

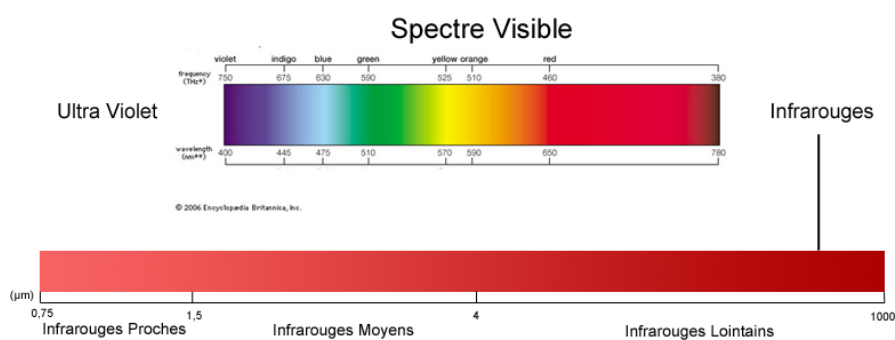
Prix Nobel de physique en 1931 pour  
la découverte de l'effet Raman  
(1928)



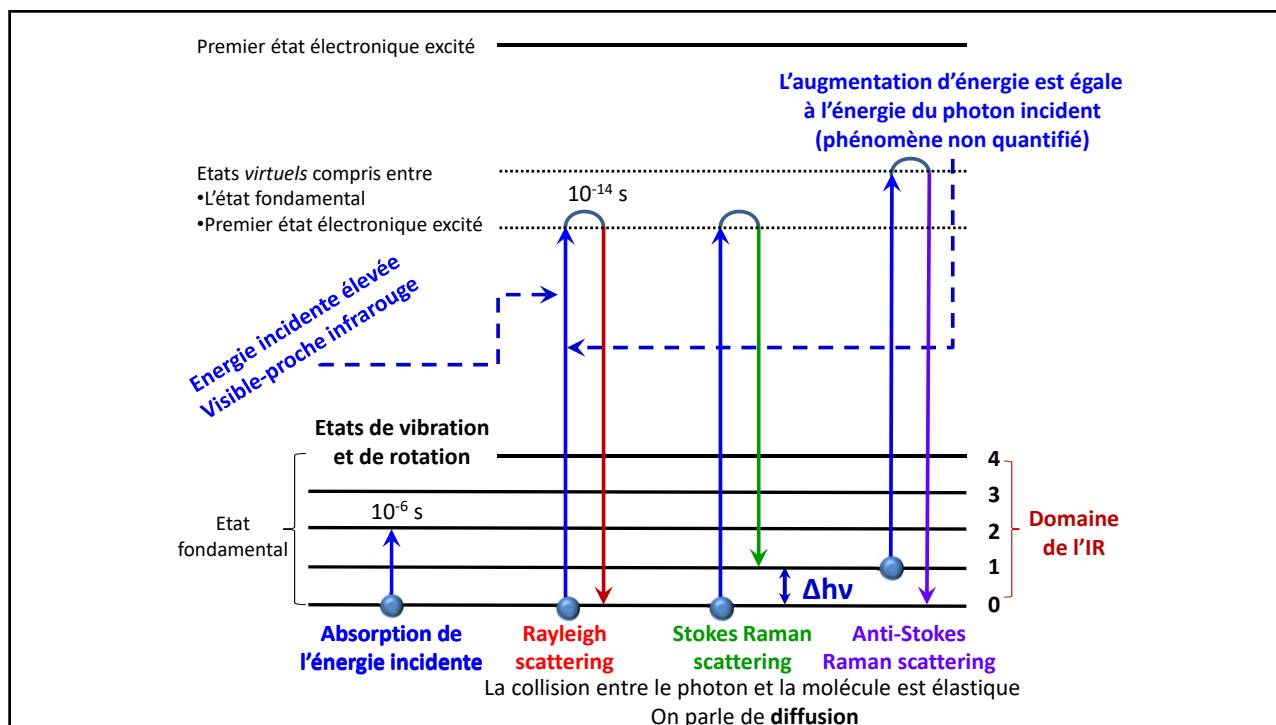
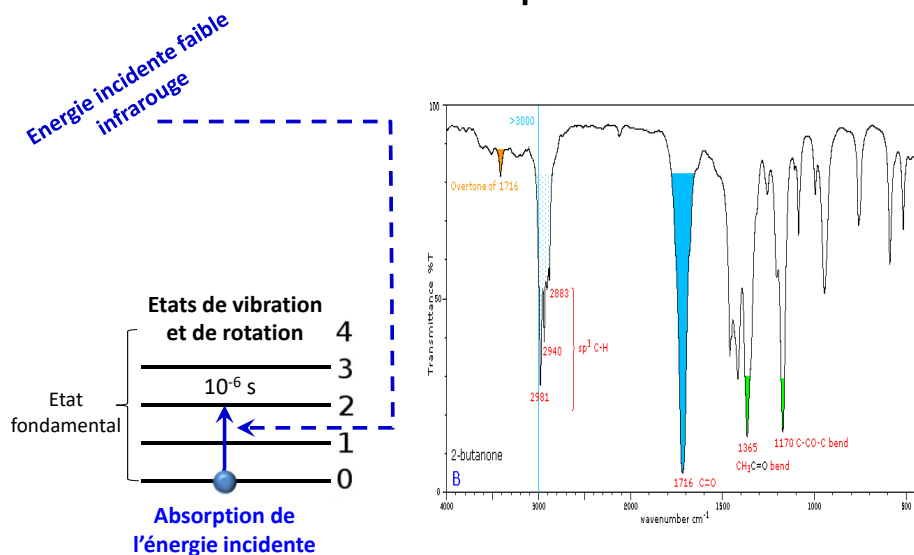
## La spectrometrie IR

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



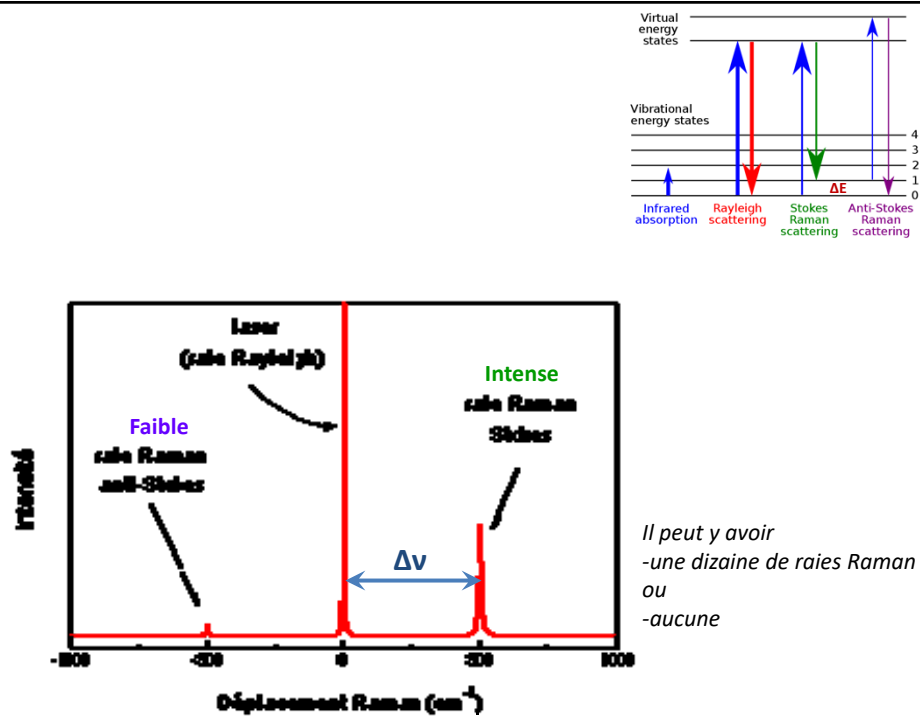
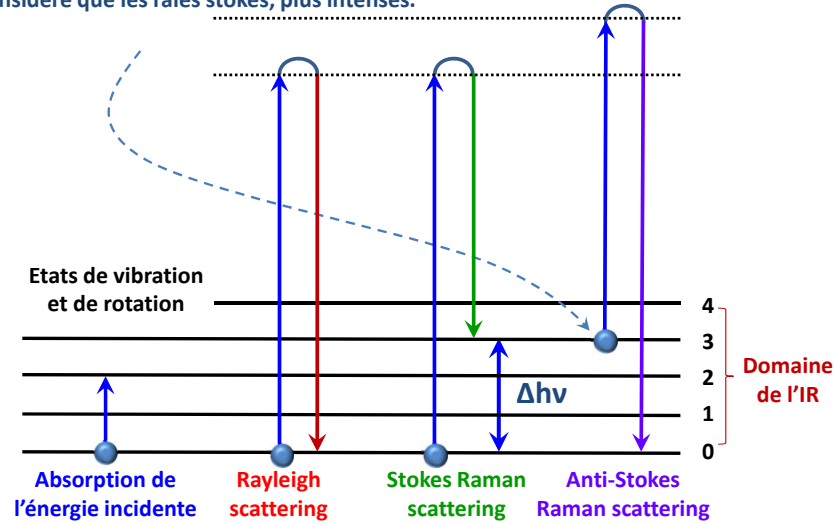
Loi de Boltzmann:

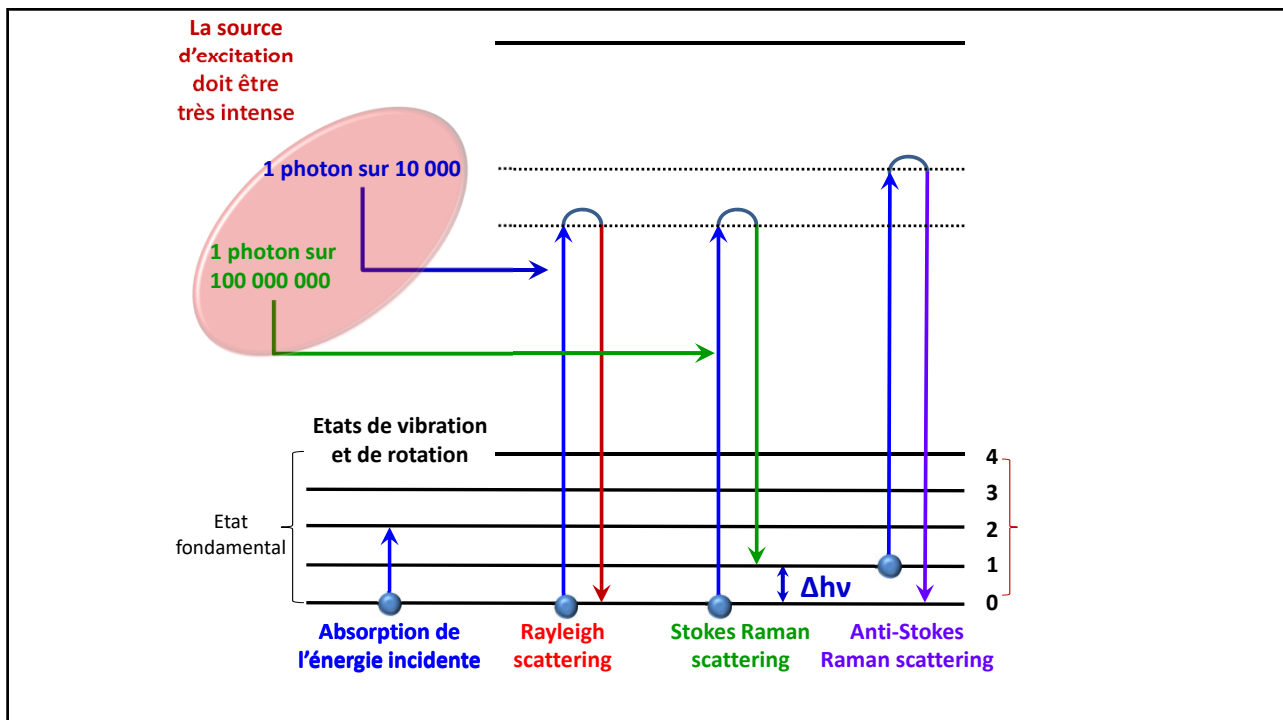
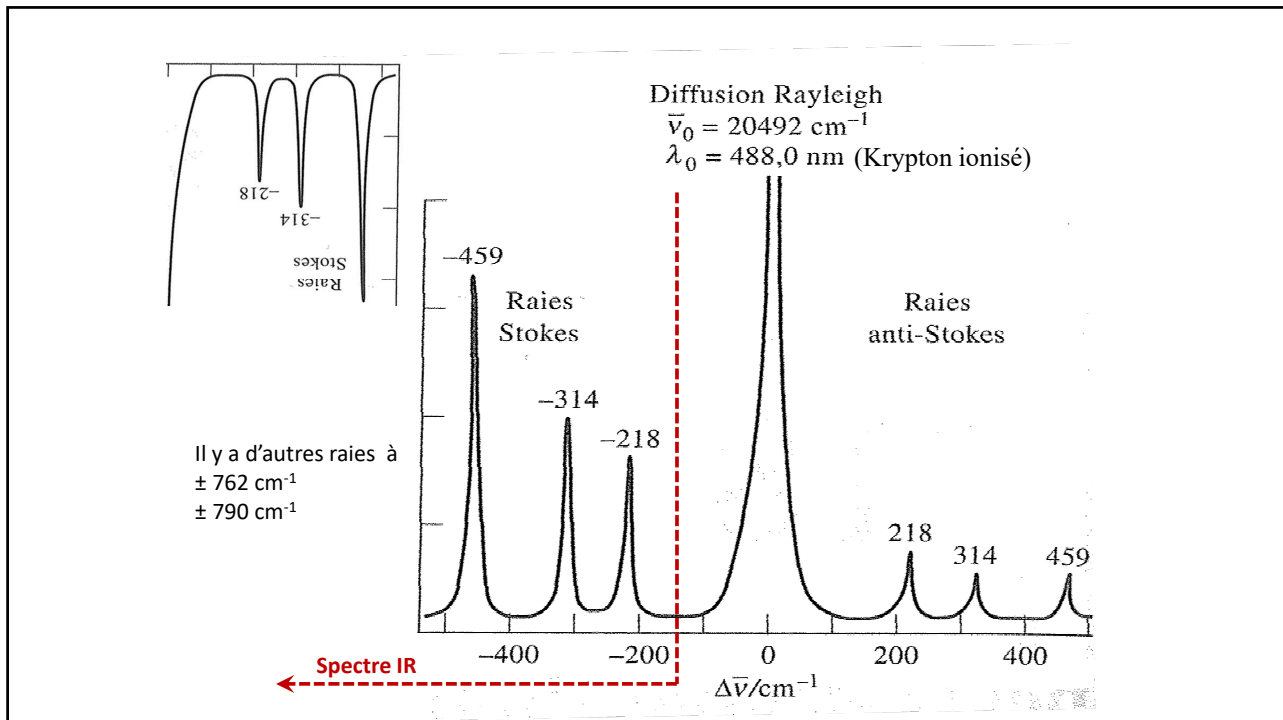
Plus l'état est énergétique ( $\Delta h\nu$  élevé), moins il est peuplé.

Les raies anti-stokes de haute énergie sont moins intenses

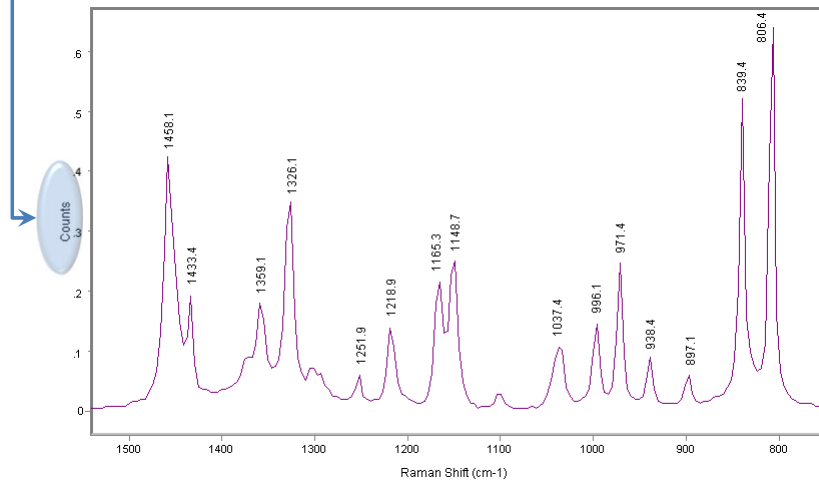
Plus la température de mesure est élevée, plus les raies anti-stokes sont intenses

**On ne considère que les raies Stokes, plus intenses.**





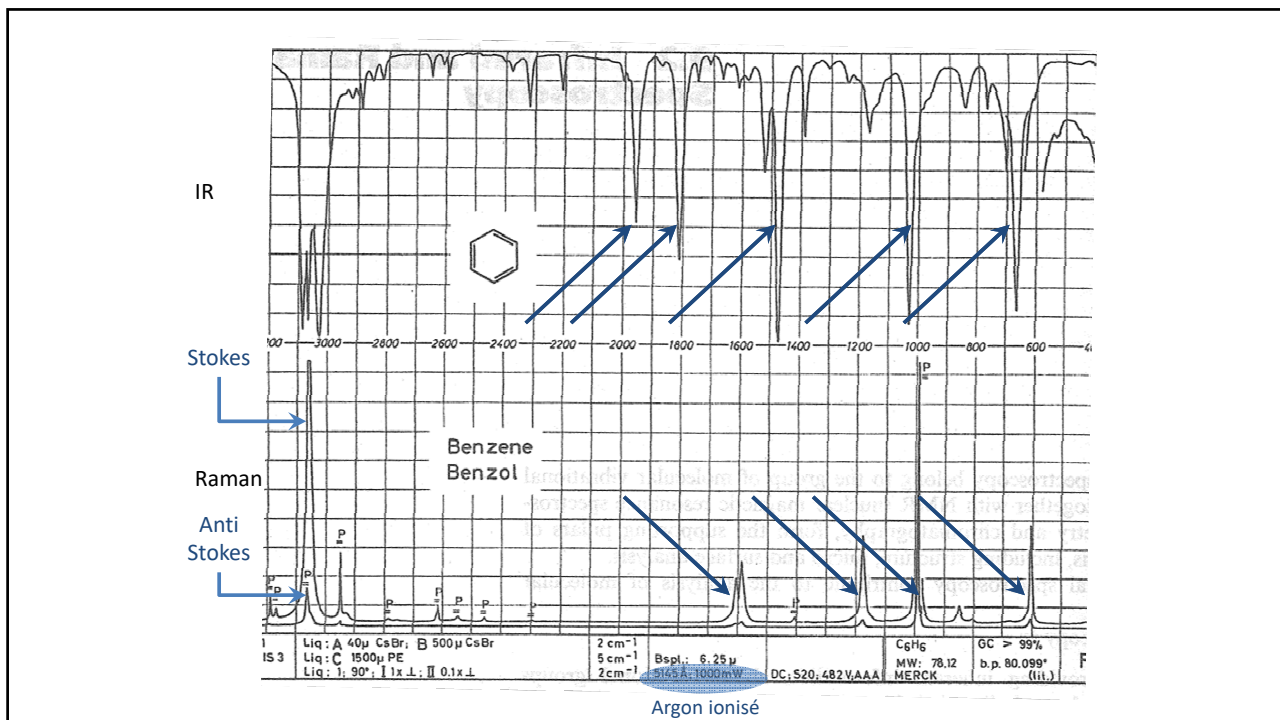
Ce n'est ni de l'absorbance ni de la transmittance, c'est de la diffusion



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)
6. Lasers à colorant

Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet  
(Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)

- 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 récentes et émettent dans le proche IR  
Très puissantes,  
ne détruisent pas la cible par photolyse,  
n'induisent pas de fluorescence

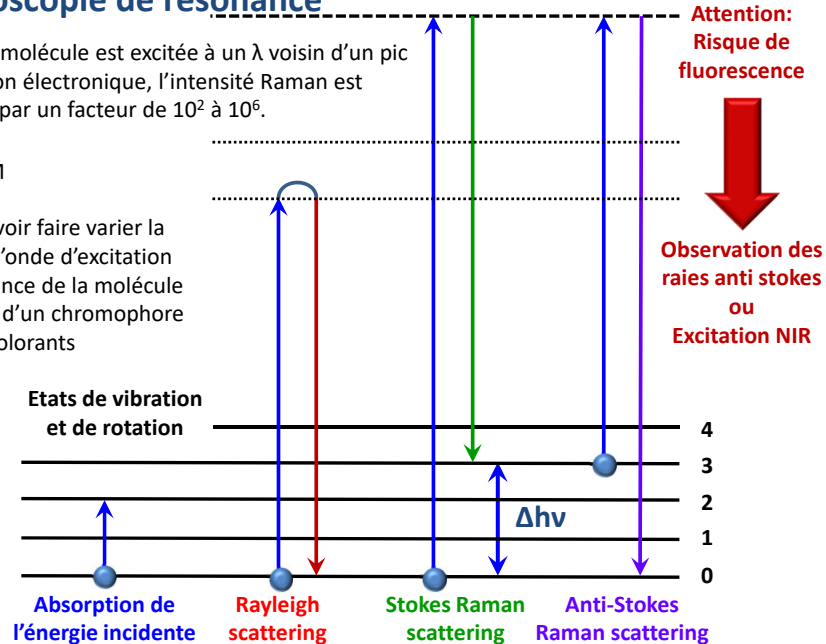
## Spectroscopie de résonance

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

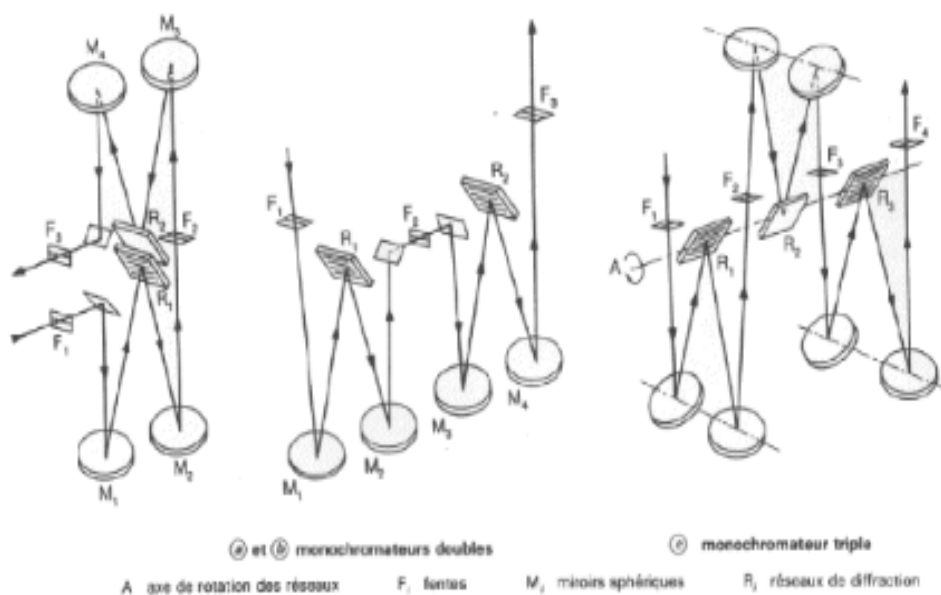
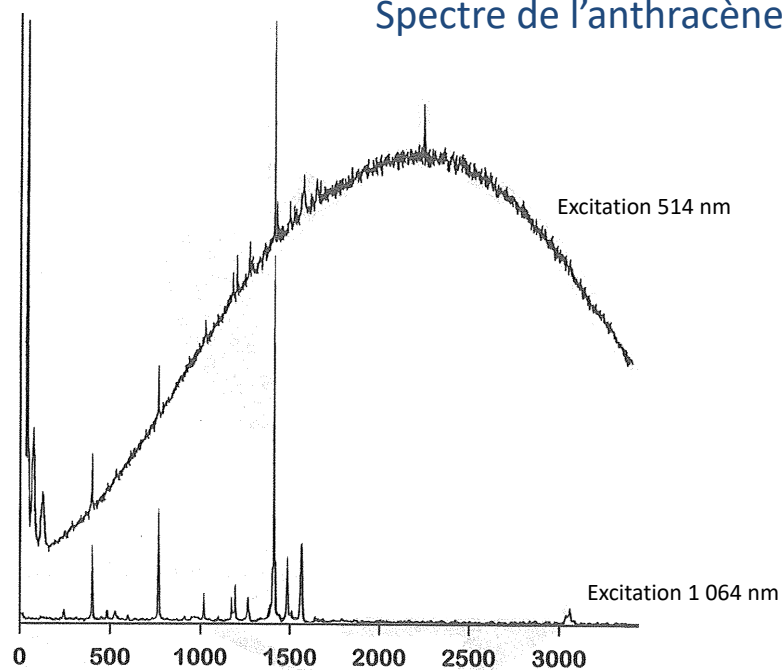
LOD =  $10^{-8}$  M

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

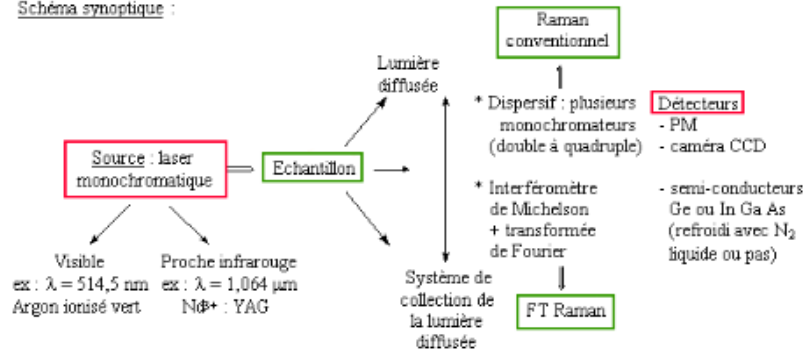
- Connaissance de la molécule
- Nécessité d'un chromophore
- Lasers à colorants



## Spectre de l'anthracène



## Schéma synoptique :



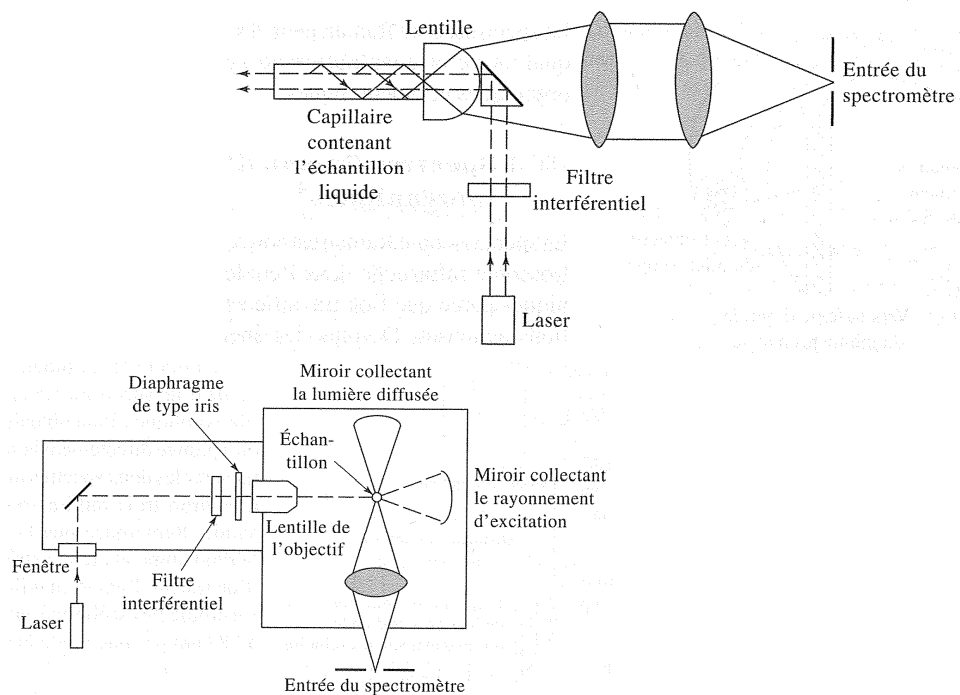
## Explication des sigles :

PM = photomultiplicateur

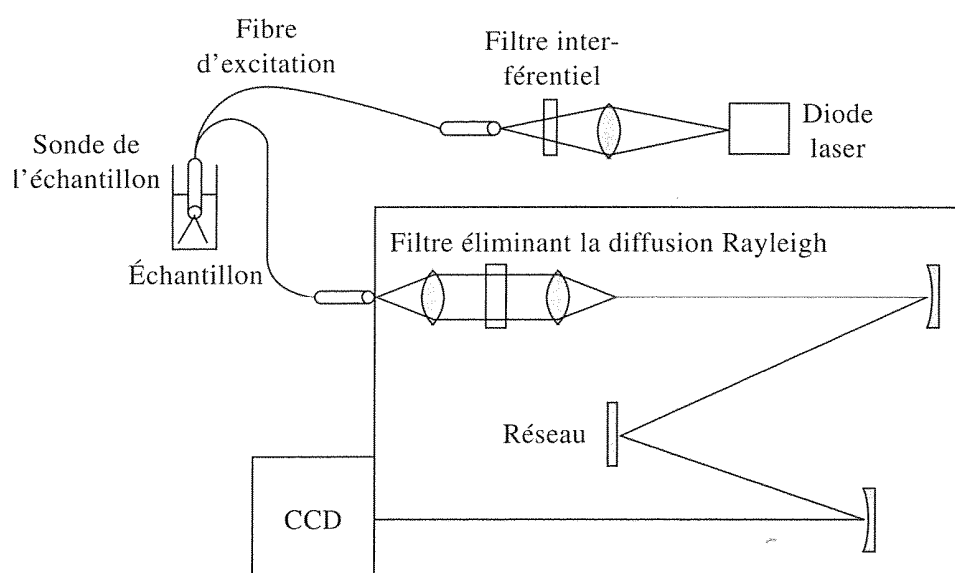
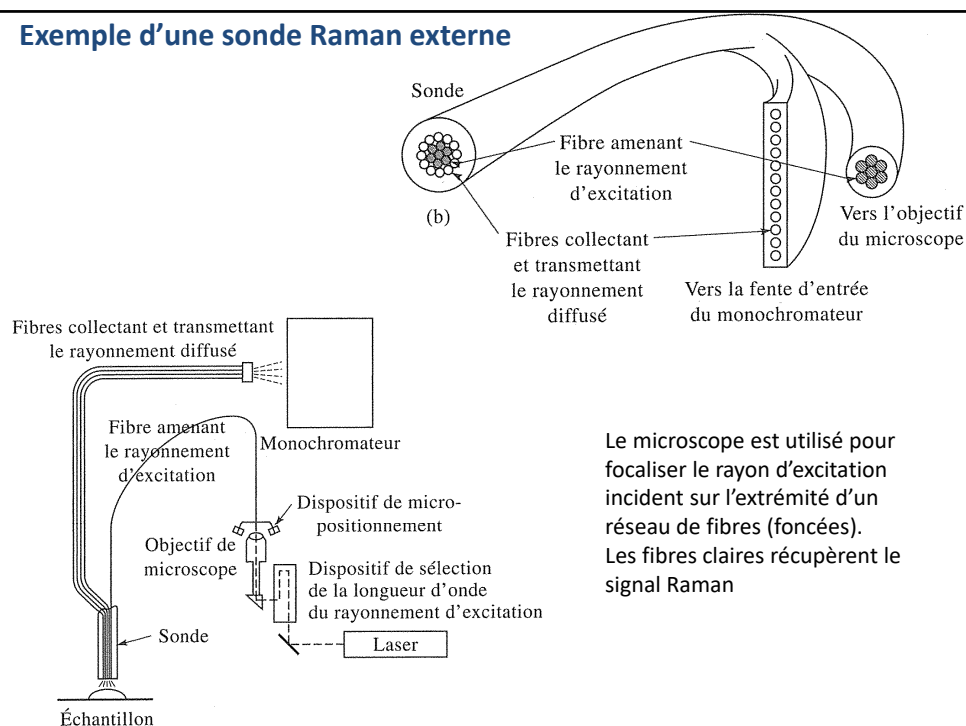
caméra CCD = Charged Coupled Device

Ge : germanium

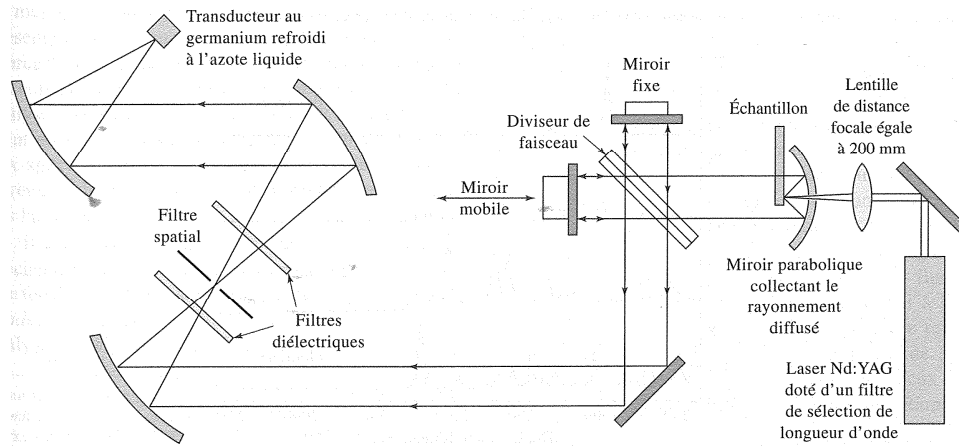
In Ga As : Arsénure d'Indium dopé au Gallium

Nd<sup>3+</sup> : YAG : cristal d'un garnet d'yttrium aluminium dopé avec 3% d'ions Nd<sup>3+</sup>

### Exemple d'une sonde Raman externe



### Appareil à transformée de Fourier



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  $\mu\text{m}$  suivant le  $\lambda$  du laser utilisée).

## **Principaux inconvénients de la spectroscopie Raman.**

- Echantillon fluorescent effet Raman masqué
- Echantillon au moins épais de 100  $\mu\text{m}$ .
- 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