

**Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique**  
**Département de Physique**  
**Filière : Sciences de la Matière**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique  
Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

THEME :

Caractérisation des colorants mixés avec le LDH par  
spectroscopie Raman et infrarouge.

Soutenu le 30 juin 2019, par Melle Mezilet Oum Keltoum .

Devant le jury composé de MM. :

Bouraada Mohamed  
Bouattou Benzine  
Terki Hassaine Mounir

Président  
Examineur  
Encadreur

## *Dédicaces*

*« Au HIRAK de 22 Février*

*Je dédie ce travail à tous les algériens et les algériennes qui croient en une  
Algérie libre indépendante et démocratique. A tous les citoyens qui ont  
participé à ces manifestations pacifiques, et qui a impressionné le monde entier  
pour apporter un changement radical ».*

## ***Remerciements***

*Je remercie infiniment Monsieur TERKI HASSAINE MOUNIR pour son accompagnement dans toutes les étapes de ce travail, en présentant tous les conseils et les orientations précieux tant attendus.*

*Je remercie Monsieur le Professeur BOURAADA MOHAMED qui a préparé les échantillons étudiés et qui m'a fourni des informations importantes concernant le domaine de la chimie, ainsi que sa participation autant que Président du jury.*

*Je remercie Monsieur Bouattou Benzine, d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*J'ai apprécié vivement le soutien moral de ma famille et de mes amis pendant la préparation de ce mémoire.*

*Le grand remerciement à mon dieu « ALLAH » qui ma donné la volonté, la force, la patience et qui a créé toutes les conditions possibles pour achever ce travail.*

# Sommaire

---

|                                    |                |
|------------------------------------|----------------|
| <b>Introduction générale</b> ..... | <b>Page: 9</b> |
|------------------------------------|----------------|

---

|                                                                                            |                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>Chapitre 1 : Généralités sur la spectroscopie</b> .....                                 | <b>Page 11</b> |
| - 1.1. Introduction .....                                                                  | Page 12        |
| - 1.2. Techniques de spectroscopie électromagnétique par domaine de longueurs d'onde ..... | Page 13        |
| - 1.3. Rôle de la mécanique quantique .....                                                | Page 14        |
| - 1.5. Modèles de l'oscillateur .....                                                      | Page 15        |
| • 1.5.1. Cas de l'oscillateur harmonique .....                                             | Page 16        |
| • 1.5.2. Cas de l'oscillateur anharmonique .....                                           | Page 17        |
| - 1.6. Vibrations de molécules polyatomiques .....                                         | Page 18        |
| - 1.7. Intérêts de la spectroscopie vibrationnelle .....                                   | Page 20        |
| - 1.8. Conclusion .....                                                                    | Page 21        |

---

|                                                                                 |                |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>Chapitre 2 : Les techniques spectroscopiques : Infrarouge et Raman</b> ..... | <b>Page 22</b> |
| - 2.1. Introduction .....                                                       | Page 23        |
| - 2.2. La spectroscopie infrarouge .....                                        | Page 23        |
| - 2.2.1. Le principe de la spectroscopie infrarouge .....                       | Page 24        |
| - 2.3. La spectroscopie Raman .....                                             | Page 24        |
| • 2.3.1. La diffusion Raman .....                                               | Page 24        |
| • 2.3.2. Le principe de la spectroscopie Raman .....                            | Page 25        |
| - 2.4. L'activité des bandes en Raman et en infrarouge .....                    | Page 26        |
| - 2.5. Les différences entre la spectroscopie Raman et infrarouge .....         | Page 29        |
| - 2.6. Conclusion .....                                                         | Page 30        |

---

|                                                                             |                |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>Chapitre 3 : Préparation des échantillons</b> .....                      | <b>Page 31</b> |
| - 3.1. Introduction .....                                                   | Page 32        |
| - 3.2. Matériaux .....                                                      | Page 32        |
| - 3.3. Les colorants .....                                                  | Page 32        |
| • 3.3.1. Groupes Chromophores .....                                         | Page 32        |
| • 3.3.2. Groupes auxochromes .....                                          | Page 32        |
| - 3.4. Le classement des colorants .....                                    | Page 33        |
| - 3.5. Les hydroxydes doubles lamellaires .....                             | Page 35        |
| - 3.6. Préparation de Mg-Al-CO <sub>3</sub> LDH (LDHCO <sub>3</sub> ) ..... | Page 35        |
| - 3.7. Préparation de la phase Mg-Al LDH 500°C .....                        | Page 36        |

---

---

|                                            |         |
|--------------------------------------------|---------|
| - 3.8. Préparation de HT-EB et HT-JT ..... | Page 36 |
| - 3.9. Conclusion .....                    | Page 36 |

---

|                                                                            |                |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>Chapitre 4 : Partie expérimentale .....</b>                             | <b>Page 37</b> |
| - 4.1. Introduction .....                                                  | Page 38        |
| - 4.2. Instrumentation .....                                               | Page 38        |
| • 4.2.1. L'appareillage pour la technique spectroscopique Raman .....      | Page 38        |
| • 4.2.2. L'appareillage pour la technique spectroscopique infrarouge ..... | Page 40        |
| - 4.3. Expérimentation .....                                               | Page 41        |
| • 4.3.1. Les conditions expérimentales en Raman .....                      | Page 41        |
| • 4.3.2. Le choix des longueurs d'onde .....                               | Page 43        |
| • 4.3.3. L'effet de bruit sur le spectre .....                             | Page 44        |
| • 4.3.4. L'effet de la fluorescence sur le spectre Raman .....             | Page 44        |
| • 4.3.5. Le rôle du temps d'acquisition .....                              | Page 46        |
| • 4.3.6. La puissance de laser .....                                       | Page 46        |
| • 4.3.7. Paramètres de spectre Raman .....                                 | Page 47        |
| • 4.3.8. L'intensité des bandes de Raman et d'infrarouge .....             | Page 47        |
| - 4.4. Les spectres étudiés .....                                          | Page 50        |
| - 4.5. Conclusion .....                                                    | Page 51        |

---

|                                                                                                     |                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>Chapitre 5 : Analyse spectrale .....</b>                                                         | <b>Page 52</b> |
| - 5.1. Introduction .....                                                                           | Page 53        |
| - 5.2. Les attributions des bandes vibrationnelles .....                                            | Page 53        |
| • 5.2.1. Les spectres Raman .....                                                                   | Page 53        |
| • 5.2.2. Les spectres infrarouge .....                                                              | Page 58        |
| • 5.2.3. Interprétation des spectres .....                                                          | Page 64        |
| - 5.3. Comparaison entre les spectres des molécules de EB et de HT-EB .....                         | Page 65        |
| - 5.4. Comparaison entre les spectres des molécules de JT et de HT-JT .....                         | Page 68        |
| - 5.5. L'effet de la calcination sur le LDHCO <sub>3</sub> .....                                    | Page 70        |
| - 5.6. Interprétation des spectres en comparant les résultats Raman avec ceux de l'infrarouge ..... | Page 73        |

---

|                                  |                |
|----------------------------------|----------------|
| <b>Conclusion générale .....</b> | <b>Page 81</b> |
|----------------------------------|----------------|

---

|                          |                |
|--------------------------|----------------|
| <b>Perspective .....</b> | <b>Page 82</b> |
|--------------------------|----------------|

---

|                            |                |
|----------------------------|----------------|
| <b>Bibliographie .....</b> | <b>Page 83</b> |
|----------------------------|----------------|

---

## *Liste des figures*

- **Figure 1 : (a) Emission spontanée, (b) Emission induite (c) absorption et (d) diffusion.**
- **Figure 2: Unités d'énergie pour diverses parties du spectre électromagnétique.**
- **Figure 3 : Niveaux d'énergie d'une molécule.**
- **Figure 4: Simulation d'une vibration d'une molécule diatomique.**
- **Figure 5: Tracé de l'énergie potentielle  $V(r)$ , en fonction de la longueur de la liaison  $r$ , pour le modèle d'oscillateur harmonique pour la vibration.**
- **Figure 6: Tracé de l'énergie potentielle  $V(r)$ , pour le modèle d'oscillateur anharmonique comparé avec le modèle d'oscillateur harmonique.**
- **Figure 7: Modes normaux de vibration dans l'ion plan carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  et dans le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .**
- **Figure 8 : Vibrations normales de la molécule de type  $\text{CH}_2\text{X}_2$ ,  $\nu_s$  : stretching symétrique ;  $\nu_a$  : stretching antisymétrique;  $\delta$ : scissoring;  $\rho_r$  : rocking ;  $\rho_w$  : wagging ;  $\rho_t$  : twisting. + et - désignent des vibrations allant respectivement vers le haut et le bas dans la direction perpendiculaire au plan du papier.**
- **Figure 9 : Mode de vibration « translation » d'une molécule.**
- **Figure 10: Diagramme de gamme d'énergie d'infrarouge.**
- **Figure 11: Absorption dans l'infrarouge.**
- **Figure 12 : Diffusion Raman.**
- **Figure 13 : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman.  $\nu_0$  correspond à la fréquence d'excitation du laser,  $\nu_{\text{vib}}$  correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.**
- **Figure 14 : Illustration d'un spectre Raman complet.**
- **Figure 15 : Molécule azoïque.**
- **Figure 16: La couleur de EB.**
- **Figure 17: Structure chimique du bleu Evans (EB).**
- **Figure 18 : Structure de colorant thiazole de type azophenylthiazole.**
- **Figure 19: La couleur de jaune thiazole.**
- **Figure 20: Structure chimique du jaune thiazole (JT).**
- **Figure 21: Structure général de hydrotalcite.**
- **Figure 22 : Schéma simple d'un spectromètre Raman.**
- **Figure 23: Photographie de spectromètre Raman (Renishaw InVia).**
- **Figure 24: Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge**
- **Figure 25: Image de l'appareil du spectrophotomètre.**
- **Figure 26: Spectre Raman de silicium.**
- **Figure 27 : Tous spectre Raman de  $\text{HTCO}_3$  (LDH-105°C).**
- **Figure 28: Effet du bruit sur les spectres de  $\text{LDHCO}_3$ .**
- **Figure 29: Effet de la fluorescence sur le spectre du  $\text{LDHCO}_3$ .**

- **Figure 30: Effet Raman: stratégies d'excitation UV, visible et proche IR. Les flèches hautes noires indiquent la fréquence de la lumière d'excitation laser; les flèches bas noires indiquent la fréquence de la lumière Raman dispersée. La différence de longueur entre les flèches hautes et bas noires indique la fréquence de vibration moléculaire. Les flèches grises indiquent la fréquence de la lumière de fluorescence.**
- **Figure 31: Spectres Raman de HT-EB avec changement de temps d'acquisition**
- **Figure 32 : Intensité d'un signal infrarouge.**
- **Figure 33 : Forme de spectre infrarouge, (a) : Transmission et (b) : Absorption**
- **Figure 34: Intensité d'un signal Raman.**
- **Figure 35: Tous spectres Raman étudiés.**
- **Figure 36: Spectres infrarouge étudiés.**
- **Figure 37: Spectre Raman de Hydrotalcite mixé avec Evans bleu.**
- **Figure 38 : Spectre Raman de Hydrotalcite mixé avec jaune thiazole.**
- **Figure 39 : Spectre Raman de Hydrotalcite (LDHCO<sub>3</sub>-105°C).**
- **Figure 40 : Spectre Raman de Hydrotalcite (LDH 500°C ou HTC).**
- **Figure 41 : Spectre infrarouge de Hydrotalcite calciné mixé avec Evans bleu.**
- **Figure 42 : Spectre infrarouge de Hydrotalcite calciné mixé avec jaune thiazole.**
- **Figure 43 : Spectre infrarouge d'Evans bleu.**
- **Figure 44 : Spectre infrarouge de jaune thiazole.**
- **Figure 45: Spectre infrarouge de hydrotalcite (LDHCO<sub>3</sub>).**
- **Figure 46 : Spectre infrarouge de hydrotalcite (HTC).**
- **Figure 47 : Spectres infrarouge de HT-EB et EB.**
- **Figure 48: Schéma donne un exemple de l'existence et l'absence de liaison hydrogène.**
- **Figure 49: Superposés des spectres infrarouge de JT et HT-JT.**
- **Figure 50: Spectre de LDHC et LDHCO<sub>3</sub> de Raman.**
- **Figure 51: Spectres infrarouge de HTCO<sub>3</sub> et HTC.**
- **Figure 52 : Spectres LDHCO<sub>3</sub> en Raman et en infrarouge superposés.**
- **Figure 53 : Spectre de HTC de Raman et infrarouge superposé.**
- **Figure 54 : Spectre de HT-EB de Raman et infrarouge superposé.**
- **Figure 55 : Spectre de HT-JT de Raman et infrarouge superposé.**

## *Liste des tableaux*

- **Tableau 1 : Techniques de spectroscopie électromagnétique.**
- **Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques de colorant EB.**
- **Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques de colorant JT.**
- **Tableau 4 : Matériau préparés.**
- **Tableau 5: Conditions expérimentales.**
- **Tableau 6: Attribution des raies de spectre Raman de HT-EB.**
- **Tableau 7 : Attribution des raies de spectre Raman de HT-JT.**
- **Tableau 8 : Attribution des raies de spectre Raman de LDHCO<sub>3</sub>-105 C°.**
- **Tableau 9 : Attribution des raies de spectre Raman de LDH-500°C.**
- **Tableau 10 : Attribution des raies de spectre infrarouge de HT-EB.**
- **Tableau 11 : Attribution des raies de spectre infrarouge de HT-JT.**
- **Tableau 12 : Attribution des raies de spectre infrarouge d'EB**
- **Tableau 13 : Attribution des raies de spectre infrarouge de JT.**
- **Tableau 14 : Attribution des raies de spectre infrarouge de LDHCO<sub>3</sub>.**
- **Tableau 15 : Attribution des raies de spectre infrarouge de LDH-calciné**
- **Tableau 16 : Comparaison entre les attributions des raies vibrationnelles d'EB et HT-EB.**
- **Tableau 17 : Comparaison entre JT et HT-JT.**
- **Tableau 18 : Comparaison entre LDHCO<sub>3</sub> et LDH-500°C.**
- **Tableau 19 : Résultats de Raman et infrarouge de LDHCO<sub>3</sub>.**
- **Tableau 19 : Résultats de Raman et infrarouge de LDHC.**
- **Tableau 21 : Résultats de Raman et infrarouge de HT-EB.**
- **Tableau 22 : Résultats de Raman et infrarouge de HT-JT.**

## *Introduction générale*

Chaque atome, chaque ion, et même chaque molécule ou radical libre, possède une signature spectrale caractéristique : la disposition des raies spectrales, leur largeur, leur netteté et leur éventuelle séparation en plusieurs composantes (ce qu'on appelle leur structure fine) sont ainsi des paramètres riches d'informations sur le milieu traversé par le rayonnement analysé entre sa source et sa détection par les instruments de spectroscopie.

La spectroscopie, ou spectrométrie, est l'étude expérimentale du spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire de sa décomposition sur une échelle d'énergie, ou toute autre grandeur se ramenant à une énergie (fréquence, longueur d'onde, etc.). On trouve, la spectroscopie dans quasiment, tous les domaines scientifiques : Médecine, la physique au sens large ( astronomie, biophysique, chimie, physique atomique, physique des plasmas, physique nucléaire, physique du solide), arts , criminalités, etc.

Il existe plusieurs techniques spectroscopiques pour étudier la composition d'une molécule. Dans notre travail, nous avons choisi les deux techniques spectroscopiques qui étudient les vibrations : L'infrarouge et le Raman.

A partir d'analyse des spectres obtenus en Raman et en infrarouge, on peut déduire des informations concernant la structure atomique et moléculaire en identifiant la nature des bandes vibrationnelles.

Durant notre travail, nous avons essayé de caractériser les six échantillons suivants :

- ✓ L'Evans Bleu (EB).
- ✓ Le Jaune Thiazole (JT).
- ✓ L'Hydroxyde Double lamellaire (LDHCO<sub>3</sub>).
- ✓ L'Hydroxyde Double lamellaire calciné à 500°C (LDH).
- ✓ L'Hydrotalcite mixé avec l'Evans Bleu (HT-EB).
- ✓ L'Hydrotalcite mixé avec le Jaune Thiazole (HT-JT).

Les échantillons ont été préparés au niveau du Laboratoire de *Valorisation des Matériaux, Equipe des Matériaux Argileux, Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique, Université de Mostaganem, B.P. 227, Mostaganem, 27000, Algérie*, sous la direction du Professeur Mohammed Bouraada.

Les spectres infrarouges et Raman ont été enregistrés à basse résolution entre 100 cm<sup>-1</sup> et 4000 cm<sup>-1</sup>. Les spectres Raman ont été enregistrés par Monsieur Nicolas Sergent au niveau du *Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI), équipe Matériaux Interfaces, Electrochimie (MIEL), de l'Université de Grenoble, Alpes, (France)*.

Notre mémoire est organisé de la manière suivante :

- Introduction générale ;
- Le premier chapitre donne une vue générale sur la spectroscopie ;
- Le deuxième chapitre développe les techniques spectroscopiques : infrarouge et Raman ;
- Le troisième chapitre englobe les informations sur la préparation des échantillons ;
- Le quatrième chapitre concerne la partie expérimentale ;
- Le dernier chapitre développe l'analyse spectrale en faisant des :
  - Attributions des bandes vibrationnelles des spectres obtenus ;
  - Interprétations des spectres Ir et Raman ;
  - Comparaisons des résultats obtenus par les deux techniques spectroscopiques Raman et infrarouge.

Enfin, nous avons terminé notre mémoire avec une conclusion générale, et des perspectives.

***CHAPITRE 1***  
***GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE***

1.1. Introduction :

La spectroscopie est fondamentalement un sujet expérimental et elle concerne l'absorption, l'émission ou la diffusion des radiations électromagnétiques par des atomes ou des molécules qui peuvent être en phase gazeuse, liquide ou solide [1], (voir figure 1).

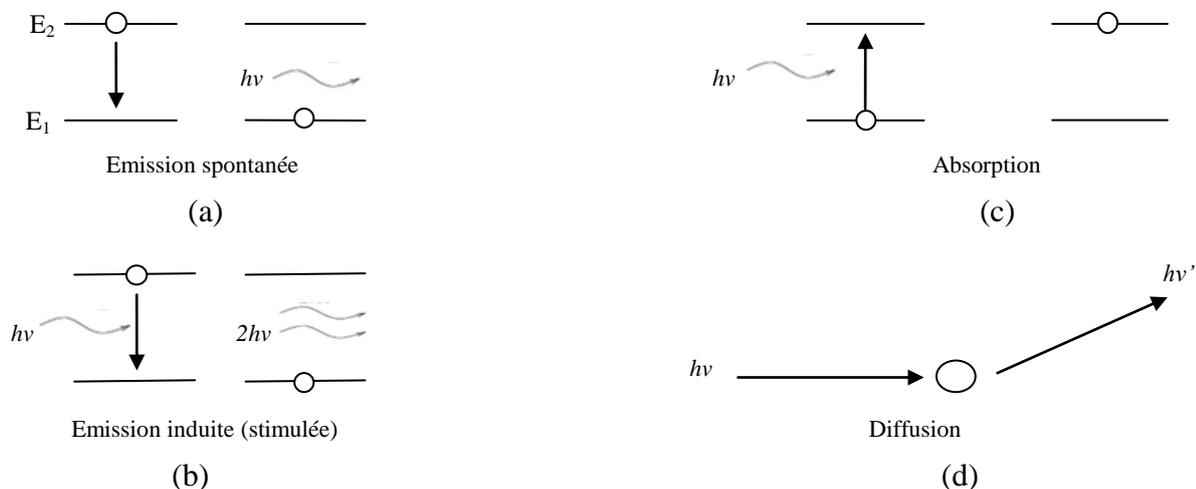


Figure 1 : (a) Emission spontanée ; (b) Emission induite ; (c) Absorption et (d) Diffusion.

Le rayonnement électromagnétique couvre une large gamme de longueurs d'onde, des ondes radio aux rayons gamma (voir figure 2).

Nous avons :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \tag{1}$$

Et l'énergie par :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \tag{2}$$

Avec :

- $\lambda$  : Longueur d'onde en (m).
- $c$  : La célérité ( $c = 3.10^8$  m/s)
- $E$  : Energie en Joule ou en (eV).
- $h$  : Constante de Planck ( $6.62.10^{-34}$  Joule. seconde).
- $\nu$  : Fréquence de vibration (Hz).
- $\bar{\nu}$  : Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ).

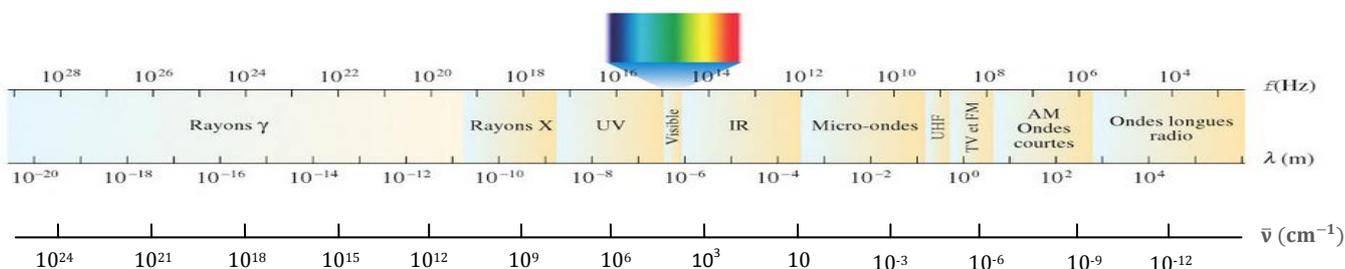


Figure 2: Diverses parties du spectre électromagnétique, correspondant à chaque technique spectroscopique.

**1.2. Techniques de spectroscopie électromagnétique par domaine de longueurs d'onde :**

Il existe différents types de spectroscopie selon la gamme d'énergie c.à.d. selon la fréquence de la source utilisée. Chaque technique est destinée selon les informations que nous voulons obtenir (Tableau 1).

| Domaine de longueur d'onde | Longueur d'onde                       | Type de spectroscopie                                            | Commentaires                                                                                                                                  |
|----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Radiofréquence             | > 100 $\mu\text{m}$                   | Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire                  | Liaison chimique, conformation moléculaire, distances interatomiques                                                                          |
|                            |                                       | Résonance paramagnétique électronique                            | entités paramagnétiques (radicaux, espèces transitoires...)                                                                                   |
|                            |                                       | Résonance ferromagnétique                                        | aimantation matériaux ferromagnétiques                                                                                                        |
| Micro-ondes                | > 30 $\mu\text{m}$                    | Spectroscopie rotationnelle                                      | structure petites molécules (eau, ozone, chlorure d'hydrogène gazeux...) avec une haute précision                                             |
| Infrarouge                 | de 1 à une vingtaine de $\mu\text{m}$ | Spectroscopie infrarouge                                         | groupements fonctionnels d'une molécule organique, liaisons chimiques, structure de la molécule                                               |
|                            |                                       | Spectroscopie proche infrarouge                                  |                                                                                                                                               |
|                            |                                       | Spectroscopie vibrationnelle                                     |                                                                                                                                               |
| visible et ultraviolet     | $10^2$ nm                             | Spectroscopie ultraviolet-visible                                | Dosage des composés organiques conjugués et métaux de transition                                                                              |
|                            |                                       | Spectrophotométrie                                               |                                                                                                                                               |
|                            |                                       | Spectroscopie Raman                                              | fréquences des modes de vibration du cristal/de la molécule, énergie des ondes de spin                                                        |
|                            |                                       | Spectroscopie de fluorescence                                    | molécules fluorescentes, environnement local de la molécule (conformation et interactions)                                                    |
|                            |                                       | Spectroscopie de corrélation de fluorescence                     |                                                                                                                                               |
|                            |                                       | Spectroscopie Brillouin                                          | constantes élastiques et caractéristiques magnétiques d'un matériau (aimantation, échange...)                                                 |
| rayons X                   | < 100 nm                              | Spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS et XANES)         | EXAFS: environnement local d'un atome, distances avec les plus proches voisins                                                                |
|                            |                                       | Spectrométrie photoélectronique X (XPS)                          | XANES: état d'oxydation, coordinence<br>XPS: composition chimique à la surface d'un matériau (état d'oxydation, quantification d'éléments...) |
|                            |                                       | Spectrométrie de fluorescence X classique et en réflexion totale | quantification d'éléments chimiques                                                                                                           |
|                            |                                       | Microsonde de Castaing                                           | quantification d'éléments chimiques (analyse locale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$ )                                                         |
|                            |                                       |                                                                  |                                                                                                                                               |
| rayons gamma               | 0.01 nm                               | Spectrométrie gamma                                              | éléments radioactifs                                                                                                                          |
|                            |                                       | Spectroscopie Mössbauer                                          | état d'oxydation, ordre magnétique                                                                                                            |

Tableau 1 : Techniques de spectroscopie selon les régions du spectre électromagnétique.

### 1.3. Rôle de la mécanique quantique :

Après avoir choisi le modèle pour déterminer l'hamiltonien de la molécule, on détermine les énergies quantifiées, en résolvant l'équation de Schrödinger, donnée par :

$$H\Psi = E\Psi \quad (3)$$

Où :

$\Psi$  : Fonction d'onde ;

$H$  : Opérateur hamiltonien du système déterminé selon le modèle proposé;

$E$  : Énergies des niveaux de l'atome ou de la molécule (valeurs propres de l'équation du Schrödinger).

Les niveaux énergétiques sont de type (figure 3) :

- Rotationnels ;
- Vibrationnels ;
- Electroniques.

Les règles de sélection des transitions sont déterminées par cette condition :

$$\int \Psi_i^* T \Psi_f d\tau \neq 0 \quad (4)$$

Avec :

$\Psi_i^*$ ,  $\Psi_f$  : Fonctions d'ondes des états initiaux et finaux respectivement des molécules.

$T$  : Opérateur de transition.

On a trois types de transitions selon les niveaux d'énergie :

- **Transitions rotationnelles** (observées en phase gazeuse, et peu en liquide, jamais en solide) :

$$\Delta\tilde{E} = \tilde{E}_{J''} - \tilde{E}_{J'} = \tilde{\nu}_{J' \rightarrow J''} \quad (5)$$

- **Transitions vibrationnelles** (observées dans les trois phases) :

$$\Delta\tilde{E} = \tilde{E}_{v''} - \tilde{E}_{v'} = \tilde{\nu}_{v' \rightarrow v''} \quad (6)$$

Chaque transition vibratoire observée est appelée une bande vibrationnelle. Il existe quatre types de bandes vibrationnelles :

- Bandes fondamentales: Ce sont des transitions entre le niveau fondamental et d'autres niveaux vibrationnels excités, exemples : *la bande  $\nu_1$  correspond à la transition  $v = 0$  à  $v = 1$ ; la bande  $\nu_2$  correspond à la transition  $v = 0$  à  $v = 2$  ...*
- Bandes chaudes : Ce sont des transitions entre les niveaux excités et d'autres niveaux excités, exemples : *la bande chaude  $(\nu_2 - \nu_1)$ ; ...*
- Bandes harmoniques : Ce sont des transitions entre le niveau fondamental et les harmoniques, comme :  *$v = 0$  à  $2\nu_2$  correspond à la bande harmonique  $\nu_2$ .*

- Bandes de combinaison : c'est la combinaison entre deux bandes fondamentales, harmoniques ou autres, par exemple :  $(\nu_1 + \nu_2)$ ;  $(\nu_2 + 2\nu_4)$  ...

Le mot "raie" est une description d'une transition entre deux niveaux dans une bande vibrationnelle.

Durant notre travail, nos échantillons sont des solides, on a que des transitions vibrationnelles.

- **Transitions électroniques** (c'est une spectroscopie avec une source à haute énergie, généralement dans la gamme des ultraviolets (UV)) :

$$\Delta\tilde{E} = \tilde{E}_{e''} - \tilde{E}_{e'} = \tilde{\nu}_{e' \rightarrow e''} \tag{7}$$

Avec :

$J$  : Nombre quantique principale de rotation.

$\nu$  : Nombre quantique principale de vibration.

$e$  : Nombre quantique principale électronique.

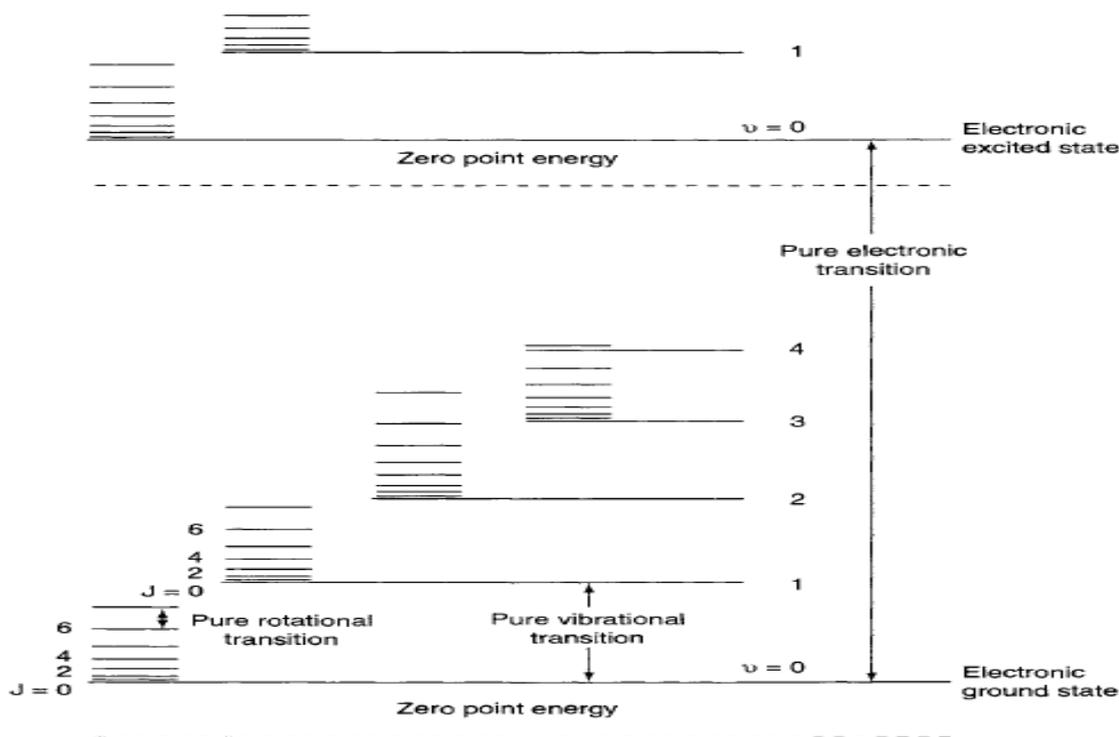


Figure 3 : Niveaux d'énergie d'une molécule [2].

### 1.5. Modèles de l'oscillateur :

La mécanique quantique est un sujet théorique qui concerne de nombreux aspects de la chimie et de la physique, mais en particulier la spectroscopie [1]. Pour déterminer les niveaux vibrationnels, on doit résoudre l'équation de Schrödinger. En proposant le modèle vibrationnel de l'oscillateur harmonique ou anharmonique.

**1.5.1. Cas d'oscillateur harmonique :**

Le mouvement d'un atome soumis à l'agitation thermique est couplé à celui de ses voisins. La situation la plus simple (2 atomes couplés par un ressort) correspond au cas de l'oscillateur harmonique isolé [3], (figure 4).

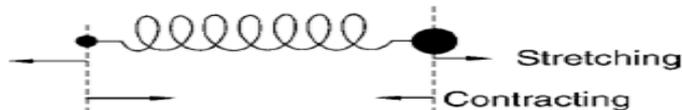


Figure 4 : Simulation d'une vibration d'une molécule diatomique [1].

Pour les petits déplacements, l'étirement et la compression de la liaison, représentés par le ressort, obéissent à la loi de Hooke:

$$\text{force de rappel} = -\frac{dV}{dx} = -kx \tag{8}$$

Où V est l'énergie potentielle (figure 5), k est la constante de force, dont l'amplitude reflète la force de la liaison, et  $x = (r - r_e)$ , est le déplacement par rapport à la longueur de la liaison d'équilibre  $r_e$ .

L'intégration de cette équation donne :

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

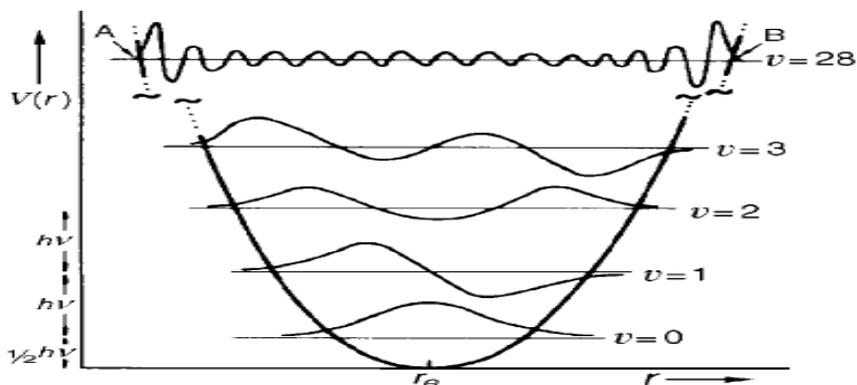


Figure 5 : Tracé de l'énergie potentielle V(r), en fonction de la longueur de la liaison r, pour le modèle d'oscillateur harmonique pour la vibration. [1]

L'équation de Schrödinger à une seule dimension s'écrit :

$$\frac{d^2\psi_v}{dx^2} + \left( \frac{2\mu E_v}{\hbar^2} - \frac{\mu k x^2}{\hbar^2} \right) \psi_v = 0 \tag{9}$$

À partir de laquelle on peut montrer que :

$$E_v = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) \tag{10}$$

Où  $\nu$  est la fréquence de vibration classique donnée par :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Comme prévu, la fréquence augmente avec  $k$  (la raideur de la liaison) et diminue avec  $\mu$ .

Avec  $\mu$  est la masse réduite. :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (12)$$

➤ **Remarque** : Dans le cas des molécules polyatomiques est difficile de calculer la constante de raideur  $k$ .

On peut écrire :

$$E_v = hc\bar{\nu} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (13)$$

Où  $\bar{\nu}$  (ou bien  $w_e$ ) le nombre d'onde.

La constante de force (ou de liaison)  $k$  est donnée par :

$$k = \frac{(2\pi\nu)^2}{\mu} = \frac{(2\pi c\bar{\nu})^2}{\mu} \quad (14)$$

Les fonctions d'onde  $\psi$  résultant de la solution de l'équation sont :

$$\psi_v = \left( \frac{1}{2^v v! \pi^{1/2}} \right)^{1/2} H_v(y) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \quad (15)$$

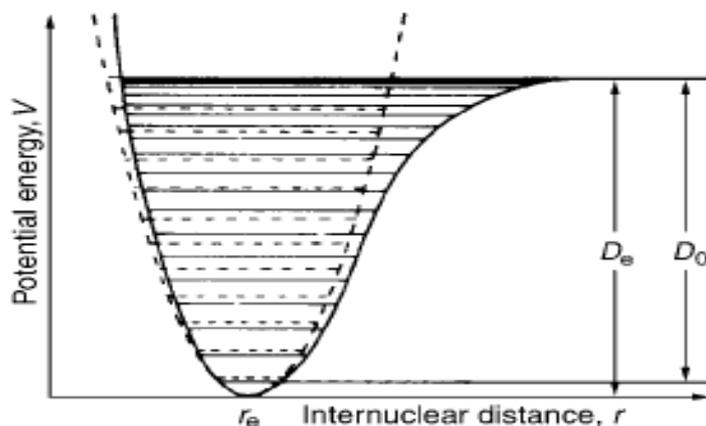
Où les  $H(y)$  sont appelés polynômes d'Hermite et :

$$y = \left( \frac{4\pi^2 \nu \mu}{h} \right)^{1/2} (r - r_e) \quad (16)$$

Dans l'oscillateur harmonique, les niveaux d'énergies vibrationnelles sont équidistants, en réalité ce n'est pas tout à fait vrai. Il existe un autre modèle appelé l'oscillateur anharmonique.

### 1.5.2. Cas d'oscillateur anharmonique :

Le diagramme de niveaux d'énergie de l'oscillateur anharmonique est composé d'une série de lignes qui ne sont pas tout à fait équidistantes. L'intervalle entre les lignes décroît progressivement d'une petite quantité chaque fois que l'on passe d'un niveau à un niveau supérieur, (Voir la figure 7).



**Figure 7:** Tracé de l'énergie potentielle  $V(r)$ , pour le modèle d'oscillateur anharmonique comparé avec le modèle d'oscillateur harmonique.

La nouvelle valeur du potentiel portée dans l'équation de Schrödinger est donnée par un développement en série de la forme :

$$E_v = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) - h\nu x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + h\nu y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (17)$$

Avec :  $x_e$  est une constante due à l'anharmonicité sans dimension, les termes  $\left( v + \frac{1}{2} \right)$ , sont en puissance croissante et qui font intervenir des constantes analogues  $y_e, z_e \dots$  de plus en plus petites, deviennent rapidement négligeables. En pratique, les deux premiers termes suffisent à représenter les résultats expérimentaux avec une précision acceptable.  $\nu$  est un nombre quantique où ( $\nu = 0, 1, 2 \dots$ ).  $\nu$  est la fréquence de vibration.

L'expression qui donne la valeur en  $\text{cm}^{-1}$  des niveaux d'énergie est appelée terme spectral noté  $G(\nu)$ :

$$E_v/hc = G(\nu) = w_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - w_e x_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (18)$$

Avec :

$w_e x_e$  : Constante d'anharmonicité ou bien « correction d'anharmonicité ».

$w_e$  (ou bien noté  $\bar{\nu}$ ) : Nombre d'onde :  $w_e = 1/\lambda$ .

### 1.6. Vibrations des molécules polyatomiques :

Dans les molécules diatomiques, la vibration ne se produit que le long de la liaison chimique reliant les noyaux. Dans notre cas on étudie les molécules polyatomiques, la situation est plus complexe parce que tous les noyaux effectuent leurs propres oscillations.

Puisque chaque atome peut se déplacer dans trois directions ( $x, y, z$ ),  $N$  atomes a  $3N$  degrés de liberté de mouvement. Cependant, les  $3N$  comprend six degrés de liberté provenant des mouvements de translation de la molécule entière dans les trois directions et des

mouvements de rotation de la molécule entière autour des trois axes principaux de rotation, qui passent par le centre de gravité. Ainsi :

- Dans les molécules non-linéaires le nombre de degrés de liberté vibrationnels (nombre de vibrations normales) est  $3N - 6$ .
- Dans le cas de molécules linéaires, il devient  $3N - 5$  car la rotation autour de l'axe moléculaire n'existe pas [2].

Comme exemples (figure 7): on prend le  $CO_2$  et le  $CO_3^{2-}$  :

- ✓  $CO_2$  est une molécule linéaire. Parmi les  $3N - 5 = 4$  vibrations normales.
- ✓  $CO_3^{2-}$  est une molécule non linéaire  $3N - 6 = 6$  modes normaux de vibration.

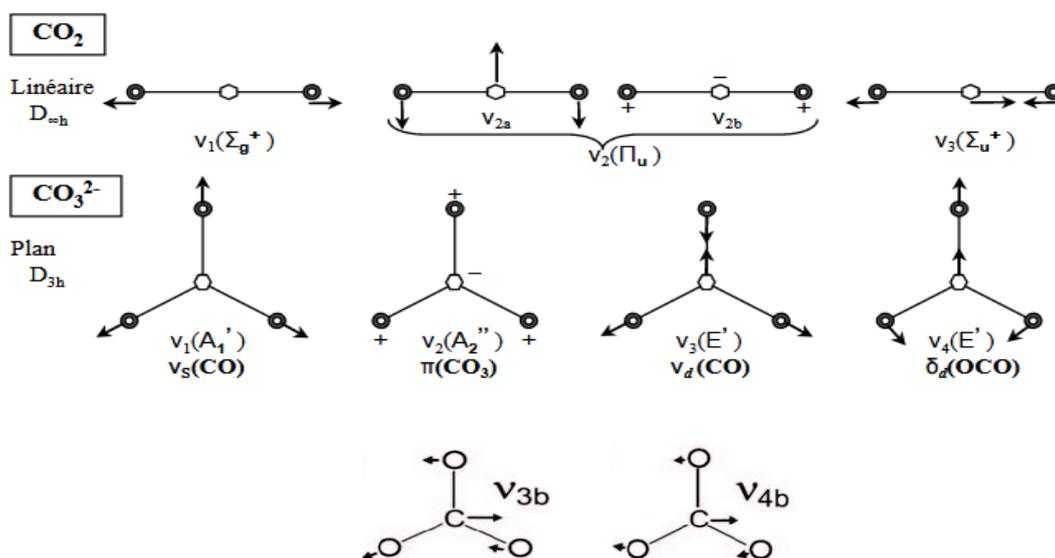
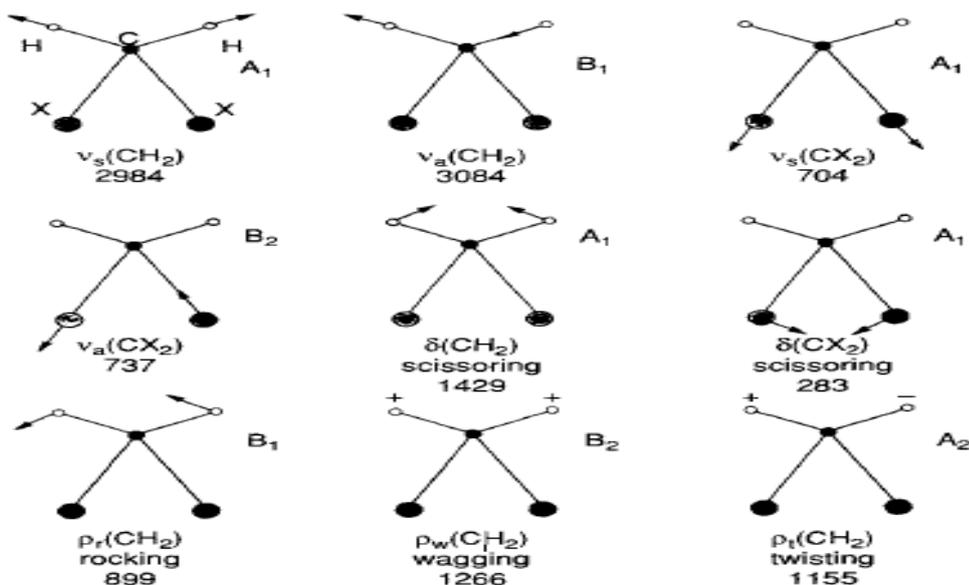


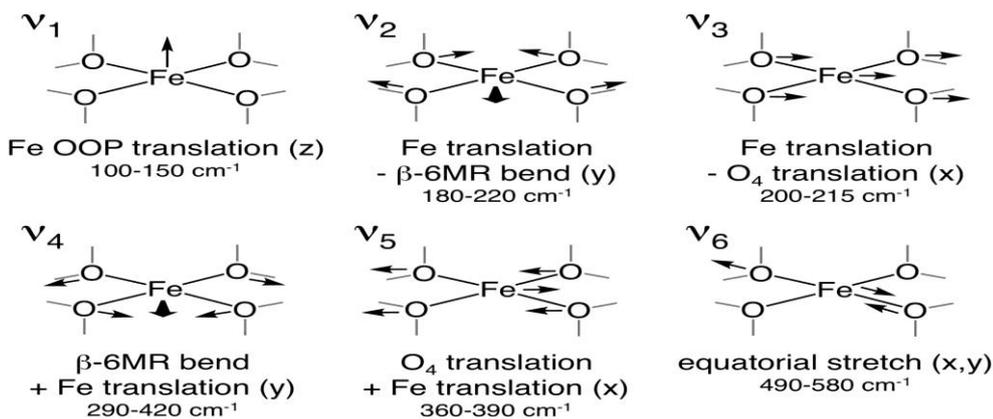
Figure 7: Modes normaux de vibration dans l'ion plan carbonate  $CO_3^{2-}$  et dans le dioxyde de carbone  $CO_2$  [4].

On peut remarquer plusieurs modes différents de vibration (figures 8 et 9):

- ✓ Elongation (stretching) : caractéristiques d'une liaison chimique, variant faiblement selon la structure du composé.
- ✓ Déformation (angulaire, en anglais « bending »): On distingue les déformations dans le plan et les déformations hors du plan. Elles sont plus sensibles à la compacité et aux ordres/désordres locaux.
  - les déformations dans le plan:  $\delta$ : Cisaillement (scissoring);  $p_r$ : Bascule (roking).
  - les déformations hors du plan :  $p_w$ : Balancement (wagging) ;  $p_t$ : Torsion (twisting).
- ✓ Translation sont deux modes externes (sensibles surtout à la symétrie de l'organisation structurale des atomes ou molécules).



**Figure 8 :** Vibrations normales de la molécule de type CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, *v<sub>s</sub>* : stretching symétrique ; *v<sub>a</sub>* : stretching antisymétrique ; *δ* : scissoring ; *p<sub>r</sub>* : roking ; *p<sub>w</sub>* : wagging ; *p<sub>t</sub>* : twisting. + et - désignent des vibrations allant respectivement vers le haut et le bas dans la direction perpendiculaire au plan du papier [2].



**Figure 9 :** Mode de vibration « translation » d’une molécule.

### 1.7. Intérêts de la spectroscopie vibrationnelle :

- Contrôle qualité : pureté d’un médicament, la qualité d’une fibre polymère ou d’un produit agro-alimentaire, dosage chimique de polluants dans l’eau, l’air ou les sols.
- Surveillance de l’évolution du climat sur Terre par l’analyse de la composition de roches et sédiments, la mesure de la composition chimique de notre atmosphère, l’évaluation de la concentration des gaz à effet de serre.
- Identification d’espèces dans l’espace interstellaire et dans les atmosphères planétaires, abondant ainsi le corpus d’indices qui conduit à retracer, toujours plus précisément, l’histoire de la formation de l’univers et de la vie.
- L’interprétation d’un spectre vibrationnel expérimental n’est cependant pas triviale en raison du nombre important de signaux dont la position et l’intensité attendues peuvent être sensiblement affectées par des facteurs propres au système moléculaire d’étude et par l’effet de son environnement (le solvant, par exemple).

- Le physicien (chimiste) théoricien peut fournir des résultats théoriques à l'expérimentateur. Il peut ainsi apporter une justification théorique à une interprétation et aider à l'identification d'une espèce chimique en prévoyant la totalité d'un spectre ou d'une région spectrale.
- Des résultats extrêmement précis (soit un écart inférieur à  $10\text{ cm}^{-1}$  par rapport aux données expérimentales) peuvent être obtenus pour de petits systèmes moléculaires (3-4 atomes) [7].

### **1.8.Conclusion :**

Il existe des méthodes non destructives, voire non invasives, qui peuvent fournir des réponses quant à la composition moléculaire des matériaux, ce sont les techniques spectroscopiques Raman et infrarouge, elles fournissent toutes deux des signatures vibrationnelles moléculaires du matériau, et sont rapides et faciles à mettre en œuvre par l'absence ou la faible demande de préparation d'échantillon [6]. Nous allons détailler ces deux méthodes dans le chapitre 2.

## ***CHAPITRE 2***

### ***LES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES : INFRAROUGE ET RAMAN***

## 2.1. Introduction :

La spectroscopie infrarouge est largement utilisée dans l'industrie depuis des années. La spectroscopie Raman a fait son apparition et rencontre un succès important car elle combine les avantages du moyen et du proche infrarouge, elle doit en réalité être considérée comme complémentaire avec l'infrarouge, ces deux techniques spectroscopiques étudient les vibrations.

## 2.2. La spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est un type de spectroscopie d'absorption, elle caractérise la nature des liaisons chimiques présentes dans des molécules. Ce qui va nous faciliter la détermination de la composition des échantillons étudiés.

Le domaine infrarouge (IR) du spectre électromagnétique peut être divisé en trois régions selon les longueurs d'onde [8,9] (voir figure 10) :

- 1) Le lointain IR entre 25000 et  $10^6$  nm ( $10 - 400$   $\text{cm}^{-1}$ ) mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle.
- 2) Le moyen IR entre 2500 et 25000 nm ( $400 - 4000$   $\text{cm}^{-1}$ ) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales.
- 3) Le proche IR entre 750 et 2500 nm ( $4000 - 13000$   $\text{cm}^{-1}$ ) plus énergétique, peut exciter les vibrations harmoniques.

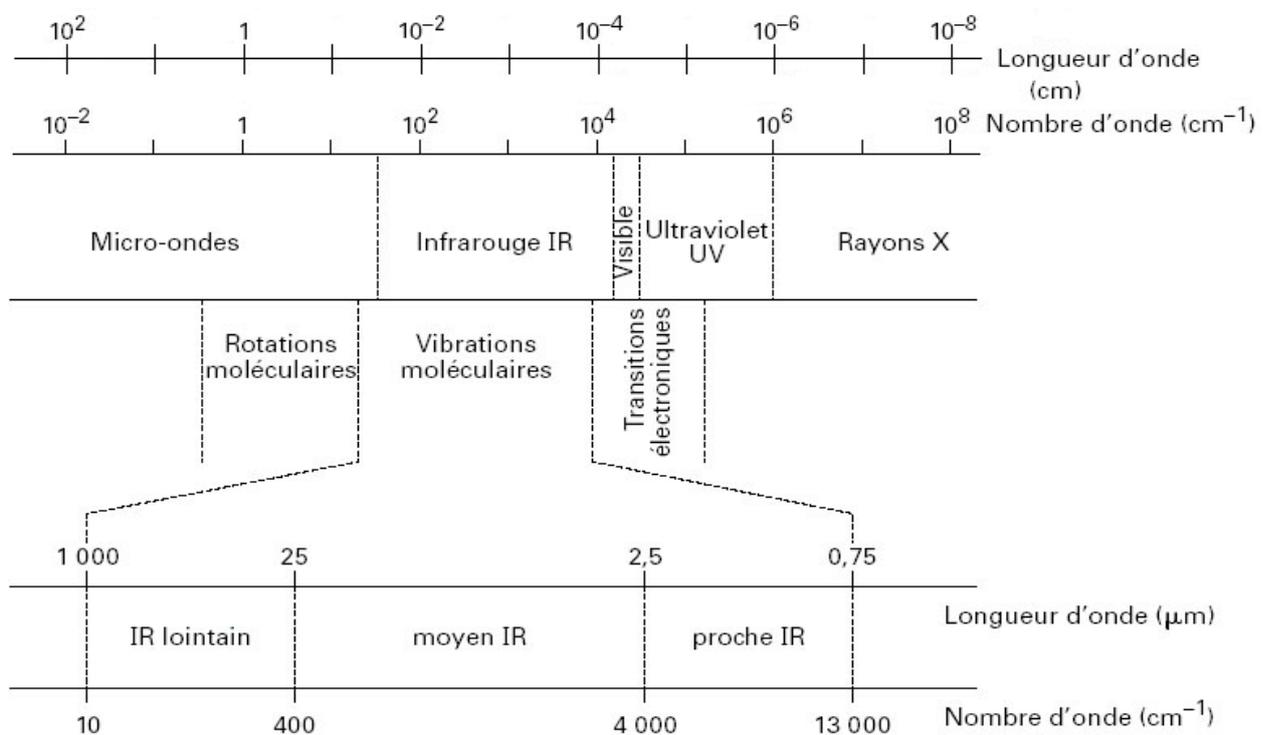


Figure 10 : Diagramme de gamme d'énergie d'infrarouge.

### 2.2.1. Le principe de la spectroscopie infrarouge :

Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau, il interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire permanent  $\mu$  [5]. Lorsque la fréquence de rayonnement incident coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, ceci crée une excitation de la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [10,13]. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule [5]. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [11].

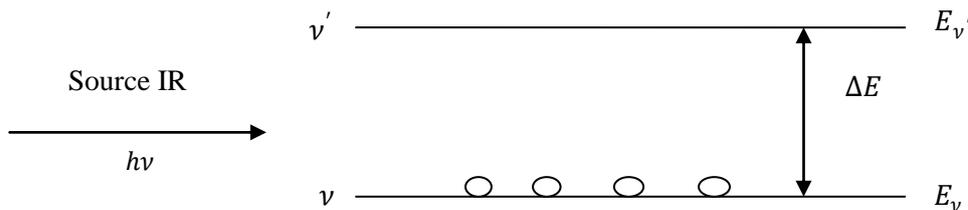


Figure 11 : Absorption dans l'infrarouge  $\Delta E = hv$ .

### 2.3. La spectroscopie Raman :

La technique de spectroscopie vibrationnelle Raman est une méthode optique analysant la dynamique des atomes [5], elle repose sur la capacité d'un échantillon à diffuser de manière inélastique la lumière [8]. L'échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu donne des informations sur le substrat lui-même, Prévu en 1922-1923 par Brillouin et Smekal [5], le décalage en fréquence de la lumière diffusée fut observé en 1928 pour les liquides en Inde par Raman et Krishnan (effet Raman) [4,12,13] et quelques mois plus tard en France dans des solides par Rocard et Cabannes ainsi qu'en Russie par Mandelstam et Landsberg. En fait, cette technique ne commença à se développer largement qu'avec l'essor des lasers dans les années 1970 [5].

#### 2.3.1. La diffusion Raman

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration [6].

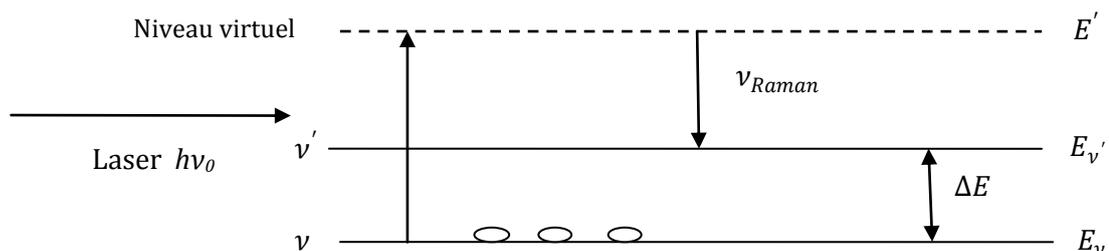


Figure 12 : Diffusion Raman  $\Delta E = hv_0 - h\nu_{Raman}$ .

### 2.3.2. Le principe de la spectroscopie Raman :

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Un faisceau de lumière monochromatique (typiquement Laser situé dans le visible ou le proche infrarouge) est focalisé sur l'échantillon à analyser [5]. Lors de l'excitation, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé « état virtuel » [6], (figure13).

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée. Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés [6]:

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique  $\nu = \nu_0$ .
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes ou les photons sont diffusés avec une énergie moindre que celle des photons incidents ( $\nu_0 - \nu$ ).
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes qui représente les photons diffusés avec plus d'énergie que ceux du Laser ( $\nu_0 + \nu$ ).

$\nu_0$  : La fréquence de photon incident (laser).

$\nu$  : La fréquence de photon diffusé.

La diffusion Raman représente environ 1 photon Raman pour  $10^8$  photons incidents (en ordre de grandeur). [4] veut dire :  $I_{Raman} \ll I_{incidente}$  .

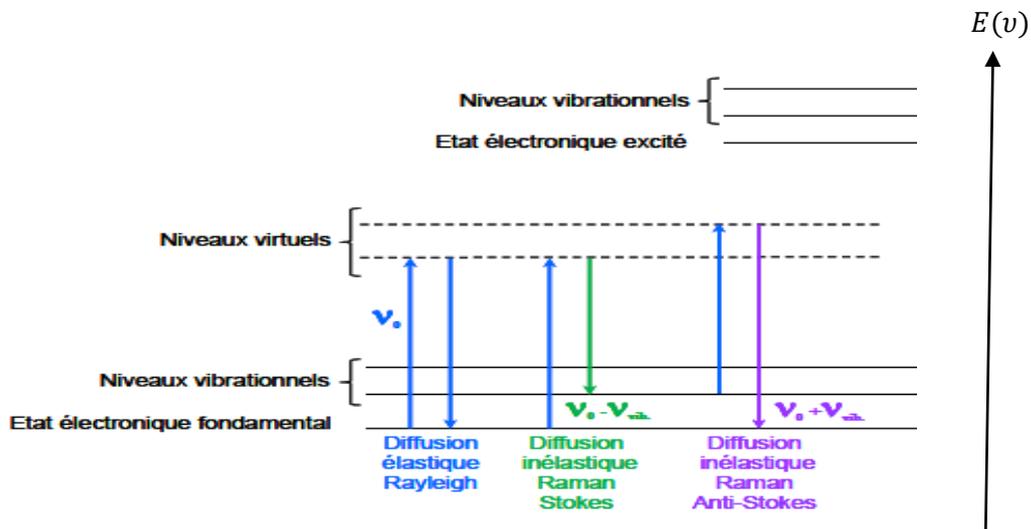


Figure 13 : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman.  $\nu_0$  correspond à la fréquence d'excitation du laser,  $\nu_{vib}$  correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.

La population de molécules à  $\nu = 0$  est beaucoup plus grande que celui de  $\nu = 1$  (loi de distribution de Maxwell-Boltzmann). Ainsi, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes (voir la figure 14) car ce dernier ne concerne que les molécules se trouvant dans un état excité (transition:  $\nu + 1 \rightarrow \nu$ ) ce qui explique sa faible intensité par rapport à la diffusion Stokes (figure 14). Puisque les deux donnent la même information, expérimentalement on mesure uniquement les raies Stokes du spectre [2, 8, 35].

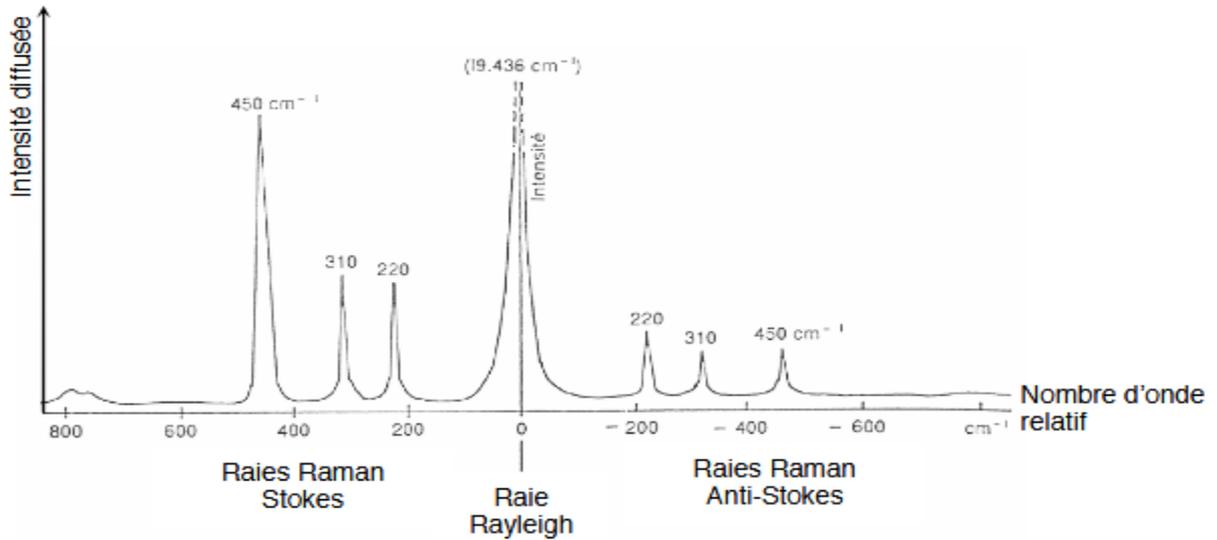


Figure 14 : Illustration d'un spectre Raman complet [35].

#### 2.4. L'activité des bandes en Raman et en infrarouge :

##### ➤ En Raman :

Dans le domaine mathématique, on peut expliquer l'origine du spectre Raman selon la théorie classique comme suit : le champ électrique de l'onde électromagnétique (faisceau laser) fluctue (varie) avec le temps, comme montre l'équation suivante :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (19)$$

Où :

$\vec{E}_0$  : Amplitude de vibration.

$\nu_0$  : Fréquence du laser.

Si cette onde électromagnétique irradie l'échantillon, un moment dipolaire électrique  $\vec{P}$  est induit:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (20)$$

Avec :

$\alpha$  : Constante de proportionnalité et elle est appelée polarisabilité.

Dans les propriétés tensorielles, la polarisabilité est:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (21)$$

Souvent,  $\alpha$  est symétrique  $\Leftrightarrow \alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ ,  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ . Donc il existe six composantes différentes de  $\alpha$ .

Si la molécule vibre à une fréquence  $\nu_m$  le déplacement nucléaire  $Q$  s'écrit :

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad (22)$$

Où :

$Q_0$  : Amplitude vibratoire ;

$\alpha$  : Fonction linéaire de  $Q$ . Ainsi, nous pouvons écrire :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right) Q + \dots \quad (23)$$

Et :

$\alpha_0$  : Polarisabilité à la position d'équilibre ;

$\left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)$  : Taux de variation de  $\alpha$  par rapport à la variation de  $Q$ , évalué à la position d'équilibre.

Donc de ce qui précède, on obtient les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right) Q \vec{E}_0 \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right) Q_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_m t \\ &= \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t}_{1^{\text{ère}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right) Q_0 \vec{E}_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}]}_{2^{\text{ème}}} \end{aligned} \quad (24)$$

Avec :

Le premier terme représente un dipôle oscillant qui émet une lumière de fréquence  $\nu_0$  (diffusion de Rayleigh), tandis que le second terme correspond à la diffusion Raman de fréquence  $(\nu_0 + \nu_m)$  (Anti-Stokes) et  $(\nu_0 - \nu_m)$  (Stokes) [2].

➤ **En infrarouge :**

Pour l'infrarouge, on peut exprimer le moment dipolaire permanent par la série de Taylor :

$$\mu_p = \mu_p(0) + \sum \left( \frac{\partial \mu_p}{\partial Q} \right) Q + \dots \quad (25)$$

Où :

$\mu_p$  : Moment dipolaire permanent ;

Q : Déplacement nucléaire.

➤ **Règles de sélections d'infrarouge et Raman :**

Maintenant, on peut détecter une raie ou bien une vibration d'une liaison si on a un changement dans la polarisabilité dans le Raman ou une variation de moment dipolaire permanent dans l'infrarouge. Autrement dit, les raies détectées dans le spectre Raman ou le spectre infrarouge signifient que ces bandes vibrationnelles (ou bien ces raies) sont actives en Raman ou bien actives en infrarouge.

Les règles de sélection pour les transitions dans les deux cas, peuvent être déterminées au moyen des méthodes de théorie des groupes standards, à partir de la condition sur le moment de transition  $R_{if}$  :

$$R_{if} = \int \Psi_i^* T \Psi_f d\tau \quad (26)$$

Pour obtenir une transition autorisée, il faut  $R_{if} \neq 0$ .

A partir de cette condition, les règles de sélection sont calculées, selon le modèle proposé.

Avec :

$\Psi_i^*$ ,  $\Psi_f$ : Fonctions d'ondes des états vibrationnels des molécules initiaux et finaux respectivement.

T : Opérateur de transition.

$$\begin{cases} \vec{P}_{induit} = \alpha \vec{E} \rightarrow \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad (\text{Activité Raman}) \\ \vec{\mu}_{permanent} = q \vec{r} \rightarrow \frac{\partial \mu_p}{\partial Q} \neq 0 \quad (\text{Activité infrarouge}) \end{cases} \quad (27)$$

Avec :

$\alpha$  : Polarisabilité ;

$P_{induit}$  : Moment dipolaire induit ;

$\mu_{permanent}$  : Moment dipolaire permanent;

Q : Coordonnées normales décrit les déplacements des atomes au cours d'une vibration;

r : Distance entre deux charges;

$q = e = \pm 1.6 * 10^{-19} C$  .

Les vibrations symétriques seront actives en Raman mais inactives en infrarouge, le phénomène inverse sera observé pour les modes de vibrations asymétriques. On parle alors de règle d'exclusion mutuelle et dont le résultat illustre la complémentarité des spectres obtenus via les deux techniques [8, 12, 36].

### 2.5. Les différences entre la spectroscopie Raman et infrarouge :

Bien que les expériences de spectroscopie infrarouge et Raman soient différentes, mais les deux techniques fournissent les mêmes informations sur la vibration des liaisons atomiques. De nombreux avantages et inconvénients existent pour chaque technique. On énumère certains d'entre eux [2] :

- Les règles de sélection sont nettement différentes entre spectroscopies infrarouge et Raman. Ainsi, certaines bandes de vibration sont actives uniquement en Raman ou uniquement en infrarouge (où la règle d'exclusion mutuelle est valable). D'une manière générale, une vibration est active dans l'infrarouge, active dans le Raman ou active dans les deux cas.
- Les vibrations totalement symétriques sont toujours actives uniquement en Raman, car leur moment dipolaire permanent est toujours égal zéro comme :
  - $N_2 \rightarrow$  Active en Raman  $\rightarrow$  pas en infrarouge
  - $^{14}_7N^{15}_7N \rightarrow$  Active en infrarouge
- Certaines vibrations sont faibles en infrarouge et fortes en spectres Raman. En général, les vibrations sont fortes en Raman si la liaison est covalente et fortes dans l'infrarouge si la liaison est ionique. Les vibrations d'angulation (bending) sont généralement plus faibles que les vibrations d'élongations (stretching) dans les spectres Raman.
- Le diamètre du faisceau laser étant normalement compris entre 1 et 2 mm, seule une petite zone d'échantillon est nécessaire pour obtenir les spectres Raman. C'est un avantage considérable par rapport à la spectroscopie infrarouge.
- L'eau étant un faible diffuseur Raman, il est possible d'obtenir des spectres Raman d'échantillons en solution aqueuse sans interférence majeure avec les vibrations de l'eau. Ainsi, la spectroscopie Raman est idéale pour les études de composés biologiques en solution aqueuse. En contraire, la spectroscopie infrarouge souffre d'une forte absorption d'eau.
- Les spectres Raman de composés hygroscopiques sensibles à l'air peuvent être obtenus en plaçant l'échantillon dans un tube en verre scellé. En spectroscopie infrarouge, cela n'est pas possible car les tubes en verre absorbent le rayonnement infrarouge.
- En spectroscopie Raman, on peut couvrir la région de  $4000$  à  $50\text{ cm}^{-1}$  par un seul enregistrement. En revanche, les réseaux, les séparateurs de faisceau, les filtres et les détecteurs doivent être changés pour couvrir la même région par spectroscopie infrarouge.

- La spectroscopie Raman présente de nombreux avantages que la spectroscopie infrarouge. Le plus important avantage du Raman concerne un petit échantillon nécessaire pour étudier un matériau, ceci donne des facilités dans les domaines comme la médecine, dans les enquêtes de police criminelle (ou police scientifique), pour tester aussi les pièces d'art originales ou d'imitation et dans le domaine de l'archéologie.

*Certains inconvénients de la spectroscopie Raman :*

- Une source laser est nécessaire pour observer une faible diffusion Raman. Cela peut provoquer un échauffement local ou une photodécomposition.
- Certains composés deviennent fluorescents lorsqu'ils sont irradiés par le faisceau laser (problème de la fluorescence).
- Le système Raman coûte beaucoup plus cher qu'un système infrarouge.

**2.6. Conclusion :**

Enfin, il convient de noter que la spectroscopie vibrationnelle (infrarouge et Raman) est unique en ce sens qu'elle s'applique à l'état solide ainsi qu'à l'état gazeux et à la solution (à l'état liquide) par rapport aux autres techniques de caractérisations [2]. Ces deux méthodes sont en effet considérées comme rapides (résultat analytique en moins de 60 secondes), non destructives (possibilité de conserver l'échantillon après mesure), écologiques (pas de solvant, réactif ou déchet)[8].

***CHAPITRE 3***  
***PREPARATION DES ECHANTILLONS***

### **3.1. Introduction :**

Dans ce chapitre, on va développer la façon de préparation des échantillons. Ils ont été préparés par Monsieur Bouraada Mohamed au niveau du Laboratoire de valorisation des matériaux, Equipe des matériaux argileux, Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique, Université de Mostaganem, Algérie.

### **3.2. Matériaux :**

Les matériaux utilisés sont constitués par : Des colorants (organiques et synthétiques) sont Evans Bleu (EB) et Jaune thiazole (JT) et des autres matériaux minéraux comme  $MgCl_2$ ,  $H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $NaOH$  et  $Na_2CO_3$  pour préparer le LDH.

### **3.3. Les colorants :**

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380-750nm). Résultat de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés « chromophore » (Witt, 1876), et il y a d'autres groupes d'atomes qui peuvent intensifier la couleur ou la changer au chromophore, sont des groupes appelés « auxochromes » [14].

Les colorants synthétiques sont largement utilisés comme agents de teinture dans diverses applications industrielles, comme les industries du textile, du papier, du cuir, du plastique et de la pharmacie [15].

#### **3.3.1. Groupes Chromophores :**

Un chromophore est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées. Il dispose des orbitales vides ou incomplètes à des niveaux d'énergies peu éloignés de ceux d'orbitales remplies de sorte qu'ils absorbent la lumière visible d'énergie correspondante aux transitions possibles entre ces niveaux.

#### **3.3.2. Groupes auxochromes :**

Sa molécule comporte certains groupements fonctionnels (-  $OH$ , -  $NH_2$ , -  $NHR$ , -  $SH$ ), dont le rôle est de déplacer la longueur d'onde et de rendre la coloration plus visible.

### 3.4. Le classement des colorants :

Les colorants peuvent être classés en plusieurs groupes selon leurs structures chimiques [16,34]. Dans notre cas, nous avons :

- **Les colorants azoïques** : La présence d'un ou plusieurs groupes azo (-N=N-) associés à des groupements auxochromes (-OH ou -NH-) [12].

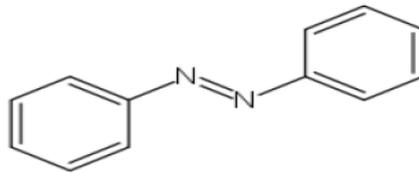


Figure 15 : Molécule azoïque.

**Exemple** : Evans bleu.



Figure 16: Couleur de EB.

Les caractéristiques physico-chimiques et les structures moléculaires de l'EB sont présentées dans le tableau 2, et la figure 17 :

| Colorant                          | Evans bleu (EB)                |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| formule Moléculaire               | $C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S_4$ |
| poids Moléculaire (g/mol)         | 960,817                        |
| Couleur                           | Bleu                           |
| Absorbance ( $\lambda_{max}$ ) nm | 610                            |
| Solubilité dans l'eau             | Soluble                        |

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques de colorant EB [15].

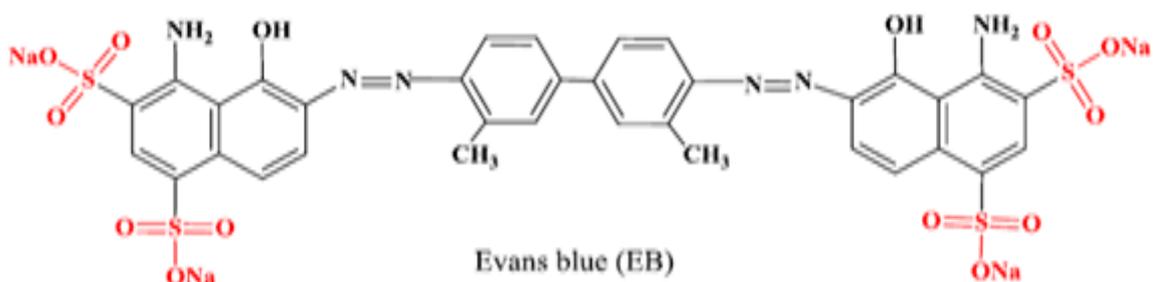


Figure 17: Structure chimique du bleu Evans (EB) [15].

- **Les colorants thiazoles** : La caractéristique de ces colorants est le noyau de thiazole en lui-même, inclus dans un groupe de type 2-phenylbenzothiazole. Ce sont pour la plupart des colorants directs jaunes de type azophenylthiazole (figure18), [12].

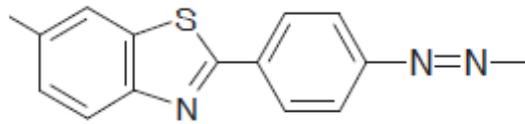


Figure 18 : Structure de colorant thiazole de type azophenylthiazole.

**Exemple** : Jaune thiazole.



Figure 19: Couleur de jaune thiazole.

Les caractéristiques physico-chimiques et les structures moléculaires du JT sont présentées dans le tableau 3, et la figure 20 :

| Colorant                          | Jaune thiazole (JT)         |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| formule Moléculaire               | $C_{27}H_{18}N_5Na_2O_6S_2$ |
| poids Moléculaire (g/mol)         | 695,73                      |
| Couleur                           | jaune                       |
| Absorbance ( $\lambda_{max}$ ) nm | 406                         |
| Solubilité dans l'eau             | Soluble                     |

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques de colorant JT [15].

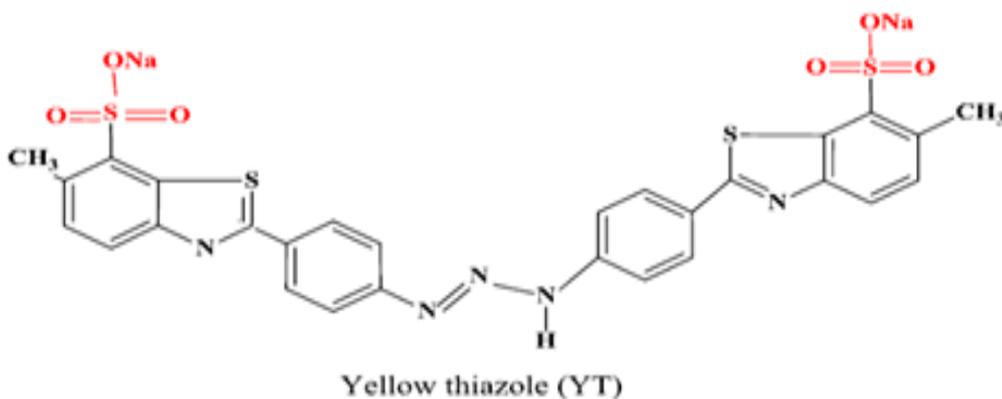


Figure 20: Structure chimique du jaune thiazole (JT) [15].

### 3.5. Les hydroxydes doubles lamellaires :

Les hydroxydes doubles lamellaires (notés, LDH's, acronyme de Layered Double Hydroxyde) ont été découverts au 19<sup>ème</sup> siècle. On les nomme aussi Hydrotalcite [28, 29,30].

L'hydrotalcite est une argile minérale, anionique, contenant des espèces anioniques dans l'espace interlamellaire [29,30] (voir figure 21).

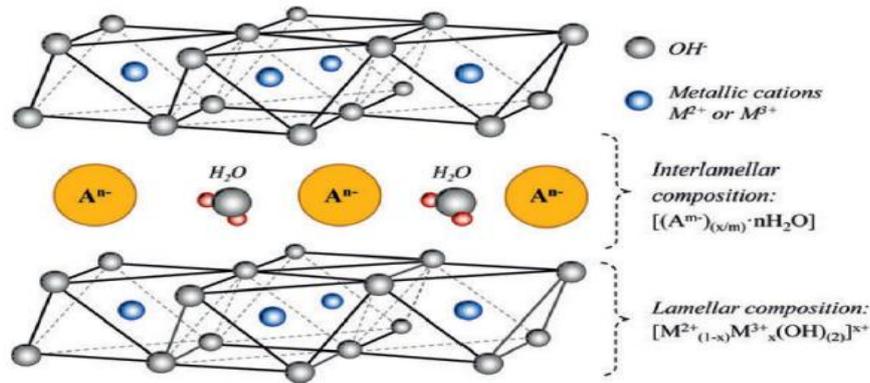
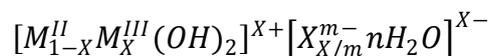


Figure 21: Structure générale de hydrotalcite.

Généralement les LDH's cristallisent en symétrie rhomboédrique ou hexagonale et leur structure est mise en évidence par la formule générale suivante:



**M<sup>II</sup>** métaux divalents : Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, CO<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup>, **M<sup>III</sup>** métaux trivalents: Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> et V<sup>3+</sup>, et **X<sup>m-</sup>** l'anion (tels que CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, etc.) intercalé et la molécule d'eau [33].

Il est un minéral attrayant car il peut être synthétisé facilement et utile dans diverses applications : pour le catalyseur, l'addition de polymères, l'échange d'anions, les antiacides, la purification de l'eau, l'adsorbant, le traitement des eaux usées ... [19,24,25,26,29].

L'étude sur la synthèse de l'hydrotalcite a fait l'objet d'une attention considérable et, à ce jour, plusieurs synthèses méthodes comprenant : la co-précipitation [20], le sol gel [21], l'échange d'ions [22] et le traitement hydrothermal [23].

Le MgAl-LDH est le plus LDHs synthétique commun [24,8,13]. Sa première formule général est Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>4H<sub>2</sub>O [24, 31, 32].

### 3.6. Préparation de Mg-Al-CO<sub>3</sub> LDH (LDHCO<sub>3</sub>):

Le Mg-Al-CO<sub>3</sub> LDH contenant du carbonate en tant qu'anion inter couche a été préparé en utilisant une méthode de Co-précipitation conventionnelle mise au point par REICHLÉ [27] avec certaines modifications.

Une solution mixte contenant 0,1 mol de Chlorure de Magnésium Hexahydraté MgCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O et 0,05 mol de Nitrate d'aluminium nonahydraté Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9 H<sub>2</sub>O dans 100 ml d'eau désionisée a été ajouté goutte à goutte sous agitation vigoureuse à 100 ml d'une solution aqueuse

contenant 0,35 mole de hydroxyde de Sodium NaOH et 0,09 mole de carbonate de Sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Au cours du processus de Co-précipitation, le pH a été maintenu à une valeur constante égale à 10 par addition d'une solution de  $\text{HNO}_3$ . Le précipité résultant a été agité pendant 20 heures à  $65^\circ\text{C}$  pour la maturation. Le solide obtenu a été séparé de la solution par centrifugation, lavé à fond avec de l'eau désionisée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une LDH sans Cl (test  $\text{AgNO}_3$ ), séché à  $105^\circ\text{C}$  pendant 18 heures. Le matériau résultant, appelé Mg-Al- $\text{CO}_3$ , était broyé dans un mortier d'agate et tamisé avec un tamis de 0,250 mm [15].

### 3.7. Préparation de la phase LDH $500^\circ\text{C}$ :

Le matériau [Mg-Al- $\text{CO}_3$ ] a été calciné dans un four à programmation de température avec une montée de température de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de la température ambiante à  $500^\circ\text{C}$ . Le solide obtenu est noté HTC ou LDH- $500^\circ\text{C}$  [33]. L'objectif de cette calcination est éliminé les ions carbonate et la molécule d'eau [15, 43].

### 3.8. Préparation de HT-EB et HT-JT :

Le HT-EB et le HT-JT sont préparés par mélanger le HTC (LDH calciné) avec les colorants EB et JT, respectivement. Les deux colorants sont placés au lieu d'ions carbonates. On utilise le HTC car l'existence des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  empêche l'absorption de ces colorants.

### 3.9. Conclusion :

On a obtenue a la fin de cette préparation six échantillons : Evans bleu, jaune thiazole (sont de qualité commerciale), LDHCO<sub>3</sub>, LDH- $500^\circ\text{C}$ , Evans bleu mixé avec LDHCO<sub>3</sub> et jaune thiazole mixé avec LDHCO<sub>3</sub>. (Voir le tableau 4)

| <i>Les matériaux</i>                             | <i>Les formules</i>                                                          |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Evans bleu (EB)                                  | $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{14}\text{S}_4$     |
| Jaune thiazole (JT)                              | $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$     |
| Hydrotalcite (LDH (HT))                          | $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Hydrotalcite calciné (oxide mixte)<br>LDHC (HTC) | $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$                                         |
| Colorant EB inséré dans HTC (HT-EB)              | --                                                                           |
| Colorant JT inséré dans HTC (HT-JT)              | --                                                                           |

Tableau 4 : Matériaux préparés.

On va caractériser ces six échantillons par les deux techniques spectroscopiques infrarouge et Raman. On va plus détailler dans le chapitre 4.

***CHAPITRE 4***  
***PARTIE EXPERIMENTALE***

#### 4.1. Introduction :

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées pour les enregistrements de nos spectres. Les spectres Raman ont été enregistrés par Monsieur Nicolas Sergent au niveau du *Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI), équipe Matériaux Interfaces, Electrochimie (MIEL), de l'Université de Grenoble, Alpes, (France)*. Les spectres infrarouges ont été réalisés par Monsieur Mohammed Bouraada au niveau du *Laboratoire de l'Université de Montpellier 2, Place Eugène Bataillon CC 1502, 34095 Montpellier –AIME–ICG Cedex 05, France*, avec une résolution de l'ordre de  $2 \text{ cm}^{-1}$  dans la région de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2. Instrumentation :

##### 4.2.1. L'appareillage pour la technique spectroscopique Raman :

L'enregistrement de nos spectres Raman s'est fait à l'aide du spectromètre RenishawInVia (figure 23). Il est équipé d'un laser à diode NIR (proche infrarouge) émettant à  $785 \text{ nm}$  et d'un laser vert à argon émettant à  $514 \text{ nm}$  (dans le visible) et d'un détecteur CCD (Charge-Coupled Device), Un capteur CCD se présente comme un circuit intégré classique mais est pourvu d'une fenêtre transparente en quartz qui laisse la lumière pénétrer jusqu'à des photoéléments ou pixels, dont le rôle est de convertir les photons en un signal électrique. Le laser est focalisé sur la surface de l'échantillon avec objectif  $\times 50 \text{ LF}$  avec une distance focale de  $8 \text{ mm}$ . Le réseau de diffraction (1200 lignes / mm) donne la plage spectrale  $100 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Le calibrage quotidien de l'axe des nombres d'onde est obtenu en enregistrant le spectre Raman d'une plaque de silicium (1 accumulation, 10 secondes) en mode statique. Si nécessaire, une correction de décalage est effectuée pour s'assurer que la position de la bande de silicium est de  $520,5 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ . La puissance du laser et le temps d'acquisition sont variables selon les spectres.

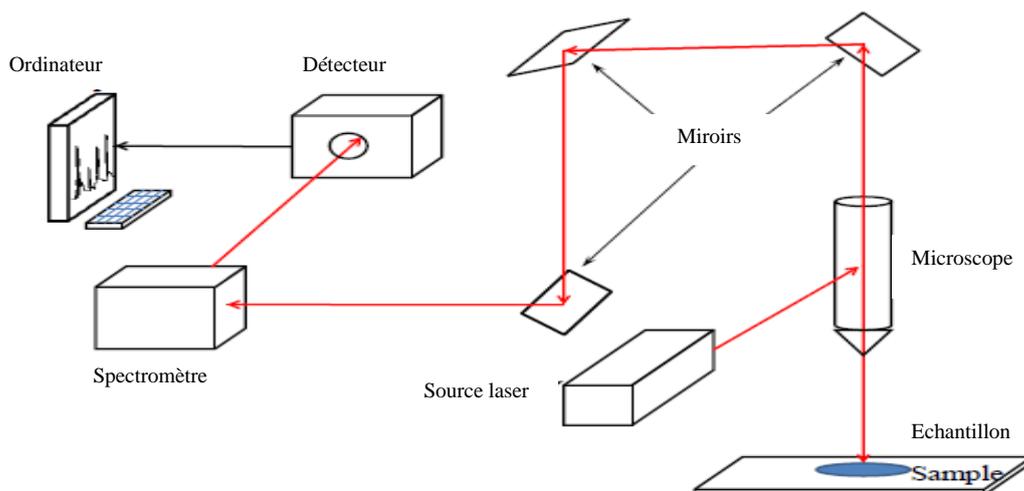


Figure 22: Schéma simple d'un spectromètre Raman.



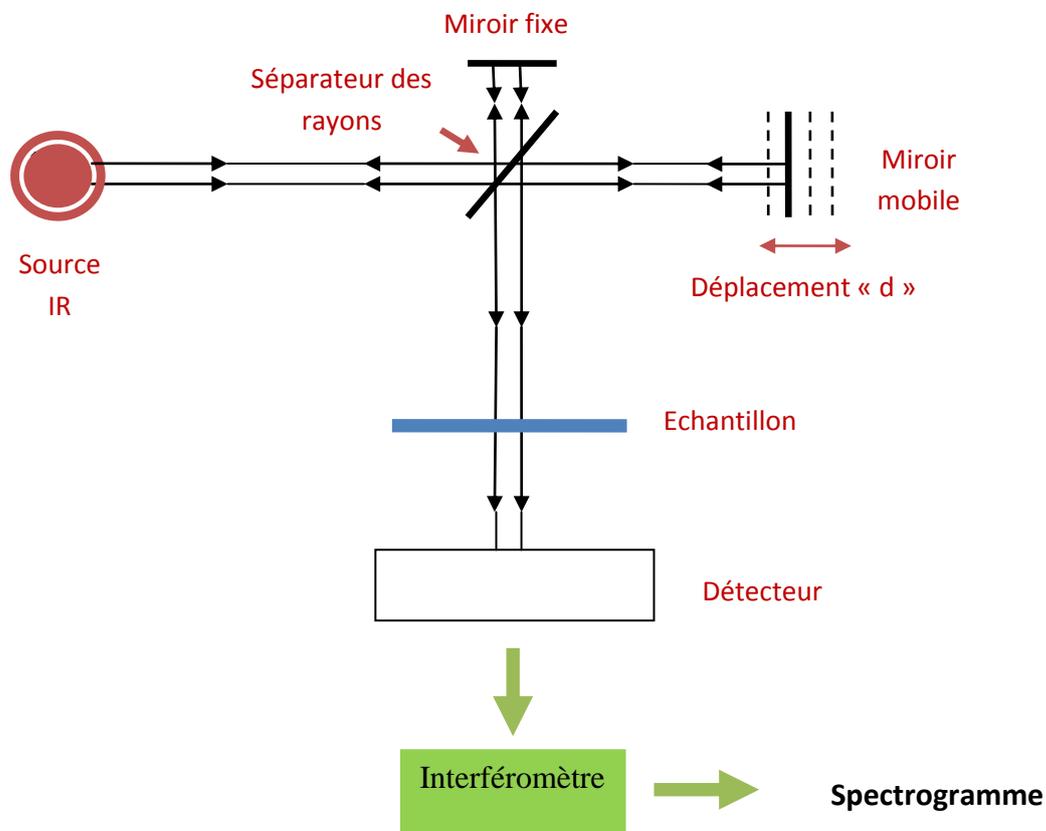
*Figure 23:* Photographie de spectromètre Raman (Renishaw InVia).

#### 4.2.2. L'appareillage pour la technique spectroscopique infrarouge :

L'appareillage en spectrophotométrie infrarouge est relativement simple, compact et peu coûteux. Il nécessite :

- Une lampe émettant un faisceau de lumière infrarouge ;
- Une cellule recevant l'échantillon ;
- Un interféromètre, permettant de s'affranchir d'un échantillon référence ;
- Un détecteur.

Le tout est relié à un ordinateur permettant le traitement du signal obtenu ainsi que le paramétrage de l'analyse, (voir figure 24).



**Figure 24:** Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

La source émet un rayonnement en direction de la lame semi-réfléchissante qui sépare le faisceau en deux parties d'intensité égale : une première vers un miroir fixe, et la seconde vers un miroir mobile pouvant se déplacer d'une distance « d ». Les deux faisceaux sont réfléchis et en émergeant, ils interfèrent : ces interférences sont dites en phase si la distance parcourue par les deux faisceaux est identique. Si le miroir mobile a été déplacé de « d », le chemin optique de ce faisceau émergeant est augmenté de  $2d$ , et les deux faisceaux sont déphasés. Le signal résultant est donc fonction du déplacement « d » et prend le nom d'interférogramme. [6]

Pour éviter une absorption totale du faisceau, il est possible de disperser l'échantillon dans une matrice transparente non absorbante de KBr [6], ou l'utilisation d'un cristal pour mesurer l'onde évanescente (technique ATR). Ces méthode est indispensable principalement dans le cas des échantillons de phase solides. [8]

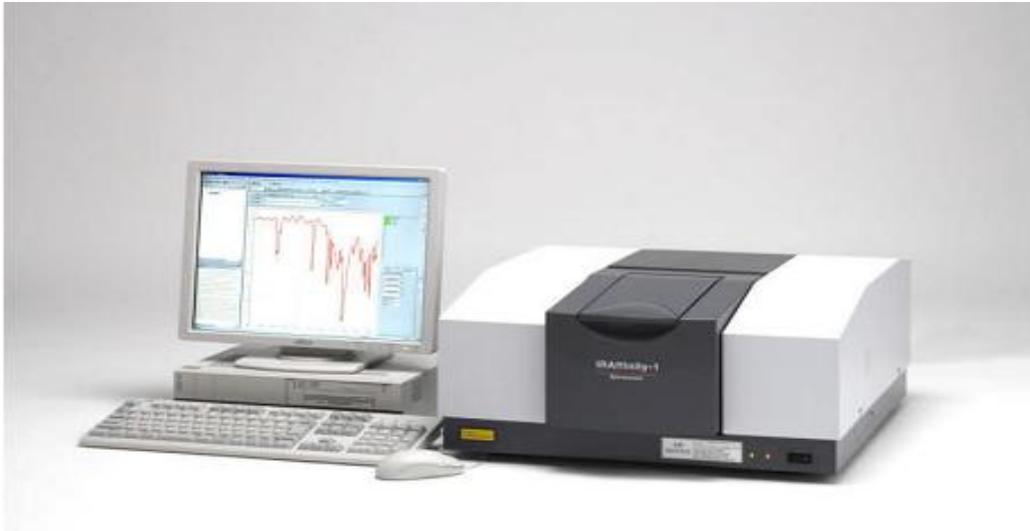


Figure 25: Image de l'appareil du spectrophotomètre.

### 4.3. Expérimentation :

#### 4.3.1. Les conditions expérimentales en Raman :

On a fait l'expérience de silicium pour tester l'appareil. Le choix du silicium comme un substrat vient du fait que c'est un matériau réfléchissant avec très peu de pénétration du faisceau laser, ce qui permet d'obtenir la valeur du diamètre du spot laser à la surface de l'échantillon de manière la plus fiable. [5] voir le spectre de silicium (figure 26).

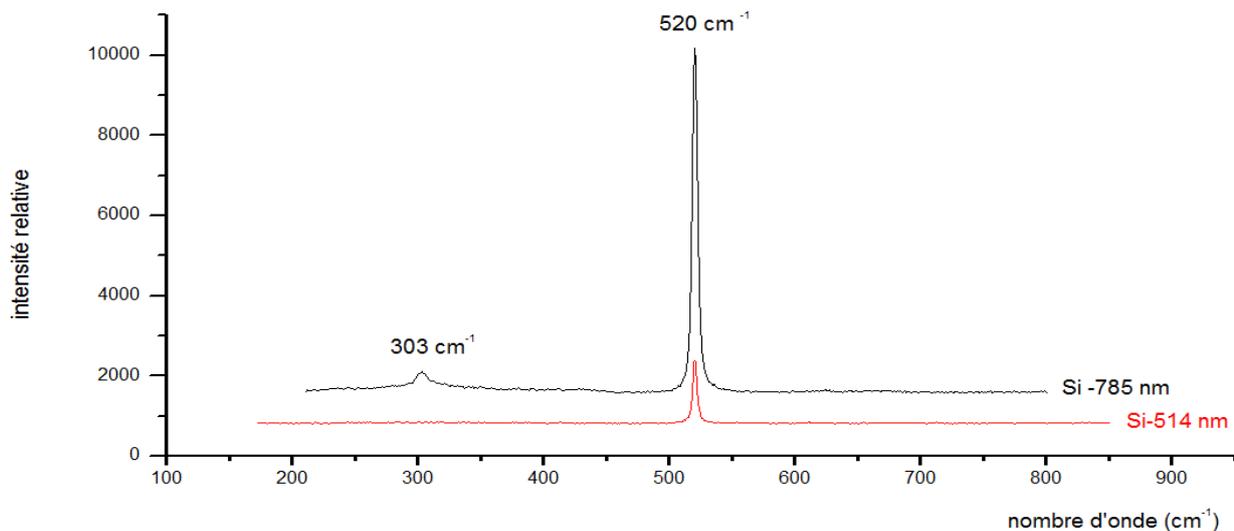


Figure 26: Spectre Raman de silicium.

Pour le même matériau, on a enregistré plusieurs spectres, et on a choisi le spectre ayant le bon rapport signal / bruit. On a testé différentes valeurs du temps d'acquisition (voir tableau 5), On a fait l'expérience avec une petite durée de 10s à domaine spectral large jusque à  $4000\text{ cm}^{-1}$  pour avoir une idée générale sur le spectre. Après on a augmenté le temps d'acquisition pour détecter toutes les raies. Le changement de puissance d'un Laser ( $<100\text{ mW}$ ) réduisent au maximum les risques de dégradation de l'échantillon. On a dessiné les spectres expérimentaux avec les deux logiciels Origin et Matlab. Le choix de la longueur d'onde parfois  $785\text{ nm}$  et parfois  $514\text{ nm}$ , afin d'éviter au maximum l'effet de la fluorescence.

| <i>Date :</i>      | <i>16/03/2017</i>        | <i>P sortie Obj = 2.3 mW 514 nm; 23mW 785 nm</i> |                |               |                                  |                    |             |
|--------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|----------------|---------------|----------------------------------|--------------------|-------------|
| <i>Echantillon</i> | <i>Nom Fichier</i>       | $\lambda$ (nm)                                   | <i>Optique</i> | <i>P (mW)</i> | <i>Domaine (cm<sup>-1</sup>)</i> | <i>Acquisition</i> |             |
|                    |                          |                                                  |                |               |                                  | <i>Tps (s)</i>     | <i>Acc.</i> |
| <i>Si</i>          | <i>Si_514nm.wxd</i>      | <i>514 nm</i>                                    | <i>x50 LF</i>  | <i>100 %</i>  | <i>520 cm-1</i>                  | <i>1 s</i>         | <i>1</i>    |
| <i>LDHCO3 105</i>  | <i>LDHCO3_105_01.wxd</i> |                                                  |                |               | <i>100-3800 cm-1</i>             | <i>10 s</i>        |             |
|                    | <i>LDHCO3_105_02.wxd</i> |                                                  |                |               | <i>100-1200 cm-1</i>             | <i>10 s</i>        |             |
|                    | <i>LDHCO3_105_03.wxd</i> |                                                  |                |               | <i>100-1200 cm-1</i>             | <i>30 s</i>        |             |
| <i>LDH-C 500</i>   | <i>LDH-C 500_01.wxd</i>  |                                                  |                |               | <i>100-3800 cm-1</i>             | <i>10 s</i>        |             |
|                    | <i>LDH-C 500_02.wxd</i>  |                                                  |                |               | <i>100-1200 cm-1</i>             | <i>30 s</i>        |             |
|                    |                          |                                                  |                |               |                                  |                    |             |
| <i>Si</i>          | <i>Si_785nm.wxd</i>      | <i>785 nm</i>                                    | <i>x50 LF</i>  |               | <i>520 cm-1</i>                  | <i>1 s</i>         | <i>1</i>    |
| <i>HT-EB</i>       | <i>HT-EB_01.wxd</i>      | <i>785 nm</i>                                    |                | <i>5 %</i>    | <i>100-3800 cm-1</i>             | <i>10 s</i>        | <i>1</i>    |
|                    | <i>HT-EB_02.wxd</i>      |                                                  |                |               | <i>100-2000 cm-1</i>             | <i>30 s</i>        |             |
|                    | <i>HT-EB_03.wxd</i>      |                                                  |                |               | <i>100-2000 cm-1</i>             | <i>60 s</i>        |             |
| <i>HT-JT</i>       | <i>HT-JT_01.wxd</i>      | <i>785 nm</i>                                    |                | <i>5 %</i>    | <i>100-3800 cm-1</i>             | <i>10 s</i>        | <i>1</i>    |
|                    | <i>HT-JT_02.wxd</i>      |                                                  |                |               | <i>100-2000 cm-1</i>             | <i>30 s</i>        |             |
|                    | <i>HT-JT_03.wxd</i>      |                                                  |                |               | <i>100-2000 cm-1</i>             | <i>60 s</i>        |             |
| <i>LDHCO3 105</i>  | <i>LDHCO3_105_04.wxd</i> | <i>785 nm</i>                                    |                |               | <i>100-3800 cm-1</i>             | <i>10 s</i>        |             |
|                    | <i>LDHCO3_105_05.wxd</i> |                                                  |                |               | <i>100-1500 cm-1</i>             | <i>30 s</i>        |             |
| <i>LDH-C 500</i>   | <i>LDH-C 500_03.wxd</i>  | <i>785 nm</i>                                    |                |               | <i>100-3800 cm-1</i>             | <i>10 s</i>        |             |
|                    | <i>LDH-C 500_04.wxd</i>  |                                                  |                |               | <i>100-1500 cm-1</i>             | <i>30 s</i>        |             |

Tableau 5: Données expérimentales.

### 4.3.2. Le choix des longueurs d'onde :

La "signature spectrale" Raman ne changera pas en fonction du choix de la longueur d'onde du laser utilisé. Cependant, chaque longueur d'onde d'excitation présente des avantages et des inconvénients pour une application donnée et il est essentiel de bien choisir le laser le plus adapté au besoin pour optimiser la mesure.

La longueur d'onde d'excitation la plus populaire est 785 nm car elle offre le meilleur compromis entre intensité du signal Raman, sensibilité à la fluorescence, coût et performance globale. De plus, elle permet de collecter rapidement un signal Raman sur la plupart des matériaux organiques. D'autre part, La diffusion Raman à 514 nm est 4 fois plus importante qu'à 785 nm puisque le signal de diffusion Raman est proportionnel à  $\lambda^{-4}$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde du laser d'excitation. Donc, on peut dire que :

- Un laser à 514 nm fournit l'énergie la plus importante pour bombarder la structure de l'échantillon ce qui conduit à plus de signal Raman mais aussi plus de fluorescence, cette longueur d'onde est donc plutôt adaptée aux matériaux inorganiques.
- Un laser à 785 nm donne un signal Raman un peu plus faible mais aussi une fluorescence fortement réduite, et constitue le meilleur compromis pour la plupart des composés chimiques. (Voir la figure 27)

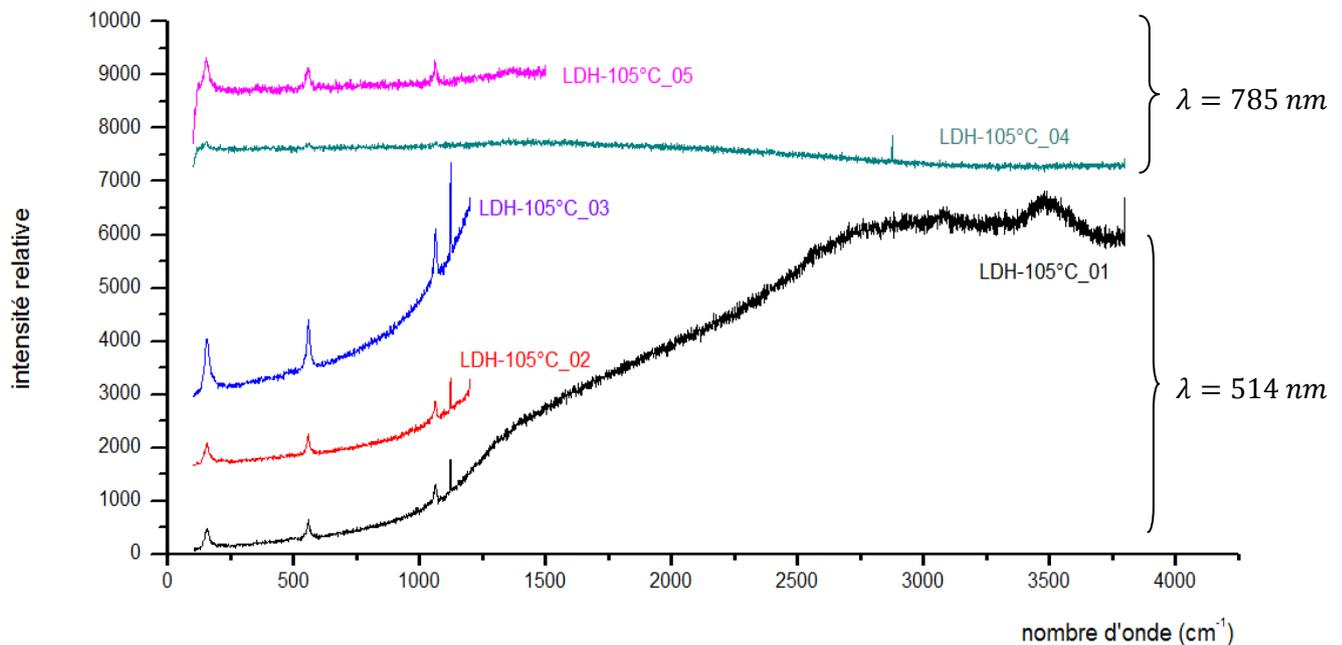


Figure 27 : Tous spectre Raman de HTCO3 (LDH-105°C).

En cours de l'enregistrement des spectres, on a rencontré des problèmes comme la fluorescence et le bruit dans les spectres, Nous avons fait de notre mieux pour choisir le spectre optimal.

### 4.3.3. L'effet de bruit sur le spectre :

C'est une perturbation indésirable qui se superpose au spectre et aux données utiles, et qui gêne la perception ou l'interprétation du spectre, (voir figure 28).

Le spectre est un signal numérique, la difficulté du traitement du spectre (signal) dépend en particulier de la proportion entre signal et bruit ; Ceci est mesuré par le rapport signal / bruit (RSB).

$$RSB = 10 \log \frac{p_s}{p_B} \quad (28)$$

Avec :

$p_s$  : Puissance de signal.

$p_B$  : Puissance de bruit.

Par exemple, les spectres de LDHCO<sub>3</sub> :

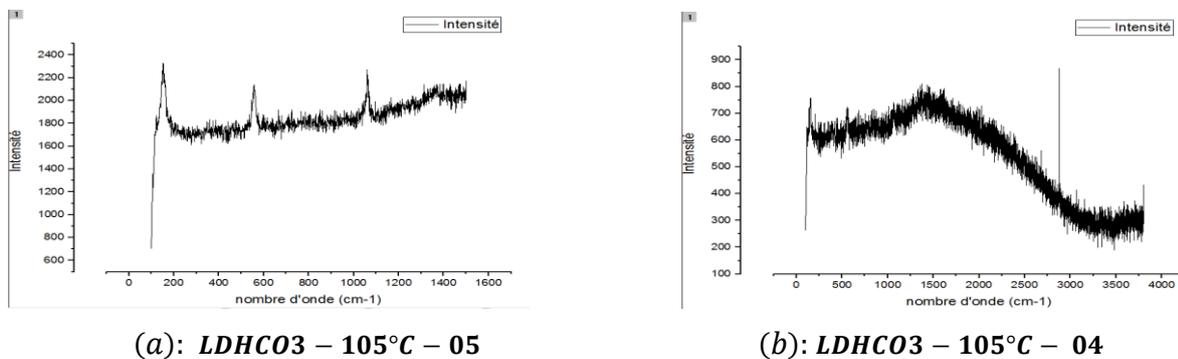


Figure 28: Effet du bruit sur les spectres de LDHCO<sub>3</sub>.

### 4.3.4. L'effet de la fluorescence sur le spectre Raman :

Le Raman peut également être perturbé par les phénomènes de fluorescence.

Une fois qu'une molécule est portée dans un état excité par absorption d'un photon, elle revient spontanément à l'état fondamental selon des voies diverses. Les voies diverses de désexcitation peuvent entrer en compétition avec l'émission de fluorescence [14]. Elle est parfois très intense, ce qui peut gêner, voire masquer totalement le spectre Raman, surtout pour les colorants qui sont des molécules les plus sensibles à ce phénomène [1]. L'intensité de ce dernier pourrait être jusqu'à  $10^4$  supérieure au signal Raman. [2]

Dans le spectre infrarouge, on ne rencontre pas ce problème de fluorescence car le domaine de l'infrarouge n'excite pas la fluorescence et aussi parce que la spectroscopie infrarouge est un effet d'absorption pas de diffusion comme le Raman.

D'après nos résultats, nous remarquons une lévitation du spectre (figures 29).

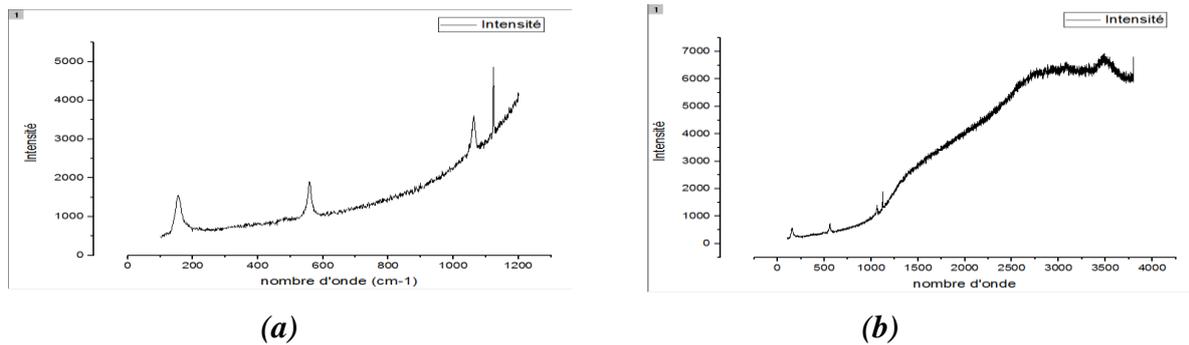


Figure 29: Effet de la fluorescence sur le spectre du LDHCO3.

L'utilisation d'un laser fonctionnant dans l'infrarouge résout le problème de la fluorescence, qui survient normalement après l'absorption d'un rayonnement visible ou ultraviolet. [1, 2, 8, 13, 18]

La fluorescence diminue très rapidement aux longueurs d'onde d'excitation plus longues. En effet, les états électroniques des molécules les plus excités, à l'origine de la fluorescence, ont des énergies correspondant aux longueurs d'onde visibles et ne peuvent donc pas être excités par la lumière infrarouge proche de l'énergie [1], (voir figure 30).

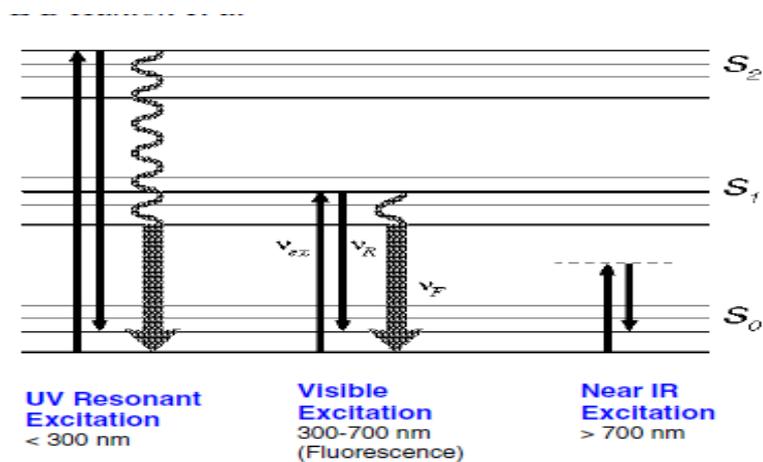


Figure 30: Effet Raman: stratégies d'excitation UV, visible et proche IR. Les flèches noires (absorption) indiquent la fréquence de la lumière d'excitation laser; les flèches noires (émission) indiquent la fréquence Raman de la lumière diffusée. La différence de longueur entre les flèches noires (absorption) et noires (émission) indique l'énergie de la vibration moléculaire. Les flèches grises indiquent la fréquence de la lumière de la fluorescence, [17].

#### 4.3.5. Le rôle du temps d'acquisition :

Pour obtenir un meilleur enregistrement du spectre, il faut prendre un temps pratiquement long, dans notre cas environ 60 secondes, (voir la figure 31).

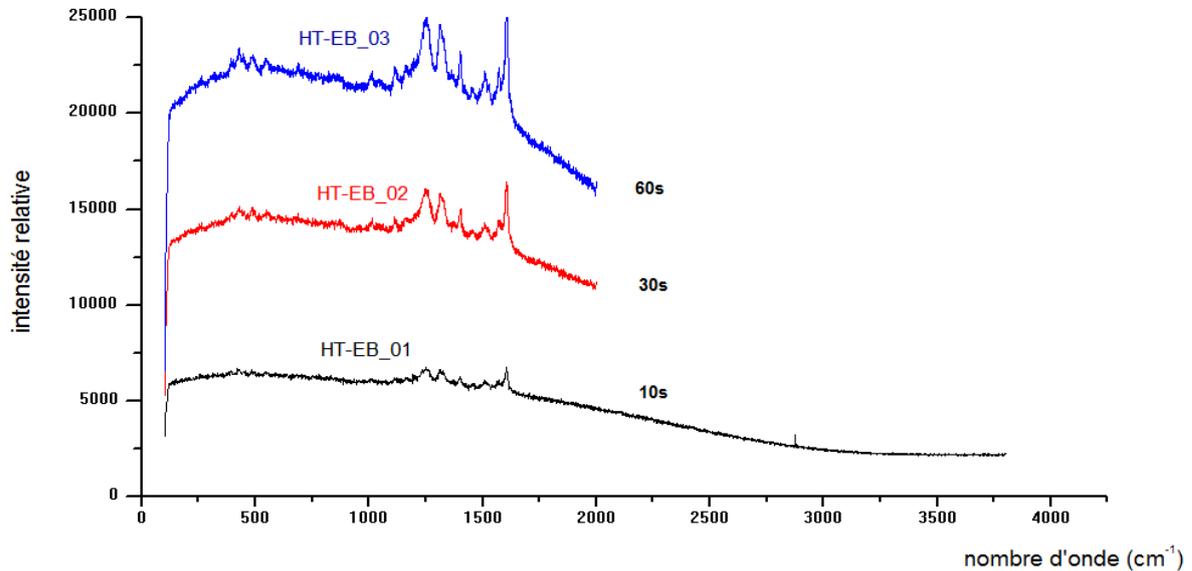


Figure 31: Spectres Raman de HT-EB avec changement de temps d'acquisition.

Le premier spectre (HT-EB\_01) en noir couvre une large gamme de  $100\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $4000\text{ cm}^{-1}$  afin d'avoir une idée sur la forme du spectre. Le deuxième enregistrement et le troisième, s'est fait entre  $100\text{ cm}^{-1}$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$  avec un temps d'acquisition de 30s et de 60s respectivement. On a utilisé la même méthode pour les autres enregistrements.

#### 4.3.6. La puissance du laser :

L'absorption de l'énergie laser par l'échantillon doit aussi être prise en compte car elle conduit à un échauffement du matériau étudié susceptible de changer ses propriétés. De manière générale, plus la longueur d'onde d'excitation est élevée, plus l'absorption augmente et donc l'échauffement. Dans les cas extrêmes, un échantillon liquide de faible volume peut bouillir alors qu'un échantillon sombre ou très coloré peut être endommagé. Les dommages sur l'échantillon liés à l'absorption de l'énergie laser peuvent être évités ou minimisés en baissant la puissance du laser ou en tournant l'échantillon, mais cela ajoute de la complexité et/ou on augmente le temps de mesure. Bien que la spectroscopie Raman soit par essence non destructrice, il est donc possible de générer des dommages si les paramètres d'utilisation ne sont pas les bons.

#### 4.3.7. Paramètres du spectre Raman :

Les paramètres des raies dans un spectre Raman donnent des informations principales. Ce sont des informations «chimiques» sur la nature des phases présentes et leur structure, et des informations «physiques» venant de l'état de contrainte mécanique, de l'état électrique, des gradients thermiques, etc. [5]

On peut numéroter quelques de ces paramètres [5] :

- **La position de raie  $\omega_c$**  : Due à la fréquence vibrationnelle d'une molécule, mais peut aussi dépendre des interactions avec l'environnement. Dans le cas de la présence de contraintes externes (température, pression, ...), la raie correspondante change sa position de  $\Delta\omega$ .
- **La hauteur ( $I$ )** : Dépend du nombre de molécules présentes (concentration).
- **La largeur de raie** : Rapportée comme la largeur totale à mi-hauteur (ou *full width at half maximum* (FWHM) en anglais). Il est le paramètre le plus négligé en spectroscopie, mais il est le plus riche en contenu d'information. Toutes les dynamiques (les pertes de mouvement et d'énergie) affectent la largeur de raie. La largeur de raie est inversement proportionnelle au temps de vie effectif  $\tau$ . Les pertes rapides de l'excitation ( $\tau$  court) aboutissent aux pics larges, tandis que si la durée de vie  $\tau$  dans un niveau est longue, on obtient des pics étroits (Incertitude d'Einsberg). Les collisions entre molécules peuvent aussi augmenter les taux de pertes en énergie et conduisent à l'élargissement des pics.

#### 4.3.8. L'intensité des bandes en Raman et en infrarouge :

##### - Infrarouge :

L'intensité de spectre infrarouge est donnée par la loi Beer-Lambert [2] :

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cd} \quad (29)$$

Avec :

$I$  et  $I_0$  : Désignent les intensités des faisceaux incident et transmis, respectivement ;

$\varepsilon$  : Coefficient d'absorption moléculaire ;

$c$  : Concentration de l'échantillon ;

$d$  : Longueur de la cellule.



Figure 32: Intensité d'un signal infrarouge.

Généralement, pour le spectre infrarouge, on a soit l'absorbance  $A$  en fonction du nombre d'onde, ou la transmittance  $T$  en fonction du nombre d'onde, dans notre cas c'est la transmittance en fonction du nombre d'onde. C'est pour ça, on observe les raies vibrationnelles inversées (figure33).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (30)$$

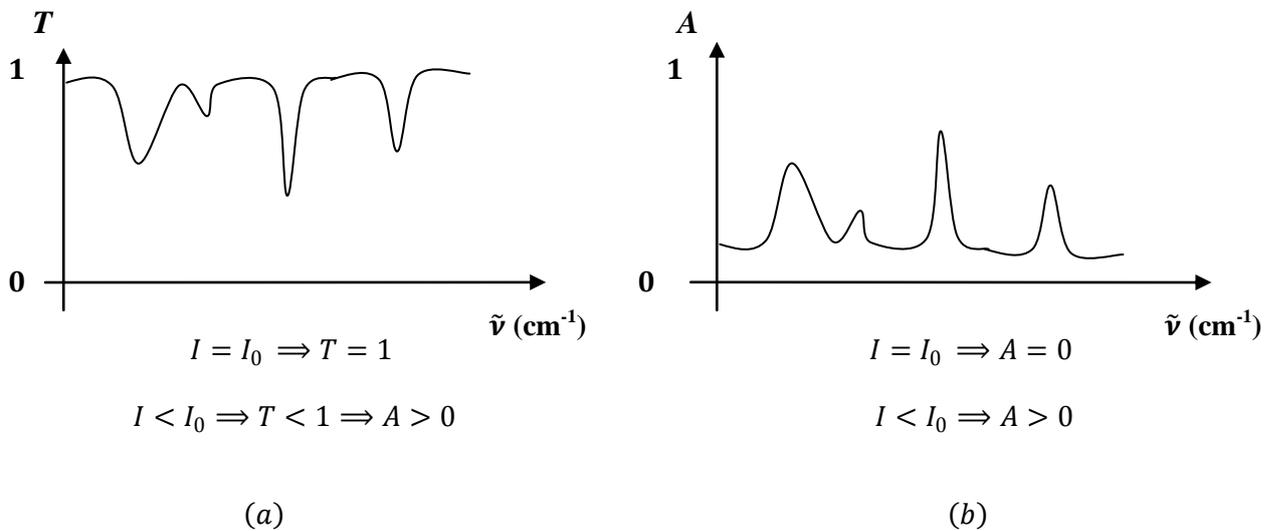


Figure 33 : (a) : Transmittance en fonction de  $\tilde{\nu}$  et (b) : Absorbance en fonction de  $\tilde{\nu}$ .

- **Raman :**

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé. Cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh, Elle est de convertir en nombre d'ondes :

$$\nu_i - \nu_d = \Delta\nu = \tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (31)$$

Avec :

$\tilde{\nu}$  : Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) ;

$\lambda$  : Longueur d'onde de la radiation (cm) ;

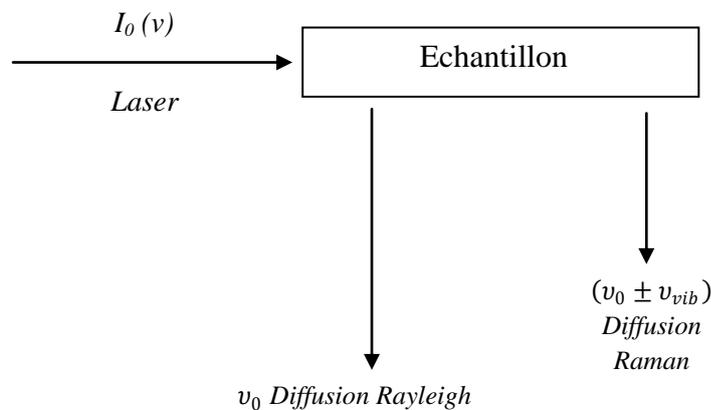
$\nu_i, \nu_d$  : Fréquences du photon incident et diffusé respectivement (Hz).

En général, l'intensité d'un signal Raman est régie par un certain nombre de facteurs [2]:

$$I = K(\nu) * A(\nu) * \nu^4 * I_0 * J(\nu) * C \quad (32)$$

Avec :

- I : Intensité d'une raie Raman ;
- $K(\nu)$  : Réponse globale du spectromètre ;
- $A(\nu)$  : Auto-absorption du milieu ;
- $\nu$  : Fréquence du rayonnement diffusé ;
- $I_0$  : Intensité du rayonnement incident ;
- $J(\nu)$  : Paramètre de diffusion molaire ;
- $C$  : Concentration d'échantillon.



**Figure 34:** Intensité d'un signal Raman.

L'intensité des bandes en Raman est typiquement l'inverse de celle en infrarouge, l'absorption directe dans l'infrarouge étant favorisée par le moment dipolaire et la diffusion Raman, en raison de la polarisabilité, qui tend à être faible pour les liaisons avec un dipôle fort.

L'intensité des raies dans les spectres étudiés est une intensité relative et cela pour ajuster les spectres et les obtenir avec plus de netteté et plus facile à étudier. Pour l'obtenir en divisant l'intensité de la bande la plus forte de l'échantillon par celle de l'étalon interne.

Donc l'intensité relative de l'échantillon est donnée par :

$$I_{rel} = \frac{K(\nu) * A(\nu) * \nu^4 * J(\nu) * C}{K(\nu') * A(\nu') * \nu'^4 * J(\nu') * C'} \quad (33)$$

Où : Tous les termes impliquant  $\nu'$  indiquent ceux de l'étalon interne, et  $C$  et  $C'$  désignent les concentrations de l'échantillon et de l'étalon interne, respectivement. [2]

Pour un composé transparent (sans aucune bande d'absorption), le spectre Raman sera obtenu quelle que soit la couleur du laser d'excitation (par exemple, bleu, vert ou rouge). Par contre, si le composé analysé est coloré, l'interaction entre la lumière et la liaison chimique est plus complexe et certains modes de vibration, mettant en jeu la liaison chimique chromophore, auront une intensité exaltée, en particulier pour les modes d'harmoniques ( $2n, 3n\dots$ ) ou de combinaison ( $n_1 + n_2$ ) habituellement invisibles. [6]

De plus, l'intensité Raman va dépendre aussi de l'orientation des directions d'illumination (faisceau incident) et d'observation (faisceau diffusé) par rapport aux axes principaux du cristal. Alors, les spectres Raman polarisés peuvent fournir une compréhension physique des propriétés de symétrie des vibrations normales. [6]

#### 4.4. Les spectres étudiés :

Les échantillons que nous avons étudiés sont de nombre de six molécules : EB, JT, HT-EB, HT-JT, LDHCO<sub>3</sub> et LDH calciné.

On a enregistré 4 spectres par spectroscopie Raman pour les molécules: HT-EB, HT-JT, LDHCO<sub>3</sub> (HTCO<sub>3</sub>) et LDH calciné (HTC), (Voir figure 35) et six spectres par spectroscopie infrarouge : EB, JT, HT-EB, HT-JT, HTCO<sub>3</sub> et HTC, (Voir figure 36).

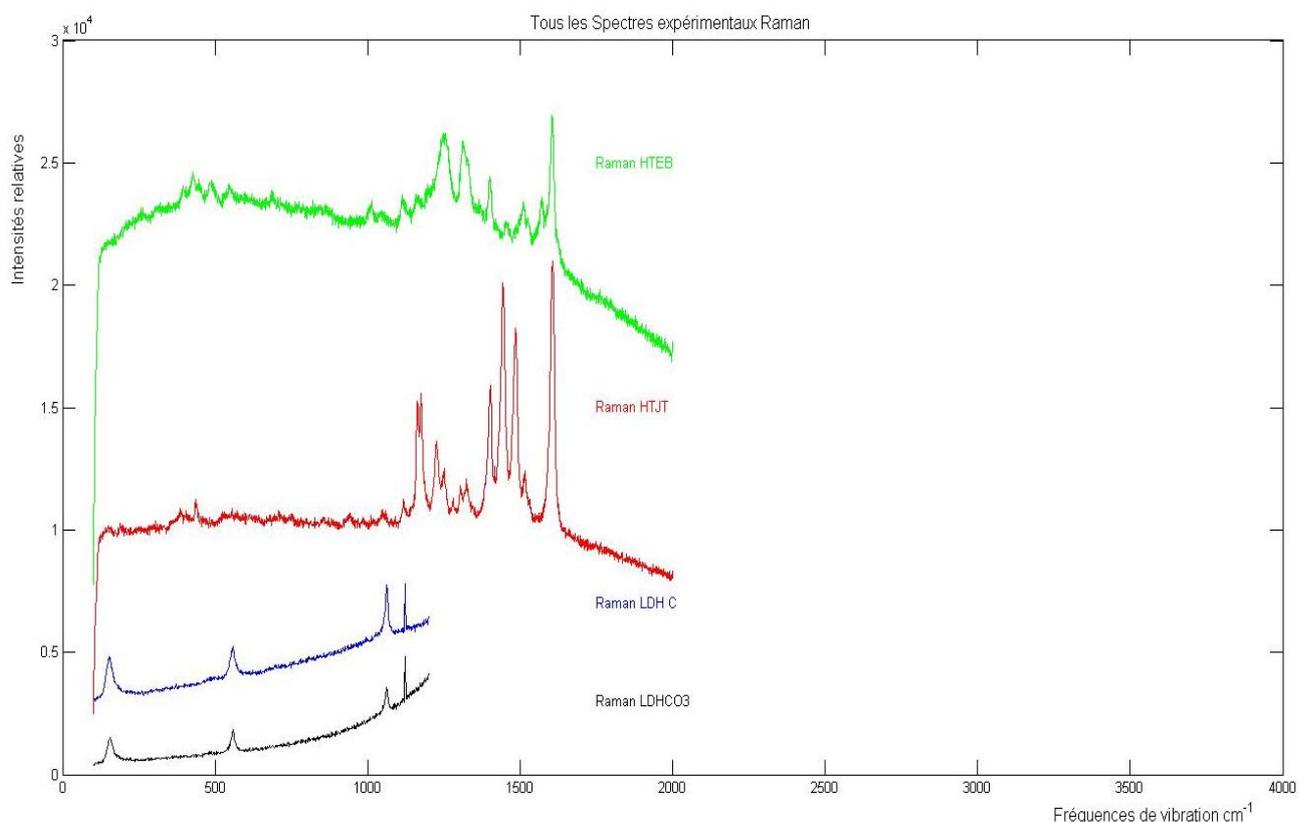
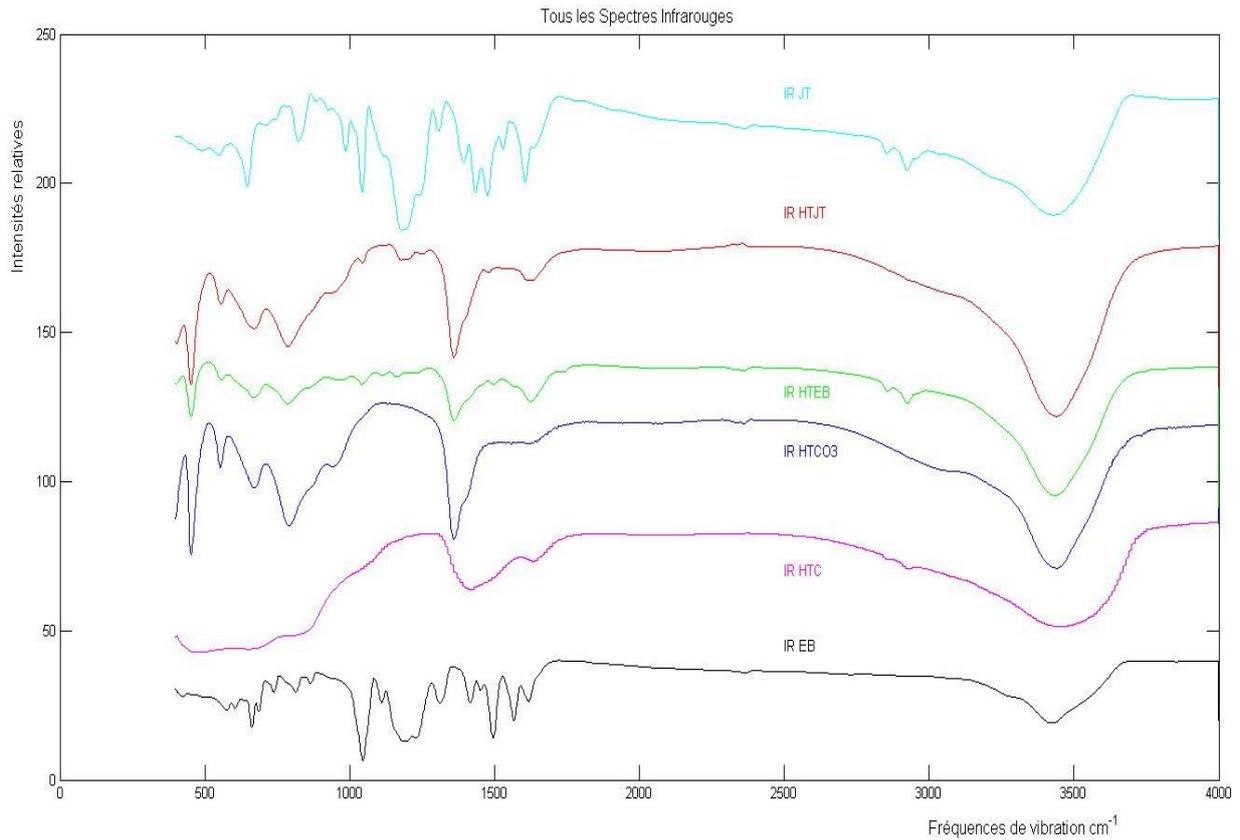


Figure 35: Les spectres expérimentaux en Raman.



**Figure 36:** Les spectres expérimentaux en infrarouge.

#### 4.5. Conclusion :

Dans ce 4<sup>ème</sup> chapitre, nous avons présenté toutes les conditions expérimentales très en détails, ainsi que les dispositifs utilisés durant notre étude. Nous avons également mentionné quelques critères importants dans le spectre, sans oublier certains des problèmes rencontrés au cours des expériences, notamment ceux liés au Raman. À la fin du chapitre, nous avons présenté une vue générale de tous les spectres qui sont étudiés. Le chapitre suivant, nous allons montrer les résultats obtenus avec leurs analyses.

***CHAPITRE 5***  
***INTERPRETATION DES RESULTATS***

**5.1. Introduction :**

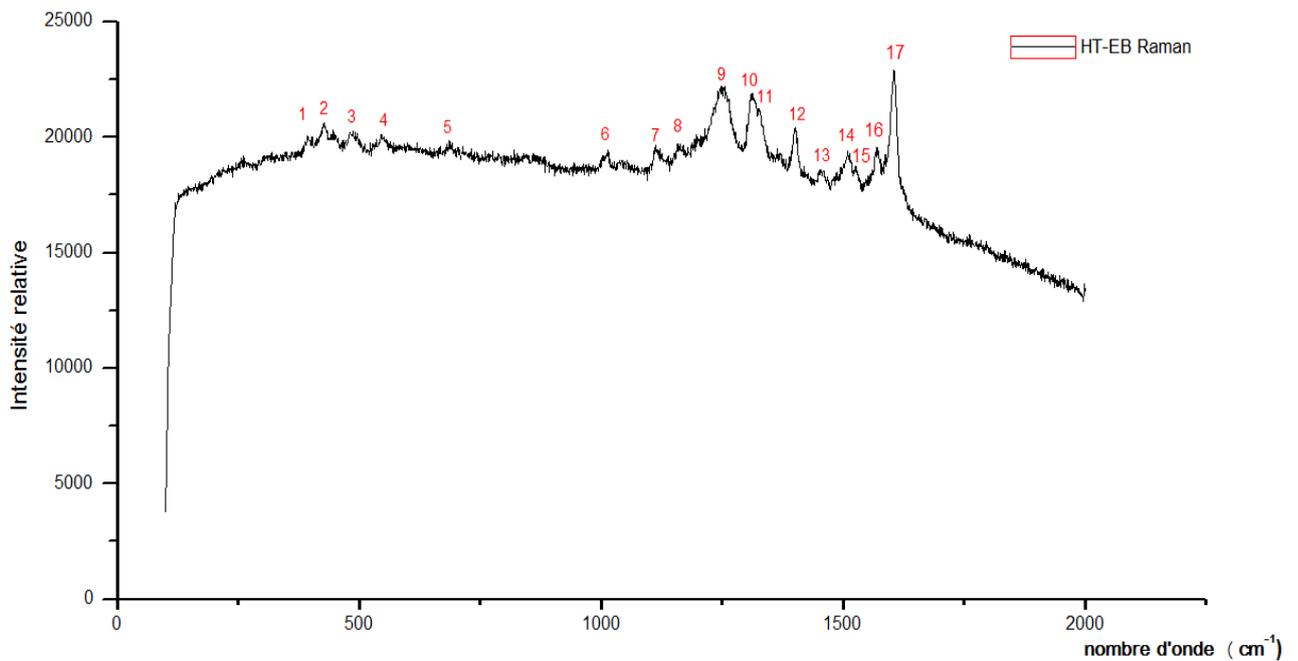
Dans ce chapitre, on essaye d'analyser les bandes vibrationnelles de nos spectres Raman et infrarouge. L'analyse consiste à faire des attributions des bandes vibrationnelles obtenues ce qui nous permet une bonne caractérisation des matériaux.

**5.2. Les attributions des bandes vibrationnelles:**

**5.2.1. Les spectres Raman :**

Dans cette partie, on va essayer d'attribuer des raies des spectres Raman. Nous avons enregistré quatre spectres (voir chapitre 4).

**5.2.1.1. Le premier spectre (HT-EB) :**



**Figure 37:** Spectre Raman de Hydroxylate (HTC) mixé avec Evans Bleu (EB).

On a 17 raies, les attributions sont regroupées dans le tableau 6 ci-dessous :

| <i>Numéros des raies</i> | <i>Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</i> | <i>Les liaisons</i>                | <i>Nature de la vibration</i> | <i>Intensité</i> | <i>Références</i> |
|--------------------------|----------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|
| 1                        | 393.2                                  | Na-O                               | --                            | Faible           | [46]              |
| 2                        | 427.6                                  | Al-OH                              | Translation                   | Faible           | [33, 39]          |
| 3                        | 487.2                                  | Mg-OH ou Al-OH                     | Translation                   | Faible           | [39]              |
| 4                        | 546.2                                  | Al-OH                              | Translation                   | Faible           | [33, 39,43]       |
| 5                        | 685.2                                  | C-S /Mg-OH                         | Str / --                      | Faible           | [37,38]           |
| 6                        | 1013.8                                 | C-H                                | Bending                       | Faible           | [37]              |
| 7                        | 1113.6                                 | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>      | Stretching                    | Faible           | [33]              |
| 8                        | 1161.2                                 | C=S / SO <sub>2</sub>              | Stretching                    | Faible           | [38]              |
| 9                        | 1252.6                                 | C-N                                | Stretching                    | Fort             | [37]              |
| 10                       | 1311.7                                 | CH <sub>2</sub>                    | Bending                       | Fort             | [37,40]           |
| 11                       | 1326.9                                 | CH <sub>2</sub> ou SO <sub>2</sub> | Bend / Str                    | Moyen            | [37, 38, 40,41]   |
| 12                       | 1401.5                                 | C-N                                | Stretching                    | Moyen            | [38]              |
| 13                       | 1453.2                                 | CH <sub>3</sub>                    | Bending                       | Faible           | [38]              |
| 14                       | 1511.2                                 | C=C                                | Stretching                    | Moyen            | [44]              |
| 15                       | 1527.1                                 | C=C                                | Stretching                    | Faible           | [37, 44,46]       |
| 16                       | 1570.8                                 | N=N                                | --                            | Faible           | [46]              |
| 17                       | 1605.3                                 | C=C                                | Bending                       | Fort             | [37]              |

**Tableau 6:** Attributions des raies du spectre Raman de HT-EB.

## 5.2.1.2. Le deuxième spectre (HT-JT) :

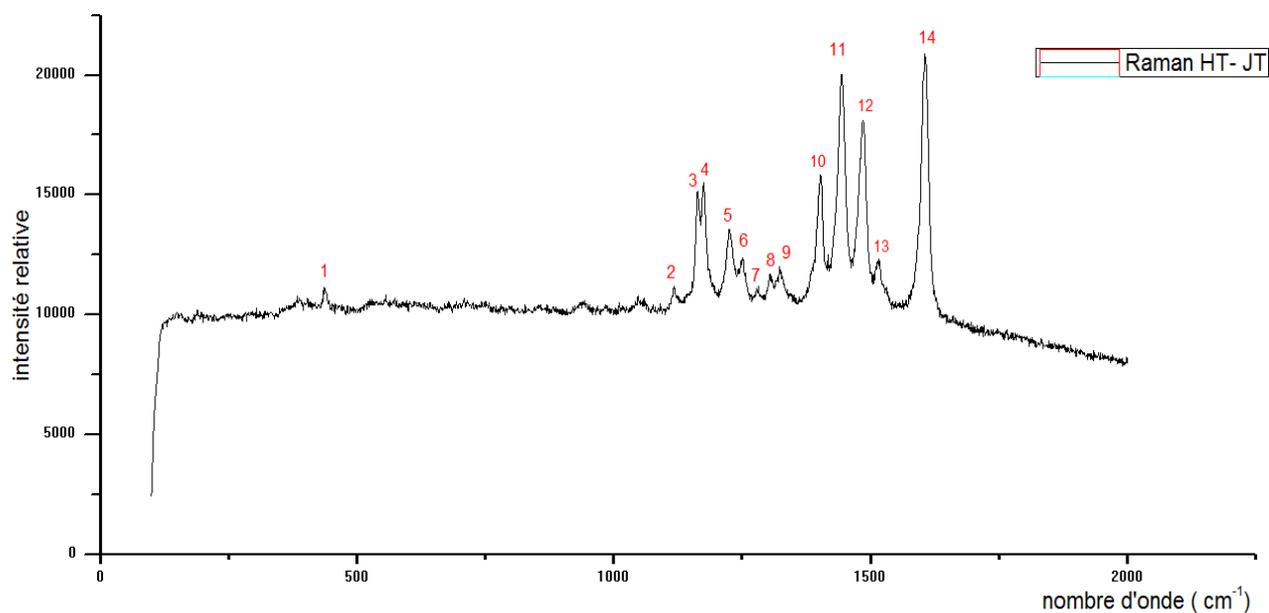


Figure 38 : Spectre Raman de Hydrotalcite (HTC) mixé avec Jaune Thiazole (JT).

On a 14 raies, les attributions sont regroupées dans le tableau 7 ci-dessous :

| Numéros des raies | Nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Les liaisons             | Nature de la vibration | Intensité | Références |
|-------------------|--------------------------------------|--------------------------|------------------------|-----------|------------|
| 1                 | 436.5                                | Na-O                     | Translation            | Faible    | [46]       |
| 2                 | 1117.8                               | C-C / $\text{SO}_3^{2-}$ | Str / Str              | Faible    | [33,37]    |
| 3                 | 1162.7                               | C=S / $\text{SO}_2$      | Stretching             | Moyen     | [38]       |
| 4                 | 1174.2                               | C-O , C-C                | Stretching             | Moyen     | [37,43]    |
| 5                 | 1224.9                               | C-C-N                    | Bending                | Moyen     | [38]       |
| 6                 | 1251.1                               | C-N                      | Stretching             | Moyen     | [37,38]    |
| 7                 | 1280.4                               | C-N                      | Stretching             | Faible    | [38]       |
| 8                 | 1303.3                               | $\text{CH}_2$            | Bending                | Faible    | [37]       |
| 9                 | 1323.7                               | $\text{SO}_2$            | Stretching             | Faible    | [38]       |
| 10                | 1403.1                               | C-N                      | Stretching             | Moyen     | [38]       |
| 11                | 1443.3                               | $\text{CH}_2$            | Bending                | Fort      | [37]       |
| 12                | 1485.6                               | N-H                      | Bending                | Fort      | [38]       |
| 13                | 1515.9                               | C=C                      | Stretching             | Faible    | [37]       |
| 14                | 1605.3                               | C=C                      | Bending                | Fort      | [37]       |

Tableau 7 : Attributions des raies du spectre Raman de HT-JT.

5.2.1.3. Le troisieme spectre, LDHCO3 à T=105°C :

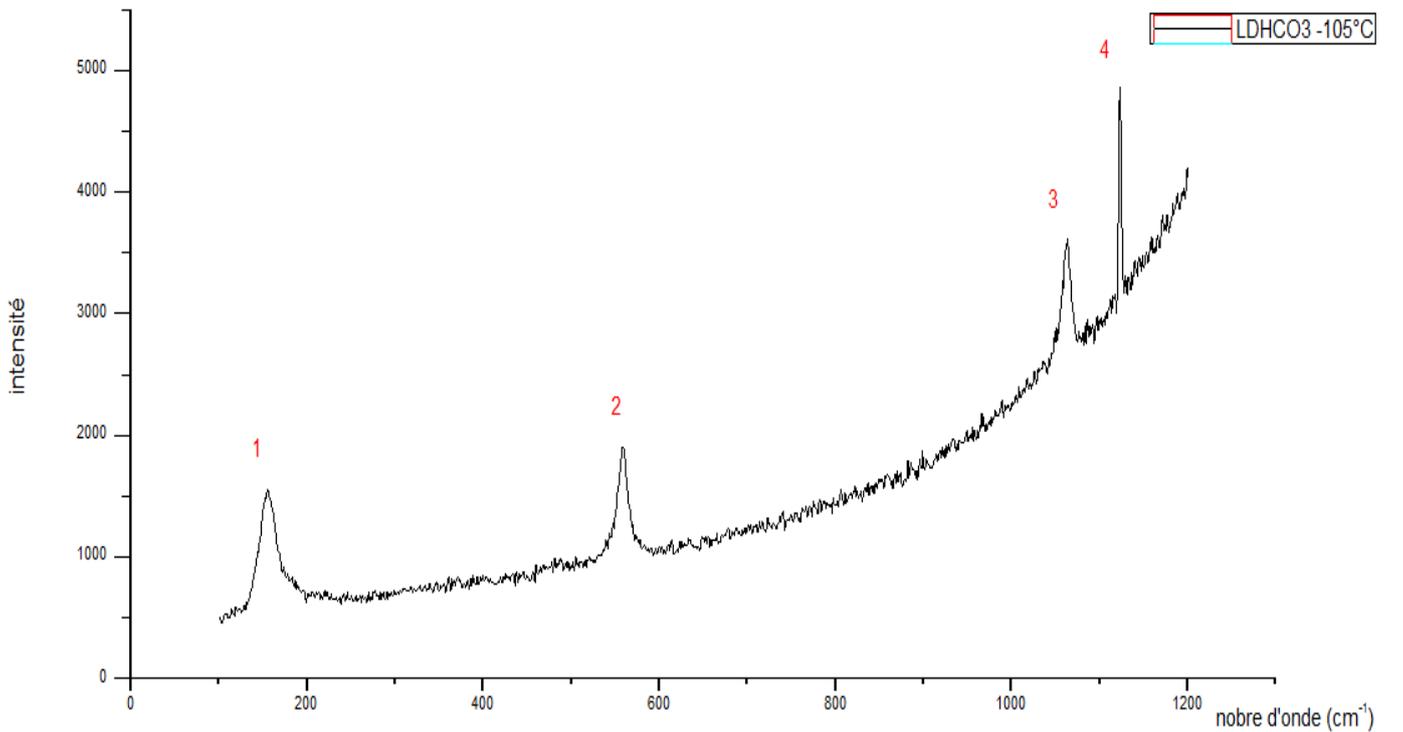


Figure 39 : Spectre Raman de Hydrotalcite (LDHCO3-105°C).

On obtient 3 raies, les attributions sont regroupées dans le tableau 8 ci-dessous :

| Numéros des raies | Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> ) | Les liaisons                  | Mode de vibration | L'intensité | Références |
|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------|------------|
| 1                 | 155                                 | H <sub>2</sub> O - OH         | Stretching        | Moyen       | [43,53]    |
| 2                 | 558.3                               | Al-OH ou Mg-OH                | Translation       | Moyen       | [39]       |
| 3                 | 1063.4                              | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | Stretching        | Moyen       | [39,43,50] |

Tableau 8 : Attributions des raies du spectre Raman de LDHCO3 à T=105 °C.

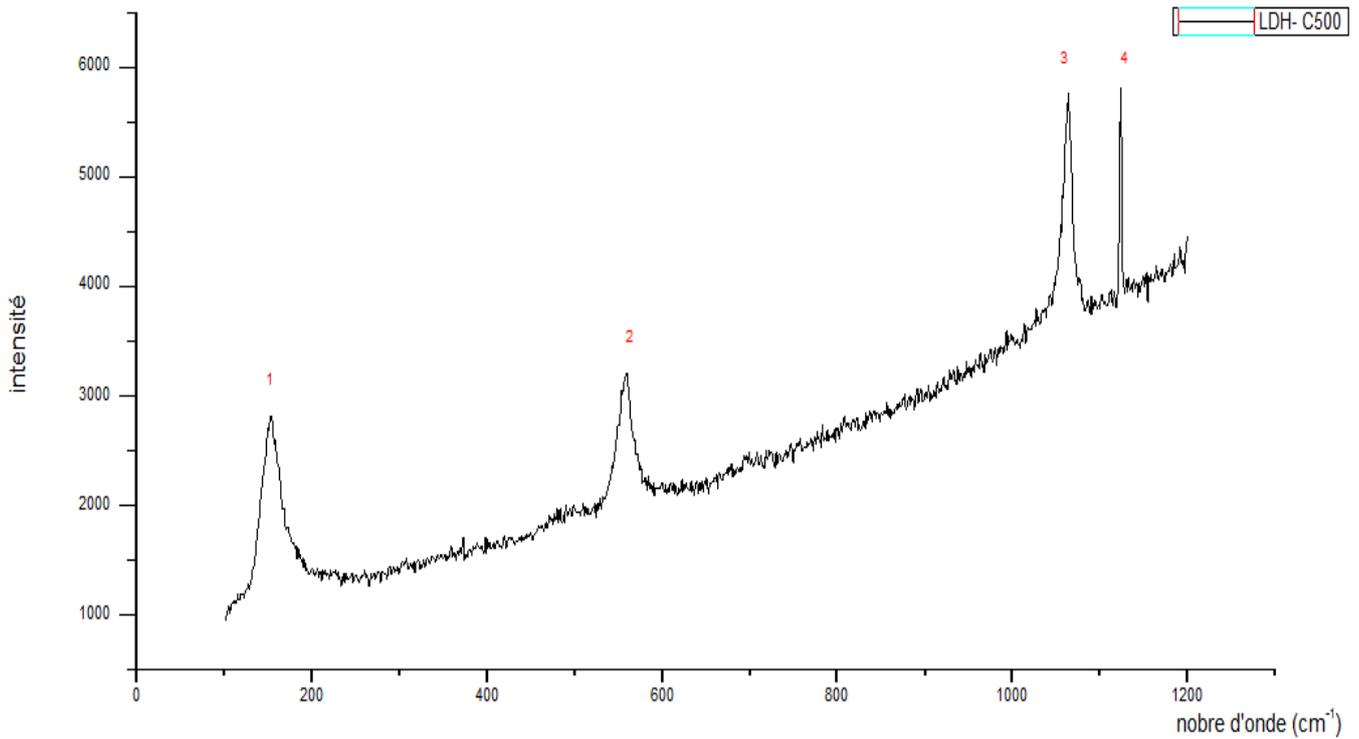
5.2.1.4. Le quatrième spectre (LDH à  $T=500^{\circ}\text{C}$ ):

Figure 40: Spectre Raman de Hydrotalcite (LDH à  $T=500^{\circ}\text{C}$  ou HTC).

On a 3 raies, les attributions sont regroupées dans le tableau 9 ci-dessous :

| <i>Numéros des raies</i> | <i>Nombres d'ondes (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i> | <i>Les liaisons</i>              | <i>Nature de la vibration</i> | <i>Intensité</i> | <i>Références</i> |
|--------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|
| 1                        | 154                                                  | $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}$ | Stretching                    | Fort             | [43]              |
| 2                        | 559.4                                                | $\text{Al-OH}$ ou $\text{Mg-OH}$ | Translation                   | Moyen            | [39]              |
| 3                        | 1063.4                                               | $\text{CO}_3^{2-}$               | Stretching                    | Fort             | [38,50]           |

Tableau 9 : Attributions des raies du spectre Raman de LDH  $500^{\circ}\text{C}$ .

### 5.2.2. Les spectres infrarouges :

Nous avons six spectres expérimentaux en infrarouge.

#### 5.2.2.1. Le premier spectre (HT-EB) :

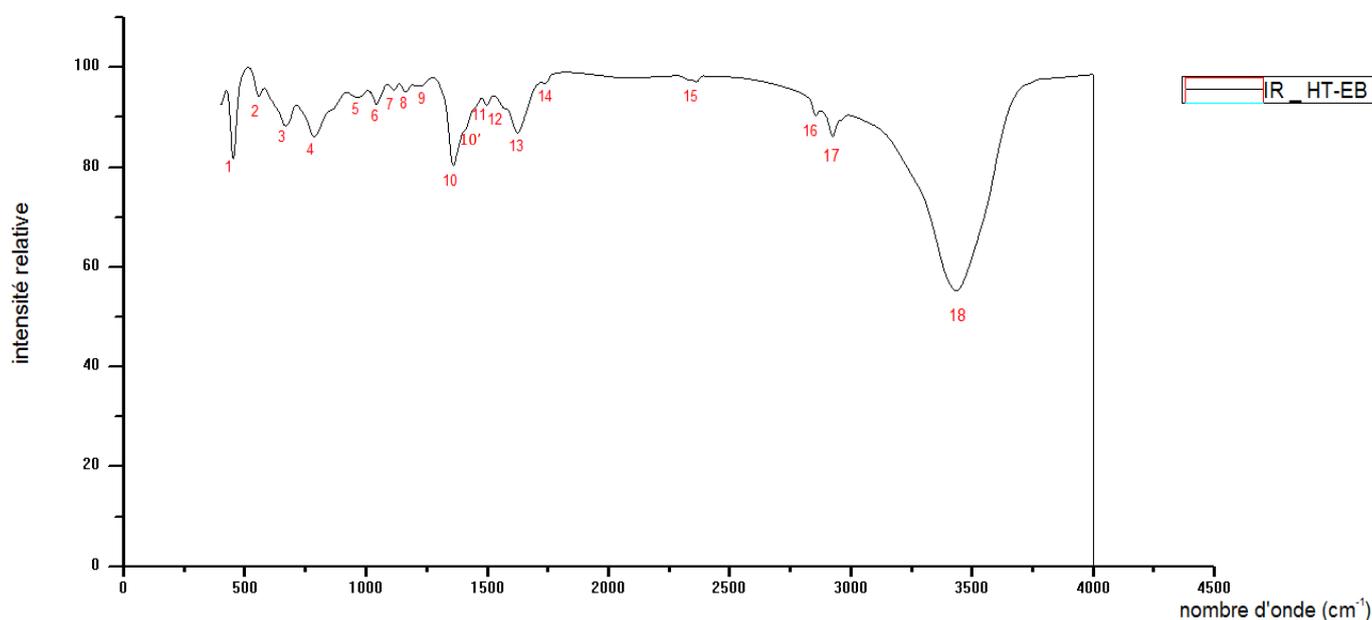


Figure 41 : Spectre infrarouge de Hydrotalcite calcinée (HTC) mélangée avec Evans Bleu (EB).

On a 16 raies, les attributions sont regroupées dans le tableau 10 ci-dessous :

| Numéros des raies | Les nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Les liaisons                 | Nature de la vibration | Intensité | Références       |
|-------------------|------------------------------------------|------------------------------|------------------------|-----------|------------------|
| 1                 | 449.529781                               | (Al-OH ou MgOH),             | Translation            | Moyen     | [39]             |
| 2                 | 558.6                                    | Mg-OH                        | Translation            | Faible    | [29, 39]         |
| 3                 | 667.7                                    | C-S / Mg-OH                  | Stretching / --        | Faible    | [29, 37, 38]     |
| 4                 | 788.1                                    | Al-OH                        | Translation            | Moyen     | [29,33,39]       |
| 5                 | 970.5                                    | Al-OH                        | Bending                | Faible    | [18, 37, 39]     |
| 6                 | 1043                                     | C-C, C-N/ $\text{CO}_3^{2-}$ | --                     | Faible    | [39]             |
| 7                 | 1115.2                                   | $\text{SO}_3^{2-}$           | --                     | Faible    | [33]             |
| 8                 | 1163.7                                   | C=S / $\text{SO}_2$          | Stretching             | Faible    | [38]             |
| 9                 | 1234.1                                   | C-C, C-N                     | Bending                | Faible    | [37, 38,46]      |
| 10                | 1360.8                                   | C-N / $\text{CO}_3^{2-}$     | --                     | Moyen     | [44, 45, 47,48]  |
| 10'               | 1419.1                                   | C-N                          | Stretching             | Moyen     | [38]             |
| 11                | 1496.2                                   | C-C                          | --                     | Faible    | [33,46]          |
| 12                | 1568.1                                   | N=N                          | --                     | Faible    | [46]             |
| 13                | 1626                                     | $\text{NH}_2$ et O-H         | Bending                | Faible    | [38,47]          |
| 14                | 1746.4                                   | C=O                          | Stretching             | Faible    | [37, 38,40]      |
| 15                | 2360.5                                   | C=N                          | --                     | Faible    | [38]             |
| 16                | 2855.2                                   | C-H                          | Stretching             | Faible    | [18, 38, 41]     |
| 17                | 2922.9                                   | C-H                          | Stretching             | Faible    | [18, 38, 41]     |
| 18                | 3433.5                                   | O-H                          | Stretching             | Fort      | [18,33,37,39,41] |

Tableau 10 : Attributions des raies du spectre infrarouge de HT-EB.

## 5.2.2.2. Le deuxième spectre (HT-JT) :

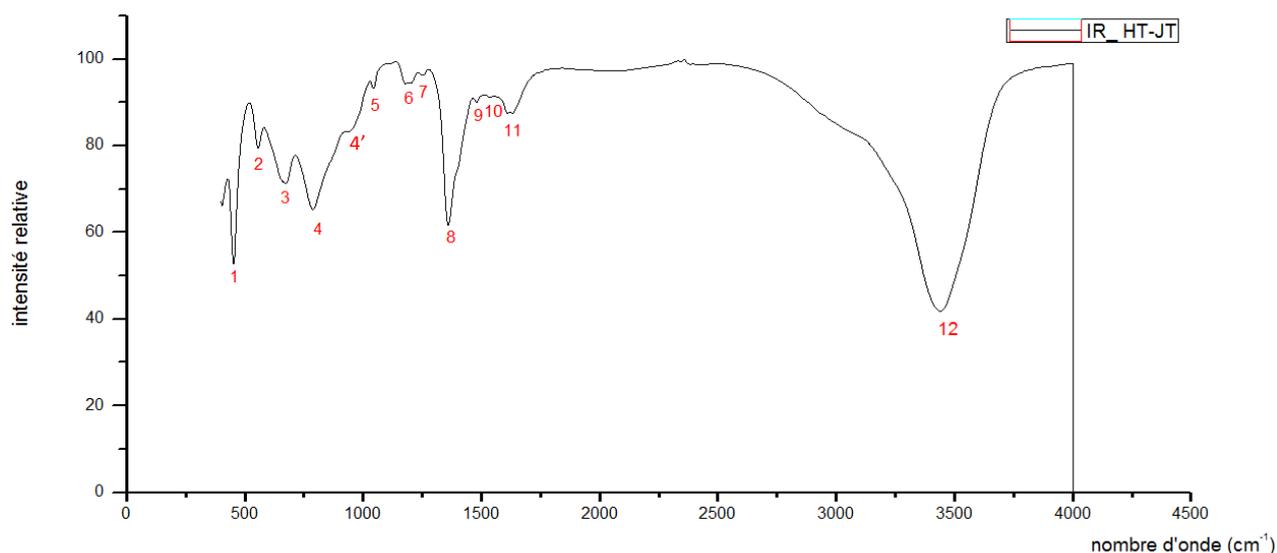


Figure 42 : Spectre infrarouge de Hydrotalcite (HTC) calciné mélangé avec Jaune Thiazole (JT).

On a 11 raies, les attributions sont regroupées dans le tableau 11 ci-dessous :

| Numéros des raies | Les nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Les liaisons                              | Nature de la vibration | L'intensité | Références   |
|-------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------|-------------|--------------|
| 1                 | 451.4                                    | Mg-OH ou Al-OH                            | Translation            | Fort        | [39]         |
| 2                 | 556.7                                    | Al-OH                                     | Translation            | Moyen       | [33,39]      |
| 3                 | 666.8                                    | Mg-OH/ C-S                                | Str / --               | Moyen       | [29,37, 38]  |
| 4                 | 789                                      | Al-OH                                     | Translation            | Moyen       | [39,46]      |
| 4'                | 955.7                                    | CH <sub>3</sub>                           | --                     | Moyen       | [40]         |
| 5                 | 1042                                     | C-C , C-N / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | Str / --               | Faible      | [18, 37, 39] |
| 6                 | 1189.7                                   | SO <sub>2</sub>                           | Stretching             | Faible      | [38]         |
| 7                 | 1253.6                                   | C-N                                       | Stretching             | Faible      | [37,38]      |
| 8                 | 1359                                     | C-N / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>       | --                     | Fort        | [44, 47,48]  |
| 9                 | 1481.2                                   | N-H                                       | Bending                | Faible      | [38]         |
| 10                | 1531.1                                   | N=N                                       | --                     | Faible      | [46]         |
| 11                | 1624.1                                   | C=C / O-H                                 | bending                | Faible      | [38,47]      |
| 12                | 3443                                     | X-H                                       | Stertching             | Fort        | [42]         |

Tableau 11 : Attributions des raies du spectre infrarouge de HT-JT.

## 5.2.2.3. Le troisième spectre (EB) :

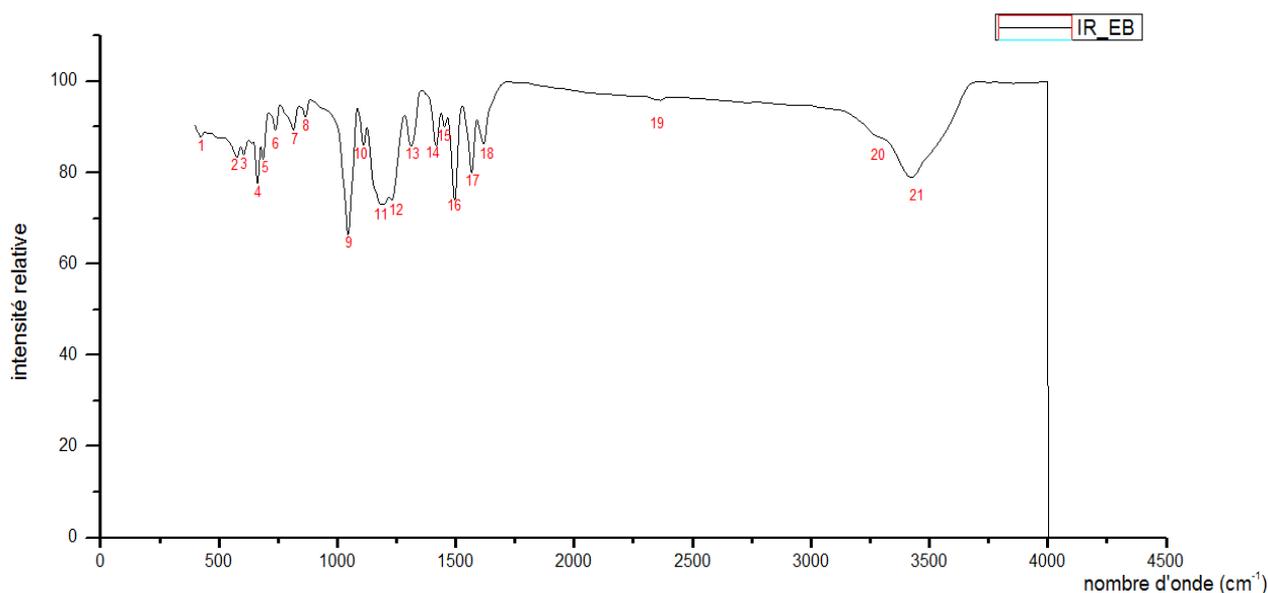


Figure 43 : Spectre infrarouge d'Evans Bleu (EB).

On a 21 raies, les attributions sont regroupées dans le tableau 12 ci-dessous :

| Numéros des raies | Les nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Les liaisons    | Nature des vibrations | Intensités | Références         |
|-------------------|------------------------------------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 1                 | 423.5                                    | Na-O            | --                    | Faible     | [46]               |
| 2                 | 575.4                                    | C-C, C-N        | Bending               | Faible     | [38]               |
| 3                 | 605.2                                    | SO <sub>2</sub> | --                    | Faible     | [38]               |
| 4                 | 662.3                                    | C-S             | Stretching            | Moyen      | [37, 38,46]        |
| 5                 | 686.6                                    | C-S             | Stretching            | Faible     | [37, 38,46]        |
| 6                 | 739.8                                    | C-S             | Stretching            | Faible     | [37, 38,46]        |
| 7                 | 813.4                                    | C-H             | Bending               | Faible     | [38]               |
| 8                 | 865.9                                    | NH <sub>2</sub> | --                    | Faible     | [38]               |
| 9                 | 1045.1                                   | C-C, C-N        | Stretching            | Fort       | [18, 37]           |
| 10                | 1110.1                                   | C-N             | Stretching            | Faible     | [38]               |
| 11                | 1188.4                                   | SO <sub>2</sub> | Stretching            | Fort       | [38]               |
| 12                | 1232.3                                   | C-C, C-N        | Bending               | Fort       | [37, 38,46]        |
| 13                | 1313                                     | SO <sub>2</sub> | Stretching            | Faible     | [38]               |
| 14                | 1417                                     | N=N             | --                    | Faible     | [46]               |
| 15                | 1452.2                                   | CH <sub>3</sub> | Bending               | Faible     | [38,46]            |
| 16                | 1496.1                                   | C-C             | --                    | Fort       | [42]               |
| 17                | 1568.1                                   | N=N             | --                    | Moyen      | [46]               |
| 18                | 1618.2                                   | C=C             | Stretching            | Faible     | [37,38]            |
| 19                | 2364.4                                   | C=N             | Stretching            | Faible     | [38]               |
| 20                | 3280.6                                   | O-H             | Stretching            | Fort       | [18,33, 38, 39,41] |
| 21                | 3423.5                                   | O-H             | Stretching            | Fort       | [18,33, 38, 39,41] |

Tableau 12 : Attributions des raies du spectre infrarouge d'EB.

## 5.2.2.4. Le quatrième spectre (JT) :

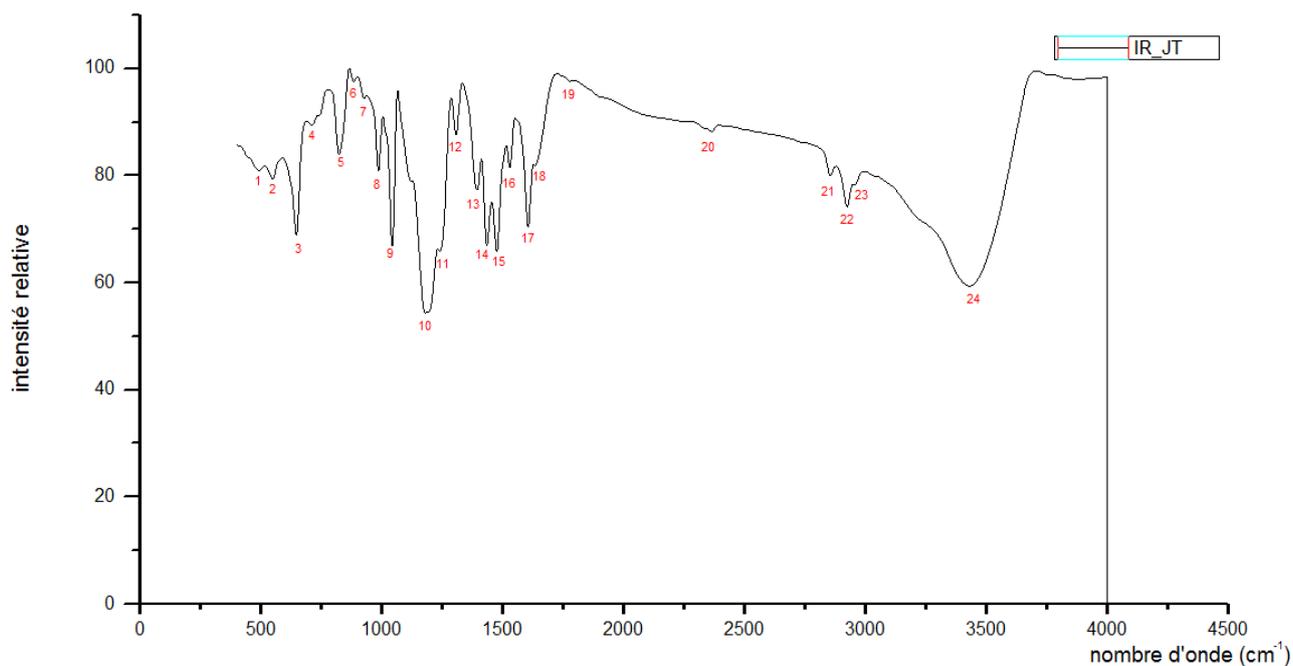


Figure 44 : Spectre infrarouge de Jaune Thiazole (JT).

On a 22 raies, les attributions sont regroupées dans le tableau 13 ci-dessous :

| Numéros des raies | Les nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Les liaisons    | Nature de la vibration | Intensité | Références       |
|-------------------|------------------------------------------|-----------------|------------------------|-----------|------------------|
| 1                 | 491                                      | Na-O            | --                     | Faible    | [46]             |
| 2                 | 549.2                                    | C-C , C-N       | Bending                | Faible    | [38]             |
| 3                 | 647                                      | S-C             | Stretching             | Moyen     | [38]             |
| 4                 | 710                                      | C-S             | Stretching             | Faible    | [38]             |
| 5                 | 823.8                                    | NH <sub>2</sub> | --                     | Moyen     | [38]             |
| 6                 | 883.1                                    | C-H             | Bending                | Faible    | [38,41]          |
| 7                 | 925.4                                    | C-C             | --                     | Faible    | [37]             |
| 8                 | 986.5                                    | CH <sub>3</sub> | --                     | Moyen     | [40]             |
| 9                 | 1043                                     | C-C , C-N       | Stretching             | Fort      | [18, 37]         |
| 10                | 1186.8                                   | SO <sub>2</sub> | Stretching             | Fort      | [38]             |
| 11                | 1243.3                                   | C-N             | Stretching             | Fort      | [37,38]          |
| 12                | 1307.2                                   | N=N             | Stretching             | Moyen     | [38]             |
| 13                | 1395.6                                   | SO <sub>2</sub> | Stretching             | Moyen     | [38]             |
| 14                | 1438                                     | C-N             | Stretching             | Moyen     | [38]             |
| 15                | 1477.4                                   | N-H             | Bending                | Moyen     | [38]             |
| 16                | 1530.1                                   | N=N             | Stretching             | Moyen     | [38,46]          |
| 17                | 1606.3                                   | C=C             | Stretching             | Moyen     | [37]             |
| 18                | 1638.2                                   | C=C             | --                     | Faible    | [40]             |
| 19                | 1773                                     | C=O             | Stretching             | Faible    | [18,38,37,40,46] |
| 20                | 2368.1                                   | C=N             | Stretching             | Faible    | [38]             |
| 21                | 2855.2                                   | C-H             | Stretching             | Faible    | [18,38,41,40]    |
| 22                | 2924.8                                   | C-H             | Stretching             | Faible    | [18,38,41,40]    |
| 23                | 2959                                     | C-H             | Stretching             | Faible    | [18,38,41,40]    |
| 24                | 3430.7                                   | X-H             | Stretching             | Fort      | [42]             |

Tableau 13 : Attributions des raies du spectre infrarouge de JT.

5.2.2.5. Le cinquième spectre (LDHCO<sub>3</sub> ou HT-CO<sub>3</sub>) :

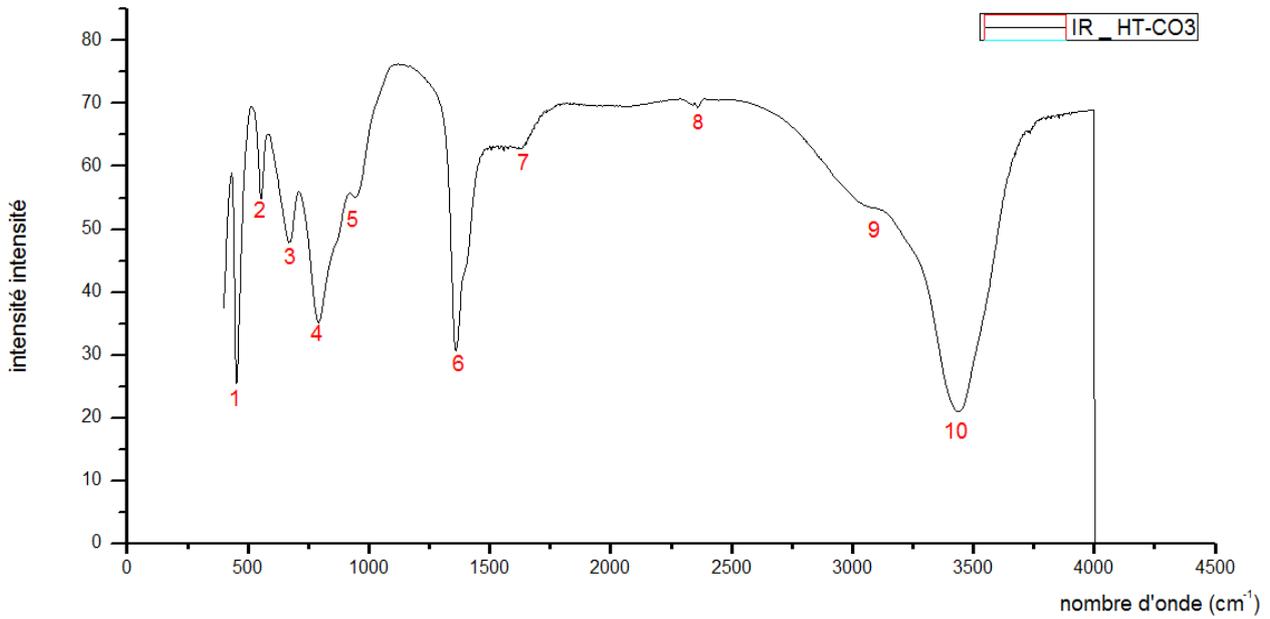


Figure 45 : Spectre infrarouge de Hydrotalcite (LDHCO<sub>3</sub> ou HTCO<sub>3</sub>).

On a 9 raies, les attributions sont regroupées dans le tableau 14 ci-dessous :

| Numéros des raies | Les nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> ) | Les liaisons                                     | Nature de la vibration | L'intensité | Références    |
|-------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|-------------|---------------|
| 1                 | 453.3                                   | Al-OH ou Mg-OH                                   | Translation            | Fort        | [39]          |
| 2                 | 554.9                                   | Al-OH                                            | Translation            | Moyen       | [29,39,33]    |
| 3                 | 673.4                                   | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                    | --                     | Moyen       | [39]          |
| 4                 | 791.8                                   | Al-OH                                            | Translation            | Fort        | [29,39,33]    |
| 5                 | 942.3                                   | Al-OH                                            | Bending                | Faible      | [39]          |
| 6                 | 1360.8                                  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                    | Stretching             | Fort        | [29,39,33,48] |
| 7                 | 1629.8                                  | H <sub>2</sub> O (O-H)                           | Bending                | Faible      | [39,33]       |
| 8                 | 2363.3                                  | O-H                                              | Bending                | Faible      | [38]          |
| 9                 | 3065.8                                  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - H <sub>2</sub> O | Stretching             | Faible      | [38,45,47,54] |
| 10                | 3443                                    | O-H                                              | Stretching             | Fort        | [38,39,41,33] |

Tableau 14 : Attributions des raies du spectre infrarouge de LDHCO<sub>3</sub>.

5.2.2.6. Le sixième spectre (LDH-500°C ou HTC) :

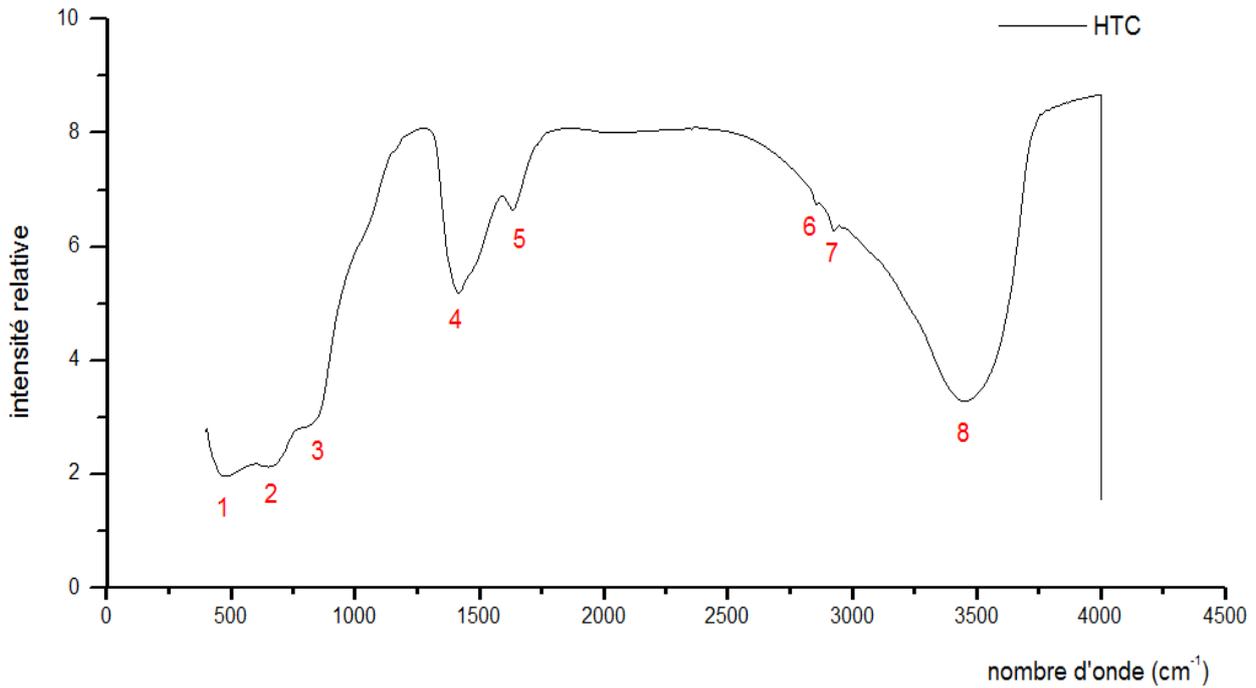


Figure 46 : Spectre infrarouge de hydrocalcite (HTC).

On obtient 8 raies, les attributions sont regroupées dans le tableau 15 ci-dessous :

| Numéros des raies | Les nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> ) | Les liaisons                                     | Nature de la vibration | L'intensité | Références    |
|-------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|-------------|---------------|
| 1                 | 478,7                                   | Al-OH ou Mg-OH                                   | Translation            | Faible      | [39]          |
| 2                 | 663                                     | Mg-OH                                            | --                     | Faible      | [29,39]       |
| 3                 | 810,7                                   | Al-OH                                            | Translation            | Faible      | [39]          |
| 4                 | 1061,8                                  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                    | Stretching             | Faible      | [39,43,50]    |
| 5                 | 1415,4                                  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                    | Stretching             | Fort        | [29,39,40,41] |
| 6                 | 1635,4                                  | H <sub>2</sub> O (O-H)                           | Bending                | Faible      | [37,39,41]    |
| 7                 | 2852,4                                  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - H <sub>2</sub> O | Stretching             | Fort        | [38,45,47,54] |
| 8                 | 2929,5                                  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - H <sub>2</sub> O | --                     | Faible      | [38,45,47,54] |
| 9                 | 3454,2                                  | O-H                                              | Stretching             | Fort        | [38,39,41,33] |

Tableau 15 : Attributions des raies du spectre infrarouge de LDH-calciné.

### 5.2.3. Interprétation des spectres Raman et infrarouge :

- Les raies situées à  $393.2 \text{ cm}^{-1}$  et à  $436.5 \text{ cm}^{-1}$  de HT-EB et HT-JT (voir tableaux 6 et 7) respectivement dans le spectre Raman et les raies situées à  $423.5 \text{ cm}^{-1}$  et à  $491 \text{ cm}^{-1}$  d'EB et JT (voir tableaux 12 et 13) dans les spectres infrarouges correspondent à l'énergie de vibration des liaisons covalentes (Métal-O) [46]. Dans notre cas, le métal peut être soit Na, Mg ou bien Al, mais d'après, N. Stone et al, [37], qui disent que ces fréquences ne correspondent pas à des vibrations de liaisons Mg-O et Al-O, on peut déduire que cette liaison correspond bien à Na-O.
- La raie située à  $3443 \text{ cm}^{-1}$  du spectre infrarouge de HT-JT (voir tableau 11) et la raie située à  $3430.7 \text{ cm}^{-1}$  (voir tableau 13) du spectre infrarouge de JT sont caractérisées comme énergie de la vibration de la liaison de forme X-H [42].
  - La raie à  $3430 \text{ cm}^{-1}$  correspond bien à la vibration de la liaison ionique N-H et pas la liaison O-H, car la molécule JT ne peut contenir le radical OH.
  - La raie à  $3443 \text{ cm}^{-1}$  du spectre infrarouge de la molécule HT-JT, correspond à la vibration de la liaison ionique O-H ou à la liaison N-H ou les deux en même temps.
- Les raies situées à  $155 \text{ cm}^{-1}$  et  $154 \text{ cm}^{-1}$  (voir les spectres Raman de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et HTC respectivement), correspondent aux vibrations « stretching » des liaisons hydrogènes impliquant les liaisons OH de l'Hydrotalcite en couche externe appelée lamelle et l'eau H<sub>2</sub>O entre les deux lamelles hydrotalcites (voir figure 21), [43, 53].
- Les raies situées à  $2852 \text{ cm}^{-1}$  et  $2929 \text{ cm}^{-1}$  (voir les spectres infrarouges de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et HTC respectivement), correspondent à la vibration de la liaison d'hydrogène entre les carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et les molécules d'eau H<sub>2</sub>O dans l'espace interlamellaire (voir figure 21), [45,54].

5.3. Comparaison entre les spectres infrarouges des molécules de EB et de HT-EB :

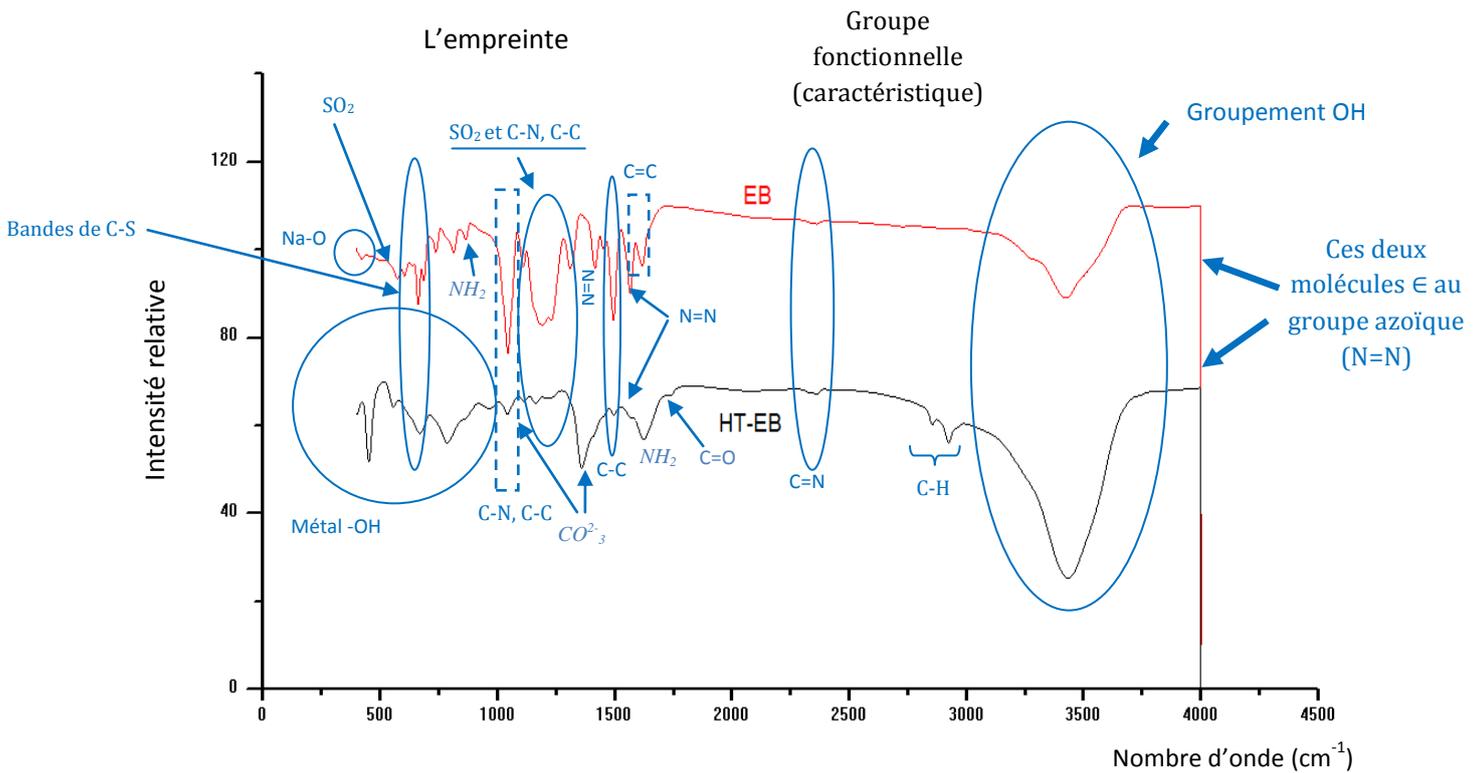


Figure 47 : Spectres infrarouges de HT-EB et EB.

| La molécule de EB                  |                        | La molécule de HT-EB               |                                          |
|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------------|
| Nombres d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | La nature des liaisons | Nombres d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | La nature des liaisons                   |
| 423.5                              | Na-O                   | --                                 | --                                       |
| --                                 | --                     | 449.5                              | (Al-OH ou Mg-OH)                         |
| --                                 | --                     | 558.6                              | Mg-OH                                    |
| 575.4                              | C-C, C-N               | --                                 | --                                       |
| 605.2                              | SO <sub>2</sub>        | --                                 | --                                       |
| 662.3                              | C-S                    | 667.7                              | C-S / Mg-OH                              |
| 686.6                              | C-S                    | --                                 | --                                       |
| 739.8                              | C-S                    | --                                 | --                                       |
| --                                 | --                     | 788.1                              | Al-OH                                    |
| 813.4                              | C-H                    | --                                 | --                                       |
| 865.9                              | NH <sub>2</sub>        | --                                 | --                                       |
| --                                 | --                     | 970.5                              | Al-OH                                    |
| 1045.1                             | C-C, C-N               | 1043                               | C-C, C-N / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |
| 1110.1                             | C-N                    | --                                 | --                                       |
| --                                 | --                     | 1115.2                             | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>            |
| 1188.4                             | SO <sub>2</sub>        | 1163.7                             | C=S / SO <sub>2</sub>                    |
| 1232.3                             | C-C, C-N               | 1234.1                             | C-C, C-N                                 |
| 1313                               | SO <sub>2</sub>        | --                                 | --                                       |
| --                                 | --                     | 1360.8                             | C-N / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>      |
| 1417                               | N=N                    | --                                 | --                                       |
| 1452.2                             | CH <sub>3</sub>        | --                                 | --                                       |
| 1496.1                             | C-C                    | 1496.2                             | C-C                                      |
| 1568.1                             | N=N                    | 1568.1                             | N=N                                      |
| 1618.2                             | C=C                    | --                                 | --                                       |
| --                                 | --                     | 1626                               | NH <sub>2</sub> et O-H                   |
| --                                 | --                     | 1746.4                             | C=O                                      |

|        |     |        |     |
|--------|-----|--------|-----|
| 2364.4 | C=N | 2360.5 | C=N |
| --     | --  | 2855.2 | C-H |
| --     | --  | 2922.9 | C-H |
| 3423.5 | O-H | 3433.5 | O-H |

**Tableau 16 :** Comparaison entre les attributions des raies infrarouges vibrationnelles de EB et de HT-EB, En rouge ce sont les raies qui n'apparaissent pas dans l'un des deux spectres.

### Interprétation des spectres des molécules de EB et de HT-EB :

- La bande située à  $423\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de liaison Na-O montre uniquement dans le spectre infrarouge EB.
- Les bandes situées entre  $449\text{ à }970\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de HT-EB correspondent aux vibrations de liaison de Métal-OH, elles reviennent du matériau HTC.
- Les bandes situées à  $865\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de EB et à  $1626\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de HT-EB associé au groupement auxochrome (NH<sub>2</sub>, OH).
- La bande correspond à l'énergie vibrationnelle  $1045\text{-}1043\text{ cm}^{-1}$  attribue deux liaisons en même temps ( C-N et C-C ) et ces derniers va diminuer quand on mixe le EB avec le HTC, on explique ce résultat par la diminution de la population de ces deux molécules dans le HT-EB.
- Les ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  qui prennent les fréquences  $1043\text{ cm}^{-1}$  et  $1360\text{ cm}^{-1}$  apparaissent uniquement dans le spectre de HT-EB , elles reviennent à HTC.
- Il y a d'autres bandes comparables détectées dans les deux spectres (les cellules en noire du tableau), par exemple la bande de SO<sub>2</sub> dans EB et HT-EB à  $1163\text{ - }1188\text{ cm}^{-1}$  et aussi la raie  $1568\text{ cm}^{-1}$  qui est associée à la vibration de la liaison N=N, ce dernier est caractérisé les colorants azoïques. L'intensité de cette liaison est diminuée dans le spectre HT-EB car le LDHC absorbe le colorant.
- On remarque l'apparition d'une double liaison C=O dans HT-EB avec une fréquence de  $1746\text{ cm}^{-1}$  où elle disparaît dans EB, cela revient à la fabrication de HT-EB où l'EB interagit avec les ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  et donne le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>.
- La double liaison C=N située à  $2364\text{ cm}^{-1}$  apparaît dans les deux spectres.
- On a des liaisons qui apparaissent dans EB et disparaissent dans HT-EB. On explique la disparition de ces liaisons par les réactions chimiques qui sont faites pendant le mélange de ces deux composés qui créent des nouvelles liaisons et détruisent d'autres.

- Les raies situées à  $2855\text{ cm}^{-1}$  et à  $2922\text{ cm}^{-1}$ , correspondent à la vibration des liaisons C-H de type  $C_{sp^3} - H$  et pas de type  $C_{sp^2} - H$  car leurs fréquences sont inférieures à  $3000\text{ cm}^{-1}$ .
  - Pour les faibles fréquences ( $2855\text{ cm}^{-1}$ ), on a une vibration de nature élongation symétrique.
  - Pour la fréquence plus élevée ( $2922\text{ cm}^{-1}$ ), on a une vibration de nature élongation anti-symétrique.
  - On remarque bien, que ces deux raies apparaissent uniquement dans le spectre infrarouge de la molécule de HT-EB mais pas dans celui de la molécule de EB, et, pourtant le radical  $\text{CH}_3$ , existe bien dans la formule de la molécule EB (figure 17).
  
- On voit clairement que la bande du groupement OH apparait dans les deux spectres situés entre  $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ .
  - La seule différence, c'est les intensités des raies, et c'est normal car la population du radical OH est plus importante dans la molécule de HT-EB.
  - Cette bande est une bande très large et intense, cela signifie l'existence d'une liaison hydrogène. (Voir la figure 48).



Figure 48 : Schéma donne un exemple de l'existence et l'absence de liaison hydrogène.

Les liaisons hydrogène existent à cause des différences d'électronégativité entre les différents atomes qui constituent les molécules.

La bande d'absorption OH liée à la liaison H car nous avons un échantillon solide dont les molécules sont plus proches. par contre, dans une phase gazeuse par exemple, on ne peut pas voir cette liaison car les molécules sont très séparées, dans ce cas, on a une liaison O-H libre.

De plus l'existence de bande très large et intense, et d'autres fines (étroites) et intenses aussi, comme il existe des bandes de faible intensité.

## 5.4. Comparaison entre les spectres infrarouges des molécules de JT et HT-JT :

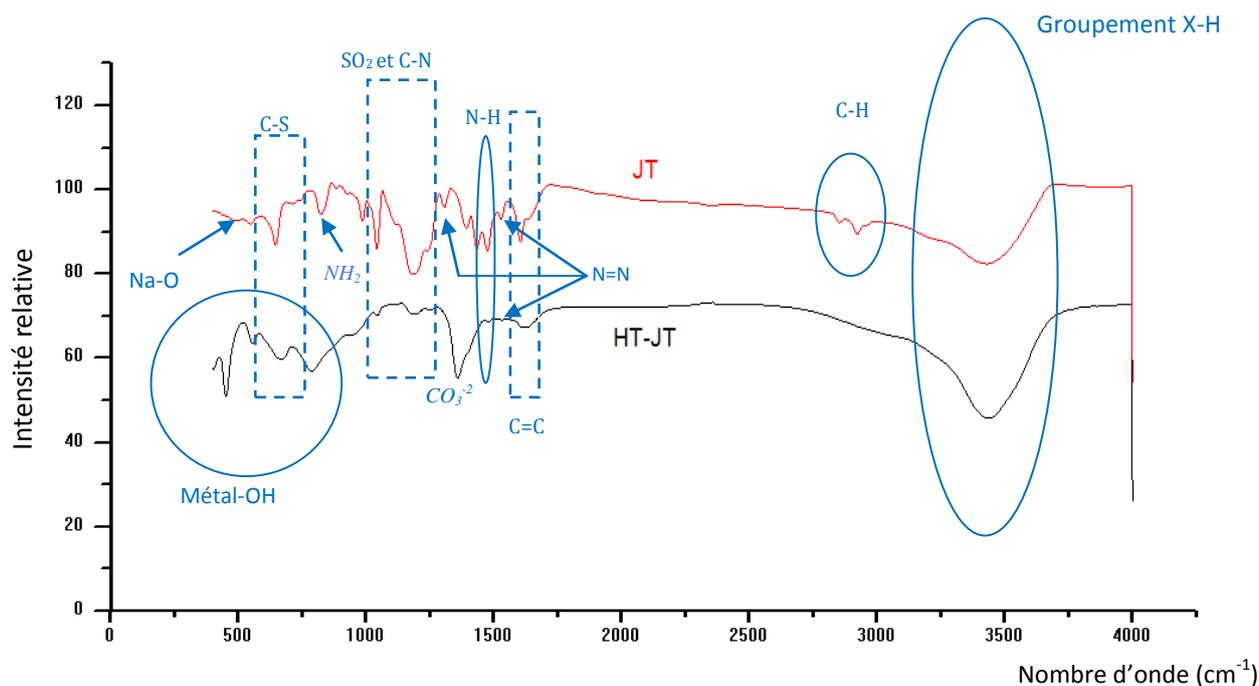


Figure 49 : Superposés des spectres infrarouges de JT et HT-JT.

| JT            |                 | HT-JT         |                                           |
|---------------|-----------------|---------------|-------------------------------------------|
| Nombre d'onde | Liaisons        | Nombre d'onde | Liaisons                                  |
| 491           | Na-O            | --            | --                                        |
| --            | --              | 451.4         | Mg-OH ou Al-OH                            |
| 549.2         | C-C , C-N       | --            | --                                        |
| --            | --              | 556.7         | Al-OH                                     |
| 647.1         | C-S             | 666.8         | Mg-OH/ C-S                                |
| 710.1         | C-S             | --            | --                                        |
| --            | --              | 789.1         | Al-OH                                     |
| 823.8         | NH <sub>2</sub> | --            | --                                        |
| 883.1         | C-H             | --            | --                                        |
| 925.4         | C-C             | --            | --                                        |
| 986.5         | CH <sub>3</sub> | 955.7         | CH <sub>3</sub>                           |
| 1043          | C-C , C-N       | 1042          | C-C , C-N / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |
| 1186.8        | SO <sub>2</sub> | 1189.7        | SO <sub>2</sub>                           |
| 1243.3        | C-N             | 1253.6        | C-N                                       |
| 1307.2        | N=N             | --            | --                                        |
| --            | --              | 1359          | C-N / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>       |
| 1395.6        | SO <sub>2</sub> | --            | --                                        |
| 1438          | C-N             | --            | --                                        |
| 1477.4        | N-H             | 1481.2        | N-H                                       |
| 1530.1        | N=N             | 1531.2        | N=N                                       |
| 1606.3        | C=C             | 1624.2        | C=C / O-H                                 |
| 1638.3        | C=C             | --            | --                                        |
| 1773          | C-O             | --            | --                                        |
| --            | --              | --            | --                                        |
| 2368.1        | C=N             | --            | --                                        |
| 2855.2        | C-H             | --            | --                                        |

|        |     |      |     |
|--------|-----|------|-----|
| 2924.8 | C-H | --   | --  |
| 2959   | C-H | --   | --  |
| 3430.7 | X-H | 3443 | X-H |

Tableau 17 : Comparaison entre les attributions des raies infrarouges vibrationnelles de JT et HT-JT, En rouge ce sont les raies qui n'apparaissent pas dans l'un des deux spectres.

### Interprétation des spectres des molécules de JT et de HT-JT:

- La bande située à  $491\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de liaison Na-O montre uniquement dans le spectre infrarouge JT.
- Les ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  et les liaisons de type Métal-OH apparaissent uniquement dans le spectre HT-EB et elles reviennent au matériau HTC.
- La fréquence de vibration  $986\text{ cm}^{-1}$  attribue le radical  $\text{CH}_3$  dans le JT, il aussi montre dans HT-JT où on remarque une absorption au niveau de cette fréquence.
- Les cellules en noire dans le tableau 17, montrent les bandes qui apparaissent dans les deux spectres JT et HT-JT comme la bande située à  $647-666\text{ cm}^{-1}$  qui attribue la liaison C-S et la bande située à  $1186-1189\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de  $\text{SO}_2$  et d'autre bande prend une énergie de vibration correspond à  $1477-1481\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise la vibration de liaison N-H.
- Les radicaux  $\text{NH}_2$  et  $\text{NH}$  qui prennent les énergies vibrationnelles suivantes :  $823\text{ cm}^{-1}$  et  $1477\text{ cm}^{-1}$  respectivement dans le spectre JT et les radicaux  $\text{NH}$  et  $\text{OH}$  qui prennent les énergies vibrationnelles  $1481\text{ cm}^{-1}$  et  $3343\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre HT-JT respectivement, caractérisent le groupement auxochrome.
  - Le radical  $\text{NH}_2$  ne montre pas dans le spectre HT-JT.
  - Le radical  $\text{OH}$  montre dans le HT-JT et ne montre pas dans le JT.
- L'énergie de vibration de  $1530-1531\text{ cm}^{-1}$  associé à liaison  $\text{N}=\text{N}$  et aussi détectable dans les deux spectres, avec une diminution dans l'intensité dans le spectre de HT-EB car le HTC absorbe le colorant JT.
- La bande qui associé au nombre d'onde de  $1624\text{ cm}^{-1}$  dans HT-JT correspondant à deux liaisons  $\text{C}=\text{C}$  et  $\text{O}-\text{H}$  (bending) et il partage avec JT la liaison covalent  $\text{C}=\text{C}$ .
- Le spectromètre a détecté aussi les liaisons C-H de type  $\text{C}_{sp^3} - \text{H}$  aux fréquences environ de  $2885$  à  $2959\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon de JT. Ces bandes ne sont pas actives dans le HT-JT.
- La dernière bande qui située entre  $3200-3700\text{ cm}^{-1}$  caractérise le groupement X-H, auquel montrent dans les deux composés. Pour le JT, elle possible d'attribuer la liaison N-H, mais pour l'autre attribue la liaison N-H ou O-H liée.
- L'intensité des bandes comparables dans les deux spectres diminuent dans HT-JT à cause de la diminution de sa population dans ce nouveau matériau.

- On a des liaisons qui apparaissent dans JT et disparaissent dans HT-JT. On explique la disparition des ces liaisons par les réactions chimiques qui sont fait pendant la mélange de ces deux composés qui créent des nouvelles liaisons et détruisent d'autres.

**5.5. L'effet de la calcination sur LDHCO3:**

Le LDHCO3 est calciné à température égale à 500°C pour obtenir le LDH calciné On a fait une analyse spectrale sur ces deux composés pour voir l'effet de la calcination sur LDHCO3 et c'est quoi le changer. La figure 50 et la figure 51 représente le spectre de LDHCO3 et LDH-500°C de Raman et de l'infrarouge, respectivement :

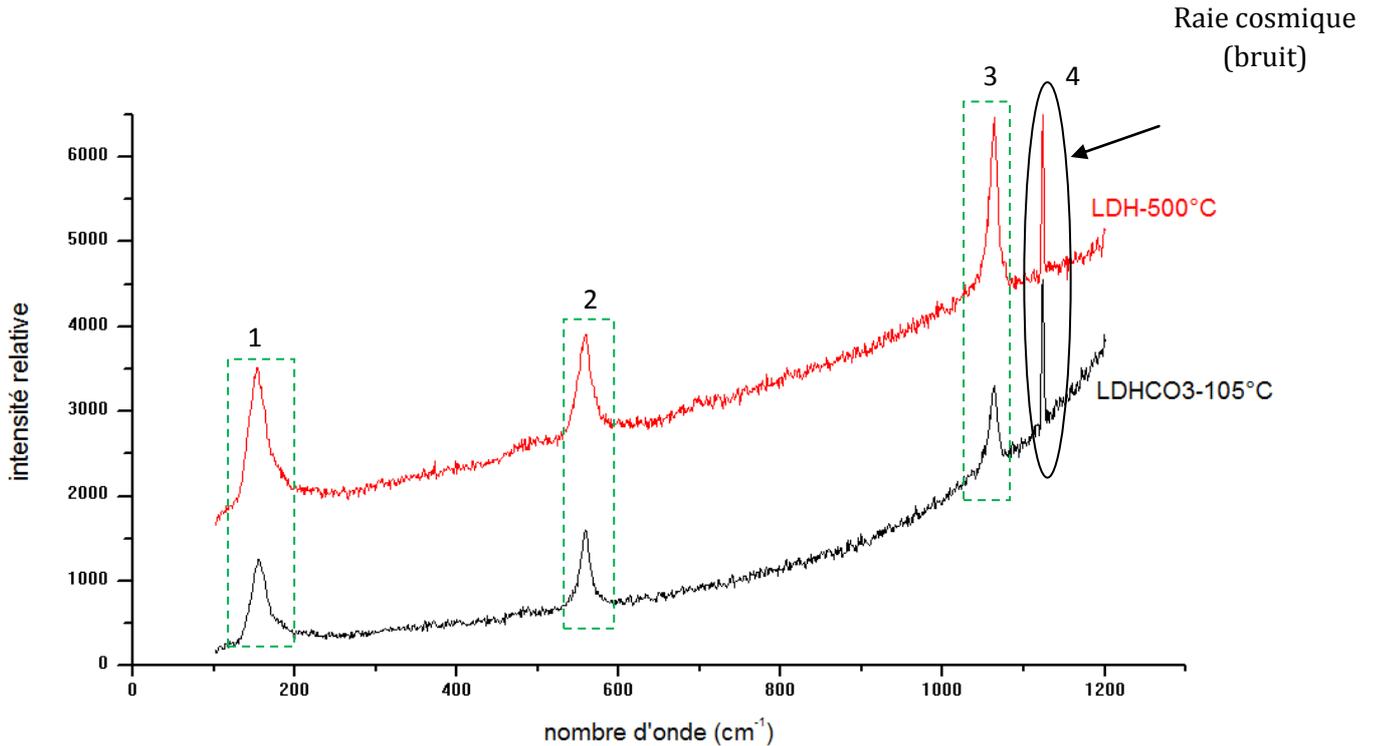


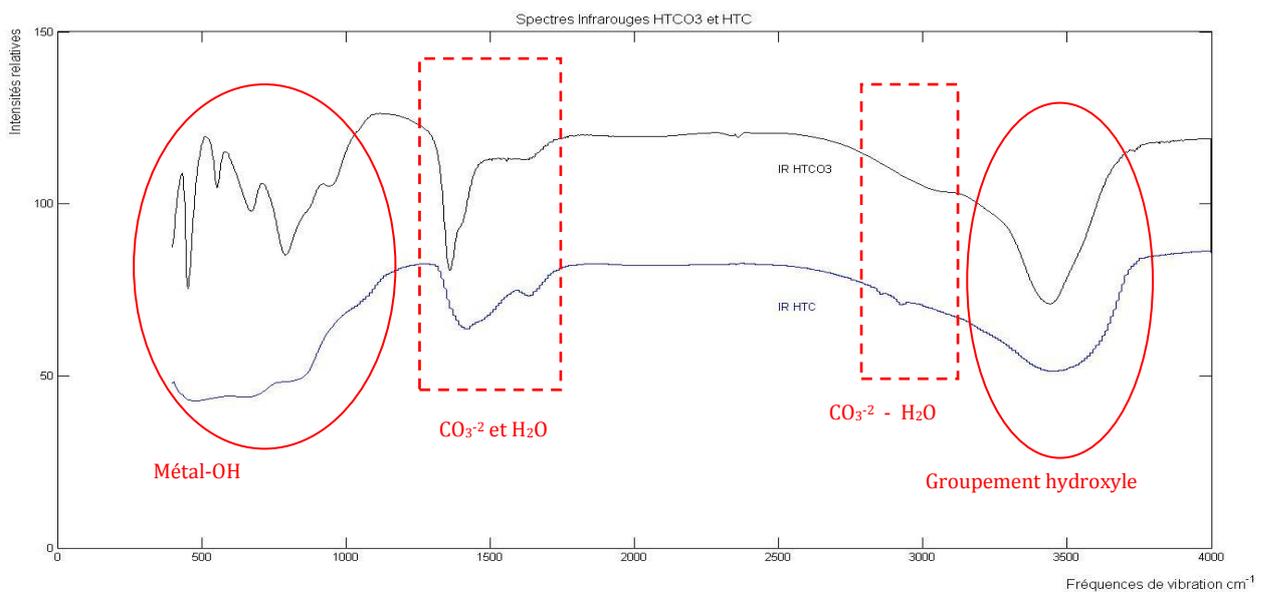
Figure 50 : Spectre de LDHCO3 et LDH-500°C de Raman.

| LDH CO3                           |                               | Les raies | LDH calciné à 500°C                |                               |
|-----------------------------------|-------------------------------|-----------|------------------------------------|-------------------------------|
| Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Liaisons                      |           | Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> ) | Liaisons                      |
| 155                               | H <sub>2</sub> O - OH         | 1         | 154                                | H <sub>2</sub> O - OH         |
| 558.3                             | Al-OH                         | 2         | 559.4                              | Al-OH                         |
| 1063.4                            | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 3         | 1063.4                             | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |

Tableau 18 : Comparaison entre LDHCO3 et LDH-500°C.

**Interprétation des spectres des molécules de LDHCO<sub>3</sub> (HTCO<sub>3</sub>) et LDH à T= 500°C (HTC):**

- On remarque une lévitation au niveau des deux spectres, elle associée à l'effet de la fluorescence.
- La quatrième raie appelé « rayon cosmique », on considère comme un bruit de l'appareil.
- On trouve que les deux spectres sont presque identiques. Les raies 1 et 3 normalement sont deux raies différents par rapport un spectres de l'autre, parce que la calcination des LDH's à une température de 500 °C permet d'éliminer les ions carbonate et la molécule d'eau [15,43], mais on trouve le contraire. D'après l'attribution, on observe l'existence de ces deux molécules (H<sub>2</sub>O et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) dans le LDH calciné. On peut l'expliquer par les conditions extérieurs qui effectués sur le résultat comme l'humidité (H<sub>2</sub>O) qui touche l'échantillon (par exemple pendant stockage) et la contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique (CO<sub>2</sub>) [51] qui interagissent entre eux et donnant les ions carbonate :  $(H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3_{(instable)})$  [52]. De cette raison, le spectromètre détecte une quantité de ces deux composés (H<sub>2</sub>O et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) dans le matériau calciné.



**Figure 51 :** Spectres infrarouge de HTCO<sub>3</sub> et HTC.

- Les spectres infrarouges de HTC et HTCO<sub>3</sub> (figure 51) donne presque le même résultat avec l'existence des bandes de métal-OH et le groupement OH qui détectent dans les spectres infrarouges par contre ne détectent pas dans le spectre Raman.
- En outre, on observe que les ions carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et la molécule d'eau H<sub>2</sub>O qui prennent les énergies vibrationnelles suivantes : 1360 - 1415 cm<sup>-1</sup> respectivement sont encore détectables dans les spectres infrarouges.
- Les bandes situées à 1629 - 1635 cm<sup>-1</sup> attribuent la liaison d'hydrogène entre les ions carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et la molécule d'eau H<sub>2</sub>O [45,54].

- Soit dans les spectres Raman ou bien dans les spectres infrarouge, la seule différence entre ces deux matériaux est *l'intensité*. On peut l'expliquer que le Raman étant *une technique d'analyse de surface*, le fait que les bandes carbonate sont plus intenses sur le produit calciné (HTC) que sur le non calciné (HTCO<sub>3</sub>), alors que c'est l'inverse en infrarouge qui étant *une technique d'analyse de font (absorption)*, semble confirmer *une adsorption* de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O à la surface du matériau calciné HTC dans les spectres Raman, donc une adsorption des ions carbonate à la surface des grains du matériau calciné [51].

**Remarque :**

Pour produire les mélanges de HT-EB et HT-JT, on utilise le LDH-500°C (HTC) à place de LDHCO<sub>3</sub> car ce dernier est faible absorbant de colorants à cause de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Ceci peut s'expliquer :

- D'une part par le déplacement des anions carbonate des LDH qui est connu pour être très difficile, notamment en raison de la faible taille de l'anion carbonate par rapport a sa charge.
- D'autre part, par la présence dans la solution des espaces alcalines provenant essentiellement de la dissolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique, ce qui défavorise la réaction d'échange des anions carbonate intercales par des anions du colorant [51].

5.6. Interprétation des spectres en comparant les résultats Raman avec ceux de l'infrarouge :

On a fait une comparaison entre les spectres comparables pour voir les bandes montrant et les bandes disparaissant dans les spectres étudiés, ces spectres sont : LDHCO<sub>3</sub>, LDH-500°C, HT-EB et HT-JT. Dans cette partie, Les spectre ont dessiné par MATLEB.

5.6.1. Le LDHCO<sub>3</sub> :

La figure suivante représente le spectre de LDHCO<sub>3</sub> en Raman et en infrarouge en fonction de la fréquence de vibration.

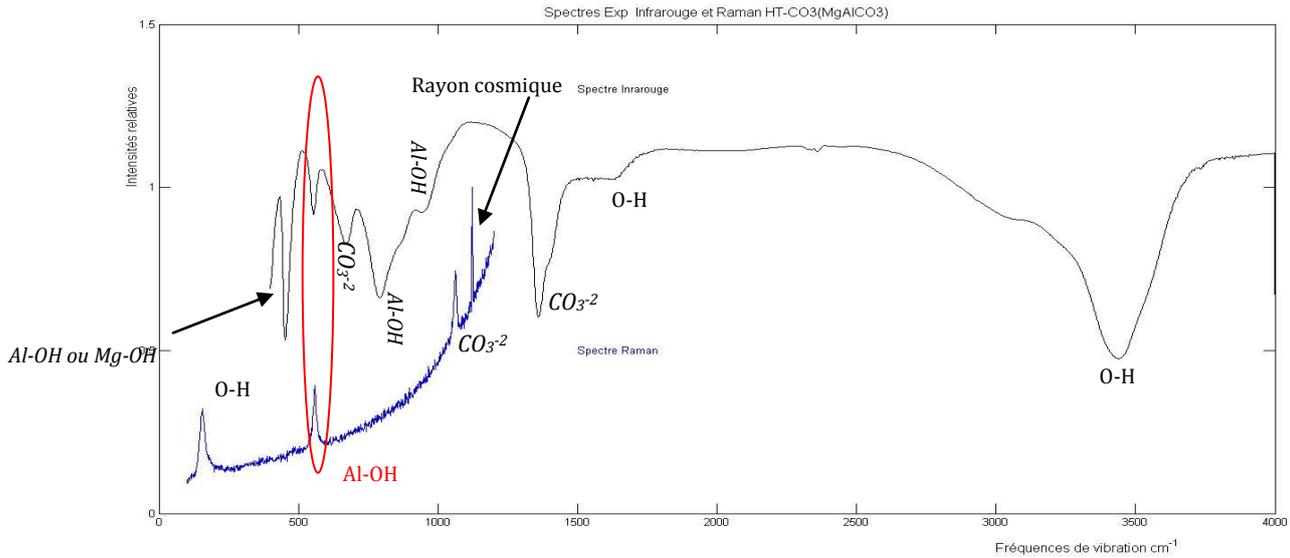


Figure 52 : Spectres LDHCO<sub>3</sub> en Raman et en infrarouge superposés.

| IR                                  |                                     | Raman                               |                               |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> ) | Les liaisons                        | Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> ) | Les liaisons                  |
| --                                  | --                                  | 155                                 | H <sub>2</sub> O - OH         |
| 453.3                               | Al-OH ou Mg-OH                      | --                                  | --                            |
| 554.89                              | Al-OH                               | 558.3                               | Al-OH                         |
| 673.4                               | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>       | --                                  | --                            |
| 791.8                               | Al-OH                               | --                                  | --                            |
| 942.3                               | Al-OH                               | --                                  | --                            |
| --                                  | --                                  | 1063.4                              | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |
| 1360.8                              | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>       | --                                  | --                            |
| 1629.8                              | O-H                                 | --                                  | --                            |
| 2363.3                              | O-H                                 | --                                  | --                            |
| 3065.8                              | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - O-H | --                                  | --                            |
| 3443                                | O-H                                 | --                                  | --                            |

Tableau 19 : Résultats de Raman et infrarouge de LDHCO<sub>3</sub>.

**Discussion :**

On observe juste trois bandes dans le spectre Raman qui ne sont pas observables dans le spectre infrarouge sauf la deuxième bande ( $558\text{ cm}^{-1}$ )  $\rightarrow$  Al-OH qui se trouve dans les deux spectres. La bande située à  $3065\text{ cm}^{-1}$  dans l'infrarouge correspond aux liaisons hydrogène entre  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . On trouve des difficultés pour définir la liaison exacte de la bande située à  $453\text{ cm}^{-1}$  soit Mg-OH ou Al-OH. Certaines liaisons montrent en Raman comme la liaison correspond à l'énergie vibrationnelle  $155\text{ cm}^{-1}$ ,  $558\text{ cm}^{-1}$  et  $1063\text{ cm}^{-1}$  et d'autre ne montre pas comme les liaisons correspondent à les énergies vibrationnelles suivantes :  $1360\text{ cm}^{-1}$ ,  $1629.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $2363.3\text{ cm}^{-1}$ ,  $3065.8\text{ cm}^{-1}$  et  $3443\text{ cm}^{-1}$  qu'ils montrent dans le spectre infrarouge. Cela revient au moment dipolaire induit qui est créé pour certaines énergies et n'est créé pas pour d'autres énergies (la polarisabilité  $(\alpha = 0) \rightarrow \vec{P} = 0$ ), (voir tableau 19). On voit aussi de manière claire une lévitation de spectre Raman, ceci revient à la fluorescence car ce spectre a enregistré par laser de longueur d'onde égal à 514 nm (domaine visible).

**5.6.2. Le HTC :**

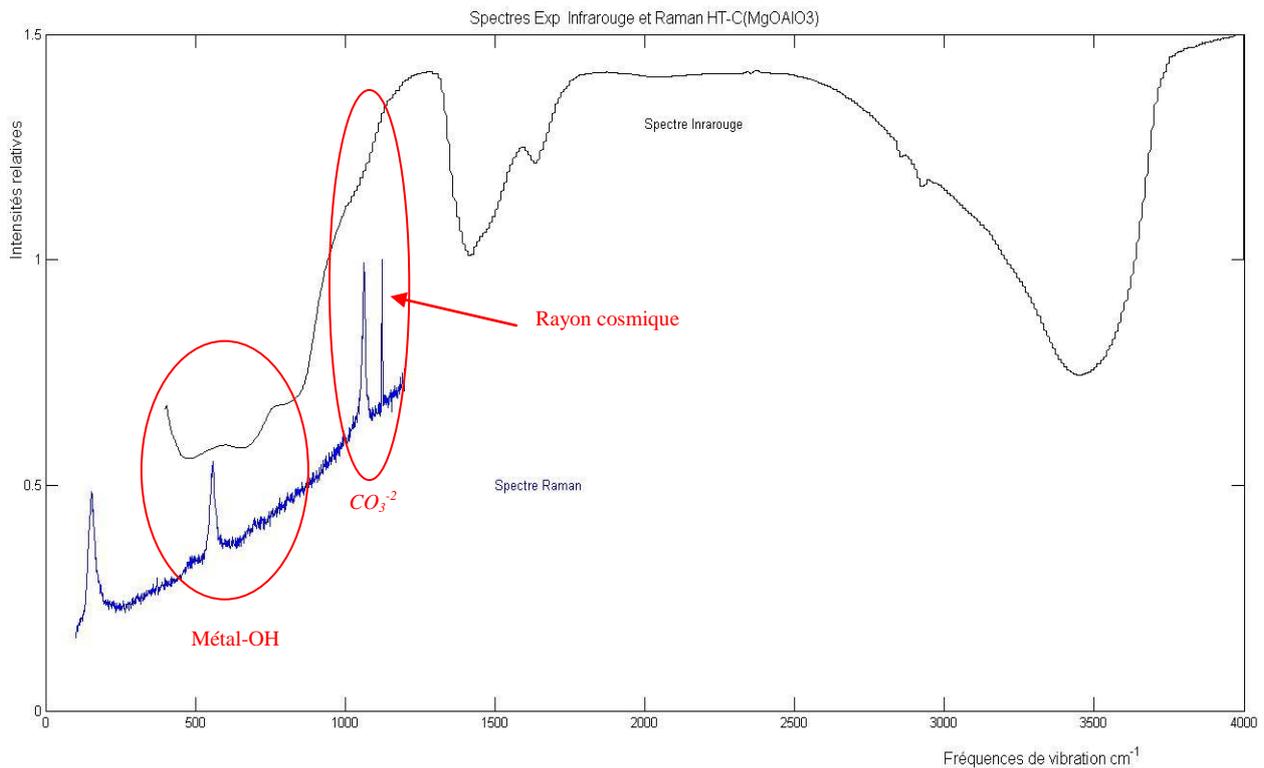


Figure 53 : Spectre de HTC de Raman et infrarouge superposé.

| IR                                |                                    | Les raies | Raman                         |                               |
|-----------------------------------|------------------------------------|-----------|-------------------------------|-------------------------------|
| Les nombres d'ondes ( $cm^{-1}$ ) | Les liaisons                       |           | Nombres d'ondes ( $cm^{-1}$ ) | Les liaisons                  |
| --                                | --                                 | 1         | 153.8                         | H <sub>2</sub> O - OH         |
| 478.7                             | Al-OH ou Mg-OH                     | 2         | 559.4                         | Al-OH                         |
| 663                               | Mg-OH                              | 3         | --                            | --                            |
| 810.7                             | Al-OH                              | 4         | --                            | --                            |
| --                                | --                                 | 5         | --                            | --                            |
| --                                | --                                 | 6         | --                            | --                            |
| 1061.8                            | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>      | 7         | 1063.4                        | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |
| 1415.4                            | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>      | 8         | --                            | --                            |
| 1635.4                            | O-H                                | 9         | --                            | --                            |
| 2852.4                            | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - OH | 10        | --                            | --                            |
| 2929.5                            | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - OH | 11        | --                            | --                            |
| 3454.2                            | O-H                                | 12        | --                            | --                            |

Tableau 20 : Résultats de Raman et infrarouge de LDHC.

**Discussion :**

On remarque deux bandes actives en Raman et en infrarouge, la première bande associée à la vibration de liaison métal-OH à l'énergie vibrationnelle de  $478\text{ cm}^{-1}$  dans infrarouge et  $559\text{ cm}^{-1}$  dans Raman et l'autre bande associée à la vibration de liaison CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> avec énergie de  $1061\text{ cm}^{-1}$  dans infrarouge et  $1063\text{ cm}^{-1}$  dans Raman. Cette bande montre clairement dans le spectre Raman mais avec détection faible dans spectre infrarouge ceci possible revenir à la résolution de spectromètre infrarouge dans cet enregistrement. Les bandes correspondant aux vibrations des liaisons OH et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> qui sont détectables dans infrarouge prennent les énergies suivants :  $1415\text{ cm}^{-1}$ ,  $1635.4\text{ cm}^{-1}$  et  $3454\text{ cm}^{-1}$  ne montrent pas dans le Raman. On peut dire que ces bandes sont inactives en Raman. Les bandes associées à liaison H entre les ions carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et l'eau OH ( $2852\text{ -}2929\text{ cm}^{-1}$ ) sont aussi inactives en Raman.

5.6.3. Le HT-EB :

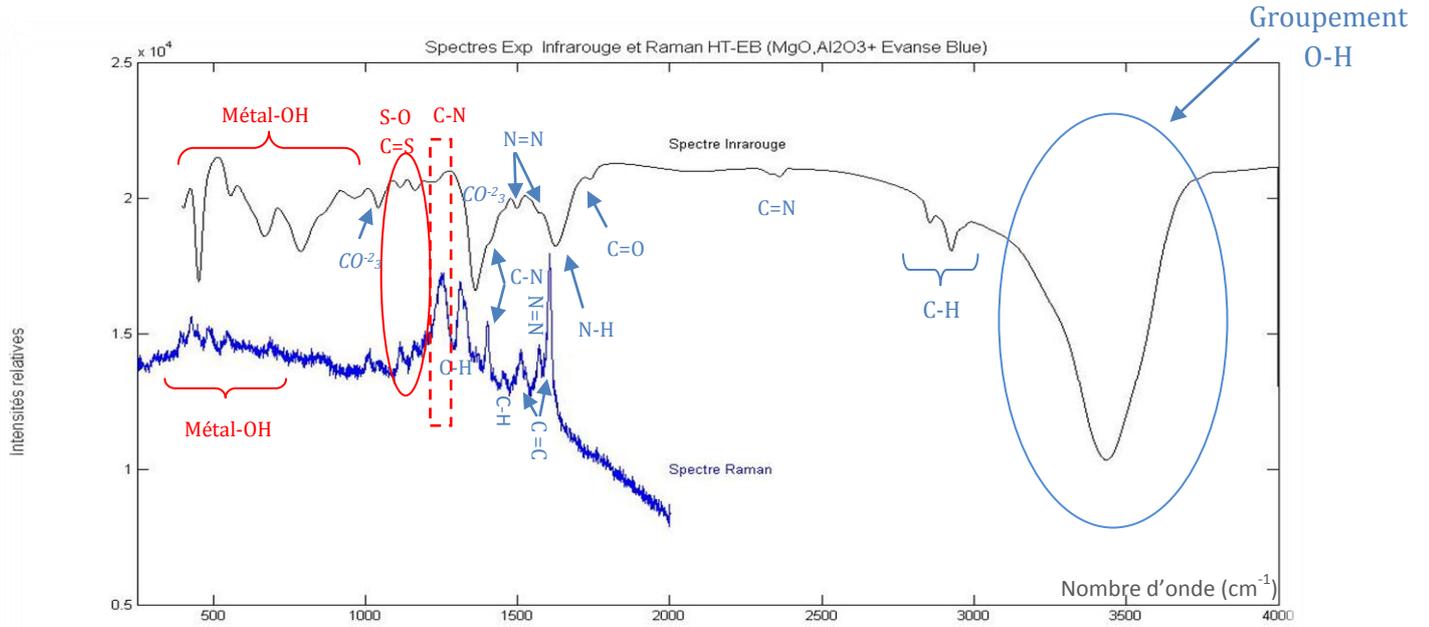


Figure 54 : Spectre de HT-EB de Raman et infrarouge superposé.

| IR                  |                                     | Numéros des bandes | Raman                             |                                    |
|---------------------|-------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Les nombres d'ondes | Les liaisons                        |                    | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Les liaisons                       |
| --                  | --                                  | 1                  | 393.2                             | Na-O                               |
| --                  | --                                  | 2                  | 427.7                             | Al-OH                              |
| 449.5               | Mg-OH or Al-OH                      | 3                  | 487.2                             | Mg-OH or Al-OH                     |
| 558.6               | Al-OH                               | 4                  | 546.2                             | Al-OH                              |
| 667.7               | C-S / Mg-OH                         | 5                  | 685.2                             | C-S / Mg-OH                        |
| 788.1               | Al-OH                               | 6                  | --                                | --                                 |
| 970.5               | Al-OH                               | 7                  | --                                | --                                 |
| --                  | --                                  | 8                  | 1013.8                            | C-H                                |
| 1043                | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>       | 9                  | --                                | --                                 |
| 1115.2              | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>       | 10                 | 1113.7                            | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>      |
| 1163.7              | C=S / SO <sub>2</sub>               | 11                 | 1161.2                            | C=S / SO <sub>2</sub>              |
| 1234                | C-N                                 | 12                 | 1252.6                            | C-N                                |
| --                  | --                                  | 13                 | 1311.7                            | CH <sub>2</sub>                    |
| --                  | --                                  | 14                 | 1326.9                            | CH <sub>2</sub> ou SO <sub>2</sub> |
| 1360.8              | C-N / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 15                 | --                                | --                                 |
| 1419.1              | C-N                                 | 16                 | 1401.5                            | C-N                                |
| --                  | --                                  | 17                 | 1453.2                            | CH <sub>3</sub>                    |

|        |                        |    |        |     |
|--------|------------------------|----|--------|-----|
| 1496.2 | N=N                    | 18 | --     | --  |
| --     | --                     | 19 | 1511.2 | C=C |
|        |                        | 20 | 1527   | C=C |
| --     | --                     | 21 | 1570.8 | N=N |
| --     | --                     | 22 | 1605.2 | C=C |
| 1626   | NH <sub>2</sub> et O-H | 23 | --     | --  |
| 1746.4 | C=O                    | 24 | --     | --  |
| 2360.5 | C=N                    | 25 | --     | --  |
| 2855.2 | C-H                    | 26 | --     | --  |
| 2922.9 | C-H                    | 27 | --     | --  |
| 3433.5 | O-H                    | 28 | --     | --  |

Tableau 21 : Résultats de Raman et infrarouge de HT-EB.

### Discussion :

La figure 54 représente le spectre du HT-EB de l'infrarouge et Raman en fonction de la fréquence de vibration (cm<sup>-1</sup>).

- ✓ D'après le spectre de la superposition du HT-EB (infrarouge et Raman) on voit de manière claire qu'il n'y a pas de spectre (raies) de Raman à partir de 2000 cm<sup>-1</sup>.
- ✓ L'eau étant un faible diffuseur Raman si pour ça on voit la disparition de bande O-H de certaines fréquences (comme la bande de 3433 cm<sup>-1</sup>) dans spectre Raman [2].
- ✓ On remarque qu'il y a des bandes qu'on l'observe dans le spectre d'infrarouge et ne l'observe pas dans le spectre Raman. Et parfois, on a des raies observables dans le Raman et ne sont pas observables dans l'infrarouge et d'autres raies sont observables dans les deux. Ceci revient à l'activité des niveaux des symétries soit en infrarouge, soit en Raman, soit en les deux.
- ✓ L'existence des ions carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans spectre infrarouge de HT-EB est de quantité faible car l'Hydrotalcite utilisant est calciné. Son existence revient à la production de ce matériau. L'ion carbonate existe aussi dans le spectre Raman mais à cause de la base résolution de notre spectromètre ne peut pas le détecter.
- ✓ L'ion carbonate associé à l'énergie vibrationnelle 1043 cm<sup>-1</sup> est active dans Raman et dans infrarouge mais l'autre qui correspond à l'énergie vibrationnelle 1360 cm<sup>-1</sup> est inactive dans le Raman mais active en infrarouge.
- ✓ On peut expliquer l'existence de liaison C=O par l'existence de CO<sub>2</sub> et parce que L'EB inséré au place de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et comme l'EB est une solution acide, lorsqu'il contacte avec les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (qui il reste exister) forment du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, Cette réaction est instable (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(instable) ⇌ H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>).

- ✓ Les cellules en bleu présente les raies observables dans les deux spectres Raman et infrarouge c.à.d. ces bandes en bleu sont actives dans les deux. Ces bande correspond les liaisons suivantes : (Mg-OH ou Al-OH), S-O, C=S et C-N.
- ✓ On voit aussi qu'il y a des bandes très intenses dans le Raman, par contre ils ont une faible intensité dans l'infrarouge et vice versa. On peut l'expliquer que l'intensité du Raman dépend à la longueur d'onde du laser choisit par contre l'intensité de l'infrarouge dépend à la population des molécules qui vibre dans cette énergie.
- ✓ On observe comme un exemple la première bande de spectre infrarouge qui caractérisé la liaison métal-OH est plus intense que la deuxième bande qui caractérisé aussi la même liaison, ceci revient à la population des atomes participant dans la première bande ( $449\text{ cm}^{-1}$ ) qui est grande que la deuxième bande correspondant à  $558\text{ cm}^{-1}$ .
- ✓ On trouve qu'il y a des bandes correspond plus qu'une liaison, donc on a une possibilité de trouver plus d'un seul mode de vibration, celle des bandes : 5 et 11 pour les deux spectres Raman et infrarouge et 14 et 21 pour l'infrarouge ( $667\text{ cm}^{-1}$  correspond à Mg-OH et C-S en même temps, aussi  $1163\text{ cm}^{-1}$  correspond à C-S et SO<sub>2</sub> et aussi  $1626\text{ cm}^{-1}$  correspond à NH<sub>2</sub> et O-H) respectivement. Et d'autres bandes on ne peut pas confirmer exactement leurs liaisons comme le bande 3 dans le tableau 21 ( $449\text{ cm}^{-1}$  et  $487\text{ cm}^{-1}$  correspond à Mg-OH ou Al-OH pour l'infrarouge et Raman respectivement).
- ✓ L'existence de liaison N=N qui correspondant à la fréquence de vibration  $1496\text{ cm}^{-1}$  dans l'infrarouge et  $1570\text{ cm}^{-1}$  dans Raman permet de donner une information sur la classe de cette molécule → classe azoïque → colorant azoïque.

5.6.4. Le HT-JT :

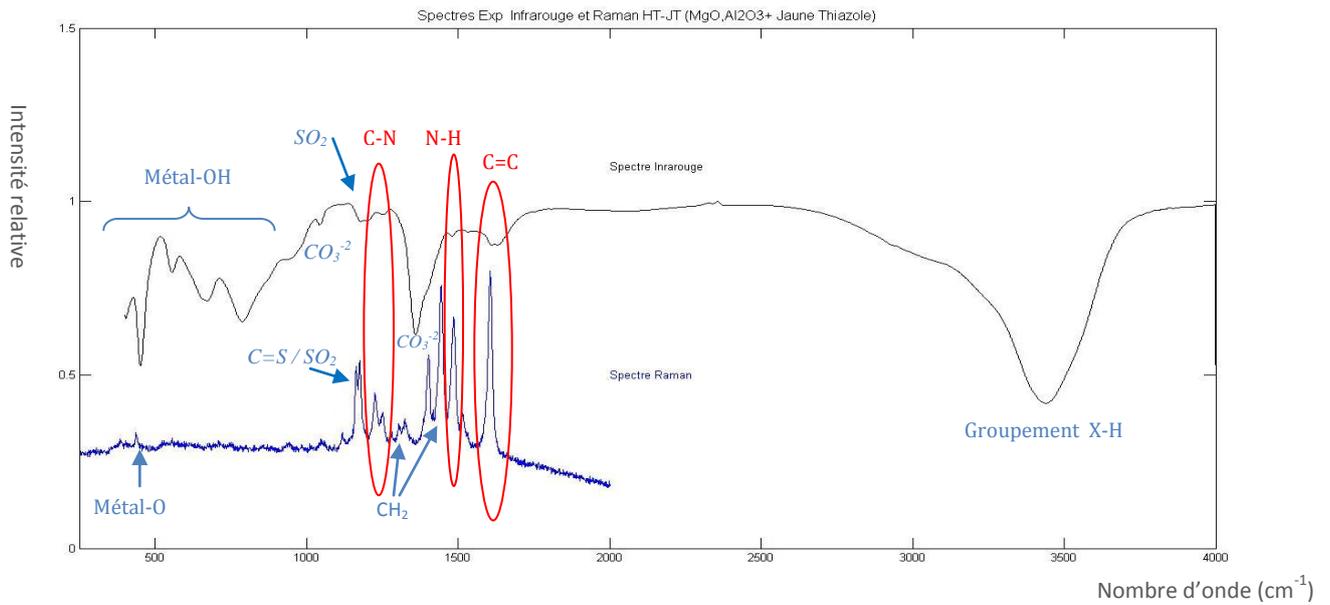


Figure 55 : Spectre de HT-JT de Raman et infrarouge superposé.

| Infrarouge          |                                           | Numéros des bandes | Raman               |                                     |
|---------------------|-------------------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Les nombres d'ondes | Les liaisons                              |                    | Les nombres d'ondes | Les liaisons                        |
| --                  | --                                        | 1                  | 436.5               | Na-O                                |
| 451.41              | Mg-OH or Al-OH                            | 2                  | --                  | --                                  |
| 556.7               | Al-OH                                     | 3                  | --                  | --                                  |
| 666.8               | Mg-OH/ C-S                                | 4                  | --                  | --                                  |
| 789                 | Al-OH                                     | 5                  | --                  | --                                  |
| 1042                | C-C , C-N / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 6                  | --                  | --                                  |
| --                  | --                                        | 7                  | 1117.8              | C-C / SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |
| --                  | --                                        | 8                  | 1162.7              | C=S / SO <sub>2</sub>               |
| --                  | --                                        | 9                  | 1174.2              | C-O , C-C                           |
| 1189.7              | SO <sub>2</sub>                           | 10                 | --                  | --                                  |
| --                  | --                                        | 11                 | 1225                | C-C-N                               |
| 1253.6              | C-N                                       | 12                 | 1251.1              | C-N                                 |
| --                  | --                                        | 13                 | 1280.4              | C-N                                 |
| --                  | --                                        | 14                 | 1303.3              | CH <sub>2</sub>                     |
| --                  | --                                        | 15                 | 1323.7              | SO <sub>2</sub>                     |
| 1359                | C-N / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>       | 16                 | --                  | --                                  |
| --                  | --                                        | 17                 | 1403.1              | C-N                                 |

|        |           |    |        |                 |
|--------|-----------|----|--------|-----------------|
| --     | --        | 18 | 1443.3 | CH <sub>2</sub> |
| 1481.2 | N-H       | 19 | 1485.6 | N-H             |
| --     | --        | 20 | 1515.9 | C=C             |
| 1624.1 | C=C / O-H | 22 | 1605.3 | C=C             |
| 3443   | X-H       | 23 | --     | --              |

Tableau 22 : Résultats de Raman et infrarouge de HT-JT.

**Discussion :**

La figure 55 représente le spectre du HT-JT de l'infrarouge et Raman en fonction de la fréquence de vibration (cm<sup>-1</sup>).

✓ D'après le spectre et le tableau du HT-JT de l'infrarouge et de Raman, On voit qu'il n'y a pas des raies dans le spectre Raman à partir de 1606 cm<sup>-1</sup>.

✓ On remarque qu'il y a des bandes qu'on l'observe dans le spectre Raman et on ne l'observe pas dans le spectre infrarouge et vice versa. Et parfois, on l'observe tous les deux. Ceci revient à l'activité des niveaux des symétries (soit en infrarouge ou bien en Raman ou bien en les deux).

✓ Les bandes entre 450 cm<sup>-1</sup> et 1050 cm<sup>-1</sup> ne sont pas détectées dans le spectre Raman mais ils montrent dans le spectre infrarouge ceci implique que les liaisons correspondant à ces raies ne sont pas actives en Raman par contre ils sont active en infrarouge.

✓ Les cellules en bleu présente les bandes observables dans les deux spectres Raman et infrarouge c.à.d. ces bandes en bleu sont actives dans les deux. Ces bande correspondant les liaisons suivantes C-N, N-H et C=C.

✓ Les bandes 4 , 6, 16 et 22 pour l'infrarouge correspond plus qu'une liaison ( 666.8 correspond à Mg-OH et C-S , 1043 cm<sup>-1</sup> → C-C, C-N et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> , 1359 cm<sup>-1</sup> → C-N et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 1624cm<sup>-1</sup> → C=C et O-H) respectivement. Pour le Raman, On a les raies 7, 8 et 9 (1117 cm<sup>-1</sup> → C-C et SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 1162 cm<sup>-1</sup> → C=S et SO<sub>2</sub>, 1172 cm<sup>-1</sup> → C-O et C-C) respectivement. Et d'autres bandes ne peut pas savoir leurs liaisons exact comme de la bande 2 (451 cm<sup>-1</sup> correspond Mg-OH ou Al-OH) pour l'infrarouge.

✓ On voit aussi, il y a des bandes très intenses dans le Raman, par contre ils ont une faible intensité dans l'infrarouge et le contraire, ceci revient à la puissance du laser en Raman et au moment dipolaire, Lorsque le moment dipolaire est fort l'absorption des bandes est intense, et aussi due à la population des molécules dans le cas de l'infrarouge.

## *Conclusion générale*

Durant notre travail, nous avons pu identifier plusieurs bandes vibrationnelles des molécules suivantes : EB, HT-EB, JT, HT-JT, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et HTC.

La technique spectroscopique en Raman, nous a permis d'identifier des bandes inactives en infrarouge.

On a remarqué aussi quelques bandes qui diffèrent en intensité selon la technique Raman ou infrarouge.

Les attributions des bandes vibrationnelles de nos échantillons par les deux techniques ont confirmé la composition, de ces molécules par des travaux précédents :

- Le groupe fonctionnel de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : Mg-OH, Al-OH, OH et CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>.
- Les liaisons qui constituent le EB et HT-EB sont : Na-O, SO<sub>2</sub>, N=N, C=C, C-N, C=N, C-S, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> et OH et de plus Mg-OH, Al-OH, C=O et CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> pour le HT-EB.
- Les liaisons qui apparaissent dans JT et HT-JT sont : Na-O, SO<sub>2</sub>, N=N, C=C, C-O, C-N, C-S, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> et N-H et de plus Mg-OH, Al-OH, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> et OH pour le HT-JT.

Le choix de la longueur d'onde d'excitation est très important surtout dans l'étude des colorants. L'étude théorique montre que certains modes de vibration tels que les modes d'harmoniques ou de combinaison habituellement invisibles lorsqu'on utilise des longueurs d'ondes émises dans le visible car la liaison chimique chromophore a une intensité exaltée, elle peut masquer les autres bandes, et sans oublier aussi l'effet de la fluorescence qui est un inconvénient pour notre analyse.

On trouve que le spectre de l'EB et le HT-EB sont comparables, et la même chose pour le JT et le HT-JT. Le HTC avec le HT-EB et avec le HT-JT sont aussi similaires car le HT-EB est un mélange entre l'EB et le HTC, même chose pour le HT-JT qui est aussi un mélange entre le HTC et le JT.

On trouve aussi par l'utilisation de la spectroscopie Raman que le LDHCO<sub>3</sub> (HT-CO<sub>3</sub>) et LDH-500°C (HTC) sont sensiblement identiques. La comparaison avec l'infrarouge donne presque le même résultat.

Grâce à ces études, on confirme que les conditions extérieures dans les laboratoires peuvent changer le résultat : cas de l'étude de LDH calciné.

Après l'analyse spectrale entre les spectres Raman et infrarouge obtenues, on constate que la spectroscopie Raman propose un ajout important à l'autre méthode, donc on peut dire que la spectroscopie Raman est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge car il y a des bandes qui ont disparu dans l'infrarouge, et qui ont apparu dans le Raman.

## *Perspectives*

Pour bien étudier les échantillons que nous avons utilisés, et obtenir plus d'informations avec moins de perturbations ou des erreurs d'enregistrement, il faut :

- ✓ Prendre en compte dans un premier temps des conditions de préparation des échantillons (taux d'humidité etc ...). Pour la technique de Raman, on peut protéger nos échantillons en les maintenant dans un tube vitreux scellé.
- ✓ Travailler avec un spectromètre à haute résolution afin de détecter plus de raies et regrouper une grande quantité d'informations.
- ✓ Utiliser la technique Raman à résonance pour obtenir de meilleurs résultats (forte intensité correspond à un spectre bien clair et plus d'attributions).

## Bibliographie

- [1] : J. Michael Hollas : *Modern Spectroscopy*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Ltd, (2014) p. 1-26.
- [2] : John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown : *Introductory Raman Spectroscopy* (Second edition), Elsevier, (2003), p. 1-122.
- [3] : Eddy Romain-Latu : Mesures de contraintes par spectroscopie et imagerie Raman dans des dispositifs micro-électroniques, *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG*, (2006), p. 10-35.
- [4] : Carine Julien : Fluorescence et Diffusion Raman exaltée de surface (SERS) de molécules individuelles, *Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI Centre d'Orsay*, (2014), p. 13-43.
- [5] : Olga A. Maslova : Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes, *Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans*, (2014), p. 17-37.
- [6] : Céline Daher : Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : Méthodologies et Applications, *Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie*, (2012), p. 35-58.
- [7] : Mme Céline Léonard : *Cours de spectroscopie moléculaire : description quantique*, Professeur au Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS de l'Université Paris-Est Marnela-Vallé. (2016).
- [8] : Mathieu Jourdain : *Cours sur les complémentarités de la spectroscopie Infrarouge et Raman*, Ingénieur à l'entreprise Metrohm France (2018).
- [9] : Mathias Borella : Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique, *Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique De Lorraine – Nancy*, (2006), p. 37-40.
- [10] : J.Hollas : Basic Atomic and Molecular Spectroscopy, Wiley-Blackwell, *Journal of Chemical Education Today*, (2003), pp. 100-145.
- [11] : Michel Dalibart, Laurent Servant : Article sur la *Spectroscopie dans l'Infrarouge*, Techniques de l'ingénieur, (2000).
- [12] : Laurent LEPOT : Application de spectroscopie Raman à l'analyse de colorants sur fibres de coton dans le contexte de la criminalistique, *Thèse de Doctorat, Université de Liège*, (2012), p. 29-51.
- [13] : Emile Biéumont : *Spectroscopie Moléculaire (structure moléculaire et spectroscopie contemporaine)*, 1<sup>er</sup> édition de Boeck, (2008), p. 15-38.
- [14] : Bernard Valeur : *Invitation à la fluorescence moléculaire*, 1<sup>er</sup> édition de Boeck, (2004), p. 1-7.
- [15] : Mohamed Bouraada, Hassiba Bessahal et Louis Charles de Ménorval: Removal of Evans Blue and Yellow thiazole dyes from aqueous solution by Mg-Al-CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxides as anion-exchanger, *Mediterranean Journal of Chemistry* (2014), 3(3), pp. 894-906.

- [16] : Mohamed LAABD, AbdelhadiEL JAOUHARI, Hafsa CHAFAI, Nouh AARAB, Mohammed BAZZAoui, Abdallah ALBOURINE : Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline, *Journal of Materials and Environmental Science*, (2015), 6 (4), p. 1049-1059.
- [17] : E B Hanlon, R Manoharan, T-W Koo, K E Shafer, J T Motz, M Fitzmaurice, J R Kramer, I Itzkan, R R Dasari and M S Feld : Prospects for in vivo Raman spectroscopy, *Physics in Medicine & Biology*, (2000), 45, R1–R59. Printed in the UK.
- [18] : Xiaonan Lu, Hamzah M. Al-Qadiri & Mengshi Lin, Barbara A. Rasco : Application of Mid-infrared and Raman Spectroscopy to the Study of Bacteria, *Food and Bioprocess Technology*, Springer Science+Business Media, LLC, August 2011, Volume 4, Issue 6, pp. 919–935 (2011).
- [19] : O. Gulnaz, A. Kaya, F. Matyar and B. Arikan : Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Activated Sludge, *Journal of Hazardous Materials*, (2004), B Vol. 108, N°3, pp. 183 – 188.
- [20] : Kovanda, F., Grygar, T., Dornicak, V., Thermal behaviour of Ni–Mn layered double hydroxide and characterization of formed oxides, *J. Solid State Sciences*, (2003), 5, pp. 1019–1026.
- [21] : Paredes, S.P., Fetter, G., Bosch, P., Bulbulian, S., Sol–gel synthesis of hydrotalcite-like compounds. *Journal of Materials Science* (2006), 41, pp. 3377–3382.
- [22] : Tamura, H., Chiba, J., Ito, M., Takeda, T., Kikkawa, S., Mawatari, Y., Tabata, M., Formation of hydrotalcite in aqueous solutions and intercalation of ATP by anion exchange. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2006), 300, pp. 648–654.
- [23] : Labajos, F.M., Rives, V., Ulibarri, M.A., Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg–Al hydrotalcite-like materials, *Journal of Materials Science*, (1992), 27, pp. 1546–1552.
- [24] : F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari : hydrotalcite-type anionlc clays: preparation, properties and applications, *Elsevier Science Publishers B.V.*, Amsterdam, *Catalysis Today*, 11 (1991), pp. 173-301.
- [25] : A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.*, : Clays and catalysis: a promising future. (1999), 14, pp. 161-198.
- [26] : D.G. Evans, X. Duan : Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine, *Journal of Chemical Communications*, (2006), 5, pp. 485-496.
- [27] : W. T. Reichle, *Solid State Ionics* (1986), 22, pp. 135-141.
- [28] : František Kovanda , Tomáš Grygar , Vít Dorničák : Thermal behaviour of Ni–Mn layered double hydroxide and characterization of formed oxides, *Solid State Sciences* (2003) , 5 , pp. 1019–1026.
- [29] : Niar K. Julianti, Tantri K. Wardani, Ignatius Gunardi, Achmad Roesyadi : Effect of Calcination at Mg-Al Hydrotalcite Synthesis using co-Precipitation Method, *Journal of Pure and Applied Chemistry Research* ,(2017), 6 (1), pp. 7-13.
- [30] : Nawal Drici : Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés, *Thèse de Doctorat de l'Université Sorbonne Paris Cité*, (2015), p. 8-30.
- [31] : A.I. Khan, D. O'Hare, *Journal of Materials Chemistry*, (2002), 12, pp. 3191–3198.

- [32] : Hong Yan, Min Wei, Jing Ma, David G. Evans and Xue Duan : Plane-Wave Density Functional Theory Study on the Structural and Energetic Properties of Cation-Disordered Mg-Al Layered Double Hydroxides, *J. Physical Chemistry.A*, (2009), 113, pp. 6133–6141.
- [33] : K. Djedid, N. Rezak, N. Bettahar et A. Bahmani : Utilisation de matériaux macroporeux dans le traitement des eaux polluées, *Revue des Energies Renouvelables ICESD'11*, Adrar (2011), p. 249 – 260.
- [34] : Farida Harrlekas : Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico-chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile, *Thèse de Docteur de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine*, (2008), p. 5-16.
- [35] : Rachid Hammoum : Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate delithium (PPLN), *Thèse de Doctorat de l'Université Paul Verlaine de Metz*, (2008), p. 25-40.
- [36] : Catherine E Housecroft, Alan G Sharpe : *Chimie inorganique*, 3<sup>ème</sup> Édition de Boeck, (2015), p. 100-110.
- [37] : Nicholas Stone, Catherine Kendall, Jenny Smith, Paul Crow and Hugh Barr : Raman spectroscopy for identification of epithelial cancers, *J. Faraday Discussions*, (2004), 126, pp. 141–157.
- [38] : Joseph B. Lambert et al : introduction to organic spectroscopy, *Macmillan publ N.Y* (1987).
- [39] : J. Theo Kloprogge, Leisel Hickey and Ray L. Frost : FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydroxalcalites, *Journal of Raman Spectroscopy*, (2004), 35, pp. 967-974.
- [40] : Hartwing schulz , Malgorzata Baranska : identification and quantification of valuable plant substances by IR ans Raman spectroscopy, *J.Vibrational spectroscopy* (2007), 43, pp. 13-25.
- [41] : Ramazan Kizil, Joseph Irudayaraj, And Koushik Seetharaman: Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (2002), 50, pp. 3912-3918.
- [42] : Dominique Genet, Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.). *Etudiant en thèse - Laboratoire de Synthèse Organique (DCSO) - Ecole Polytechnique, relu par Christian Ley (Maître de Conférences à l'ENS - UMR 8640 - Processus d'Activation Sélectif par Transfert d'Energie Uni électronique ou Radiative (PASTEUR) - Groupe de Photochimie Ultrarapide ).(publié en 2004), site : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-a-la-spectroscopie-infrarouge-ir-754>.*
- [43] : Rui Liu<sup>1</sup>, Ray L. Frost , Wayne N. Martens : Absorption of the selenite anion from aqueous solutions by thermally activated layered double hydroxide, *J. Water Research*, (2009), 43(5). pp. 1323-1329.
- [44] : Niranjana D T Parab and Vikas Tomar : Raman Spectroscopy of Algae: A Review, *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology* , (March 2012).
- [45] : Bessaha Hassiba : Synthèses, Caractérisations et applications d'argiles anioniques du type hydroxalcalite a la dépollution des eaux, *Thèse de Doctorat de l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem Faculté Des Sciences Exactes Et De l'Informatique*, (2014) , p. 36-55.
- [46] : Jobin Yvon : Raman data and analysis. Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring. *Article publié par l'entreprise HORIBA, Voir : <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf>*

- [47]: Bayu Wiyantoko, Puji Kurniawati, Tri Esti Purbaningtias, Is Fatimah : Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios, *J. Procedia Chemistry* 17 (2015) , pp. 21 – 26.
- [48]: Andrey I. Tsyganok , Kunio Suzuki, Satoshi Hamakawa, Katsuomi Takehira and Takashi Hayakawa : Mg–Al layered double hydroxide intercalated with [Ni(edta)]<sub>2</sub>–chelate as a precursor for an efficient catalyst of methane reforming with carbon dioxide, *J. Catalysis Letters* (2001), Vol. 77, No. 1–3
- [49]: S. Arhzaf, M. N. Bennani, S. Abouarnadasse, A. Amhoud : Etude de la basicité de l’Hydrotalcite MgAl-CO<sub>3</sub> et de son oxyde mixte par adsorption du phénol et par mesure de l’activité catalytique dans la condensation du Furfural avec l’acétone, *Journal of Materials and Environmental Science*, (2016), 7 (11), p. 4226-4236.
- [50]: Baptiste Charbonnier : Développement de procédés de mise en forme et de caractérisation pour l’élaboration de biocéramiques en apatites phosphocalciques carbonatées, *Thèse de Doctorat de l’Université De Lyon*, (2016), p. 61-130.
- [51]: Naima Sayah, Abdellah Bakhti et Nathalie Fagel : Étude de l’adsorption du rouge de chlorophénol sur une hydrotalcite calcinée, *Revue des sciences de l'eau*, (2017), Volume 30, numéro 2, p. 79-169.
- [52]: Mathilde Grandjean : Étude de la réactivité et de l’hydratation des particules obtenues par carbonatation de saumures alcalines, *Thèse de Doctorat de l’Université de Lorraine (UL)*, (2013), p. 21-46.
- [53]: Sara J. Palmer , Ray L. Frost , Godwin Ayoko and Tai Nguyen, *Journal of Raman Spectroscopy*, Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcite with CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and (MoO<sub>4</sub>)<sub>2-</sub> anions in the interlayer, *Journal of Raman Spectroscopy*, (March 2008), Volume 39, Issue 3, pp. 395-401
- [54]: R. Dula, K. Wcislo, J. Stoch, B. Grzybowska, E. M. Serwicka, F. Kooli, K. Bahranowski, Layered double hydroxide-derived vanadium catalysts for oxidative dehydrogenation of propane Influence of interlayer-doping versus layer-doping, *Applied Catalysis A: General* 230, (2002), pp. 281-291.