



## Gros plan sur la plate-forme de spectroscopie vibrationnelle à l'Université Paris-Diderot

**Une expertise et des équipements de pointe mutualisés pour la spectroscopie Infra-Rouge et Raman, aujourd'hui largement ouverts aux industriels : formation et prestations !**

Vous avez pu découvrir dans notre édition de juin 2015 un nouveau concept de formations continues qualifiantes en techniques d'analyse de la matière : Form-Ex. Lancés il y a quelques semaines par l'UFR de Chimie de l'Université Paris-Diderot (UPDD), dans une dynamique de partenariats renforcée avec l'Industrie, les ateliers Form-Ex ont été pensés et conçus pour répondre aux besoins de formation du secteur privé.

Impulsée par les responsables des laboratoires, et activement soutenue par la direction de l'UFR et de l'Université, l'initiative permet aux chercheurs et ingénieurs de valoriser et transmettre leur expérience et le remarquable potentiel de leurs plates-formes technologiques.

C'est précisément à l'une d'elles - la plate-forme spectroscopie Infra-Rouge & Raman du laboratoire ITODYS, initiateur de l'atelier Form-Ex « Outils d'analyses et identification spectrale » - que nous consacrons aujourd'hui ce nouveau reportage. Pas moins de six spectromètres IR et un Raman équipent ce plateau technique hors du commun, co-animés de mains d'experts par ses deux responsables techniques, M. Alexandre CHEVILLOT et Mme Stéphanie LAU, ingénieurs d'études du CNRS. Gros plan !

**Un service technique du laboratoire ITODYS**

La plate-forme spectroscopie Infra-Rouge

& Raman du département de Chimie de l'UPDD est implantée sur le campus Paris Rive Gauche, inauguré il y a tout juste sept ans. Elle compte parmi les multiples services techniques mutualisés de l'UFR de Chimie et, plus précisément, du laboratoire ITODYS - Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes - unité mixte de l'Université Paris Diderot et du CNRS (UMR 7086).

L'ITODYS rassemble 68 permanents - dont près de 40 enseignants-chercheurs, 11 chercheurs CNRS et près de 20 ingénieurs, techniciens et personnels administratifs - auxquels s'ajoutent 40 doctorants et post-doctorants, soit au total plus de 110 personnes travaillant autour de trois axes scientifiques, une équipe de modélisation moléculaire et des services communs. Ses activités de recherche au carrefour de la chimie de surface et des nanosciences explorent les différents aspects de la chimie-physique des molécules, des nanosystèmes et nanomatériaux tels que la nanoélectrochimie, la plasmonique moléculaire, les biocapteurs électrochimiques, les surfaces fonctionnalisées et nano-structurées, l'électronique organique, les nanomatériaux et matériaux hybrides, ou encore, les assemblages supramoléculaires et la modélisation moléculaire.

« En juillet 2008, dans le cadre du déménagement du campus de Jussieu vers celui de Paris Rive Gauche, l'UFR de Chimie a souhaité réunir la quasi-totalité de ses équipes au sein d'un même bâtiment - le bâtiment Lavoisier - et rapprocher de fait l'ensemble de ses moyens techniques », explique Dr Christine CORDIER,

responsable de la licence professionnelle LiPAC et co-responsable des formations Form-Ex. L'ITODYS y dispose d'un parc d'équipements extrêmement riche et varié pour la caractérisation des matériaux, des surfaces et nano-systèmes : MEB, AFM, XPS, diffractométrie X, Raman, ICP-HR, IR, SECM, GC-MS, RMN...

« La mutualisation, l'ouverture à l'extérieur de nos services techniques et la valorisation de l'expertise de nos équipes constituent des éléments importants de notre politique », ajoute M. CHEVILLOT. L'ITODYS comme d'autres laboratoires de l'UFR de Chimie Paris-Diderot, étend ainsi aujourd'hui l'utilisation de ses équipements au-delà de ses propres travaux, aux partenariats de recherche, prestations de service et formations des scientifiques appartenant à d'autres UFR, au Labex SEAM « Science and Engineering for Advanced Materials and devices »... et plus largement à tous laboratoires français ou étrangers, académiques ou industriels.

C'est autour de la plate-forme spectroscopies Infra-Rouge & Raman, qu'a été initié et programmé l'atelier Form-Ex « Outils d'analyses et identification spectrale » dont la première session se tiendra du 24 au 27 novembre prochains. Axée sur l'identification moléculaire de matériaux simples et complexes par spectroscopie vibrationnelle, la formation offre une approche originale et efficace au travers du couplage de deux techniques complémentaires : Infra-Rouge et Raman (Raman-TF, Raman résonant, IR-TF, ATR...). Un module optionnel de modélisation et simulation spectrale vient enrichir ce programme pratique.

### Deux techniques complémentaires en spectroscopie vibrationnelle

La plate-forme spectroscopie de l'UFR de Chimie Paris-Diderot possède et valorise un ensemble de ressources humaines et matérielles à fort potentiel : six spectromètres Infra-Rouge, un Raman et une expertise rare en spectroscopie vibrationnelle couplée à l'utilisation de la simulation comme support à l'analyse spectrale.

« La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) comme la spectroscopie Raman sont des spectroscopies d'absorption qui, sous l'effet d'un rayonnement (IR ou visible), génèrent des changements d'état vibrationnel des molécules de l'échantillon analysé. Les fréquences de vibration sont caractéristiques de chaque groupe

d'atomes », explique M. CHEVILLOT.

Grâce à une grande diversité de montages et d'accessoires expérimentaux, ces méthodes d'analyse vibrationnelle permettent d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale de la grande majorité des échantillons, quelle que soit leur nature, organique ou inorganique, et leur état physique : poudre, solide, film, gel, bloc, dépôt, liquide, gaz...

### → la spectroscopie Infra-Rouge

La plate-forme offre un panel d'équipements représentatif des principaux fournisseurs et techniques d'analyse aujourd'hui disponibles sur le marché. « Nous travaillons principalement dans le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ) », souligne Alexandre CHEVILLOT. « La technologie IR-FT a entre autres avantages d'être rapide, qualitative, et sous certaines conditions également quantitative. Une quantité d'échantillons minimale de 1 à 2 mg est nécessaire. Cette quantité peut-être encore minorée en utilisant les accessoires ATR (réflexion totale atténuée) dont sont dotés nos spectromètres. Un atout particulièrement intéressant pour des matières premières en quantité limitée et/ou au coût élevé ».

Un spectromètre IR-TF se compose notamment d'une source lumineuse, d'un miroir mobile et d'un interféromètre constitué de deux miroirs dont l'un est mobile, d'un ou plusieurs détecteurs - de type pyroélectrique comme les détecteurs DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate) ou photoélectrique comme les détecteurs MCT (Mercurie Cadmium Tellure) - ainsi que de différentes séparatrices selon les détecteurs utilisés. Il dispose également d'un compartiment porte-échantillon au sein duquel peuvent être adaptés plusieurs types d'accessoires en fonction du mode de mesure choisi (réflexion ou transmission) et d'un port de sortie latéral pour connecter d'autres modules tels que microscope ou banc PM-IRRAS, module de Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation.

« Pour un même échantillon, plusieurs méthodes, accessoires et plages spectrales sont donc envisageables. Il est essentiel de savoir sélectionner et adapter les techniques d'investigation et d'échantillonnage au regard du matériau à caractériser et de la problématique scientifique », poursuit Alexandre CHEVILLOT. ▶▶▶

**Boost your sample prep**

affymetrix  
USB

**Introducing**  
**The fastest enzymatic PCR cleanup method:**

**NEW HT ExoSAP-IT® Fast High-Throughput PCR Product Cleanup**

- Half the time of standard enzymatic protocols
- One simple pipetting step
- 100% recovery and only 5  $\mu\text{l}$  of PCR product needed
- Ideal for automated platforms and multi-channel pipettes

**Learn more at: [usb.affymetrix.com/fastercleanup](http://usb.affymetrix.com/fastercleanup)**

© 2015 Affymetrix Inc. All rights reserved.



Mr A. Chevillot, responsable du pôle IR, présente le module micro-IR à l'aide duquel les échantillons sont cartographiés



## Parmi les instruments phares de la plate-forme en spectroscopie Infra-Rouge :

→ Le spectromètre IR-TF Magna 860 (Thermo Electron - Nicolet Instrument) est capable d'analyser des échantillons dans le domaine du moyen infra rouge (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Le montage de l'appareil permet de réaliser des mesures en solution, gaz ou phase solide, en transmission et en réflexion : réflexion spéculaire, réflexion diffuse, ATR diamant, ZnSe et Ge à angle fixe, ATR Ge à angle variable.

→ Le spectromètre Nicolet 8700 (Thermo Electron - Nicolet Instrument) possède des performances améliorées à celles du Magna 860 et intègre un nouvel accessoire Varig ATR (mono réflexion totale atténuée à angle d'incidence variable) pour la caractérisation des surfaces ou des gouttes de liquide déposées. « Il est par ailleurs couplé à un module PM-IRRAS qui permet l'analyse qualitative des monocouches et la caractérisation de l'orientation, de la conformation et de l'ordre structural des molécules greffées sur une surface », explique M. CHEVILLOT.

La plate-forme regroupe en plus :

→ un spectromètre IR Spectrum GX (Perkin Elmer) associé à un microscope pour l'analyse en transmission et/ou réflexion sur des zones d'analyse de quelques microns. Il est aussi possible de faire une cartographie IR sur une zone « macroscopique » grâce aux tables motorisées.

→ un spectromètre Equinox 55 (Bruker), appareil de réflexion diffuse qui offre la possibilité à la fois de travailler sous vide et en température élevée.

→ un spectromètre FT-IR 6100 (Jasco) sur lequel les méthodes de mesure : ATR, par incidence rasante KRS 5, réflexion spéculaire et réflexion spéculaire à incidence variable sont exécutables. L'appareil est connecté à un microscope FT-IR IRT-7000 (Jasco) permettant trois agrandissements : 8x, 16x et 32x.

→ un spectromètre Spectrum 100 (Perkin Elmer) : équipement autoscellé, utilisé en recherche comme en enseignement, et tout particulièrement adapté aux opérations de routine tel le contrôle qualité.

## Des échantillons gazeux, liquides ou solides... des mesures en transmission et en réflexion

Les mesures en transmission sont les plus classiques pour la caractérisation de produits solides (peu opaques), liquides ou en solution. Les mesures en réflexion spéculaire sont réservées aux matériaux réfléchissants (lame or, wafer silicium...) et principalement à l'analyse de dépôts de surface. La réflexion diffuse concerne quant à elle plus précisément les poudres.

« Le mode ATR permet l'analyse d'échantillons sous divers aspects physiques ou de formulation (liquide, solide, pâte, bloc, mousse, gel, etc). Il est souvent couplé au détecteur MCT, constitué d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte », précise le responsable du service. « Pour les systèmes ATR, différents cristaux sont proposés par les fournisseurs selon l'application visée, la nature de l'échantillon, les risques d'interaction et/ou de dégradation du produit. Le germanium (Ge) et le séléniure de zinc (ZnSe) sont les plus utilisés. Ce mode de mesure convient également très bien au matériau biologique. Molécules biologiques en solution aqueuse, cellules, tissus biologiques ne sont plus des freins pour leur caractérisation par IR ».

Les échantillons sous forme de poudre, et les autres formes solides après une étape de broyage, sont analysés dans l'IR moyen (jusqu'à 400  $\text{cm}^{-1}$ ) en préparant des pastilles de KBr (bromure de potassium) : 1 à 2 mg de produit sont broyés dans 100 mg de KBr. « Une pièce de préparation indépendante, dotée notamment d'une presse Kbr, est dédiée à la réalisation des pastilles. L'utilisation de pastilles KBr est pratique, sécurisée même en l'absence de sorbonne, et nécessite peu



Mme S. Lau ajuste un échantillon pour l'analyse Raman menée sur le spectromètre HR800 LabRAM

de de produit. Le KBr étant toutefois très hygroscopique, ce mode d'échantillon ne convient pas à tous les produits. En parallèle, une purge systématique est installée sur chaque instrument afin de protéger les optiques de la vapeur d'eau et d'éliminer les bandes spectrales parasites », souligne M. CHEVILLOT. « Nous procédons de même avec des pastilles de polyéthylène qui permettent de travailler dans l'IR lointain, jusqu'à 100  $\text{cm}^{-1}$ , à température ambiante et sans purge. Le recours à ces deux types de pastilles, permet d'observer une plus large plage spectrale - principalement de 700 à 200  $\text{cm}^{-1}$  - en disposant d'un recouvrement des deux plages de nombre d'ondes et à condition de monter le détecteur adéquat ». « Nous travaillons peu sur la caractérisation de composés en phase gazeuse, mais l'utilisation d'une cellule à gaz placée dans le porte-échantillons nous offre également cette possibilité. Les demandes d'analyse d'échantillons gazeux relèvent d'études focalisées sur les problématiques environnementales (contrôle qualité de l'air, par exemple) », poursuit Alexandre CHEVILLOT.

Les échantillons liquides sont quant à eux analysés sous forme d'une fine couche entre deux fenêtres transparentes d'une cellule adaptée. Le choix de la cellule (épaisseur de liquide fixe ou variable) et du type de fenêtres (KBr, NaCl, CaF<sub>2</sub>...) est déterminé par la nature de l'échantillon.

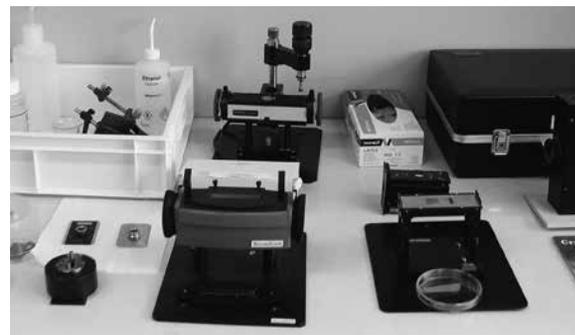
## → la spectroscopie Raman :

Le pôle spectroscopie Raman de la plate-forme est équipé d'un spectromètre HR800 LabRAM (Horiba, Jobin Yvon), acquis en septembre 2008 lors de l'installation du laboratoire ITODYS sur le campus Paris Rive Gauche.

« Sur le site de Jussieu, nous disposions précédemment d'un appareil vieux d'une quinzaine d'années qui n'était pas véritablement adapté aux travaux de recherche. À l'occasion du déménagement, l'enveloppe budgétaire allouée aux équipements nous a permis d'aménager une pièce climatisée dédiée à la spectrométrie Raman et d'investir dans une table optique et un nouvel appareil », explique Stéphanie LAU, la responsable du pôle.

Le spectromètre Raman HR800 est un microspectromètre confocal haute résolution équipé d'un laser interne He-Ne émettant à 633 nm. La plate-forme est par ailleurs dotée de plusieurs sources de laser (hélium, néon, argon ionisé, krypton) qui permettent de générer autant de raies laser à différentes longueurs d'onde d'excitation : 405 nm, 514 nm et 785 nm. Cet éventail de raies émettrices offre ainsi la possibilité de travailler dans des conditions hors résonance ou de résonance (SERS et Raman résonant).

« L'échantillon est placé sous un microscope équipé d'un objectif métallographique classique », explique Mme LAU. « Un module macro avec un système d'adaptation et d'amplification optique permet l'analyse de composés liquides dans une cellule en quartz, tandis que les gaz sont confinés dans un tube adéquat posé à plat sur la platine du microscope ».



Le grand nombre d'accessoires qui équipent les spectromètres IR de la plate-forme permet l'analyse de tout type d'échantillons

Selon le principe du Raman, un faisceau de lumière monochromatique (raie laser dans le domaine du visible) est focalisé sur l'échantillon qui diffuse en réaction des photons, dont la différence de fréquence avec celle du photon exciteur renseigne sur la nature chimique de la molécule analysée. « La raie spectrale et la puissance de la source laser sont adaptées en fonction de l'échantillon », précise Stéphanie LAU. « Une platine motorisée permet l'enregistrement de spectres sous microscope en différents points de l'échantillon, dont l'image Raman peut alors être reconstituée grâce à un logiciel dédié. »

Le Raman a pour atouts de nécessiter peu de préparation d'échantillons, d'être non destructif et de permettre l'analyse de tout type de matrices : solides, liquides, poudres, gaz... « Très sensible et rapide, le Raman HR800 est un équipement à visée recherche, utilisé pour les besoins du laboratoire ITODYS mais aussi beaucoup plus largement dans le cadre de prestations de service et partenariats avec d'autres équipes académiques et industrielles », ajoute Stéphanie LAU. « Nous prospectons

l'achat d'un spectromètre portable ou dit « de poche » pour des études sur le terrain ». Le spectromètre haute résolution est présenté aux étudiants ingénieurs et de la licence professionnelle LiPAC de l'UFR ; il compte désormais comme l'une des technologies phares des formations Form-Ex dont l'atelier « Outils d'analyses et d'identification spectrales » met en exergue la complémentarité des deux approches Infra-Rouge et Raman !

## Pour en savoir plus :

Site de l'UFR de Chimie Paris-Diderot : [www.chimie.univ-paris-diderot.fr/fr/](http://www.chimie.univ-paris-diderot.fr/fr/)  
Site des formations Form-EX : [www.chimie.univ-paris-diderot.fr/fr/formations/formation-continue](http://www.chimie.univ-paris-diderot.fr/fr/formations/formation-continue)  
Site du Laboratoire ITODYS : [www.itodys.univ-paris7.fr/fr/](http://www.itodys.univ-paris7.fr/fr/)  
Site de la licence professionnelle LiPAC : [www.lipac.paris](http://www.lipac.paris)

S. DENIS

# DURAN® YOUTILITY

DESIGNED FOR YOU



- Forme ergonomique du flacon pour une manipulation optimisée
- Nouveau capuchon à vis pour faciliter le travail au laboratoire
- Personnalisation par des accessoires en couleur

