L'effet Raman et son explication dans la théorie des quanta

par **Albert GLODEN.**

Historique.

L'attribution du prix Nobel de physique pour 1930 au savant hindou Raman a attiré l'attention du public sur la découverte qui porte son nom, découverte qu'il a faite au début de 1928 en étudiant la lumière diffusée par certains fluides. La même découverte a été faite indépendamment, mais publiée seulement en mai 1928 par deux physiciens russes, Landsberg et Mandelstam, en examinant la lumière diffusée par les cristaux de quartz et de spath d'Islande.

Définition de la diffusion et de l'effet Raman.

Rappelons que la diffusion de la lumière est le phénomène dans lequel l'énergie lumineuse qui chemine selon une direction incidente donnée est dispersée, à la rencontre d'un obstacle quelconque, dans toutes les directions autour du point d'incidence. La diffusion de la lumière solaire par les grains de poussière en suspension dans l'atmosphère est un exemple assez connu. Mais la lumière du soleil est encore diffusée par les molécules elles-mêmes des gaz constituant l'atmosphère. Par de nombreuses expériences dont surtout celles de Cabannes, ce fait a été vérifié directement.

D'une formule établie par Lord Rayleigh on peut conclure que la diffusion est d'autant plus marquée que la longueur d'onde de la radiation est plus petite. On peut calculer ainsi que, dans le spectre visible, la lumière bleue sera diffusée en proportion de 4 à 5 fois plus forte que la lumière rouge, et c'est ce qui explique immédiatement la couleur bleue du ciel.

A côté de la diffusion dans les gaz on avait réalisé la diffusion dans les liquides contenant en suspension de petites particules; en plus, la diffusion avait été réalisée dans des liquides absolument purs, exempts de grains de poussière.

Mais on ne savait pas que dans ces phénomènes de diffusion la lumière transmise éprouvait de profondes modifications. C'est le grand mérite de Raman d'avoir montré expérimentalement que si la radiation incidente est monochromatique, la lumière diffusée n'est plus monochromatique, mais complexe; en d'autres termes, qu'elle contient, outre la radiation principale certaines radiations secondaires, dites radiations satellites. Les raies secon-

daires s'élargissent dans certains cas et forment de véritables bandes. Raman a obtenu ces résultats en mettant au point une méthode spectrophotographique très perfectionnée, capable de séparer les diverses radiations. Nous pouvons nous demander pourquoi l'effet Raman n'a pas été découvert antérieurement. C'est très probablement parce que avec les dispositifs spectrophotographiques ordinaires il faut quelques dizaines d'heures pour que l'effet apparaisse sur la photographie.

On peut définir l'effet Raman de la manière suivante: Lorsqu'une radiation monochromatique quelconque est diffusée par un milieu transparent quelconque, la radiation diffusée comprend, en dehors de la radiation incidente, des radiations nouvelles. La radiation incidente peut appartenir au spectre visible ou au domaine des rayons X pour que l'effet se manifeste. Un grand nombre de milieux diffusants, des gaz, des vapeurs, des liquides, des solides amorphes et des cristaux ont permis d'obtenir les raies satellites.

Caractères généraux de l'effet Raman.

Avant d'indiquer les caractères généraux de l'effet Raman, nous dirons qu'au point de vue théorique on caractérise aujourd'hui une radiation plutôt par sa fréquence que par sa longueur d'onde. On entend par fréquence d'un rayonnement le nombre des vibrations effectuées par les particules d'éther en une seconde. Une radiation dite monochromatique a une fréquence bien déterminée N. Par exemple, pour le spectre visible N s'échelonne de $3{,}8\times10^{14}$ pour la radiation rouge extrême jusqu'à $7{,}7\times10^{14}$ pour la radiation violette extrême.

Soit N la fréquence de la radiation incidente dans l'effet Raman. De nombreuses expériences ont établi les faits suivants qu'on peut considérer comme des lois:

1° A la seule radiation de fréquence N correspond dans la lumière diffusée un certain nombre de raies secondaires. Cette lumière constitue un véritable spectre qu'on appelle spectre de diffusion et souvent spectre Raman du milieu diffusant.

2° Le phénomène est souvent symétrique en ce qui concerne la position des raies diffusées par rapport à la raie excitatrice, c'est-à-dire à une raie diffusée $N-n$ correspond une raie diffusée $N+n$, etc. (voir le schéma de la fig. 1). Les fréquences des raies diffusées sont $N+n_1$, $N+n_2$, $N+n_3$ etc. et les raies symétriques par rapport à la raie principale, $N-n_1$, $N-n_2$, $N-n_3$ etc. Les raies $N-n_1$, $N-n_2$, $N-n_3$, etc. sont dites raies négatives, les autres $N+n_1$, $N+n_2$, $N+n_3$, etc. sont dites positives.

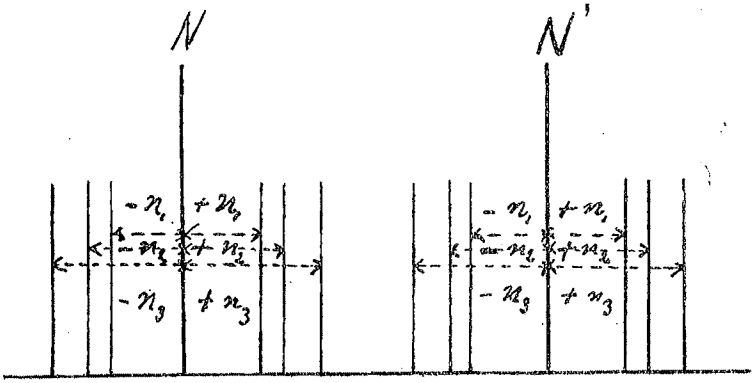


fig. 1

3° Le phénomène n'est pas symétrique quant à la distribution des intensités. Les raies négatives sont en général beaucoup plus intenses que les raies positives.

4° Pour une radiation incidente donnée N le spectre Raman change beaucoup avec la nature chimique du milieu diffusant.

5° Les variations de fréquence, n_1, n_2, n_3, etc. ne dépendent pas de la lumière excitatrice; elles caractérisent les centres diffusants et sont liées aux vibrations propres moléculaires. C'est un des faits les plus importants se rattachant à l'effet Raman. Sur la fig. 1 on peut voir que les fréquences caractéristiques sont les mêmes pour deux radiations excitatrices distinctes N et N'.

6° Le spectre Raman est très peu modifié par les variations de température et d'état physique du diffuseur.

Données expérimentales.

Nous indiquerons ci-après les radiations diffusées par une même substance, le tétrachlorure de carbone, si les radiations incidentes sont successivement de 4047 A° (1 angström $= 10^{-8}$ cm) et de 4358 A°. Les résultats sont ceux obtenus par Wood. (Tableaux I et II.) Les radiations diffusées y sont données par leurs

TABLEAU I

Raie incidente	Raies diffusées (négatives)		
Λ	λ	$\Lambda - \lambda$	(N-n)/c
4047 A⁰	4082	35	211
	4098	51	311
	4127	80	455
	4174	127	755
	4179	132	785

TABLEAU II

Raie incidente	Raies diffusées		
	1. négatives		
Λ	λ	$\Lambda - \lambda$	(N-n)/c
4358 A⁰	4400	40	218
	4419	58	314
	4447	85	458
	4507	149	758
	4513	155	790
		2. positives	
	4317	42	218
	4299	61	314
	4272	89	460

longueurs d'onde directement accessibles à la mesure. Les raies négatives ont naturellement une longueur d'onde plus grande que la radiation excitatrice. La 3° colonne contient les différences des longueurs d'onde des radiations diffusées d'avec la radiation principale. $(\Lambda - \lambda)$. La 4° colonne contient ce que les physiciens ont convenu d'appeler le nombre d'ondes au cm d'une radiation. C'est la fréquence véritable divisée par la vitesse de la lumière c. D'après la formule fondamentale $\lambda = c/n$, dans laquelle λ désigne la longueur d'onde, c la vitesse de la lumière et n la fréquence du rayonnement, on peut dire que le rapport n/c représente l'inverse de la longueur de l'onde $1/\lambda$ et indique combien de fois λ est contenue dans un cm. De là vient le nom de nombre d'ondes au cm donné à ce rapport.

Pour le tableau I le spectre Raman comprenait donc 5 radiations satellites. L'expérience ne décelait pas de raies positives; celles-ci sont plus difficilement repérables à cause de leur plus faible intensité.

Le tableau II se rapportant à la diffusion de la raie de 4358 A° par le tétrachlorure de carbone met en évidence la symétrie de l'effet Raman par rapport aux fréquences. En comparant les résultats des tableaux I et II, on reconnaît encore assez bien les fréquences caractéristiques (211—218), (311—314) etc. du milieu diffusant.

La plus remarquable expérience pour montrer l'existence des fréquences caractéristiques a été réalisée par Landsberg et Mandelstam. En faisant passer la longueur d'onde de la lumière excitatrice de 2482 à 4358 A°, ils ont trouvé dans la lumière diffusée du quartz seize fois une même radiation satellite.

Explication de l'effet Raman dans la théorie des quanta.

La théorie électromagnétique de la lumière ne permet pas d'interpréter ni qualitativement ni quantitativement l'effet Raman. Au contraire, les formules de dispersion établies par Heisenberg et Kramers dès 1924 se basant sur la théorie des quanta, le prévoyaient exactement. Nous ne pourrons pas donner ici la théorie complète de l'effet Raman, mais nous nous bornerons à expliquer le fait capital de l'existence des fréquences caractéristiques n_1, n_2, n_3 etc. en les considérant en rapport avec les vibrations propres moléculaires. Nous expliquerons en même temps la possibilité de symétrie du phénomène par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice.

Nous admettrons d'abord avec Einstein que la lumière, et d'ailleurs toute radiation, est constituée par de véritables grains appelés photons transportant chacun une quantité d'énergie élémentaire ε proportionnelle à la fréquence N du rayonnement. Cette énergie est numériquement égale au produit de N par une constante universelle h appelée constante de Planck ou quantum élémentaire. Nous avons ainsi l'équation fondamentale de la théorie quantique

$$\varepsilon = h \times N$$

Nous savons d'autre part que les centres diffusant la lumière sont les molécules elles-mêmes de la substance. L'énergie d'une molécule prise isolément se compose de trois termes: 1. l'énergie des atomes ou plutôt des électrons de ces atomes pris individuellement, 2. l'énergie de rotation et 3. l'énergie de vibration de deux atomes de la molécule l'un par rapport à l'autre. On nomme ces 3 termes de l'énergie moléculaire respectivement le terme électronique, le terme rotationnel et le terme vibrationnel. D'après la

théorie quantique appliquée aux molécules celles-ci ne peuvent pas subir des variations continues d'énergie, mais l'énergie d'une molécule ne peut prendre que certaines valeurs discrètes, bien définies qu'on nomme les niveaux d'énergie ou niveaux énergétiques de la molécule. L'énergie la plus faible d'une molécule correspond à ce qu'on peut appeler son état normal; les niveaux énergétiques plus élevés correspondent aux divers états d'excitation possibles de la molécule.

Une molécule peut passer sous l'influence de diverses causes d'un état d'énergie à un autre. Mais les échanges d'énergie se font toujours de telle manière que la différence des deux niveaux d'énergie, initial et final, soit un multiple entier du quantum élémentaire h. ($h \times N$)

Voyons maintenant ce qui se passe dans la rencontre d'un photon avec une molécule. Supposons que le photon incident transportant une énergie h N traverse un milieu matériel. Trois cas sont possibles:

I. Le photon n'abandonne aucune énergie à la molécule. Alors la radiation transmise aura la même fréquence N que la radiation incidente.

II. La molécule absorbe une partie de l'énergie du photon et passe ainsi à un état d'excitation plus avancé, à un niveau d'énergie plus élevé. Le reste de l'énergie du photon est émis sous la forme d'une radiation de fréquence diminuée N—n correspondant aux raies négatives du spectre Raman.

III. La molécule étant dans un état d'excitation avancée, subit par suite du choc du photon une perte d'énergie; cette énergie absorbée par le photon est émise sous forme d'une radiation de fréquence N + n correspondant aux raies positives du spectre Raman.

La théorie des quanta combinée avec la théorie des photons rend ainsi compte d'importantes particularités de l'effet Raman. Il faut pourtant dire que l'effet Raman, dans le cas des raies positives, constitue le seul fait actuellement connu où le photon a, après le choc, une énergie supérieure à celle qu'il avait auparavant.

Applications.

Il est facile de voir que le spectre Raman d'une substance a des rapports étroits avec son spectre d'absorption infra- rouge. En effet, on montre dans la théorie quantique que les radiations qui sont capables de faire passer une molécule d'un état d'excitation à un autre sont de faible fréquence, donc de grande longueur d'onde, et appartiennent justement au domaine infra-rouge. Le spectre Raman, dû à des variations du niveau énergétique des molécules grâce à des chocs de photons, est donc capable de ren-

seigner sur le spectre infra-rouge qui est souvent très difficile à obtenir. D'où une première application importante.

Une deuxième application de l'effet Raman consiste dans l'analyse des structures moléculaires. Les spectres Raman ont déjà joué un grand rôle dans ce domaine des recherches.

On est parvenu à attribuer certaines raies Raman, c'est-à-dire certaines fréquences caractéristiques à certains groupes d'atomes. Ainsi une raie de longueur d'onde 34200 A° environ se retrouve dans le spectre Raman de toutes les molécules aliphatiques ayant une liaison C—H. La raie varie légèrement d'une molécule à l'autre, mais est toujours facile à repérer. Pour nommer un autre exemple, nous dirons que l'ion CO_3 se manifeste par une raie de longueur d'onde 92600 A° environ. Comme on retrouve cette raie dans le cristal appelé calcite aussi bien que dans une solution de carbonate de K, on peut conclure que dans le cristal l'ion CO_3 conserve son individualité.

D'autres résultats très intéressants ont été obtenus dans cette voie. Les principaux chercheurs sont Pringsheim à Berlin, Dadieu et Kohlrausch à Vienne, Daure à Montpellier et des élèves de Raman à Calcutta.

Conclusion.

En résumé, l'effet Raman doit être considéré, au point de vue théorique, comme apportant une vérification de plus à la théorie des quanta et des photons, et plus spécialement des formules de dispersion établies par Kramers et Heisenberg. Au point de vue pratique l'effet Raman offre surtout un moyen qui s'ajoute naturellement à la diffraction des rayons X, la diffraction des électrons, la spectrographie de masse et d'autres méthodes modernes utilisées dans l'analyse de la structure de la matière.

Luxembourg, le 27 déc. 1930.

Littérature.

A. Mémoires originaux.

I. Comptes rendus de l'Académie des Sciences 1928:

1) Optique. Sur des faits nouveaux relatifs à la diffusion de la lumière dans les cristaux. Note de Landsberg et Mandelstam. Tome 187, p. 109.

2) Radiations secondaires observées dans la diffusion moléculaire de la lumière par des fluides. P. Daure. T. 187, p. 826.

II. Comptes rendus de l'Académie des Sciences 1929:

1) Les radiations secondaires dans la lumière diffusée par le spath calcaire. Cabannes. T. 188, N° 16.

2) Etude comparée des spectres Raman de quelques composés hydrogénés. P. Daure. T. 188, N° 23.

3) Etude photométrique de l'effet Raman. P. Daure. T. 188, N° 25.

III. Physikalische Zeitschrift, 1930:

1) Über die Ramanbanden des Wassers, von Walther Gerlach, p. 695.

2) Über die Ramanbanden des Wassers, von E. H. L. Meyer, p. 699.

3) Über den Ramaneffekt an den Lösungen schwach ionisierter Salze, von Leonard A. Woodward, p. 792.

IV. Zeitschrift der angewandten Chemie:

1) Der Ramaneffekt als Hilfsmittel zur Konstitutionserforschung, von Kornfeld, Berlin, 17. Mai 1930.

2) Der Ramaneffekt und seine Anwendungen in der organischen Chemie, 6. September 1930.

B. **Ouvrages documentaires.**

I. Les quanta, Georges Déjardin, 1930.

II. XXXV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft vom 28. Mai—1. Juni 1930. Vortrag von Adolf Smekal, Halle a. d. S. Der Ramaneffekt und seine Bedeutung für die Spektroskopie des Molekülbaus.

III. Effet Raman, par J. Cabannes, 1930.

P. WORRÉ-MERTENS, LUXEMBOURG