Spectroscopie Raman

Toutes les molécules sont composées d’atomes, reliés entre eux par des liaisons atomiques. Ces molécules bi ou tridimensionelle sont en constante vibration dans l’espace. Chaque molécule possède une vibration qui la caractérise. La spectroscopie Raman permet d’observer et de quantifier les espèces chimiques présentes dans un échantillon en étudiant les différentes vibrations des molécules.

Principe général de la spectroscopie Raman

Un laser monochromatique (domaine visible/proche infrarouge) intense est envoyé sur un échantillon. Une partie du faisceau incident va se diffuser au travers de l’échantillon. La diffusion se réalise selon différents phénomènes. D’une façon élastique dite de Rayleigh (sans perte d’énergie) ou de façon inélastique (avec perte d’énergie) c’est cette dernière qui nous intéresse pour la spectroscopie Raman.

Lorsque le faisceau interagit avec la molécule et la traverse, il excite la molécule en lui fournissant de l’énergie. L’énergie fournie est suffisante pour permettre à la molécule de passer d’un niveau d’énergie vibrationnel initial à un niveau d’énergie vibrationnel supérieur, plus énergétique. Lors de l’excitation, la molécule atteint un point haut d’énergie avant de se stabiliser dans un état d’énergie inférieur à ce point haut mais supérieur à son état d’énergie initial (voir fig.1). C’est le photon diffusé et qui a cédé une partie de son é,ergie qui est détecté par le spectrophotomètre C’est au cours de cette « désexcitation » que la molécule émet son photon qui est ensuite capté et quantifiée par un spectrophotomètre.

Si l’énergie du faisceau incident est supérieure à celui des photons émis, on observe une diffusion inélastique dite de stockes.

Dans certains cas la molécule va se relaxer au passage du photon et lui céder son excès d’énergie. Le photon diffusé est alors plus énergétique que le faisceau incident ; on observe une diffusion inélastique dite d’anti-stockes.

Cependant seulement 1 photon sur 109 photons se diffusent de façon inélastique. La majorité des photons sont diffusés de façon élastique (Rayleigh), ne subissant pas de perte d’énergie leur ∆E = 0 (voir fig.).

Encore une figure pas alignée sur le texte avec une légende dans une zone de texte… La légende est fausse, les flèches ne représentent pas les photons mais le trajet énergétique des vibrations moléculaires.

Une image contenant capture d’écran

Description générée automatiquementAfin de quantifier les différents niveaux de vibration on s’intéresse aux écarts entre l’énergie du faisceau émis et l’énergie reçue lors de l’excitation de la molécule. Généralement la longueur d’onde du faisceau utilisé est utilisée comme origine du spectre afin de ne pas faire dépendre la mesure du type de laser utilisé. Puisqu’on mesure des écarts, les unités sont un déplacement Raman. Ce déplacement en longueur d’onde correspond donc à l’énergie nécessaire pour changer de niveau énergétique de vibration. Ce sont ces différences qui permettent d’identifier les espèces chimiques car qu’importe la longueur d’onde utilisée, le déplacement Raman sera toujours le même pour une même espèce chimique. L’ordonnée des graphiques correspond à l’intensité des longueurs d’ondes émises.

Figure 1 : Les différents niveaux d’énergies impliqués dans la spectroscopie Raman. Les flèches représentent les différents types de diffusion que l’on peut observer.

Toutes ces informations sont disponibles sur un spectre Raman (fig.2). Sur l’abscisse on retrouve les différences en nombre d’ondes (fig2.a) ainsi que les différentes longueurs d’ondes caractéristiques du faisceau incident et des photons émis (fig2.b).

Une image contenant capture d’écran

Description générée automatiquement Cependant pour que la vibration soit active dans l’infrarouge la vibration doit provoquer un changement dans la polarisabilité de la molécule. Ce qui veut dire que la vibration de la molécule doit produire une variation de polarisabilité dont la dérivée est non nulle

Figure 2 : Spectre Raman du CCL4. L’énergie du laser d’excitation est précisée en haut à gauche du spectre. Le trait rouge correspond à la longueur d’onde du faisceau incident. Les traits noirs correspondent aux longueurs d’ondes des photons diffusés inélastiquement.

Contrainte liée à la spectroscopie Raman

La contrainte principale liée à la spectroscopie Raman est la fluorescence parasite. Pour obtenir l’effet Raman l’énergie du faisceau doit être suffisante pour augmenter le niveau vibrationnel d’une molécule. La matière possède différents niveaux énergétiques quantifiés (voir fig3).

Une image contenant capture d’écran

Description générée automatiquement

Figure 3 : Différents niveaux d’énergie de la matière

Dans un niveau électronique différents états vibrationnels existent et contiennent eux- même de nombreux états rotationnels. Pour obtenir l’effet Raman l’énergie envoyée est suffisante pour augmenter le niveau vibrationnel d’une molécule. Cependant si l’énergie envoyée est trop importante, la molécule risque de passer à un niveau électronique supérieur et non à un niveau vibrationnel supérieur. En augmentant de niveau électronique, la molécule absorbe l’énergie reçue et émet un photon (=principe de la spectroscopie infrarouge). Cependant en fluorescence la durée de désexcitation est d’environ 10-9s, tandis que pour la l’effet Raman, elle est de quelques picosecondes (10-12s). La désexcitation des photons en fluorescence est suffisamment longue pour écranter le signal de l’effet Raman.

Afin de s’absoudre de ce phénomène un laser de longueur d’onde proche infrarouge est utilisé pour ne correspondre à aucun saut d’énergie quantifié. Les longueurs d’ondes du proche infrarouge sont parmi les moins énergétiques du domaine du visible, ce qui permet de limiter l’excitation fournie à la molécule et de ne changer que son niveau vibrationnel et d’éviter les phénomènes de fluorescence. L’analyse au Raman peut se faire sur tous les échantillons qu’importe son état physique. Cependant le laser étant puissant, toutes les mesures se font à 90°C ou à presque 180° de la source laser afin de ne pas perturber les détecteurs.

|  |  |
| --- | --- |
| Avantages | Inconvénients |
| Non destructif et peu de préparation d’échantillon | Sensible à la fluorescence |
| Mesure in-situ | Certaines phases ne donnent pas de spectre Raman (NaCl, Au, Cu) |
| Complémentaire à la spectroscopie infrarouge  (ce qui n’est pas visible en I-R l’est en Raman et inversement) | Les échantillons doivent rester stable malgré l’échauffement local due au laser |
| Efficace en présence d’eau | Acquisition longue si présence de minéraux opaques |