

TP 1 : Synthèses d'une solution colloïdale métalliques - effet SERS

Généralité

SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) ou DRES (Diffusion Raman Exaltée de Surface).

L'effet SERS est dû à l'exaltation des champs électromagnétiques sur ou proche du matériau métallique de surface et/ou à la chimisorption qui modifie la polarisabilité de la molécule pour produire la diffusion Raman résonante dans la zone d'excitation.

Le confinement des électrons de conduction à la surface des particules de métaux nobles (Au et Ag) ou de cuivre est responsable de l'apparition de modes propres collectifs dont la fréquence de résonance se situe dans le domaine du spectre visible. Ces modes sont désignés par Plasmon de Surface Localisés (PSL) et s'accompagnent d'une exaltation de plusieurs ordres de grandeur du champ électromagnétique localisé autour de la particule.

L'amplification du champ électromagnétique local, consécutive à l'entrée en résonance des PSL, permet d'obtenir les spectres Raman exaltés de surface d'espèces organiques adsorbées sur les particules à des concentrations bien inférieures à celle d'une monocouche. L'exaltation par effet SERS s'échelonne de 5 à 10 ordres de grandeur.

La chimisorption est induite par transfert de charge entre la molécule adsorbée et la surface des particules métalliques.

L'intensité du signal obtenue en SERS dépend de trois facteurs :

- section efficace de diffusion de l'adsorbant
- nombre de sites actifs
- nombre d'adsorbants.

Le spectre obtenu en SERS est le résultat de l'interaction entre les photons incidents et les niveaux d'énergie vibrationnelle d'une particule irradiée, donc spécifique et comparable au spectre Raman obtenu classique.

Les synthèses se feront en utilisant de l'eau distillée ultra pure fraîchement prélevée. Les étudiants synthétiseront soit une solution colloïdale d'or, soit une solution colloïdale d'argent.

I Synthèse et analyse du colloïde d'or (méthode de Frens)

Matériels et produits :

Fioles jaugées de 10 mL, micro-pipettes, ballon 50 mL et chauffe ballon avec agitateur, colonne réfrigérante + fixation; support élévateur, tubes d'hémolyse.

Solution HAuCl_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; solution de tricitrate de sodium à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; solution BPE (trans 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, solutions HCl et HNO_3 concentrées (pour la préparation de l'eau régale), eau ultra pure.

I.1) Synthèse du colloïde d'or.

La synthèse développée par G.Frens (« Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions », Nature, n° 241, 1973, p. 20-22) permet d'obtenir des solutions colloïdales dont le diamètre des particules est compris entre 20 et 30 nm. Le protocole est décrit ci-dessous :

1) On ajoute $40\mu\text{L}$ d'une solution mère HAuCl_4 de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une fiole jaugée de 10mL que l'on complète par de l'eau ultra pure. On a ainsi une concentration en Au de $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On introduit cette solution dans un ballon de 50 mL et on porte cette solution à ébullition sous reflux et sous agitation.

2) Pendant ce temps, on prépare 10 mL de tricitrate de sodium à $8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour cela, on dilue $160\mu\text{L}$ de la solution mère à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une fiole jaugée de 10mL que l'on complète par de l'eau ultra pure.

3) Quand la solution de HAuCl_4 est à l'ébullition, on verse les 10 mL de tricitrate de sodium à $8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (*conserver l'agitation*).

Le mélange doit être gris au début puis vire au rouge peu à peu.

On laisse le mélange sous ébullition, sous reflux avec une agitation douce pendant 45min. Ensuite, laisser refroidir sous agitation.

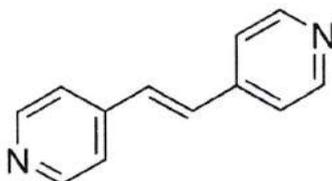
Rem : A la fin du TP, le ballon et le barreau d'agitation seront nettoyés par de l'eau régale (agua regia). L'eau régale est un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique très concentrés (1 volume d'acide nitrique + 3 volumes d'acide chlorhydrique). Cette solution permet de dissoudre les métaux nobles.

Rincer à l'eau distillée par la suite.

I.2) Analyse et efficacité du substrat SERS d'or.

Afin d'évaluer l'efficacité SERS de cette solution, une molécule sonde est utilisée :

La BPE (trans 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene), dont la formule développée est présentée ci-dessous :



trans 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene (BPE)

Les principales bandes observées sur un spectre de diffusion Raman sont présentées dans le tableau suivant :

nombre d'onde / cm^{-1}	attribution
1640	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{C})$ ethylene
1608	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{C})$ cycle
1338	$\delta_{\text{sym}}(\text{C}-\text{H})$
1200	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}-\text{C})$
1020	ring-breathing mode of pyridine

D'un premier temps, vous enregistrerez un spectre d'absorbance de la solution colloïdale synthétisée :

a) Enregistrement d'un spectre d'absorbance

La gamme spectrale d'étude est la suivante : 400 – 900 nm. Le spectre de référence se fera avec une cuve d'eau.

- ✓ Enregistrer le spectre d'absorbance de la solution colloïdale.
- ✓ Dans un tube d'hémolyse, introduire 3 mL de la solution colloïdale d'or et 3 μL d'une solution de BPE à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration de BPE devient $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (on négligera la correction de volume). Enregistrer le spectre d'absorbance.
- ✓ Superposer les spectres et commenter.

b) Efficacité SERS de la solution colloïdale

Préparer deux tubes à hémolyse :

Dans le tube 1, introduire 3 mL d'eau distillée + 3 μL d'une solution de BPE $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans le tube 2, introduire 3 mL de la solution colloïdale d'or + 3 μL d'une solution de BPE $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Enregistrer un spectre de diffusion Raman de chaque solution entre 900 et 1800 cm^{-1} en utilisant les deux longueurs d'onde d'excitation à disposition. Comparer.

Vous utiliserez comme instrument le micro-spectromètre Explora de la société Horiba Jobin-Yvon. Une description sommaire de la technique est présentée en annexe.

II Synthèse et analyse du colloïde d'argent (méthode de Creighton)

Matériels et produits :

Fiole jaugée de 10 mL, erlenmeyer 50 mL, micro-pipettes, burette 25 mL, tubes d'hémolyse. Bêchers, agitateur magnétique.

Borohydrure de sodium $\text{NaBH}_4(\text{s})$, solution AgNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; solution de Rhodamine 6G $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, solution NaI 1 mol.L^{-1} ; solutions HCl et HNO_3 concentrées (pour la préparation de l'eau régale), eau ultra pure.

II.1) Synthèse du colloïde d'argent.

On veut préparer 40 mL d'une solution colloïdale d'argent à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour cela, on réduit le nitrate d'argent par le borohydrure de sodium NaBH_4 .

1) On prépare d'abord une solution de NaBH_4 à 1 mol.L^{-1} (on pèse 76mg de NaBH_4 que l'on dissout dans 2 mL d'eau ultra pure).

ATTENTION !!! : on prépare cette solution de NaBH_4 au moment de la synthèse. (dégagement de H_2)

2) A partir de cette solution mère, on veut faire une solution de NaBH_4 à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour cela, on dilue 60 μL de la solution mère à 1 mol.L^{-1} dans 30mL d'eau ultra pure (erlen 50mL).

3) On prépare ensuite 10mL de AgNO_3 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour cela, on dilue 100 μL de la solution mère à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une fiole jaugée de 10mL que l'on complète par de l'eau ultra pure.

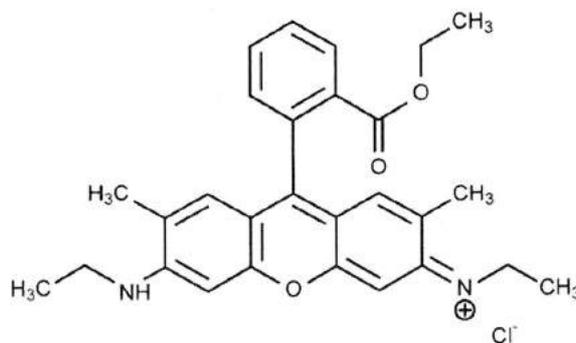
4) On remplit la burette graduée avec les 10 mL de AgNO_3 et on fait couler goutte à goutte (*lentement*) le nitrate d'argent dans les 30mL de NaBH_4 tout en homogénéisant le mélange avec un agitateur magnétique.

Le mélange est jaune très clair au départ, puis devient jaune plus foncé après réduction totale du nitrate d'argent. On laisse l'agitation pendant 1h avant d'utiliser le colloïde d'argent.

II.2 Analyse et efficacité du substrat SERS d'argent.

Afin d'évaluer l'efficacité SERS de cette solution, une molécule sonde est utilisée :

La Rhodamine 6G (R6G) (9-[2-(Ethoxycarbonyl)phenyl]-3,6-bis(ethylamino)-2,7-dimethylxanthylium chloride), dont la formule développée est présentée ci-dessous :



Rhodamine 6G

Les principales bandes observées sur un spectre de diffusion Raman sont présentées dans le tableau suivant :

nombre d'onde / cm^{-1}	attribution
1648	$\nu_{\text{sym}}(\text{C-C})$ of xanthene ring
1572	
1504	
1359	
1305	xanthene ring breath
1178	$\delta(\text{C-H})$ in plane xanthene

D'un premier temps, vous enregistrerez un spectre d'absorbance de la solution colloïdale synthétisée :

a) Enregistrement d'un spectre d'absorption

La gamme spectrale d'étude est la suivante : 300 – 800 nm. Le spectre de référence se fera avec une cuve d'eau.

- ✓ Enregistrer le spectre d'absorbance de la solution colloïdale.
- ✓ Dans un tube d'hémolyse, introduire 3 mL de la solution colloïdale d'argent + 60 μL de NaI à 1 mol.L^{-1} + 3 μL d'une solution de Rhodamine 6G à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration de R6G devient $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ (on négligera la correction de volume). Enregistrer le spectre d'absorbance.
- ✓ Superposer les spectres et commenter.

Rem : L'ajout d'un sel ionique (NaI) va modifier légèrement le potentiel de surface des particules d'argent. Cela va entraîner une légère agglomération des particules et conduira à un facteur d'exaltation plus important.

b) Efficacité SERS de la solution colloïdale

Préparer deux tubes à hémolyse :

Dans le tube 1, introduire 3 mL d'eau distillée + 60 μL de NaI à 1 mol.L^{-1} + 3 μL d'une solution de Rhodamine 6G à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans le tube 2, introduire 3 mL de la solution d'argent + 60 μL de NaI à 1 mol.L^{-1} + 3 μL d'une solution de Rhodamine 6G à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Enregistrer un spectre de diffusion Raman de chaque solution entre 1000 et 1800 cm^{-1} en utilisant les deux longueurs d'onde d'excitation à disposition. Comparer.

Vous utiliserez comme instrument le micro-spectromètre Explora de la société Horiba Jobin-Yvon. Une description sommaire de la technique est présentée en annexe.

ANNEXE

1. INSTRUMENTATION EN SPECTROMETRIE RAMAN

1.1. Généralités.

Tout instrument conventionnel, destiné à l'enregistrement d'un spectre Raman, comporte :

- Une source laser qui fournit la radiation excitatrice indispensable à l'observation du phénomène Raman.
- Un dispositif optique adéquat permettant l'illumination de l'échantillon ainsi que la collection de la lumière diffusée qui est focalisée sur la fente d'entrée du système dispersif.
- Un système dispersif dont le rôle est de décomposer la lumière polychromatique en ses différentes composantes spectrales qui sont focalisées au niveau du détecteur.
- Un détecteur optique d'une grande sensibilité permettant l'enregistrement de signaux de très faibles intensités.
- Un système électronique et informatique qui pilote le positionnement du spectre et qui assure l'acquisition et le traitement des données.

On distingue deux types d'installation Raman qui diffèrent essentiellement par le type de détection utilisé. En **spectrométrie monocanale**, le détecteur est un photomultiplicateur sensible au flux lumineux, et il est nécessaire d'effectuer un balayage du spectre (par rotation des réseaux) pour faire défiler successivement les différentes composantes spectrales au niveau de la fente de sortie du système dispersif. En **spectrométrie multicanale**, la détection permet l'enregistrement simultané d'un grand nombre d'éléments spectraux à l'aide d'un récepteur unique comportant plusieurs canaux indépendants. Le système dispersif est alors un spectrographe (le réseau de diffraction est fixe) dépourvu de fente de sortie, qui focalise un large domaine spectral (plusieurs centaines à plusieurs milliers de cm^{-1}) au niveau du détecteur multicanal (Figure 1).

1.2. Principe de la détection multicanale.

Contrairement à la spectrométrie monocanale, où les informations spectrales sont enregistrées séquentiellement, la détection multicanale permet d'observer simultanément un grand nombre d'éléments spectraux. Le spectrographe est dépourvu de fente de sortie et une large gamme spectrale est focalisée au niveau du détecteur qui est constitué par un grand nombre de canaux. Plusieurs types de détecteurs multicanaux sont utilisés en spectroscopie Raman, les plus courants sont les barrettes de photodiodes monodimensionnelles, et les capteurs à dispositifs à transfert de charges (DTC ou CCD: charge coupled device) bidimensionnels.

La barrette de photodiodes est un assemblage linéaire d'un grand nombre (1024, par exemple) de photodiodes au silicium, associées à une capacité de stockage.

Pendant le temps d'enregistrement d'un spectre, cette capacité se décharge lorsque la diode est éclairée par les photons. Au moment de la lecture, un multiplexeur relie la photodiode à une source de tension qui recharge la capacité à son potentiel initial. Le courant de recharge de la capacité constitue le signal vidéo. Le courant vidéo obtenu lors de chaque balayage d'une barrette de N éléments est un train de N impulsions, chacune étant d'intensité proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente sur une photodiode.

Le CCD consiste en une matrice d'éléments semi-conducteurs. Ce détecteur, asservi par des circuits électroniques complexes, présente l'avantage d'avoir un courant d'obscurité très faible.

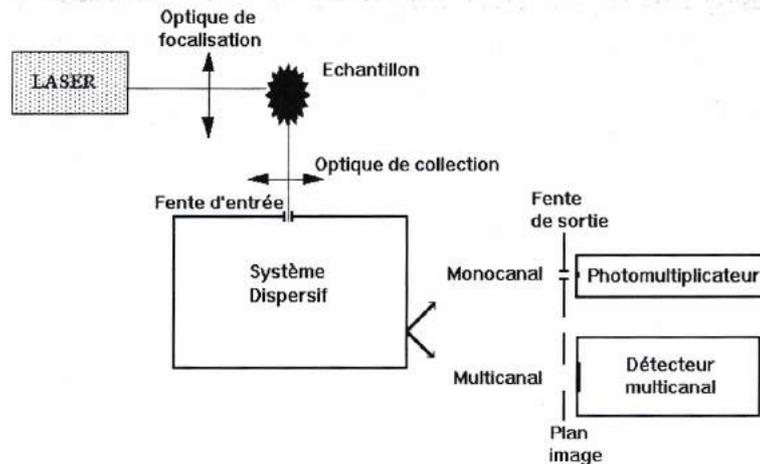


Figure 1 : Schéma synoptique d'une installation Raman monocanale ou multicanale

1.3. Avantage de la détection multicanale.

La détection multicanale présente par rapport à la détection monocanale un avantage indéniable qui se traduit soit par un gain au niveau du temps d'enregistrement, soit par une amélioration du rapport signal/bruit. En effet, si on considère n éléments spectraux à analyser; au moyen d'un photo-multiplicateur il faudra un temps d'enregistrement du spectre $T_1 = n.t$, où t est le temps d'acquisition pour un élément. Si T_2 est le temps total d'enregistrement du spectre au moyen d'un détecteur multicanal, il existe deux cas extrêmes qui sont:

- $T_2 = t$, on obtient un gain de temps sur l'enregistrement d'un facteur n
- $T_2 = T_1$, on a alors une amélioration du rapport signal/bruit d'un facteur \sqrt{n} .

En général, on fera un compromis entre ces deux situations, permettant d'avoir simultanément un gain en temps d'enregistrement et une amélioration du rapport signal/bruit.

Le fait d'obtenir un spectre Raman complet en quelques millisecondes ou quelques secondes permet de faire des « accumulations » (somme ou moyenne d'un grand nombre de spectres successifs).