

CHAPITRE 4 : SPECTROSCOPIE RAMAN

4.1. INTRODUCTION

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.

4.2. 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 4.1) :

- 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.

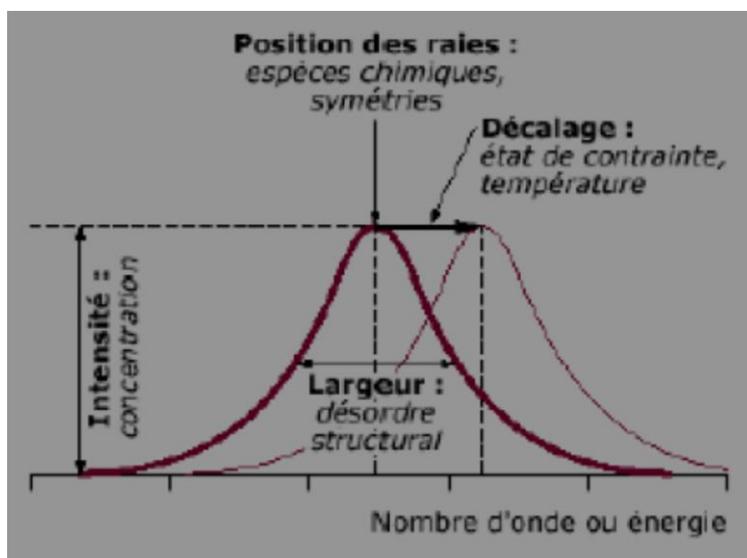


Figure 4.1 : Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être un l'origine d'un déplacement des pics.

Exemples d'application :

- détermination de la nature chimique d'une espèce (acquisition d'un spectre de surface),
- étude de la répartition de différents composés (cartographie Raman en 2D ou 3D),
- étude de la diffusion d'un produit (profil),
- détermination du degré de cristallinité,
- analyse de contraintes ...

4.3. PRINCIPE

Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h\nu_0 = h c/\lambda_0$$

avec h : constante de Planck (6.63×10^{-34} J.s), ν_0 : fréquence de la radiation incidente, c : vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 km.s⁻¹) et λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente.

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 4.2** 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.

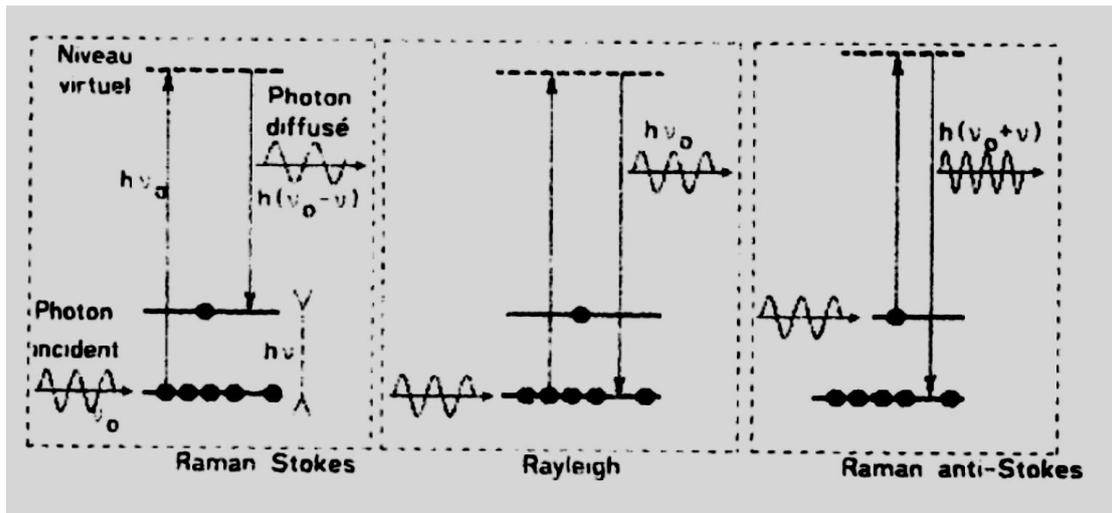


Figure 4.2 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman

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 (voir *Figures 4.3 et 4.4*).

Le *nombre d'onde* $\bar{\nu}$ est défini par la relation suivante :

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

avec $\bar{\nu}$: 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 .

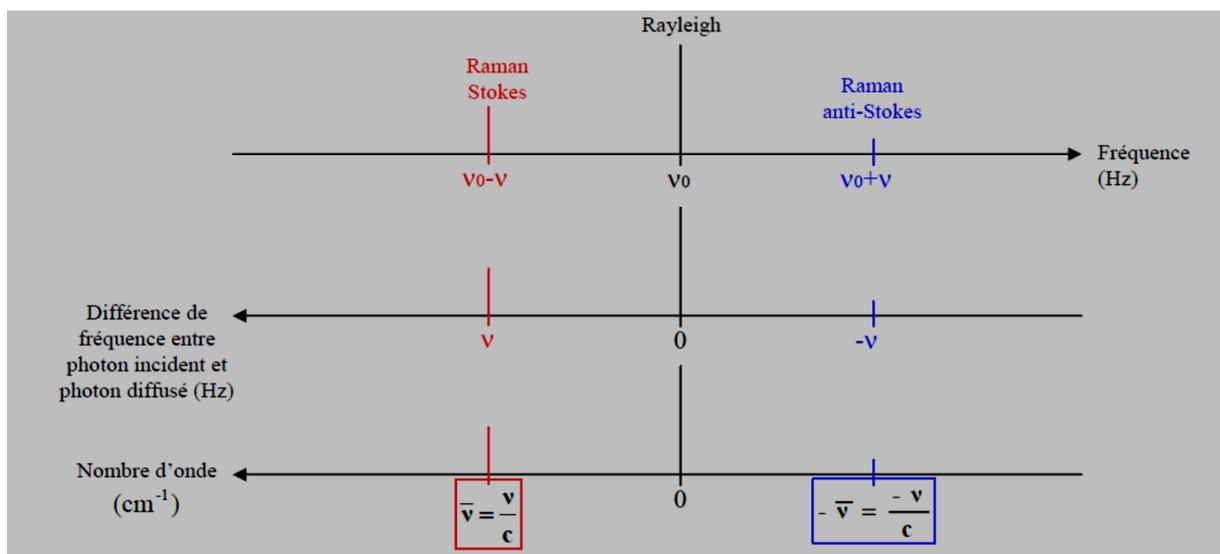


Figure 4.3 : Correspondance entre fréquence et nombre d'onde

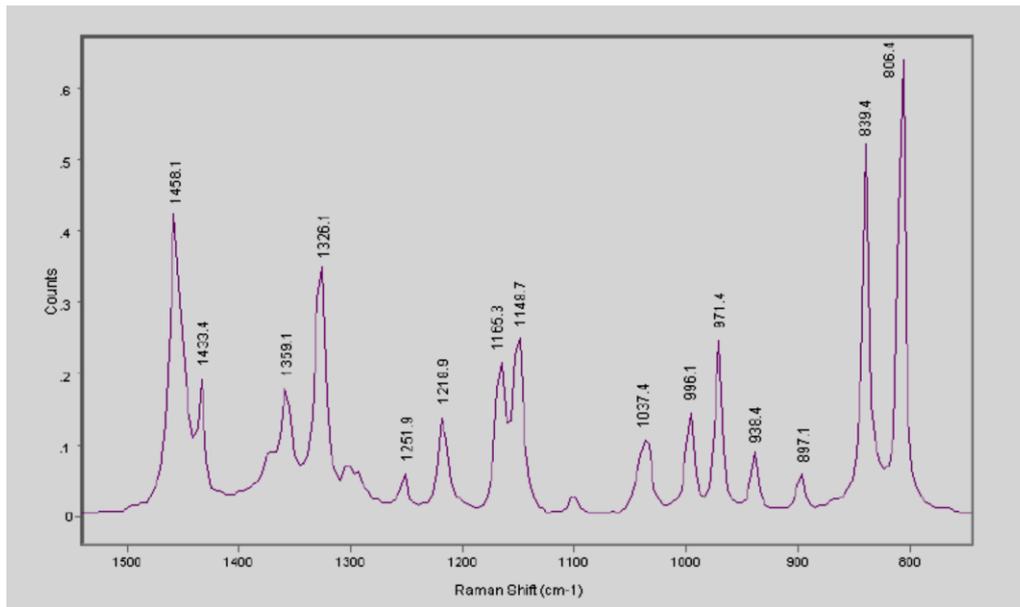


Figure 4.4 : Exemple d'un spectre Raman (polypropylène)

4.4. APPAREILLAGE

Les éléments de base formant un spectromètre *Raman* sont représentés sur la *figure 4.5* et explicités par la suite.

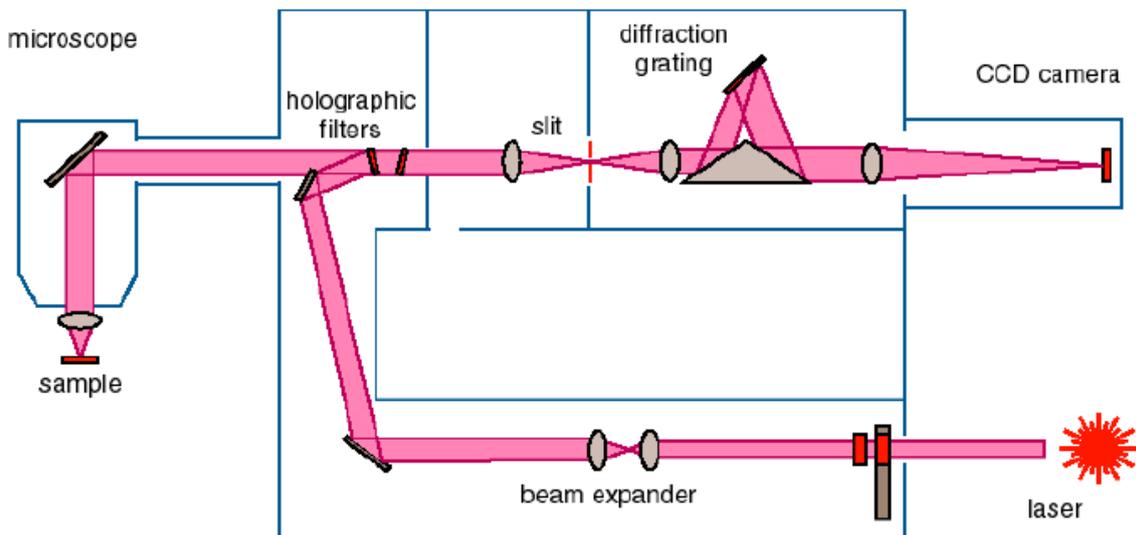


Figure 4.5 : Représentation schématique d'un spectromètre Raman

4.4.1. Source laser

Le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue. Il existe des sources laser dans l'ultraviolet (UV), le visible et le proche infra rouge (NIR) selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse.

- Domaine de l'UV :

244nm (Argon)

325nm (He-Cd)

363.8nm (Ar⁺⁺)

- Domaine du visible :

488nm (Ar⁺, bleu)

514nm (Ar⁺, vert)

532nm (YAG, vert)

633nm (HeNe, rouge)

- Domaine du proche IR :

785nm (diode laser)

830nm (diode laser)

Un pré-monochromateur ou filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites plasma se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice. Le faisceau passe ensuite par un polariseur placé à l'entrée du microscope, fixant la polarisation incidente.

4.4.2. Microscope

Le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée.

4.4.3. Filtre de réjection

Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique de type "notch" ou "edge" est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense.

4.4.4. Monochromateur

Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de localiser spatialement la lumière (cf § résolution spatiale). Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique de 600, 1200, 1800, 2600 ou 3600 traits/mm, dispersant les photons selon leur longueur d'onde (le choix du nombre de traits étant fonction de la longueur d'onde incidente). Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur. Certains appareillages disposent de plusieurs monochromateurs, dans le but d'améliorer la résolution spectrale (cf § résolution spectrale) et le taux de réjection (c'est à dire la capacité à éliminer la raie Rayleigh).

4.4.5. Détecteur

Il existe deux types de détecteurs sur le marché : CCD ou InGaAs selon la gamme de longueurs d'onde que l'on souhaite analyser.

Détecteur CCD (Charge Coupled Device) : il s'agit d'un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé. Son domaine spectral est compris entre 400nm et 1µm.

Détecteur InGaAs (monocanal) : il s'agit d'un détecteur spécialement conçu pour l'IR. Il présente un rapport signal/bruit meilleur qu'un détecteur CCD, mais une résolution moindre.

4.5. INTENSITE, PROFONDEUR DE PENETRATION ET RESOLUTION

4.5.1. Intensité

L'intensité du signal Raman dépend de la fréquence (donc de la longueur d'onde) du laser utilisé :

$$I \propto \nu^4 \Rightarrow I \propto \frac{1}{\lambda^4}$$

avec I : intensité du signal **Raman**, ν : fréquence de la radiation incidente et λ : longueur d'onde de la radiation incidente.

Cela revient à dire que le signal **Raman** est d'autant plus intense que le laser est énergétique. Une source dans le proche IR donnera donc un signal Raman moins intense qu'une source UV, impliquant des temps d'acquisition plus longs.

4.5.2. Profondeur de pénétration

La profondeur de pénétration du laser dans l'échantillon est fonction de la longueur d'onde du laser : plus cette dernière est grande, plus le laser va pénétrer dans l'échantillon. Ce facteur est à prendre en compte lors de l'analyse d'un échantillon multicouche par exemple.

4.5.3. Résolution

A. Résolution latérale

La résolution latérale (RL) est définie par la relation :

$$RL = 1.22\lambda/NA$$

avec λ : longueur d'onde de la radiation incidente et NA : ouverture numérique de l'objectif.

L'ouverture numérique de l'objectif correspond à :

$$NA = n \cdot \sin(\alpha)$$

avec α : demi grand angle au sommet et n : indice du milieu

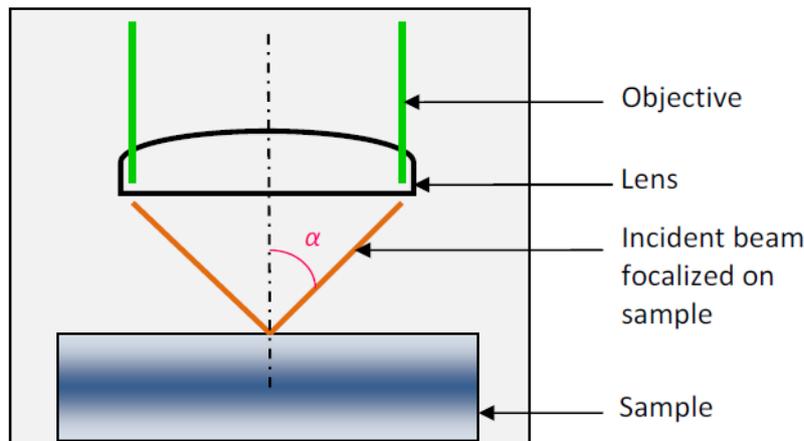


Figure 4.6 : Résolution latérale

La résolution latérale, correspondant au diamètre minimum du spot lumineux sur l'échantillon, est donc d'autant meilleure que la longueur d'onde du laser est courte et que l'ouverture numérique de l'objectif est grande.

B. Résolution axiale

Pour un échantillon solide transparent, la résolution axiale correspond à deux ou trois fois la résolution latérale. Pour un échantillon solide non transparent, la résolution axiale dépend du coefficient de photoabsorption du matériau.

C. Résolution spatiale

La résolution spatiale est améliorée en utilisant un microscope confocal. Les photons diffusés sont dirigés sur une ouverture de dimensions réduites (trou confocal) agissant comme un filtre spatial et permettant une réduction du volume analysé. La profondeur de champ est alors réduite à $\sim 1\mu\text{m}$ à la surface. L'inconvénient est que 98% des photons **Raman** sont rejetés, impliquant des temps d'acquisition plus longs. La microscopie confocale permet également de réduire l'émission de fluorescence.

D. Résolution spectrale

La résolution spectrale (RS) est inversement proportionnelle à la focale du monochromateur et au nombre de traits du réseau dispersif :

$$RS \propto 1/F.N$$

avec F : focale du monochromateur et N : nombre de traits du réseau.

Elle est également influencée par la température à laquelle l'expérience est réalisée. La résolution spectrale est d'autant meilleure que la focale du monochromateur est grande, que le nombre de traits du réseau dispersif est important, et que la température de la pièce est basse.