

Spectroscopie RAMAN

I. Introduction:

La spectroscopie Raman (du nom de Sir C.V. Raman, prix Nobel de physique en 1930) est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires et ainsi complémentaire à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR).

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

II. APPLICATIONS

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière.

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (voir Figure 1) :

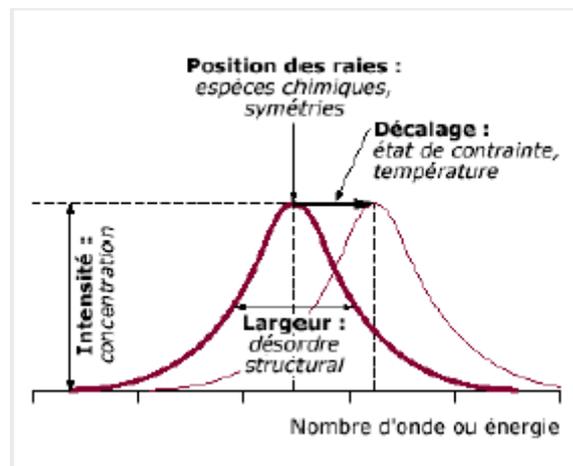


Figure 1 : Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman

La position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon, la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon, l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce, le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

III. Principe de la spectrométrie RAMAN:

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet

d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique Raman consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétro-diffusion) et analysée par un spectromètre.

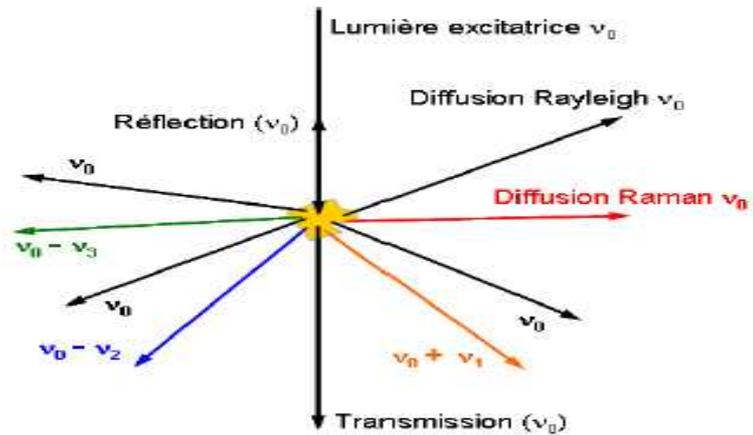


Figure 2: Illustration de la diffusion de la lumière

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée:

- Une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la **diffusion Rayleigh** (diffusion élastique),
- Une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence: c'est la **diffusion Raman** (diffusion inélastique): elle représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman. La Figure 3 ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie $h\nu$.

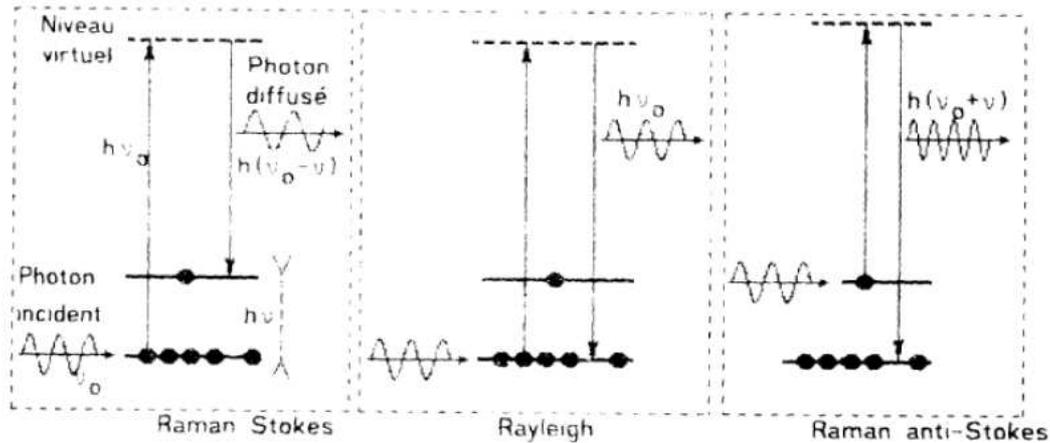
Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon): on parle de **raie Stokes**.

Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon): on parle de **raie anti-Stokes**.

L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque ν augmente car la population du niveau excité diminue conformément à

la loi de Boltzmann. C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intenses.

Figure



Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman

IV. Structure d'un spectromètre RAMAN

Un spectromètre Raman comprend: (1) une source laser, (2) un porte-échantillon, (3) une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre), (4) un spectromètre, (5) un détecteur de lumière très sensible, et (6) une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales (Fig. 3).

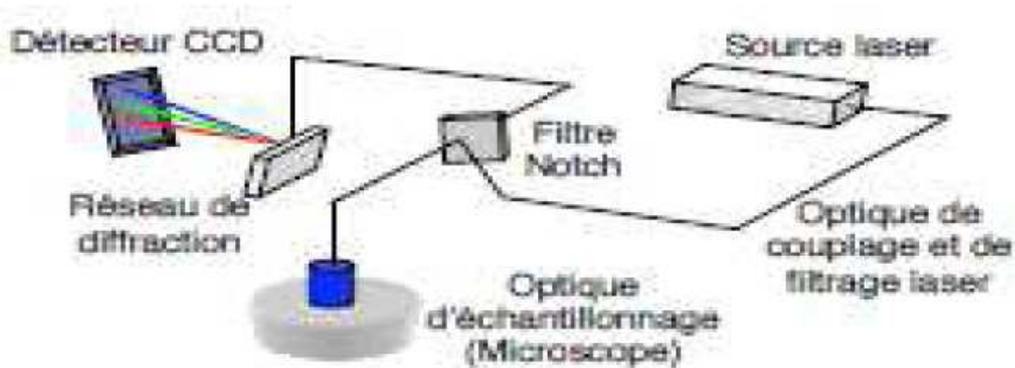


Figure 3: Principe du micro-spectromètre RAMAN.

V. Le spectre RAMAN:

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé: si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le

cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde

Le **nombre d'onde** ν est défini par la relation suivante:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Avec ν : nombre d'onde (cm^{-1}), λ : longueur d'onde de la radiation (cm),
 ν : fréquence de la radiation (Hz) et c : vitesse de la lumière dans le vide

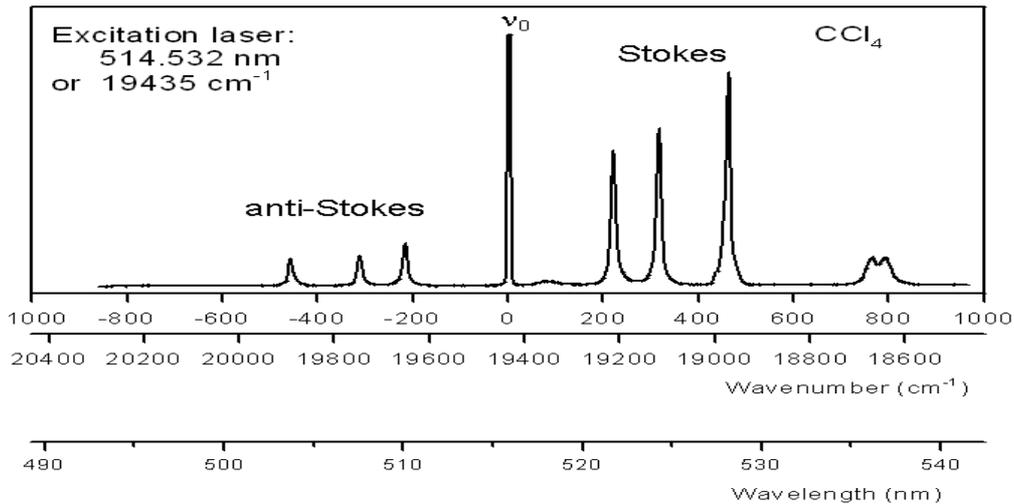


Figure 4: Spectre Raman du CCl₄ avec une source excitatrice émettant a 514 nm

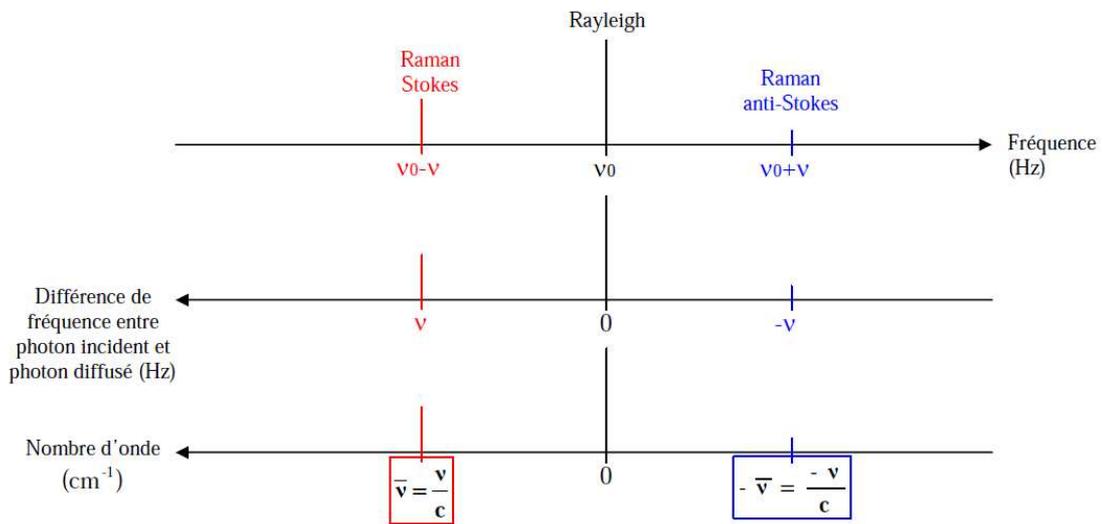


Figure 5: Correspondance entre fréquence et nombre d'onde

La figure ci-dessous montre l'exemple d'un spectre Raman

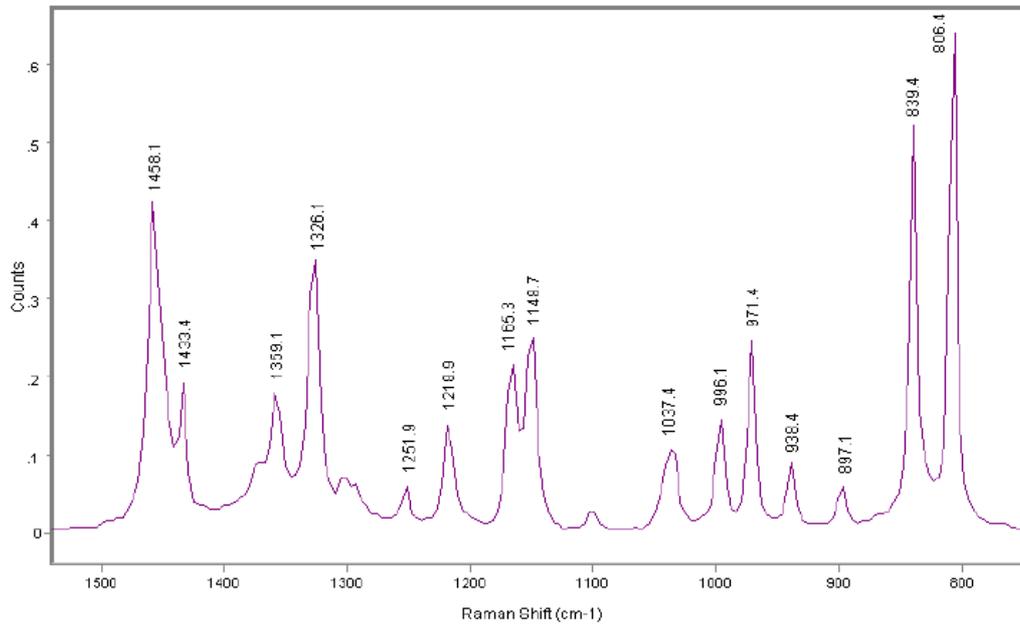


Figure 6: Exemple d'un spectre Raman (polypropylène)