

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA
FACULTE DE MEDECINE
Département de Pharmacie
Laboratoire de Chimie Analytique

SPECTROSCOPIE RAMAN

PLAN :

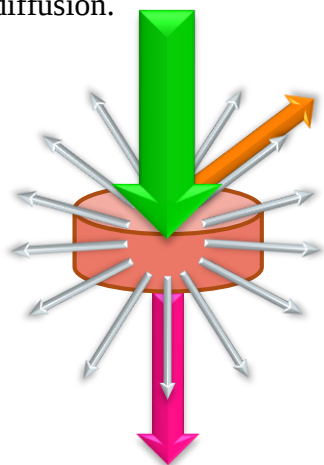
- I. Introduction**
- II. Phénomène de diffusion**
- III. Règles de sélection et symétrie des vibrations**
- IV. Différents effets RAMAN**
- V. Appareillage**
- VI. Propriétés et limitations de la spectroscopie RAMAN**
- VII. Applications**
- VII. Conclusion**

I. INTRODUCTION :

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse spectroscopique moléculaire vibrationnelle basée sur la détection des photons diffusés suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique.

Phénomène découvert en 1928 par Raman, lauréat du prix Nobel de chimie en 1930.

Une fraction très faible du rayonnement incident est concernée par le phénomène de diffusion.



Les phénomènes résultants de l'interaction matière-rayonnement électromagnétique :

1. **Absorption**
2. **Transmission**
3. **La réflexion**
4. **Et la diffusion**

La diffusion de la lumière est à l'origine du développement d'une technique analytique inscrite à la Pharmacopée Européenne: « Spectrométrie Raman »



Sir. Chandrasekhra
Venkata Raman



01/2008:20248

2.2.48. SPECTROMÉTRIE RAMAN

La spectrométrie Raman est une méthode d'analyse fondée sur la diffusion de la lumière par une substance soumise à un rayonnement lumineux monochromatique de grande intensité (généralement fourni par une source laser) et sur l'analyse des déplacements de fréquence dans le spectre de diffusé (principe de la diffusion lumineuse inélastique).

II. PHENOMENE DE DIFFUSION :

II.1. Principe :

Une fraction du rayonnement incident est :

- ✓ Soit diffusée à la même fréquence que celle du rayonnement incident ν_0 , il s'agit de la **diffusion lumineuse élastique** appelée : **Diffusion Rayleigh**.
- ✓ Soit diffusée à une fréquence ν différente de celle du rayonnement incident, il s'agira de la **diffusion lumineuse inélastique**, appelée : **Diffusion Raman**.

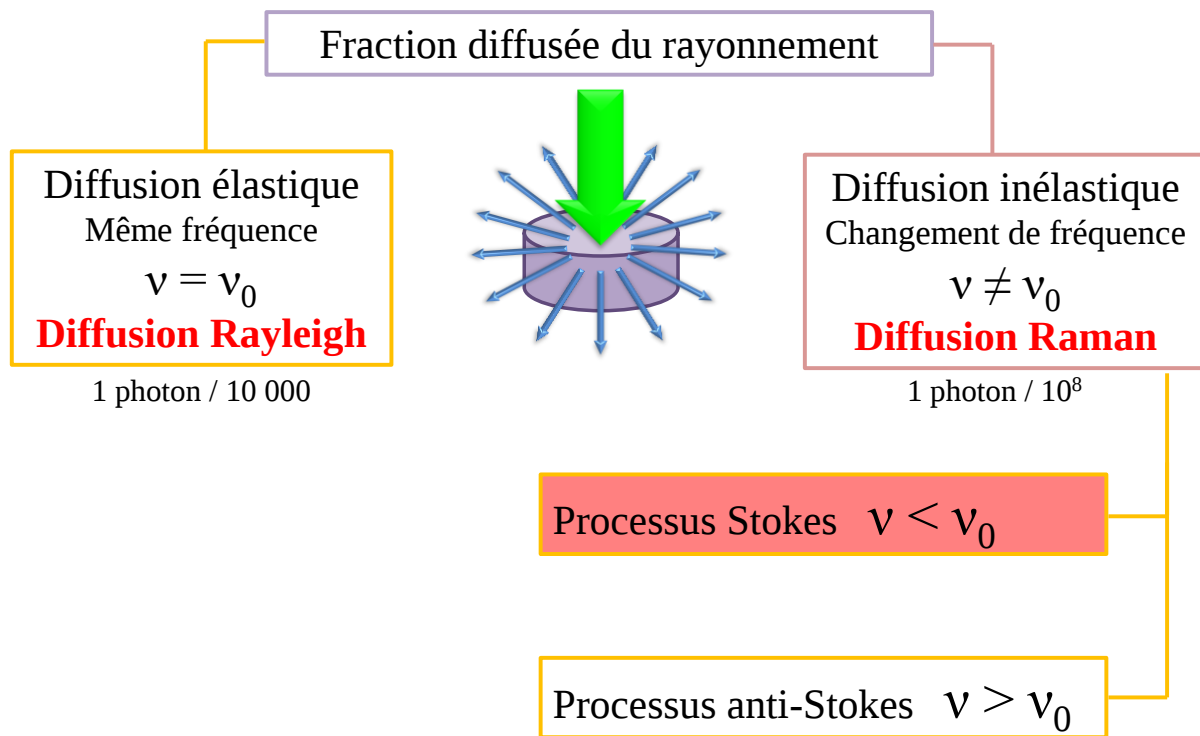
Dans le cas de la diffusion Raman:

- ✓ Si $\nu > \nu_0$: Processus anti-Stokes.
- ✓ Si $\nu < \nu_0$: Processus Stokes.

Lord. John William Strutt
Rayleigh



Prix Nobel de physique de 1904



Remarques :

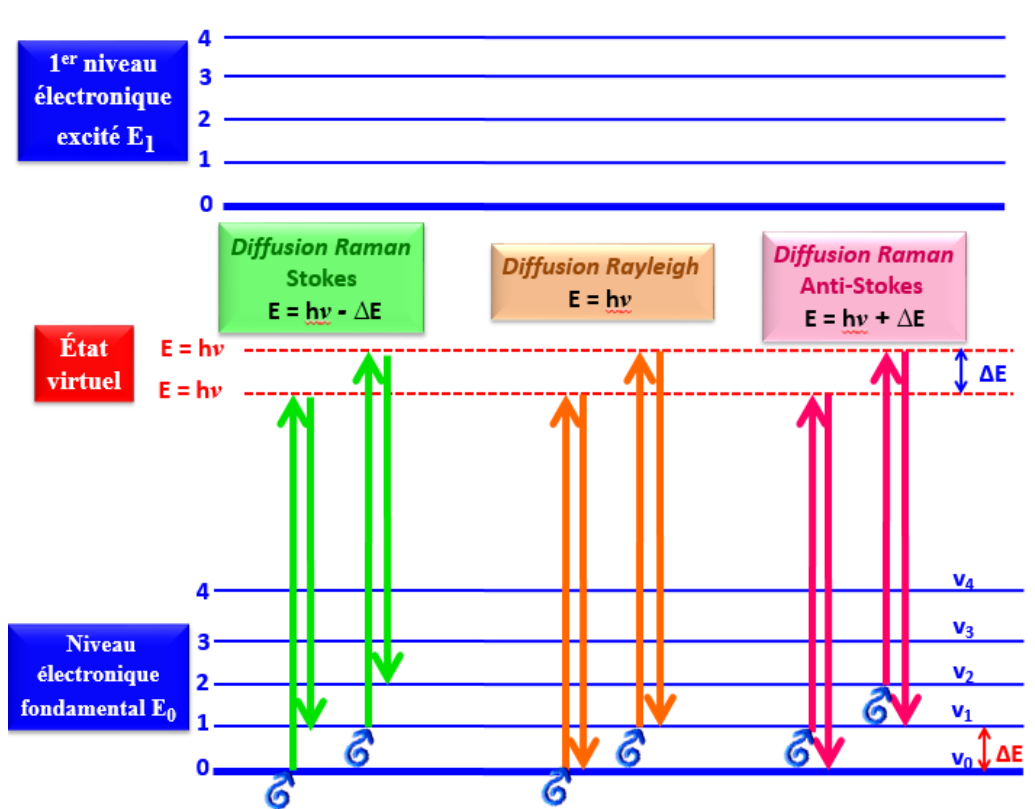
- ✓ $\Delta\nu$ est de l'ordre de grandeur des fréquences de vibration et de rotation moléculaire
- ✓ 1 photon sur 10^8 est concerné par la diffusion Raman, d'où la nécessité d'utiliser des sources d'intensités très grandes.

II.2. Digramme énergétique :

La diffusion est due au passage des électrons à un niveau énergétique virtuel, qui n'est ni électronique, ni vibrationnel, ni rotationnel.

La relaxation peut se faire soit :

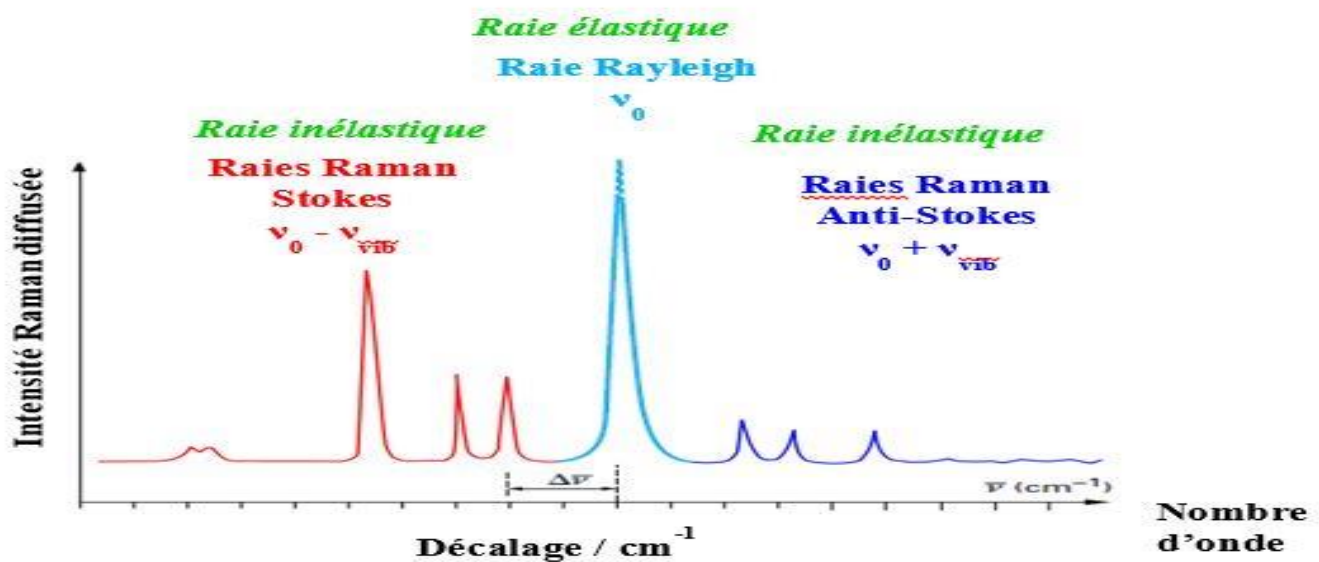
- ✓ Vers le niveau énergétique initial: **Diffusion Rayleigh**.
- ✓ Vers un niveau énergétique plus bas que le niveau énergétique initial: **Diffusion Raman anti-Stokes**.
- ✓ Ou vers un niveau énergétique plus élevé que le niveau énergétique initial: **Diffusion Raman Stokes**.



II.3. Spectre RAMAN:

Sur un spectre de diffusion, on distingue trois parties :

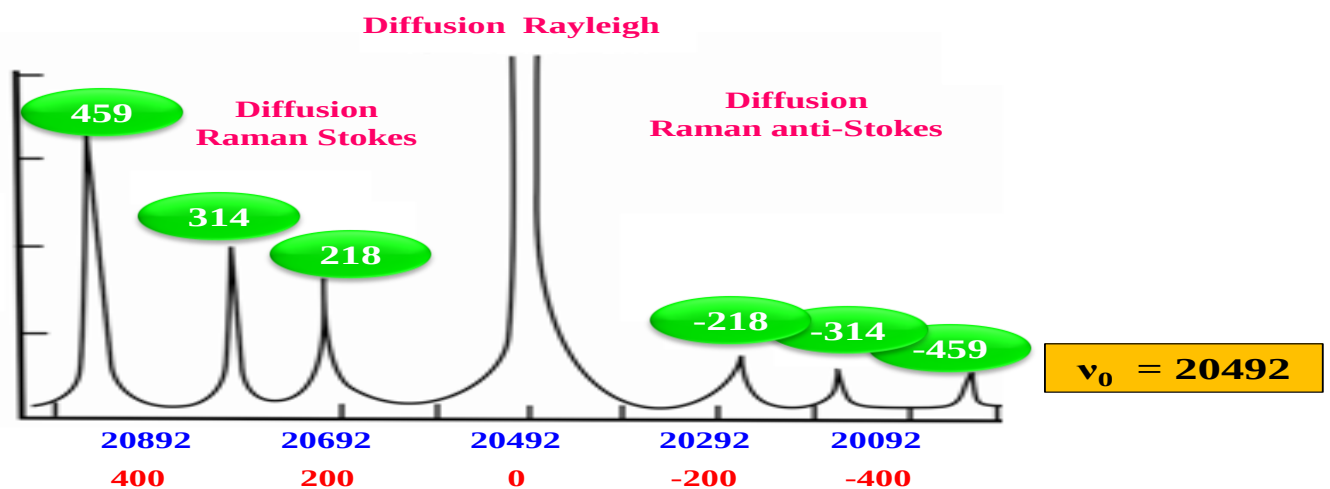
- ✓ $\nu = \nu_0$: Un maximum d'intensité correspondant au spectre Rayleigh.
- ✓ $\nu > \nu_0$: Un ou plusieurs maxima (s) d'intensité correspondant (s) au spectre Raman anti-Stokes.
- ✓ $\nu < \nu_0$: Un ou plusieurs maxima (s) d'intensité correspondant (s) au spectre Raman Stokes.



	Raies Stokes	Raies Anti-Stokes	Rayleigh
Nombres d'onde	plus petits	plus grands	
Diffusion	Inélastique	Inélastique	Élastique
Intensité	+++	+	++++++
Énergie de la molécule	Gain	Perte	
Fréquence	$\nu < \nu_0$	$\nu > \nu_0$	$\nu = \nu_0$
Énergie du photon	Perte	Gain	

En analyse, on n'enregistre que le spectre Raman Stokes avec changement de l'échelle des fréquences où le « 0 » de la nouvelle échelle correspond à la fréquence du rayonnement incident.

- ✓ Le décalage des fréquences $\Delta\nu$ est caractéristique des analytes et permet une analyse qualitative.

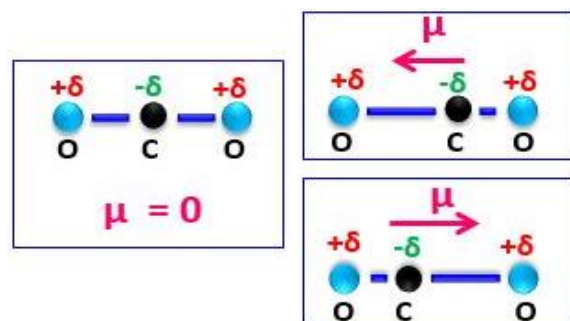


Remarques :

1. Le processus anti-Stokes ne concerne que les électrons à l'état excité qui est une population moins importante que celle des électrons à l'état fondamental. Ceci est à l'origine de l'amplification des intensités Raman Stokes comparées aux intensités Raman anti-Stokes.
2. Peu importe la fréquence du rayonnement incident, on obtient toujours le même spectre Raman. Il est donc important d'utiliser une source de lumière monochromatique pour éviter la superposition de plusieurs spectres Raman.

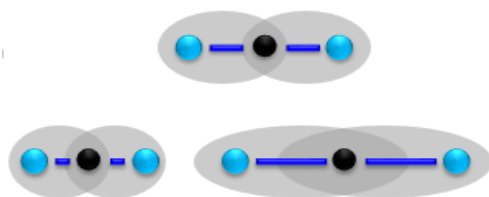
III. REGLES DE SELECTION ET SYMETRIE DES VIBRATIONS :

En spectroscopie Infrarouge : Une vibration active s'accompagne d'un changement du moment dipolaire.



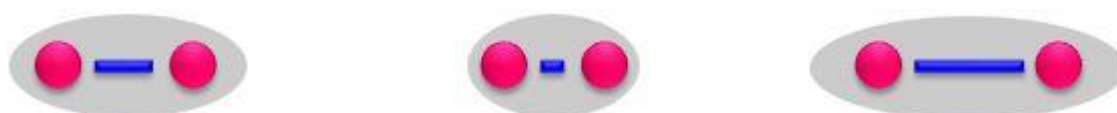
En spectrométrie Raman : Une vibration active s'accompagne d'un changement de **polarisabilité**.

La polarisabilité est due à une déformation momentanée du nuage électronique distribué autour d'une liaison.



Exemple 1: Molécules homonucléaires (N₂, Cl₂, H₂ ...)

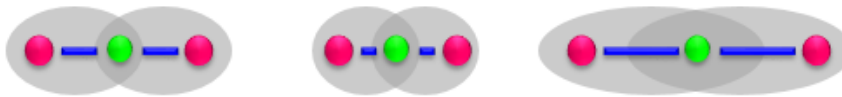
L'élongation provoque un changement de la polarisabilité sans modification du moment dipolaire :



VIBRATION **ACTIVE** EN RAMAN ET INACTIVE EN IR

Exemple 2: Molécules triatomiques linéaires CO₂

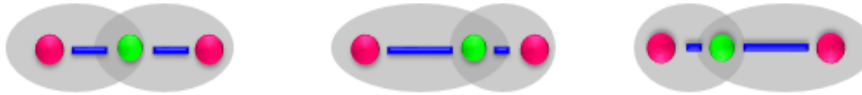
Vibration d'élongation symétrique



Raman +
IR -

Changement de la polarisabilité sans modification du moment dipolaire

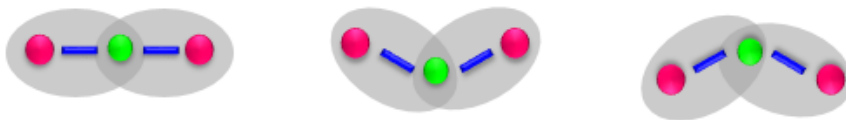
Vibration d'élongation anti-symétrique



Raman -
IR +

Pas de changement de la polarisabilité et modification du moment dipolaire

Vibration de déformation



Raman -
IR +

Pas de changement de la polarisabilité et modification du moment dipolaire

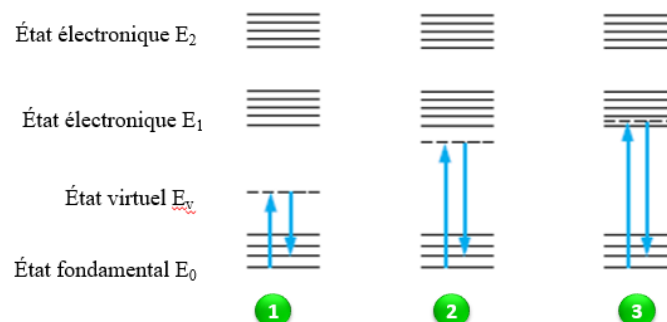
RÈGLE D'EXCLUSION MUTUELLE

Certaines vibrations seront uniquement actives en infrarouge et d'autres uniquement actives en Raman (règle d'exclusion mutuelle). D'autres seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. Les deux techniques donnent une signature vibrationnelle complète de l'analyte.

IV. DIFFERENTS EFFETS RAMAN :

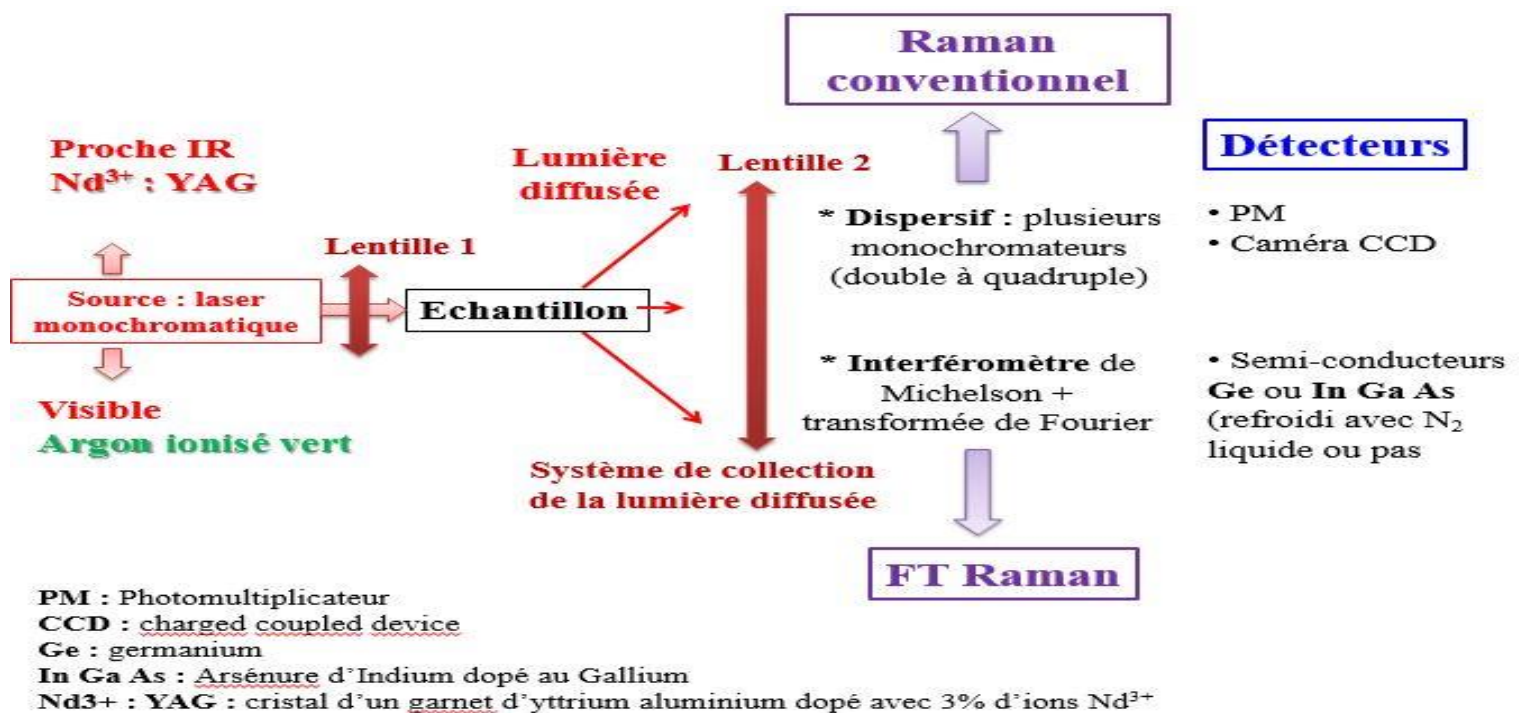
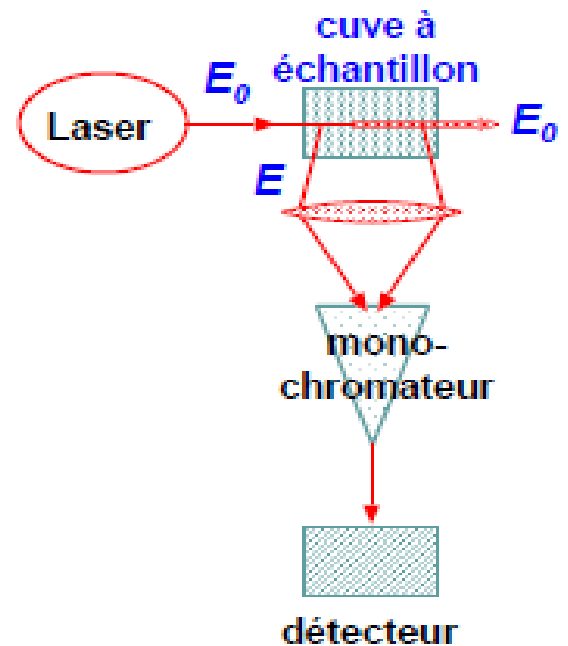
1. **Effet Raman classique :** L'état virtuel correspond à une énergie intermédiaire entre celles de l'état fondamental et le premier état électronique excité.
2. **Effet Raman de prérésonance :** L'état virtuel correspond à une énergie voisine de de l'énergie du premier état électronique excité avec $E_v < E_1$.
3. **Effet Raman de résonance:** L'état virtuel correspond à une énergie voisine de de l'énergie du premier état électronique excité avec $E_v > E_1$.



V. Appareillage :

Les spectrophotomètres Raman classiques comprennent :

- ✓ Une source lumineuse qui fournit le faisceau incident
- ✓ Une platine de transfert
- ✓ Un monochromateur qui permet de séparer les rayons lumineux de fréquences différentes
- ✓ Un détecteur qui analyse l'intensité des faisceaux lumineux
- ✓ Un système d'amplification et d'enregistrement.



1. Sources de rayonnement :

Ce sont des sources laser fournissant un rayonnement monochromatique UV-Visible ou PIR de grande intensité.

Dans le commerce, les lasers disponibles émettent aux longueurs d'onde suivantes :

♦ 532 nm ♦ 785 nm ♦ 1064 nm

2. Système de collection :

Collecte la lumière diffusée, c'est soit un microscope ou une fibre optique.

3. Séparateur des longueurs d'onde :

- ✓ Système dispersif : prisme ou réseaux.
- ✓ Interféromètre : pour la Spectrométrie Raman à Transformée de Fourier.

4. Détecteurs :

Selon le système de séparation des longueurs d'onde :

- ✓ Détecteur CCD (Charged Coupled Device) pour les systèmes dispersifs.
- ✓ Détecteurs InGaAs pour la spectrométrie Raman-TF.

VI. PROPRIETES ET LIMITATIONS DE LA SPECTROMETRIE RAMAN :

VI.1. Propriétés de la spectrométrie Raman :

- ✓ Ne nécessite pas de préparation de l'échantillon.
- ✓ Utilisable pour tous les types d'échantillons : solide, liquide ou gazeux.
- ✓ Analyse non destructive et facile à mettre en œuvre.
- ✓ L'eau peut être utilisée comme solvant et les cellules en verre sont utilisables.
- ✓ Se prête bien aux mesures in-situ.
- ✓ Exaltation possible du signal par la Résonance Raman.

VI.2. Limitations de la spectrométrie Raman :

- ✓ La diffusion Raman peut être totalement occultée par la fluorescence.
- ✓ L'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à 100 μm .
- ✓ Sensibilité moins bonne que la spectroscopie infrarouge pour certains échantillons.
- ✓ Bibliothèque de spectres incomplète.

VII. APPLICATIONS DE LA SPECTROMETRIE RAMAN :

VII.1. Analyse qualitative :

- ✓ Détermination de la structure chimique :

La spectrométrie Raman combinée aux autres techniques spectrométriques donne une signature complète de la conformation moléculaire.

- ✓ Détermination de la configuration « cis-trans » pour les polymères.
- ✓ Etude de la conformation (arrangement planaire...)
- ✓ Détermination de la cristallinité.
- ✓ Étude de forces intra et intermoléculaires (liaisons hydrogène).
- ✓ Étude de l'orientation des molécules (polarisation).

VII.2. Analyse quantitative :

L'analyse quantitative est possible grâce à l'outil chimiométrique (traitement mathématique des données).

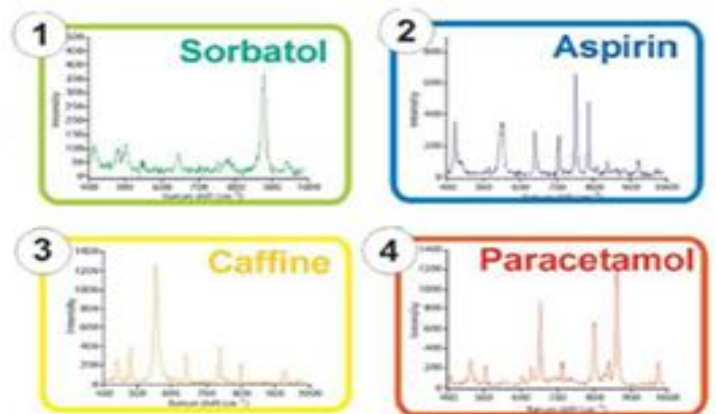
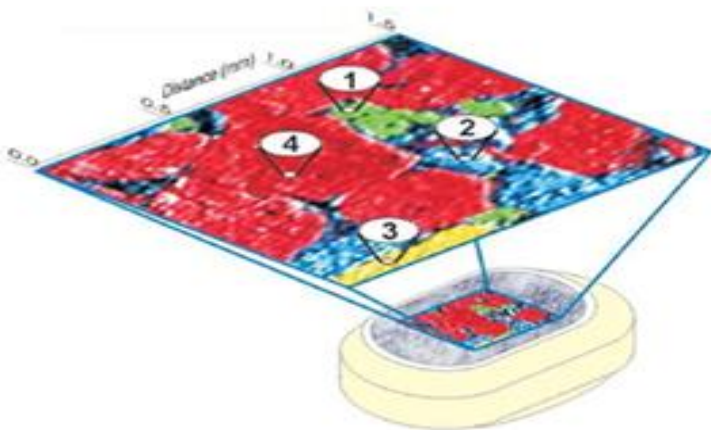
VII.3. Domaine d'application :

VII.3.1. Industrie pharmaceutique :

- a. Identification des matières premières à la réception avec possibilité d'analyse direct des substances au travers leur conditionnement.



- b. L'imagerie Raman permet de caractériser la répartition des principes actifs et des excipients dans un produit fini (carte d'identité du médicament) d'où la possibilité de discriminer d'éventuelles contrefaçons.



- c. Contrôle en ligne dans les unités de fabrication pharmaceutiques :

- ✓ *Analyse off-line*: Prélèvement et analyse des échantillons dans un laboratoire indépendamment du processus de fabrication.
- ✓ *Analyse at-line*: prélèvement et analyse des échantillons à proximité du procédé dans un intervalle de temps restreint.
- ✓ *Analyse on-line*: Automatisation du prélèvement de l'analyse et de la réintroduction de l'échantillon.
- ✓ *Analyse in-line*: Analyse directe au cours du processus de fabrication sans prélèvement d'échantillon.

VII.3.1. Autres domaines d'application :



Environnement: Identification des cendres volantes produites par les usines.



Agro-alimentaire: Suivi des réactions de fermentation...



Industrie pétrolière : analyse des mélanges d'hydrocarbures...

VIII. CONCLUSION :

L'industrie pharmaceutique tend à introduire de façon intensive des techniques analytiques précises, économiques et rapides pour le contrôle des procédés de fabrication afin d'améliorer la qualité de la production.

La spectrométrie Raman est l'une de ces techniques où tous les matériaux peuvent être analysés quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière.