est adapté à un traitement approché de la vibration d'une molécule diatomique. Pour des petits déplacements, l'allongement et la compression de la liaison, représentée par un ressort, obéissent à la loi de Hooke [11].

$$f_{rappel} = -\frac{dE_p(x)}{dx} = -kx \quad (27)$$

Où :

$E_p$  : L'énergie potentielle.

$k$  : La constante de force dont la valeur reflète la force de la liaison.

$r$  : La distance interatomique durant la vibration.

$r_e$  : La distance interatomique à l'équilibre.

L'intégration de cette équation donne :

$$E_p(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (28)$$

Selon la mécanique quantique, le mouvement de la molécule est décrit par l'équation de Schrödinger. Dans le cas du système à une dimension  $x$  :

$$H_v \Psi_v = E_v \Psi_v \quad (29)$$

Avec :

$H_v$  : Hamiltonien du système.

$\Psi_v$  : Fonction d'onde vibrationnelle.

$E_v$  : Energie vibrationnelle.

$$H_v = E_c + E_p \quad (30)$$

Sachant que l'énergie cinétique est:

$$E_c = \frac{P_x^2}{2\mu} \quad (31)$$

et la fréquence de vibration:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (32)$$

Avec :

$\mu$  : La masse réduite des noyaux.

$P_x$  : Opérateur impulsion.

$K$ : Constante de force.

L'énergie potentielle est donnée par :

$$E_p = \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \quad (33)$$

L'hamiltonien H s'écrit :

$$H_v = \frac{P_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \quad (34)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + E_p \psi(x) = E \psi(x) \quad (35)$$

Après résolution de l'équation de Schrödinger, On déduit les valeurs propres de l'oscillateur harmonique qui sont données par :

$$E_v = \hbar\omega \left( v + \frac{1}{2} \right) = E_v = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (36)$$

Où :

$v$  : Le nombre quantique de vibration qui peut prendre les valeurs 0, 1, 2, ...

## I.8 L'intensité des raies

L'intensité des raies dépendent de la valeur numérique du carré du moment de la transition ainsi que de la population de l'état le plus bas d'une transition [11].

### I.8.1 Le moment de transition:

En physique quantique, dans un système dont l'énergie est quantifiée (discontinue), le phénomène d'absorption ou d'émission d'un photon de fréquence  $\nu$  se traduit par le passage d'un état initial à un état final. Ce phénomène est soumis à 2 conditions :

$$a) E_f - E_i = h\nu \quad (37)$$

$$b) R_r = \int \psi_r'^* T \psi_r''^* d\tau \neq 0 \quad (38)$$

Avec :

$T = \mu$  : L'opérateur du moment dipolaire permanent pour l'infrarouge ( $\mu = \sum_i q_i r_i$ )

$T = \alpha$  : L'opérateur de la polarisabilité dû au moment dipolaire induit pour la diffusion Raman ( $\vec{p} = \alpha \vec{E}$ ).

$R_r$  : Le moment de transition.

$\psi_r'$  et  $\psi_r''$  : Sont les fonctions d'onde du système à l'état initial et final respectivement.

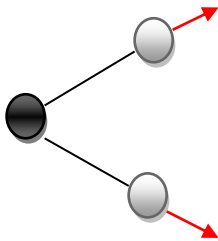
### I.8.2 Les règles de sélection sur les nombres quantiques :

Ces règles sont déterminées à partir de cette condition :

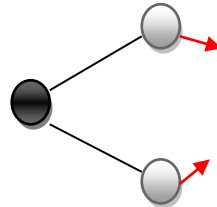
$$R_r = \int \psi'^*_r T \psi''^*_r d\tau \neq 0 \quad (39)$$

#### Exemple la molécule $H_2O$ :

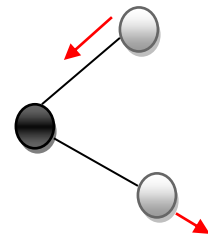
La molécule  $H_2O$  est une molécule non linéaire qui possède un moment dipolaire permanent non nul, donc il existe 3 modes de vibration qui sont actifs en infrarouge [12].



Elongation symétrique



Déformation



Elongation asymétrique

Les règles de sélection pour la rotation-vibration :

a)  $\Delta v = 0, \pm 1$

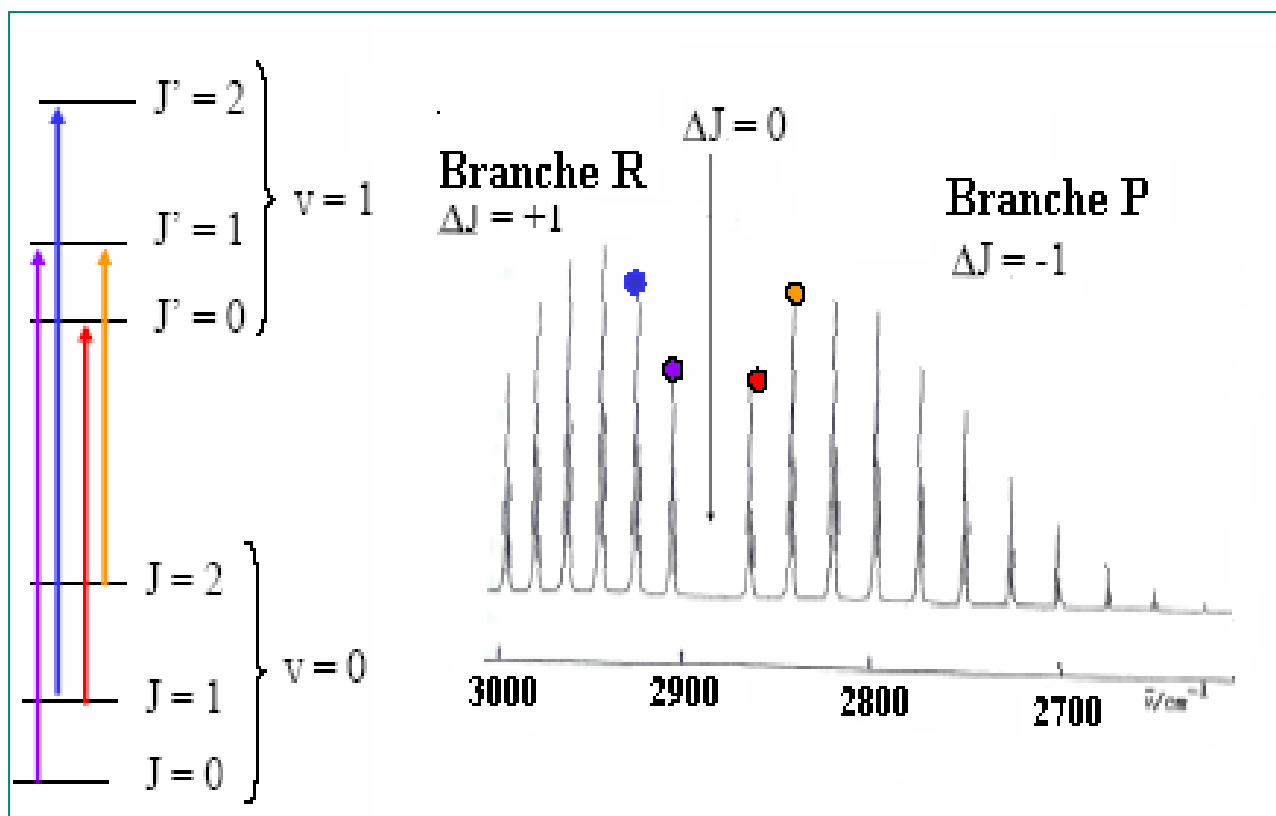
b)  $\Delta J = \pm 1$

- $\Delta v = 0$  : Rotation pure.
- $\Delta v = -1$ ;  $\Delta J = \pm 1$  : Spectre d'émission.
- $\Delta v = +1$ ;  $\Delta J = \pm 1$  : Spectre d'absorption.

Lors de l'absorption d'une radiation, les règles de sélection sont telles que  $\Delta v = +1$  pour la vibration mais pour la rotation  $\Delta J = \pm 1$ . La structure du spectre comporte deux branches, avec les notions suivantes [12] :

- La transition de  $J$  à  $J + 1$  : Branche R (Riche).
- La transition de  $J$  à  $J - 1$  : Branche P (Pauvre).

La transition interdite  $\Delta J = 0$  (vibration pure) correspond au spectre de la branche Q.



Représentation schématique d'une bande de rotation-vibration d'une molécule diatomique.

### I.8.3 Population des niveaux d'énergie :

Chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'états énergétiques. La particule peut se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états. La population dans chaque niveau par rapport à la population du niveau fondamental obéit à la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann [3]:

$$N_i/N_0 = (g_i/g_0) e^{-(E_i-E_0)/KT} \quad (40)$$

Avec :

- $N_i$  : Le nombre des particules sur l'état excité  $i$ .
- $N_0$ : Nombre de particules sur l'état fondamental  $0$ .
- $g_i$  et  $g_0$  : La dégénérescence des états  $i$  et  $0$  respectivement.
- $E_i$  et  $E_0$  : Energie des états  $i$  et  $0$  respectivement.
- $K$  : Constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Joule.K<sup>-1</sup>).
- $T$  : Température en Kelvin.

## I.9 Définition d'un spectre

L'interaction de la matière avec un rayonnement électromagnétique provoque des transitions qui sont représentées par des raies et l'ensemble de ces raies est appelé spectre [11].

### I.9.1 La nature des raies :

Théoriquement dans un atome ou une molécule, une variation de l'énergie donne naissance à une seule raie à une radiation monochromatique. Mais en réalité, il existe un élargissement de raie .

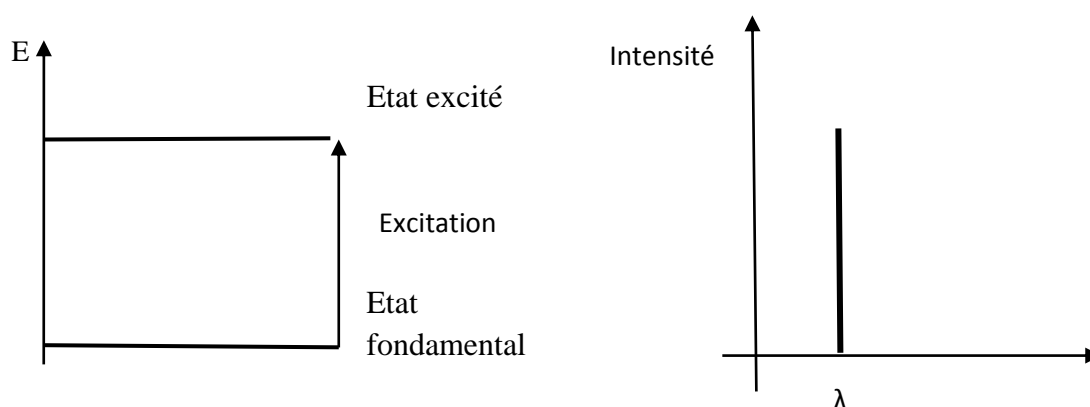


Schéma représente le spectre de raie.

### I.9.2 Elargissement des raies

#### ➤ Elargissement naturel des raies :

L'élargissement naturel est dû à l'incertitude sur la position exacte des niveaux d'énergie. En effet, la radiation incidente réduit la durée de vie du niveau inférieur de la transition par absorption et celle du niveau supérieur du fait de l'absorption et de l'émission stimulée. D'après le principe d'incertitude de Heisenberg [12]. On a

$$\Delta E_i \Delta t_i \geq \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta E_i = \frac{h}{2\pi \Delta t_i} \quad (41)$$

Avec :

$\Delta E_i$  : L'incertitude sur la position exacte des niveaux d'énergie.

$\Delta t_i$  : Le temps de vie du niveau  $i$  d'énergie.

L'incertitude sur les niveaux d'énergie intervenant dans la transition se répercute sur la façon dont va se faire l'absorption ; ce qui va provoquer un élargissement de la raie.

### ➤ Elargissement Doppler :

Que ce soit pour une radiation absorbée ou émise, la fréquence à laquelle se produit la transition dépend de la vitesse de l'atome ou de la molécule par rapport au détecteur. C'est pour la même raison que le sifflet d'un train est entendu avec une fréquence apparemment plus élevée lorsque le train se déplace vers l'observateur, et plus faible lorsqu'il s'éloigne de lui. C'est l'effet Doppler.

Si un atome ou une molécule se déplace en direction du détecteur à une vitesse  $v_a$ , la fréquence  $\nu_a$  à laquelle la transition est observée est reliée à la fréquence  $\nu$  de la transition de l'atome ou de la molécule stationnaire par :

$$\nu_a = \nu \left(1 - \frac{v_a}{c}\right)^{-1} \quad (42)$$

Les valeurs de  $v_a$  sont étalées à cause de la distribution de la vitesse Maxwell, ce qui donne un élargissement de raie caractéristique :

$$\Delta\nu = \frac{\nu}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (43)$$

Où :

$m$  : La masse de l'atome ou de la molécule.

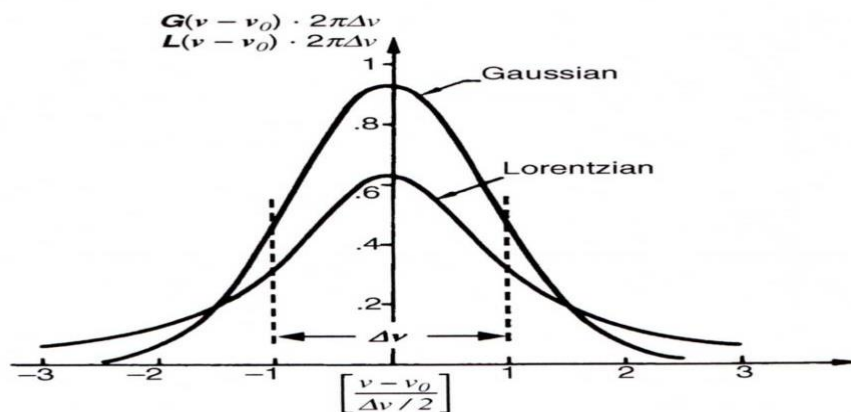
Cette valeur de  $\Delta\nu$  est généralement beaucoup plus grande que l'élargissement naturel. L'élargissement est inhomogène, puisque les atomes ou les molécules d'un échantillon donné ne se comportent pas tous de la même façon. Il conduit à un profil de raie Gaussien [13].

### ➤ Elargissement dû à la pression :

Lorsque des collisions se produisent entre des atomes ou des molécules en phase gazeuse, il y a un échange d'énergie qui conduit à étaler leurs niveaux d'énergies. Si  $\tau$  est la durée de vie moyenne entre deux collisions, et si chaque collision conduit à une transition entre deux états, on obtient un élargissement de raie [14].

$$\Delta\nu = (2\pi\tau)^{-1} \quad (44)$$

Cet élargissement est homogène comme l'élargissement naturel, et produit habituellement une forme de raie Lorentzienne, sauf pour les transitions à basse fréquence où le profil est asymétrique [14].



Représentation de profil Lorentzien et Gaussien.

## I.10 Les différentes bandes de vibration

### ➤ Les bandes fondamentales :

C'est des transitions entre l'état fondamental et les états excités de l'oscillation [9].

### ➤ Les bandes harmoniques :

Les fréquences d'une bande harmonique  $n\nu_0$  (n entier) sont multiples de la fréquence fondamentale  $\nu_0$  d'un oscillateur. Les vibrations anharmoniques modifient l'expression de la fréquence d'une transition puisque les niveaux se resserrent quand l'énergie augmente [9].

### ➤ Les bandes de combinaisons :

Les bandes de combinaisons, résultant de l'interaction de deux ou plusieurs modes de vibration pour un même groupe fonctionnel, donnent lieu à une absorption. Dans ces transitions, un photon excite deux ou plusieurs vibrations simultanément et induira donc une transition à une fréquence approximativement égale à la somme des fréquences des transitions qui existent indépendamment [10].

### ➤ Les bandes chaudes :

C'est des transitions entre un état excité bas (peuplé) et un autre état excité [10].

## I.11 Les diverses méthodes de spectroscopie 1

La spectroscopie s'intéresse à l'ensemble des sauts d'énergie possible prévue par nos connaissances sur la quantification des énergies atomiques et moléculaires. Ces sauts couvrent une très grande gamme d'énergie sur l'étendue du spectre électromagnétique. Il en résulte que les méthodes sont extrêmement diverses [10].

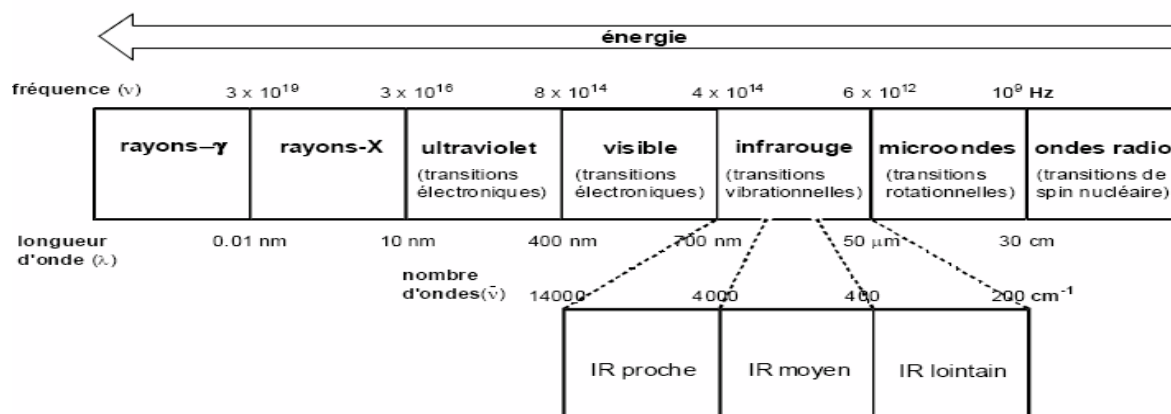


Figure 11: Spectre électromagnétique.

### I.11.1 Spectroscopies dans l'UV et le Visible :

Les spectres dépendent essentiellement de la structure électronique des couches externes. Cette région est concernée par divers types de spectroscopies atomiques et moléculaires [1].

- **Spectroscopies atomiques :**

Les spectres de particules atomiques analysées par un spectroscope permettent de caractériser le matériau à l'aide des raies caractéristiques [1].

- **Spectroscopies moléculaires :**

On distingue les spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence UV-visible. Elles permettent l'étude qualitative et quantitative de certains composés moléculaires [1].

### I.11.2 Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence comprise dans le domaine de l'infrarouge (0.8 à 1000 μm).

La gamme du nombre d'onde généralement utilisée est 4000 à 400 cm<sup>-1</sup> (soit des longueurs d'onde 2.5 μm à 25 μm).

La spectroscopie IR est utilisée aussi pour la caractérisation des molécules [15].

### I.11.3 Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman étudie les transitions vibrationnelles à partir d'un processus de diffusion de la lumière. Elle apporte des données complémentaires à la spectrométrie d'absorption infrarouge

### I.11.4 Résonance Paramagnétique des électrons (RPE) :

La RPE a été découverte en 1945 par Zavoisky qui a étudié l'absorption d'une onde radiative par une substance paramagnétique dans un champ magnétique. Cette technique permet de mesurer la concentration de radicaux libres, RPE est utilisée dans de nombreux domaines tels que la physique

(détection de défauts dans les cristaux, étude des effets d'irradiation sur les semi-conducteurs, estimation de la dose due à une irradiation) [15].

### I.11.5 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui repose sur le magnétisme du noyau. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Elle constitue l'une des plus puissantes méthodes de détermination de la structure des espèces aussi bien organiques qu'inorganiques [16].

### I.12 Effet de la radiation électromagnétique sur la matière

Type de radiation absorbée	Effet sur la matière
Ondes radio	Transitions de spins nucléaires (résonance magnétique nucléaire)
Micro-onde	Rotation moléculaire transitions de spins électroniques (résonances paramagnétique électronique RPE)
Infrarouge	Rotation et vibration moléculaire
Visible et ultraviolet	Saut des électrons de valence
Rayons X	Extraction des électrons des couches internes de l'atome

**Tableau1** : Les processus d'excitation correspondent à chaque Domaine de fréquences [10].

## II.1 Introduction à la spectroscopie Raman

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence (diffusion Rayleigh) et aussi des photons de fréquences différentes (Diffusion Raman). Le signal est très faible, approximativement 1 photon sur 1 million sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Ce processus est appelé effet Raman [16].

## II.2 Théorie classique de l'effet Raman

Classiquement, la diffusion Raman peut être expliquée par la rencontre de l'onde électromagnétique (OME) incidente avec une molécule du matériau. Le champ électrique de l'onde électromagnétique, induit une perturbation dans le nuage électronique de la molécule. Une séparation de charges a donc lieu résultant en un dipôle induit. Ce dipôle est représenté par le moment dipolaire induit  $\vec{P}$  [17].

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E} \quad (45)$$

Avec :

$\vec{E}$  : Le champ électrique de l'onde excitatrice.

$[\alpha]$  : Le tenseur de polarisabilité de la molécule représenté par la matrice suivante :

$$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{ii} & \alpha_{ij} & \alpha_{ik} \\ \alpha_{ji} & \alpha_{jj} & \alpha_{jk} \\ \alpha_{ki} & \alpha_{kj} & \alpha_{kk} \end{bmatrix} \quad (46)$$

La polarisabilité représente la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se distordre sous l'effet d'un champ électrique appliqué.

Dans le repère principal de la molécule, la matrice de polarisabilité devient diagonale et le moment dipolaire dans la direction  $i$  s'écrit :

$$p_i = \alpha_i E_i \quad (47)$$

Où :

$\alpha_i$  : La polarisabilité de la molécule.

$E_i$  : La composante du champ électrique selon l'axe  $i$ .

Puisque le champ électrique d'une onde électromagnétique oscille de manière sinusoïdale, sa grandeur peut être exprimée de la façon suivante :

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (48)$$

Avec :

$$\varpi_0 = 2\pi\nu_0$$

$\vec{E}$  : Le champ électrique de l'onde excitatrice.

$\vec{E}_0$  : L'amplitude du champ électrique  $\vec{E}$ .

$\nu_0$  : La fréquence du photon.

$t$  : Le temps.

Ainsi, en combinant les équations (47) et (48), on obtient la dépendance temporelle du dipôle induit :

$$\vec{p}(t) = \alpha \vec{E}_0 \cos(\varpi_0 t) \quad (49)$$

Le dipôle induit oscille et sera donc lui-même une source de radiation. C'est ce qui expliquera la diffusion de l'onde électromagnétique incidente. Pour continuer l'analyse, il est nécessaire de supposer la molécule dans un de ses modes de vibration. Si tel est le cas, à un temps donné, elle subit un certain déplacement  $Q$  par rapport à sa position d'équilibre. En considérant des oscillations de type sinusoïdal, on peut ainsi exprimer le déplacement comme : [17]

$$Q(t) = Q_0 \cos(\varpi_{vib} t) \quad (50)$$

Avec :

$$\varpi_{vib} = 2\pi\nu_{vib}$$

$Q$  : La position de la molécule par rapport à sa position d'équilibre.

$Q_0$  : Le déplacement maximal par rapport à la position d'équilibre.

$\nu_{vib}$  : La fréquence de vibration de ce mode.

La polarisabilité d'un matériau représente la réponse de ce dernier face à un champ électrique externe. Elle est donc fonction de la forme et du volume du nuage électronique. Lorsque la molécule oscille, le nuage électronique en est déformé. La polarisabilité varie donc selon cette déformation.

Puisque le déplacement maximal  $Q_0$  est habituellement faible devant la longueur du lien entre les atomes de la molécule, il est possible de développer la polarisabilité en une série de Taylor autour de la position d'équilibre (notée 0) [17].

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \right|_0 Q + \frac{1}{2} \left. \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right) \right|_0 Q^2 + \dots \quad (51)$$

Où :

$\alpha_0$  : La valeur de la polarisabilité à l'équilibre.

Ainsi, en négligeant les termes non linéaires et en combinant l'équation (49), (50) et (51), on obtient l'expression suivante pour le moment dipolaire induit par le passage de l'onde incidente :

$$P(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_0 Q_0 E_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_{vib} t) \quad (52)$$

Sachant que :

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

Nous obtenons :

$$p(t) = \alpha_0 \cdot E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_0 Q_0 E_0 [\cos(\omega_0 + \omega_{vib})t + \cos(\omega_0 - \omega_{vib})t] \quad (53)$$

Ainsi, le dipôle induit oscille selon trois fréquences distinctes :

- $\omega_0$
- $(\omega_0 + \omega_{vib})$
- $(\omega_0 - \omega_{vib})$ .

La molécule diffuse donc la radiation incidente à ces trois fréquences.

Les trois termes de l'équation (53) représentent dans l'ordre la diffusion élastique (même fréquence), un processus anti-Stokes (fréquence plus élevée) et un processus Stokes (fréquence plus basse). Un autre résultat important de l'équation (53), pour qu'il y ait radiation inélastique (Raman), le terme  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)$  doit être non-nul.

Physiquement, cela revient à dire qu'un déplacement par rapport à la position d'équilibre entraîne un changement de polarisabilité dans la molécule. Ainsi, les modes qui seront actifs en diffusion Raman seront ceux pour lesquels la molécule subit une variation macroscopique de la polarisabilité lorsqu'elle est déplacée par cette vibration. Ceci représente les règles de sélection pour les modes actifs en diffusion Raman. Une étude de la symétrie des molécules permet de prédire quels modes seront actifs. L'approche classique rend donc compte de la diffusion inélastique de la lumière par une molécule [17].

### II.3 Les transitions permises et interdites

Les règles de sélection sont obtenues en évaluant le moment de transition qui est donné par :

$$R_{vv'} = \left( \int \psi_v^* \alpha \psi_{v'} dQ \right) E_0 \quad (54)$$

Avec :

$v$  et  $v'$  : les niveaux vibrationnels.

La polarisabilité  $\alpha$  peut être développée selon la série de Taylor :

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_{Q=0} Q \quad (55)$$

Le moment de transition prend alors la forme :

$$R_{vv'} = \alpha_0 E_0 \int \psi_v^* \psi_{v'} dQ + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_{Q=0} E_0 \int \psi_v^* Q \psi_{v'} dQ \quad (56)$$

Or, le premier terme est nul suite aux relations d'orthogonalité de la fonction d'ondes vibrationnelles.

$$v \neq v' \Rightarrow \int \psi_v^* \psi_{v'} dQ = 0 \quad (57)$$

Le second terme génère les règles de sélection Raman. L'intégrale est identique à celle obtenue pour les transitions dans l'infrarouge, elle mène à la même règle de sélection.

Cependant ce terme sera différent de zéro si :

$$\int \psi_v^* Q \psi_{v'} dQ \neq 0 \quad (58)$$

Ce qui implique  $v' = v \pm 1$  (ou  $\Delta v = \pm 1$ ) dans l'hypothèse harmonique, Si on a :

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_{Q=0} \neq 0 \quad (59)$$

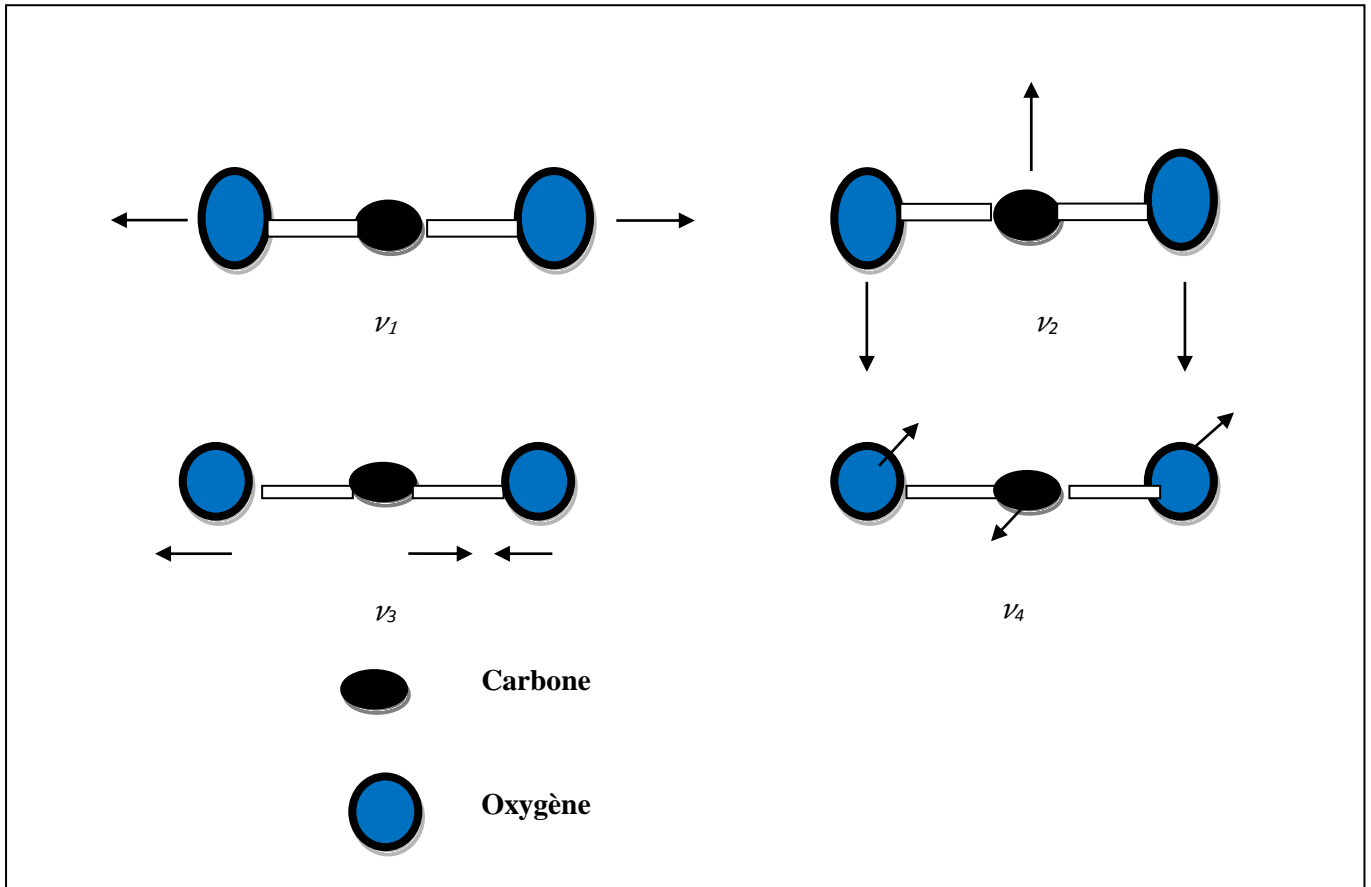
C'est-à-dire s'il y a variation de la polarisabilité avec la coordonnée de vibration  $Q$ .

Une façon simple d'évaluer si la polarisabilité varie avec la vibration est d'estimer si le volume moléculaire change. En effet, si le volume varie, la polarisation change aussi [17]. Si ce n'est pas le cas, on a :

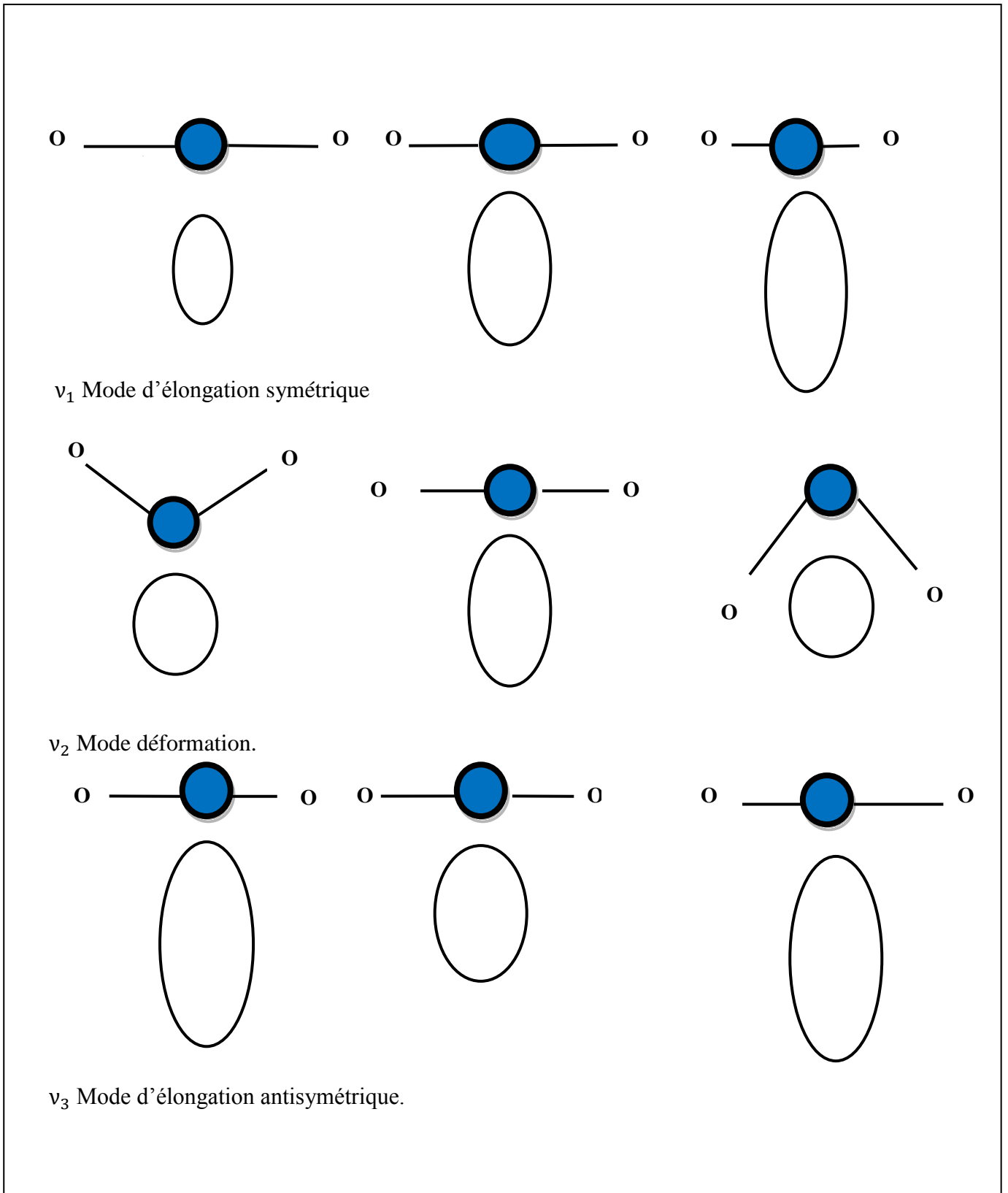
$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_{Q=0} = 0 \quad (60)$$

Par exemple, la vibration d'une molécule diatomique est active en Raman (changement de volume). Par contre, la vibration d'étirement asymétrique du  $\text{CO}_2$  n'est pas active (pas de changement de volume), alors que l'étirement symétrique l'est.

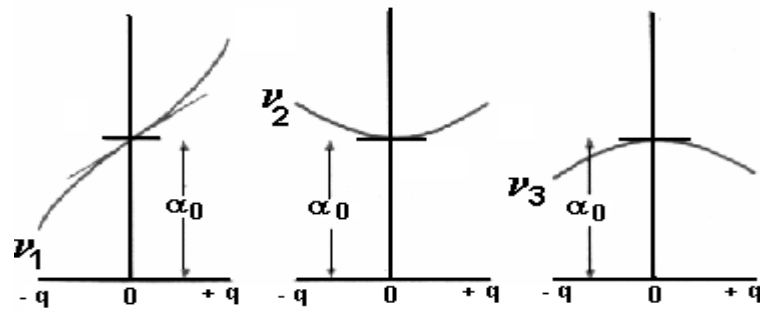
**Exemple du  $\text{CO}_2$**  : Molécule linéaire et triatomique : 4 modes de vibration : 2 élongations (symétrique  $\nu_1$  et antisymétrique  $\nu_3$ ) et deux déformations (une dans le plan  $\nu_2$  et l'autre hors du plan  $\nu_4$ ) ; Ces deux derniers mouvements sont identiques en tout aspect (même fréquence sur le spectre) sauf en direction et sont appelés dégénérés, ils doivent cependant être considérés comme des mouvements séparés. [17]



**Figure 12** : Les 4 modes de vibration de la molécule  $\text{CO}_2$ .



**Figure 13 :** changements de formes des ellipsoïdes de polarisabilité de la molécule de dioxyde de carbone durant les vibrations.



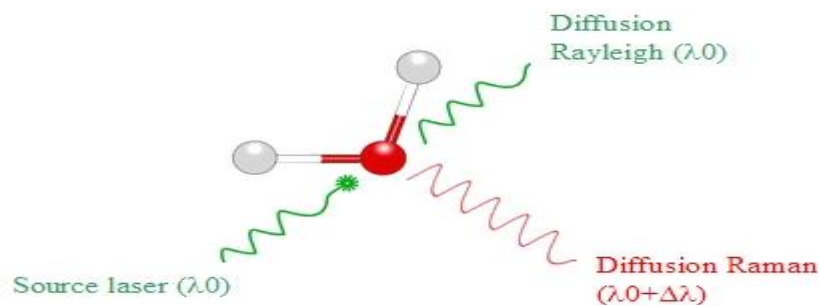
**Figure 14 :** Variation de la polarisabilité en fonction de  $Q$ .

$\nu_1$  : Mode actif en Raman car l'ellipsoïde de polarisabilité change de taille.

$\nu_2$  et  $\nu_3$  Malgré le changement de polarisabilité lors de ces vibrations, celles-ci sont inactives en Raman. Il faut donc aussi tracer le changement de la polarisabilité en fonction de la coordonnée normale et l'on voit que pour  $\nu_2$  et  $\nu_3$  il y a un changement de pente donc la dérivée de  $\alpha$  par rapport à  $Q$  s'annule et ces deux vibrations sont inactives en Raman [18].

#### II.4 Principe de la diffusion Raman

Lorsqu'on soumet un milieu à une onde électromagnétique monochromatique. Ce dernier est porté à un niveau virtuel ensuite, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une partie de la lumière est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Avec un maximum d'intensité dans les directions perpendiculaires au faisceau incident. Ces radiations sont collectées par un détecteur. Elles comportent deux types de signaux [19]:



**Figure 15 :** Principe de diffusion Raman.

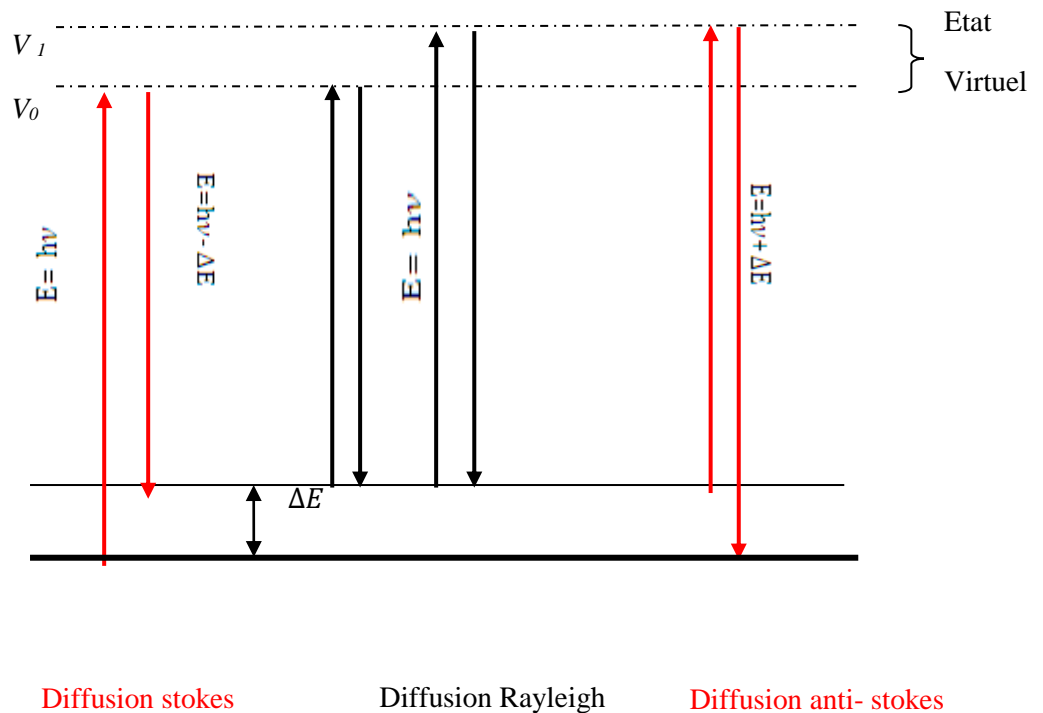
- **Diffusion Rayleigh** : si le photon incident et le photon diffusé ont la même énergie.

$$E = h\nu_{incident} = h\nu_{diff} \quad (61)$$

➤ **Diffusion Raman**

La diffusion Raman est composée de deux régions :

- **Raman Stokes:** La fréquence  $h\nu_0 - h\nu_{vib}$  du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ) donc il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule avec une perte d'énergie pour le photon incident.
- **Raman anti-stokes:** Lorsqu'un photon incident est diffusé à une fréquence  $h\nu_0 + h\nu_{vib}$ , il y a une perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule avec gain d'énergie pour le photon [20].



**Figure 16** : Les processus de diffusions Rayleigh et Raman Stokes et anti-Stokes dans une approche semi-classique.

Cela se traduit par des raies de diffusion :

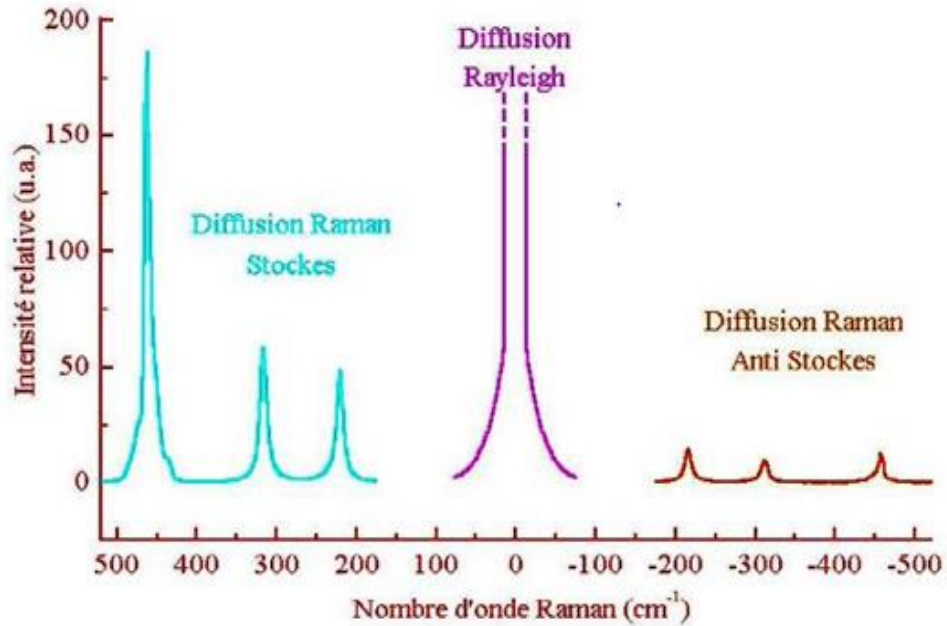


Figure 17 : Illustration des raies de diffusion.

## II.5 Le rapport des intensités de la diffusion Stokes et Anti Stokes

A une température donnée, le remplissage des niveaux d'énergie est donné par une loi de Maxwell Boltzmann qui prédit que les niveaux excités ( $\nu_0+1$ ,  $\nu_0+2$  ...) sont très peu peuplés par rapport aux niveaux d'énergie fondamentale ( $\nu_0$ ). Or la diffusion anti-stokes ne concerne que les molécules se trouvant dans un état excité (transition  $\nu+1 \rightarrow \nu$ ) ce qui explique sa faible intensité par rapport à la diffusion Stokes.

Théoriquement, on peut écrire le rapport des intensités de la diffusion Stokes et anti-stokes, qui sont proportionnelles à la population du niveau de départ correspondant à chacun :

$$\frac{\text{Intensités Stokes}}{\text{Intensités Antistokes}} = \frac{N_0 \exp - \left[ \frac{E_i - E_f}{KT} \right]}{N_0 \exp - \left[ \frac{E_f - E_i}{KT} \right]} = \exp \left[ \frac{E_f - E_i}{KT} \right] \quad (62)$$

$$\exp \left[ \frac{h\Delta\nu}{KT} \right]$$

$$(63)$$

$$\frac{I(-\Delta\nu)}{I(+\Delta\nu)} =$$

Si l'on tient compte de la loi sur les intensités de la lumière diffusée variant en  $1/\lambda^4$ , on obtient l'équation suivante qui donne le rapport des intensités des deux composantes émises par l'oscillateur à un mode de vibration dont le déplacement Raman est  $\Delta\nu$ :

$$\frac{I_{Stokes}(-\Delta\nu)}{I_{Antistokes}(+\Delta\nu)} = \left[ \frac{\nu_0 - \Delta\nu}{\nu_0 + \Delta\nu} \right]^4 \exp \left[ \frac{h\Delta\nu}{KT} \right] \quad (64)$$

On voit donc que les raies anti-stokes seront toujours moins intenses que les raies Stokes correspondantes. Elles deviennent inobservables dès que  $\Delta\nu$  devient important et que la température s'abaisse. La mesure de leur rapport permet de déterminer la température d'un échantillon sous l'impact des faisceaux laser [20].

## II.6 Appareillage

Il existe deux types de spectromètres Raman : conventionnel et à transformée de Fourier, pouvant tous les deux être équipés d'un microscope.

Le principe de base des spectromètres est simple:

- ✓ Une source lumineuse monochromatique (source laser).
- ✓ Un système de collection de la lumière diffusée.
- ✓ Un système dispersif ou un interféromètre.
- ✓ Un système de détection de la lumière recueillie.
- ✓ Un système de traitement des données.

Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans la fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoque son excitation. La lumière produite est recueillie par capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur couplé à un détecteur, celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées par un ordinateur [21].

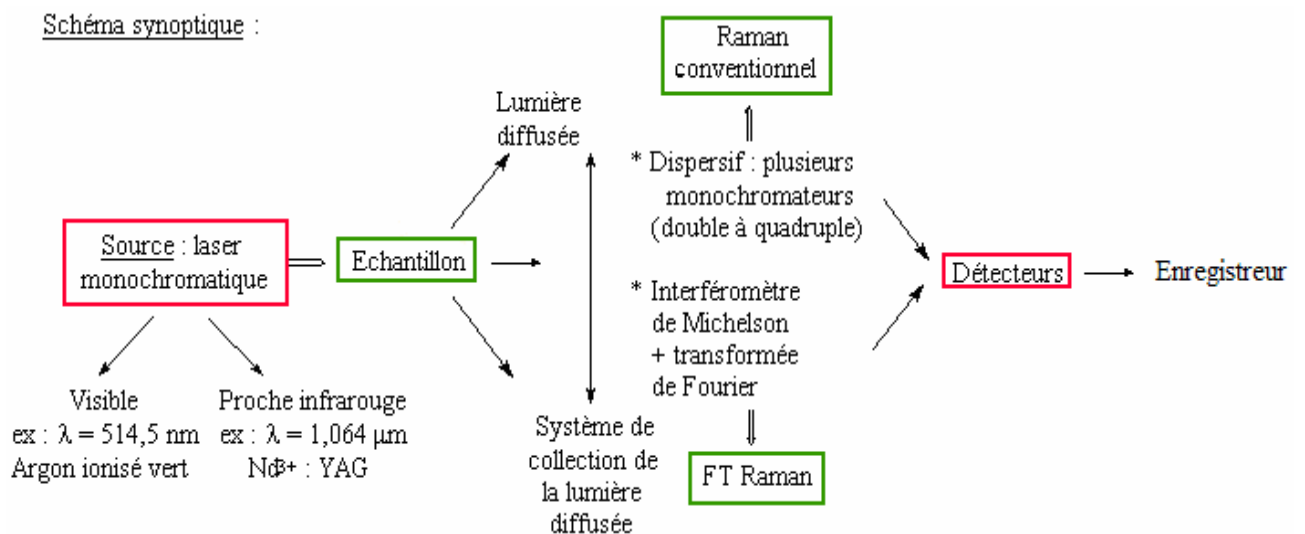


Figure 18 : Exemple de spectromètre Raman.

### II.6.1 Le spectroscope Raman à transformée de Fourier

Le spectroscope Raman à transformée de Fourier, plus récent, permet la séparation des rayonnements. En effet, il faut avant tout enlever le bruit de fond dû à la fluorescence, qui masque les signaux intéressants. On utilise alors un spectromètre à transformée de Fourier identique à ceux utilisés en infrarouge. On applique alors aux éléments spectraux une modulation sinusoïdale de fréquence différente pour chacun des  $N$  éléments spectraux. Le récepteur reçoit  $N$  signaux sinusoïdaux d'une amplitude proportionnelle aux flux qu'ils transportent. On peut alors faire une analyse harmonique du signal reçu pour reconstituer la distribution d'intensité parmi les  $N$  éléments.

L'appareil utilisé est l'interféromètre de Michelson (appelé aussi interféromètre à deux ondes), équipé d'une séparatrice en quartz, et de deux miroirs, dont un mobile.

Il est important de souligner la présence du miroir mobile qui permet de faire varier l'amplitude de l'onde arrivant au détecteur (interférence deux ondes réfléchies par les deux miroirs). Le déplacement de ce miroir introduit une différence de marche  $\delta$  entre les deux faisceaux interférents, le signal reçu par le détecteur varie alors sinusoïdalement en fonction du temps, on obtient alors un interférogramme, dont il faut calculer la transformée de Fourier. Il faut auparavant éliminer les pieds gênants de l'interférogramme en réalisant une anodisation, c'est à dire en multipliant la fonction d'interférogramme par une fonction triangulaire. On obtient alors la distribution spectrale en fréquence de la source.

A la sortie de l'interféromètre, il est nécessaire de filtrer le faisceau, car la raie de Rayleigh est beaucoup plus intense que les raies Raman, et pourraient causer des erreurs au détecteur. De cette manière, on n'obtient effectivement que les raies Stokes [21].

### II.7 Avantages de la technique

- ✓ Utilisable quel que soit l'état physique du matériau : solide amorphe ou cristallisé, liquide ou gazeux.
- ✓ Echantillon au moins épais de 100  $\mu\text{m}$ .
- ✓ L'échantillon n'est pas dégradé. La méthode est non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.
- ✓ Nécessite peu de matière et présente une grande résolution spatiale.
- ✓ Facilement combinable avec d'autres méthodes de caractérisation analytiques [19].

### II.8 Applications

La spectroscopie Raman est utilisable quel que soit l'état physique du matériau : solide amorphe ou cristallisé, liquide ou gazeux. L'étude peut être faite à l'échelle microscopique. L'information obtenue est principalement qualitative. Les groupements des molécules donnent des vibrations caractéristiques en Raman dans des zones étroites et clairement identifiables. Il existe comme en infrarouge des tables de corrélation rassemblant les groupements fonctionnels et les fréquences caractéristiques correspondantes [22].

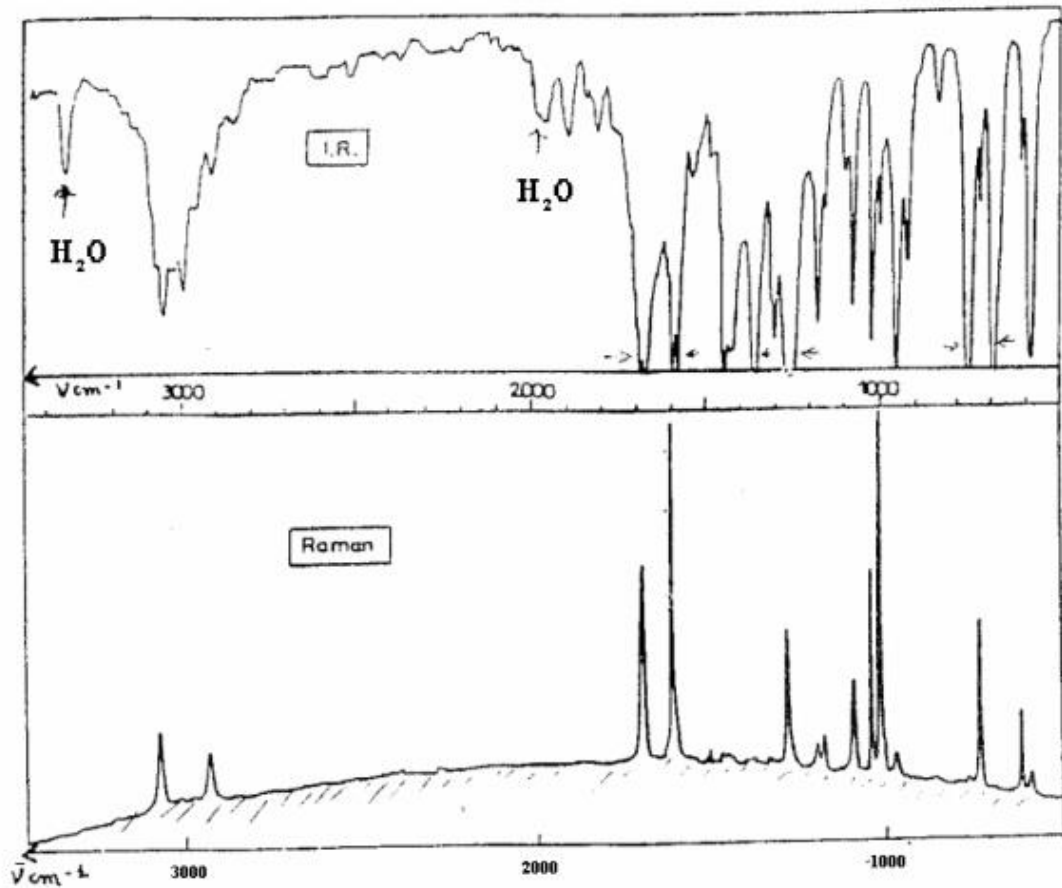


Figure 19 : Illustration des spectres infrarouge et Raman.

## II.9 La diffusion Raman stimulée

L'optique des dix dernières années a été dominée par la découverte de l'émission stimulée ainsi que par la mise au point et l'utilisation de différents lasers. Une voie nouvelle dans l'étude des phénomènes optiques a pu être ainsi défrichée. Les effets de diffusion stimulée sont en bonne place parmi les nouveaux objectifs qui sont offerts aux chercheurs. Nous nous intéresserons surtout ici à l'effet Raman stimulé. Cet effet a été découvert par hasard, mais reconnu tout de suite par WOODBURY en 1962. Dans son expérience cet auteur cherchait à contrôler l'émission d'un laser à rubis et utilisait pour cela obturateur constitué par une cellule de Kerr à nitrobenzène. En choisissant convenablement l'instant d'ouverture par rapport à l'instant d'amorçage du flash de pompage du rubis, il a réussi à concentrer l'émission laser en une cinquantaine de nanosecondes sans perte notable d'énergie; c'est en faisant le bilan énergétique de l'émission qu'il s'est aperçu qu'une partie de l'énergie était passée sur une raie Raman du nitrobenzène. L'étude ultérieure de ce rayonnement a montré qu'il avait tous les caractères d'un rayonnement stimulé [23].

## II.10 Principe de diffusion Raman stimulée

Le principe du processus Raman stimulée est schématisé sur la figure 20. Dans ce cas, le matériau est simultanément éclairé par une onde (sonde) à la fréquence  $\nu_s$  et une onde (pompe) à la fréquence  $\nu_p$ . Un photon  $\nu_s$  est émis de façon stimulée. L'émission stimulée est dû à l'onde sonde, conduisant à une amplification de la sonde au dépend de l'onde pompe [24].

$$h\nu_p - h\nu_s = h\nu_R \quad (65)$$

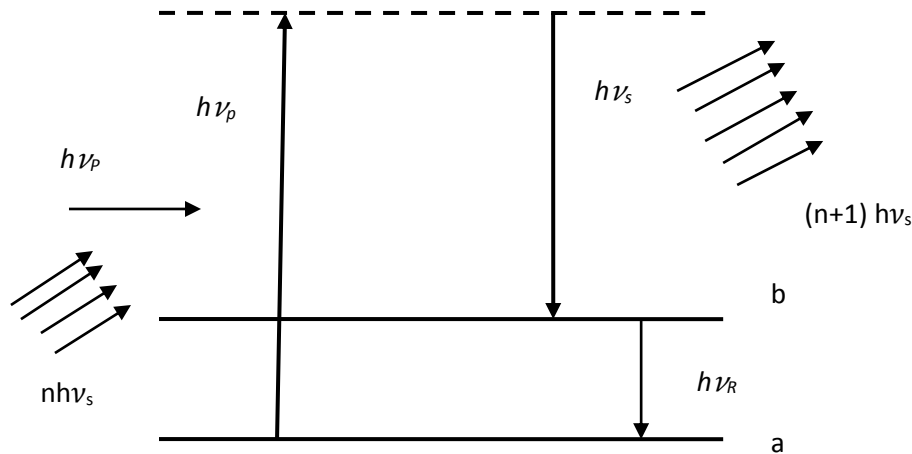


Figure 20: Processus de diffusion Raman stimulée.

## II.11 Les techniques expérimentales

Il existe deux techniques expérimentales qui peuvent être utilisées selon les puissances respectives des deux lasers [24].

- **Technique gain Raman stimulé :** notée SRGS fait intervenir un laser pompe de fréquence  $\nu_p$  et un faisceau laser sonde de fréquence  $\nu_s$  qui est amplifié lorsque  $\nu_s$  correspond à une transition Stokes ( $\nu_p > \nu_s$ ).

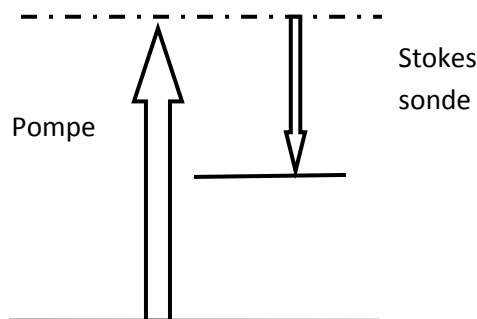


Figure 21 : Schéma du Raman stimulé.

## II.12 Dispositif expérimental au *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne(L.P.U.B)*

Dans une expérience de diffusion Raman stimulée, on peut observer une amplification de l'onde de fréquence  $\nu_p$  ou une atténuation de l'onde de fréquence  $\nu_s$  ; ca dépend de la puissance relative des deux lasers. Si le laser à la fréquence  $\nu_p$  est le laser le plus puissant, nous utilisons donc le laser  $\nu_s$  comme sonde, mesurant ainsi l'atténuation engendrée par le terme de spectroscopie Raman Inverse. Le rapport signal sur bruit est alors proportionnel à la puissance du laser  $\nu_p$ .

Réaliser une source accordable puissante et monochromatique est possible en amplifiant en ondes progressives un laser continu de grande finesse spectrale. Un laser à colorant d'environ  $100\text{ mw}$  traverse un système amplificateur constitué de quatre cellules à colorant pompées transversalement par un laser *Nd-YAG* doublé en fréquence (*Nd-YAG* =  $532\text{nm}$ ). Nous obtenons ainsi une source impulsionnelle de fréquence variable de grande monochromaticité. L'ensemble du dispositif est schématisé sur la figure 23 [25].

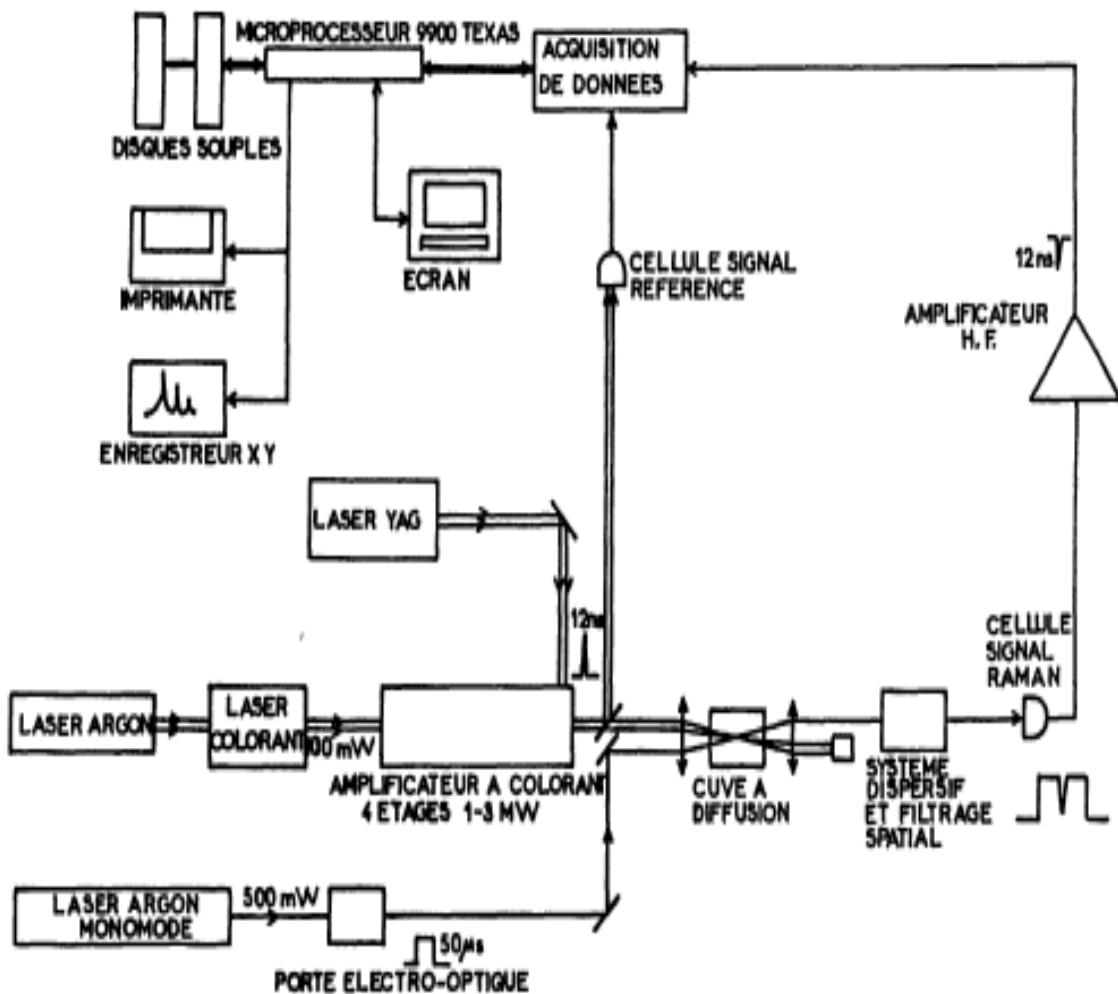


Figure 23 : Schéma du spectromètre Raman stimulé.

### II.13 Les propriétés particulières du rayonnement Raman stimulé

- C'est seulement à partir d'un seuil de densité d'énergie du rayonnement inducteur qu'il apparaît avec une intensité importante.
- Les raies Raman d'une fréquence donnée sont souvent accompagnées de raies itératives (équidistances en nombre d'ondes) ; chacune de ces raies est induite et stimulée par la précédente.
- L'intensité des raies Stokes est de l'ordre de grandeur de celle des raies non déplacées (incidente et Rayleigh dans l'effet observé longitudinalement).
- Les raies Raman stimulées sont très fines, leur largeur spectrale est de l'ordre de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  ces raies sont distribuées angulairement dans l'espace, on observe sur un écran des anneaux colorés ; dans le cas des raies anti-Stokes pour une radiation excitatrice rouge, ces anneaux peuvent être verts, etc [25].

### II.14 La différence entre la diffusion Raman spontanée et stimulée

La diffusion Raman spontanée va être proportionnelle uniquement au nombre de photons à la fréquence du laser de pompe dans la cavité, la diffusion Raman stimulée va être proportionnelle à la fois au nombre de photons à la fréquence du laser de pompe et au nombre de photons à la fréquence de Stokes, et va donc être non linéaire. La probabilité par unité de temps qu'un photon soit émis par diffusion Raman dans le mode de Stokes a donc pour forme : [26]

$$\phi_s = G_r N_p (N_s + 1) \quad (66)$$

Où

$N_p$  : est le nombre de photons à la fréquence pompe.

$N_s$  : est le nombre de photons à la fréquence Stokes.

$G_r$  : est une constante dépendant du matériau, appelée le gain Raman.

Le facteur  $G_r N_p$  représente alors la contribution de la diffusion Raman spontanée et  $G_r N_p N_s$  celle de la diffusion Raman stimulée.

### III.1 Les molécules toupies symétriques

Afin d'étudier les spectres rotationnels des molécules, il est essentiel de classer celles-ci selon leurs moments principaux d'inertie (Voir chapitre I).

Lorsqu'un moment d'inertie se trouve le long de l'axe de symétrie de la molécule, et que les deux autres moments principaux sont égaux, la molécule est dite rotateur symétrique, ou encore « toupie symétrique ». Celle-ci peut alors prendre deux formes distinctes :

- $I_c = I_b > I_a$ , la molécule est un rotateur symétrique allongé (prolate en anglais), exemple la molécule  $BrF_5$ .
- $I_c > I_b = I_a$ , la molécule est un rotateur symétrique aplatie (oblate en anglais), exemple la molécule d'ammoniac  $NH_3$ .

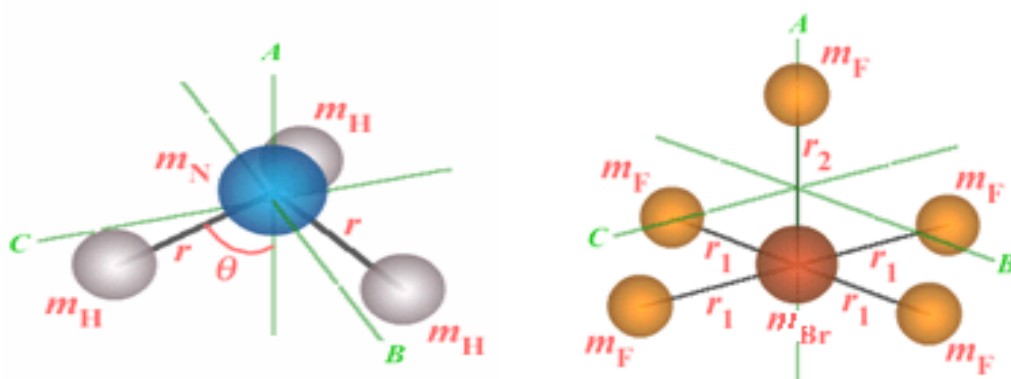


Figure 24 : Illustration des axes principaux des deux molécules toupies symétriques (allongée et aplatie).

### III.2 Niveaux d'énergie des molécules toupies symétriques

L'expression de l'énergie cinétique pour une toupie symétrique rigide s'écrit :

$$E_c = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (68)$$

Où :

$J_a, J_b, J_c$  : Les composantes du moment cinétique totale selon les axes a, b et c.

**III.2.1 Pour une molécule toupie symétrique allongée :**

L'énergie cinétique s'écrit :

$$E_c = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{1}{2I_b}(J_b^2 + J_c^2) \quad (69)$$

Avec :

$$J_b^2 + J_c^2 = J^2 - J_a^2 \quad (70)$$

On obtient :

$$E_c = \frac{J^2}{2I_b} + \left( \frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) J_a^2 \quad (71)$$

L'hamiltonien rotationnel s'écrit :

$$H_r = \frac{J^2}{2I_b} + \left( \frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) J_a^2 \quad (72)$$

L'équation de Schrödinger correspondante s'écrit :

$$H_r \psi_r = E_r \psi_r \quad (73)$$

Où :

$$H_r |J K \rangle = \left[ \frac{J^2}{2I_b} + \left( \frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) J_a^2 \right] |J K \rangle \quad (74)$$

$$H_r |J K \rangle = \left[ \frac{\hbar^2}{2I_b} J(J+1) + \left( \frac{\hbar^2}{2I_a} - \frac{\hbar^2}{2I_b} \right) K^2 \right] |J K \rangle \quad (75)$$

D'après la résolution de l'équation de Schrödinger l'énergie de rotation s'écrit :

$$E_{JK} = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 \quad (76)$$

Où :

$J$  : Nombre quantique du moment angulaire total.

$K$  : 2<sup>ème</sup> nombre quantique rotationnel attribué à la projection de  $J$  sur l'axe de symétrie.

$B$  et  $A$  : Constantes rotationnelles sans couplage avec la vibration.

Tous les niveaux rotationnels avec  $K > 0$  sont doublement dégénérés, cette dégénérescence correspondant à une rotation de la molécule dans le sens des aiguilles d'une montre ou bien dans le sens contraire. Pour  $K = 0$ , on n'observe pas de dégénérescence [27].

### III.2.2 Pour une molécule toupie symétrique aplatie :

L'énergie cinétique s'écrit : [27]

$$E_c = \frac{1}{2I_b}(J_a^2 + J_b^2) + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (77)$$

Avec :

$$J_a^2 + J_b^2 = J^2 - J_c^2 \quad (78)$$

On obtient :

$$E_c = \frac{J^2}{2I_b} + \left( \frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b} \right) J_c^2 \quad (79)$$

L'hamiltonien rotationnel s'écrit :

$$H_r = \frac{J^2}{2I_b} + \left( \frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b} \right) J_c^2 \quad (80)$$

L'équation des Schrödinger correspondante s'écrit :

$$H_r \psi_r = E_r \psi_r \quad (81)$$

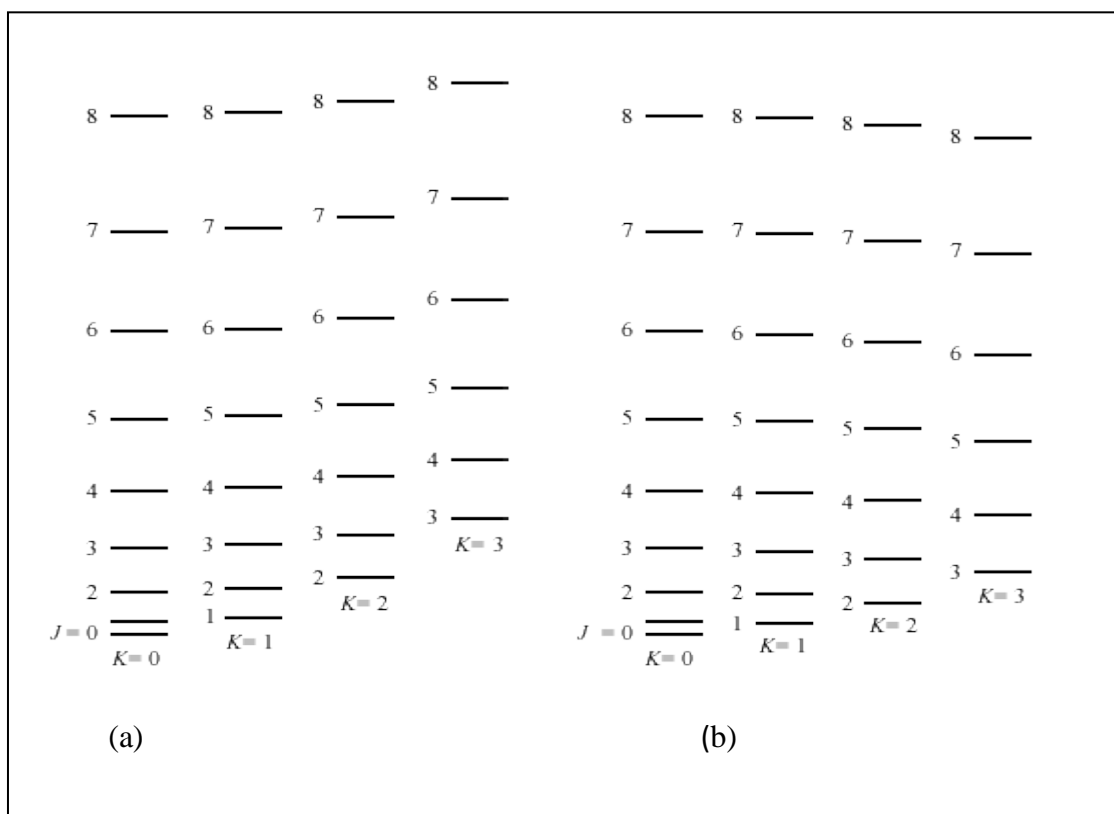
Où :

$$H_r |J K \rangle = \left[ \frac{J^2}{2I_b} + \left( \frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b} \right) J_c^2 \right] |J K \rangle \quad (82)$$

$$H_r |J K \rangle = \left[ \frac{\hbar^2}{2I_b} J(J+1) + \left( \frac{\hbar^2}{2I_c} - \frac{\hbar^2}{2I_b} \right) K^2 \right] |J K \rangle \quad (83)$$

D'après la résolution de l'équation de Schrödinger l'énergie de rotation s'écrit :

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad (84)$$



**Figure 24 :** Niveaux de l'énergie rotationnelle pour un rotateur symétrique (a) allongée et (b) aplatie.

### III.3 L'influence de la distorsion centrifuge

Dans le cas précédent, on a supposé que le rotateur est rigide, c'est-à-dire les distances interatomiques restent constantes au cours de la rotation. Si on tient compte du fait que le rotateur se déforme au cours de la rotation c'est-à-dire un rotateur non-rigide, on obtient l'énergie des niveaux pour :

- Une molécule symétrique allongée :

$$F_{JK} = [BJ(J + 1) + (A - B)K^2 - D_J J^2 (J + 1)^2 - D_{JK}J(J + 1)K^2 - D_K K^4] \quad (85)$$

- Une molécule symétrique aplatie :

$$F_{JK} = [BJ(J + 1) + (C - B)K^2 - D_J J^2 (J + 1)^2 - D_{JK}J(J + 1)K^2 - D_K K^4] \quad (86)$$

Où :

$D_J, D_{JK}, D_K$  : Les constantes de distorsion centrifuge.

### III.4 Les Règles de sélection rovibrationnelles

La molécule passe d'un état rovibrationnel initial d'énergie  $E_{v-r}$  défini par une fonction d'état rovibrationnel  $\psi_{v-r}$  à un état final d'énergie  $E_{v'-r'}$  défini par la fonction rovibrationnelle  $\psi_{v'-r'}$ . Ces deux états dépendent de l'ensemble des nombres quantiques vibrationnels et rotationnels de chaque état.

Pour le spectre Raman de vibration-rotation, les règles de sélection sont : [28]

- $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$
- $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$

### III.5 Notations des transitions

Une transition est associée aux règles de sélection. A cause de la complexité des spectres observés, on utilise une notation spectroscopique pour définir chaque transition possible [29].

Si  $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$  les branches sont définies respectivement par les lettres *O*, *P*, *Q*, *R* et *S*.

### III.6 Les fréquences

Les fréquences des transitions Raman pour une branche  $Q$  ( $\Delta J = 0, \Delta K = 0$ ) ; ( $v=0$  vers  $v'=1$ ) sont données par : [30]

$$\nu_{vJK \rightarrow v'JK} = F_{v'JK} - F_{vJK} \quad (87)$$

$$\begin{aligned} \nu_{JK \rightarrow JK} = \nu_0 + (B_1 - B_0)J(J+1) + [(C_1 - B_1) - (C_0 - B_0)]K^2 - (D_J^1 - D_J^0)J^2(J+1)^2 - \\ (D_{JK}^1 - D_{JK}^0)J(J+1)K^2 - (D_K^1 - D_K^0)K^4 \end{aligned} \quad (88)$$

### III.7 L'intensité des transitions Raman

La formule générale donnant l'intensité dépolarisée (diffusion d'anisotropie) d'une raie de vibration-rotation pour une toupie symétrique a été donnée par PLACZEK et TELLER [31] et a pour expression :

$$I = Av^4 g_{KJ} g_I b_{J'K'}^{JK} \cdot \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} F''(J, k) \right\} \quad (89)$$

$A$  : Constante qui contient le facteur vibrationnel d'intensité.

$\nu$  : Fréquence absolue de la raie.

$g_I$  : Poids statistique nucléaire qui tend rapidement vers une constante pour  $J$  croissant.

$g_{KJ}$  : Le facteur de dégénérescence est donné par :

- $g_{KJ} = 2J + 1$  Pour  $K = 0$  ;
- $g_{KJ} = 2(2J + 1)$  Pour  $K \neq 0$  , le facteur 2 dû à la dégénérescence de  $K$  pour tous les niveaux.

$b_{J'K'}^{JK}$  : Le facteur d'intensité de rotation, fonction de  $J$  et de  $K$ . Il est donné par expressions différentes selon la valeur de  $\Delta J$  et  $\Delta K$ .

Pour la branche  $Q$  :  $\Delta J = 0$  ;  $\Delta K = 0$  et  $b_{J'K'}^{JK} = \frac{[J(J+1) - 3K^2]^2}{J(J+2)(2J-1)(2J+3)}$  (90)

### III.8 Cas de la molécule du cyclopropane $C_3H_6$

Le cyclopropane,  $C_3H_6$ , considéré comme le plus simple des hydrocarbures cycliques, est une molécule toupie symétrique aplatie, appartenant au groupe de symétrie  $D_{3h}$  (voir le tableau 2). Les trois atomes carbones sont liés aux sommets d'un triangle équilatéral avec chacun un groupe  $CH_2$ .

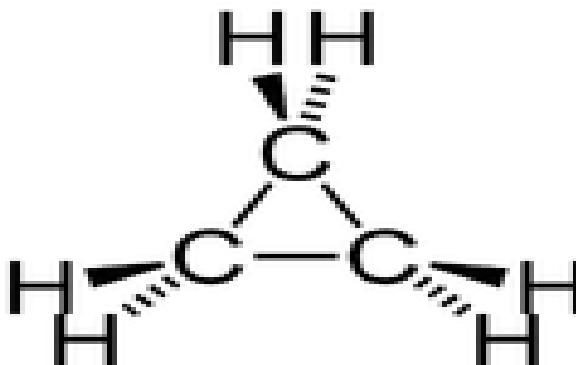
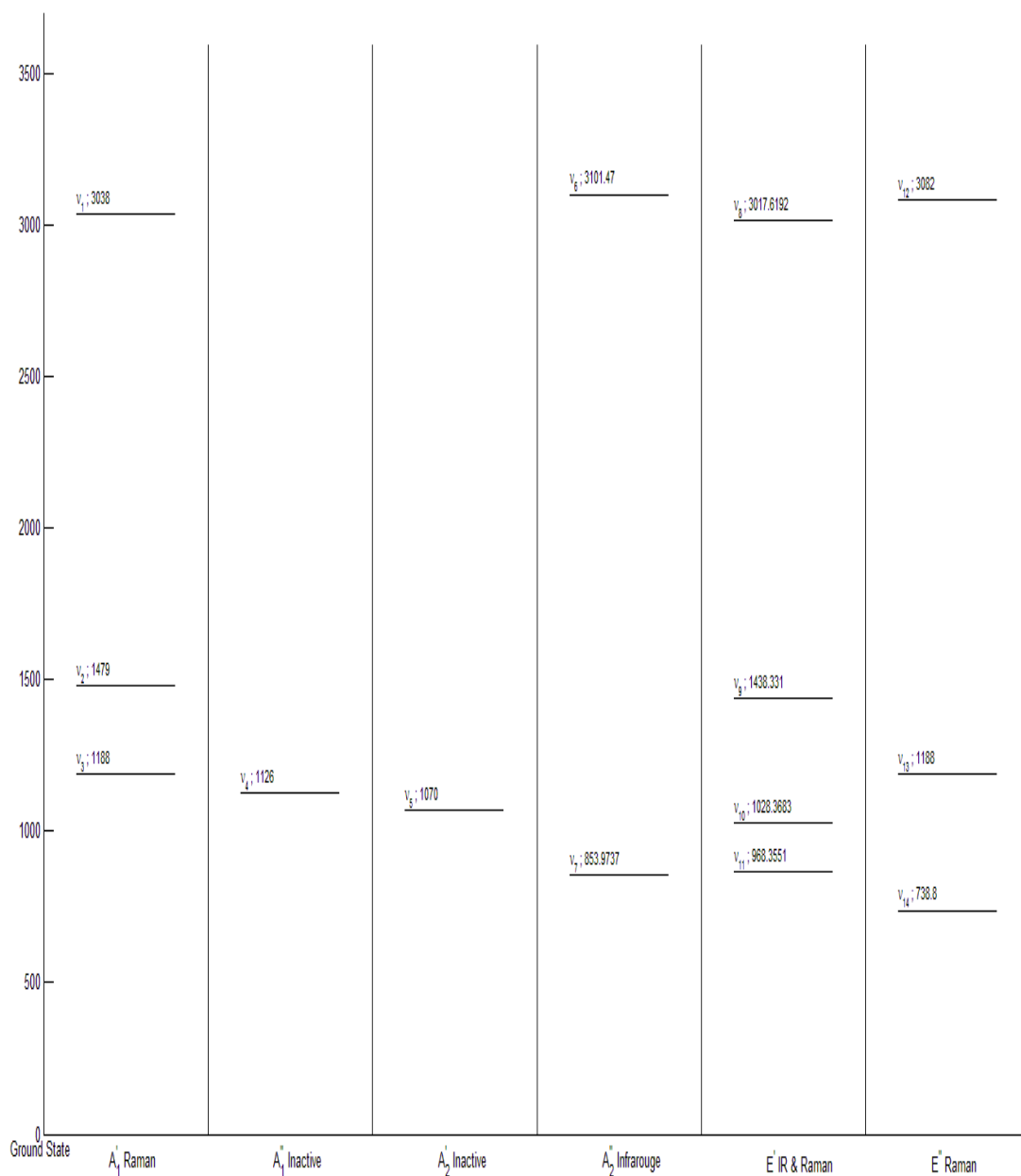


Figure 24 : Schéma de la molécule du cyclopropane.

Cette molécule possède 14 vibrations fondamentales (voir figure 26), dont six sont actives en absorption infrarouge, deux sont inactives, et dix sont actives en Raman ce qui montre l'intérêt et la nécessité d'une étude en diffusion Raman [32].

$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A'_1$	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2, z^2$
$A'_2$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2-y^2, xy)$
$A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	2	1	0	$(R_x, R_z)$	$(xz, yz)$

Tableau 2 : Table des caractères



**Figure 26 :** Niveaux vibrationnelles des bandes fondamentales de la molécule  $C_3H_6$  (Positions, R.I et Activités).

## IV.1 : Spectre expérimental

Dans notre travail, on a essayé d'analyser le spectre dans la région de  $3000\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la branche Q de la bande fondamentale  $\nu_1$  de la molécule du cyclopropane  $C_3H_6$ . Ce dernier a été enregistré (figure. 25) avec une résolution de l'ordre de  $0.001\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre Raman stimulé au *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (L.P.U.B)*. (Voir Chap. II). Les conditions expérimentales sont représentées au tableau 3.

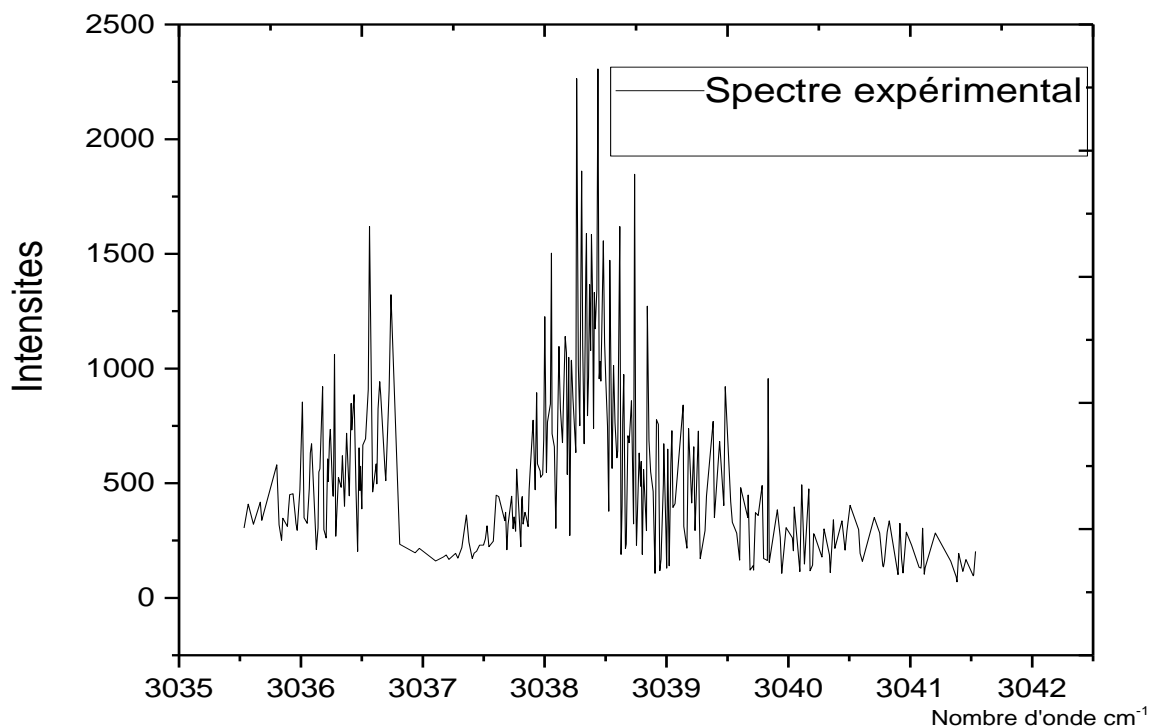


Figure 25 : Spectre expérimental de  $C_3H_6$ .

Domaine de fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pression (Torr)	Température ( $^{\circ}\text{K}$ )	Attribution vibrationnelle
3034 à 3042	15 et 76	295	Région de $\nu_1$

Tableau 3 : Conditions expérimentales.

## IV.2 Etude théorique des niveaux vibrationnels d'énergie

On a mis au point un logiciel matlab pour calculer et dessiner les positions de chaque niveau vibrationnel fondamental avec sa représentation irréductible et son activité (infrarouge ou Raman), (tableau 4 et figure 26).

Désignation	Description	$D_{3h}$		Fréquences de vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ )		
		Symétries (R.I)	Activité	Observées	Réf	Calculées
$\nu_1$	Allongée. C-H	$A_1'$	R. Pol.	3038.0	[33]	3058.4
$\nu_2$	Déform $\text{CH}_2$	$A_1'$	R. Pol.	1479	[33]	1482
$\nu_3$	Déform. anneau	$A_1'$	R. Pol.	1188	[33]	1190.8
$\nu_4$	Torsion $\text{CH}_2$	$A_1''$	Inactive.	1126	[34]	1128.2
$\nu_5$	Défom. Ang. $\text{CH}_2$	$A_2'$	Inactive.	1070	[35]	1071.5
$\nu_6$	Allongée. CH	$A_2''$	I. //	3101.47	[35]	3119.1
$\nu_7$	Bascule $\text{CH}_2$	$A_2''$	I. //	853.9737	[36]	855.0
$\nu_8$	Allongée. CH	$E'$	I. R. depol	3017.6192	[37]	3036.5
$\nu_9$	Déform $\text{CH}_2$	$E'$	I. R. depol	1438.331	[36]	1441.6
$\nu_{10}$	Défom. Ang. CH	$E'$	I. R. depol	1028.3683	[37]	1029.3
$\nu_{11}$	Déform. anneau	$E'$	I. R. depol	868.3551	[38]	873.3
$\nu_{12}$	Allongée. CH	$E''$	R. depol.	3082.0	[38]	3094.3
$\nu_{13}$	Bascule $\text{CH}_2$	$E''$	R. depol.	1188.	[39]	1187.7
$\nu_{14}$	Torsion $\text{CH}_2$	$E''$	R. depol.	738.8	[40]	740.2

Tableau 4 : Les bandes fondamentales.

### IV.3 Analyse spectrale

Dans notre analyse, la région de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  est considérée uniquement comme bande fondamentale  $\nu_1$  sans aucune interaction avec d'autres bandes, notre programme fortran qui calcule les fréquences (équation 88) et les intensités (équation 89), a été conçu pour reproduire les centres de transitions de la branche Q, sans prendre en compte le calcul des profils et des élargissements. Les paramètres hamiltoniens ajoutés à partir de la comparaison des deux spectres théorique et expérimental, sont donnés au tableau 5 :

Centre de bande ( $\text{cm}^{-1}$ )	Les constantes du niveau de base rotationnelles ( $\text{cm}^{-1}$ )	Les constantes de distorsion centrifuge ( $\text{cm}^{-1}$ )	Les constantes ajustées pour la bande $\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_0=3038.44$	$B_0=0.6702409$	$D_J^0=0.96682.10^{-6}$	$B_1=0.6692409$
	$C_0=0.4177$	$D_{JK}^0=-1.2491.10^{-6}$	$C_1=0.4157808$

Tableau 5 : Les paramètres hamiltoniens [42] .

A partir de ces paramètres hamiltoniens, nous avons calculé les fréquences et les intensités, et dessiné juste les transitions, sans profil (figure 27).

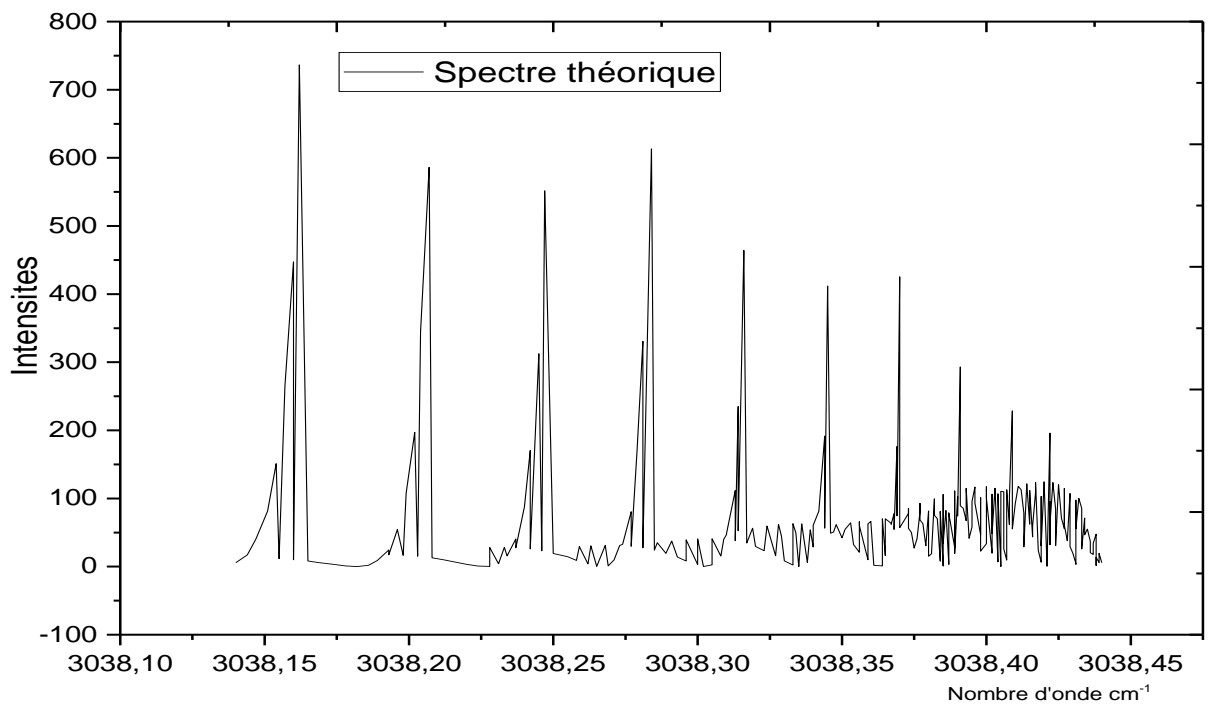


Figure 27 : Les transitions théoriques de la molécule  $C_3H_6$  dans la région  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .

On a pu reproduire des transitions dans cette région surtout pour la branche Q, on remarque que le spectre diffère un peu du spectre expérimental, l'explication de cette différence est le fait qu'on n'a pas pris en compte les interactions. La région de  $3000\text{ cm}^{-1}$  est très compliquée à étudier vu le nombre de bandes actives en Raman. (Voir tableau 6 et figure 28).

Bandes	Symétrie	$\nu_0\text{ cm}^{-1}$
$\nu_2 + \nu_9$	$E'$	2917
$\nu_2 + 2\nu_{14}$	$A_1'+E'$	2957
$\nu_3 + \nu_4 + \nu_{14}$	$E'$	3053
$\nu_2 + \nu_7 + \nu_{14}$	$E'$	3072
$\nu_3 + \nu_{10} + \nu_{11}$	$A_1'+A_2'+E'$	3084.7
$\nu_3 + 2\nu_{11}$	$A_1'+E'$	2924.7
$\nu_4 + \nu_5 + \nu_{14}$	$E'$	2935
$\nu_4 + \nu_7 + \nu_{10}$	$E'$	3008
$2\nu_5 + \nu_{11}$	$E'$	3008
$\nu_5 + \nu_{10} + \nu_{11}$	$A_1'+A_2'+E'$	2967
$\nu_5 + \nu_{13} + \nu_{14}$	$A_1'+A_2'+E'$	2997
$\nu_7 + \nu_9 + \nu_{14}$	$A_1'+A_2'+E'$	3021.1
$\nu_7 + \nu_{10} + \nu_{13}$	$A_1'+A_2'+E'$	3070.3
$\nu_7 + \nu_{11} + \nu_{13}$	$A_1'+A_2'+E'$	2910.3
$\nu_9 + 2\nu_{14}$	$A_1'+A_2'+2E'$	2915.9
$3\nu_{10}$	$A_1'+A_2'+E'$	3085.1
$A_1'+A_2'+2E'$	$A_1'+A_2'+2E'$	2925.1
$\nu_{10} + \nu_{13} + \nu_{14}$	$A_1'+A_2'+3E'$	2955.2
$\nu_7 + 3\nu_{14}$	$A_1'+A_2'+E'$	3070.4
$4\nu_{14}$	$A_1'+2E'$	2955.2

**Tableau 6 :** Bandes harmoniques et de combinaisons vers  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

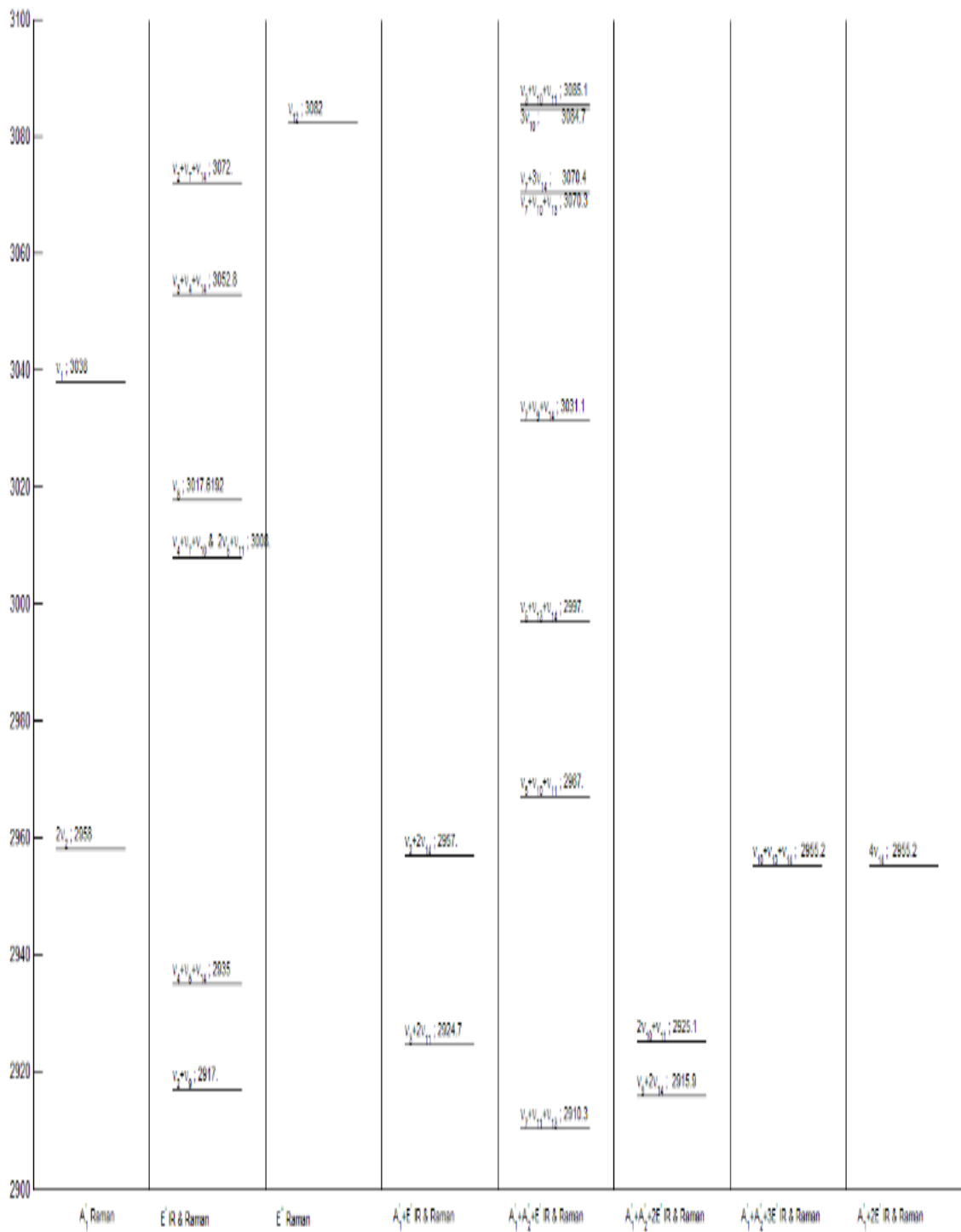


Figure 28 : Niveaux des bandes vibrationnelles dans la région  $3000\text{cm}^{-1}$ .

La figure 29, représente les différentes interactions qui peuvent exister. Les interactions de résonance de fermi, interviennent entre les bandes fondamentales et les bandes harmoniques ou les bandes de combinaison. Celles de Coriolis c'est dans la rotation de la molécule.

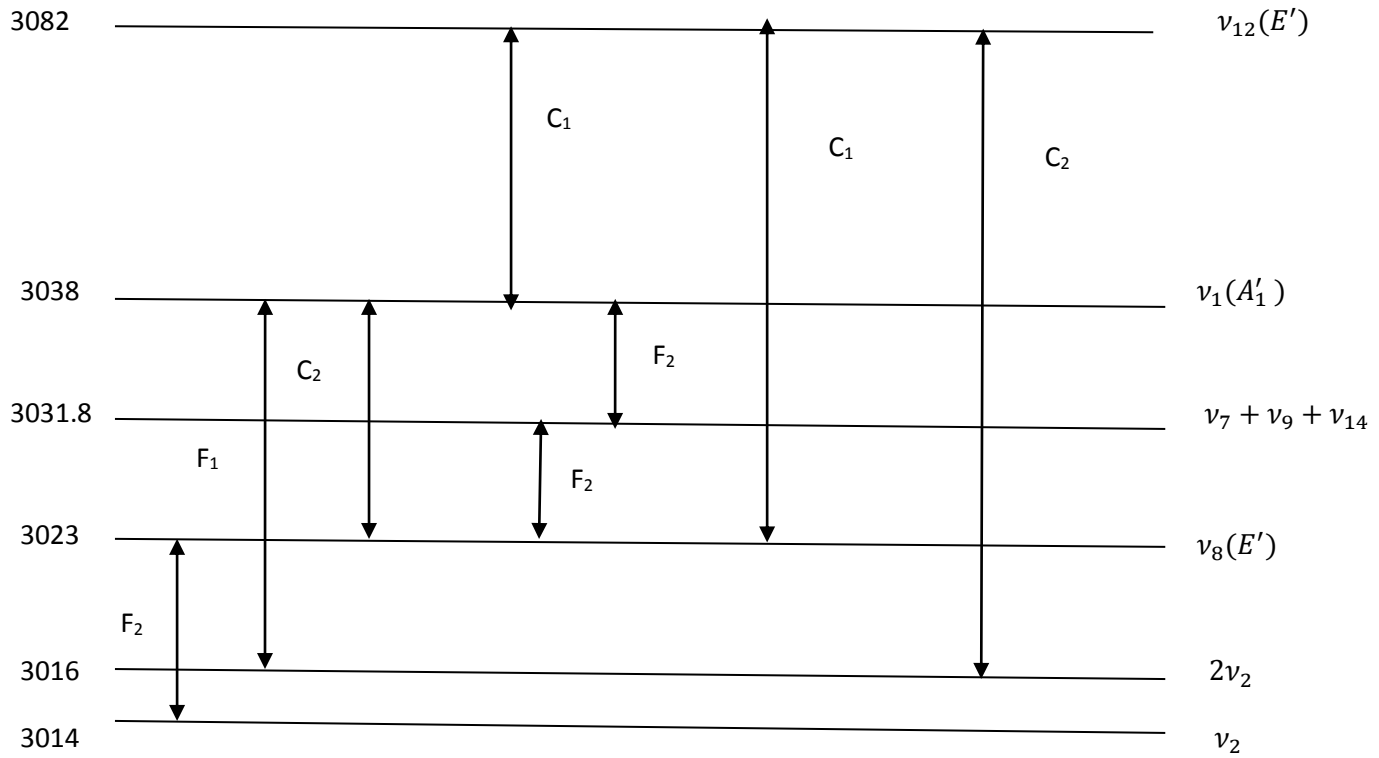


Figure 29

Avec :

$C_n$  : Interaction de Coriolis d'ordre n.

$F_n$  : Interaction de Fermi d'ordre n.

## *Conclusion et perspectives*

Ce travail m'a permis de m'initier à la spectroscopie en général et surtout à la technique d'analyse spectrale des molécules.

Nous avons mis au point deux programmes en langage fortran et matlab, le premier destiné aux calculs des fréquences et des intensités, des transitions permises et actives en Raman, dans la région de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , et le deuxième pour calculer et dessiner les positions des bandes vibrationnelles, ainsi que leurs activités et leurs représentations irréductibles.

Le dessin des spectres théorique et expérimental, nous a permis d'ajuster et déterminer les paramètres hamiltoniens de base, qui seront très utile pour une analyse complète c'est-à-dire pour les branches P et R.

Nous avons remarqué que l'étude spectrale dans cette région, est très compliquée, du fait de l'existence de plusieurs bandes proches l'une de l'autre, et qu'il fallait prendre en considération toutes les interactions (résonance de Fermi ou de Coriolis).

Le travail en perspective, sera le développement de l'hamiltonien pour la molécule du cyclopropane à un ordre supérieur c'est-à-dire mettre en évidence les paramètres des interactions, puis diagonaliser l'hamiltonien par rapport aux nombres quantiques rotationnels afin de déterminer les valeurs propres (énergies théoriques).

## Les fréquences et les intensités expérimentales

3035,53365	305	3036,3974	445	3036,41265	848	3037,5779	247
3035,5674	409	3036,41265	848	3036,41753	732	3037,6034	448
3035,6109	321	3036,41753	732	3036,43665	886	3037,6229	442
3035,6669	418	3036,43665	886	3036,4524	479	3037,6719	337
3035,6789	338	3036,4524	479	3036,46515	203	3037,6789	373
3035,80178	580	3036,46515	203	3036,47765	654	3037,6899	210
3035,82128	319	3036,47765	654	3036,48465	468	3037,70015	321
3035,8414	251	3036,48465	468	3036,4899	574	3037,7294	443
3035,8519	348	3036,4899	574	3036,49953	388	3037,74065	302
3035,8894	312	3036,49953	388	3036,5074	667	3037,7499	353
3035,89815	382	3036,5074	667	3036,52978	694	3037,7624	291
3035,9079	450	3036,52978	694	3036,55227	909	3037,7709	562
3035,93515	454	3036,55227	909	3036,56377	1619	3037,8039	223
3035,9539	356	3036,56377	1619	3036,58915	462	3037,81065	426
3035,95978	325	3036,58915	462	3036,6179	584	3037,8169	442
3035,96953	295	3036,6179	584	3036,6234	497	3037,82328	322
3035,99153	472	3036,6234	497	3036,63365	825	3037,83865	373
3036,01265	854	3036,63365	825	3036,64665	943	3037,8489	352
3036,02565	349	3036,64665	943	3036,65515	882	3037,86403	311
3036,05228	325	3036,65515	882	3036,6889	563	3037,87303	473
3036,06865	476	3036,6889	563	3036,69615	511	3037,8814	557
3036,0774	632	3036,69615	511	3036,72327	905	3037,90465	775
3036,0874	672	3036,72327	905	3036,73853	1322	3037,9219	471
3036,1264	211	3036,73853	1322	3036,8109	234	3037,93403	895
3036,14003	305	3036,8109	234	3036,93665	197	3037,94165	584
3036,1479	549	3036,93665	197	3036,97178	216	3037,96377	553
3036,15653	563	3036,97178	216	3037,09565	165	3037,96665	526
3036,17865	921	3037,09565	165	3037,10478	161	3037,9844	538
3036,1879	298	3037,10478	161	3037,16927	179	3037,9924	693
3036,2079	261	3037,16927	179	3037,19178	187	3038,00103	1226
3036,21865	606	3037,19178	187	3037,21365	168	3038,01428	547
3036,22428	507	3037,21365	168	3037,26865	194	3038,02403	767
3036,23478	686	3037,26865	194	3037,28803	173	3038,04777	846
3036,2414	735	3037,28803	173	3037,31965	219	3038,05528	1503
3036,26227	445	3037,31965	219	3037,35753	362	3038,0604	716
3036,2664	443	3037,35753	362	3037,3789	243	3038,0789	659
3036,2764	1061	3037,3789	243	3037,40615	172	3038,09165	303
3036,2854	269	3037,40615	172	3037,42053	195	3038,1059	711
3036,3079	525	3037,42053	195	3037,44165	204	3038,11715	1096
3036,33015	482	3037,44165	204	3037,46565	230	3038,1214	993
3036,34127	620	3037,46565	230	3037,4979	230	3038,12903	824
3036,35765	400	3037,4979	230	3037,5144	257	3038,14615	677
3036,36665	558	3037,5144	257	3037,5269	314	3038,15403	833
3036,37528	718	3037,5269	314	3037,5419	223	3038,1684	1140

3038,17828	1068	3038,62603	190	3039,20615	414	3040,2064	280
3038,1849	538	3038,6349	401	3039,2229	659	3040,21165	277
3038,19778	1049	3038,63978	766	3039,2339	294	3040,2749	178
3038,20615	272	3038,6499	974	3039,26177	727	3040,29265	301
3038,2179	1032	3038,66265	215	3039,2694	345	3040,33628	187
3038,22027	1036	3038,66965	235	3039,2769	171	3040,34315	110
3038,23228	873	3038,6829	707	3039,3154	293	3040,36878	341
3038,2559	634	3038,6934	677	3039,32815	445	3040,38165	216
3038,26302	2264	3038,71253	860	3039,3829	769	3040,43965	336
3038,27665	1015	3038,73003	323	3039,3934	350	3040,4644	208
3038,2879	751	3038,7384	1847	3039,43515	682	3040,48065	293
3038,3044	1861	3038,7484	445	3039,47065	403	3040,50665	404
3038,31178	1102	3038,75278	229	3039,4819	921	3040,57665	298
3038,3244	672	3038,77565	632	3039,52627	421	3040,58765	194
3038,3379	1438	3038,7874	487	3039,54078	330	3040,60715	159
3038,3424	1589	3038,79203	595	3039,5759	282	3040,66652	277
3038,35078	794	3038,8019	190	3039,59965	165	3040,7044	351
3038,3609	963	3038,8124	560	3039,60865	481	3040,74927	283
3038,36865	1366	3038,8349	293	3039,6664	351	3040,7744	140
3038,37703	1078	3038,84315	1272	3039,6704	449	3040,7799	135
3038,3844	1585	3038,85578	686	3039,68465	121	3040,7884	161
3038,3934	1340	3038,87027	550	3039,7104	141	3040,81127	287
3038,4009	739	3038,89003	464	3039,71478	121	3040,82753	336
3038,40777	1332	3038,90502	107	3039,72978	372	3040,8989	102
3038,4144	1173	3038,9174	777	3039,75215	359	3040,91465	325
3038,42878	1346	3038,9334	757	3039,7839	490	3040,92815	170
3038,43778	2306	3038,9449	119	3039,7959	172	3040,9404	109
3038,4479	955	3038,9544	169	3039,82715	163	3040,9674	287
3038,45527	1031	3038,9579	234	3039,83453	956	3041,01053	230
3038,46177	945	3038,97377	496	3039,84265	155	3041,0724	134
3038,4679	1136	3038,97753	672	3039,9099	384	3041,08715	130
3038,4809	1557	3038,9949	303	3039,9339	263	3041,0914	146
3038,4919	1115	3039,0009	130	3039,9454	107	3041,1004	304
3038,5014	943	3039,01052	649	3039,98115	306	3041,1154	103
3038,5154	750	3039,02178	140	3040,03303	262	3041,12115	131
3038,5264	378	3039,0349	586	3040,04115	205	3041,1294	144
3038,53527	1472	3039,04328	729	3040,04765	397	3041,2049	283
3038,5474	757	3039,0534	394	3040,0949	115	3041,33277	160
3038,5534	565	3039,07003	411	3040,11003	493	3041,37615	92
3038,5654	1014	3039,0864	521	3040,12403	255	3041,38365	70
3038,57778	763	3039,13665	841	3040,13115	148	3041,3979	194
3038,59315	611	3039,14228	312	3040,16815	475	3041,43115	116
3038,5994	641	3039,1674	217	3040,1774	118	3041,4569	167
3038,61727	1619	3039,1814	738	3040,19765	143	3041,5164	96

## Les fréquences et les intensités théoriques

3037,238	486,2894	3037,884	656,8098	3038,108	241,1435	3038,234	15,6676
3037,327	427,8171	3037,909	4,0442	3038,112	395,4803	3038,237	40,6227
3037,332	619,7206	3037,914	9,6806	3038,113	7,7034	3038,237	27,5596
3037,413	255,9731	3037,919	19,8879	3038,114	634,9114	3038,24	87,6022
3037,417	375,4258	3037,924	37,1935	3038,118	5,694	3038,242	170,5778
3037,422	545,158	3037,928	65,2712	3038,123	3,4255	3038,242	25,9173
3037,494	178,995	3037,932	109,4264	3038,127	1,3038	3038,245	312,4232
3037,5	266,6918	3037,936	177,2988	3038,132	0,0517	3038,246	23,1559
3037,504	392,5803	3037,94	279,8938	3038,136	0,8651	3038,247	551,6987
3037,509	571,9271	3037,944	433,1261	3038,14	5,6411	3038,25	19,2713
3037,573	145,1359	3037,947	660,1766	3038,144	17,3139	3038,255	14,4194
3037,578	220,735	3037,966	0,5711	3038,147	40,3576	3038,258	9,0125
3037,583	330,6657	3037,971	2,9731	3038,151	81,5541	3038,259	29,2868
3037,587	489,0258	3037,975	8,5729	3038,154	151,1927	3038,262	3,8645
3037,592	715,4215	3037,98	19,4323	3038,155	11,5005	3038,263	30,5826
3037,647	78,0439	3037,984	38,6083	3038,157	264,9957	3038,265	0,4117
3037,652	122,0486	3037,989	70,5848	3038,16	447,3013	3038,268	31,2279
3037,657	187,1206	3037,993	121,8968	3038,16	10,0925	3038,269	1,0579
3037,662	282,2002	3037,996	202,0479	3038,162	736,5084	3038,271	9,7256
3037,666	419,7851	3038	324,8836	3038,165	8,127	3038,273	31,05
3037,67	617,3622	3038,003	510,6875	3038,169	5,7188	3038,274	32,7683
3037,718	47,1978	3038,007	789,4578	3038,174	3,1456	3038,277	80,5305
3037,723	76,8001	3038,018	0,2515	3038,178	0,9369	3038,277	29,886
3037,728	121,5832	3038,023	0,0351	3038,182	0,0036	3038,279	170,1268
3037,733	188,2598	3038,028	1,1258	3038,186	1,829	3038,281	330,6197
3037,737	286,2738	3038,033	4,6329	3038,189	8,7547	3038,281	27,6042
3037,741	428,9092	3038,037	12,2521	3038,193	24,418	3038,284	613,1941
3037,745	634,892	3038,041	26,5269	3038,193	17,2454	3038,285	24,1375
3037,785	31,066	3038,045	51,2279	3038,196	54,4337	3038,286	35,0386
3037,791	53,7239	3038,049	91,9109	3038,198	16,5138	3038,289	19,5325
3037,795	89,1432	3038,053	156,7516	3038,199	107,4894	3038,291	37,4731
3037,8	143,2734	3038,056	257,8203	3038,202	197,1553	3038,293	14,0233
3037,804	224,5527	3038,059	413,0746	3038,203	15,0721	3038,296	8,1438
3037,809	344,9289	3038,063	649,5555	3038,204	344,9814	3038,296	39,3913
3037,813	521,3359	3038,067	2,4745	3038,207	586,0079	3038,3	2,9017
3037,816	777,8616	3038,073	1,1235	3038,208	12,8872	3038,3	40,6018
3037,849	12,0614	3038,077	0,1514	3038,212	10,017	3038,302	0,0575
3037,854	23,1579	3038,082	0,2192	3038,216	6,6693	3038,305	2,5833
3037,859	41,4234	3038,086	2,3891	3038,22	3,2871	3038,305	40,9027
3037,864	70,4451	3038,091	8,3122	3038,224	0,675	3038,308	15,4489
3037,868	115,3645	3038,094	20,499	3038,228	0,1885	3038,309	40,0937
3037,872	183,5232	3038,098	42,72	3038,228	27,9303	3038,31	47,0211
3037,876	285,3988	3038,102	80,6027	3038,231	4,0236	3038,31	48,4079
3037,88	435,9778	3038,105	142,5453	3038,233	28,181	3038,313	111,6747
3038,314	234,9283	3038,365	16,1144	3038,392	85,5788	3038,419	6,4281

3038,314	52,6671	3038,365	70,1803	3038,393	67,3926	3038,419	102,9267
3038,316	464,2061	3038,367	63,5905	3038,393	114,7335	3038,419	30,6156
3038,317	34,4778	3038,367	62,083	3038,394	41,5913	3038,42	124,5186
3038,319	56,5039	3038,368	77,7152	3038,395	58,2477	3038,421	0,5515
3038,32	29,503	3038,368	54,5253	3038,395	95,6109	3038,422	196,0011
3038,323	23,19	3038,369	176,2632	3038,396	116,9266	3038,422	32,1477
3038,324	59,6898	3038,369	74,5228	3038,396	93,0617	3038,422	94,8941
3038,327	15,9147	3038,37	425,3169	3038,398	46,8534	3038,422	61,8725
3038,328	61,9702	3038,37	57,1423	3038,398	101,3563	3038,423	123,3532
3038,329	45,0411	3038,373	78,0473	3038,398	22,6458	3038,424	84,3101
3038,33	8,4687	3038,373	85,2978	3038,4	33,6281	3038,424	30,8399
3038,333	2,3203	3038,373	61,2835	3038,4	117,1469	3038,425	120,1805
3038,333	63,0719	3038,373	55,9315	3038,4	100,235	3038,426	71,1519
3038,334	49,6215	3038,374	50,1373	3038,402	19,5718	3038,427	55,5332
3038,335	0,0592	3038,375	27,0735	3038,402	106,2168	3038,427	114,8715
3038,336	62,716	3038,376	41,1255	3038,402	48,8624	3038,427	60,5825
3038,338	6,1901	3038,377	80,4958	3038,403	115,0769	3038,428	37,8582
3038,339	54,0221	3038,377	92,6558	3038,404	6,8366	3038,429	107,3409
3038,34	28,612	3038,377	68,2698	3038,404	106,8927	3038,429	29,2648
3038,34	60,6364	3038,378	63,0221	3038,405	0,0412	3038,43	19,2996
3038,342	81,5362	3038,379	30,4263	3038,405	110,4219	3038,431	4,5092
3038,344	191,6105	3038,38	81,5985	3038,406	109,9429	3038,431	3,5207
3038,344	56,608	3038,38	15,2653	3038,406	26,1039	3038,431	97,5515
3038,344	58,0651	3038,381	18,8116	3038,407	9,6056	3038,431	55,4948
3038,345	411,8002	3038,382	99,555	3038,407	112,8137	3038,432	100,105
3038,346	49,0267	3038,382	75,3595	3038,408	61,3114	3038,433	85,5183
3038,347	50,4895	3038,383	70,4072	3038,408	102,9307	3038,433	25,7401
3038,348	61,5459	3038,384	7,8594	3038,409	228,6811	3038,434	71,3116
3038,35	42,2873	3038,384	81,0831	3038,409	112,2806	3038,434	46,5202
3038,351	54,5078	3038,385	0,6542	3038,409	55,2246	3038,435	55,0683
3038,353	64,2361	3038,385	105,7311	3038,41	92,4245	3038,436	37,0499
3038,354	32,2567	3038,385	34,1401	3038,411	117,7673	3038,436	20,3429
3038,356	21,0659	3038,386	82,4014	3038,412	112,9783	3038,437	17,9702
3038,356	65,8886	3038,387	3,2674	3038,413	78,8454	3038,437	34,0912
3038,356	59,9715	3038,387	78,6881	3038,413	28,9028	3038,438	47,7458
3038,359	10,0745	3038,387	77,9726	3038,414	121,5199	3038,438	1,5584
3038,359	62,6511	3038,389	28,1408	3038,415	62,3485	3038,438	13,4529
3038,36	66,2467	3038,389	110,894	3038,415	111,7949	3038,439	5,9768
3038,36	65,2583	3038,389	18,9243	3038,416	43,4951	3038,439	19,3839
3038,361	1,8275	3038,39	102,5906	3038,416	59,8429	3038,44	5,7224
3038,364	0,9789	3038,39	74,1823	3038,417	108,5088		
3038,364	65,0559	3038,391	292,9837	3038,417	123,8424		
3038,364	70,11	3038,391	89,2188	3038,418	23,7057		

## Programme FORTRAN

```

! Calcul fréquences et intensités calculées de la bande nul du cyclopropane
program calc_fr_int
implicit double precision (A-H,O-Z)
real fr_calc,Ti_calc
integer :: J,K,JMAX
1001 format(x,"Centre de bande=",F9.4,1x,"cm-1",4x,"B-B0=",F8.5,1x,"cm-1",4x,"C-C0=",F10.7,1x,"cm-1",4x,"JMAX=",I2,/)
1002 format(F12.7,5x,F12.4)
character(8) :: date
character(10) :: time
character(5) :: zone
integer,dimension(8) :: values
! using keyword arguments
call date_and_time(date,time,zone,values)
call date_and_time(DATE=date,ZONE=zone)
call date_and_time(TIME=time)
call date_and_time(VALUE=values)
!
!Fichier de sortie
!
open(10,file='Calcfrint_nul.out')
!write(10,fmt='(x,"Date= ",A10,5x,"Heure=",A5)')t,z
write(10,fmt='(x,"date=",a,2x,"time=",a,2x,"zone= ",a,/)')date, time, zone
!write(10,fmt='(x,"Valeur= ",8i5)')values
!print*, 'nu0?'
!read(*,*) nu0
!print*, 'DB?'
!read(*,*) DB
!print*, 'DC?'
!read(*,*) DC
B0=.6702409
C0=.4177
DJ0=.96682E-6
DJK0=-1.2491E-6
TEMP=295.
F=0.
ALPHA=1.44/TEMP
Dnu0=3038.44
DB=-0.0001
DC=-0.0019192

print*, 'JMAX'
read(*,*) JMAX
!write(*,*)nu0,DB,DC,JMAX
!write(10,fmt='(x,"Centre de bande= ",f9.8,4x,"B-B0= ",f8.5,4x,"C-C0= ",f10.7,4x,"JMAX= ",i5,/)')nu0,DB,DC,JMAX
write(10,1001)Dnu0,DB,DC,JMAX
do 4 J=1,JMAX
do 5 K=0,J
fr_calc=Dnu0+DB*J*(J+1)+(DC-DB)*K*K
BJK=((J*(J*1)-3.*K**2)**2)/(J*(J+1)*(2*J-1)*(2*J+3.))
Ti_calc=2*(2*J+1)*BJK*20*EXP(-1*ALPHA*(B0*J*(J+1)+(C0-B0)*K**2-(DJ0*J**2*(J+1)**2)-(DJK0*J*(J+1)*K**2)))
if(K.EQ.0.AND.MOD(J,2).EQ.0)Ti_calc=Ti_calc*4./20.
if(K.EQ.0.AND.MOD(J,2).NE.0)Ti_calc=Ti_calc*8./20.
if(MOD(K,3).EQ.0)Ti_calc=(24./20.)*Ti_calc
write(10,1002)fr_calc,Ti_calc
5 continue
4 continue
end program calc_fr_int

```

## Bibliographie

- [1] **A. ELhajja**, Cours de Spectroscopie vibrationnelle, *Master chimie, Faculté des Sciences, Université, Mohammed V.*
- [2] **F. Guedira**, Cours de Spectroscopie, Master de sciences analytiques. Université Mohammed V-Agdal.2009.
- [3] **A. Ellhajji**, Techniques Spectroscopiques, *Chapitre I, Module 14, S4, Filière SMC, Um5\_fsr.*
- [4] **M. Born et al.**, *Zur Quantentheorie de Molekeln, Anneln des Physik, Vol.389, 1927.*
- [5] **S. Zaydoun**, Les Méthodes Spectroscopiques, *Chapitre de chimie analytique, Master de Génie et Gestion de l'EAU et l'Environnement, Um5\_fsr.*
- [6] **F. Guedira**, Cours de Spectroscopie, *Chapitre I, Module 14, S4, Filière SMC, Um5\_fsr,2001.*
- [7] **S. Zaydoun**, cours de Spectroscopiques, *Modèle 14,filière SMC,2002.*
- [8] **A.Giret**, Etudes des précurseurs de molécules prébiotiques en laboratoire et dans les spectres des régions de formation d'étoiles, *Thèse, université de Toulouse.*
- [9] **Emile Biémont**, Spectroscopie moléculaire, structures moléculaires et analyse spectrale, *De Boeck Université de Bruxelles, 2008.*
- [10] **A. B. GIRET**, *Etudes des précurseurs de molécules prébiotiques en laboratoire et dans les spectres des régions de formation d'étoiles, Université Toulouse III ,(2013).*
- [11] **Dominique Bertrand et Eric Dufour**, La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. *Europe midio duplication S.A, Avril 2000.*
- [12] **C.Tanoudji, B. Diu, F. Laloe**, Mécanique quantique I, *Hermann Ed, Paris (1998).*
- [13] **B. Lance**, Profils de raies d'absorption infrarouge, du régime Doppler au régime collisionnel, expériences et modélisations, *Thèse de doctorat, FUNDP, (1998).*
- [14] **P.L.varghese and R.K. Hanson**, *Appl. Opt. 23, (1984) 2376-2385.*
- [15] **Jean Hladik, Michel Chrysos, Pierre-Emmanuel Hladik, et al.** Mécanique quantique, atomes et noyaux applications technologiques, *Dunod, Paris, 2009.*
- [16] **B. Lance**, Profils de raies d'absorption infrarouge, du régime Doppler au régime collisionnel, expériences et modélisations, *Thèse de doctorat, FUNDP, (1998).*
- [17] **P.L.varghese and R.K. Hanson**, *Appl. Opt. 23, (1984) 2376-2385.*
- [18] **D.Long**, Raman Spectroscopy, *McGraw-Hill, New York,1977.*
- [19] **R.Debyst et al**, Résonance Paramagnétique Electrique ( RPE), 1999, *Vol-118, P205-213.*
- [20] **E.J.Woodbury et W.K.NG**. *Proc. IRE, 50, 2367 (1962).*
- [21] **C.Cohen-Tannoudji**, *Ann. Phys. 7, 423(1962).*
- [22] **C.Cohen-Tannoudji et A. Kastler**, *in progressin optics,Vol,5, édité sous la direction scientifique de E. Wolf, North- Holland, Amsterdam(1966).*
- [23] **I.I. SOBEL'MAN**, *Introduction to the Theory of Atomic Spectra, chap. 9, Pergamon*
- [24] **R.Debyst et al**, Résonance Paramagnétique Electrique ( RPE), 1999, *Vol-118, P205-213.*
- [25] **P. ESTHICK AND A. OWYOUNG**, *High resolution stimulated Raman spectroscopy, in 'Advances in Spectroscopy' (R, J,H. Clark and R. E. uester. Eds). Vol.9. pp.130-187. Heyden and Son. London.*

- [26] **F.N.Masri, W.H.Flecher, S.chem.phyn**, 59,7970
- [27] **N. BLOEMBERGEN**, in *Non linéair Optics* W.A. BENJAMIN inc. New-yor. (1977).
- [28] **N.BLOEMBERGEN**, in *Non Linear Optics* W.A. BENJAMIN inc. New-york. (1977).
- [29] **W.M.TOLLES,J.W.NNIBLER,J.R. DONALD et A.B. HARVEY**, *Appl. Sectrosc.*, 31,253 (1977).
- [30] **C.FLYTAZANIS** in *Quantum Electronics-A Treatise*, Ed.by H.RABIN and and C. TANG, *AcademiC press*, New-York (1975), vol.1.
- [31] **P.N. BUTCHER**, *Non lineair optical phenomena*, *Ohio State University Engeneering publications*, Columbus (1965).
- [32] **J.W.NILER**, *NATO ADVANCED STUDY INSTITUE* (1982).
- [33] **R.A. SOREF et H.W. MOOS**, *J, Apl. Phys.*, 35,2152 (1964).
- [34] **G.L.EESLEY**, *J.Q.S.T.*, 22, 507 (1979).
- [35] **P.M.MATHAL, G. G. Shepherd. And H. I w**, *S14, canad. J. Phys.* 34, 1448-1459(1956).
- [36] **J.p.BOQUILLON**.Thése Dijon(1978).
- [37] **BOQUILLON**. Thése Dijon( 1978).
- [38] **BRUNOLAVOREL**. Thése de 3<sup>ème</sup> cycle *Dijon* (1984). [36]
- [39] **S. A.J. DRUET, J. p.E. TARAN ET CH. J. BORDE**, *J. Phys.*, 40, 819 (1979).
- [40] **P.M.MATHAL, G. G.SHEPHERI. AND.H.I.** *Canad.J. Phys.* 34, 1448-1459(1956).