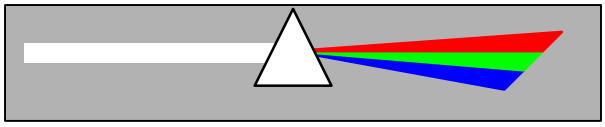
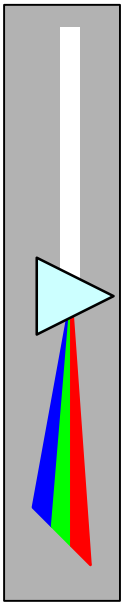
ECOLE DES MINES SAINT-ETIENNE

SPECTROSCOPIE

RAMAN



Techniques spectrométriques



Techniques spectrométriques

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS 3

1.1. BREF HISTORIQUE DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN. 3

2. MISE EN OEUVRE 4

2.1. DOMAINES D'APPLICATION, DESCRIPTION SOMMAIRE ET SCHÉMA DE PRINCIPE 4

2.1.1. Principe de la spectromètrie RAMAN 4

2.1.2. Structure d'un spectromètre Raman 5

2.1.3. Les avantages de la spectroscopie Raman 6

2.2. GÉNÉRALITÉS TECHNOLOGIQUES 8

2.2.1. Sources 8

2.2.2. Séparation des rayonnements 9

2.2.3. Détection 10

2.3. RÉALISATIONS PARTICULIÈRES. 11

2.3.1. La microsonde Mole 11

2.3.2. Filtres holographiques 13

2.3.3. Applications 14

2.4. COMPLÉMENTS THÉORIQUES 15

3. OFFRES COMMERCIALES 18

3.1. INSTRUMENT SA 18

3.1.1. modèles perfectionnés. 18

3.1.2. modèles intermédiaires 20

3.1.3. appareils de taille réduite 23

3.2. NICOLET 27

4. BIBLIOGRAPHIE 28

SPECTROMETRIE RAMAN

1. Généralités

1.1. Bref historique de la spectroscopie Raman.

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse *inélastique*. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible - approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son découvreur, et le changement de fréquence est appelé effet Raman. A la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue la principale méthode *non-destructive* d'analyse chimique.

Après la Seconde Guerre Mondiale, la spectroscopie infrarouge est devenue la méthode la plus répandue, principalement à cause du fait qu'elle est beaucoup plus facile à utiliser de part le développement de capteurs infrarouges très sensibles et des avancées de l'électronique. Les mesures par spectroscopie infrarouge devinrent une pure routine, alors que la spectroscopie Raman nécessitait des opérateurs très qualifiés et des chambres noires.

Malgré le développement des lasers dans les années 60, la spectroscopie Raman resta largement confinée dans les laboratoires, car nécessitant toujours des gens très qualifiés pour obtenir des spectres très simples. Le système nécessitait d'être constamment surveillé et calibré du fait que les échelles de longueur d'onde utilisées dépendaient largement des conditions ambiantes, des analyses fiables et des données bibliographiques n'étant pas du tout répandues à l'époque. De plus, la spectroscopie Raman souffrait fortement du phénomène de fluorescence. La fluorescence est une forte émission lumineuse venant de l'échantillon et qui interfère avec - et souvent noie complètement - le faible effet Raman. Cependant, le risque qu'un échantillon inconnu soit fluorescent est fortement dépendant de la longueur d'onde du laser utilisé pour l'excitation. Des publications récentes ont montré que plus de 40% des échantillons naturels souffre de fluorescence, même avec des procédés modernes utilisant de la lumière rouge (environ 800 nm) pour l'excitation. Ce n'est qu'en rapprochant la longueur d'onde de l'infrarouge (longueurs d'onde d'environ 1 micron) que le risque de fluorescence descend à quelques pour-cent.

En 1986, un interféromètre commercial infrarouge/transformée de Fourier et une source d'excitation proche de l'infrarouge ont été combinés pour obtenir un spectre Raman. Ceci a donné beaucoup de points positifs :

l'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à de la fluorescence et permet d'utiliser des lasers plus puissants sans photo décomposition.

la base de données d'interférométries obtenues par transformée de Fourier et spectroscopie Raman est maintenant comparable à celle obtenues par infrarouge. Ceci réduit de façon spectaculaire la vitesse de recherche et rend l'identification d'un échantillon triviale.

des librairies précises de spectre et d'analyses quantitatives sont disponibles pour la spectroscopie Raman.

Ainsi, la possibilité d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et la capacité de collecter un grand nombre de spectre avec une haute résolution en une seule mesure ont rendu la technique Raman accessible à un nombre beaucoup plus grand de scientifiques.

2. Mise en oeuvre

2.1. Domaines d'application, description sommaire et schéma de principe

2.1.1. *Principe de la spectromètrie RAMAN.*

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il reémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

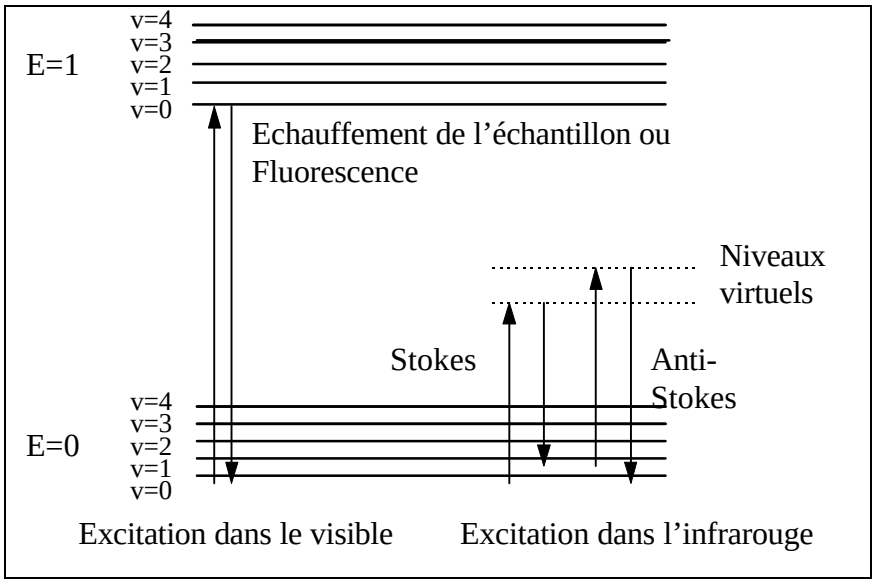


Figure 1: Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

Dans le cadre de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison de celles des photons incidents. Comme l'indique le

schéma ci dessus cette dernière ne correspond pas à un saut entre deux niveaux énergétiques et l'explication du phénomème Raman doit faire intervenir des niveaux énergétiques virtuels.

Pourtant une molécule ne peut à priori absorber un photon pour passer à un état plus excité que si l'énergie de ce dernier correspond à l'écart entre le niveau énergétique actuel de la molécule et un autre niveau "permis". C'est le système de la quantification des niveaux d'énergie.

Or, ici, on observe que la molécule absorbe quand même une partie du rayonnement incident, juste ce qu'il faut pour sauter sur un niveau d'énergie possible. Du point de vue quantique, on peut l'expliquer en utilisant la relation d'incertitude d'Heiseinberg:

$$\Delta E.\Delta t \geq \underline{h}/2\pi$$

Comme le laps de temps pendant lequel la molécule s'approprie l'énergie nécessaire est très court, l'incertitude sur l'énergie est très grande. La molécule peut donc utiliser une partie de l'énergie incidente. Le photon qui a cédé une fraction de son énergie a maintenant une énergie $h\upsilon-\Delta E$, où ΔE représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie permis (de rotation ou de **vibration** translation). Il est donc caractérisé par une fréquence plus faible (raies Stokes)

Le phénomène aboutissant à la formation des raies Anti-Stockes est similaire:

Lorsqu'une molécule est dans un état excité -ce qui est très peu probable - elle peut se désexciter en donnant de l'énergie à un photon incident. Le photon a alors l'énergie $h\upsilon+\Delta E$. Ce qui se traduit en terme spectral par l'apparition de raies symétriques à celles de Stokes (par rapport à celle de Rayleigh ie la longueur d'onde incidente). Leur amplitude est toutefois faible (inférieure à celle des raies Stokes notemment) car conformément à la loi de répartition de Boltzmann la probabilité de présence des états excités est très faible.

2.1.2. Structure d'un spectromètre Raman

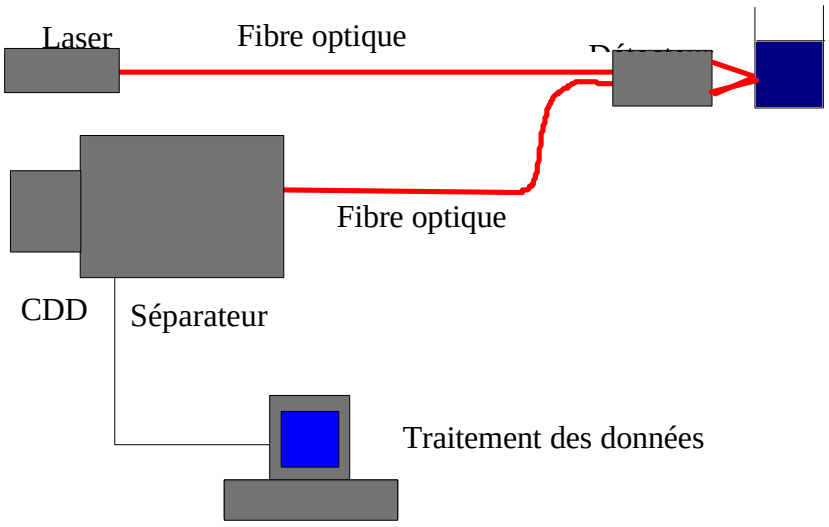


Figure 2: Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

Le spectromètre Raman est constitué suivant le schéma précédent: les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis

acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

Les informations accessibles par spectromètrie Raman

Les informations apportées par la spectoscopie 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

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline.

Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée.

2.1.3. Les avantages de la spectroscopie Raman

Les caractéristiques de la spectroscopie Raman

- L'échantillon n'est pas dégradé. La méthode est non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.

- Elle est facile à mettre en oeuvre. Le temps de préparation est nul ou quasi nul. La nature des échantillons solide, liquide, ou gazeuse n'intervient pas. Elle ne requiert de plus qu'une faible quantité d'échantillon (1 µg).

- Elle peut être utilisée dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la stucture peut être orientée ou non).

- Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques, et offre la possibilité de mesures in situ.

- Elle est applicable aux solides atomiques

- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à 10^{-18} m^3)

- Elle permet de travailler en milieu 'hostile', notamment à haute température, en présence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée.

-Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficile à réaliser).

Dans la plupart des cas, la spectroscopie Raman permet d'obtenir à peu près le même type de résultats que la spectroscopie infrarouge, bien que le principe de la méthode soit différent. Moins utilisée en raison de son coût, elle présente toutefois un certain nombre d'avantages :

- l'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, décomposition des substances colorées...) en choisissant une longueur d'onde adéquate
- aucune polarisation permanente des molécules n'est nécessaire (méthode efficace sur le molécules diatomiques homonucléaires)
- la présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman (l'eau peut ainsi être utilisée comme solvant)
- l'utilisation de cellules en verre est possible car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés et son spectre Raman est très faible
- les échantillons peuvent être utilisés sous n'importe quelle forme, sans être dilués ni altérés.

Ces avantages sont toutefois contrebalancés par la gêne provoquée par quelques phénomènes tels que :

- l'émission du corps noir (par échauffement de l'échantillon)
- la fluorescence (elle est beaucoup plus intense que l'effet Raman lorsqu'elle se produit mais elle peut être évitée en changeant de longueur d'onde)
- les réactions photochimiques (décomposition des substances colorées...)
- les réactions multiphotoniques
- la décomposition des échantillons par échauffement

De plus les progrès technologiques tendent à réduire le surcoût de la spectroscopie Raman, et accroissent ses performances. Ainsi, le spectromètre Raman à Transformée de Fourier présente des avantages supplémentaires :

- le problème de fluorescence ne se pose plus grâce à l'utilisation d'une raie excitatrice peu énergique (radiation à 1064 nm du laser Nd:YAG dans le proche infrarouge)
- les substances colorées ne risquent pas de se décomposer pour la même raison
- l'analyse est plus rapide car tous les éléments spectraux sont mesurés simultanément
- la sensibilité est meilleure car une plus grande quantité de photons est détectée dans le même temps
- les fréquences sont déterminées avec précision grâce à un laser qui mesure la position du miroir mobile de l'interféromètre.

2.2. Généralités technologiques

2.2.1. Sources

- **Généralités**

Dans la spectroscopie Raman, on irradie l'échantillon par une source laser, qui est très intense, et où la longueur d'onde d'excitation peut être choisie dans un domaine assez large. On distingue les lasers continus et les lasers pulsés.

Il faut trouver un compromis entre l'intensité de la source et la sélection en fréquence. Pour cela sont placés après la source laser une lentille et un filtre, qui est généralement un filtre interférentiel passe-bande en fréquence ou un prisme monochromateur. On désire en effet une grande transmission du laser, mais 99.9 % au moins de rejet des raies dont la fréquence n'est pas dans le domaine voulu.

Sources continues

Celle qui est la plus utilisée est la source hélium / néon, source continue d'une puissance de 50 mW, dont la radiation se produit autour de 632.8 nm. Il existe des raies parasites d'intensité plus faible qui accompagnent la raie principale; elles ne sont pas amplifiées par le laser car elles sont par exemple décalées en angle. On les supprime grâce à des filtres. On peut aussi les éliminer en augmentant la distance entre la source et la fente d'irradiation, car les raies parasites divergent plus vite que le laser.

On cherche à diminuer la longueur d'onde d'entrée pour augmenter l'intensité de la source. Par exemple, on utilise aussi de plus en plus les lasers argon (ou krypton), avec des raies à 488 et 514.5 nm, surtout quand on a besoin d'une plus grande sensibilité. En effet, pour la même puissance d'entrée, on obtient des raies qui sont trois fois plus intenses que si la source était un laser hélium / néon. Ces lasers sont pratiques car les raies sont alors dans la région visible du spectre.

Un autre laser utilisé ici d'une manière limitée est le Nd-YAG laser (Nd: Néodyme) émettant à 532 nm.

Sources pulsées, ou "modulées"

Elles trouvent par exemple leur utilité pour la spectroscopie Raman en résonance UV. Notons qu'alors, au lieu de mesurer directement les fréquences Raman, on mesure les modulations du signal UV. Celles-ci permettent de supprimer du bruit et de calculer les fréquences Raman par transformée de Fourier. Au contraire des sources continues qui ne permettent pas de voir l'évolution au cours du temps, puisque l'excitation est constante, les lasers pulsés permettent de mesurer les régimes transitoires, en effectuant une série de mesures distinctes et rapprochées.

De plus en plus est utilisé le laser Nd-YAG, qui émet presque dans l'infrarouge, à 1.064 µm. Il peut être utilisé en continu ou en pulsé. Il a deux avantages:

•il peut être utilisé à une puissance supérieure à 50 W sans causer la photodécomposition de l'échantillon.

•il n'y a pas de phénomène de fluorescence, car cette source n'est pas assez énergique pour provoquer des transitions électroniques. Il faut alors utiliser un spectromètre à transformée de Fourier pour enregistrer les signaux faibles.

Quand il est utilisé en pulsé, certaines applications requièrent un intervalle de 10 ns entre deux pulsations. D'autres nécessitent plutôt un intervalle de 20 à 30 ms.

2.2.2. Séparation des rayonnements

Spectromètres Raman

Les spectrophotomètres Raman classiques sont semblables en apparence aux autres spectrophotomètres (utilisés dans l'ultraviolet et le visible, par exemple). Ils comprennent donc une source, un analyseur et un détecteur. Ils possèdent généralement des prismes ou plutôt un double monochromateur pour minimiser les radiations inutiles qui atteignent le détecteur.

On peut préciser qu'un double monochromateur est composé de deux réseaux. Un réseau est un ensemble de raies parallèles gravées; la lumière arrive par une fente sur deux miroirs qui la renvoient sur le réseau, lequel est gravé ici à 1800 traits par mm. Le réseau disperse la lumière, grâce à des interférences constructives (pour lesquelles $\sin \theta = nk\lambda$) et destructives. Il est à noter qu'apparaissent dorénavant des réseaux holographiques, avec 6000 traits gravés par mm.

C'est pour avoir une meilleure dispersion, et éviter les pertes de lumière qu'on utilise deux réseaux. Cet appareil est séquentiel: il faut faire tourner le disperseur pour changer de longueur d'onde. On cherche aussi à compenser les fluctuations de l'intensité de la source grâce à une lame séparatrice semi-transparente.

On peut travailler dans un domaine de fréquence allant de 4000 à 25 cm^{-1}, avec une résolution de 0.2 cm^{-1} environ.

Spectroscopes Raman à transformée de Fourier.

Le spectroscope Raman à transformée de Fourier, plus récent, permet la séparation des rayonnements. En effet, il faut avant tout enlever le bruit de fond dû à la fluorescence, qui masque les signaux intéressants.

La fluorescence provient de l'échantillon ou de ses impuretés. Par exemple, pour un flux de 10 millions de photons, seul 1 sera diffusé par effet Raman, alors que pour des impuretés, 10 photons proviendront de la fluorescence. Donc des impuretés très fluorescentes ou un échantillon moyennement fluorescent peuvent causer un bruit de fond important. On a d'abord pensé à utiliser les lasers Nd-YAG, émettant à 1.06 µm, c'est à dire au-dessous du seuil d'apparition de la fluorescence, mais par cette méthode, la section efficace (ou probabilité de diffusion) de lumière diffusée par effet Raman diminue considérablement par rapport à l'utilisation d'un autre laser. De plus, on manque de détecteurs efficaces comme un photomultiplicateur dans ce domaine de longueur d'onde.

On utilise alors un spectromètre à transformée de Fourier identique à ceux utilisés en infrarouge. On applique alors aux éléments spectraux une modulation sinusoïdale de

fréquence différente pour chacun des N éléments spectraux. Le récepteur reçoit N signaux sinusoïdaux d'une amplitude proportionnelle au flux qu'ils transportent. On peut alors faire une analyse harmonique du signal reçu pour reconstituer la distribution d'intensité parmi les N éléments.

L'appareil utilisé est l'interféromètre de Michelson (appelé aussi interféromètre à deux ondes), équipé d'une séparatrice en quartz, et de deux miroirs, dont un mobile.

Il est important de souligner la présence du miroir mobile qui permet de faire varier l'amplitude de l'onde arrivant au détecteur (interférence des deux ondes réfléchies par les deux miroirs). Le déplacement de ce miroir introduit une différence de marche δ entre les deux faisceaux interférents, et on module donc le flux incident; par un facteur en $\cos^2 \pi\sigma\delta$, où σ est le nombre d'onde du rayonnement. Le signal reçu par le détecteur varie alors sinusoïdalement en fonction du temps, avec une fréquence $v' = 2v\sigma$, si v est la vitesse de déplacement du miroir. On a un maximum à chaque fois que $\delta = n\lambda$. On obtient alors un interférogramme, dont il faut calculer la transformée de Fourier. Il faut auparavant éliminer les pieds gênants de l'interférogramme en réalisant une apodisation, c'est à dire en multipliant la fonction d'interférogramme par une fonction triangulaire. On obtient alors la distribution spectrale en fréquence de la source.

A la sortie de l'interféromètre, il est nécessaire de filtrer le faisceau, car la raie de Rayleigh est beaucoup plus importante que les raies Raman, et pourraient causer des erreurs au détecteur. De cette manière, on n'obtient effectivement que les raies Stokes.

2.2.3. Détection

A la sortie du monochromateur, il peut y avoir plusieurs méthodes pour recueillir le signal. Par exemple, on peut choisir la position du réseau telle que les raies intéressantes apparaissent proches de la fente de sortie. En plaçant une plaque photographique, on obtient alors directement la courbe donnant les fréquences Raman.

On peut aussi choisir une détection électronique: l'absorption d'un quantum d'énergie produit une quantité d'énergie électrique, ce qui donne tout de suite des informations quantifiées. Il existe deux manières de détecter cette énergie: par effet photoélectrique externe ou par effet photoélectrique interne (cf §1).

Analyseurs

Il en existe de deux sortes: les analyseurs monocanaux et les analyseurs multicanaux.

Un analyseur monocanal comprend un discriminateur qui compte les électrons arrivant sur une cathode. La mesure du signal peut se faire par une technique analogique à l'aide d'un amplificateur à courant continu. Le signal de sortie est appliqué à un enregisteur à plume. Le défilement du papier est synchronisé au balayage du monochromateur. Mais cette méthode est aujourd'hui rarement utilisée. Elle n'offre plus beaucoup de possibilités d'avancées.

Avec un analyseur multicanal, il y a moins de pertes d'informations. On peut analyser plusieurs longueurs d'onde en même temps, à chaque longueur d'onde correspondant un microcanal. A l'issue de l'amplification par les photomultiplicateurs, on assemble ces signaux soit de façon linéaire, soit de façon matricielle (1024 éléments). L'ordinateur peut alors dessiner en fonction de la longueur d'onde les intensités reçues dans les signaux de

sortie. On peut alors réaliser des mesures de distribution moléculaire. Le procédé utilisé peut être le même que celui des caméras (système CCD).

L'ordinateur fait aujourd'hui partie intégrante du système d'analyse. Il permet entre autres de coordonner les mesures effectuées à la vitesse de déplacement du réseau (Spectromètres Raman) ou au déplacement du miroir dans un interféromètre Michelson (Spectromètres à Transformée de Fourier). Il facilite la calibration nécessaire des fréquences

2.3. Réalisations particulières.

2.3.1. La microsonde Mole

Introduction

Pendant les vingt dernières années de nombreuses méthodes physiques d'analyse ont été développées. En particulier, le microscope électronique, la microsonde électronique et la microsonde ionique ont apporté des moyens d'études pour déterminer la morphologie et la composition élémentaire d'un échantillon à l'échelle du micromètre. Cependant, ces méthodes, basées sur les propriétés atomiques, ne donnent que des informations indirectes sur la façon dont les atomes sont liés pour former des édifices polyatomiques (ions, molécules, cristaux). En effet, les techniques permettant de déterminer la structure moléculaire (diffraction rayons X, diffusion de neutrons, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie IR, Raman, UV, visible...) n'avait pas été étendues à la microanalyse. C'est cette lacune qu'est venu combler la microsonde Mole. En diminuant la section observée de l'échantillon par l'utilisation d'un microscope entre l'échantillon, le laser et la caméra. elle améliore la qualité du faisceau en le resserrant. On peut donc étudier des échantillons beaucoup plus petits.

Principe

Son principe s'inspire à la fois de la microsonde de Castaing (analyse des rayonnements secondaires émis par l'échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons) et de la microsonde ionique de Slodzian (analyse des ions secondaires émis par l'échantillon sous l'impact d'un faisceau d'ions). Dans la microsonde Mole, l'échantillon est excité par un faisceau de photons généré par un laser à Argon ionisé. La lumière diffuqsée par effet Raman permet ensuite d'identifier et de localiser les édifices polyatomiques présents dans l'échantillon.

Schématiquement, la microsonde Mole se compose des éléments suivants :

- un microscope optique
- un filtre ajustable à bande étroite (le monochromateur)
- les détecteurs

Le microscope

Il s'agit d'un microscope optique classique qui sert d'abord au positionnement de l'échantillon. Le repérage en lumière blanche s'effectue par transmission sur des échantillons transparents et par réflexion sur des échantillons opaques.

Il existe deux modes d'éclairage selon le type d'objectif : un éclairement global avec un objectif fond noir ou un éclairement ponctuel avec un objectif fond clair. Le premier typer d'objectif permet d'analyser une grande surface et le grossissement maximal est alors de 320. Il est muni d'un condensateur annulaire qui focalise le faisceau laser sur la surface à analyser et seule la lumière diffusée est collectée par l'objectif. Par contre, dans le cas d'un

éclairement fond clair, c'est l'objectif lui-même qui focalise le faisceau laser. Il collecte alors toute la lumière réfléchie et diffusée. Le faisceau incident et le faisceau réfléchi suivent le même trajet dans le corps de l'objectif, le grossissement maximal est alors de 1000.

Un répartiteur de faisceau permet ensuite de guider la lumière à analyser vers l'observateur, sur un écran dépoli ou vers le monochromateur ou encore vers l'observateur pour 25% et vers le monochromateur pour 75%, ce qui permet un contrôle visuel pendant l'analyse.

Le monochromateur

Dans la première génération Mole , le monochromateur est un montage additif de deux monochromateurs réalisés à partir d'un réseau holographique concave Jobin-Yvon de 2000 traits /mm avec une focale de 1m.

La Mole U1000 utilise quant à elle deux monochromateurs réalisés chacun avec un réseau holographique plan de 1800 traits/mm et de focale 1m.

Les qualités d'un monochromateur s'établissent suivant trois critères :

- le pouvoir séparateur
- le taux de lumière parasite
- la transmission

Pour le premier modèle le pouvoir séparateur était de 0.225• à 500nm mais il a été beaucoup amélioré avec la Mole U1000 (0.04•). Quant aux taux de lumière parasite, ils sont très faibles (respectivement 10^{-12} et 10^{-14}) grâce à l'excellente qualité de la gravure des réseaux obtenue par le procédé holographique. Enfin, en ce qui concerne la transmission, les images sont de bonne qualité.

La détection

La détection est assez classique : après la fente de sortie du monochromateur deux systèmes de détection monocanal et multicanal, permettent le choix entre un spectre Raman complet ou une image.

Dans le mode monocanal, le détecteur est un photomultiplicateur suivi d'un amplificateur et l'enregistrement du spectre s'effectue sur papier. Le système de détection multicanal est constitué d'un tube photoélectrique

Fonctionnement

Les différents modes de fonctionnement de la microsonde Mole dépendent de la manière de coupler les trois organes essentiels : le microscope, le monochromateur et le détecteur. Sa versatilité permet ainsi de l'utiliser comme :

- microscope Raman : le monochromateur est calé sur une seule raie. Seule la lumière de cette raie est transmise et il n'apparaît sur l'écran que le produit ayant dans son spectre Raman une raie à cette fréquence. L'observation est continue avec un image réelle, ce qui permet l'étude des phénomènes évolutifs. La résolution spatiale est celle du microscope utilisé.
- microspectromètre Raman :le but de l'utilisation comme microspectromètre Raman est d'obtenir un spectre Raman d'un échantillon de la taille microscopique allant jusqu'au μ^3 pour pouvoir ensuite identifier
- microspectrographe Raman

2.3.2. *Filtres holographiques*

Historique

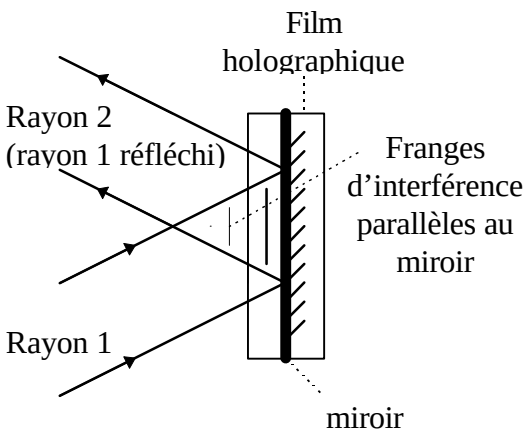
L'origine de la révolution concernant la spectroscopie Raman réside dans le développement de filtres à bandes colloïdales par Asher and co-workers. Bien que ces filtres ne soient pas holographiques, ils étaient les premiers éléments optiques basés sur la diffraction de Bragg à être utilisés dans un spectroscope Raman. Ils ont permis de montrer que d'excellents résultats pouvaient être obtenus avec des instruments optiques basés sur la diffraction en volume. Les premiers filtres holographiques furent utilisés par Xiong and co-workers sur des spectromètres Raman, mais leurs hologrammes efficaces et de courte durée de vie. Finalement la révolution dans le domaine de la spectroscopie Raman commença réellement avec les filtres à bandes holographiques de Carraba and co-workers. Avec un instrument composé d'un élément holographique, d'un spectrographe à une seule période et d'un détecteur, ils obtinrent une qualité de spectre de 200 cm^{-1} à partir d'une excitation de 514,5 nm.

En raison d'un manque de communication, les propriétés de l'holographie ont mis du temps à être exploitées dans le domaine de l'analyse chimique. Cependant cette situation est en train de changer. Poussés par les besoins en spectroscopie Raman, les fabricants ont développé des filtres très performants. Ainsi, le premier filtre holographique a été introduit par Kaiser Optical Systems à la conférence de Pittsburgh en 1993 . Destiné à la spectroscopie Raman il était rapide, compact avec un laser vert. Dans le futur, on pourra voir des spectrographes optimisés pour différentes longueur d'onde et pour des résolution plus hautes ou plus basses et des systèmes spectroscopiques sophistiqués mais ultra-compacts à un seul élément.

Fabrication

Les hologrammes sont constitués physiquement par des franges traversant le volume d'un film épais (>100 µm). Ces franges sont formées par un processus photographique : des franges d'intensité lumineuse variable sont formées par l'interférence entre deux rayons lasers mutuellement cohérents, qui est enregistrée dans un milieu photosensible.

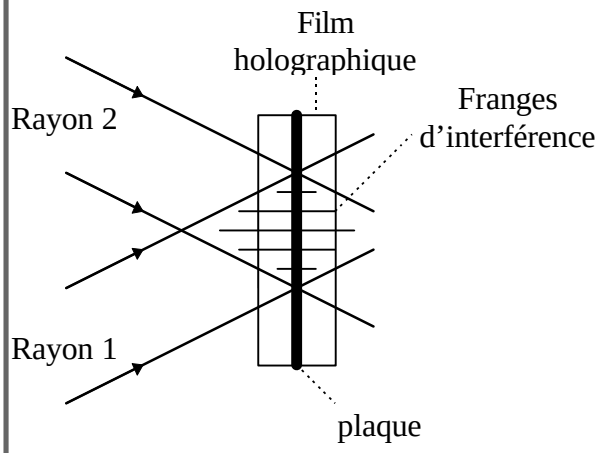
Hologramme de réflexion :



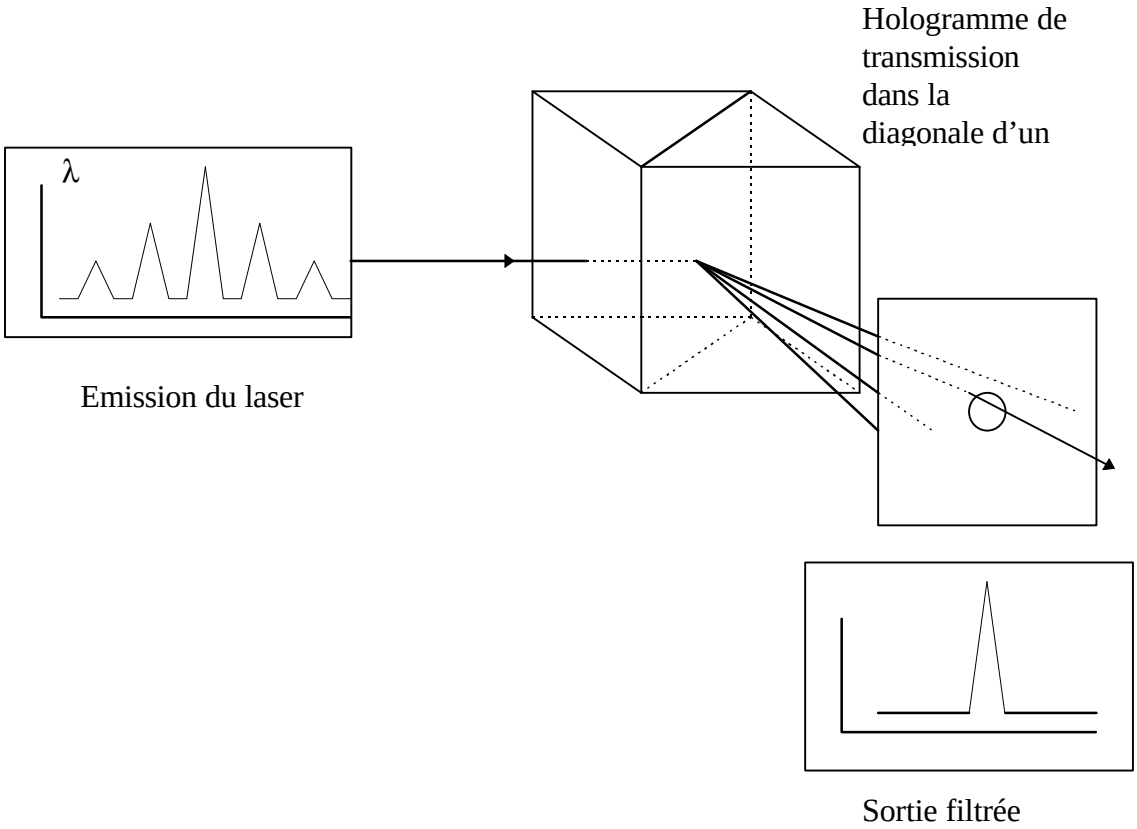
Le film holographique est placé en contact avec la surface du miroir. Ce miroir réfléchit le premier rayon laser, pour en former un second, créant ainsi des franges d'interférence à la surface du miroir. Les franges peuvent être inclinées par rapport au film en inclinant le miroir. L'angle du rayon incident avec la normale à la surface du miroir et la longueur d'onde du laser permettent de déterminer la fréquence spatiale des franges. Ce type d'hologramme peut donc être utilisé avec une longueur d'onde différente de celle du laser utilisé pour l'enregistrement en changeant l'angle d'incidence de celui-ci.

Hologramme de transmission

Les deux rayons arrivent du même côté du films avec des angles par rapport à la surface opposés. Ils proviennent du même laser via un dédoubleur de rayon.



Principe



2.3.3. Applications

Les domaines d'application sont extrêmement vastes et pas encore complètement explorés car un échantillon peut avoir n'importe quelle origine:

- minérale
- biologique
- organique
- géologique
- synthétique

Il pourra être étudié avec la microsonde Mole pourvu qu'il possède un spectre Raman et qu'il ne soit pas trop fluorescent.

Pour donner une idée de l'échantillon type, il faut au moins $1\mu^3$ de matière à analyser. Il doit être visible au microscope optique dont le plus fort grossissement est classiquement 1000, mais peut être augmenté dans certains cas particuliers. L'épaisseur doit en général aussi être 1µ, mais la profondeur d'analyse effective est variable et dépend de l'échantillon.

Un produit cristallisé est préférable à un produit amorphe car les raies Raman sont plus fines. Les temps d'analyse et les facilités ou difficultés pour obtenir ces résultats sont bien sûr variables d'un échantillon à l'autre.

Exemples d'applications:

analyse de surfaces homogènes

- détermination d'un revêtement
- caractérisation de fibres de graphite et de carbone
- catalyseurs
- films minces

industrie des polymères

- contaminations incluses
- fluorescence
- analyse des textiles non tissés
- étude de fibres enrobées

industrie du verre

- cristallisation dans une bulle
- produits de démixtion

industrie électronique

- pollution sur un microcircuit
- pollution sur un contact
- défaut à la surface d'un semiconducteur
- différentiation Si-SiO_2-SiO

géologie

- inclusion solide dans une matrice transparente
- inclusion biphasée
- différenciation en série carbonatée
- analyse de microfossiles

biologie

- analyse de calculs urinaires
- microcristaux dans les myxomycètes
- concrétions intracellulaires

2.4. Compléments théoriques

Lorsqu'on illumine une substance gazeuse, liquide ou solide par une source monochromatique, l'analyse spectrométrique de la lumière diffusée montre que celle-ci contient:

- une raie intense de même fréquence σ_0 que la radiation incidente

- des raies de fréquence σ_i, d'intensité beaucoup plus faible et disposées symétriquement autour du pic principal. On y distingue les raies Anti-Stokes, dont les fréquences correspondantes sont inférieures à σ_0 et les raies Stokes dont les pics sont plus prononcés (pour des fréquences supérieures à σ_0).

Considérons un photon d'énergie $h\upsilon_0$ rencontrant une molécule ayant deux niveaux d'énergie E0 et E1(on définit $\Delta E=E1-E0=h\upsilon_c$). Il y a alors trois cas possibles:

- l'électron repart avec la même énergie (donc la même fréquence), c'est ce que l'on appelle un choc élastique et cela va donner le pic de Rayleigh.

-soit il cède de l'énergie aux molécules pour les porter au niveau énergétique supérieure, ici de E0 à E1 et il repart alors avec la fréquence $\upsilon_0 - \upsilon_c$ (raies Stokes).

- soit il prélève de l'énergie à des molécules pour les porter à un niveau vibrationnel plus faible, ici de E1 à E0, et il repart alors avec la fréquence $\upsilon_0 + \upsilon_c$ (raies Anti-Stokes).

Les deux derniers cas représentent des chocs inélastiques.(variation d'énergie)

Si on suppose le système en équilibre thermique, alors la répartition de ces populations est définie par la loi de Boltzmann qui nous donne, si N_{E1} et N_{E0} sont les populations des niveaux E0 et E1

$$\frac{N_{E1}}{N_{E0}} = \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$$

On en déduit que le niveau inférieur est le plus peuplé à température ambiante (300 K), ce qui explique pourquoi la transition Stokes a une plus grande probabilité d'être observée que la transition Anti-Stokes et par conséquent explique aussi l'intensité des pics correspondants.

Les raies Raman peuvent s'expliquer par des transitions énergétiques aussi bien vibrationnelles que rotationnelles. Cependant, dans le cas des liquides et des solides, seules les bandes vibrationnelles sont observées, alors que pour les gaz, ce sont les bandes rotationnelles que l'on observe.

- **VIBRATION**

Modèle ondulatoire de l'émission Rayleigh et Raman

Considérons une onde monochromatique de fréquence ν_0 frappant un échantillon. Le champ électrique de cette onde se met sous la forme:

$$E=E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

où E_0 est l'amplitude de l'onde. L'interaction entre le champ électrique et le nuage électronique de l'échantillon va créer un moment dipolaire induit m défini par

$$m=\alpha E$$

où α est la polarisabilité de l'échantillon. Pour que l'échantillon donne lieu a un effet Raman, la polarisabilité de l'échantillon doit être de la forme

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq})\left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)$$

où α_0 est la polarisabilité de l'échantillon à la distance internucléaire d'équilibre $r_{éq}$, et r la distance internucléaire à tout instant.

On a aussi que $r - r_{éq} = r_m \cos(2\pi\nu t)$ où r_m est la séparation nucléaire maximale par rapport à la position d'équilibre.

En substituant les deux dernières relations dans la première en appliquant la formule de trigonométrie cosx cos y = ½ (cos(x+y) + cos(x-y)), et l'on obtient :

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) \cos\left[2\pi(\nu_0 - \nu)t\right] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) \cos\left[2\pi(\nu_0 + \nu)t\right]$$

Le premier terme de cette équation représente la raie Rayleigh, alors que les deux derniers représentent respectivement les raies Stokes et Anti-Stokes.

Règles de transition

n définit le moment de transition d'une molécule diatomique par la formule

$$\Re_v = \int \psi^*_{v'} \mu \psi_v dx$$

où dx est l'élément de longueur de la distance internucléaire, ψ_v la fonction d'onde associée à l'énergie vibrationnelle $E_v = h\nu(v+1/2)$, et μ le moment du dipôle.
Pour une molécule homonucléaire, $\Re = 0$. Pour les molécules hétéronucléaires, un développement limité de μ autour du point d'équilibre montre que

$$\Re \neq 0 \Leftrightarrow \Delta v = \pm 1$$

Donc seules les transitions entre deux niveaux énergétiques voisines sont permises.

Pour des molécules plus complexes (le résultat précédent est démontré pour des molécules diatomiques), on montre que le nombre de degrés de liberté vibrationnel est de 3N-6 pour une molécule à N atomes.

- **ROTATION**

Les mêmes démonstrations que précédemment s'appliquent au phénomène de rotation, et on montre que les seules transitions permises sont pour

$$\Delta J = 0, \pm 2$$

Cette règle provient du fait que la polarisabilité est la même pour deux directions opposées du champ électrique pour une molécule diatomique. Dans ce cas, les intensités des raies Stokes et anti-Stokes sont voisines, conformément à la répartition de Boltzmann pour les énergies de rotation.

3. Offres commerciales

3.1. Instrument SA.

Instruments SA est une entreprise qui regroupe trois filiales à savoir: Jobin-Yvon, Dilor et Spex. Il est à l'heure actuelle le leader mondial pour la distribution d'appareils de spectroscopie RAMAN et propose une gamme très complète de spectromètres.

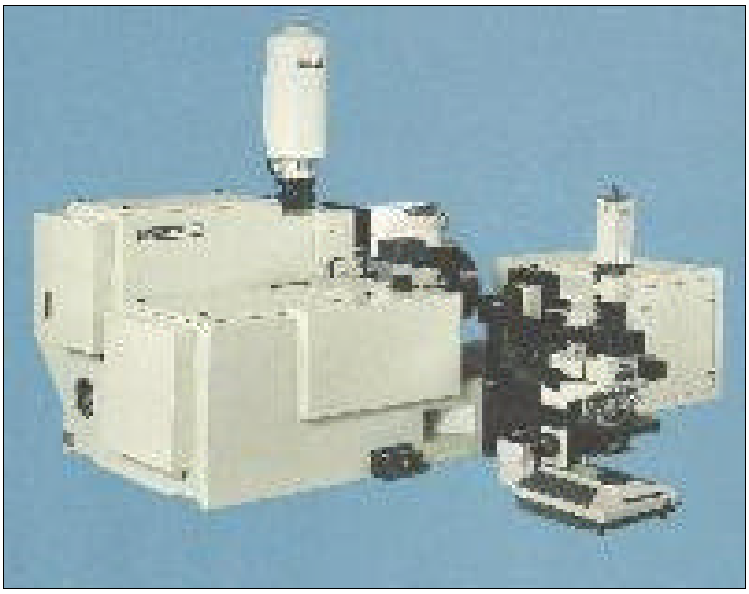
3.1.1. modèles perfectionnés.

Tout d'abord, voici les modèles les plus perfectionnés de sa gamme: le **JOBIN YVON T64000** et le **DILOR XY**. Ces deux modèles sont des spectromètres triples équipés pour la haute résolution et peuvent être équipés pour des macro ou micro échantillons.

JOBIN YVON T64000

Le T64000 possède la technologie de la micropuce MOLE Raman. Son couple mécanique est rigide et stable. Pratiquement 100% de la lumière émise par un point de 1µm sur un échantillon mince est transmise par une fente d'entrée de 100µm. le logiciel peut aussi collecter et contrôler le spectre d'émission grâce à plusieurs détecteurs.

Cet appareil fournit à son utilisateur la flexibilité et la performance exigées par les mesures les plus contraignantes. Il est basé sur un monochromateur de longueur d'onde égale à 0.64 m. De plus, cet instrument utilise des réseaux cinématiquement ajustables et étant interchangeables, il peut fonctionner sur une très grande variété d'échelles spectrales.



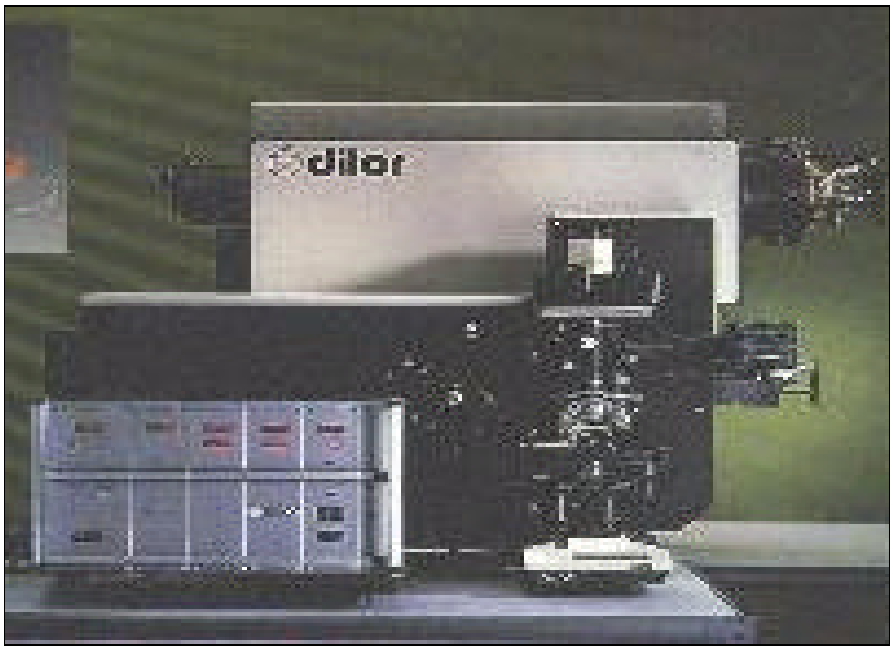
Principales caractéristiques:

Longueur focale	640 mm
Ouverture	f / 7.5
Dispersion	7 A / mm
Réseaux	76 * 76 mm^2
Fentes	largeur: 0 à 2 mm
	hauteur: 0.5,1,2.5,5 ou 15 mm

DILOR XY

Son concept modulaire permet à ses utilisateurs d'acheter un modèle de base auquel ils peuvent rajouter certaines options suivant leurs besoins. De plus, il peut sans cesse être amélioré de façon à être performant et peut s'adapter aux nouvelles technologies.

Le concept de base est un double monochromateur à dispersion nulle utilisé comme un pré filtre pour le spectrographe. Un des avantages de ce système est de pouvoir analyser un échantillon en haute ou moyenne résolution sans pour autant changer de réseau, sans calibrage et avec la même luminosité. Le spectrographe possède deux sorties qui peuvent servir à brancher des détecteurs pour une détection à simple ou multichamps. De plus, en fonction des exigeances de résolution, le spectromètre est disponible avec une longueur focale de 500 ou 800 mm.



Principales caractéristiques:

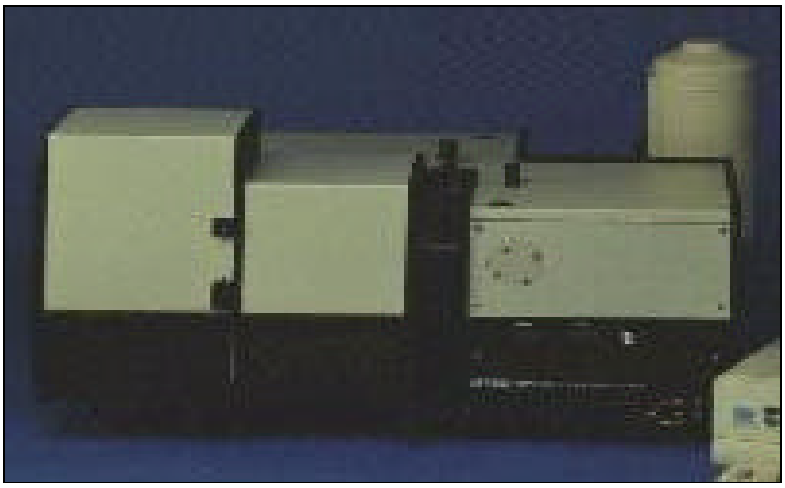
Longueur focale	500 mm
Ouverture	f / 6
Fentes	à l'entrée, une intermédiaire et à l'ouverture
	contrôlées automatiquement
Répétabilité	0,1 cm^{-1}
Réseaux	interchangeables (modèle standard 1800 gr / mm)
Echelle spectrale	30500-11200 cm^{-1}

3.1.2. modèles intermédiaires

Juste derrière ces deux modèles haut de gamme viennent des appareils qui peuvent analyser des échantillons microscopiques ou macroscopiques avec une haute résolution comme le triple spectromètre **SPEX 1877 TRIPLEMATE** ou les double spectromètres **JOBIN YVON U1000** et le **SPEX 1403**.

SPEX 1877 TRIPLEMATE

Le modèle 1877 TRIPLEMATE de chez SPEX est composé d'un double spectromètre à dispersion nulle avec un spectrographe Czerny-Turner modifié. Comme les réseaux du spectromètre dispersent les radiations dans des directions opposées, cet appareil se comporte comme un filtre sélectif de longueurs d'onde. Puis le spectrographe disperse la radiation sur un plan focal de 25 mm de largeur. Ses avantages sont sa grande échelle spectrale, ses réseaux faciles à enlever, et de nombreux détecteurs multichamps en option.



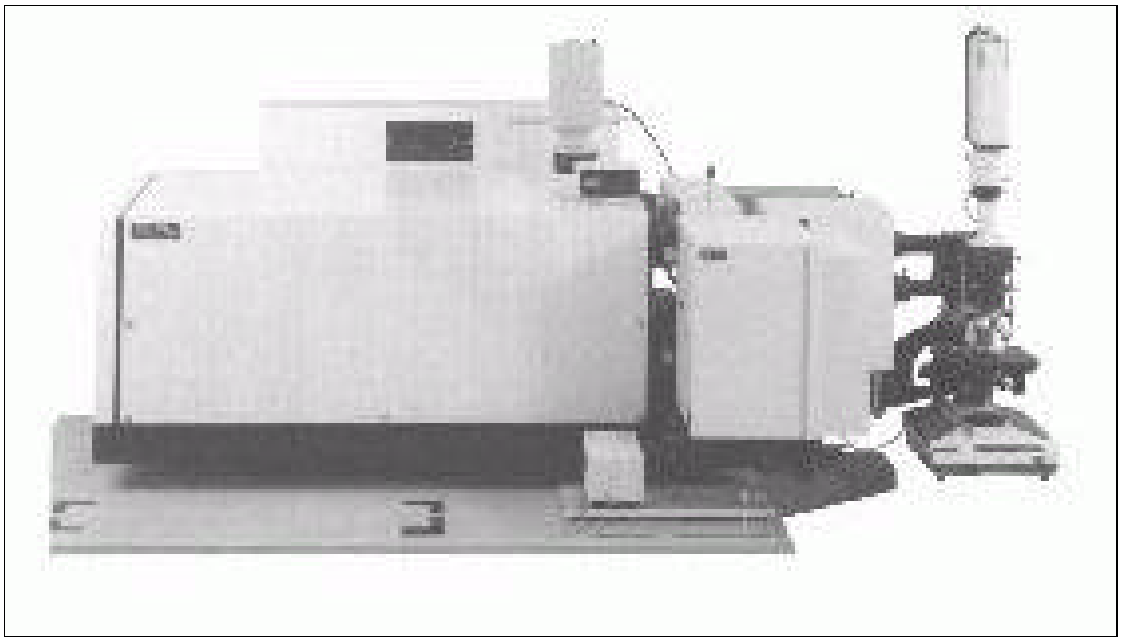
Principales caractéristiques:

Couverture spectrale	185-1000 nm
Longueur d'onde	0,5 nm
(précision)	
Filtre:	
Réseaux	50*50 nm
Fentes	bilatérales, 25-5000 microns
Spectrographe:	
Réseaux	64*64 nm
Dispersion	11.2-0.47 nm / mm
Fentes	bilatérales, 25-2000 microns

JOBIN-YVON U1000

Dans sa gamme, il se révèle être un des appareils les plus maniables; en effet, il suffit de tourner un bouton pour passer d'une détection à simple champ à une détection multichamps ou d'utiliser des modes d'échantillonnage micro ou macroscopiques. Le montage des réseaux sur un unique axe permet de les changer très facilement. De même, la configuration horizontale des quatre fentes est utilisée sur cet appareil.
Cet instrument aussi d'un certain nombre d'options comme:

- des adaptateurs pour des détecteurs IR.
- des fentes à ouverture large pour la spectroscopie multichamps: 10 et 25 mm.
- des adaptateurs pour détecteurs multichamps.

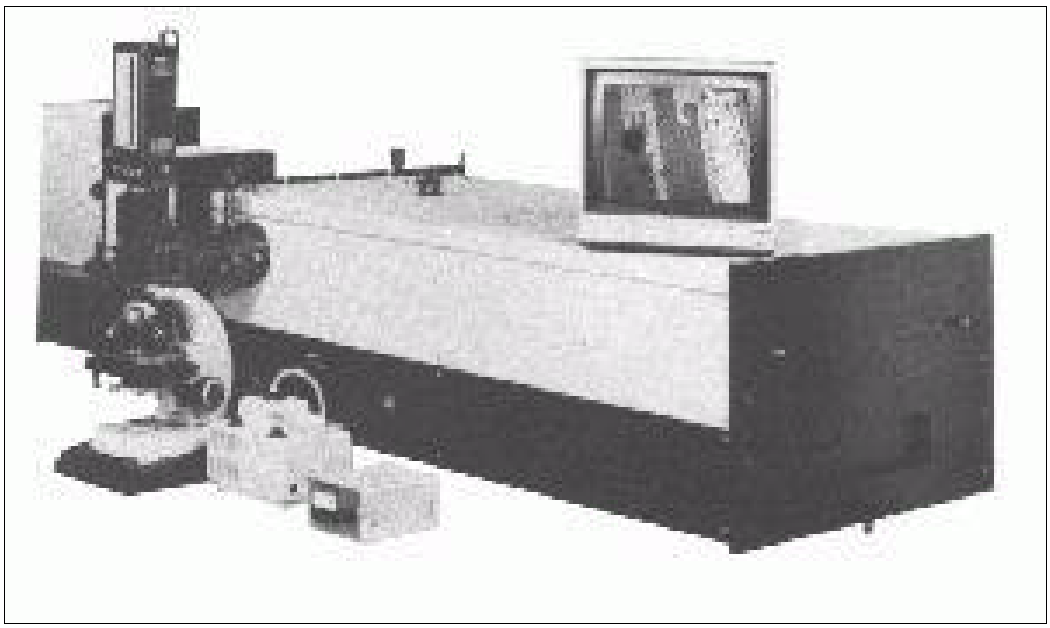


Voici dans le tableau ci-après les principales caractéristiques du JOBIN YVON U1000:

Longueur focale	1 m
Ouverture	f / 8
Dispersion	9.23 cm^{-1} / mm
Précision	± 1 cm^{-1} / 5000 cm^{-1}
Couverture spectrale	322.5 nm à 910 nm
Réseaux	110 * 110 mm
Résolution	meilleure que 0.15 cm^{-1} à 579.1 nm

SPEX 1403

Cet appareil est composé de réseaux interchangeables qui permettent d'opérer sur des longueurs d'ondes allant des UV jusqu'aux IR. Sa configuration permet aussi de passer facilement d'une détection à simple champ à une détection multi-champs (CDD).



Longueur focale	0.85 m
Ouverture	f / 6.9
Couverture spectrale	31000-11000 cm-1
Dispersion	12.5 cm-1 / mm
Résolution	0.15 cm -1
Précision	1 cm-1 / 10000 cm-1
Fentes	hauteur max: 3 (entrée, sortie), 12.5 au centre
Réseaux	110 * 110 ou 110 * 128

3.1.3. appareils de taille réduite

Ensuite, il existe aussi des appareils un peu plus petits, plus manoeuvrables que ceux que nous avons déjà vus. Il peuvent néanmoins analyser des échantillons microscopiques ou macroscopiques et sont capables d'utiliser des filtres holographiques permettant de détecter la dispersion de Rayleigh de l'échantillon. Parmi ceux-ci, on peut distinguer la série M des spectromètres.

500 M

Longueur focale	0.5 m
Ouverture	f / 4 ou f / 6.9 avec des réseaux de 64*64mm
Couverture spectrale	0-1500 nm
Dispersion	1.6 nm / mm
Résolution	0.02 nm
Précision	0.05 nm

750 M

Longueur focale	0.75 m
Ouverture	f / 6 ou f / 10.4 avec des réseaux de 64*64mm
Couverture spectrale	0-1500 nm
Dispersion	1.1 nm / mm
Résolution	0.01 nm
Précision	0.05 nm

1000M

Longueur focale	1.0 m
Ouverture	f / 8 ou f / 13.9 avec des réseaux de 64*64mm
Couverture spectrale	0-1500 nm
Dispersion	0.8 nm / mm
Résolution	0.008 nm
Précision	0.05 nm

1250 M

Longueur focale	1.25 m
Ouverture	f / 11 ou f / 9 avec des réseaux de 120*140mm
Couverture spectrale	0-1500 nm
Dispersion	0.65 nm / mm
Résolution	0.006 nm
Précision	0.05 nm

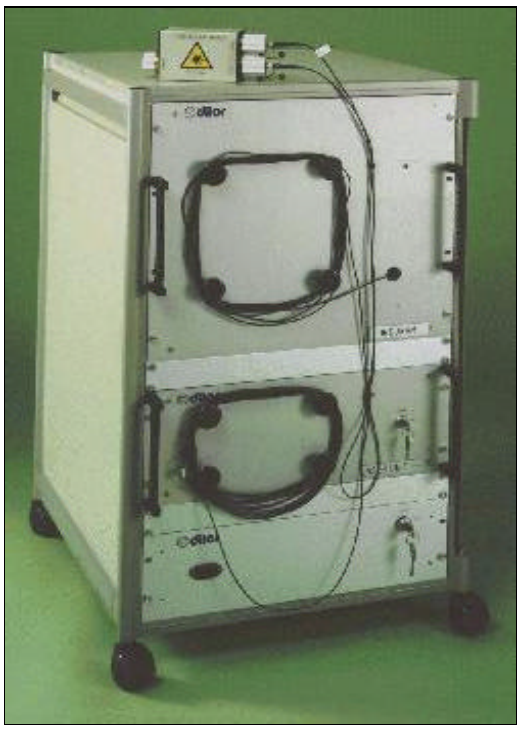
Enfin, pour finir cette gamme très étalée, il ne faut pas oublier de mentionner le **LABRAM** qui est un instrument fournissant à son utilisateur une collection d'échantillons micro et macroscopiques. Il présente aussi des options pour l'imagerie et les fibres optiques permettant de développer des méthodes de contrôle dirigées informatiquement par Windows ou manuellement par l'utilisateur.
Il est composé d'un spectrographe stigmatique à haute sensibilité, et grâce à son système de détection CDD haute sensibilité, le LabRam se révèle être un instrument d'analyse très rapide. Sa couverture spectrale de 450 nm à 1.05 m et sa résolution meilleure que 1 cm^{-1} par pixel font de lui un appareil de haute technologie.

Il existe aussi des petites unités très pratiques à utiliser. Celles-ci possèdent la sûreté d'une analyse de laboratoire mais peuvent être utilisées pour des applications dans les procédés. en effet, de par leur conception et leur maniabilité, ils peuvent être facilement transportables dans n'importe quel laboratoire.

INDURAM

Cet appareil de petite dimension est constitué par:

- un laser avec un refroidissement à air.
- un spectrographe avec refroidissement à air.
- des connections possibles pour brancher des fibres optiques.
- un branchement possible pour un ordinateur afin d'interpréter les données.



3.2. Nicolet

Il existe aussi une autre entreprise qui construit des appareils destinés à la spectroscopie Raman: il s'agit de **NICOLET**. Cette entreprise propose une gamme très étendue de produits centrés sur la technologie des systèmes de détection à interferomètre. Voyons quels sont les produits proposés pour la spectroscopie Raman.

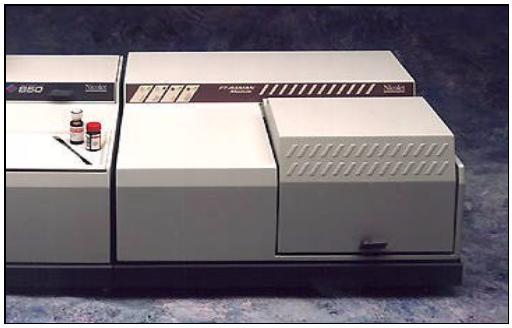
RAMAN 950

Ce produit, comme les autres instruments de détection IR de chez Nicolet, allie précision et performance à long terme. Il possède:

- une source de lumière blanche interne qui permet de rectifier les erreurs.
- un interféromètre très stable avec alignement dynamique
- un grand compartiment pour les échantillons.
- plusieurs ports optiques externes.
- de nombreux emplacements pour détecteurs.
- un microscope FT-Raman.
- un logiciel de contrôle OMNIC.

Il est d'autre part possible de trouver quelques accessoires afin d'améliorer cet appareil. En ajoutant le module FT-Raman, le spectromètre Magna-IR FT-IR devient alors un système d'échantillonnage IR / Raman: sur un seul appareil, il est alors possible de faire des mesures IR ou Raman ce qui bien entendu se révèle être très avantageux pour l'utilisateur. Les points forts de ce système sont alors:

- une source de lumière blanche interne qui permet de rectifier les erreurs.
- un interféromètre très stable avec alignement dynamique
- un grand compartiment pour les échantillons.
- de nombreux emplacements pour détecteurs.
- un logiciel OMNIC compatible avec l'environnement Windows, qui contrôle les expériences IR et Raman. Ce logiciel utilise aussi des bibliothèques Raman intégrées.



4. Bibliographie

General

Loader, Basic Laser Raman Spectroscopy, Heyden & Sons (1970).

D. A. Long, Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York (1977).

N. B. Colthup, L. H. Daly y S. E.Wiberly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3a ed., Academic Press (1990).

M. Diem, Introduction to Vibrational Spectroscopy, John Wiley (1993).

J. R. Ferraro y K. Nakamoto, Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press (1994).

L. A. Woodward, Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy, Oxford Univ Press (1972).

B. Schrader, ed. Infrared and Raman Spectroscopy, VCH (1994).

Raman spectroscopy of materials

G. Turrell, Infrared and Raman Spectra of Crystals, Academic Press, London (1972).

P. M. Sherwood, Vibrational Spectroscopy of Solids, Cambridge University Press (1974).

M. Cardona and G. Guntherodt, eds., Light Scattering in Solids, vols. I-VI, Springer, New York.

R. A. Nyquist, R. O. Kagel, C. L. Putzig, y M. A. Leugers, Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Inorganic Salts, Academic Press (1996).

Applications of Raman spectroscopy

S. K. Freeman, Applications of Laser Raman Spectroscopy, Wiley (1974).

J. G. Grasselli y B. J. Bulkin, eds, Analytical Raman Spectroscopy, Wiley (1991).

Special techniques

P. Hendra, C. Jones y G. Warnes, FT Raman Spectroscopy: Instrumentation and Chemical Applications, Prentice-Hall (1991).

D. B. Chase y J. F. Rabolt, Fourier Transform Raman Spectroscopy, Academic Press (1994).

W. Suëtaka, Surface Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications, Plenum (1995)