

Spectroscopie Raman & Raman Exalté de Surface

Virginie Gadenne & Alexandre Merlen
IM2NP

22^{ème} FORUM
des Microscopies à Sondes Locales

Du 19 au 22 Mars 2019
Club Vacanciel, Carry-le-Rouet



Ecoles thématiques
Les 18 et 19 Mars 2019
Couplage SPM et biologie
Couplage SPM et optique



<http://www.sondeslocales.fr/forum2019>

Principe de la Spectroscopie Raman

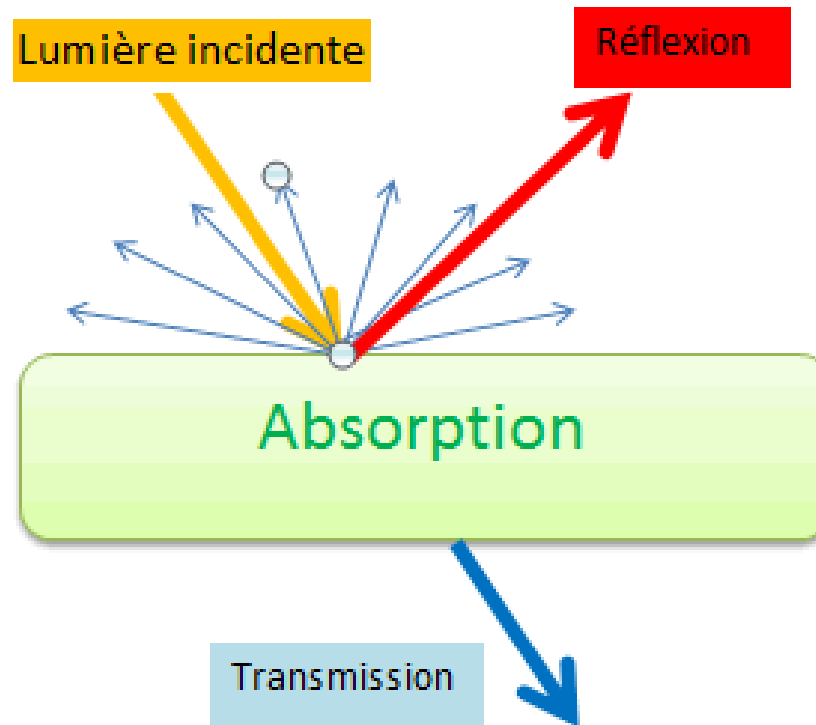
- La spectroscopie Raman:
 - Acquisition de la signature vibrationnelle propre au composé étudié.
 - Méthode: simple, rapide et non destructive
 - Basée sur la diffusion inélastique



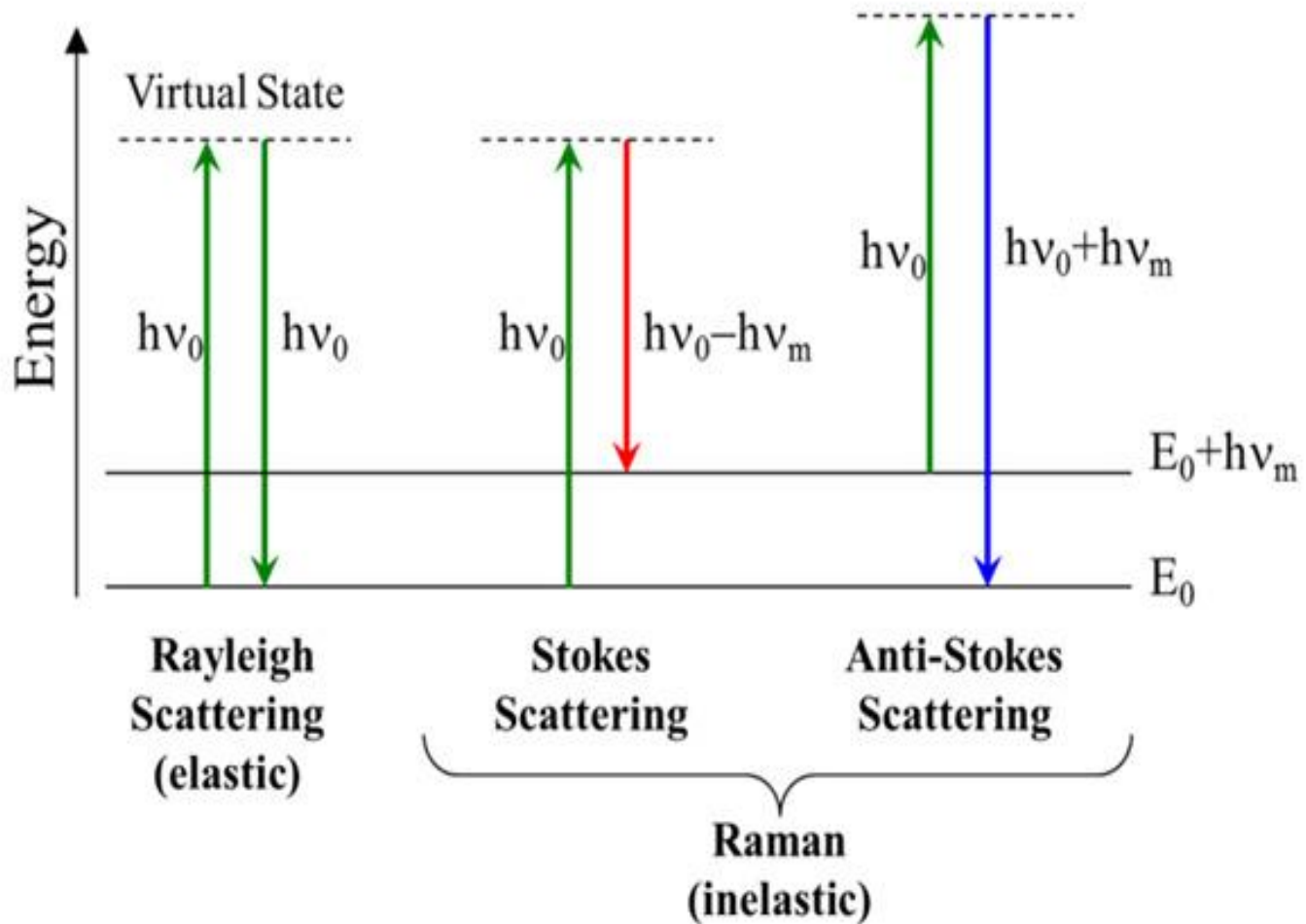
Sir Raman, physicien Indien, Prix Nobel en 1930

Principe de la Spectroscopie Raman

L'effet Raman



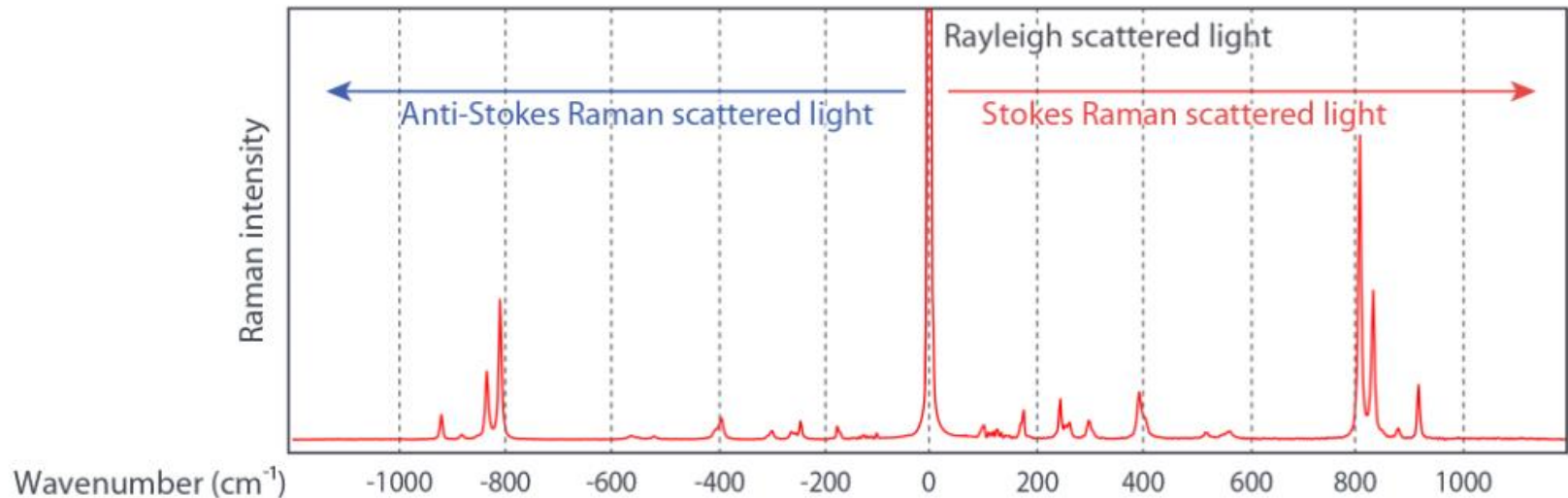
Principe de la Spectroscopie Raman



- Les écarts de fréquence ν_m sont liés à une variation de la polarisabilité de la molécule au cours d'une transition vibrationnelle

Principe de la Spectroscopie Raman

Spectre éthanol obtenu à 532nm

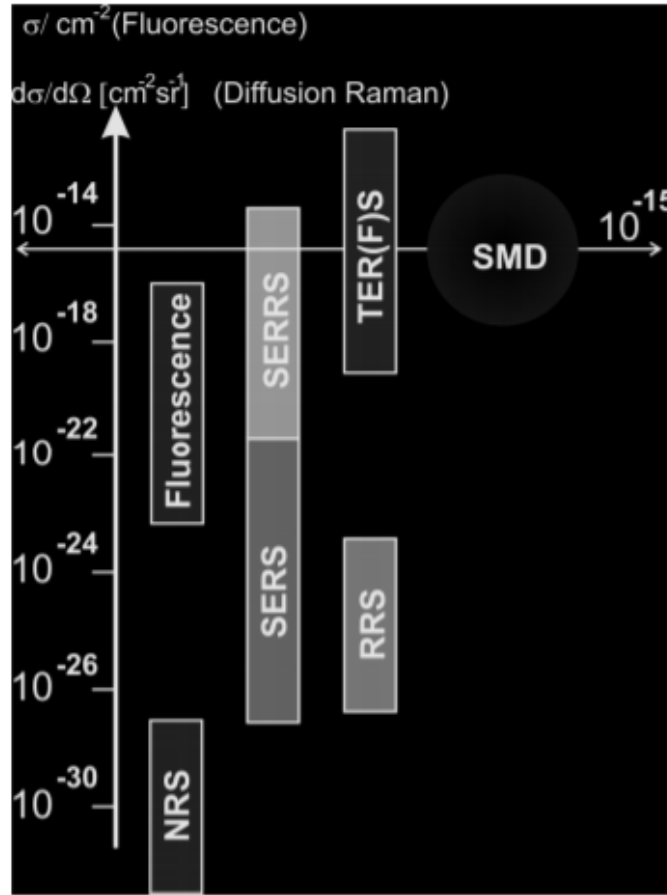


L'intensité Stokes est systématiquement supérieure à l'intensité anti-Stokes puisque leur rapport est directement proportionnel au rapport des populations des niveaux vibrationnels qui obéit à une loi de Boltzmann.

Une très faible quantité de rayonnement diffusée (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} fois l'intensité incidente) correspond à la diffusion Raman.

Principe de la Spectroscopie Raman

Diagramme des sections efficaces de diffusion de fluorescence, Raman et différents effets Raman exaltés



La spectroscopie Raman est une technique très peu sensible.

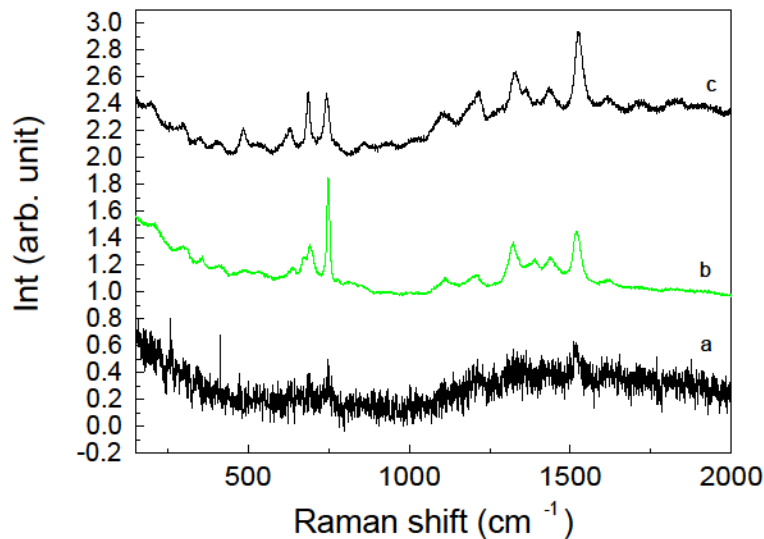
Possibilité d'exalter le signal Raman d'une molécule soit:

- Par absorption de molécules sur une surface métallique nanostructurée: SERS
- En utilisant une pointe métallique de microscopie champ proche: TERS

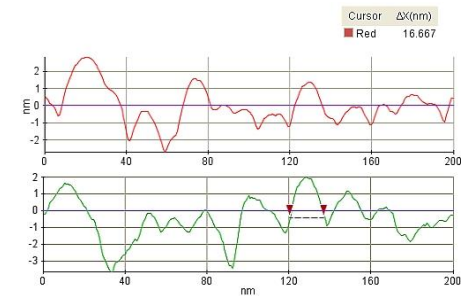
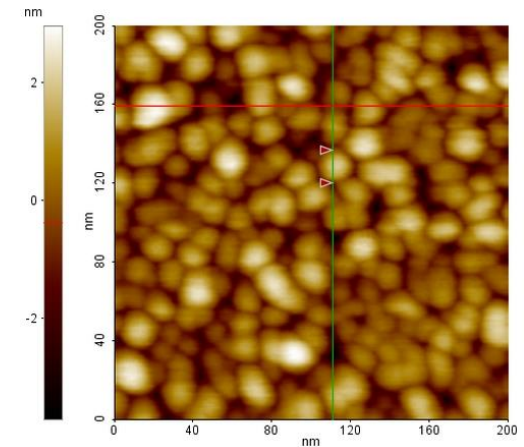
Thèse N. Marquestaut. Université Bordeaux I

Raman Exalté de Surface

L'effet Raman exalté de surface est observé lorsque la molécule est adsorbée sur une surface métallique nanostructurée.



Spectre Raman à 785 nm de ZnPc(COOH)₈ déposées sur un substrat d'or plan (a), sur de l'or nanostructuré (b) et de la ZnPc(COOH)₈ en poudre



Raman Exalté de Surface

Les premières observations d'un spectre Raman exalté de surfaces datent des années 70:

- Equipe de Feishman: Etude de la pyridine adsorbée sur une électrode d'argent soumise à plusieurs cycles d'oxydo-reduction
- Equipe de Creighton dans une solution colloïdale d'argent et d'or agrégées
- Exaltation du signal Raman met en jeu l'existence simultanée de phénomènes chimiques et électromagnétiques.

Raman Exalté de Surface

- Effet Chimique:
 - Modification de la polarisabilité de la molécule du fait de l'interaction des nuages électroniques de l'analyte et de la surface
 - Processus de transfert de charge photo-induit qui entraîne l'émission d'un photon Raman lié à un phénomène de relaxation vibrationnelle.

L'effet chimique peut se manifester:

- Par l'apparition de nouveaux pics caractéristiques
- Des changements de fréquence des modes habituellement observés
- Une amplification sélective de certaines vibrations

Raman Exalté de Surface

- Effet électromagnétique: 2 effets conduisent à l'exaltation du champ électromagnétique à la fois incident et émis lors de la diffusion Raman.
 - La résonance plasmonique: Excitation par absorption d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate des modes propres de vibrations des électrons de la bande conductrice du métal.
 - Facteur d'exaltation est de l'ordre de 10^6 pour une sphère métallique isolée et très largement supérieure (de 4 à 6 ordres de grandeurs) si plusieurs sphères

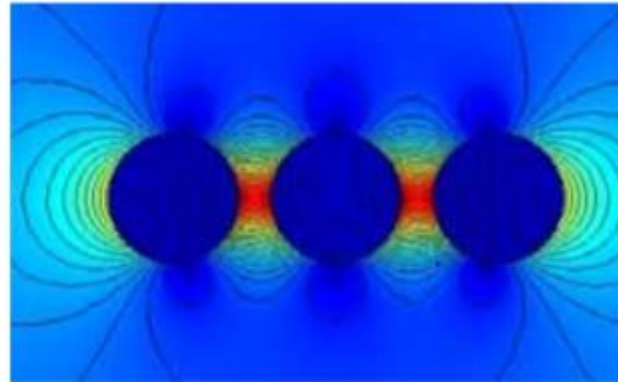
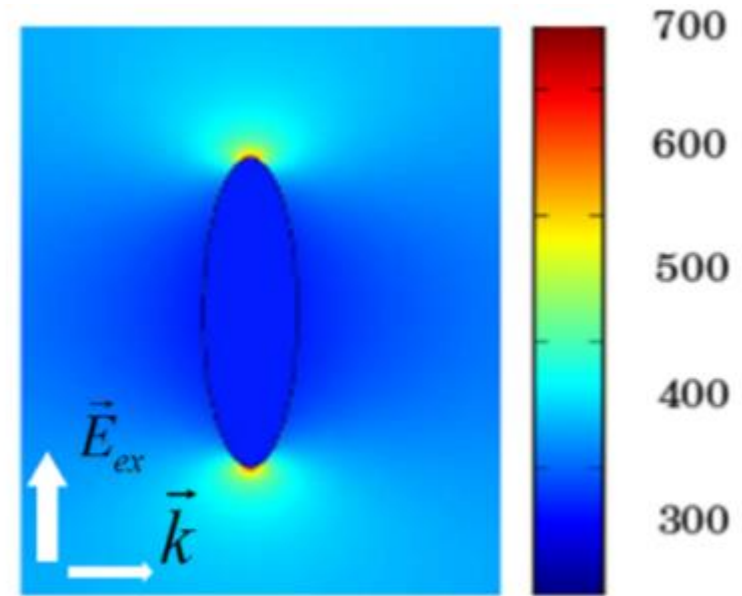


Illustration de l'exaltation du champ électromagnétique local créé par 3 nanoparticules d'or

Raman Exalté de Surface

- Effet d'antenne:

Sous l'effet du champs électromagnétique incident, les charges électriques à la surface du métal se déplacent conduisant l'apparition d'un moment dipolaire induit.



Cartographie du champ électrique local E (V/m) autour d'une particule de verre sphéroïdale (Le Nader 2010)