

# RAMAN et spectroscopie

Le service RAMAN et Spectroscopie UV-IR regroupe des équipements partiellement rattachés à UCA-PARTNER (RAMAN) et partiellement rattachés à l'ICCF (spectroscopie IR et UV).

## Contacts :

- Responsable technique du RAMAN : [Élodie Petit](https://iccf.uca.fr/annuaire/elodie-petit)(<https://iccf.uca.fr/annuaire/elodie-petit>)
- Responsable technique des spectromètres UV-IR : [Claire Poncet-Masson](https://iccf.uca.fr/annuaire/claire-masson)(<https://iccf.uca.fr/annuaire/claire-masson>)

## Spectroscopie IR UV :

Ce service a pour vocation de donner accès à des techniques permettant la caractérisation chimique afin de déterminer soit la composition moléculaire, soit les liaisons chimiques qui composent l'échantillon.

### MEMBRES DU SERVICE :

| Nom  | Téléphone      | Spécialités   |
|--|----------------|---|
| <a href="https://iccf.uca.fr/annuaire/claire-masson">Claire PONCET-MASSON</a> (<br><a href="https://iccf.uca.fr/annuaire/claire-masson">https://iccf.uca.fr/annuaire/claire-masson</a><br>(responsable du service) | 04.73.40.79.49 | Spectroscopie infra-rouge par transmission (chambre haute température - microscope)<br>Spectroscopie infra-rouge par réflexion (absorption - ATR diamant - ATR Germanium - microscope)<br>Spectroscopie UV-visible-proche IR (liquide – sphère d'intégration) |
| <a href="mailto:david%2Ebourgogne%40uca%2Efr">David BOURGOGNE</a> (<br><a href="mailto:david%2Ebourgogne%40uca%2Efr">mailto:david%2Ebourgogne%40uca%2Efr</a><br>)  | 04.73.40.71.44 | Spectroscopie infra-rouge par transmission (chambre haute température - microscope)<br>Spectroscopie infra-rouge par réflexion (absorption - ATR diamant - ATR Germanium - microscope)<br>Spectroscopie UV-visible-proche IR (liquide – sphère d'intégration) |
| <a href="mailto:Nathalie.GAILLARD">Nathalie GAILLARD</a> ( <a href="mailto:Nathalie.GAILLARD">mailto:</a>  | 04.73.40.71.07 | Spectroscopie infra-rouge par transmission  |

nathalie%2Egaillard%  
40uca%2Efr)

(chambre haute température) - Spectroscopie  
infra-rouge par réflexion (spéculaire - ATR  
diamant) - Spectroscopie UV-visible (liquide –  
sphère d'intégration)

## LES TECHNIQUES DU SERVICE :

### Spectroscopie infrarouge :

- transmission : l'échantillon est positionné dans une chambre d'analyse purgée à l'air sec. Le spectre d'absorption IR est mesuré après transmission du faisceau incident à travers l'échantillon. Les spectres IR sont enregistrés entre 400 et 4000 $\text{cm}^{-1}$  ou en IR lointains entre 50 et 500 $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier.
- transmission avec chambre haute température : Le spectromètre utilisé en mode transmission est équipé d'un accessoire transmission disposant d'une cellule porte-échantillon thermorégulable. La température de la cellule est régulée par contrôleur de température. Cet accessoire permet d'étudier l'évolution in situ de la structure chimique ou de la morphologie d'un matériau au cours d'un traitement thermique en mode isotherme ou dynamique. Il comporte également un Dewar à azote liquide autorisant des analyses thermiques sur une plage en température allant de -190°C à 250°C ou de 25°C à 900°C. Les traitements thermiques peuvent être réalisés sous flux d'air, sous gaz inerte ou sous vide puisque l'accessoire transmission peut être rendu étanche au moyen de fenêtres en KBr ou NaCl.
- réflexion totale atténuée (ATR) : Cette technique consiste à appliquer l'échantillon sur un cristal de fort indice de réfraction, soit en diamant ( $n=2,38$ ) soit en germanium ( $n=4,02$ ). Le faisceau IR incident transmis à travers le cristal est réfléchi par la surface de l'échantillon. Les spectres IR sont enregistrés entre 400 et 4000 $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier.
- réflexion absorption : cette technique est adaptée pour les échantillons réfléchissants. Les spectres IR sont enregistrés entre 400 et 4000 $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'un accessoire de réflexion-absorption à transformée de Fourier
- Microspectroscopie infrarouge ( $\mu\text{FTIR}$ ) : Cette technique, qui consiste à coupler un microscope avec un spectrophotomètre FTIR, permet d'analyser des surfaces dont les dimensions limites sont voisines de celle conduisant à la diffraction du faisceau infrarouge (micro-échantillons (taille 10  $\mu\text{m}$ )). Les analyses infrarouges de microspectroscopie sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'un microscope. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 $\text{cm}^{-1}$ .

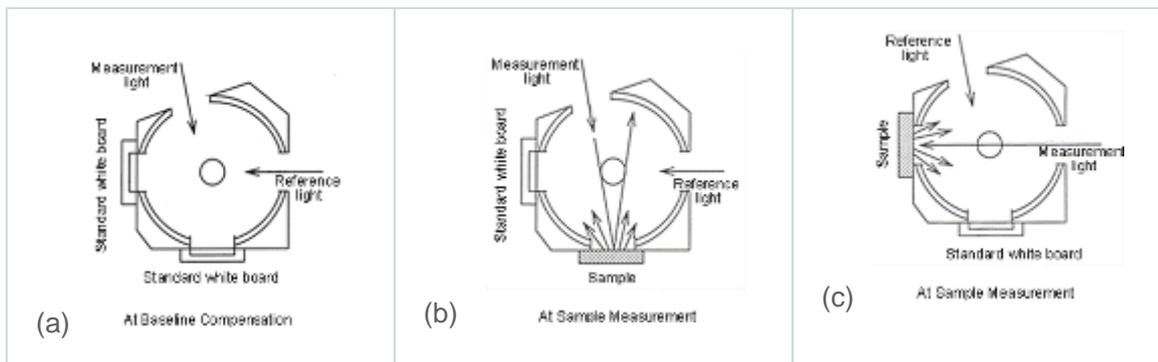
Il est possible de travailler non seulement en transmission et réflexion mais aussi en ATR.

- transmission : épaisseur de l'échantillon compatible avec une absorbance raisonnable (de l'ordre d'une unité)
- réflexion : échantillons plus épais ou à des dépôts sur des supports réfléchissant

## Spectroscopie UV-Visible solide :

La mesure de l'absorption des matériaux dans le domaine de longueurs d'onde 200-800 nm se fait par Spectroscopie UV-Visible. Les spectres d'absorption UV-Visible sont enregistrés avec un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration (ouverture spectrale 5 nm ; pas de mesure 0,5 nm). L'utilisation de la sphère d'intégration permet d'effectuer des mesures sur des échantillons particulièrement diffusants. Deux types de mesure sont possibles :

- Spectre en transmission : l'ensemble du rayonnement traversant l'échantillon est analysé. Ce mode de mesure est utilisé pour l'analyse des films, des pastilles de KBr et des dépôts sur cristal (KBr, CaF<sub>2</sub>) ;
- Spectre en réflexion totale : le faisceau incident est envoyé à un angle de 8 ° par rapport à la normale de la surface de l'échantillon, ce qui permet la prise en compte des composantes diffuse et spéculaire de la réflexion par l'échantillon (b). Ce mode de mesure permet de quantifier l'ensemble du rayonnement réfléchi par l'échantillon, quelle que soit la direction de réflexion ;
- Spectre en réflexion diffuse : dans cette configuration (c), la composante spéculaire sort de la sphère d'intégration. Le faisceau réfléchi à 90° (brillance spéculaire) n'est alors pas pris en compte dans la mesure.



## Spectroscopie UV-Visible liquide :

Les spectres d'absorption UV-visible sont enregistrés sur un spectrophotomètre. En utilisant des cuves en quartz de trajet optique de 1cm

## LES APPAREILS DU SERVICE

### Spectrophotomètres infrarouge

| Nom d'équipement                   | Marque                | Type d'expériences possibles  |
|------------------------------------|-----------------------|---|
| Nicolet 6700<br>FT-IR +<br>Nicolet | Thermo-<br>Scientific | Spectroscopie infra-rouge par transmission, Microspectroscopie infrarouge |

|                       |                       |   |
|-----------------------|-----------------------|---|
| continuum<br>μFT-IR   |                       |   |
| Nicolet 6700<br>FT-IR | Thermo-<br>Scientific | Spectroscopie infra-rouge par transmission  |
| Nicolet 380<br>FT-IR  | Thermo-<br>electron   | Spectroscopie infra-rouge par transmission, Spectroscopie infra-rouge par transmission avec chambre haute température, Spectroscopie infra-rouge par réflexion (ATR diamant - ATR Germanium)                  |
| Nicolet 380<br>FT-IR  | Thermo-<br>electron   | Spectroscopie infra-rouge par transmission, Spectroscopie infra-rouge par réflexion (ATR diamant)   |
| Nicolet 5700<br>FT-IR | Thermo-<br>electron   | Spectroscopie infra-rouge par transmission, Spectroscopie infra-rouge par réflexion (spéculaire à balayage en angle - ATR diamant), Spectroscopie infra-rouge par transmission avec chambre haute température |

### Spectrophotomètre UV-visible

| Nom d'équipement | Marque              | Type d'expériences possibles  |
|------------------|---------------------|---|
| UV-2550          | Shimadzu            | Spectroscopie UV-visible (liquide – sphère d'intégration)           |
| UV-2600          | Shimadzu            | Spectroscopie UV-visible-proche IR (liquide – sphère d'intégration) |
| Evolution 500    | Thermo-<br>electron | Spectroscopie UV-visible (liquide – sphère d'intégration)           |

## Raman :

Cet équipement fait partie du service [UCA PARTNER](https://partner.uca.fr/uca-partner/uca-partner-1) (Plateformes Assistance à la Recherche, aux Technologies et aux Entreprises) de l'Université Clermont Auvergne.

La vocation de ce service est de répondre aux besoins de la communauté scientifique pour la réalisation d'analyses qualitatives et quantitatives de substances (majeurs, traces, synthèses, naturelles, ...).

Les spectroscopies vibrationnelles (Raman et infrarouge) permettent de sonder les vibrations des groupements atomiques dans la matière. Elles permettent donc d'obtenir une empreinte vibrationnelle de la molécule ou du solide analysé et ainsi de les identifier. Le couplage avec des microscopes permet de localiser l'analyse et ainsi d'obtenir des informations sur les hétérogénéités présentes au sein de l'échantillon. En particulier des platines motorisées 3 axes et automatisées permettent d'obtenir des 2D ou 3D (Raman) des échantillons avec une bonne résolution spatiale (1 µm en Raman, 10 µm en IR).

Les spectroscopies vibrationnelles sont adaptées à tout type d'échantillon (solide, liquide gaz) et de toute nature chimique (organique, polymère, inorganique, métallique,...)

En travaillant sous microscope, la quantité d'échantillon requise est infime et la possibilité de travailler sur lames minces ou en capillaire autorise l'étude de composés sensible à l'air ou à l'humidité. Les analyses sont totalement non destructives et ne requièrent en générale aucune préparation préalable sur une quantité de matière de l'ordre du µg. Le temps de préparation est quasi nul.

## CONTACTS :

| Nom   | Téléphone      | Spécialité   |
|---|----------------|--|
| <a href="mailto:elodie%2Epetit%40uca%2Efr">Elodie PETIT</a> (mailto:elodie%2Epetit%40uca%2Efr)<br>Assistant Ingénieur<br>Responsable technique du RAMAN | 04.73.40.54.91 | Responsable du suivi et de la maintenance du Raman<br>Analyses<br>Formation des utilisateurs |

Deux microscopes adaptés aux spectroscopies vibrationnelles sont disponibles au sein du service.

## RAMAN



Un spectromètre T64000 Jobin Yvon est couplé avec un microscope confocal olympus. La source d'excitation est un laser à argon ionisé spectra physics (raies principales à 514.5, 488, 457.9 nm). Cet outil équipé de trois réseaux de diffraction et d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide est le plus polyvalent du marché avec la possibilité :

- de travailler à basse fréquence jusque quelques  $\text{cm}^{-1}$  de la raie excitatrice en utilisant la configuration triple soustractif
- d'avoir une résolution ultime ( $< 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ) en utilisant la configuration triple additif
- d'avoir un maximum de luminosité en utilisant la configuration simple où l'excitatrice est éliminée via un filtre EDGE accordé en fréquence
- de faire de la cartographie sur un échantillon et donc de révéler des hétérogénéités.

Une nouvelle base de données et un accessoire macroraman viennent tout juste d'être acquis par le service.

Le mode dit "macro" permet notamment de réduire l'ouverture numérique du faisceau, tandis qu'en employant un microscope, on diminue sensiblement la taille du spot lumineux ; le diamètre est alors de l'ordre du micron. On peut analyser des échantillons de taille de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}^3$  et on disperse mieux la chaleur induite par le laser donc l'échauffement sous faisceau est moindre /microraman. On peut focaliser le rayonnement sur une cuve contenant un solide et envisager le suivi d'une réaction chimique.

De plus sont adaptables sur la platine du microscope de nombreux accessoires permettant l'analyse des échantillons sous atmosphère inerte, en température froide ( $-196^\circ\text{C}$ ) et chaude (jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ ), sous pression, et en couplage électrochimique.

## PRESTATIONS :

Le service réalise également des prestations extérieures pour la communauté scientifique auvergnate et nationale aussi bien au niveau de la recherche institutionnelle qu'industrielle. Il participe à la formation des étudiants via les Travaux Pratiques des différentes filières d'enseignement de l'Université Blaise Pascal. Toutes demandes extérieures seront étudiées selon les grilles tarifaires définies au sein d'UCA Partner.

<https://iccf.uca.fr/services/spectroscopie-et-masse/raman-et-spectroscopie-ir-uv>(<https://iccf.uca.fr/services/spectroscopie-et-masse/raman-et-spectroscopie-ir-uv>)