
La spectroscopie Raman : une loupe sur le monde infiniment petit

Tien Nguyen

Centre de recherche du Centre hospitalier de l'Université de Montréal (CRCHUM)

6 août 2018

Depuis sa découverte au début du XX^e siècle, la spectroscopie Raman a su révolutionner la recherche scientifique dans plusieurs domaines. Chercheurs et expérimentateurs à travers le monde se sont dévoués à l'exploitation de ce phénomène physique dans le but de repousser les limites de la technologie telle qu'on la connaît aujourd'hui.

Introduction

La spectroscopie Raman, ou l'effet Raman, a été découvert en 1928 par le physicien Sir Chandrashekhara Venkata Raman et son étudiant Sir Kariamanickam Srinivasa Krishnan[1]. Ses travaux de recherche sur ce phénomène physique lui ont valu le prix Nobel de physique de 1930. Ce phénomène, basé sur l'interaction de la lumière avec la matière, est couramment utilisé pour étudier autant les substances organiques qu'inorganiques jusqu'au niveau moléculaire.

Dans cet article, les notions de physique importantes à la compréhension de la spectroscopie Raman sont abordées : la spectroscopie, les niveaux d'énergie électronique, les diffusions élastiques et inélastiques et les modes de vibrations moléculaires et ainsi qu'un exemple d'application.

La spectroscopie en général

Qu'est-ce que la spectroscopie ?

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre le rayonnement électromagnétique (ÉM) et la matière. Par rayonnement ÉM, on veut dire l'émission ou la transmission d'énergie sous forme d'onde à une fréquence donnée dans le spectre électromagnétique. Par exemple, le rayonnement ultraviolet venant du Soleil en est un dont nous sommes exposés dans notre quotidien. Historiquement, la spectroscopie signifiait

la décomposition de la lumière visible par un prisme, comme la couverture de *The Dark Side of the Moon* par Pink Floyd le démontre si bien (Figure 1).

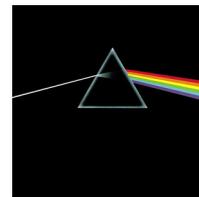


Fig. 1 – Couverture de l'album *The Dark Side of the Moon* par Pink Floyd. La lumière se propage de gauche à droite. À la sortie du prisme, la lumière est décomposée en toutes ses composantes. L'œil humain ne peut voir que la partie visible du spectre ÉM.

Aujourd'hui, la spectroscopie inclut le rayonnement dans toutes les bandes de fréquences du spectre ÉM.

Concept important de la spectroscopie : la résonance

La résonance est un concept crucial en spectroscopie. Ce concept peut être compris aisément avec l'exemple de la balançoire. Imaginons un parent poussant son enfant dans une balançoire. Si le parent donne une poussée pendant que la balançoire est dans son mouvement de retour, il va en fait nuire à son mouvement. Par contre, lorsque le parent pousse au bon moment, c'est-à-dire lorsque la balançoire

s'apprête à s'éloigner de lui, la poussée va aider à la balançoire d'aller plus haut. Aussi, pour maximiser l'amplitude de mouvement, le parent devrait donner cette poussée chaque fois que la balançoire revient vers lui. En d'autres mots, les poussées doivent être à la fréquence de résonance de la balançoire.

Avec le dernier exemple, on peut faire la correspondance avec des électrons. Selon la mécanique quantique¹, un électron confiné dans un atome, un ion ou une molécule ne peut qu'avoir certaines valeurs d'énergie contrairement à un électron libre, qui lui, peut prendre une infinité de valeurs d'énergie. On dit alors que son spectre en énergie est *quantifié*. La figure 2 schématise les énergies accessibles de l'électron dans chaque cas.

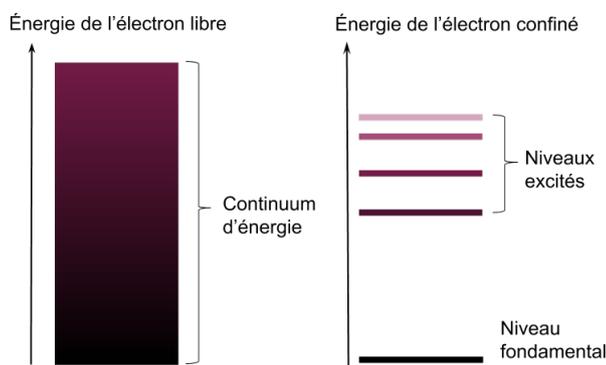


Fig. 2 – Les niveaux d'énergies pour un électron libre (à gauche) et pour un électron dans un atome (à gauche). L'électron libre a accès à un continuum d'énergie tandis que l'électron dans une molécule n'a accès qu'à certaines valeurs discrètes d'énergie.

L'électron peut passer à un niveau supérieur en absorbant une quantité précise d'énergie pour lui permettre de faire cette transition. Cette énergie externe peut être un photon² qu'on envoie sur l'électron par exemple. L'énergie E d'un photon est donnée par la formule :

$$E = h\nu \quad (1)$$

où $h \approx 6.63 \times 10^{-34}$ J·s est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon incident³. Pour qu'une transition électronique soit possible, il faut que l'énergie du photon soit égale à la différence d'énergie entre

1. La mécanique quantique est une branche de la physique qui a été introduite au XX^e siècle afin de décrire le comportement des atomes et des particules, là où la physique classique a échoué.

2. Le rayonnement électromagnétique possède une énergie. Cette énergie est constituée de plusieurs « paquets » d'énergie appelés photons.

3. Le photon a aussi une nature ondulatoire !

le niveau initial et le niveau final. Cela ne se produit donc qu'à une fréquence donnée selon l'équation 1.

On peut donc faire la correspondance entre l'exemple de la balançoire et les niveaux d'énergie de l'électron dans une molécule. Ici, la synchronisation entre la poussée et le mouvement de la balançoire pour maximiser son amplitude de mouvement correspond ici à la fréquence nécessaire du photon pour faire passer un électron à un niveau d'énergie supérieur. La transition électronique est analogue au concept de résonance.

La spectroscopie Raman

Lumière et matière : comment se comportent-elles ensemble ?

Il existe plusieurs types de spectroscopie et ils se distinguent par la nature de l'interaction entre le photon incident et l'électron de la molécule. Pour cet article, seuls deux types nous intéressent : les diffusions élastique et inélastique. Une diffusion élastique (aussi appelée diffusion de Rayleigh) entre un photon et un électron signifie que le photon diffusé possède la même énergie que le photon incident. L'électron absorbe le photon et s'excite vers un état d'énergie supérieur et se désexcite ensuite à son état initial en émettant un photon de même énergie qu'initialement. Le diagramme de la figure 3 montre ce type d'interaction.

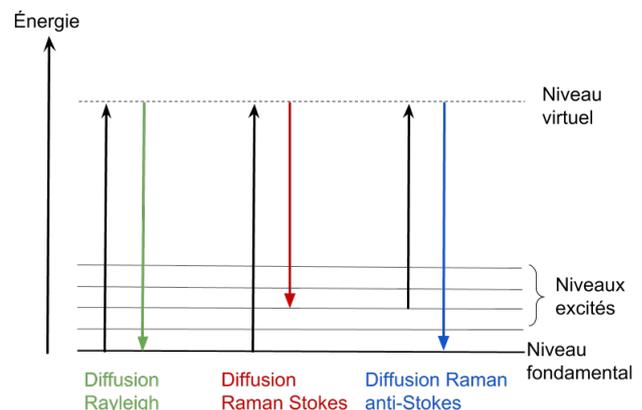


Fig. 3 – Diagramme présentant les diffusions de Rayleigh (élastiques) et inélastiques (Raman Stokes et anti-Stokes)

Le niveau virtuel n'est qu'un niveau temporaire dans lequel l'électron se situe avant de retomber à un niveau inférieur. Il porte le nom de virtuel parce qu'il n'est pas un niveau « permis » pour l'électron. C'est pourquoi l'électron doit quitter ce niveau et retourner à son état initial. Cependant, dans le cas d'une

diffusion inélastique (aussi appelée diffusion Raman), on distingue deux scénarios possibles. Dans le premier, après avoir quitté le niveau virtuel, l'électron retourne vers un niveau excité. En d'autres mots, il émet un photon ayant une énergie plus faible que le photon incident. C'est ce qu'on appelle la diffusion Raman Stokes. Dans le deuxième, l'électron part cette fois-ci d'un niveau excité et retourne au niveau fondamental. Dans ce cas, il émet un photon d'énergie supérieure au photon incident. C'est ce qu'on appelle la diffusion Raman anti-Stokes. La figure 4 résume brièvement ces types d'interaction. Une source de photons couramment utilisée pour irradier les échantillons, tels que les molécules, est le laser.

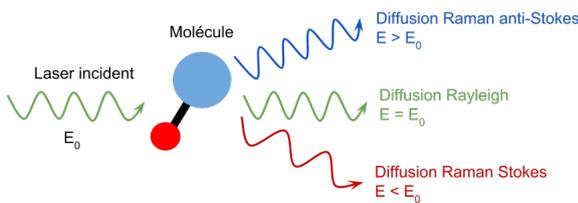


Fig. 4 – Les diffusions Rayleigh et Raman des photons par les électrons d'une molécule.

Représentation graphique : le spectre Raman

À partir de la dernière sous-section, on comprend alors que dans une mesure de spectroscopie Raman, l'information pertinente se retrouve dans les photons diffusés. Il est courant de tracer le spectre Raman en mesurant l'intensité du signal de ces photons en fonction de la longueur d'onde. La figure 5 montre un exemple de spectre Raman de l'éthanol⁴ contenant les trois types d'interaction abordés précédemment.

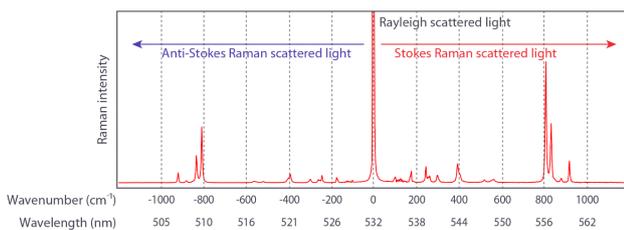


Fig. 5 – Spectre Raman de l'éthanol obtenu avec un laser incident de $\lambda = 532$ nm.

Le pic centré à la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm correspond à la diffusion Rayleigh parce qu'il indique les photons diffusés ayant la même énergie (et donc la même longueur d'onde) que les photons du laser incident ($\lambda = 532$ nm). Les pics situés à droite du pic de Rayleigh correspondent aux photons ayant subi une diffusion Raman Stokes. En effet, une longueur

d'onde plus élevée correspond à une énergie plus faible que les photons incidents, tandis que les pics à gauche sont associés aux photons ayant subi une diffusion Raman anti-Stokes.

Aussi, il est remarquable que le pic de diffusion de Rayleigh soit plus intense que les pics de diffusion Raman. Cela est dû au fait que la diffusion Rayleigh est largement dominante par rapport à la diffusion Raman.

Application intéressante

La spectroscopie Raman est utilisée en chimie comme outil pour identifier les molécules d'un échantillon. En effet, chaque pic Raman est associé à un *mode de vibration* d'une molécule. Dans une diffusion Raman, lorsque l'électron change de niveau d'énergie, les atomes d'une molécule rentrent dans un certain mouvement périodique. Par exemple, le seul mode de vibration pour une molécule diatomique quelconque est l'élongation (très souvent désigné par le terme anglophone *stretching*). La figure 6 illustre cet exemple.

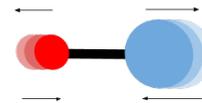


Fig. 6 – Illustration du *stretching* d'une molécule diatomique

Puisque chaque fréquence vibrationnelle est spécifique au lien chimique et à la symétrie d'une molécule, les pics d'intensité du spectre Raman nous dévoilent alors toute l'information moléculaire de notre échantillon.

Conclusion

En conclusion, la spectroscopie Raman est basée sur la diffusion inélastique des photons sur les électrons. Le changement de niveau d'énergie des électrons conduit à différents modes de vibration d'une molécule. Ces différents modes de vibrations se produisent à des fréquences précises pour chaque molécule et il est donc possible d'extraire l'empreinte moléculaire d'un échantillon grâce à l'effet Raman.

La spectroscopie Raman est de nos jours considérée comme un outil qui pourrait être intégré en clinique et utilisé comme diagnostic pour les patients^[2]. Par exemple, la capacité à discriminer entre des tissus normaux et cancéreux du colon^[3] est un des nombreux résultats fascinants que la spectroscopie Raman est capable de nous offrir !

4. Figure tirée de <https://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html>

Références

- [1] C.V. RAMAN. “[A new radiation](#)”. In : *Indian J. Phys. 2* : 387-398 (1928).
- [2] Isaac PENCE et Anita MAHADEVAN-JANSEN. “[Clinical instrumentation and applications of Raman spectroscopy](#)”. In : *Chemical Society Review Issue 7* (2016).
- [3] Praveen C. ASHOK et al. “[Multi-modal approach using Raman spectroscopy and optical coherence tomography for the discrimination of colonic adenocarcinoma from normal colon](#)”. In : *Bio-medical Optics Express* (2013).