

T9680"Principes et applications de la Spectroscopie Raman"

Guide d'expériences



OPÉRATION RÉALISÉE AVEC LE CONCOURS FINANCIER
DU CONSEIL RÉGIONAL DE LORRAINE



*Ce produit pédagogique est issu d'une collaboration et d'un transfert
de savoir-faire du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et
Systèmes (LMOPS - EA 4423) de l'Université de Lorraine*

Thèmes abordés

Spectroscopie vibrationnelle, Diffusion Rayleigh, Effet Raman, Phonons optiques, Fluorescence, Modes de vibrations, Effet de la polarisation, Méthode d'analyse non destructive (polymères, cristal, liquide), ...

INFORMATION :

Ce fascicule comprend principalement :

- un descriptif de chaque expérience
- des résultats expérimentaux et commentaires
- des annexes présentant des spectres de référence obtenus à l'aide de différents spectromètres performants utilisés par le Laboratoire LMOPS.

Il s'agit d'un outil pédagogique que vous pouvez utiliser, modifier, compléter à votre guise ... cet ensemble didactique étant nouveau et unique sur le marché du didactique, nous sommes intéressés par vos remarques constructives qui nous permettront de l'améliorer (protocole de réglage, analyse de spectres, autres expériences réalisables, etc ...).

L'esprit de cet ensemble... :

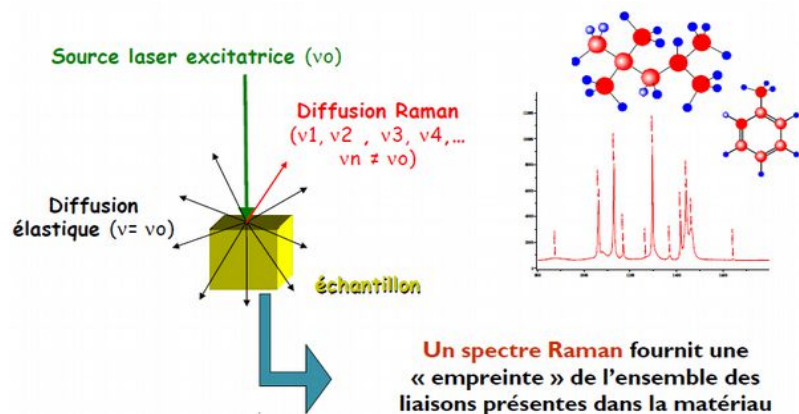
- Étudier le rôle de différents composants essentiels du montage : source, filtres (interférentiel, notch, edge), détecteur, ... afin de mieux comprendre les principes de spectroscopie abordés par la suite.
- Réaliser par soi-même les montages expérimentaux et en assurer leur alignement optique. *L'ensemble étant modulaire, vous pourrez également tester vos propres configurations.*
- Réaliser différentes manipulations permettant d'analyser les principes fondamentaux de cette technique : mise en évidence pratique de l'effet Raman, phénomènes de luminescence, prise en compte de l'environnement (bruit), adaptation des temps d'acquisition ... prise en main du Logiciel.
- D'aborder au travers de différents cas pratiques des applications de cette technique en Physique du solide ou en Chimie. *Les composants optiques et opto-mécaniques ont été sélectionnés et testés dans le but de vous permettre de développer vos propres expériences.*

I. MATÉRIELS NÉCESSAIRES AU TP

Table optique et pieds magnétiques (x9)
Source Laser verte ≈ 100 mW (532 nm) fibrée
Source LED avec support
Lunette d'alignement Laser (x2)
Collimateur, filtre interférentiel Laser et supports
Filtre Notch avec support ajustable
Filtre Edge
Miroir avec support ajustable
Lentille de collimation ou de focalisation, diaphragme et support
Support fibre à réglable XY, collimateur
Spectromètre à fibre, fibre optique
Polariseur avec monture rotative
Source Néon avec alimentation (option)
Cible avec support pour alignement et réglage
Différents objets d'études (solide, liquide)
Logiciel d'acquisition et de traitement

II. INTRODUCTION

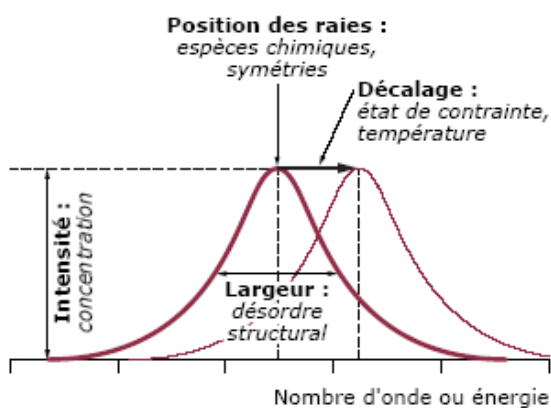
La Spectroscopie Raman est basée sur la diffusion inélastique d'un rayonnement monochromatique. Durant ce processus, l'énergie est échangée entre les photons incidents et la matière (molécules) de telle sorte que les photons diffusés présentent une énergie plus élevée ou plus faible que les photons incidents. Cette différence d'énergie est due à des variations de l'énergie de rotation et de vibration des molécules excitées et elle renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.



Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues:

- identification de phases ou de composés chimiques
- caractérisation des matériaux
- détermination de la structure moléculaire
- étude des systèmes amorphes et cristallins

Les informations fournies par une raie Raman sont qualitatives et quantitatives:



Extrait des techniques de l'ingénieur: P. Colombar

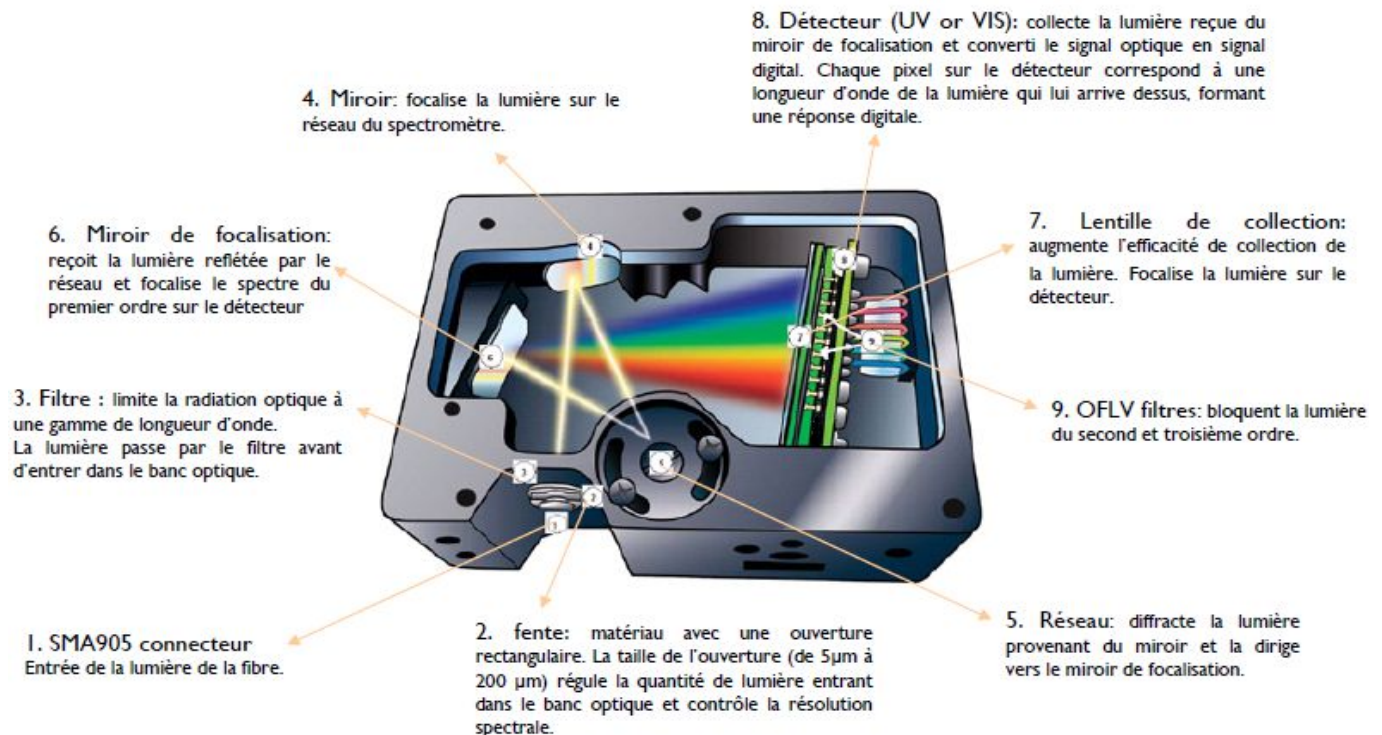
- la position des raies, renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon (masse)
- la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon, les défauts
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce (force d'oscillations)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

A noter également que :
l'effet de la polarisation de l'excitation permet de mettre en évidence des phénomènes de désorientation de structure
la longueur d'onde de l'excitateur est parfois responsable de l'observation de phénomènes de luminescence (fluorescence)

III. ÉTUDES DES PRINCIPAUX COMPOSANTS DU BANC EXPÉRIMENTAL

III.1 Le détecteur

Le dispositif permettant d'analyser la lumière diffusée est un spectromètre dont le principe est rappelé ci-dessous.



Ce spectromètre est l'élément de base permettant l'analyse de tous les spectres enregistrés par la suite. Il est donc normal de débiter l'étude par l'analyse de ses principales caractéristiques.

EXP. 1.A

Fixez la fibre sur son support et connectez l'autre extrémité au spectromètre.

Disposez la source Néon face à l'entrée de la fibre.

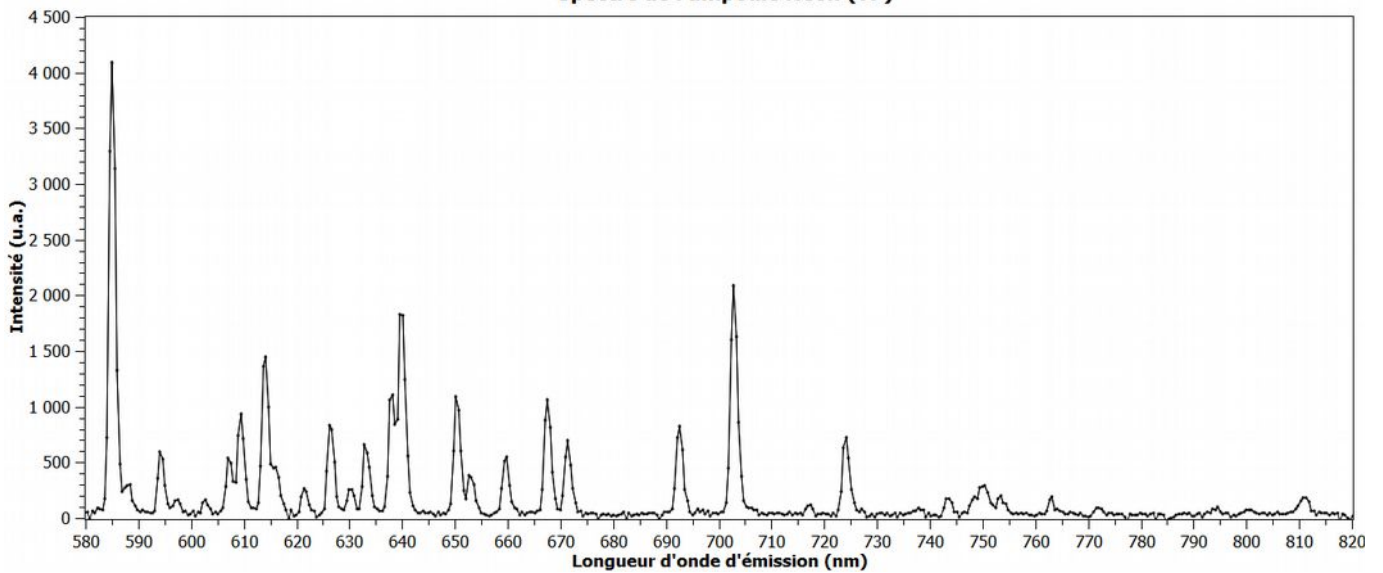
Lancez le logiciel Ocean View en mode "Spectroscopy" puis "Quick view minus background", réglez les paramètres (temps d'acquisition, etc...) Observez le spectre sur le logiciel.

Questions :

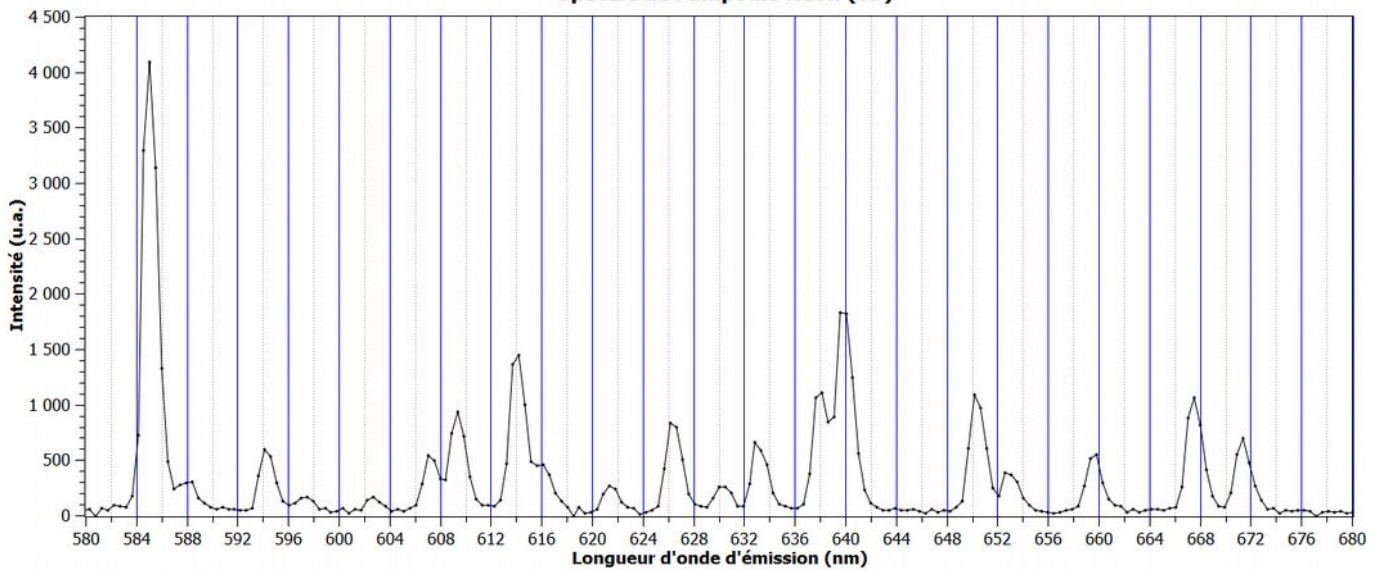
- Identifiez les principales raies du Néon et comparez les avec celles obtenues par un spectromètre de Laboratoire (Annexe 1.A).
- Identifiez des groupes de raies permettant d'évaluer la résolution du spectromètre
- Cette résolution dépend de la largeur de fente d'entrée (cf 2. sur schéma ci-dessus). Sachant que cette résolution est de $1,0\text{ nm}$ ($10\mu\text{m}$ fente) - $1,5\text{ nm}$ ($25\mu\text{m}$ fente) - $3,0\text{ nm}$ ($50\mu\text{m}$ fente) - $6,0\text{ nm}$ ($100\mu\text{m}$ fente), pouvez-vous estimer la largeur de fente de votre spectromètre ?
- A partir du tableau de valeurs, déterminez la plage d'utilisation (en longueur d'onde) de ce capteur ainsi que l'intervalle (en nm) entre 2 points expérimentaux. En déduire alors le nombre de pixels de la barrette CCD du spectromètre.



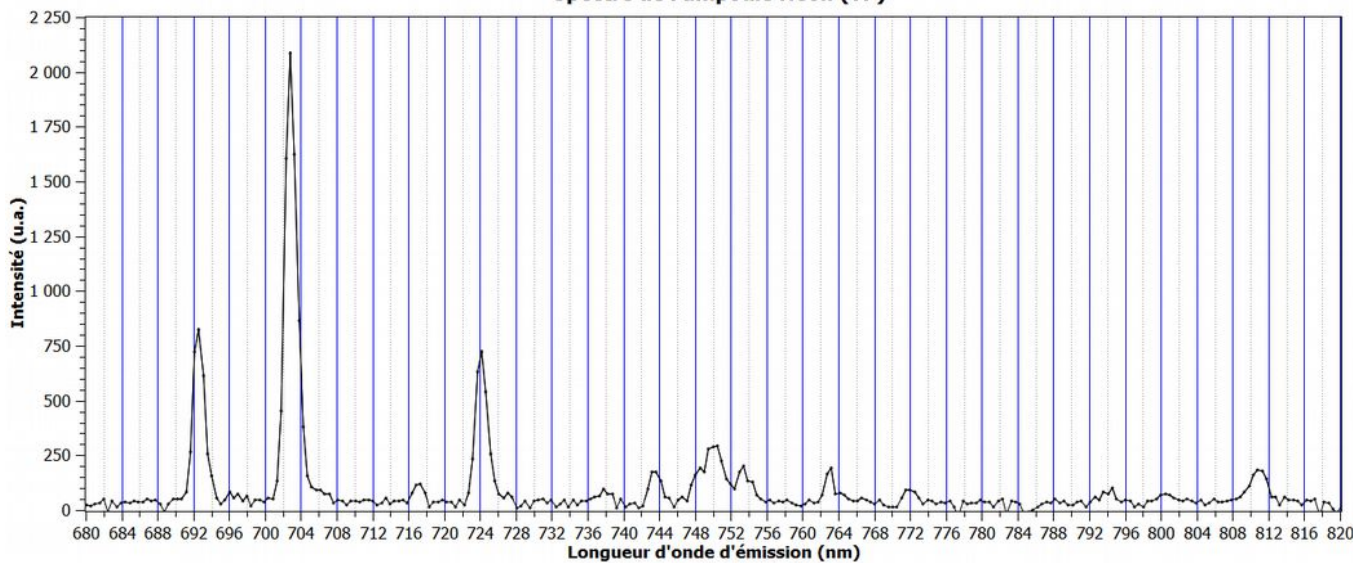
Spectre de l'ampoule Néon (TP)



Spectre de l'ampoule Néon (TP)



Spectre de l'ampoule Néon (TP)



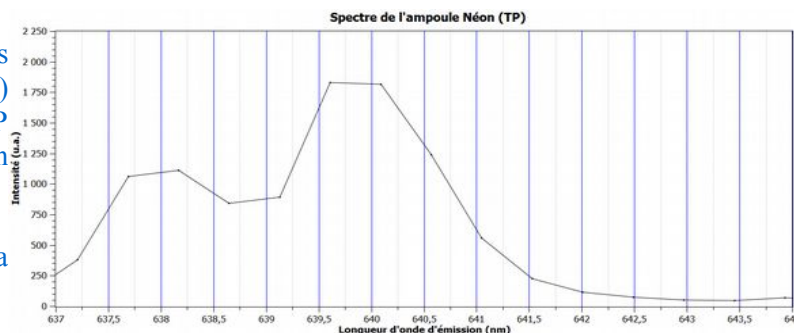
Ici, le spectre a été obtenu avec 1s de temps d'acquisition.

Les 10 raies principales d'émission du Néon, détaillées en Annexe 1.A, sont identifiables sur le spectre enregistré en TP. Par comparaison, il est également possible de détecter un décalage en longueur d'onde de l'ordre de 0,5 à 1 nm entre le spectre de référence et celui obtenu par le spectromètre utilisé en TP.

Ce décalage peut varier en fonction des spectromètres livrés. En toute rigueur, il faudrait tenir compte de ce décalage et corriger les spectres en fonction de celui-ci.

Concernant le pouvoir de résolution optique, les 2 raies à 638,5 et 640,4 nm (Annexe 1.A) peuvent être distinguées sur le spectre de TP (638 et 640 nm). Un écart de 2 nm est donc bien résolu.

La résolution peut être estimée à 1,5 nm et la fente dispose donc d'une largeur de 25 μm .



La plage d'utilisation spectrale (du spectromètre utilisé pour la préparation de ce fascicule) s'étend de 336,404 nm à 821,907 nm, soit une plage de 485,503 nm. D'autre part, l'écart moyen entre 2 points a été estimé à 0,472 nm. Par conséquent, $485,503/0,472$ donne 1028 pixels, ce qui est proche des 1024 pixels habituellement utilisés pour une CCD linéaire.

III.2 La source Laser

Le Laser est un des éléments de base permettant de générer l'effet Raman. Il présente plusieurs avantages :

- Une cohérence spatiale qui permet d'obtenir de grandes densités de puissance incidente.
- Une grande monochromaticité de la raie excitatrice; les spectres de rotations et de vibrations sont minutieusement résolus (au cm^{-1} près).
- Une grande densité des photons, créée par focalisation du faisceau laser dans un petit volume d'échantillon qui permet d'observer une diffusion Raman très intense à partir d'une petite quantité de substance.

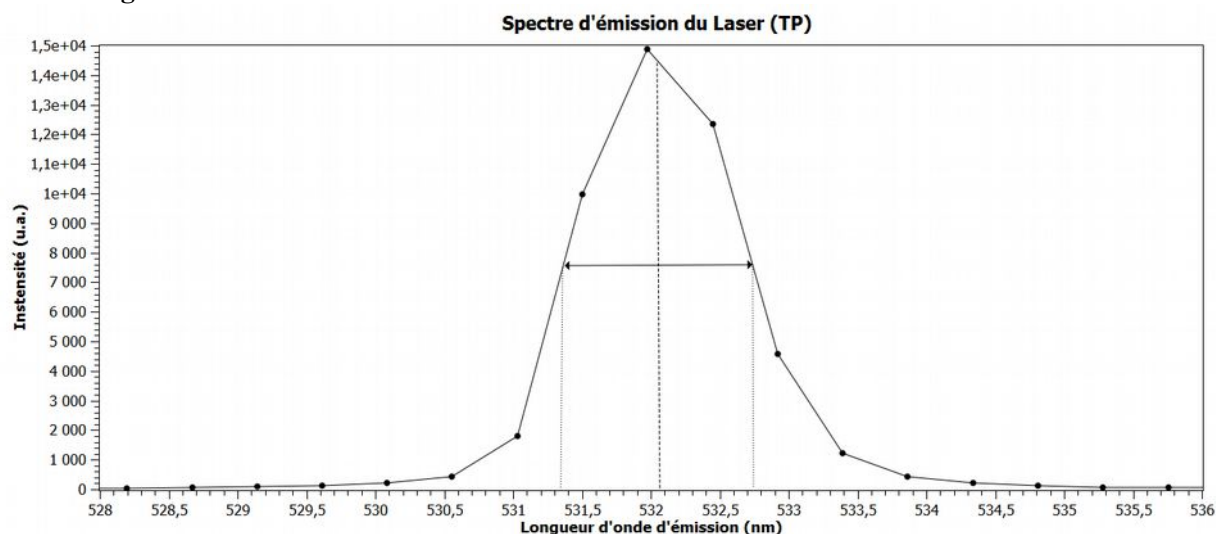
EXP. 2.A

Disposez le Laser sur un cavalier magnétique fort (4 aimants). Fermez le diaphragme afin de réduire au maximum la puissance du Laser en sortie. Disposez ensuite le filtre interférentiel qui permettra d'épurer le faisceau.

Placez ensuite la fibre sur un support simple ... et reliez celle-ci au spectromètre. Comme précédemment, utilisez le logiciel Ocean View pour accéder aux informations demandées.

Questions :

- Mesurez la longueur d'onde de l'excitatrice
- Calculez le nombre d'onde (en cm^{-1}) ainsi que l'énergie (en eV) associés à ce rayonnement
- Estimez la largeur à mi-hauteur de cette source.



Ici, le spectre a été obtenu avec 10 ms de temps d'acquisition.

La longueur d'onde mesurée est de l'ordre de 532,05 nm confirmant le décalage (< 1 nm) observé précédemment avec la source Néon. La largeur à mi-hauteur peut-être estimée à $\Delta\lambda \approx 1,4$ nm.

En spectroscopie, le nombre d'onde correspond au nombre d'oscillations de l'onde par unité de longueur, il se calcule à partir de la relation :

$$\bar{\nu}_{(\text{cm}^{-1})} = \nu/c = 1/\lambda_{(\text{cm})}$$

Pour 532,05 nm, le nombre d'onde est de $18\,795,23 \text{ cm}^{-1}$ (dans le cas d'un Laser à 532 nm, le nombre d'onde associé aurait été de $18\,796,99 \text{ cm}^{-1}$ - l'écart est donc de l'ordre de $1,76 \text{ cm}^{-1}$).

ATTENTION : lors de l'utilisation du logiciel d'acquisition en mode spectroscopie, il est demandé d'indiquer la longueur d'onde du Laser .. veuillez saisir la valeur mesurée expérimentalement (si celle ci dépasse 1 nm) et non pas celle attendue théoriquement (532 nm). Si tel était pas le cas, vos spectres s'en trouveraient décalés.

Concernant l'énergie associée à cette longueur d'onde, les relations bien connues amènent à une énergie de 2,3303 eV pour un rayonnement à 532,05 nm (contre 2,3305 eV pour 532 nm).

Ces mesures peuvent être confrontées à celles obtenues sur ce même Laser étudié à l'aide d'un spectromètre i-HR (Annexe 1.B). Le décalage en longueur d'onde mesuré est de 0,3 nm (contre 0,5 nm par le biais du TP) alors que la largeur à mi-hauteur a été estimée à $\Delta\lambda \approx 0,5$ nm (contre 1,4 nm dans notre cas ... limite de résolution du détecteur).

III.4 Les filtres

L'objectif de cette partie est d'étudier les caractéristiques de différents types de filtres pouvant être utilisés dans un montage de spectroscopie Raman :

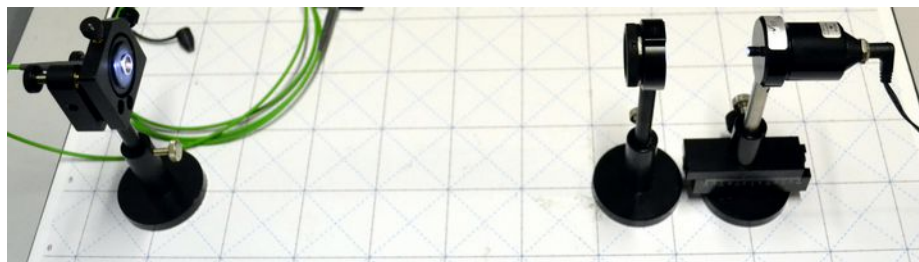
- filtre interférentiel - filtre notch - filtre edge

EXP. 3.A - Source LED

Disposez la source LED sur le cavalier à déplacement latéral. Fixez la fibre sur son support à réglage X,Y et angulaire. Positionnez ces 2 éléments de part et d'autre du banc optique (à env. 40 cm) et utilisez les repères de celui-ci pour l'alignement. Une hauteur d'axe optique de 14 cm pourra par exemple être utilisée.

A l'aide du logiciel (temps d'acquisition fixé à 1 ms), visualisez le spectre de la LED et optimisez votre alignement en jouant sur les différents éléments (hauteur, angle).

Insérez alors la lentille de focalisation ($f=40$ mm) juste avant la source LED jusqu'à collimater le rayonnement en direction de la fibre. Ajustez cette lentille par observation du signal issu du spectromètre.



Support fibre

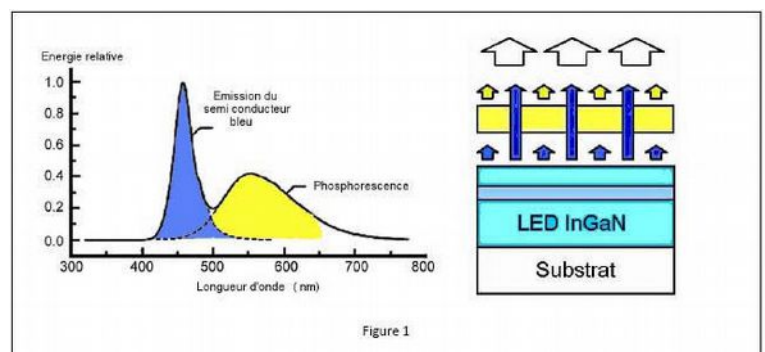
Lentille

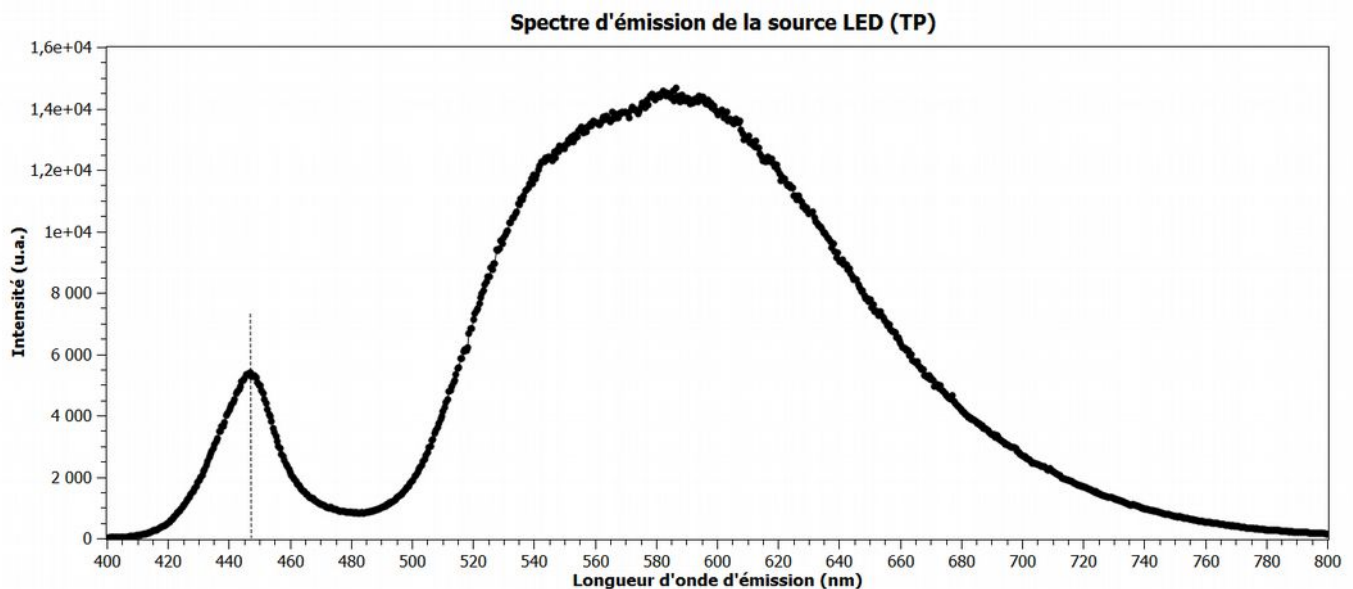
Source LED

Question :

- Commentez le spectre obtenu

Le spectre caractéristique d'une LED blanche est présenté à la page suivante. Le principe est rappelé ci-contre : la base est une LED bleue qui émet son rayonnement vers une couche de matériaux phosphorescent partiellement transparent. Celui-ci absorbe une fraction de la lumière bleue émise par la diode et émet une lumière jaune qui combinée avec la bleue donne une lumière pratiquement blanche.





Ici, le spectre a été obtenu avec 1 ms de temps d'acquisition.

La raie d'émission de la LED bleue est mesurée à 448,4 nm.

Le phénomène de luminescence est illustré par l'apparition d'un spectre plus large entre 480 et 800 nm.

Remarque : Des améliorations ont été apportées en plaçant la diode dans un réflecteur diffusant répartissant mieux les photons émis par la diode vers la couche de phosphore. La "LED blanche" émet une lumière directionnelle bien adaptée à une utilisation de type spot, projecteur, éclairage public. Pour réaliser une ampoule éclairant dans tout l'espace c'est plus difficile mais des études sont en cours. De même d'autres procédés de fabrication de lumière blanche sont également à l'étude. La LED blanche actuellement a un rendement de 4 à 10% et fournit 26 à 70 lm/W on prévoit d'obtenir un rendement de 22% et jusqu'à 150 lm/W

EXP. 3.B - Filtre interférentiel

Insérez le filtre interférentiel dans son support et placez l'ensemble entre la source et la fibre.

Le montage final pourra ressembler à celui ci-dessous



Support fibre

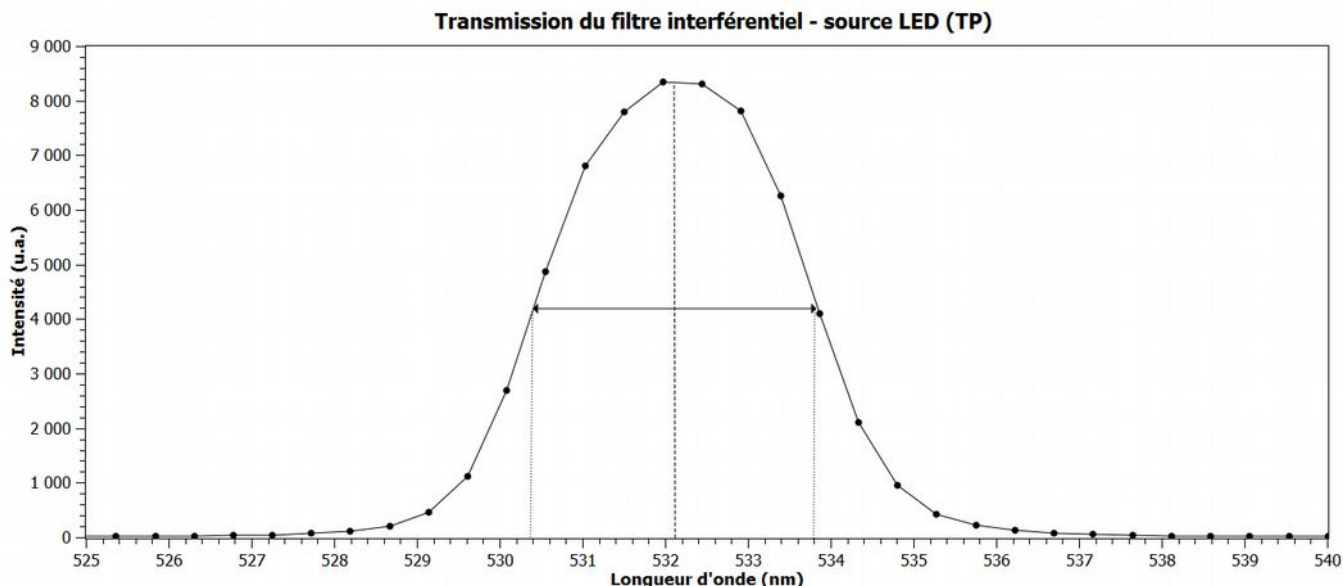
Filtre interférentiel

Lentille

Source LED

Questions :

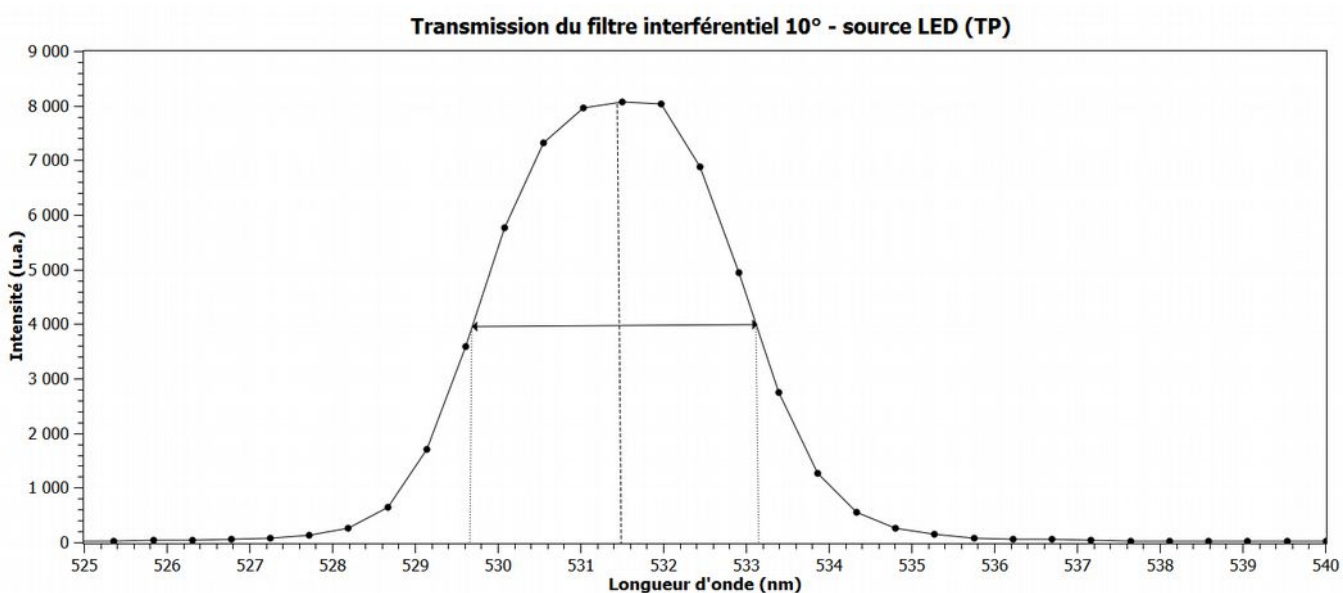
- Observez les spectres obtenus sans/avec filtre
- Déterminez les caractéristiques de ce filtre et comparez les avec les données constructeurs (Annexe 5)
- Comment se traduit une variation angulaire du filtre (par ex. 10°)
- Qu'en déduisez-vous sur l'intérêt d'un tel filtre ?



Spectre obtenu avec un temps d'acquisition d'1 ms.

Le filtre interférentiel est joué donc le rôle d'un filtre passe-bande. Il est conçu pour transmettre une partie du spectre, tout en rejetant toutes les autres longueurs d'onde.

Ici, il est possible de déterminer sa longueur d'onde centrale : $\approx 532,1$ nm ainsi qu'une largeur à mi-hauteur (bande passante) d'environ 3,4 nm...à comparer aux données du fabricant (Annexe 5)



Spectre obtenu avec un temps d'acquisition d'1 ms.

Lorsque l'angle du filtre interférentiel est modifié, sa fréquence centrale varie sensiblement.

Dans le cas d'un angle d'incidence d'environ 10°, le filtre présente comme nouvelles caractéristiques : une fréquence centrale à 531,5 nm (soit un déplacement de l'ordre de 0,6 nm) et une bande passante, équivalente à la précédente, de 3,4 nm.

Cette propriété sera utile lors de la mise en place du montage de spectroscopie Raman.

Remarque : le filtre interférentiel livré avec ce TP est annoncé avec une longueur d'onde centrale à 532 nm et une bande passante à mi-hauteur de 3 nm. Toutes ses caractéristiques sont fournies en Annexe 5.A.

EXP. 3.C - Filtre Notch

Insérez le filtre Notch dans son support (X,Y,θ) et placez l'ensemble entre la source et la fibre.



Support fibre

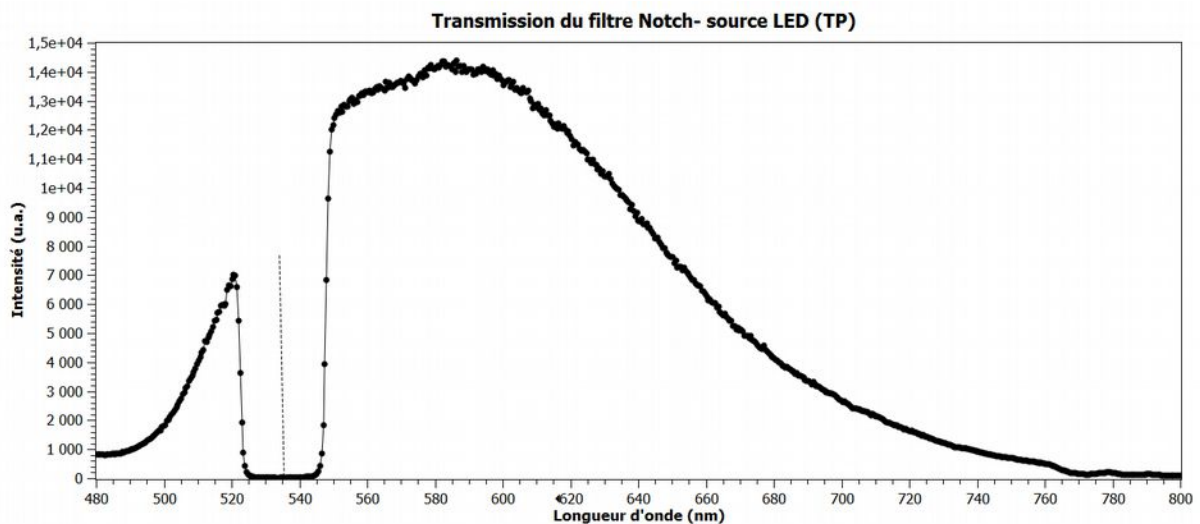
Filtre Notch

Lentille

Source LED

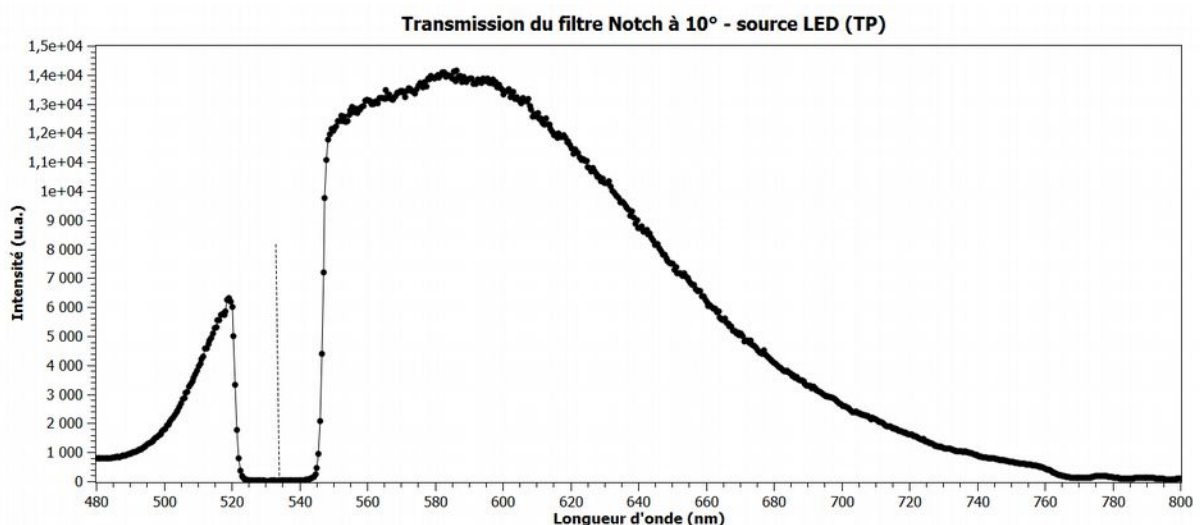
Questions :

- Observez les spectres obtenus sans/avec filtre
- Déterminez les caractéristiques de ce filtre et comparez les avec les données constructeurs (Annexe 5)
- Comment se traduit une variation angulaire du filtre (par ex. 10°)
- Qu'en déduisez-vous sur l'intérêt d'un tel filtre ?



Spectre obtenu avec un temps d'acquisition d'1 ms.

Le filtre Notch est un **filtre coupe-bande**. Il est conçu pour rejeter une partie du spectre, tout en transmettant toutes les autres longueurs d'onde. Ici, il est possible de déterminer sa longueur d'onde centrale : ≈ 535 nm ainsi qu'une largeur à mi-hauteur (bande passante) d'environ 25 nm.



Comme précédemment, l'angle d'incidence agit sur la position de la bande de coupure puisque pour 10° , elle se situe à environ 534 nm.

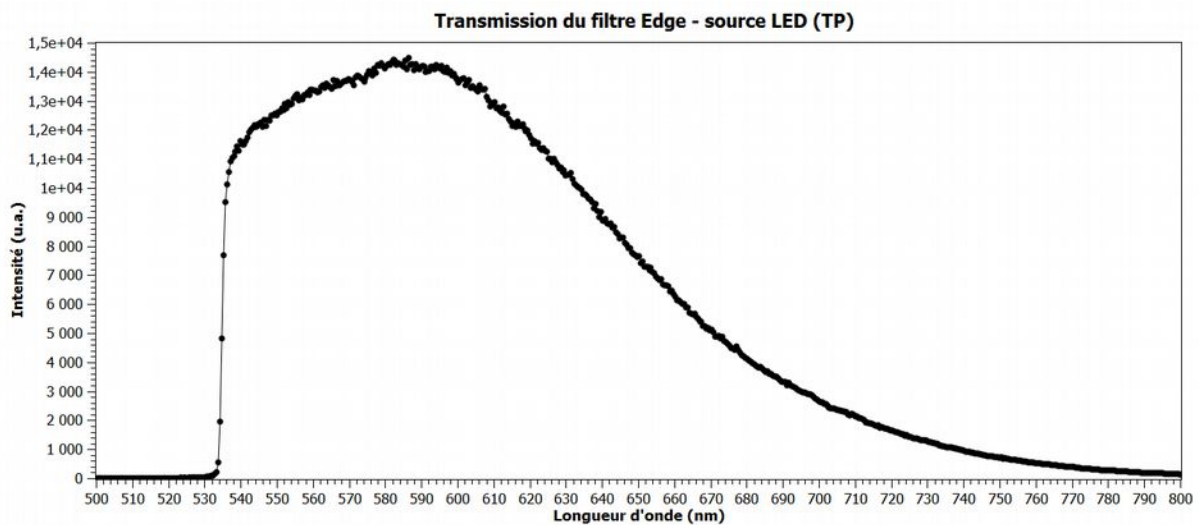
Remarque : le filtre notch livré avec ce TP est annoncé avec une longueur d'onde centrale à 532 nm et une largeur à mi-hauteur de 26,6 nm. Toutes ses caractéristiques sont fournies en Annexe 5.B.

EXP. 3.D - Filtre Edge

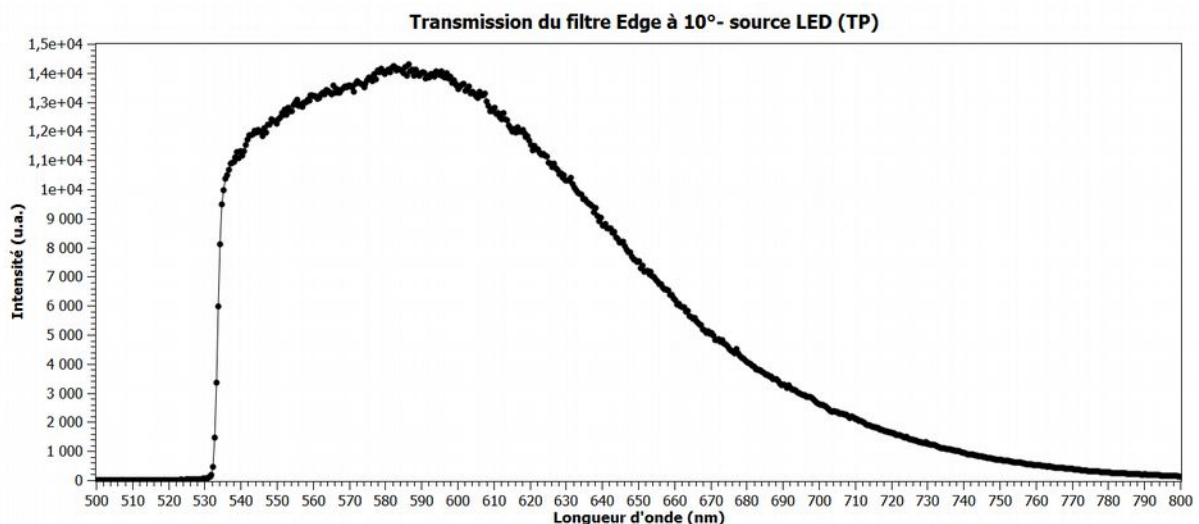
Insérez le filtre Edge à la place du Notch dans son support (X,Y, θ) et placez l'ensemble entre la source et la fibre.

Questions :

- Observez les spectres obtenus sans/avec filtre
- Déterminez les caractéristiques de ce filtre et comparez les avec les données constructeurs (Annexe 5)
- Comment se traduit une variation angulaire du filtre (par ex. 10°)
- Qu'en déduisez-vous sur l'intérêt d'un tel filtre ?



Le filtre Edge est un **filtre passe haut**. Il est conçu pour bloquer une partie du spectre, en dessous d'une longueur d'onde de coupure. On observe une transition nette. Ici on peut estimer que la longueur d'onde de seuil est aux alentours de 534 nm.



Une variation angulaire de l'ordre de 10° a permis de déplacer le front de coupure vers 531 nm.

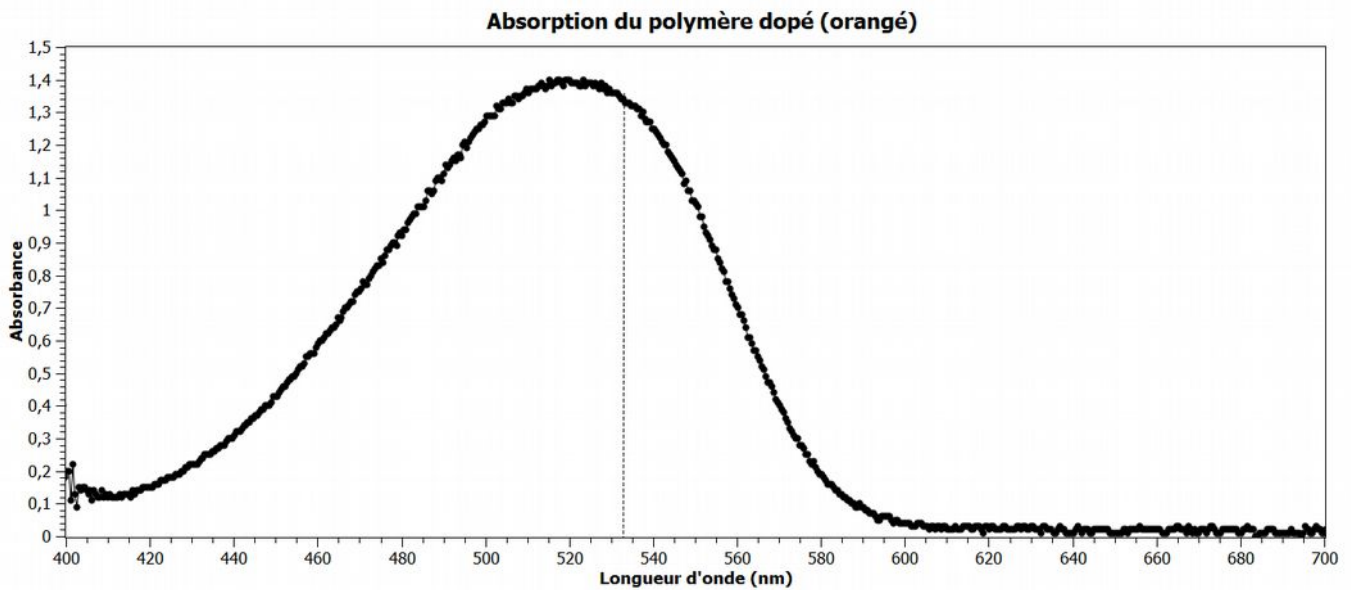
Remarque : le filtre edge livré avec ce TP est annoncé avec une longueur d'onde de coupure à 532 nm. Toutes ses caractéristiques sont fournies en Annexe 5.C.

EXP. 3.E - Polymère dopé (couleur orangée)

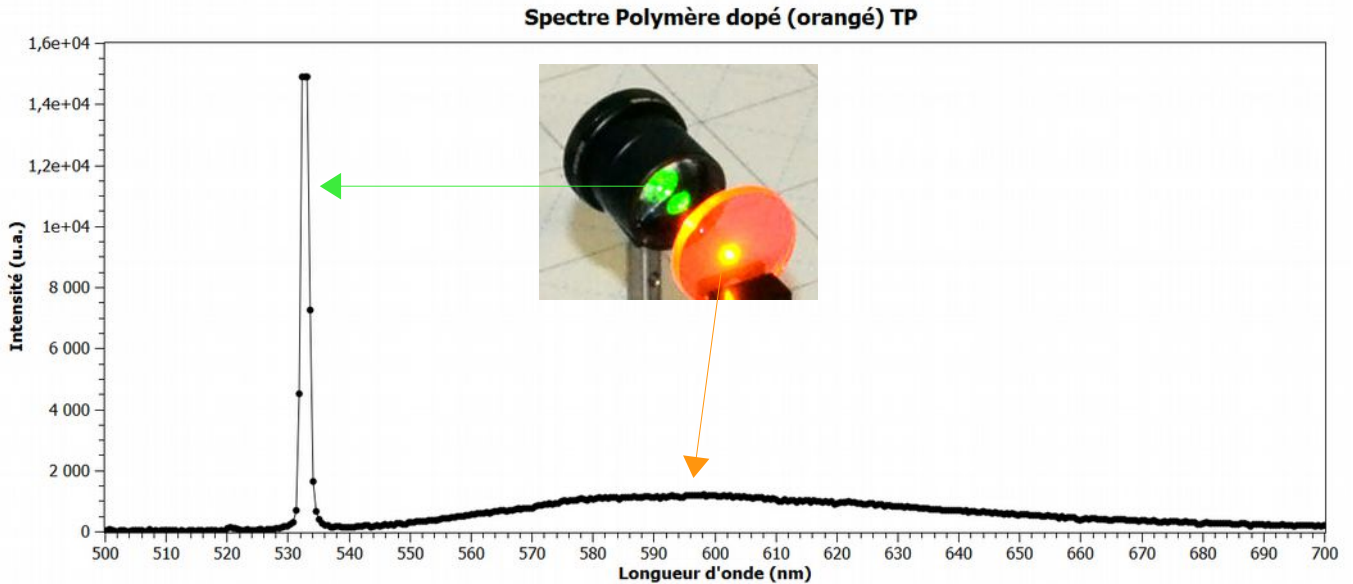
Insérez le polymère orangé entre la source LED et le détecteur.

Questions :

- Mesurez l'absorbance de cet échantillon
- Comment se comportera-t-il sous l'éclairement d'un Laser vert (532 nm) ?



Une source Laser verte à 532 nm sera donc fortement absorbé par ce matériau.
On observera par la suite qu'un rayonnement orangé sera ré-émis par fluorescence.



IV. PRINCIPES ET APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN

IV.1 Mise en place du banc expérimental

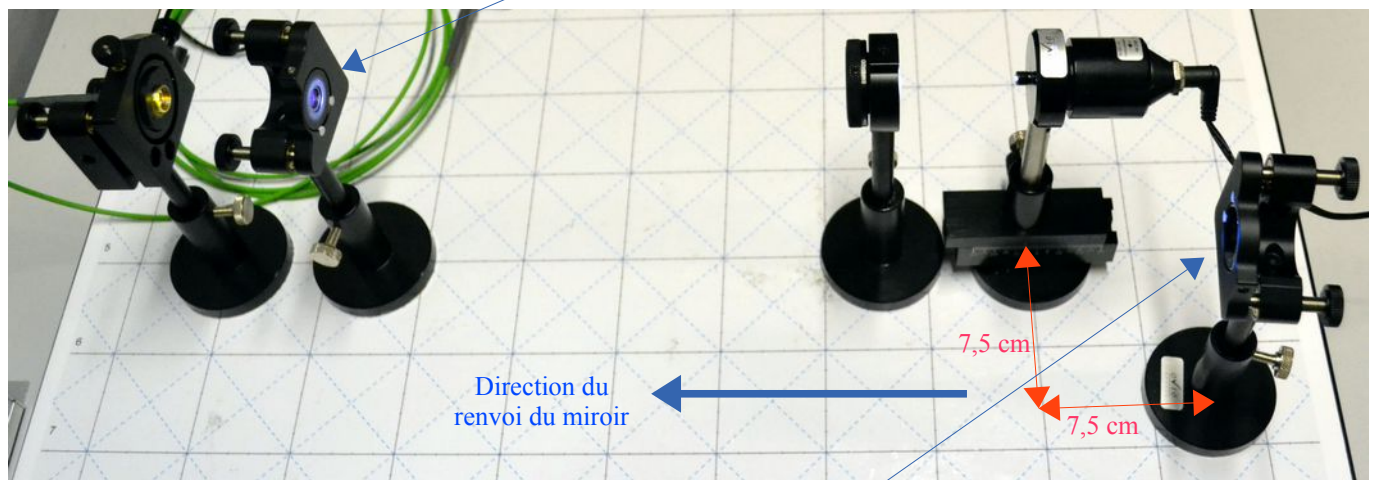
L'objectif du montage est de mettre en forme un faisceau Laser, de le focaliser vers l'élément objet de l'étude. Celui-ci va absorber et rétro-diffuser le rayonnement incident (cf Annexe "Principe de l'effet Raman"). La lumière diffusée va alors traverser un des filtres étudié précédemment avant d'être collectée par la fibre et enregistrée par le spectromètre.

La démarche utilisée pour la mise en place des éléments peut :

- soit débiter par le Laser et aligner les composants séquentiellement jusqu'à la fibre
- soit débiter par l'alignement de la fibre et remonter le chemin optique en sens inverse jusqu'à la source

Ayant testé et validé les 2 méthodes, la deuxième permet d'obtenir des résultats plus répétables.

A partir du montage utilisé pour caractériser le filtre edge, collimatez la source LED sur celui-ci en jouant sur la distance lentille-LED



rajoutez le miroir monté sur son support orientable.

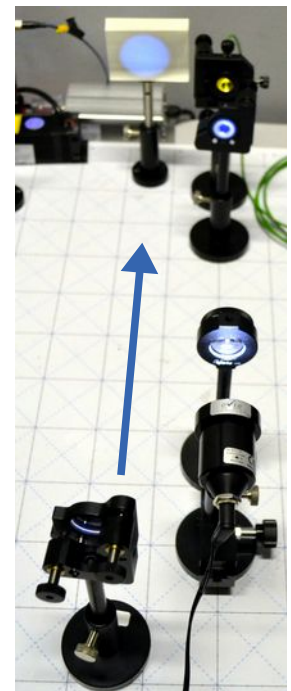
Positionner le à environ 7,5 cm (1 carreau et demi) à coté et derrière le support à réglage latéral.

Orientez le miroir de manière à renvoyer sa réflexion parallèlement aux quadrillages, par exemple en éclairant une cible.

Insérez alors la lentille de collimation en ajustant sa hauteur grâce à la cible percée. Disposez enfin le Laser en obturant son faisceau à l'aide de son diaphragme à iris. Retirez la source LED et vérifiez l'alignement final du Laser vert et affinez l'ajustement des différents éléments.



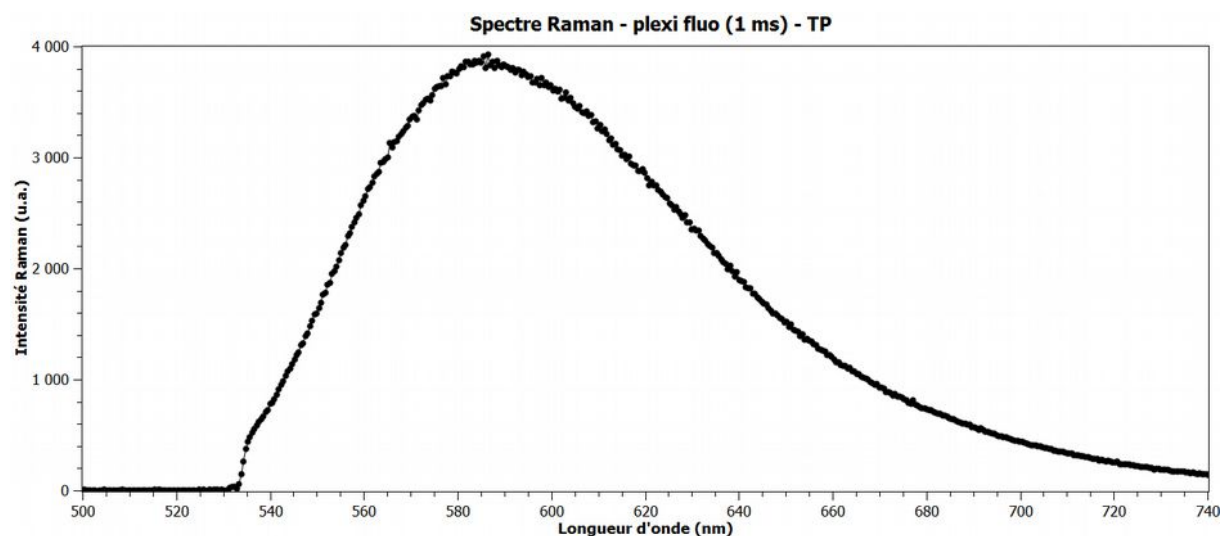
Insérez le filtre interférentiel juste après le Laser (non montré sur la photo ci-dessus)



L'étape suivante consiste à optimiser la collecte de la lumière rétro-diffusée par la fibre.
Pour cela, utilisez l'échantillon orange (polymère dopé) que vous fixerez sur le porte échantillon.



Utilisez le logiciel Ocean View en mode "Spectroscopy", puis "Raman". Enregistrez le "Bruit de fond" et lancez l'acquisition continue en adaptant le temps d'intégration (entre 1 ms) pour ne pas saturer le capteur et visualiser l'effet de vos réglages en temps réel.



Ajustez chacun des composants et observez (en longueur d'onde ou en shift Raman) l'influence sur le signal de luminescence que vous recherchez à optimiser.

Nous vous conseillons de commencer par les éléments les plus sensibles au réglage :

- la focalisation sur l'échantillon orangé
- l'orientation de la fibre
- le positionnement de la fibre
- l'ouverture du diaphragme du Laser

Les autres éléments ont un effet réduit.

Une fois le montage aligné, il va pouvoir être utilisé pour l'étude de différents matériaux (solide, liquides).

IV.2 Application à l'étude de plastiques (polymères)

Le terme polymère vient du grec "polus" plusieurs et "meros" parties, ce qui signifie qu'il s'agit d'une structure ayant une architecture le plus souvent linéaire (chaîne de polymère) ou tridimensionnelle (réseau tridimensionnel) constituée par l'enchaînement covalent de plusieurs unités chimiques de répétitions ou motifs unitaires. La différence avec une grosse molécule quelconque provient de cette répétition de molécules identiques ou similaires et constituantes

A titre d'exemple, en spectroscopie Raman : Soit un polymère typique : PTFE (polytétrafluoroéthylène) de masse moléculaire en poids $M_w = 1000\ 000$ soit environ 600 000 atomes par macromolécule, cela représente ($3N-6 = 1\ 800\ 000$) modes fondamentaux vibrationnels. A première vue, cela semble désastreux : on obtiendra un spectre constitué de 1 800 000 bandes se recouvrant.

En réalité, un grand nombre de ces modes ont presque les mêmes fréquences. Quand des nanomolécules contenant différents groupements fonctionnels sont étudiées, on trouve que ces groupements donnent des bandes caractéristiques à certaines fréquences en Raman. Par exemple, si plusieurs molécules contiennent le groupement C=C, le spectre Raman donnera une bande vers 1650 cm^{-1} .

Toutes ou presque toutes les vibrations dans la molécule sont impliquées dans la vibration C=C mais leur contribution est tellement faible qu'elle peut être négligée donc la fréquence de la vibration C=C est principalement dépendante de la constante de force $k_{C=C}$.

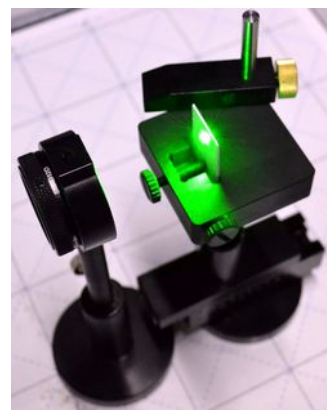
La valeur de k dépend de la structure électronique de la liaison vibrante qui sera légèrement perturbée en fonction des groupements voisins. Exemple : toutes les molécules contenant le groupement C=O donneront une bande dans le spectre Raman vers $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ mais le nombre d'onde précis dépendra de l'environnement du groupement C=O (amide, acide, ester...).

L'observation des fragments particuliers d'une molécule donne des vibrations caractéristiques en Raman dans des zones étroites et clairement identifiables très utile au chimiste en tant qu'outil analytique : cela s'appelle l'approche "fréquence de groupes". Il existe comme en infrarouge des tables de corrélation rassemblant tous les groupements fonctionnels et leurs fréquences caractéristiques correspondantes avec leurs intensités.

Remplacez le polymère orangé par les autres polymères numérotés de 1 à 6.

Questions :

- Étudiez les échantillons numérotés 1 à 4, ils sont tous transparents et se ressemblent sensiblement.
- Leurs spectres et les annexes peuvent-ils vous aider à identifier ces matériaux plastiques ?
- Même question pour les polymères 5 et 6.
- Corréler les bandes obtenues sur le spectre Raman avec les groupes fonctionnels de la molécule. Aidez-vous de l'annexe de la page suivante.

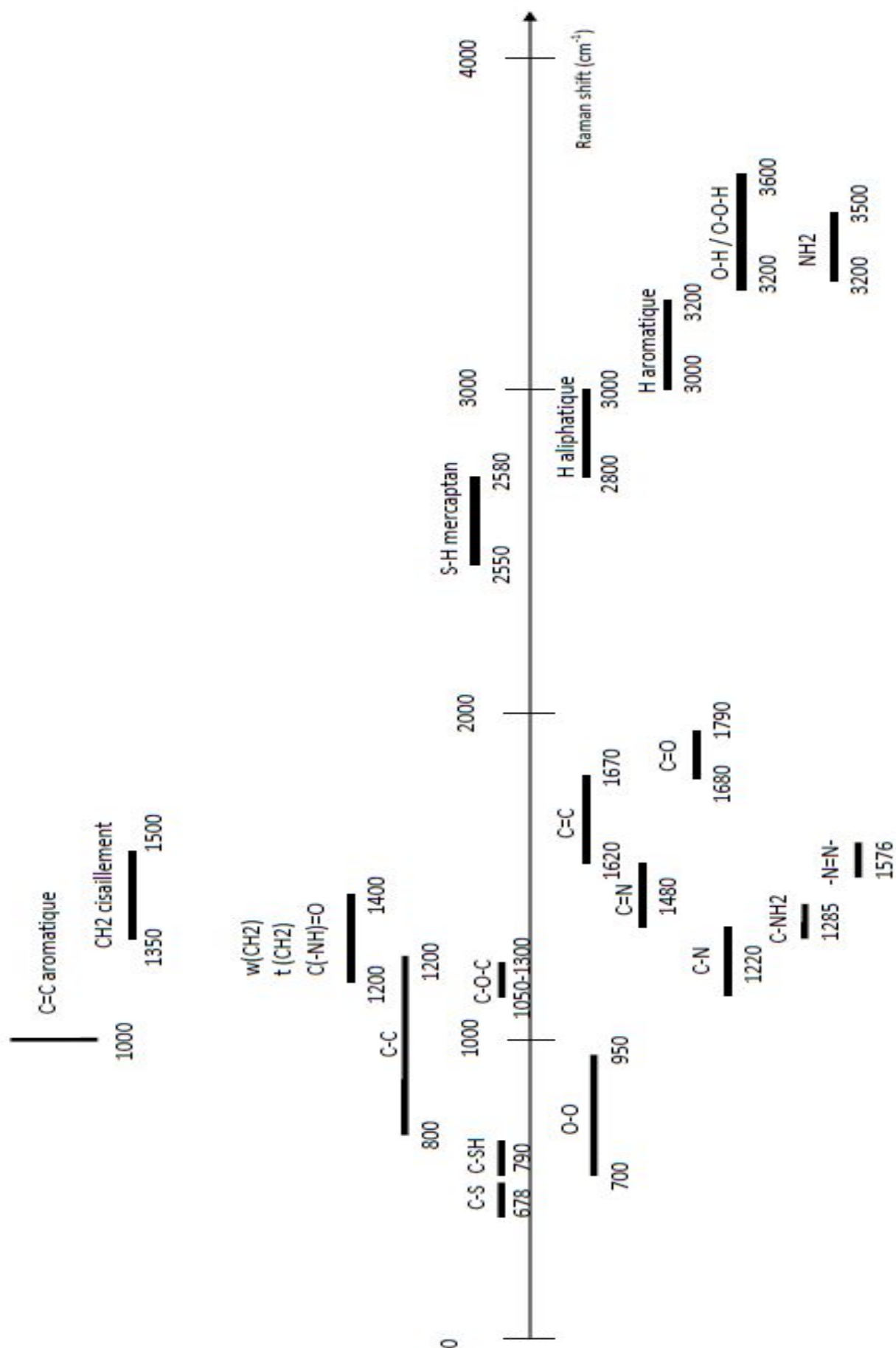


Cette étude préliminaire va constituer notre base de données pour les échantillons à venir.

Remarque : la procédure générale de mesure peut se décomposer en plusieurs étapes ...

- avec temps d'acquisition court (100-500 ms) pour optimiser réglage (focalisation) en temps réel.
- changement du temps d'acquisition ou du nombre de séquence d'acquisition pour obtenir des spectres exploitables.
- pensez- à effectuer la mesure du bruit de fond à chaque changement de temps d'acquisition.

GROUPES FONCTIONNELS ET SIGNATURES RAMAN



Spectre Raman Plastique 1

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman - Dida Concept

Longueur d'onde excitatrice : 532nm.

Puissance laser sur échantillon : 35mW.

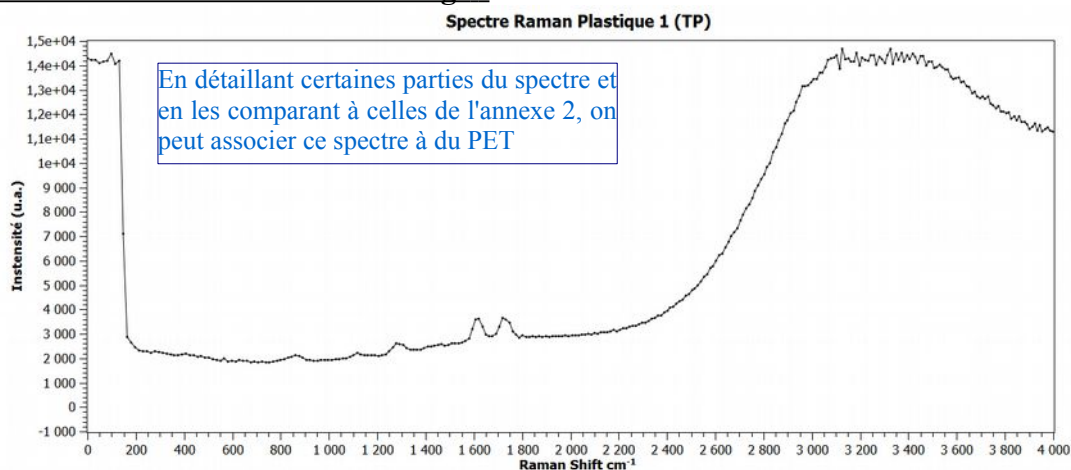
Temps d'acquisition : 15s, 2x.

Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.

Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.

Plage spectrale : $100\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 534\text{-}675\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :



Spectre Raman Plastique 2

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman - Dida Concept

Longueur d'onde excitatrice : 532nm.

Puissance laser sur échantillon : 35mW.

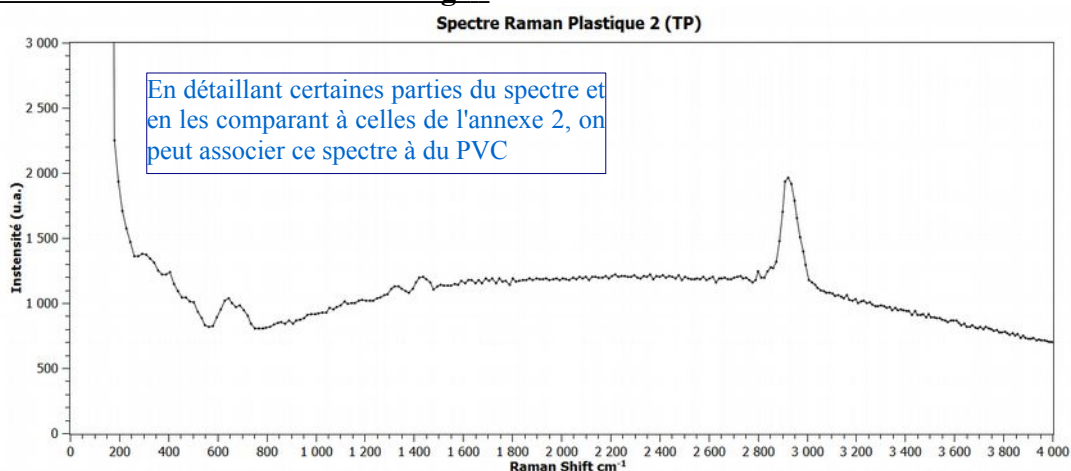
Temps d'acquisition : 15s, 2x.

Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.

Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.

Plage spectrale : $100\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 534\text{-}675\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :

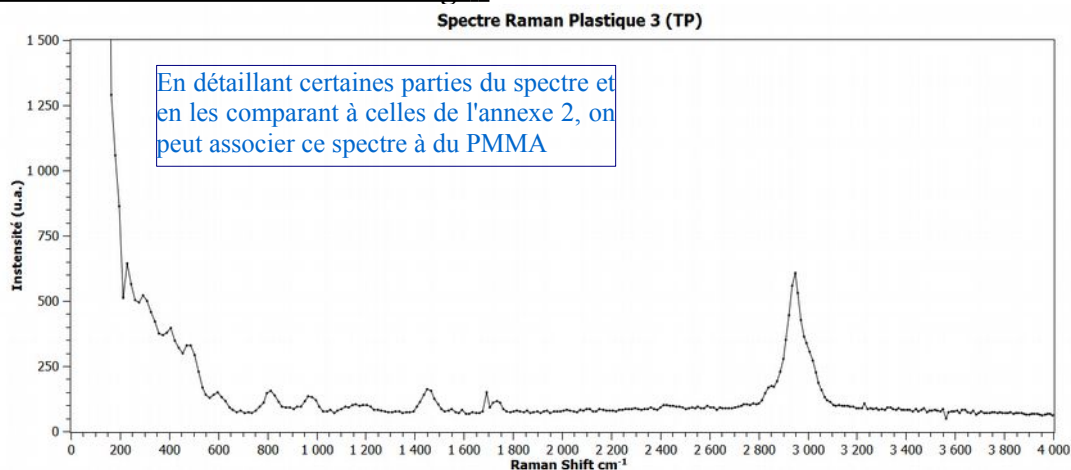


Spectre Raman Plastique 3

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman - Dida Concept
Longueur d'onde excitatrice : 532nm.
Puissance laser sur échantillon : 35mW.
Temps d'acquisition : 15s, 2x.
Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.
Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.
Plage spectrale : $100\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 534\text{-}675\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :

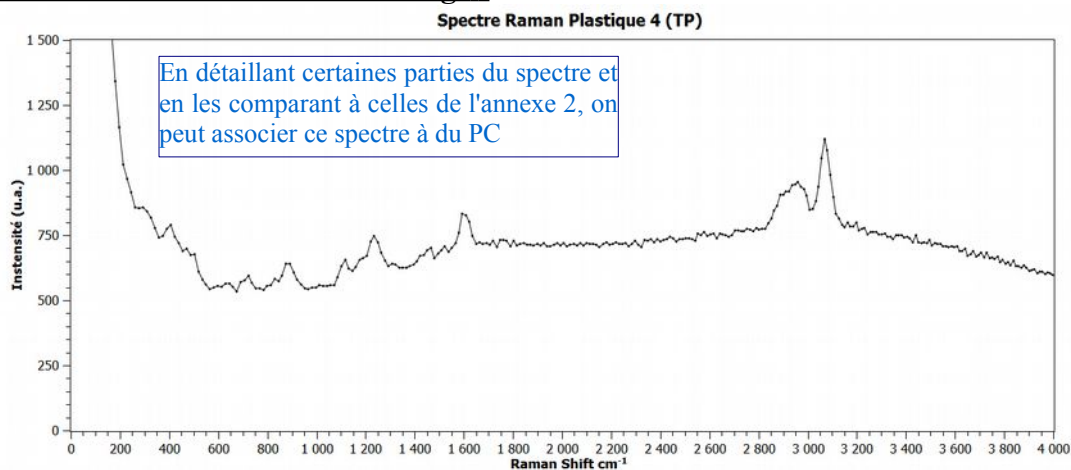


Spectre Raman Plastique 4

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman - Dida Concept
Longueur d'onde excitatrice : 532nm.
Puissance laser sur échantillon : 35mW.
Temps d'acquisition : 15s, 2x.
Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.
Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.
Plage spectrale : $100\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 534\text{-}675\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :

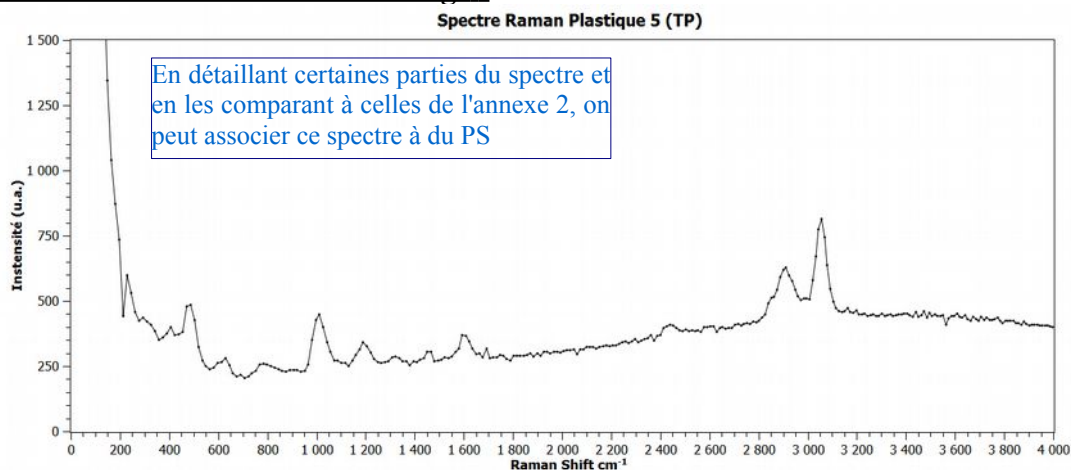


Spectre Raman Plastique 5

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman - Dida Concept
Longueur d'onde excitatrice : 532nm.
Puissance laser sur échantillon : 35mW.
Temps d'acquisition : 15s, 2x.
Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.
Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.
Plage spectrale : $100\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 534\text{-}675\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :

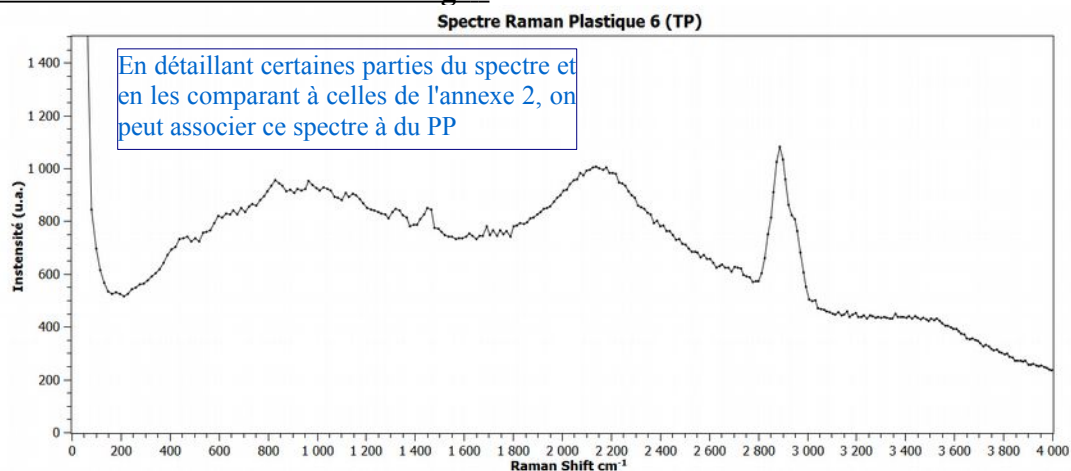


Spectre Raman Plastique 6

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman - Dida Concept
Longueur d'onde excitatrice : 532nm.
Puissance laser sur échantillon : 35mW.
Temps d'acquisition : 15s, 2x.
Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.
Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.
Plage spectrale : $100\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 534\text{-}675\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :



Entrons dans l'inconnu ...

Grâce à la banque de données enregistrées préalablement, nous allons pouvoir étudier quelques échantillons non identifiés. Vous pourrez par exemple utiliser les échantillons suivants (non fournis dans le TP) :

1. Touillette à café
2. Couvercle blanc
3. Pastille transparente
4. Pastille blanche
5. Flacon
6. Couvercle transparent
7. Gobelet
8. Boîte bleu (intérieur de la boîte)
9. Préforme de coca
10. Fond de gobelet
11. Barquette blanche
12. etc ...

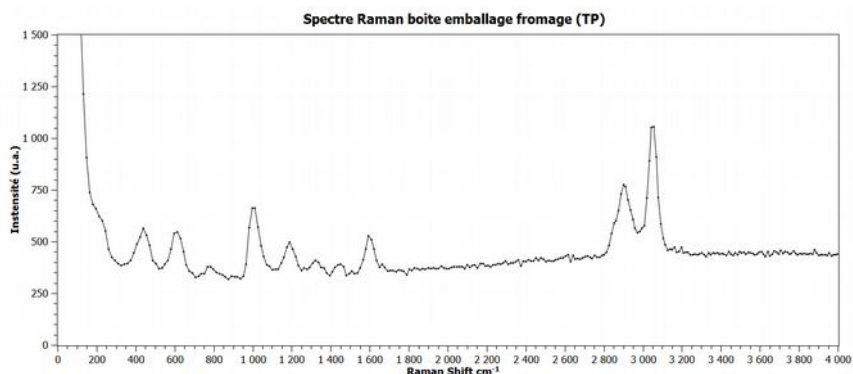
Questions :

- Indexez les bandes apparentes dans le spectre Raman
- Tentez de leur attribuer un groupe fonctionnel
- Identifiez le polymère de chaque produit inconnu (PE, PP, PC ou PS ?).

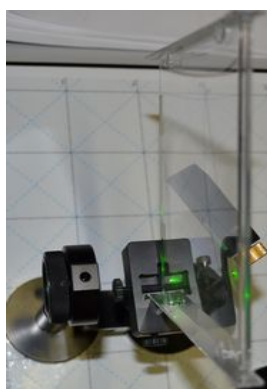
Quelques exemples d'identification ...



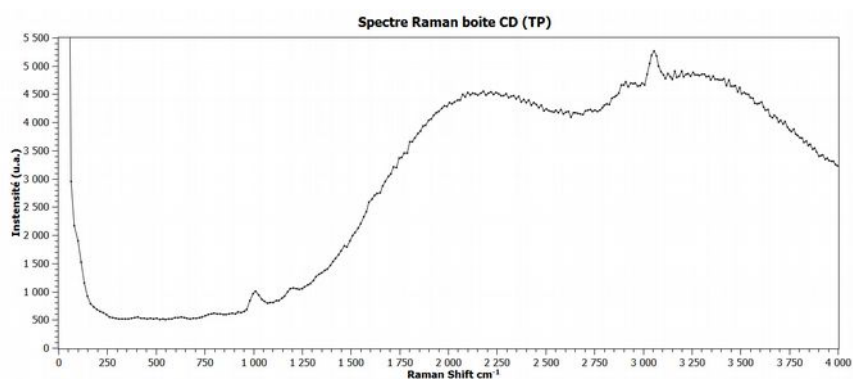
Boîte de fromage
Spectre 2X 15s



...Probablement composé de PMMA



Boîte de CD
Spectre 2X 15s



...Probablement composé de PS

Le tri sélectif ...

La consommation des français dépasse 4 millions de tonnes chaque année. Les secteurs d'utilisation sont l'emballage (38%), le bâtiment (19%), l'électricité (10%), les transports (10%), ...

Moins de 1% de ces déchets sont actuellement recyclés, le reste vient de leur incinération. Les déchets de matières plastiques provenant de l'industrie, du transport et de la distribution des marchandises sont quant à eux plus couramment recyclés (145.000 tonnes/an). C'est donc aussi au niveau des ménages qu'un effort doit être consenti pour permettre aux déchets de plastiques d'intégrer une filière de recyclage (économie d'énergie et de matières premières, moindre pollution que lors de la production de nouveaux matériaux, diminution de la quantité de déchets et du prix de leur élimination).

Étant donné leurs différences physiques, les différents types de plastiques ne peuvent être recyclés de la même manière. Il est donc important de pouvoir les différencier et les trier afin de participer aux collectes sélectives.

Ils sont regroupés suivant les 6 sigles ci-dessous :



Questions :

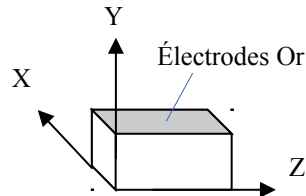
- Retrouvez dans la littérature la signification de chacun de ces signes
- Attribuez à chaque plastique sa catégorie de recyclage

IV.3 Application à l'étude d'un cristal

Le cristal objet de l'étude est le Niobate de Lithium (LiNbO_3). Il est décrit de manière détaillée (fabrication, propriétés optiques, études Raman, ...) dans les thèses fournies dans le répertoire "Biblio Raman".

Utilisez le cristal de Niobate de lithium en le manipulant avec soin à l'aide de la pince fournie.

Ce cristal dispose d'une seule face polie pour chaque direction. Une électrode d'or a été déposée dans la direction Y. La dimension la plus longue du cristal correspond à l'axe Z. Enfin, par déduction, la dernière direction correspond à X.



En utilisant le mode continu avec 200-500 ms d'acquisition, vous devriez observer des pics faiblement intenses qui vous serviront pour le réglage de la focalisation dans l'échantillon.

Placez alors le polariseur avant la lentille de focalisation.

Régalez ensuite le temps d'acquisition à 15 sec., sans oublier d'enregistrer au préalable le bruit de fond sur cette même durée.

Questions :

- en orientant le polariseur et l'échantillon, étudiez les différentes configurations : $X(YY)\bar{X}$, $X(ZZ)\bar{X}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Y(ZZ)\bar{Y}$, $Z(XX)\bar{Z}$ et $Z(YY)\bar{Z}$
- Observez-vous des similitudes dans certains spectres ?
- Identifiez les modes de vibrations sensibles à la polarisation
- Attribuez les raies Raman aux modes de vibration du cristal

Spectre Raman LN polarisé $Y(XX)\bar{Y}$

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman Dida Concept

Longueur d'onde excitatrice : 532nm.

Puissance laser sur échantillon : 35mW.

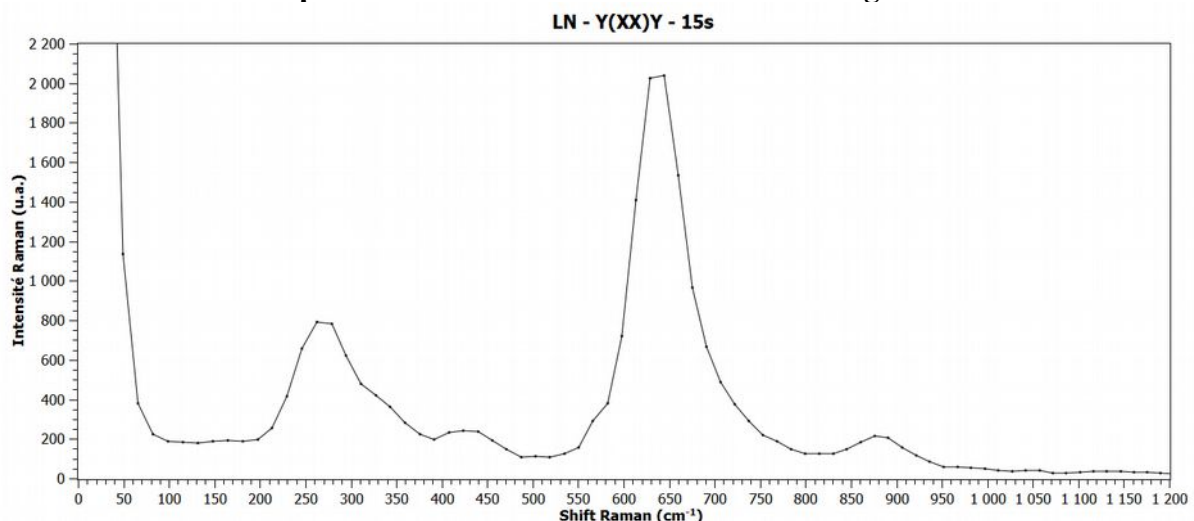
Temps d'acquisition : 15s, 1x.

Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.

Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.

Plage spectrale : $100\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 535\text{-}575\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :



Spectre Raman LN polarisé $Y(ZZ)\bar{Y}$

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman Dida Concept

Longueur d'onde excitatrice : 532nm.

Puissance laser sur échantillon : 35mW.

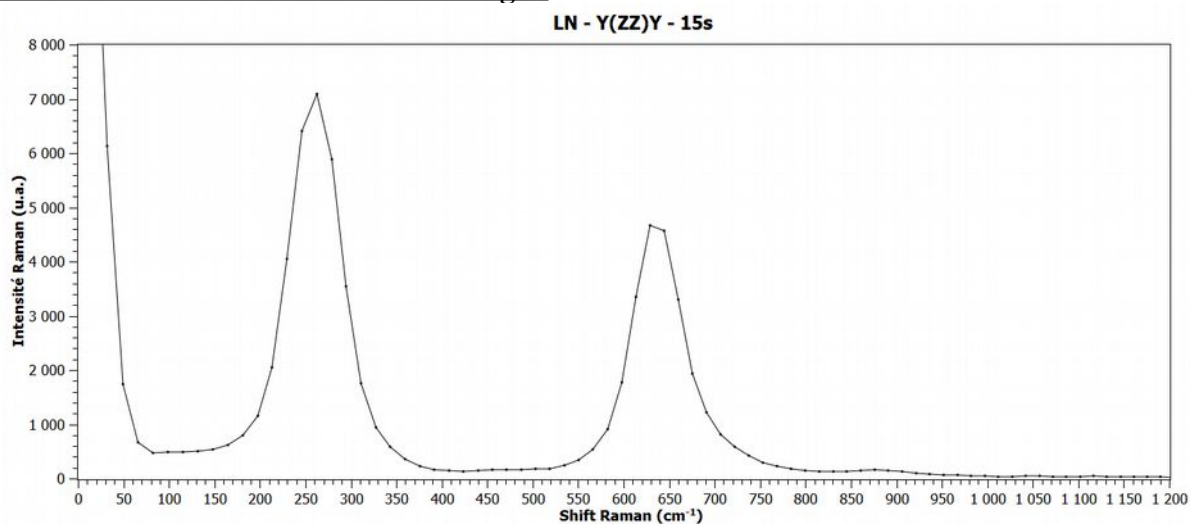
Temps d'acquisition : 15s, 1x.

Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.

Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.

Plage spectrale : $100\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 535\text{-}575\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :



Spectre Raman LN polarisé $X(YY)\bar{X}$

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman Dida Concept

Longueur d'onde excitatrice : 532nm.

Puissance laser sur échantillon : 35mW.

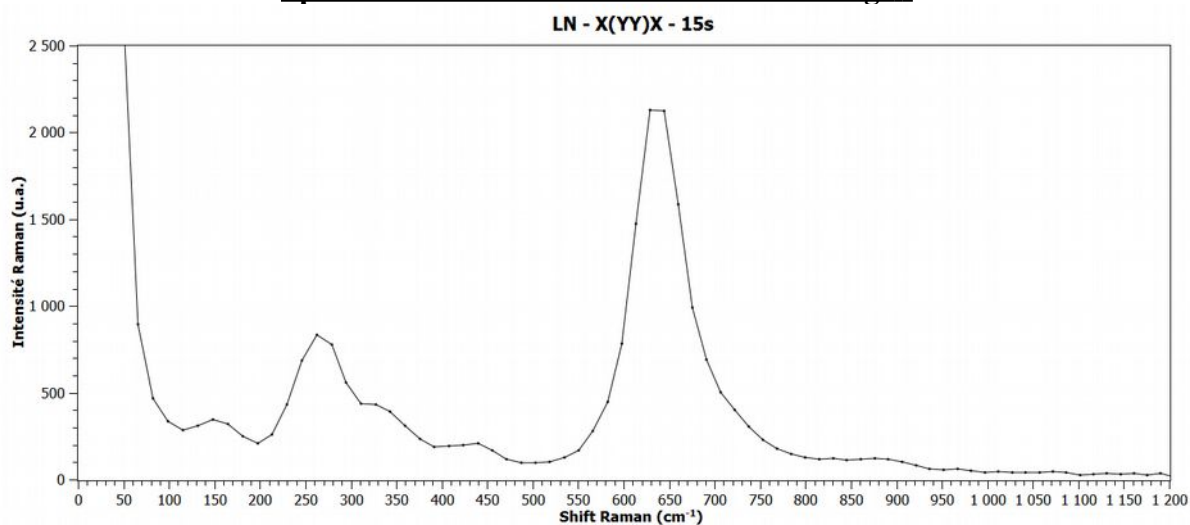
Temps d'acquisition : 15s, 1x.

Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.

Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.

Plage spectrale : $100\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 535\text{-}575\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :



Spectre Raman LN polarisé $X(ZZ)\bar{X}$

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman Dida Concept

Longueur d'onde excitatrice : 532nm.

Puissance laser sur échantillon : 35mW.

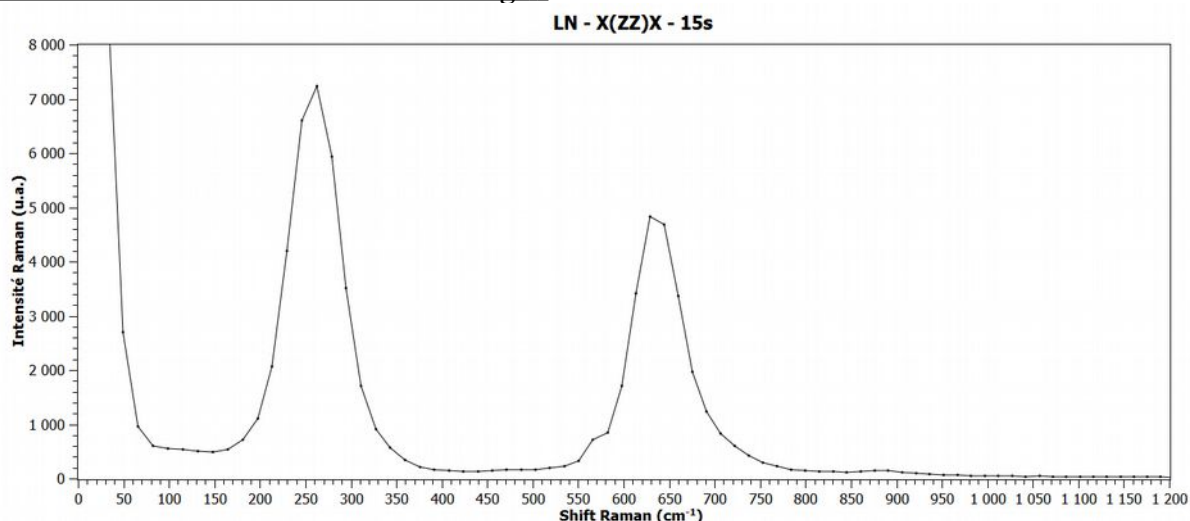
Temps d'acquisition : 15s, 1x.

Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.

Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.

Plage spectrale : $100\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 535\text{-}575\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :



Spectre Raman LN polarisé $Z(YY)\bar{Z}$

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman Dida Concept

Longueur d'onde excitatrice : 532nm.

Puissance laser sur échantillon : 35mW.

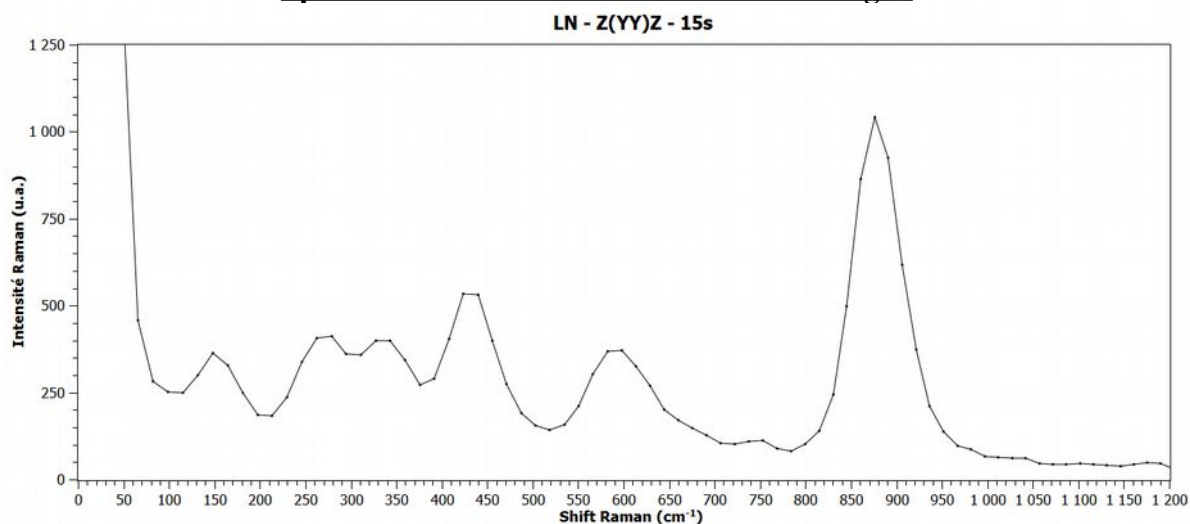
Temps d'acquisition : 15s, 1x.

Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.

Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.

Plage spectrale : $100\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 535\text{-}575\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :

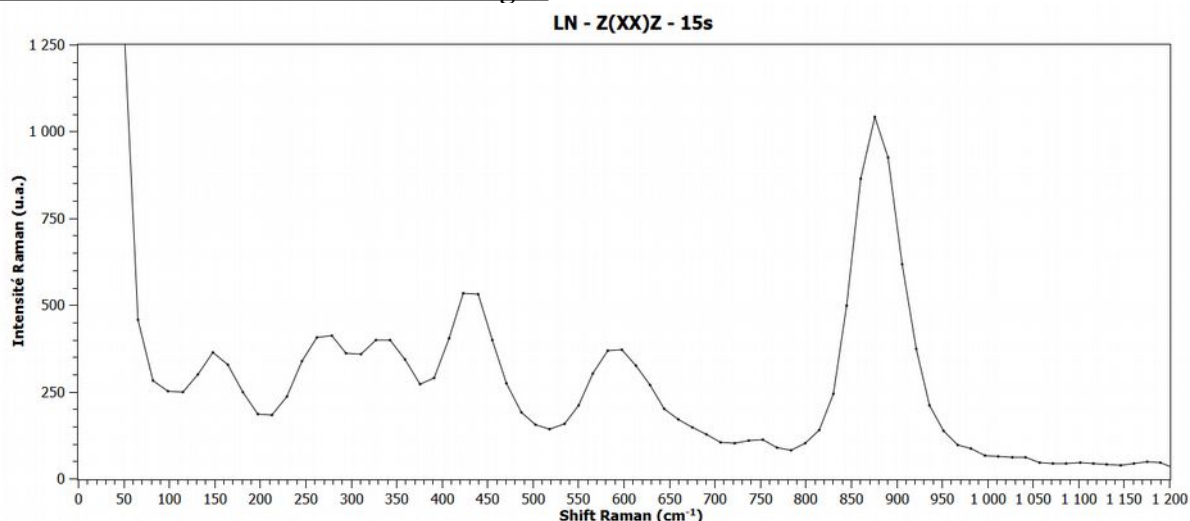


Spectre Raman LN polarisé Z(XX) \bar{Z}

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman Dida Concept
 Longueur d'onde excitatrice : 532nm.
 Puissance laser sur échantillon : 35mW.
 Temps d'acquisition : 15s, 1x.
 Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.
 Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.
 Plage spectrale : $100\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 535\text{-}575\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :



X et Y sont équivalents. Cette propriété peut s'observer en comparant les spectres $\bar{X}(YY)\bar{X}$ et $Y(XX)\bar{Y}$ ou encore entre $Z(XX)\bar{Z}$ et $Z(YY)\bar{Z}$.

On remarque entre autre une forte dépendance de la raie à 280 cm^{-1} avec la polarisation.

Ces spectres peuvent être exploités plus en profondeur et être comparés aux résultats obtenus dans la thèse de Sabrina MIGNONI.

Ce cristal a pour groupe d'espace R3c et pour groupe ponctuel C3v.

La théorie des groupes nous donne la représentation irréductible du Niobate de Lithium :

$$4A1(Z) + 9E(X) + 9E(Y) + 5A2$$

Cette décomposition fournit le nombre de modes et leur symétrie. La lettre entre parenthèses fournit la direction du mouvement associé au mode.

Les modes A2 sont inactifs en Raman.

La maille unitaire primitive du niobate de lithium contient 10 atomes, donnant 30 degrés de liberté. Ils sont associés aux modes de phonons optiques, en plus des trois modes de phonons acoustiques.

On retrouve bien 27 modes optiques dans l'équation précédente.

Comme uniquement les 4 modes A1 et les 9 modes E doublement dégénérés sont actifs, on peut attendre un total de seulement 13 modes de phonons dans les spectres Raman.

Un mode est transverse optique (TO) dans le cas où la direction de polarisation des modes est perpendiculaire à la direction de propagation et longitudinal optique (LO) dans le cas où la direction de polarisation des modes est parallèle à la direction de propagation.

On peut distinguer des fréquences de phonon différentes selon le caractère TO ou LO du phonon car les champs électrostatiques de longue portée dans un cristal ionique séparent l'énergie des modes LO et TO.

Il est donc possible d'observer 26 raies Raman dans le niobate de lithium. Toutefois, le nombre de modes observés va dépendre de l'orientation du cristal par rapport au spectromètre et aux directions de polarisation de la lumière incidente et diffusée.

A chaque mode de symétrie est associé un tenseur Raman :

où les composantes a, b, c et d représentent des dérivées de polarisabilité

Les règles de sélection pour un cristal de LN sont représentées dans le tableau ci-dessous .

$$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

$$E(X) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$E(Y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}$$

Configuration	Modes attendus selon les règles de sélection
X(YY)X	$A_1(a)[TO] + E(-c)[TO]$
X(YZ)X	$E(d)[TO]$
X(ZY)X	$E(d)[TO]$
X(ZZ)X	$A_1(b)[TO]$
Y(XX)Y	$A_1(a)[TO] + E(c)[LO]$
Y(XZ)Y	$E(d)[TO]$
Y(ZX)Y	$E(d)[TO]$
Y(ZZ)Y	$A_1(b)[TO]$
Z(YX)Z	$E(c)[TO]$
Z(XY)Z	$E(c)[TO]$
Z(XX)Z	$A_1(a)[LO] + E(c)[TO]$
Z(YY)Z	$A_1(a)[LO] + E(-c)[TO]$

TAB. 2.1 – Modes attendus selon les règles de sélection en retrodiffusion

Modes $A_1[TO]$

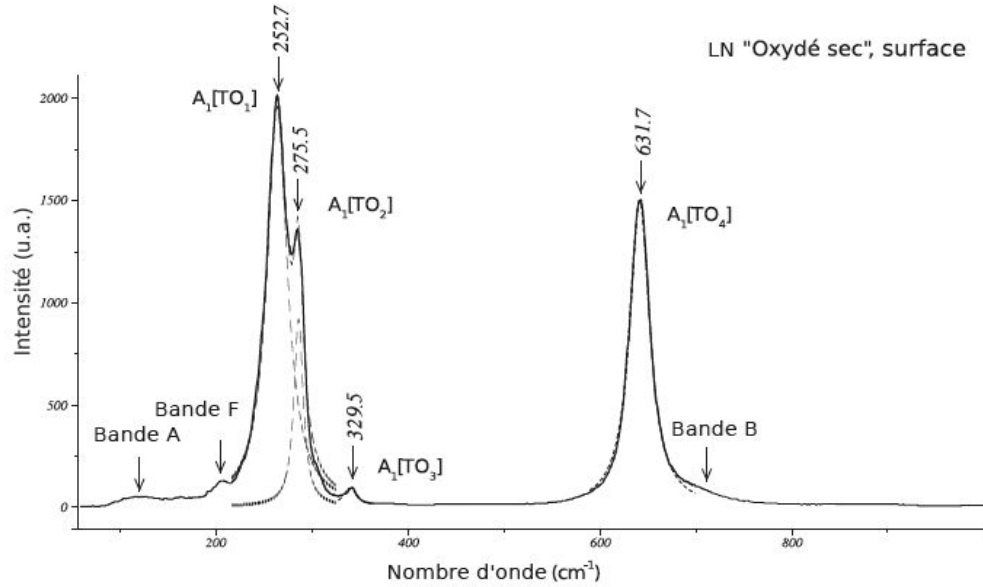


FIG. 4.1 – Spectre Raman des modes $A_1[TO]$ mesuré à la surface ($X = 0 \mu m$) de l'échantillon LN "oxydé sec" dans la configuration $Y(ZZ)Y$ pendant $2 \times 10s$. En pointillés est représenté le résultat de l'ajustement du spectre à l'aide d'oscillateurs harmoniques amortis.

Mode	$A_1[TO]$ (cm^{-1})	$A_1[LO]$ (cm^{-1})
1	253.4	273.0
2	276.7	331.0
3	333.6	428.0
4	633.3	874.0

TAB. 4.1 – Fréquences des modes $A_1[TO]$ et $A_1[LO]$ de LN selon Kaminov et al. (1967) [107]

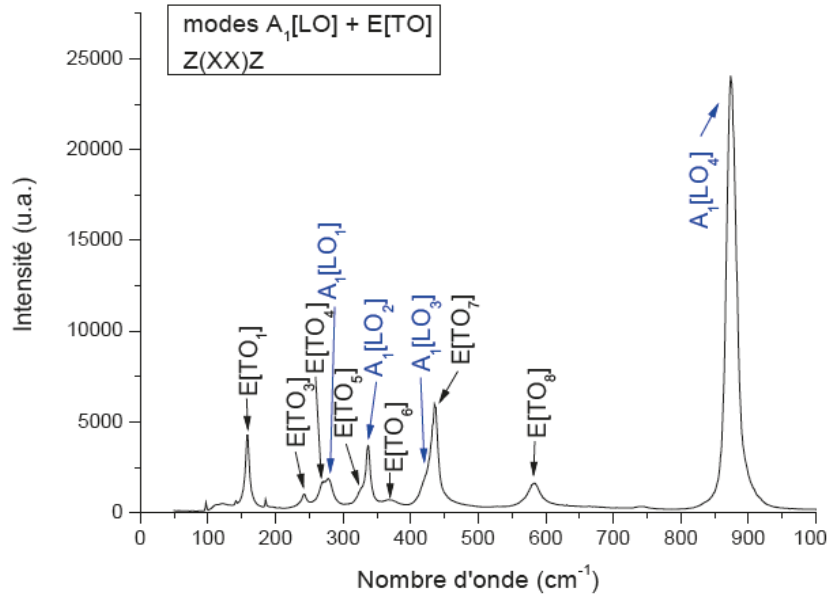


FIG. 4.4 – Spectre Raman des modes $A_1[LO]$ et $E[TO]$ sur un échantillon de LN congruent dans la configuration $Z(XX)Z$ (temps d'acquisition $3 \times 30s$).

Mode	$E[TO]$ (cm^{-1})	$E[LO]$ (cm^{-1})
1	152.8	186.5
2	177.3	194.9
3	238.3	240.4
4	264.2	299.0
5	321.9	345.0
6	369.5	424.2
7	432.4	456.0
8	580.0	625.0
9	609.8	878.0

TAB. 4.2 – Fréquences des modes $E[TO]$ et $E[LO]$ de LN selon Ridah et al. (1997) [51]

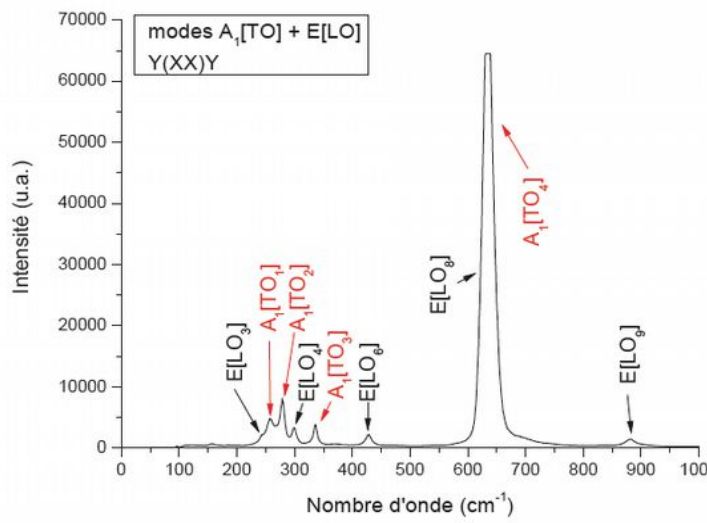


FIG. 4.6 – Spectre Raman des modes $E[LO]$ et $A_1[TO]$ sur un échantillon de LN congruent dans la configuration $Y(XX)Y$ (temps d'acquisition $3 \times 10s$).

IV.4 Application à l'étude de minéraux

Le cas précédent traitait d'un cristal synthétisé. Ce même genre d'étude peut être mené sur des cristaux ou des minéraux naturels, avec des états de surface aléatoires. Nous nous proposons d'en aborder 2 exemples : le soufre et la calcite.

Spectre Raman du Soufre

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman Dida Concept

Longueur d'onde excitatrice : 532nm.

Puissance laser sur échantillon : 35mW.

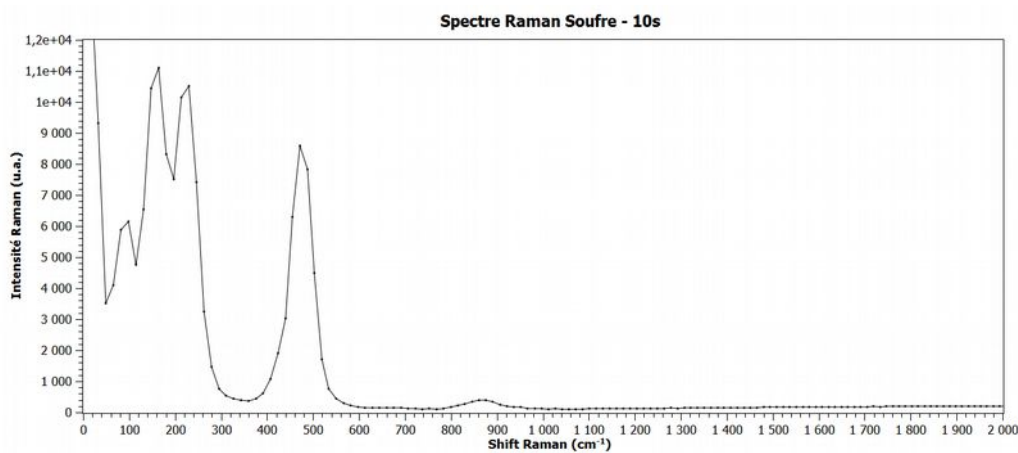
Temps d'acquisition : 10s, 1x.

Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.

Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.

Plage spectrale : $0\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 532\text{-}595\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :



Spectre Raman de la calcite

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman Dida Concept

Longueur d'onde excitatrice : 532nm.

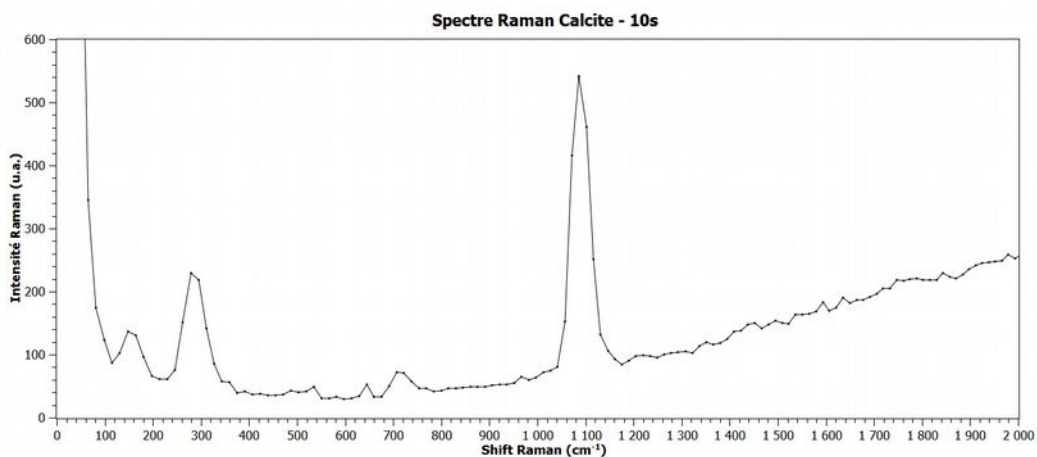
Puissance laser sur échantillon : 35mW.

Temps d'acquisition : 10s, 1x.

Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.

Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.

Plage spectrale : $0\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 532\text{-}595\text{nm}$.



IV.5 Application à l'étude de liquides

L'avantage de la spectroscopie Raman est que vous pouvez analyser des produits à l'intérieur de bouteille ou de cuve sans avoir besoin de les ouvrir, de réaliser un prélèvement et d'analyser les composants. Le spectre Raman vous donnera directement une information sur le type de molécules présentes ainsi que leur quantification (si vous aviez effectué un étalonnage préalable).

Questions :

- Etablir les spectres des différents liquides à votre disposition :

- Eau distillée
- Acétone
- Ethanol

- Repérez les bandes principales.

- Attribuez pour chaque bande principales un type de liaison. (cf Annexes)

- Réalisez les spectres de l'éthanol et de l'acétone dans l'eau des concentrations 1/5, 2/5, 3/5, 4/5 ainsi que le spectre de la solution inconnue.

- Retrouver dans les spectres des mélanges, les bandes Raman correspondantes respectivement à l'éthanol, l'acétone et l'eau.

Spectre Raman de l'acétone

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman 1 Dida Concept

Longueur d'onde excitatrice : 532nm.

Puissance laser sur échantillon : 35mW.

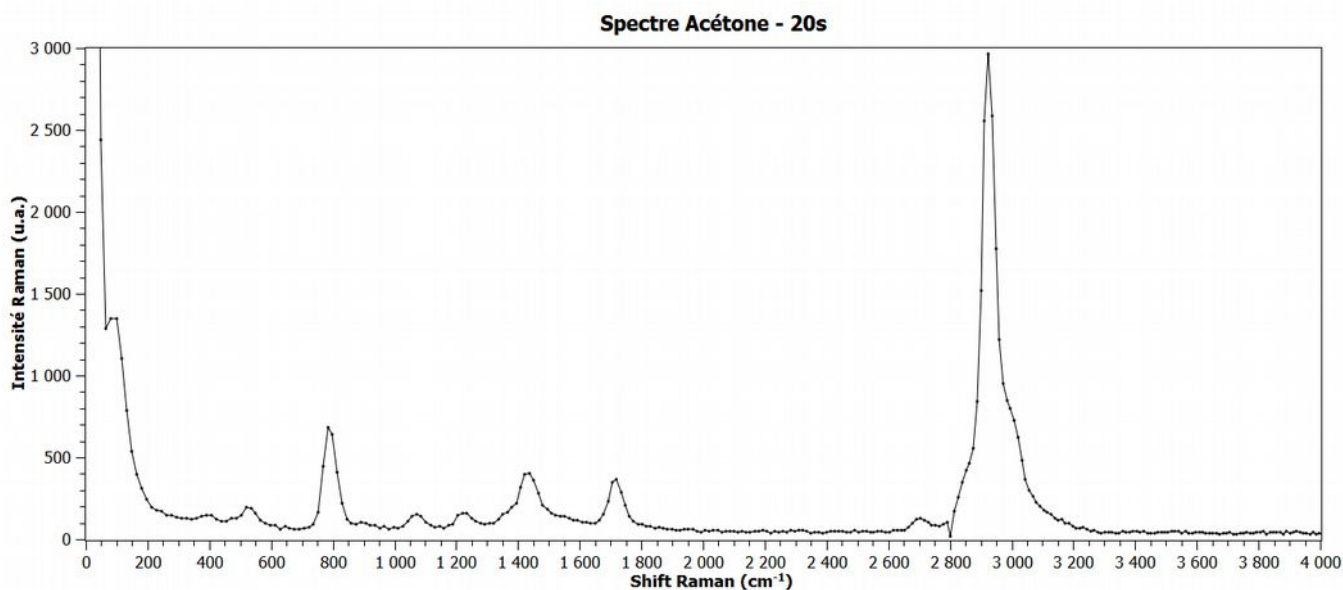
Temps d'acquisition : 20s, 1x.

Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.

Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.

Plage spectrale : $100\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 534\text{-}675\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :



Spectre Raman de l'éthanol

Paramètre de mesure :

Appareil de mesure : TP Raman 1 Dida Concept

Longueur d'onde excitatrice : 532nm.

Puissance laser sur échantillon : 35mW.

Temps d'acquisition : 20s, 1x.

Optique de focalisation : lentille de focale 40 mm.

Résolution: $\approx 18\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 1.5\text{nm}$.

Plage spectrale : $100\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ soit $\approx 534\text{-}675\text{nm}$.

Spectre réalisé avec le TP avec un filtre Edge :

