

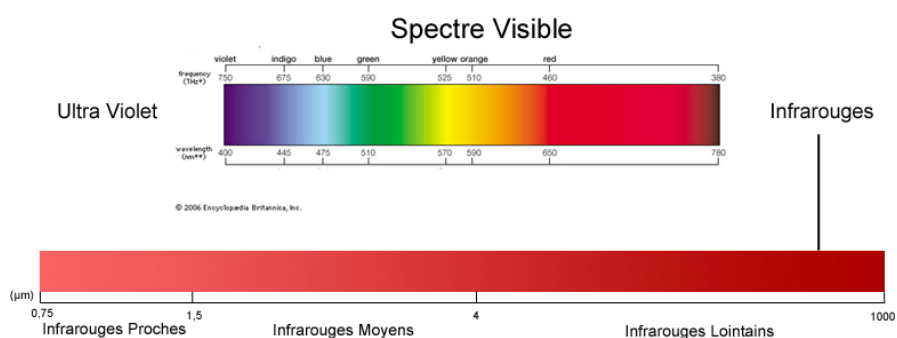
Prix Nobel de physique en 1931 pour
la découverte de l'effet Raman
(1928)



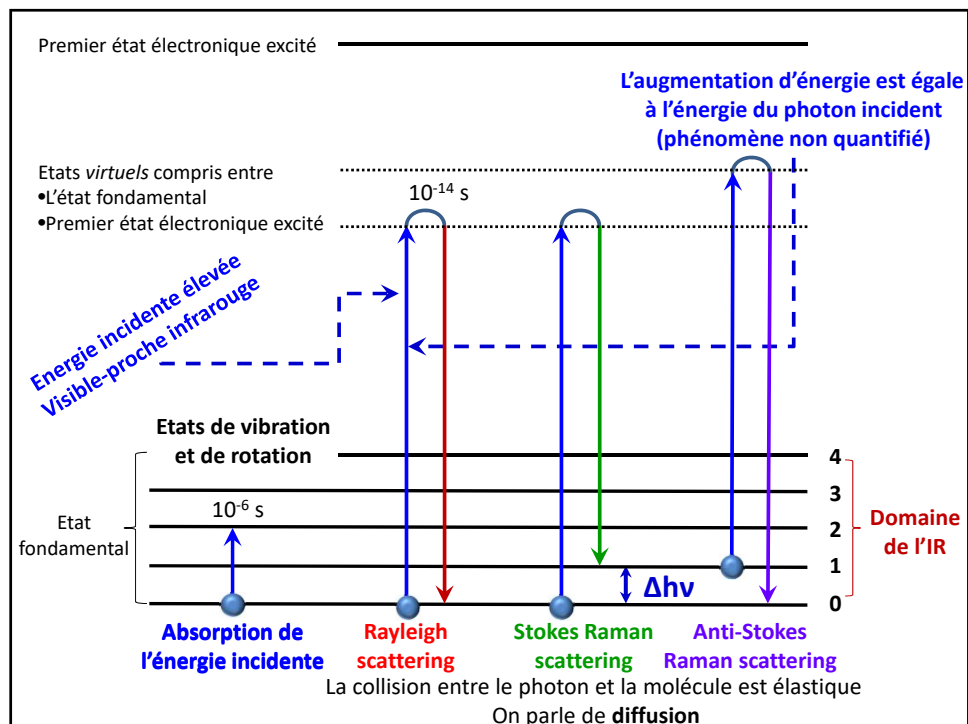
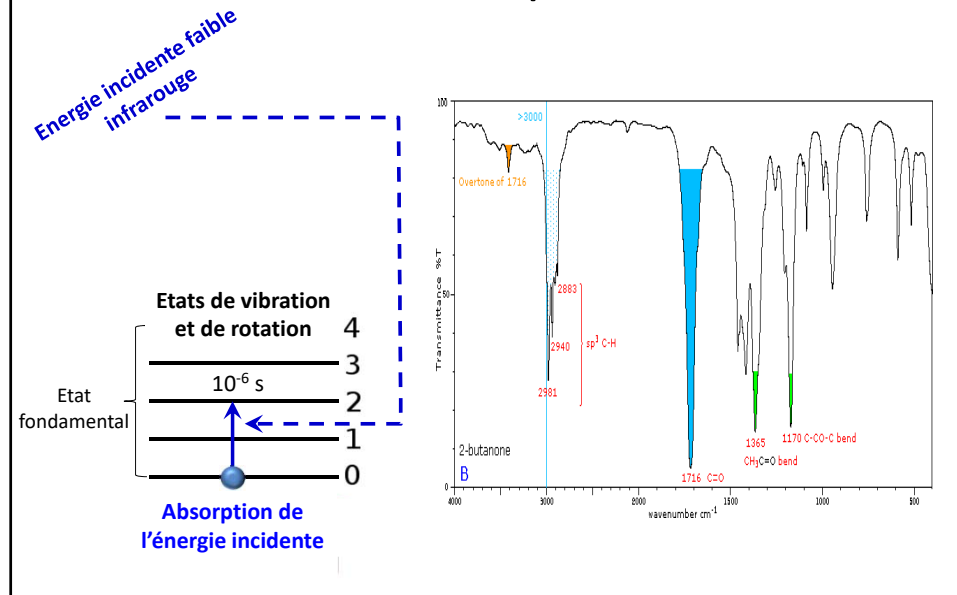
La spectrometrie IR

la diffusion RAMAN

Professeur Eric MARCHIONI
Laboratoire de Chimie Analytique des Molécules BioActives et Pharmacognosie
LC4 – UMR 7178 Faculté de Pharmacie
74, route du Rhin
eric.marchioni@unistra.fr
Tél : 03.68.85.43.26 Fax : 03.68.85.43.25



Principe



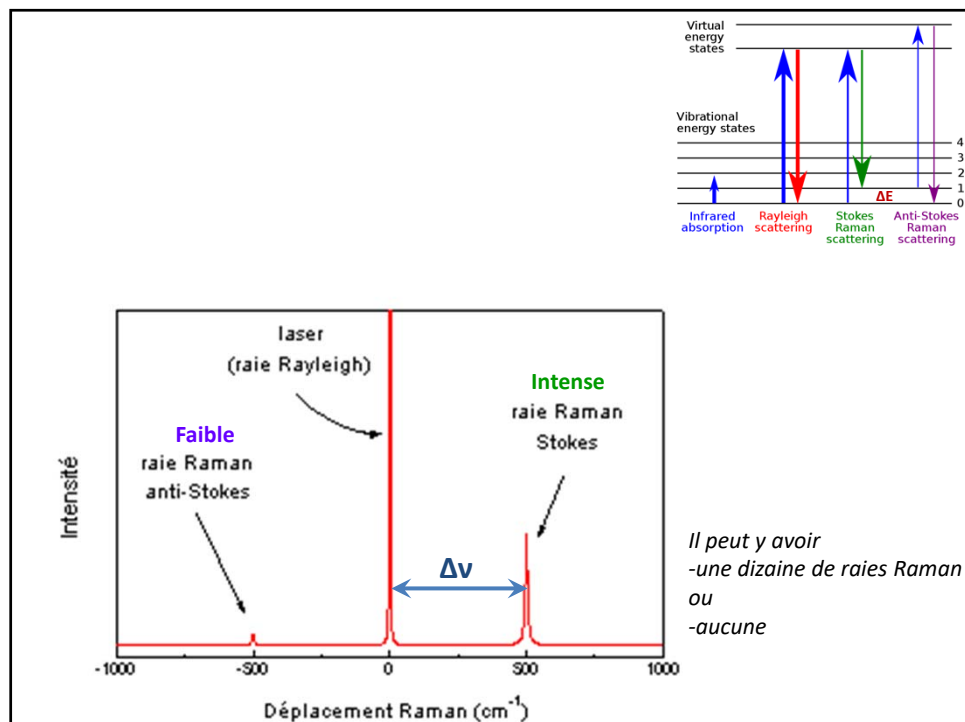
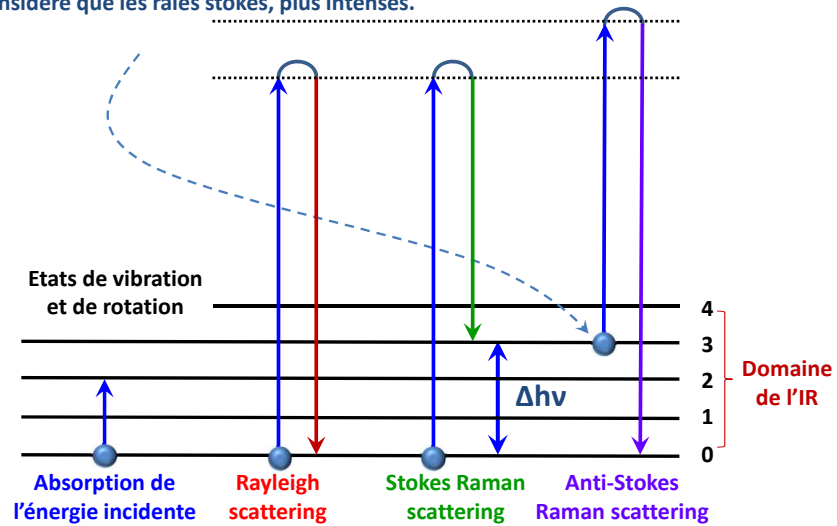
Loi de Boltzmann:

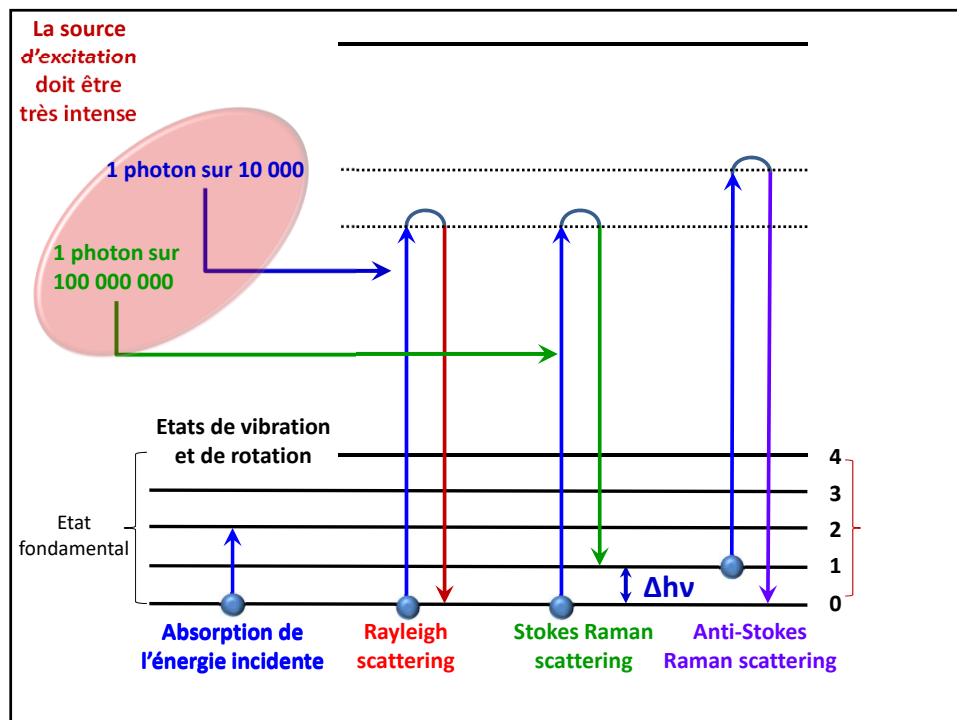
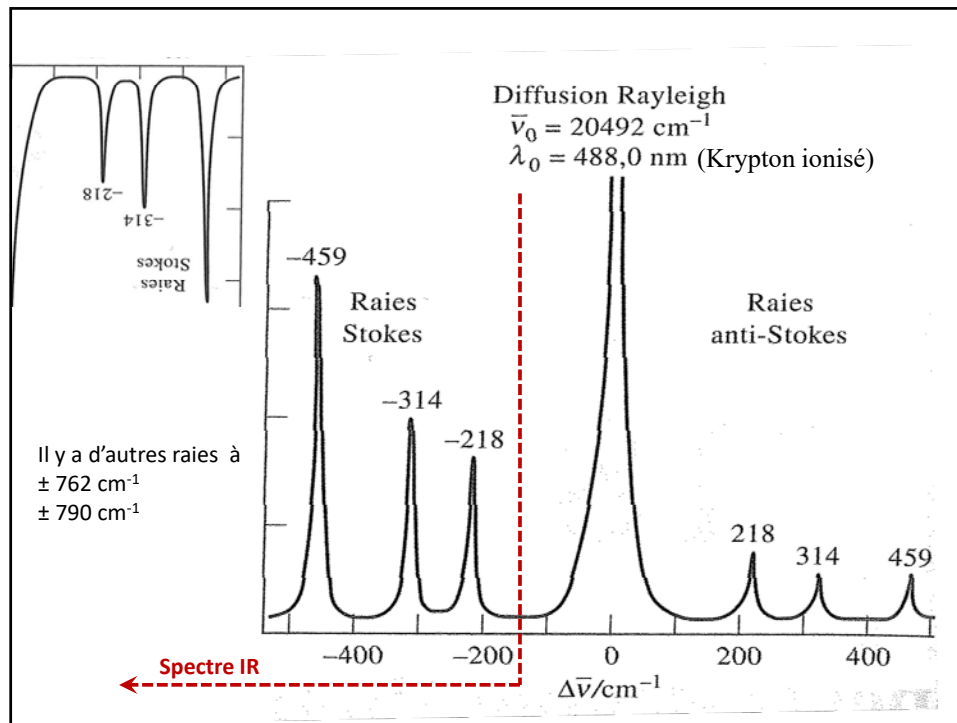
Plus l'état est énergétique ($\Delta h\nu$ élevé), moins il est peuplé.

Les raies anti-stokes de haute énergie sont moins intenses

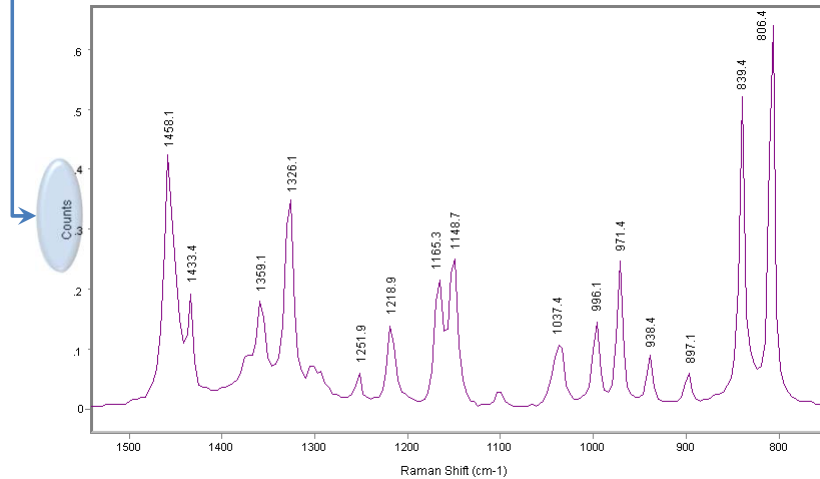
Plus la température de mesure est élevée, plus les raies anti-stokes sont intenses

On ne considère que les raies stokes, plus intenses.





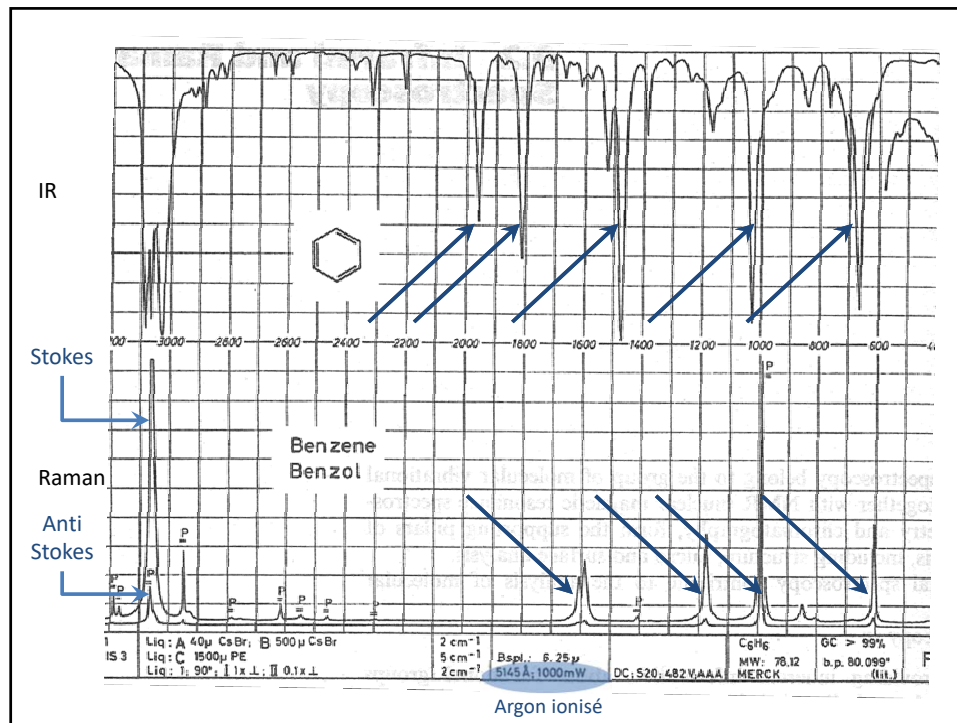
Ce n'est ni de l'absorbance ni de la transmittance, c'est de la diffusion



Exemple d'un spectre Raman (polypropylène)

- Ce sont les vibrations des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspondent à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle.
- Certaines molécules seront seulement actives en infrarouge
- d'autres seulement actives en Raman
- d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre

Pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques.



La source

1. L'intensité du signal Raman dépend de la fréquence (donc de la longueur d'onde) du laser utilisé. $I \propto \lambda^{-4} = \nu^4$

Une source dans le proche IR donnera donc un signal Raman moins intense qu'une source UV.

2. Une source énergétique (UV) permet l'analyse en profondeur à travers un emballage
3. Une source par IR réalise une analyse de surface
4. Si un microscope est utilisé, la résolution spatiale sera meilleure avec une source énergétique (UV)

La source

1. Argon ionisé 488,0 ou 514,5 nm, 2W
2. Krypton ionisé 530,9 ou 647,1 nm, 2W
3. Hélium-néon 632,8 nm,
4. Diodes laser, 782 ou 830 nm (50 W)
5. Nd:YAG, 1064 nm (50 W) Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet (Nd:Y₃Al₅O₁₂)
6. Lasers à colorant

1 et **2** sont très utilisés car très énergétiques
à 488 nm raies 3X plus intenses qu'à 632,8 nm

4 et **5** sont récents et émettent dans le proche IR
Très puissantes,
ne détruisent pas la cible par photolyse,
n'induisent pas de fluorescence

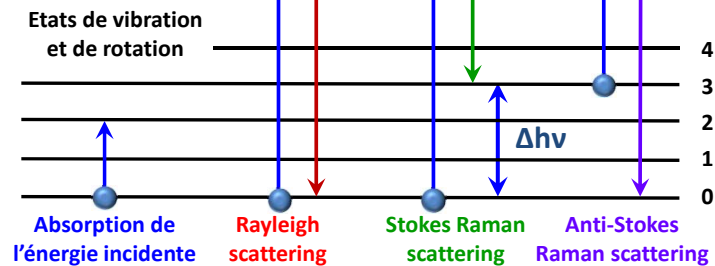
Spectroscopie de résonance

Lorsque la molécule est excitée à un λ voisin d'un pic d'absorption électronique, l'intensité Raman est multipliée par un facteur de 10^2 à 10^6 .

LOD = 10^{-8} M

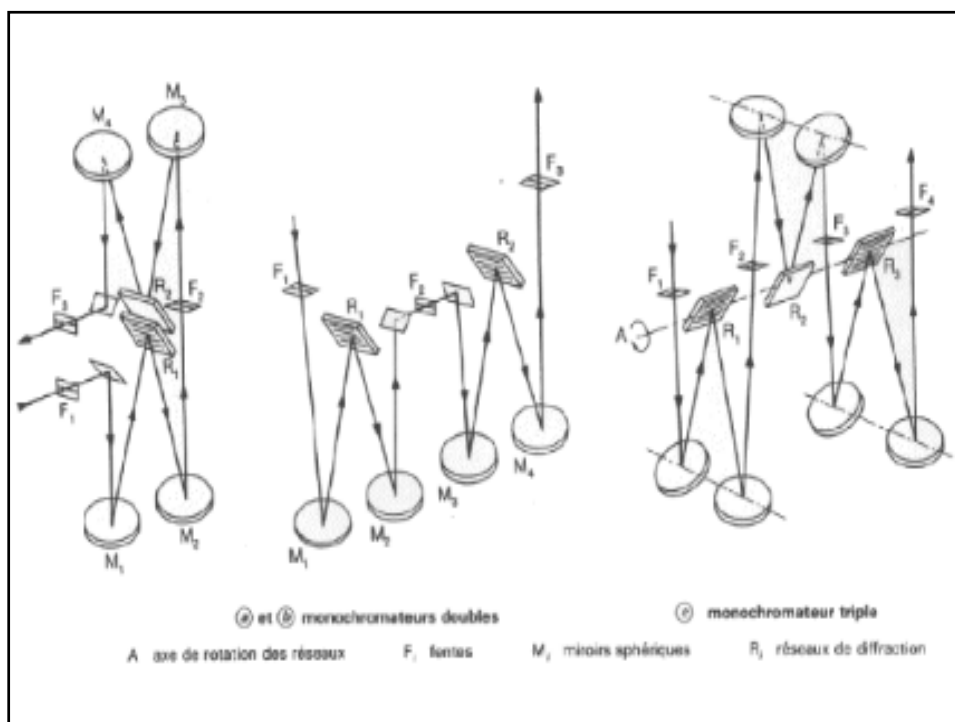
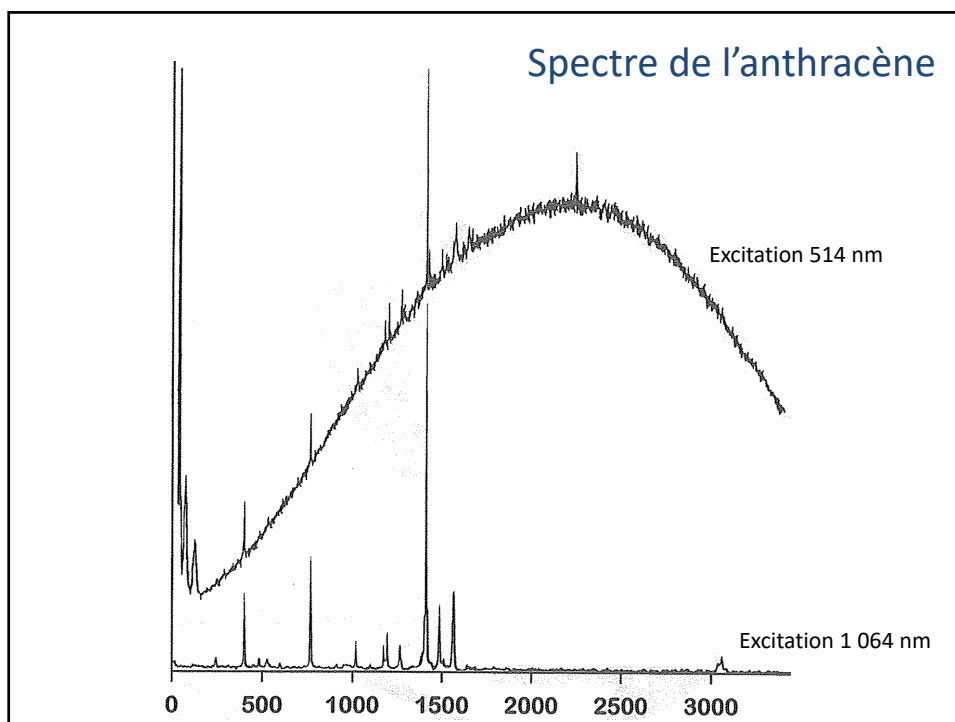
Il faut pouvoir faire varier la longueur d'onde d'excitation

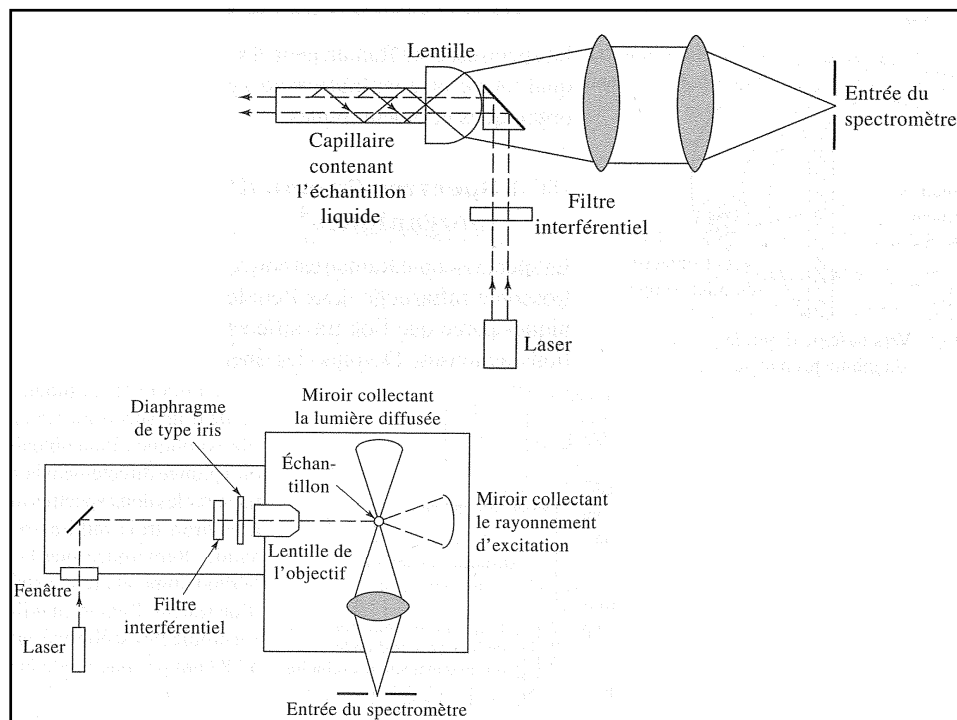
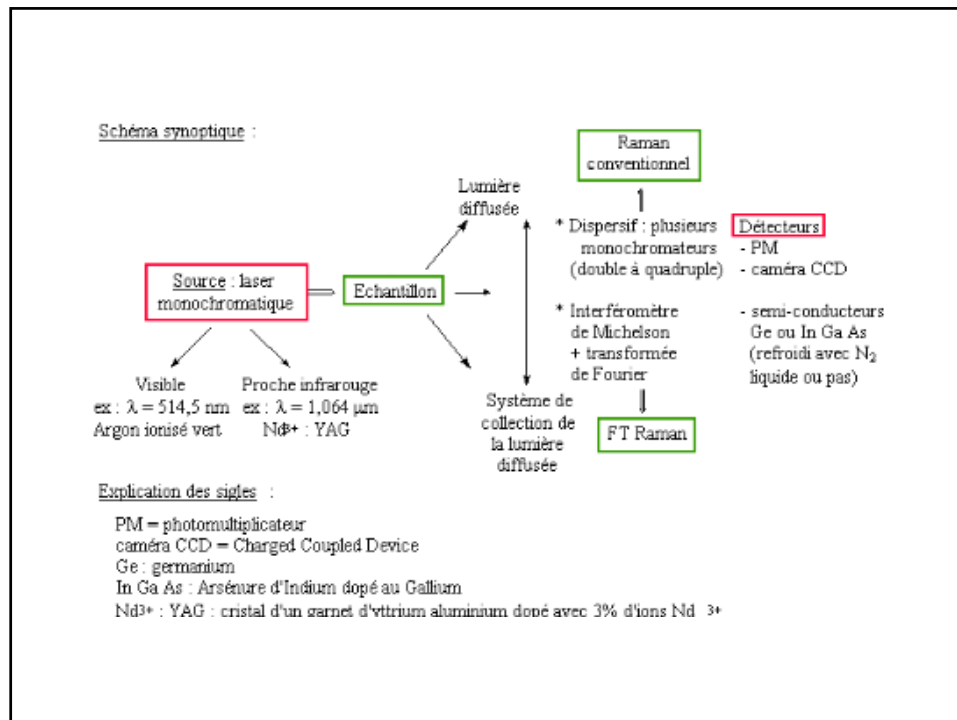
- Connaissance de la molécule
- Nécessité d'un chromophore
- Lasers à colorants

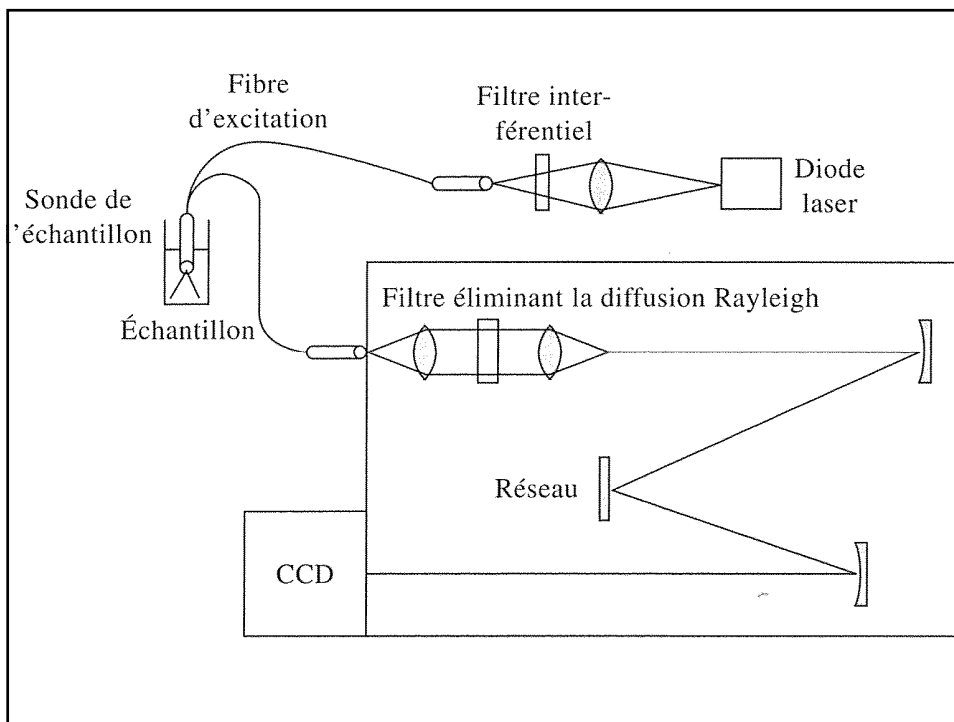
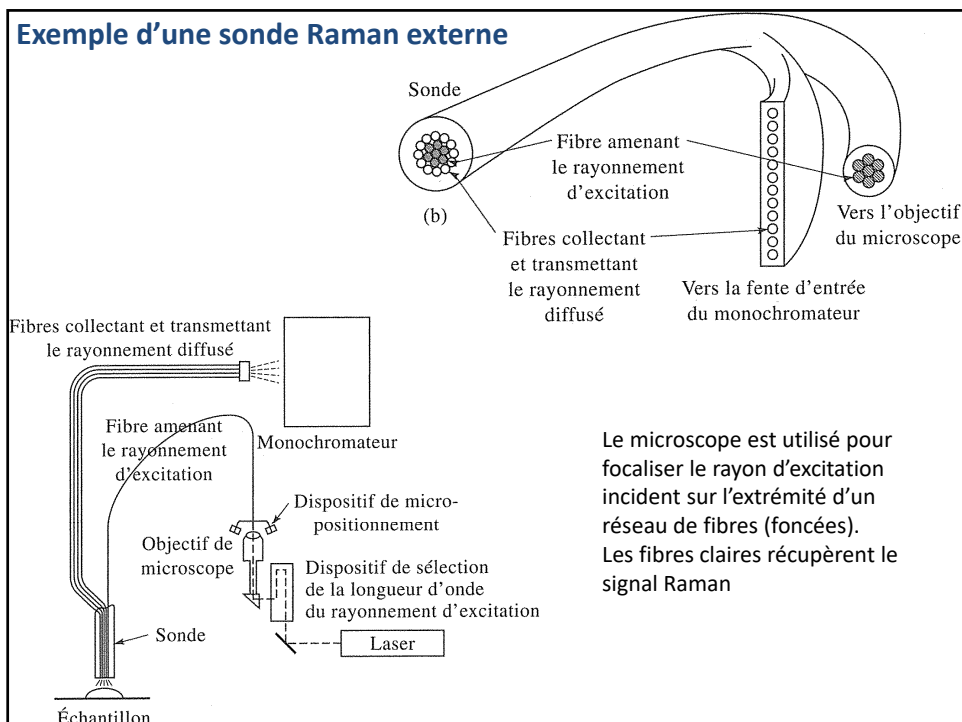


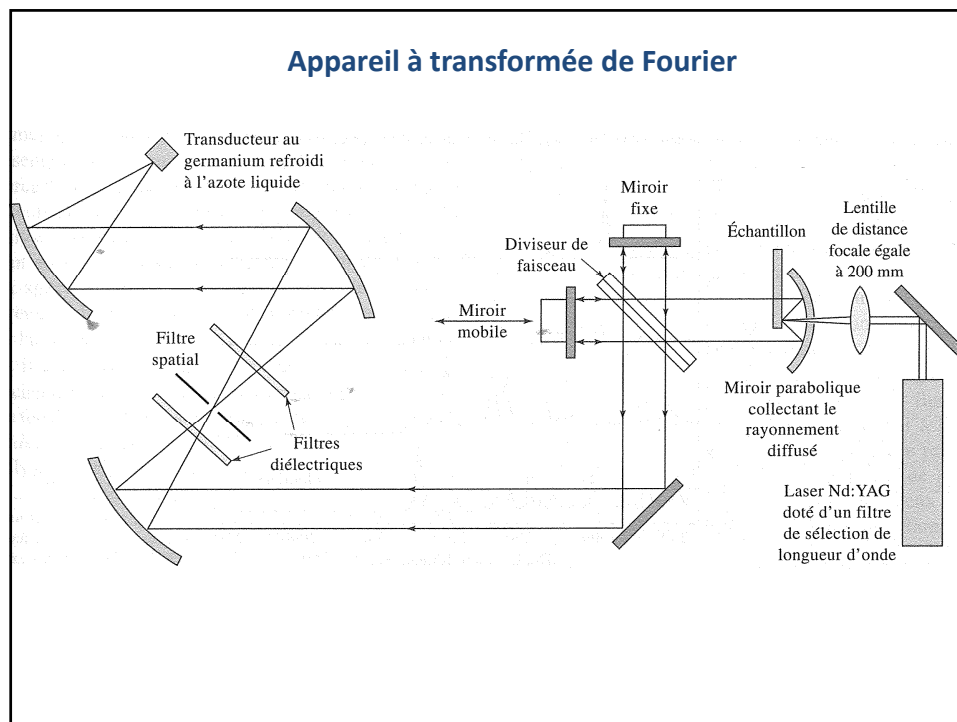
Attention:
Risque de
fluorescence

**Observation des
raies anti stokes
ou
Excitation NIR**









Si on souhaite avoir une signature plus complète des composés analysés, il est possible de coupler la méthode avec d'autres spectroscopies telles que

- L'absorption UV-visible
- IR
- Proche IR

Principaux avantages de la spectroscopie Raman.

- Pas de préparation de l'échantillon avant analyse.
- Analyse non destructive.
- Etude de solutions aqueuses possible (l'eau diffuse peu en Raman), cellule liquide en verre utilisable.
- Résolution spatiale meilleure en microscopie (1 à 5 μm suivant le λ du laser utilisée).

Principaux inconvénients de la spectroscopie Raman.

- Echantillon fluorescent effet Raman masqué
- Echantillon au moins épais de 100 μm .
- Bibliothèque de spectres encore très incomplète.
- Analyse quantitative : avec précaution.
- Sensibilité moins bonne qu'en infrarouge (FT Raman).

L'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à la fluorescence