

# Minéraux : comment les étudie-t-on de nos jours ?

## La spectrométrie Raman

Daniel R. Neuville

Physique des Minéraux et des Magmas, CNRS, 4 place Jussieu, 75005 Paris



### INTRODUCTION

L'homme a toujours essayé d'analyser les matériaux qui l'environnent, parmi les techniques développées depuis plus d'un siècle la diffraction de rayon X et l'analyse chimique en voie humide sont les deux plus utilisées. Mais dans les années 1930, Raman, observa que lorsque on soumet un échantillon transparent à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est DIFFUSEE (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique). L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- i) une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, diffusion ELASTIQUE,
- ii) une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion INELASTIQUE ou diffusion RAMAN

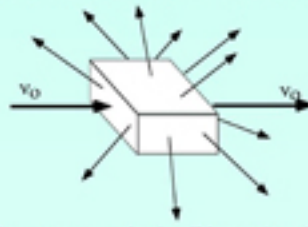
### Le principe :

Principes de la spectrométrie Raman

Les gaz, les liquides ou les verres et les solides cristallins sont constitués d'arrangements bi- ou tri-dimensionnels périodiques ou non, d'atomes, reliés entre eux par des liaisons chimiques qui constituent autant d'oscillateurs atomiques. La dualité onde-corpuscule est à la base de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec les vibrations atomiques, qui donne lieu, suivant les techniques utilisées, à des spectres d'absorption infrarouge ou des spectres de diffusion Raman ou Brillouin caractéristiques du matériau étudié. Ces spectroscopies vibrationnelles, et en particulier la spectroscopie Raman, sont des outils précieux porteurs d'informations cristallographiques et dynamiques.

En spectroscopie Raman, une onde monochromatique,  $\nu_0$ , (Figure 1) intense est focalisée sur l'échantillon (poudre, lame mince, fibre, bloc massif....), la quasi-totalité du rayonnement incident est réfléchi sur la surface de l'échantillon ou bien traverse l'échantillon sans interagir avec les atomes constitutifs. Un  $10^{-3}$  environ de l'intensité incidente subit une diffusion. L'analyse en énergie de cette fraction diffusée montre que la quasi totalité de la lumière diffusée a la même énergie que l'onde incidente. Elle a subi une diffusion élastique, appelée diffusion Rayleigh.

Figure 1 : Echantillon traversé par une onde incident monochromatique,  $\nu_0$ , et ondes diffusées dans toutes les directions.

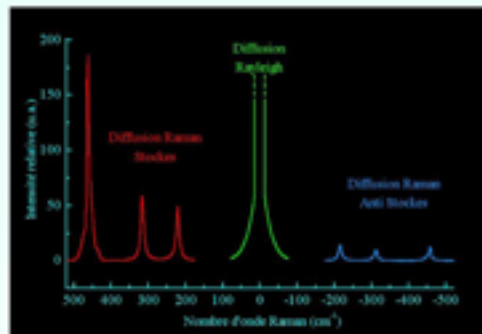


Environ  $10^{-6}$  de l'intensité du faisceau incident a perdu ou gagné de l'énergie de façon symétrique par rapport à l'incident. Cette variation d'énergie résulte d'un processus de diffusion inélastique de la lumière dans l'échantillon : c'est l'effet Raman. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires. Pour que la diffusion Raman se produise il faut aussi que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de polarisabilité de la molécule.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman (règle d'exclusion mutuelle), d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques.

Nous avons dit que seulement 1 photon sur  $10^9$ , sera diffusé inélastiquement dans la diffusion Raman. Les raies les plus intenses (Figure 2) qui ont perdu de l'énergie par rapport à l'incident sont appelées Stokes,  $\nu_s$ , et leurs symétriques par rapport à la Rayleigh sont appelées anti-Stokes,  $\nu_{as}$ .

Figure 2 : L'effet Raman, le faisceau incident à une énergie E, la diffusion Rayleigh donne lieu à une raie centrale très intense de même énergie que l'incident E. La diffusion Raman donne deux bandes d'énergie E-e (Stokes) et E+e (anti-Stokes). E correspond à la différence d'énergie entre les niveaux initial et final.



### Avantages-Inconvénients :

La spectrométrie Raman permet donc d'analyser simplement et rapidement des matériaux quelque soit leurs états : cristallins, vitreux, liquide, gaz.

Les avantages de la méthode sont les suivants :

- ce type d'étude est non-destructif. Néanmoins, il faut vérifier que l'échantillon ne subit pas de dégradation sous l'irradiation laser particulièrement pour les matériaux absorbants ;
- les instruments de type micro-sonde Raman permettent de travailler sur de très petits échantillons (environ  $1 \text{ mm}^3$ ).
- tout matériau qui peut être observé au microscope optique, que ce soit en transmission ou en réflexion, peut être étudié sans aucune préparation préalable.
- l'acquisition d'un spectre ne dure que quelques dizaines de secondes et peut se faire également in situ sous pression ou en température à condition de disposer d'une cellule munie d'une fenêtre transparente aux radiations visibles.

La spectrométrie Raman peut servir dans un premier temps à des fins analytiques (études de microphases), mais elle peut aussi apporter des informations structurales et dynamiques de la matière.

Il existe cependant un inconvénient majeur pour l'utilisation à des fins analytiques de la spectrométrie Raman. En effet, il n'existe pas de catalogue de spectre.

### Minéraux

Solide naturel homogène possédant une composition chimique définie et une structure atomique ordonnée. Cependant, il existe des exceptions à cette définition: le mercure est un liquide ; les gels solidifiés (opale) n'ont pas de structure atomique ordonnée.

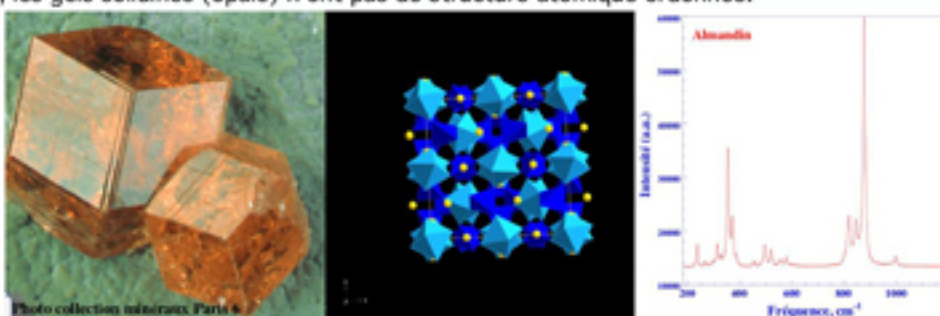


Figure 3 : Cristal de grenat almandin, sa structure atomique et son spectre Raman.

### Analyses de minéraux

Grâce à la spectrométrie Raman, il est possible d'analyser de façon non destructive un minéral dans un gangue. Dans la figure 4, un échantillon de fluorine est inclus dans une gangue de baryte : un simple spectre Raman fait en quelques secondes permet d'identifier la fluorine.

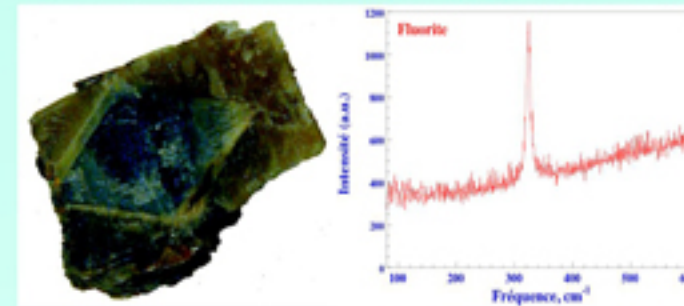


Figure 4 : Inclusion d'un cube de fluorine dans une gangue de baryte et spectre Raman de la fluorine.

### Analyses de sols (d'après Ph. Ildefonse)

La spectrométrie Raman permet d'analyser les différents constituants d'un sol rapidement et de façon non-destructive. L'exemple de Lestaque, il s'agit d'un sol constitué de essentiellement deux minéraux : du gypse et de l'haidingérite (Figure 5).

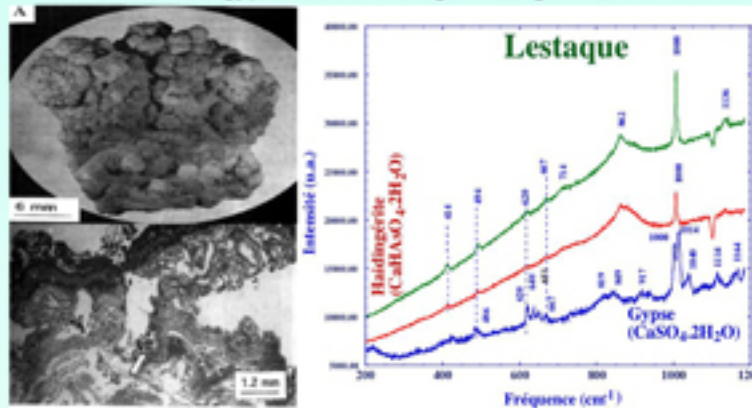


Figure 5 : Sol provenant de Lestaque, et spectre Raman du sol en vert, et de deux minéraux constitutif de ce sol en rouge et bleu.

### Détermination du degré de métamictisation (d'après E. Balan)

La spectrométrie Raman a permis d'analyser des zircons présentant un certain état de désordre (Figure 6).

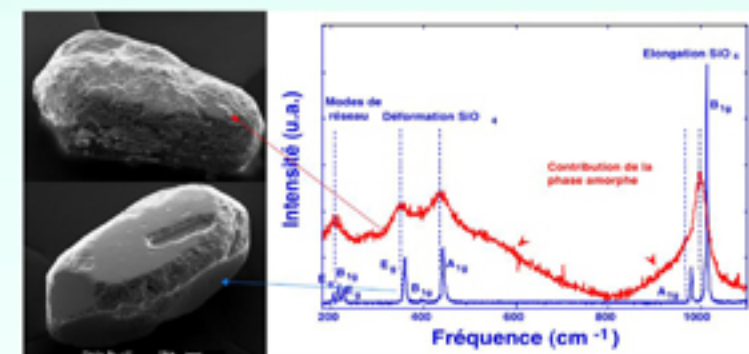


Figure 6 : Spectres Raman de différent zircon, en bleu, un zircon bien cristallisé et en rouge un zircon métamicté (fortement désordonné).

### Analyses de polymorphes minéraux

Des polymorphes sont des minéraux de même composition chimique mais de structures différentes. Il est donc parfois difficile de les analyser par diffraction de rayon X, alors que la spectrométrie Raman donnera un spectre différent pour chaque polymorphe. (Figure 7).

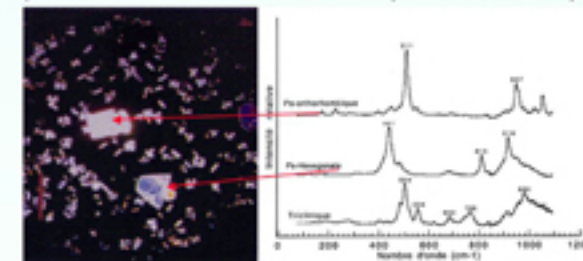


Figure 7 : Spectres Raman des différents polymorphes de l'anorthite,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , et silicate fondu partiellement cristallisé. La spectrométrie Raman permet de reconnaître les phases de façon in situ et sans préparation préalable.

### Analyses de roche (d'après JB Clavud et M. Zamora)

La spectrométrie Raman peut permettre d'analyser rapidement une roche. Il suffit d'avoir une lame mince de la roche et de faire une cartographie Raman, nous voyons automatiquement les différents minéraux constitutifs en quelques minutes (Figure 8).

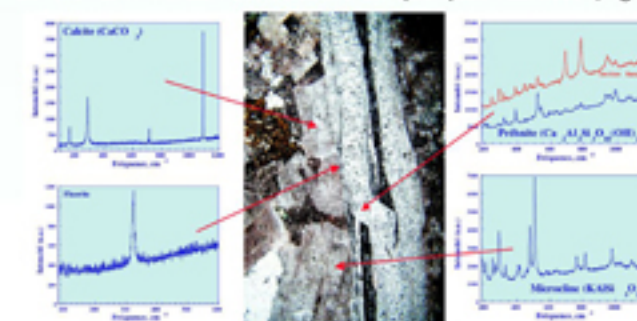


Figure 8 : Fissure dans un granite du Mayet de Montagne, et spectre Raman des minéraux visibles dans la fissure.

Et encore plein d'autres possibilités avec la spectrométrie Raman....