

Faculté des Sciences Exactes et de L'informatique

Département de Physique

Filière : Physique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du Diplôme de Master en Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par :

Melle Moussa Rim

THEME :

Caractérisation par les deux techniques de spectroscopie Raman et Infrarouge de la molécule $MgAlCO_3$ calcinée à différentes températures.

Soutenu le : Lundi 26 juin 2023

Devant le jury composé de :

M. BOURAADA Mohamed	Professeur	Université de Mostaganem	Président
Mme. HENTIT Hafidha	Professeur	Université de Mostaganem	Examinatrice
M. TERKI HASSAINE Mounir MCA		Université de Mostaganem	Encadrant

Année Universitaire 2022-2023

SOMMAIRE

DEDICACES	1
REMERCIEMENTS	2
LISTE DES TABLEAUX	3
LISTE DES FIGURES	4
INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE 1 GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE	6
1 INTRODUCTION :.....	7
1.1 MESURE D'INTENSITE EXPERIMENTALEMENT :	8
1.2 LE ROLE DE LA MECANIQUE QUANTIQUE :	8
1.2.1 L'hamiltonien total :	8
1.3 LE CAS DE L'OSCILLATEUR HARMONIQUE :	11
1.4 LE CAS DE L'OSCILLATEUR ANHARMONIQUE :	14
1.5 POPULATION DES NIVEAUX DE BOLTZMANN :	14
1.6 LES MOLECULES POLYATOMIQUES :	15
CHAPITRE 2 LES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES RAMAN ET INFRAROUGE	17
2 LE PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	18
2.1 LE PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN :	18
2.2 L'INTENSITE DES RAIES :	19
2.3 LES EXPRESSIONS DU MOMENT DIPOLAIRE PERMANENT ET DE LA POLARISABILITE :	20
2.3.1 Cas de la diffusion Raman :	20
2.3.2 Cas de l'infrarouge :	21
2.4 ACTIVITE DES BANDES EN RAMAN ET EN INFRAROUGE (6):.....	22
CHAPITRE 3 PARTIE EXPERIMENTALE	25
3 PREPARATION DE L'ECHANTILLON	26
3.1 INTRODUCTION :	26
3.1.1 Les hydroxydes doubles lamellaires :	26
3.1.2 Préparation de la phase :	27
3.2 PROPRIETES DES HDL :	28
3.3 DIFFERENTS APPLICATIONS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (12) :	28
3.4 PARTIE ENREGISTREMENT DES SPECTRES RAMAN ET INFRAROUGE :	29
3.5 INSTRUMENTATION :	29
3.5.1 L'appareillage utilisé en spectroscopie Raman :	29
3.5.2 L'appareillage utilisé en spectroscopie infrarouge :	30
3.6 ENREGISTREMENTS DES SPECTRES :	31
3.6.1 Les conditions expérimentales en Raman :	31
3.6.2 Le choix de la longueur d'onde :	32
3.6.3 L'effet de bruit sur le spectre :	33
3.6.4 L'effet de la fluorescence de spectres Raman :	33
3.6.5 La puissance de laser :	33
3.6.6 Paramètres du spectre Raman :	34
3.6.7 Les spectres étudiés :	34
CHAPITRE 4 INTERPRETATION DES RESULTATS	36
4 INTRODUCTION :.....	37

4.1	LES ATTRIBUTIONS DES BANDES VIBRATIONNELLES :.....	37
4.1.1	<i>Les spectres Raman de la molécule MgAlCO₃ séchée à 105 °C et calcinée à 400 °C et 450 °C</i>	37
4.1.2	<i>Les attributions sont regroupées dans le tableau ci-dessous :</i>	38
4.1.3	<i>Les spectres Raman enregistrés de la molécule MgAlCO₃ calcinée à températures 500°C, 550°C, 700°C et 900°C:</i>	39
4.1.4	<i>Les attributions sont regroupées dans le tableau ci-dessous :</i>	39
4.2	INTERPRETATION DES SPECTRES RAMAN DE LA MOLECULE MgAlCO₃	41
4.3	COMPARAISON ENTRE LES DEUX SPECTRES RAMAN ET INFRAROUGE (16; 17):.....	42
4.3.1	<i>Les attributions sont regroupées dans le tableau ci-dessous :</i>	42
4.3.2	<i>Interprétation de la comparaison entre les spectres Raman et IR :</i>	43
4.4	DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE FORCE A PARTIR DES RESULTATS EXPERIMENTAUX :.....	43
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	45
	REFERENCES.....	46

Dédicaces

*Je ne peux jamais remercier suffisamment mes parents qui ont su toujours être à mes côtés. Mon frère, mes sœurs et toute ma famille, qui m'ont accordé un soutien moral sans limite.
Ce travail leur est dédié.*

Remerciements

*Mes premiers remerciements s'adressent à mon encadrant de mémoire
Monsieur TERKI HASSAINE Mounir pour ses compétences, ses conseils, sa
disponibilité, ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire ;*

*Ses idées, son investissement personnel dans la correction de ce mémoire, pour son
aide et pour la grande patience dont il a fait preuve lors de la rédaction ;*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à tous les membres du jury,
Monsieur BOURAADA Mohamed et Madame HENTIT Hafidha d'avoir accepté
d'examiner ce travail.*

Liste des Tableaux

Tableau 2.1 : Les avantages et inconvénients de la spectroscopie infrarouge et Raman	24
Tableau 3.2 : Données expérimentales.	32
Tableau 4.1 : Attributions des raies du spectre Raman de la Figure 4.1.....	38
Tableau 4.2 : Attributions des raies du spectre Raman de la Figure 4.2.....	40
Tableau 4.3 : Attribution <i>LDHCO₃</i> en Raman et en infrarouge.	43
Tableau 4.4 : Valeurs expérimentales de la constante de force.	44

Liste des Figures

Figure 1.1 : A : Emission spontanée, B : Absorption, C : Emission induite (stimulée).....	7
Figure 1.2 : Les différentes régions du spectre électromagnétique.....	8
Figure 1.3 : Niveaux d'énergie électronique E', E'' , vibrationnelle ν', ν'' et rotationnels ($J'J''$).	9
Figure 1.4 : Modèle simple de l'oscillateur harmonique.....	11
Figure 1.5 : Fonctions d'onde des trois premiers niveaux vibrationnels d'une molécule diatomique dans l'approximation harmonique.....	13
Figure 1.6 : Comparaison entre les courbes d'énergie potentielle correspondant à l'oscillateur harmonique (traits pointillés) et anharmonique (traits continus) dans le cas d'une molécule diatomique.....	14
Figure 2.1 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.	18
Figure 2.2 : Absorption dans l'infrarouge $\Delta E = h\nu$	18
Figure 2.3 : Diffusion Raman $\Delta E = h\nu_0 - h\nu_{Raman}$	19
Figure 2.4 : Les raies spectrales de la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes.	20
Figure 2.5 : Mécanismes de diffusion Raman et Rayleigh en cas de $\nu_0 \gg \nu_{vib}$ (9).	20
Figure 3.1 : Représentation de la structure de matériaux de type HDL (13).	27
Figure 3.2 : Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires.	28
Figure 3.3 : Photographie de spectromètre Raman (Renishaw InVia).....	30
Figure 3.4 : Schéma représentant les différentes parties d'un spectromètre Raman. (Renishaw InVia).	30
Figure 3.5 : Schéma de l'interféromètre de Michelson.....	31
Figure 3.6 : Spectre Raman de silicium.	32
Figure 3.7 : Effet de la fluorescence sur le spectre du $LDHCO_3$	33
Figure 3.8 : Paramètres d'une bande Raman.	34
Figure 3.9 : Les spectres expérimentaux en Raman.....	35
Figure 3.10 : Le spectre expérimental en infrarouge.	35
Figure 4.1 : Les spectres Raman de la molécule $MgAlCO_3$ séché et calciné à différents températures	37
Figure 4.2 : Les spectres Raman de la molécule $MgAlCO_3$ calciné à différents températures	39
Figure 4.3 : Les spectres de la molécule $MgAlCO_3$ en Raman et infrarouge séché à $T = 105^\circ C$	42

Introduction générale

La spectroscopie occupe une position spéciale en physique, en chimie et en science, en général, elle permet de déterminer la composition de la matière à étudier.

Le but de ce travail, est de caractériser par les deux techniques spectroscopiques Raman et infrarouge la molécule **MgAlCO₃ HDL (Hydroxydes Doubles Lamellaires [Mg₆Al₂(OH)]₁₆CO₃, 4H₂O (MgAl – CO₃)** calcinées à différentes températures.

Le HDL est formé d'un empilement de feuillets de type brucitique (**Mg(OH)₂**). Ces matrices possèdent des propriétés intéressantes telles qu'une composition variable et une grande capacité d'échange anionique. L'échange anionique dans les HDL dépend, de l'interaction électrostatique entre les feuillets, du type d'anions échangeables, de la charge et du rayon ionique des anions à intercaler et en général des températures plus élevées (1). C'est pour cette raison dans ce travail, on s'intéresse à la présence de l'anion organique **CO₃²⁻** dans la molécule HDL hydrotalcite synthétisée par M. Bouraada dans son laboratoire (2) à différentes températures en utilisant pour la première fois, la spectroscopie Raman.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

- Le chapitre **1** est dédié à la présentation de quelques connaissances fondamentales sur la spectroscopie ;
- Le chapitre **2** étudie les deux techniques de spectroscopie Raman et infrarouge ;
- Le chapitre **3** est dédié à la préparation de l'échantillon et à l'appareillage utilisé, ainsi qu'aux conditions expérimentales utilisées pour enregistrer les spectres Raman et infrarouge ;
- Le chapitre **4** concerne l'analyse et l'interprétation des raies vibrationnelles apparues dans les différents spectres expérimentaux et la comparaison des résultats obtenus par les deux techniques spectroscopiques Raman et infrarouge.

On termine ce mémoire avec une conclusion générale, et des perspectives.

Chapitre 1

Généralités sur la spectroscopie

1 Introduction :

Le spectre peut être généré par l'excitation d'une molécule par une onde électromagnétique de fréquence ν ou par un faisceau de particules (électrons, protons etc.) et la réponse de la molécule se manifeste sous forme d'un spectre d'absorption, ou d'un spectre d'émission (spontanée ou induite) ou d'un spectre de diffusion (3) . En spectroscopie d'émission une molécule passe d'un état excité E_2 vers un état d'énergie plus bas E_1 et émet une énergie sous forme d'un photon. En spectroscopie d'absorption la molécule absorbe le photon incident puis subit une transition de l'état fondamental E_1 vers l'état excité E_2 . la diffusion Raman est un cas spécial, que nous traiterons plus tard (4) .

$$\Delta E = h\nu = |E_2 - E_1| \quad (1.1)$$

Avec :

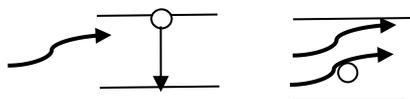
- ΔE : L'énergie fournie par l'onde électromagnétique ;
- h : Constante de Planck.



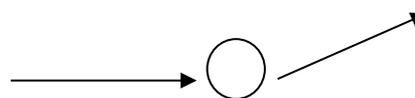
A: Emission spontanée



B : Absorption



C: Emission induite(stimulée).



D: Diffusion.

Figure 1.1 : **A** : Emission spontanée, **B** : Absorption, **C** : Emission induite (stimulée) **D**: Diffusion.

On définit la fréquence ν d'une radiation électromagnétique par la relation suivante :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.2)$$

Avec :

- λ : La longueur d'onde de la radiation électromagnétique dans le vide ;
- c : La vitesse de la lumière dans le vide (égale à $2,99792458 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$) .
- Le nombre d'onde $\tilde{\nu}$ ($en cm^{-1}$) d'une radiation s'écrit :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1.3)$$

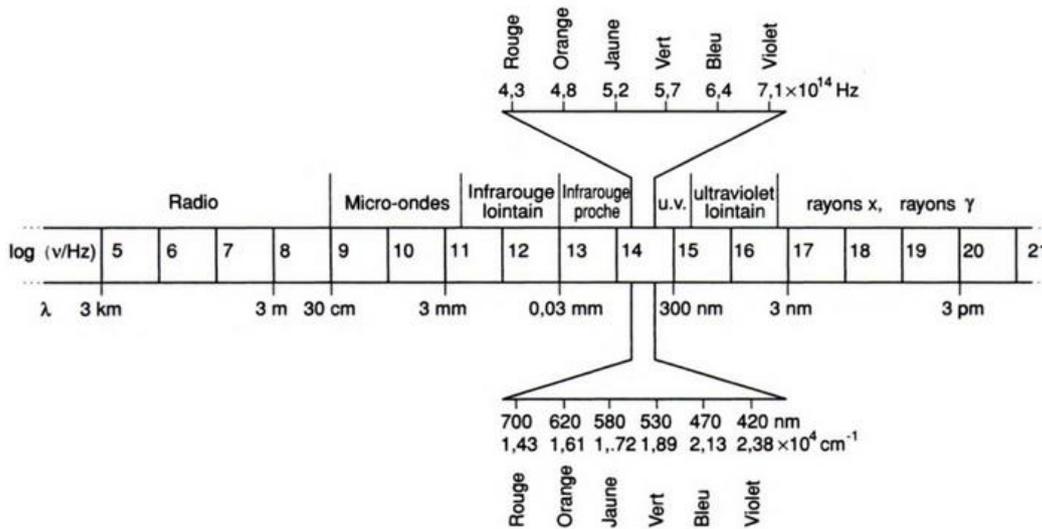


Figure 1. 2 : Les différentes régions du spectre électromagnétique.

1.1 Mesure d'intensité expérimentalement :

La transmittance, T c'est le rapport de l'intensité émergente I sur l'intensité incidente I_0 est donnée par la loi de Beer –Lambert (éq 1.4) :



$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon M l} \quad (1.4)$$

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon M l} \quad (1.5)$$

On applique le logarithme décimal :

$$\text{Log} T = \frac{I}{I_0} = -\epsilon M l \quad (1.6)$$

Avec :

- ϵ : Le coefficient d'absorption molaire ($L \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) ;
- M : La concentration molaire ($\text{mol} \cdot L^{-1}$);
- L : La longueur de trajet du rayonnement dans l'échantillon (cm).

1.2 Le rôle de la mécanique quantique :

1.2.1 L'hamiltonien total :

$$H = T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (1.7)$$

Les niveaux énergétiques sont de type (3) :

- Rotationnels ;
- Vibrationnels ;
- Electroniques.

L'énergie totale de la molécule peut écrire sous la forme suivante :

$$E_{tot} = E_{él} + E_{vib} + E_{rot} \quad (1.8)$$

La fonction d'onde totale de la molécule pourra être expliciter sous la forme d'un produit de trois contributions (partie électronique, partie vibrationnelle et partie rotationnelle) :

$$\psi_{tot} = \psi_{él}\psi_{vib}\psi_{rot} \quad (1.9)$$

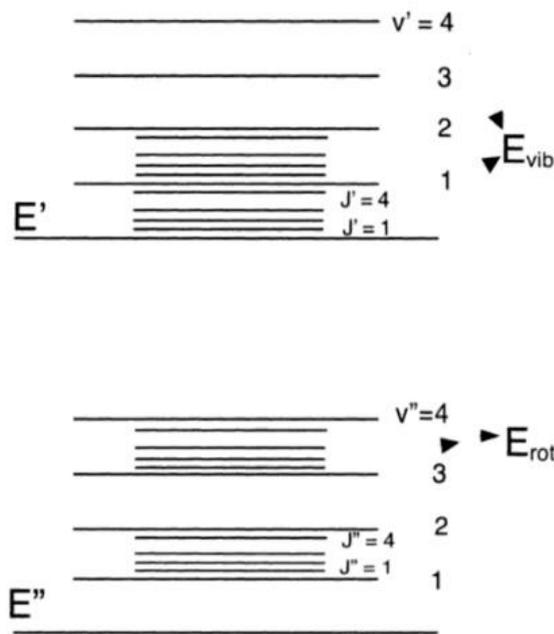


Figure 1.3 : Niveaux d'énergie électronique (E', E'') , vibrationnelle (v', v'') et rotationnels (J', J'').

Les règles de sélection des transitions sont déterminées par la condition sur le moment de transition R_v :

$$R_v = \int \Psi_i^* T \Psi_f d\tau \neq 0 \quad (1.10)$$

Avec :

- Ψ_i^* , Ψ_f : Fonctions d'ondes des états initiaux et finaux respectivement des molécules ;
- T : Opérateur de transition.

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

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

$$\Delta\tilde{E} = \tilde{E}_{J''} - \tilde{E}_{J'} = \tilde{\nu}_{J' \rightarrow J''} \quad (1.11)$$

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

$$\Delta\tilde{E} = \tilde{E}_{v''} - \tilde{E}_{v'} = \tilde{\nu}_{v' \rightarrow v''} \quad (1.12)$$

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, exemple : de $v_0 \rightarrow v_1$, nommée la bande fondamentale $\tilde{\nu}_1$.

- **Bandes chaudes** :

Ce sont des transitions entre les niveaux excités et d'autres niveaux excités, exemples : la bande chaude de $(v_1 \rightarrow v_2)$, nommée la bande chaude $(\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1)$;

- **Bandes harmoniques** :

Ce sont des transitions entre le niveau fondamental et les harmoniques, exemple de $v = 0 \rightarrow v_2 + v_2$ correspond à la bande harmonique $2\tilde{\nu}_2$;

- **Bandes de combinaison** :

C'est la combinaison entre deux bandes fondamentales, harmoniques ou autres, par exemple : $(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2)$; $(\tilde{\nu}_2 + 2\tilde{\nu}_4)$...

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

$$\Delta\tilde{E} = \tilde{E}_{e''} - \tilde{E}_{e'} = \tilde{\nu}_{e' \rightarrow e''} \quad (1.13)$$

Le mot "raie" c'est la transition entre deux niveaux dans une bande vibrationnelle.

Avec :

- J : Nombre quantique principal de rotation ;
- v : Nombre quantique principal de vibration ;
- e : Nombre quantique principal électronique.

Dans notre cas, on s'intéresse seulement à la vibration parce que la molécule étudiée est à l'état solide.

1.3 Le cas de l'oscillateur harmonique :

Une vibration moléculaire se crée lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique absorbent les radiations électromagnétiques (3; 5).

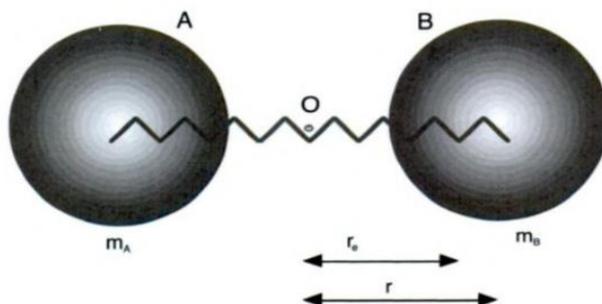


Figure 1.4 : Modèle simple de l'oscillateur harmonique.

Considérons une molécule diatomique formée par deux atomes couplés par un ressort, de masse m_A et de masse m_B qui se trouvent à une distance d'équilibre $r = r_e$ (Figure 1.4).

Dans ce cas, On applique la loi de Hooke :

$$F = -kx \quad (1.14)$$

Sachant que, la force interne de rappel s'écrit comme :

$$\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}} V \quad (1.15)$$

Avec :

- V : Energie potentielle créée par la force interne de rappel.

Pour déterminer l'équation du mouvement on résout l'équation suivante :

$$\begin{cases} m_A \frac{d^2 r_A}{dt^2} = -k(r - r_e) \\ m_B \frac{d^2 r_B}{dt^2} = -k(r - r_e) \end{cases} \quad (1.16)$$

Avec :

- $x^2 = (r - r_e)^2$: Le déplacement par rapport à la longueur de la liaison entre les deux atomes à l'équilibre r_e ;
- k : La constante de force , exprimée en ($N.cm^{-1}$ ou $dyne.cm^{-1}$) ;
- r_A et r_B : Les distances respectives des atomes 1 et 2 au centre de masse, s'écrivent comme :

$$\begin{cases} r_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} r \\ r_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} r \end{cases} \quad (1.17)$$

Les équations (1.16) et (1.17) peuvent être combinées pour former une seule équation :

$$\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \frac{d^2 r}{dt^2} = -K (r - r_e) \quad (1.18)$$

La masse réduite μ est définie par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad (1.19)$$

Ce qui donne :

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (1.20)$$

On peut écrire l'équation (1.18), sous forme équivalent :

$$\mu \frac{d^2 r}{dt^2} = -K (r - r_e) \quad (1.21)$$

A partir de l'équation (1.15) le potentiel s'écrit :

$$V = \frac{1}{2} K (r - r_e)^2 \quad (1.22)$$

L'équation de Schrödinger dans le cas général est de la forme suivante :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi = E \psi \quad (1.23)$$

Avec :

- ψ : Fonction d'onde ;
- E : Les valeurs propres ;
- $\hbar = h/2\pi$.

Dans le cas du système à une dimension x :

- Le potentiel s'écrit :

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (1.24)$$

- L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi_v}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi_v = E \psi_v \quad (1.25)$$

Avec :

- ψ_v : Les fonctions d'onde vibrationnelles.

Les valeurs propres obtenues par diagonalisation de l'hamiltonien sont sous forme de :

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.26)$$

Avec :

La fréquence ν de vibration du système (en Hz ou s^{-1}) :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1.27)$$

Avec :

- ν : Nombre quantique vibrationnel entier positif ou nul : $\nu = 0, 1, 2 \dots$

Les fonctions propres de vibration ont pour expression (5):

$$\psi_v = N_v e^{-\frac{1}{2}ax^2} H_v \sqrt{ax} \quad (1.28)$$

Avec :

- N_v : Une constante de normalisation ;
- H_v : le polynôme d'Hermite de rang ν ;
- $a = \frac{\sqrt{\mu k}}{h}$

$$\begin{cases} H_0(X) = 1 \\ H_1(X) = 2X \\ H_2(X) = 4X^2 - 12X \end{cases} \quad (1.29)$$

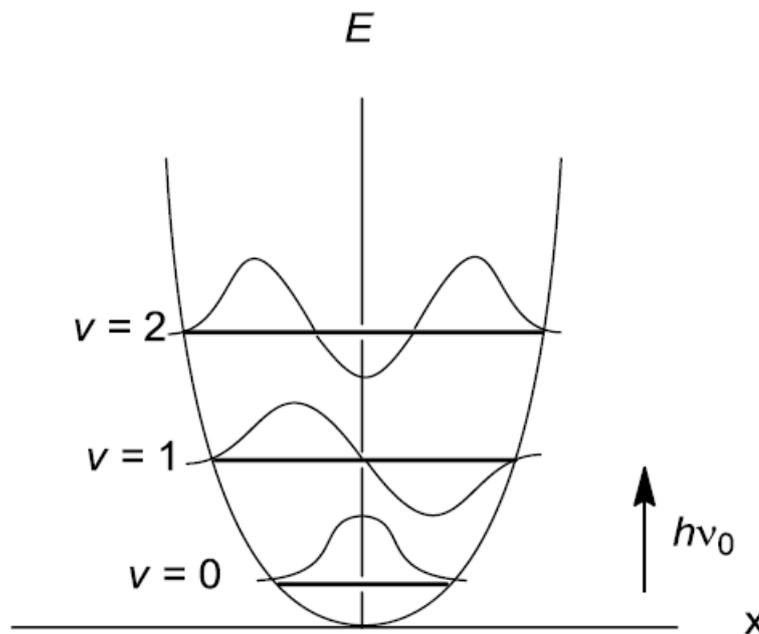


Figure 1.5 : Fonctions d'onde des trois premiers niveaux vibrationnels d'une molécule diatomique dans l'approximation harmonique.

1.4 Le cas de l'oscillateur anharmonique :

On parle de l'oscillateur anharmonique lorsque la distance entre les molécules augmente donc la force d'attraction entre ces atomes diminue. La courbe d'énergie potentielle d'un oscillateur anharmonique qui est représenté sur la **Figure 1.6**, qui montre que les niveaux vibrationnels ne sont pas équidistants, l'intervalle entre les lignes décroît lorsqu'on passe d'un niveau à un niveau supérieur (3) .

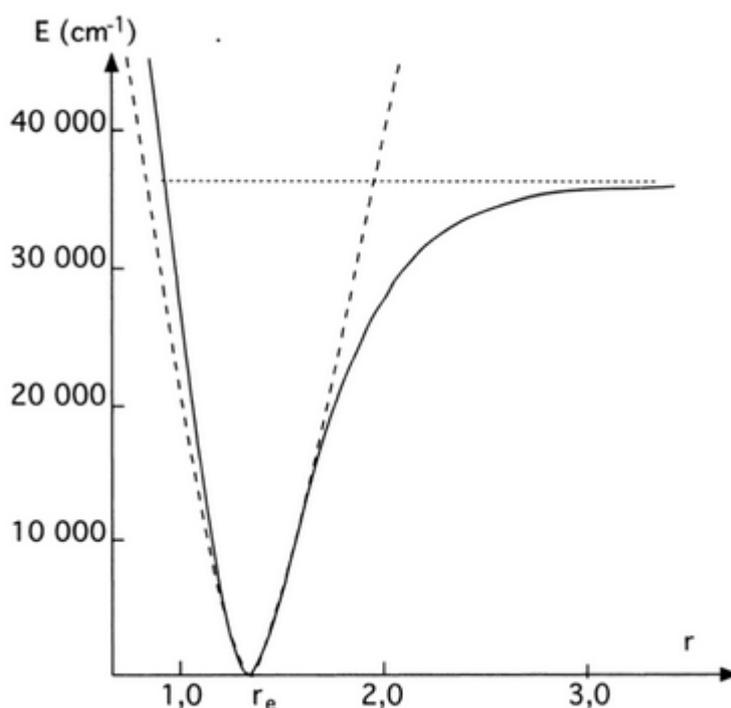


Figure 1.6 : Comparaison entre les courbes d'énergie potentielle correspondant à l'oscillateur harmonique (traits pointillés) et anharmonique (traits continus) dans le cas d'une molécule diatomique.

Lorsqu'on introduit ce potentiel dans l'équation de Schrödinger, on obtient l'expression des niveaux d'énergie comme suit :

$$\tilde{E} = \tilde{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu} x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{\nu} y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \quad (1.30)$$

Avec :

- $\tilde{\nu} x_e, \tilde{\nu} y_e$: Constantes d'anharmonicité ou bien « corrections d'anharmonicité ».

1.5 Population des niveaux de Boltzmann :

L'énergie incidente peut être d'origine lumineuse, cinétique ou thermique s'il s'agit de l'énergie non lumineuse, l'atome pourra se retrouver dans l'un ou l'autre état excité $E_1, E_2, E_3 \dots$ Suivant la quantité d'énergie qui est absorbée (**Figure 1.7**).

La population dans chaque niveau par rapport à la population du niveau fondamental est donnée par la loi de distribution de Boltzmann (6):

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp \frac{(-\Delta E_v)}{KT} \quad (1.31)$$

Avec :

- $\Delta E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) ;$ (1.32)
- N_n : Nombre d'atomes ou molécules dans l'état excité ;
- N_m : Nombre d'atomes dans l'état fondamental ;
- k : Constante de Boltzmann ($1,380658 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$) ;
- T : La température en ° Kelvin ;
- $g_n = g_m = 1$: Dégénérescence dans le cas de la vibration.

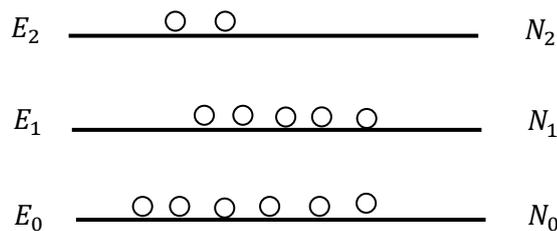


Figure 1.7 : La population dans différents niveaux.

1.6 Les molécules polyatomiques :

Pour une molécule polyatomique une vibration moléculaire ou un mode de vibration correspond à un mouvement périodique de fréquence ν de chacun des atomes constitutifs de la molécule isolée qui est formée de N atomes qui peuvent bouger selon trois directions dans l'espace (x, y, z) , chaque mode normal se comporte comme un oscillateur indépendant.

- Dans les cas des molécules non-linéaires le nombre de modes fondamentaux de vibration est $3N - 6$;
- Dans le cas des molécules linéaires le nombre de modes fondamentaux de vibration est $3N - 5$.

a) Exemple de CO_2 (7) :

Nombre de modes fondamentaux de vibration = $3(3) - 5 = 4$.

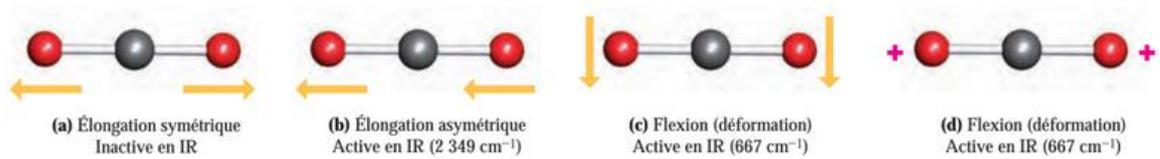


Figure 1.8 : Les modes de vibration de CO_2 .

Donc, la molécule linéaire CO_2 , a quatre modes de vibration représentés sur la Figure 1.8.

b) Exemple de SO_2 :

Nombre de modes fondamentaux de vibration = $3(3) - 6 = 3$.

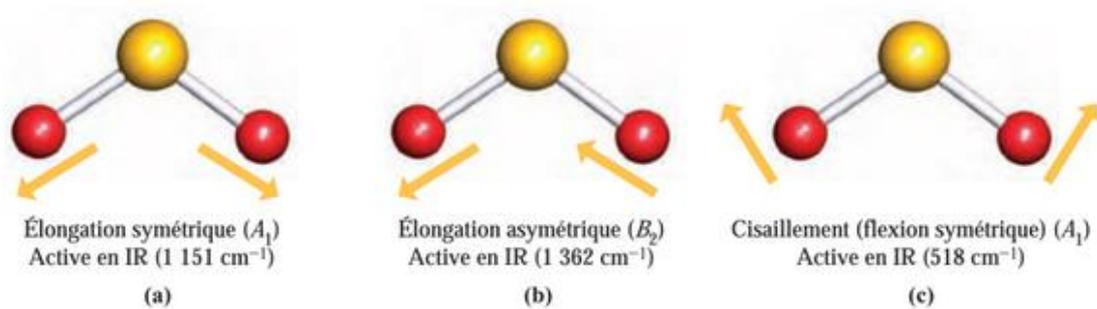


Figure 1.9 : Les modes de vibration de SO_2 .

Donc, la molécule non-linéaire SO_2 , a trois modes de vibration représentés sur la Figure 1.9.

Chapitre 2

Les Techniques spectroscopiques Raman et infrarouge

2 Le principe de la spectroscopie infrarouge :

Le rayonnement infrarouge (IR) est divisé en trois régions selon les longueurs d'onde : le proche IR entre $0,75$ et $2,5 \mu\text{m}$ ($4000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$), le moyen IR entre $2,5$ et $25 \mu\text{m}$ ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) et le lointain IR entre 25 et $1000 \mu\text{m}$ ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$) (Figure 2.1).

Un rayonnement polychromatique d'intensité I_0 est envoyé sur le matériau, et l'intensité du faisceau transmis I est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement (Figure 2.2) (8).

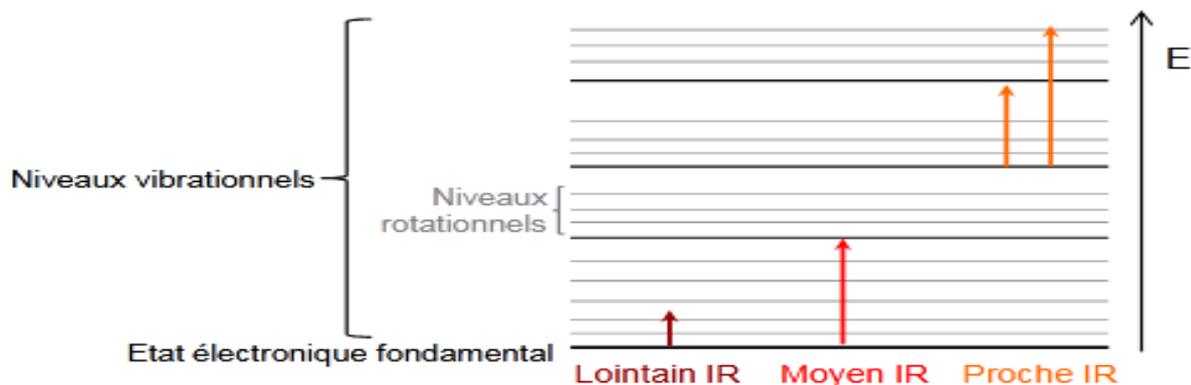


Figure 2.1 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.

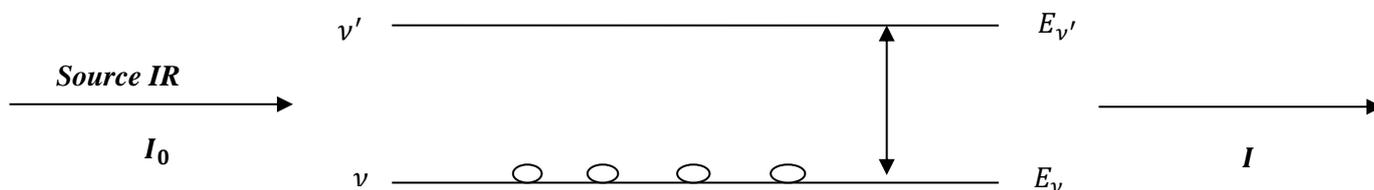


Figure 2.2 : Absorption dans l'infrarouge $\Delta E = h\nu$

2.1 Le Principe de la spectroscopie Raman :

Le principe de la spectroscopie Raman est simple. En éclairant un échantillon par un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser de fréquence ν_0 . L'énergie E_0 du rayonnement incident est définie par la relation suivante (9).

$$E_0 = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (2.1)$$

Avec :

E_0 : L'énergie du rayonnement incident (*en joule*);

ν_0 : Fréquence du rayonnement incident ;

c : Vitesse de la lumière dans le vide (*égale à $2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$*) ;

λ_0 : Longueur d'onde de la radiation incidente.

Le rayonnement laser est situé dans le visible ou le proche infrarouge, il donne des résultats très précis. Aussi on peut enregistrer des raies observées de faibles intensités, en un temps très court.

2.2 L'intensité des raies :

A partir de la loi de Boltzmann, la probabilité d'avoir des molécules dans un état vibrationnel excité est plus faible que celle de les avoir dans un état stable et l'intensité d'une raie de diffusion Raman dépend du nombre de molécules présentes dans l'état initial, les raies stokes sont plus intenses que les raies anti-stokes (**Figure 2.4**) parce que l'excitation dans le cas de la diffusion anti-stokes se fait à partir d'un niveau énergétique supérieur à celui de la diffusion stokes. Expérimentalement on mesure uniquement les raies stokes du spectre (8).

La grande partie des photons est transmis, réfléchis ou absorbés et une partie faible est diffusée suivant trois mécanismes (9).

- ❖ **La diffusion Raman stokes** : Une partie de la lumière est diffusée de fréquence ν plus faible que la fréquence du rayonnement incident : C'est une diffusion inélastique ;
- ❖ **La diffusion Raman anti-stokes** : Une partie de la lumière est diffusés de fréquence ν plus grande que la fréquence du rayonnement incident : c'est une diffusion inélastique ;
- ❖ **La diffusion Rayleigh** : La plus grande partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν que la fréquence du rayonnement incident : C'est une diffusion élastique.

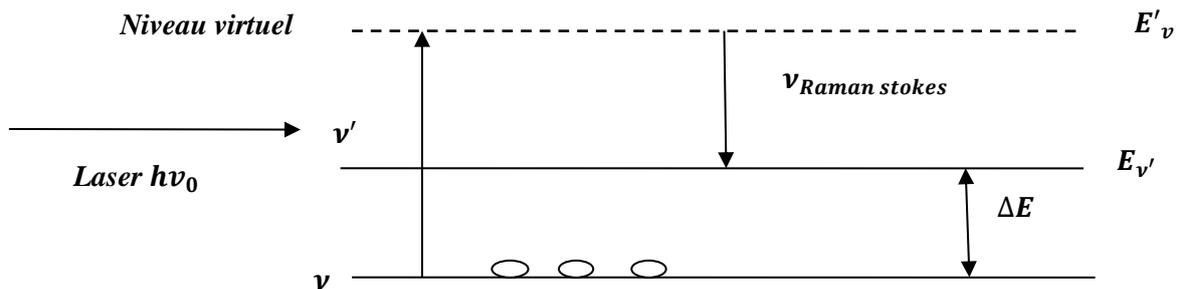


Figure 2.3 : Diffusion Raman $\Delta E = h\nu_0 - h\nu_{\text{Raman}}$.

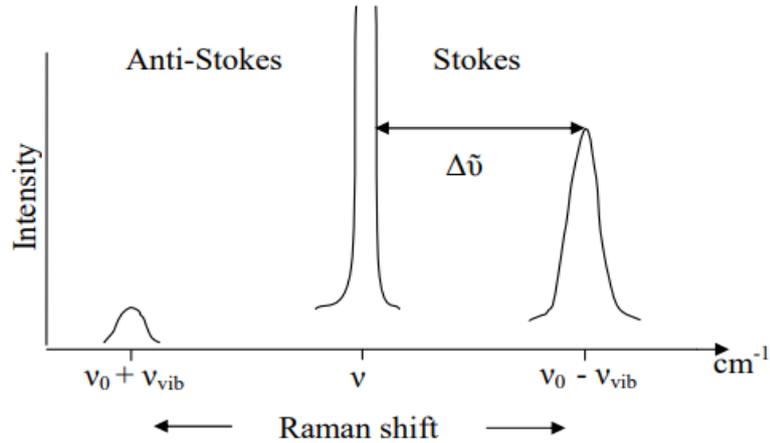


Figure 2.4 : Les raies spectrales de la diffusion Raman stokes et anti-stokes.

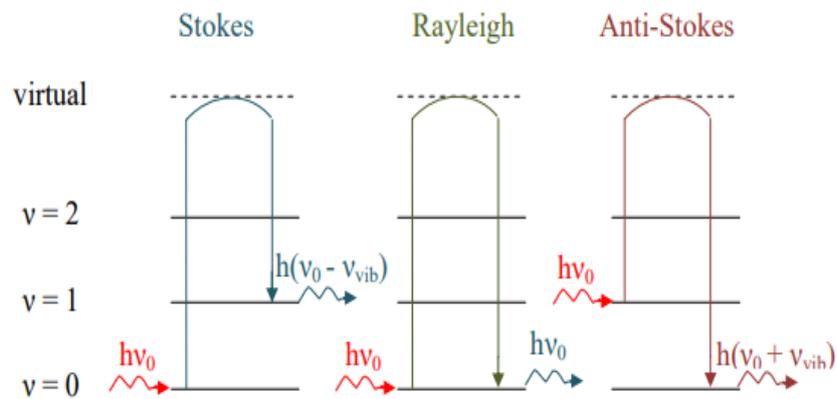


Figure 2.5 : Mécanismes de diffusion Raman et Rayleigh en cas de $\nu_0 \gg \nu_{vib}$ (9).

2.3 Les expressions du moment dipolaire permanent et de la polarisabilité :

2.3.1 Cas de la diffusion Raman :

Le phénomène de diffusion est lié à la polarisabilité de la molécule, la polarisabilité c'est la déformation de nuage électronique sous l'effet d'un champ électrique appliqué (10; 6):

$$\vec{\mu}_{induit} = \vec{\alpha}\vec{E} \quad (2.2)$$

La polarisabilité mesure le degré des déplacements des électrons par rapport aux noyaux, elle a une propriété anisotropique c'est pour ça la polarisabilité, s'écrit sous forme de matrice.

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Le champ électrique appliqué est donné par la relation suivante :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.4)$$

Avec :

- \vec{E}_0 : Amplitude de vibration ;
- ν_0 : Fréquence du laser.

Ainsi la polarisabilité peut s'exprimer comme :

$$\vec{\mu}_{induit} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.5)$$

Si on suppose que la molécule vibre à la fréquence ν_{vib} et q représente la variation de la position du centre de masse de la molécule par rapport à la position d'équilibre, on a :

$$q = q_0 \cos(2\pi \nu_{vib} t) \quad (2.6)$$

Avec :

- q_0 : L'amplitude vibratoire.

Si les mouvements de la molécule entraînent une variation de la polarisabilité et si on suppose que ces variations sont de faible amplitude, on peut utiliser le développement de Taylor autour de la position d'équilibre et on peut écrire :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{dq^2}\right) q^2 + \dots \quad (2.7)$$

En remplace l'équation (2.7) dans l'équation (2.5) on obtient :

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{induit} &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) q \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \dots \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) q_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_{vib} t + \dots \end{aligned} \quad (2.8)$$

On sait que :

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos (A + B) + \cos (A - B)] \quad (2.9)$$

Donc on peut réécrire l'équation (2.8) :

$$\vec{\mu}_{induit} = \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t}_{1^{ère}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) q_0 \vec{E}_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t\}]}_{2^{ème}} \quad (2.10)$$

Le premier terme de l'équation (2.10) correspond à la diffusion **Rayleigh**, et le deuxième terme correspond à la diffusion **Raman (stokes et anti stokes)**.

2.3.2 Cas de l'infrarouge :

Un rayonnement IR sera absorbé si seulement le moment dipolaire permanent $\mu_{permanent}$ varié au cours du mouvement de la molécule.

Le moment dipolaire permanent peut se développer en série de Taylor comme :

$$\mu_p = \mu_0 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right) q + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\right) q^2 + \dots \quad (2.11)$$

2.4 Activité des bandes en Raman et en infrarouge (6):

Pour qu'une transition soit permise, il faut que le moment de transition soit différent de zéro, $R_v \neq 0$.

$$R_v = \int \Psi_v'^* T \Psi_v'' d\tau \neq 0 \quad (2.12)$$

❖ Pour la diffusion Raman :

$$T = \alpha$$

Si on injecte l'équation (2.7) dans l'équation (2.12) le moment de transition vibratoire Raman devient :

$$R_v = \alpha_0 \int \Psi_v'^* \Psi_v'' dq + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) \int \Psi_v'^* q \Psi_v'' dq + \dots \quad (2.13)$$

$\Psi_v'^*$ et Ψ_v'' sont orthornormées, $v' \neq v''$ ce qui donne :

$$\int \Psi_v'^* \Psi_v'' dq = 0 \quad (2.14)$$

L'équation (2.13) devient :

$$R_v = \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) \int \Psi_v'^* q \Psi_v'' dq + \dots \quad (2.15)$$

Pour que $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)$ soit non nul, nous donne les règles de sélection :

$$\Delta v = \pm 1$$

❖ Pour l'infrarouge :

$$T = \mu_p$$

Si on injecte l'équation (2.11) dans l'équation (2.12) on obtient :

$$R_v = \mu_0 \int \Psi'_v \Psi''_v dq + \left(\frac{d\mu}{dq}\right) \int \Psi'_v q \Psi''_v dq + \dots \quad (2.16)$$

Ψ'_v et Ψ''_v sont orthonormées, $v' \neq v''$ ce qui donne :

$$\int \Psi'_v \Psi''_v dq = 0 \quad (2.17)$$

L'équation (2.16) devient :

$$R_v = \left(\frac{d\mu}{dq}\right) \int \Psi'_v q \Psi''_v dq + \dots \quad (2.18)$$

Pour que $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)$ non nul il faut que :

$$\Delta v = \pm 1$$

- ❖ Une vibration est active en Raman si on a un changement dans la polarisabilité ;
- ❖ Une vibration est active en infrarouge si on a une variation de moment dipolaire permanent ;
- ❖ Une vibration peut être active dans l'infrarouge et active dans le Raman ou active dans les deux cas.

Infrarouge		Raman	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ➤ L'enregistrement des spectres IR sont moins coûteux. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Pour avoir un bon signal il faut plus de molécules. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Un bon signal avec très peu d'échantillon 1µg. appliquée dans le domaine biologie, les arts plastiques, les enquêtes policières. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Problème de fluorescence tout dépend de l'échantillon.
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Pas de fluorescence. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Si un échantillon contient de l'eau, il peut fausser les résultats car l'eau absorbe de l'infrarouge. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Activité en Raman dans les régions inactives en infrarouge. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Bibliothèque de spectres encore incomplète.
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Détection des impuretés. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Nécessite des instruments très sensibles et bien accordés. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Le spectre Raman se trouve dans une région spectrale (visible ou UV) plus facile à étudier. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Réglage d'intensité du signal Raman difficile.

Tableau 2.1 : Les avantages et inconvénients de la spectroscopie infrarouge et Raman (10; 11)

Chapitre 3

Partie Expérimentale

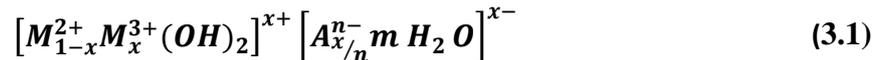
3 Préparation de l'échantillon :

3.1 Introduction :

L'échantillon a été préparé par Monsieur Bouraada Mohammed (2) au niveau du son « *Laboratoire de Valorisation des Matériaux, Equipe des matériaux argileux, Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique, Université de Mostaganem, Algérie* ».

3.1.1 Les hydroxydes doubles lamellaires :

Les argiles anioniques ou les hydrotalcites, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires elles sont notées (LDH) (**Figure 3.1**), leur formule chimique générale est (12).



(Ou $M^{2+}M^{3+}$ sont les cations métalliques divalents et trivalents respectivement qui occupent les sites octaédriques et A^{n-} sont les anions).

Avec :

- M^{2+} : Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} et Ca^{2+} ;
- M^{3+} : Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , La^{3+} et V^{3+} ;
- A^{n-} : CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- ;
- n^- : La charge d'anion ;
- m : Le nombre de la molécule d'eau ;

$$m = 1 - \frac{3}{x} \quad (3.2)$$

- x : La fraction du cation trivalent dans la structure :

$$x = \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}} \quad (3.3)$$

Les couches de la structure peuvent s'empiler de façon différente de manière à former une structure type rhomboédrique ou bien une structure type hexagonal.

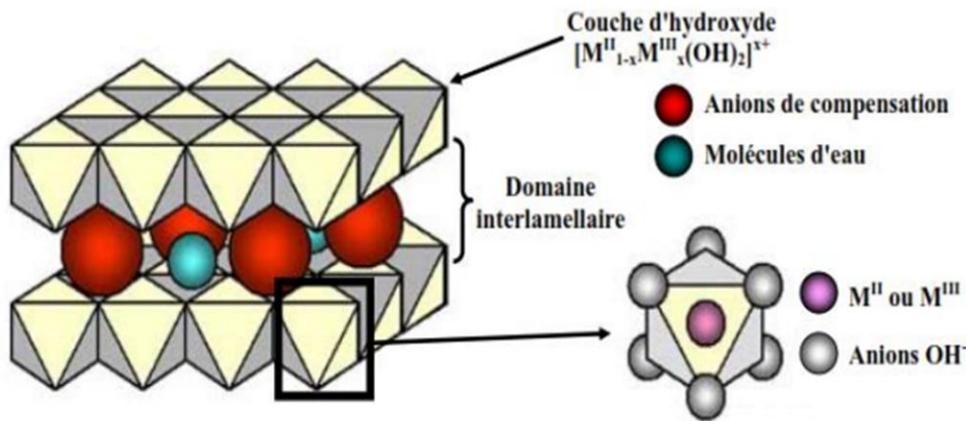


Figure 3.1 : Représentation de la structure de matériaux de type HDL (13).
Préparation de l'échantillon.

Le $MgAlCO_3$ (HDL) a été préparé en utilisant une méthode de co-précipitation (1) conventionnelle mise au point par REICHLÉ avec certaines modifications.

Des solutions mixtes de Mg^{2+} et Al^{3+} ont été préparées par dissolution de **0.1 mol** de chlorure de magnésium hexahydraté $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et de **0.05 mol** de chlorure d'aluminium nonahydraté $AlCl_3 \cdot 9H_2O$ dans **100 ml** d'eau distillée. De la même manière et séparément des solutions contenant de **0.35 mol** de hydroxydes de sodium $NaOH$ et **0.09 mol** de carbonate de sodium Na_2CO_3 ont été préparées respectivement, puis mélangées. A un volume de **100 ml** du mélange ($Mg^{2+} + Al^{3+}$) est ajouté goutte à goutte à la solution de ($NaOH + Na_2CO_3$) à pH constant égal à **10** jusqu'à la formation d'un gel. Le gel obtenu est ensuite transvasé dans un flacon hermétique en verre Pyrex et placé dans une étuve en vue de son traitement hydrothermal.

Le produit de synthèse est ensuite séparé par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer le Cl qui se forme lors de la réaction de synthèse (en testant avec $AgNO_3$), enfin le produit final a été séché à **105 °C** et calciné avec plusieurs températures de **400°C, 450°C, 500°C, 550 °C, 700°C, 900°C** pendant **18 heures**. Le matériau résultant, appelé $MgAlCO_3$ a été broyé dans un mortier d'agate et tamisé avec un tamis de **0.250 mm** (2).

3.1.2 Préparation de la phase :

Le matériau $MgAlCO_3$ a été calciné dans un four à programmation de température avec une montée de température de **1°C/min** de la température ambiante jusqu'à la température désirée. Le solide obtenu est noté HTC ou LDH- $Temp^{\circ}C$. L'objectif de cette calcination est d'éliminer les ions carbonate CO_3^{2-} et la molécule d'eau H_2O .

3.2 Propriétés des HDL :

❖ Méthode de synthèse par échange anionique :

Dans cette méthode la structure iono-covalente des feuillettes est conservée, alors que les liaisons plus faibles (Liaison Van Der Waals) anions/feuillettes sont rompues (12).

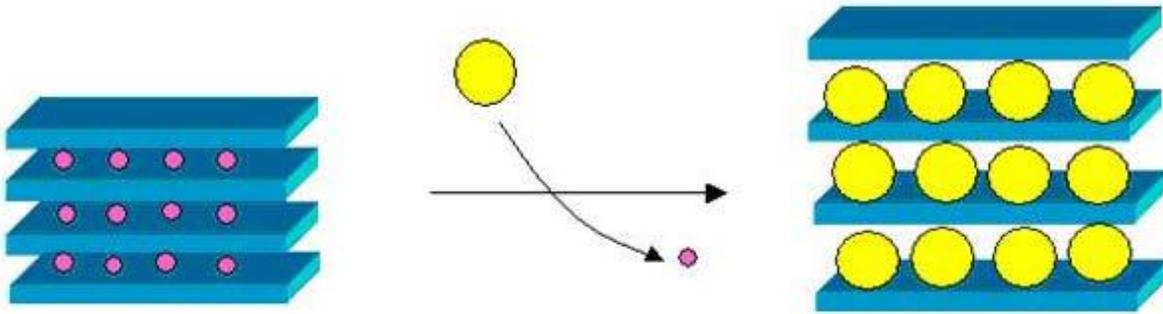


Figure 3.2 : Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires.

❖ Surface spécifique :

La surface spécifique de HDL est un des paramètres très importants en raison de leur application potentielle comme adsorbant ou catalyseur (13).

3.3 Différents applications des hydroxydes doubles lamellaires (12) :

❖ Applications environnementales :

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface ou par échange anionique elles sont utilisées dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux et pour le piégeage de polluants organiques ou inorganiques.

❖ Applications médicales :

Les hydroxydes doubles lamellaires, sont utilisés comme médicament pour lutter contre les ulcères et pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique.

❖ Applications biochimiques :

Certains hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés avec succès dans le transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule cible.

3.4 Partie enregistrement des spectres Raman et infrarouge :

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)*, et le spectre infrarouge a été réalisé 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 cm^{-1} dans la région de 400 à 4000 cm^{-1} .

3.5 Instrumentation :

3.5.1 L'appareillage utilisé en spectroscopie Raman :

L'appareillage qui fut utilisé pour les mesures Raman est composé à l'aide d'un spectromètre Raman appelé Renishaw InVIA, Il est simple à utiliser mais offre des performances exceptionnelles, un débit de signaux élevé, associé à une bonne résolution spectrale et une bonne stabilité (**Figure 3.3**).

Le système est composé de :

- Laser ;
- Microscope ;
- Filtre de réjection ;
- Monochromateur ;
- Dilatateur ;
- Détecteur.

On utilise une diode laser NIR (proche infrarouge)(**785 nm**) comme source d'excitation, la lumière laser sera guidée à l'intérieur du spectromètre à l'aide de différents miroirs.

Un dilatateur de faisceau permet ensuite d'agrandir le diamètre du rayon lumineux.

Un sténopé peut être placé sur le trajet optique, afin de diminuer la taille du spot laser et ainsi limiter la puissance du rayonnement sur l'échantillon, permettant de contrôler plus de précision le plan de focalisation et la surface d'interaction entre le laser et l'échantillon, Une fois la mesure terminée, le spectromètre envoie les données au logiciel. Il s'agit d'un vecteur de valeurs d'intensité optiques mesurées en fonction de la longueur d'onde (**Figure 3.4**) (14).



Figure 3.3 : Photographie de spectromètre Raman (Renishaw InVia).

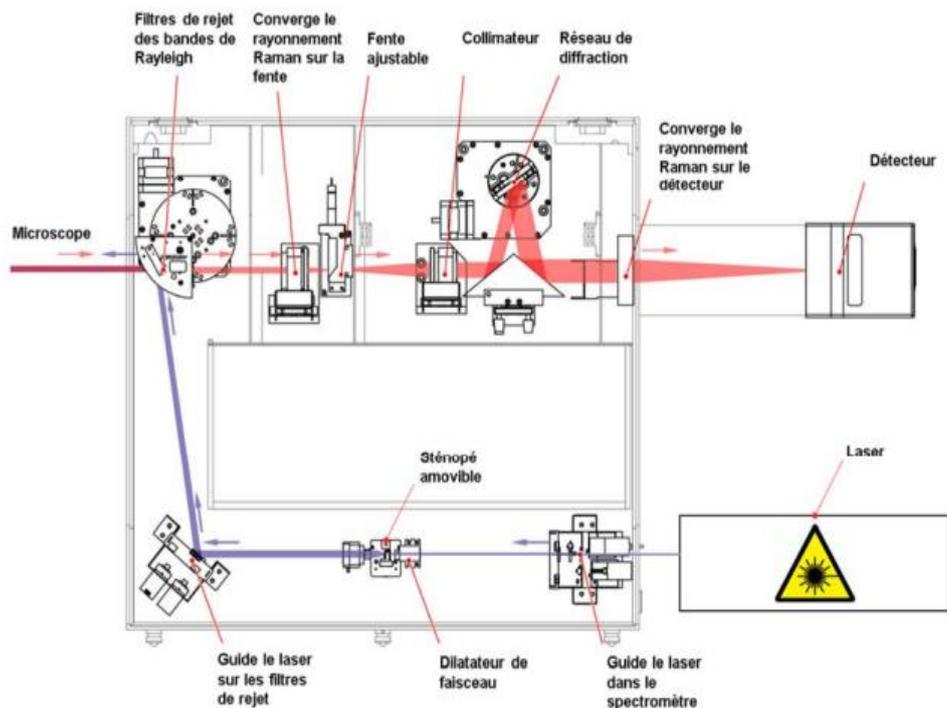


Figure 3.4 : Schéma représentant les différentes parties d'un spectromètre Raman. (Renishaw InVia).

3.5.2 L'appareillage utilisé en spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. L'appareillage est composé de :

- ❖ Deux miroirs l'un fixe et l'autre mobile ;
- ❖ Une lame semi-réfléchissante appelée « séparatrice ».

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 émergent est augmenté de $2d$, et les deux faisceaux sont déphasés. Le signal que nous obtenons c'est un spectre dont l'intensité varie en fonction du nombre d'onde (Figure 3.5) (8).

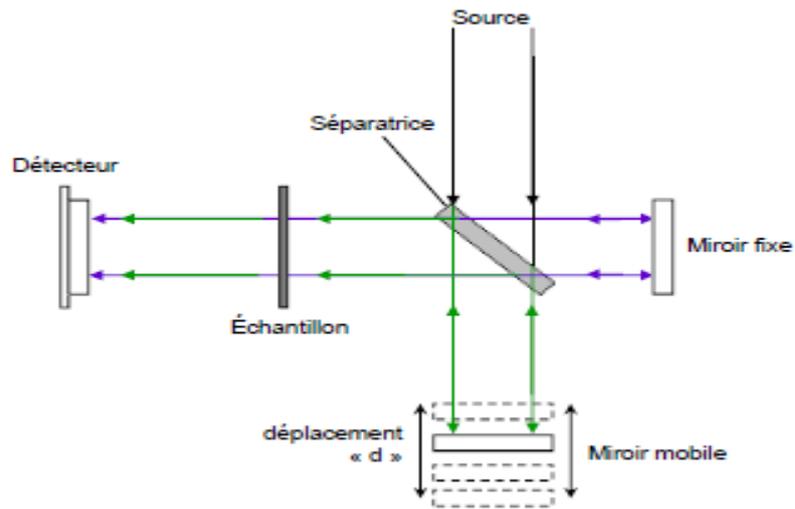


Figure 3.5 : Schéma de l'interféromètre de Michelson.

3.6 Enregistrements des spectres :

3.6.1 Les conditions expérimentales en Raman :

Afin de valider le réglage du spectromètre et des optiques de l'appareil, on utilise le silicium comme un matériau de référence, car il est sensible à la diffusion Raman : il fournit un spectre caractéristique avec une raie intense située à 521 cm^{-1} . Le pic du silicium possède une forme bien définie, fine, intense et facilement identifiable (14).

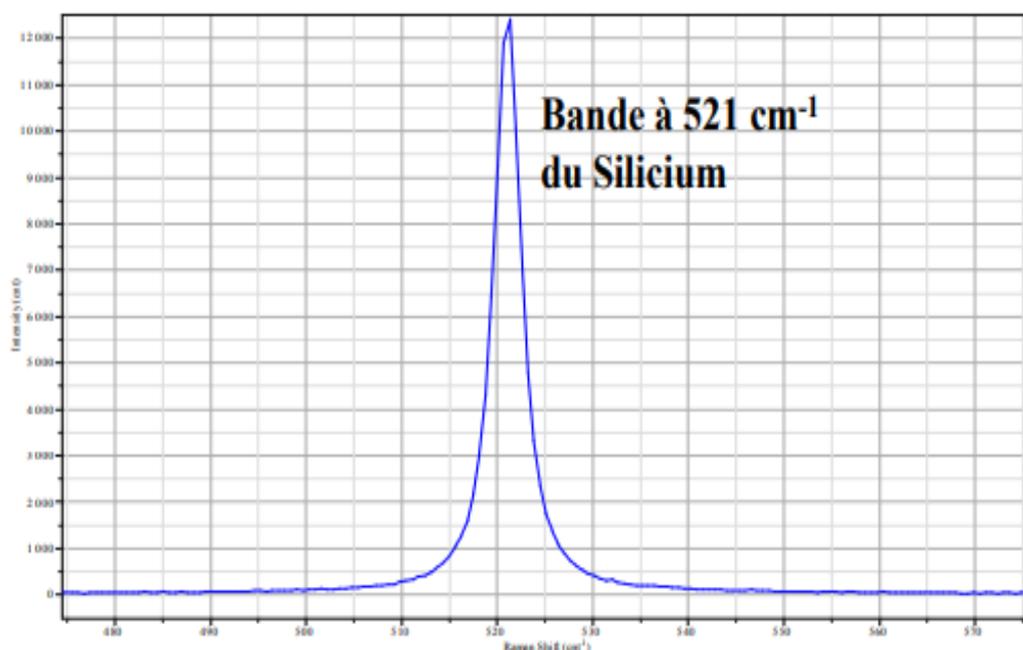


Figure 3.6: Spectre Raman de silicium.

3.6.2 Le choix de la longueur d'onde :

La longueur d'onde d'excitation la plus adaptée c'est **785 nm** car elle offre le meilleur compromis entre l'intensité du signal Raman, sensibilité à la fluorescence, coût et performance globale.

Date	13/3/2021		Puissance de sortie X 50LF=23mW				
	Echantillon	Nom de fichier	$\lambda(nm)$	Optique	$P(mW)$	Domaine cm^{-1}	Acquisition
<i>Si</i>	<i>Si - 785 nm. wxd</i>	<i>785nm</i>	$\times 50 LF$	100%	520	1 S	Acc
<i>MgAlCO₃ 400</i>	<i>MgAlCO₃ - 400 - 785 nm - 300 S. wxd</i>				100 - 1500	300 S	1
<i>MgAlCO₃ 450</i>	<i>MgAlCO₃ - 450 - 785 nm - 300 S. wxd</i>				100 - 1500	300 S	1
<i>MgAlCO₃ 500</i>	<i>MgAlCO₃ - 500 - 785 nm - 300 S. wxd</i>				100 - 1500	300 S	1
<i>MgAlCO₃ 550</i>	<i>MgAlCO₃ - 550 - 785 nm - 300 S. wxd</i>				100 - 1500	300	1

Tableau 3.1 : Données expérimentales pour l'enregistrement des spectres Raman.

3.6.3 L'effet de bruit sur le spectre :

Un signal est la représentation physique de l'information. Sa nature physique peut être très variable : acoustique, électronique, optique, etc. et le bruit perturbation indésirable qui se superpose au signal et aux données utiles, Le rapport signal à bruit est le rapport des puissances du signal, p_s et de bruit p_B (15) :

$$RSB = 10 \log \frac{p_s}{p_B} \quad (3.4)$$

3.6.4 L'effet de la fluorescence de spectres Raman :

Le principe de la fluorescence est le suivant : L'énergie d'un photon incident fait passer un électron d'un état bas à un état excité. Il perd un peu d'énergie sous différentes formes (radiation, conversion interne,) avant de retrouver son état de repos en libérant l'énergie restante sous-forme d'un photon. Ainsi, le photon libéré est moins énergétique que le photon incident. L'effet Raman peut également être perturbé par les phénomènes de fluorescence ce qui peut masquer totalement le spectre Raman mais dans le spectre infrarouge, on ne rencontre pas ce problème, aussi parce que la spectroscopie infrarouge est un effet d'absorption pas un effet de diffusion (6).

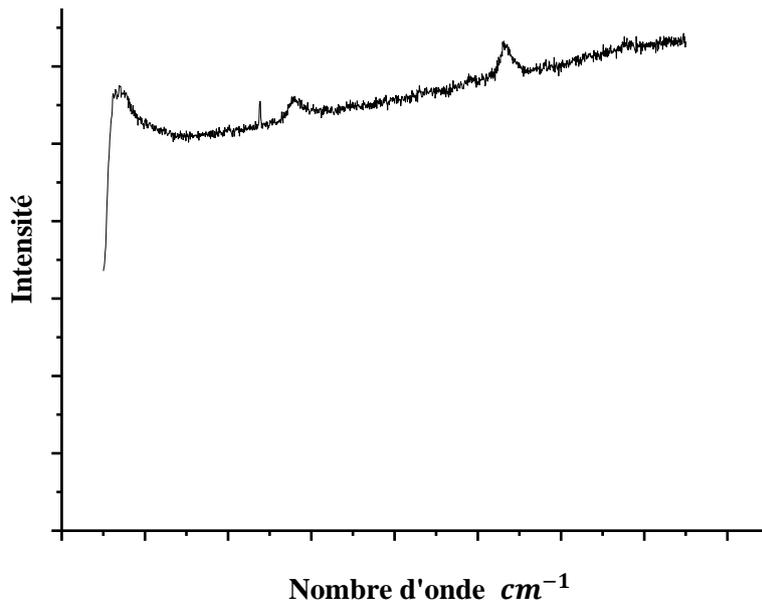


Figure 3.7 : Effet de la fluorescence sur le spectre du $LDHCO_3$.

3.6.5 La puissance de laser :

Les lasers à diodes sont sensibles à la température, cela va influencer tout le fonctionnement des spectromètres Raman et les propriétés du matériau, c'est pourquoi ils sont pourvus de systèmes de refroidissement intègres, afin de limiter cet effet sur la longueur d'onde du laser.

3.6.6 Paramètres du spectre Raman :

- ❖ Un spectre Raman contient diverses informations qualitatives et quantitatives relatives à l'état chimique et physique du matériau au moment de son analyse. Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples :
- ❖ **La hauteur I** : dépend du nombre de molécules présentes (concentration).
- ❖ **La position de raie ω_c** : La position de raie ω_c est due à la fréquence vibrationnelle d'une molécule isolée, 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 $\Delta\omega_c$.
- ❖ **La largeur des pics à mi-hauteur** : La largeur est le paramètre le plus négligé en spectroscopie, mais il est le plus riche en contenu d'information. Toutes les dynamiques (les pertes de mouvements et d'énergie) effectuent la largeur de raie. Les collisions entre molécules peuvent aussi augmenter les taux de pertes en énergie et conduisent à l'élargissement des pics (2).

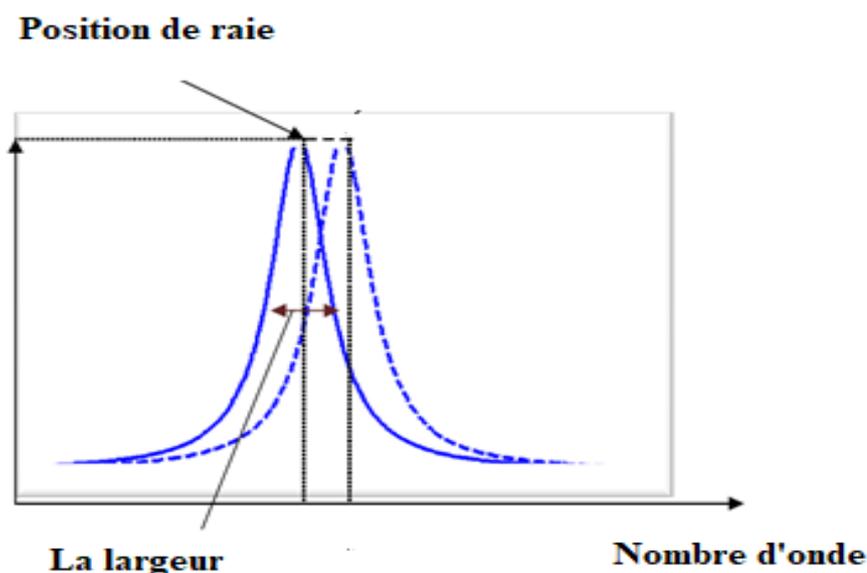


Figure 3.8 : Paramètres d'une bande Raman.

3.6.7 Les spectres étudiés :

On a enregistré 7 spectres par spectroscopie Raman (Figure 3.9) de la molécule $MgAlCO_3$ calcinée aux différentes températures et un spectre par spectroscopie infrarouge (Figure 3.10).

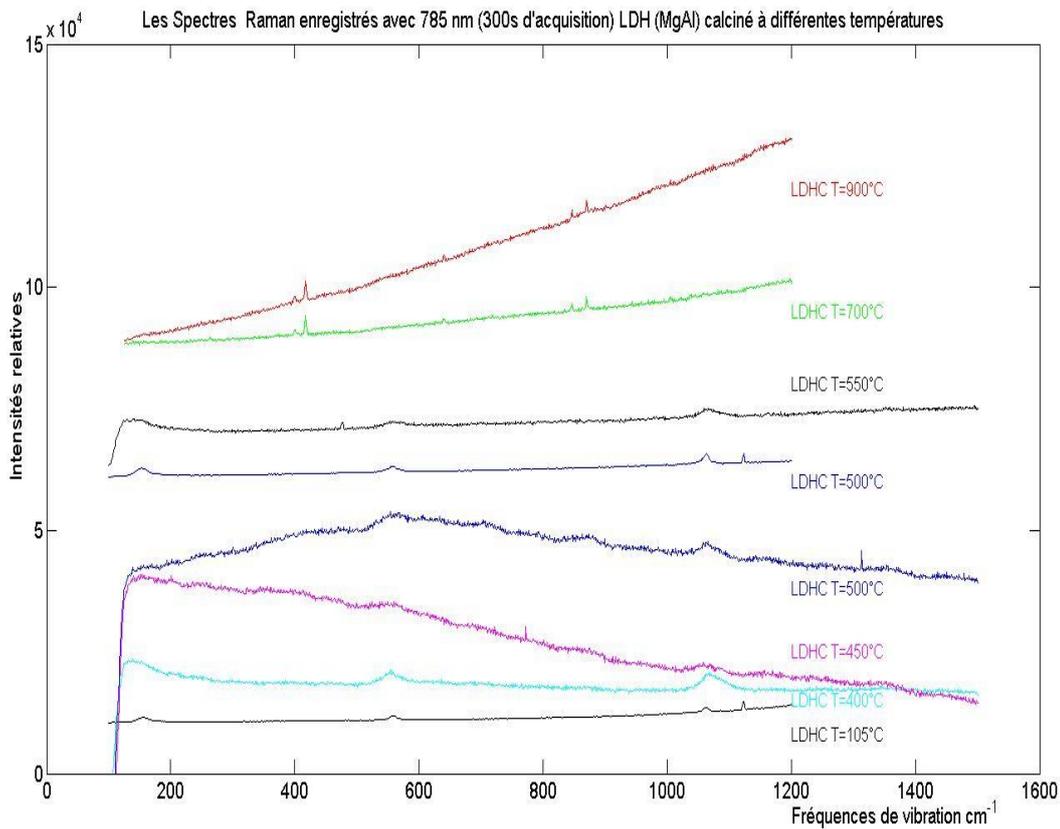


Figure 3.9 : Les spectres expérimentaux en Raman.

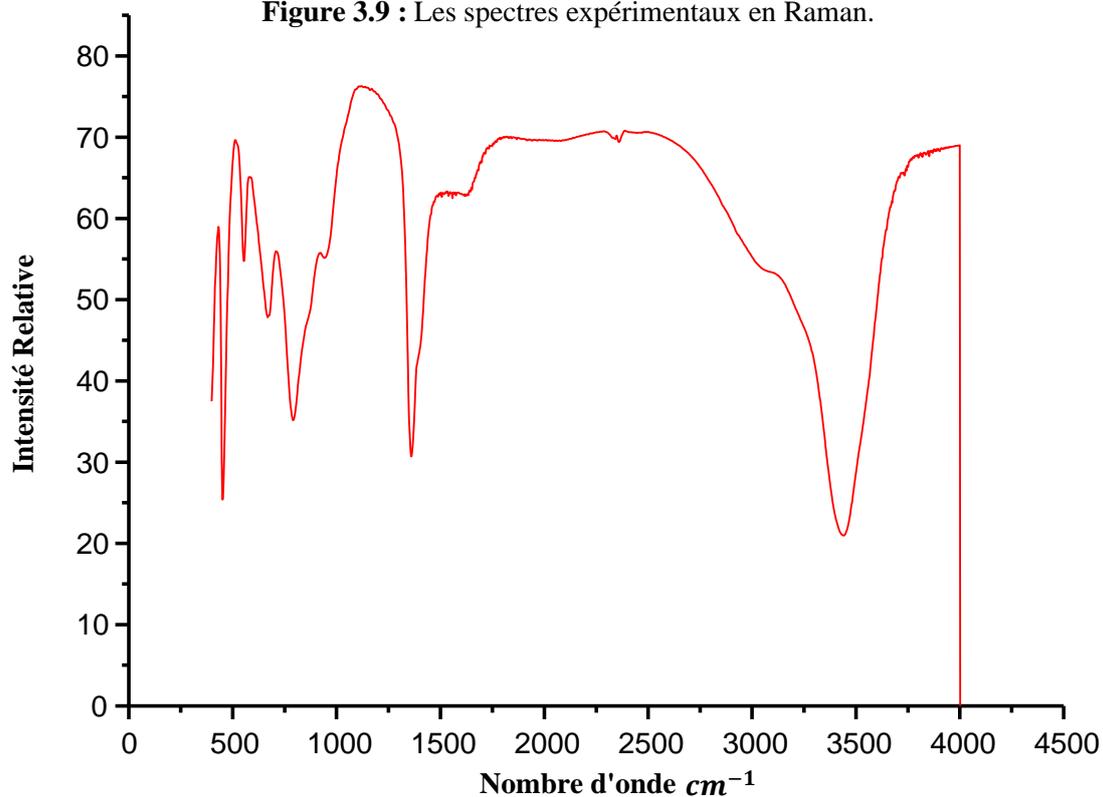


Figure 3.10 : Le spectre expérimental en infrarouge.

Chapitre 4

Interprétation des résultats

4 Introduction :

Dans ce chapitre, on a essayé d'interpréter les résultats expérimentaux en attribuant les bandes vibrationnelles dans chaque spectre, après avoir dessiné les spectres avec pointage des pics vibrationnels, puis on a calculé les constantes de force pour les liaisons iono-covalentes, dans notre cas entre $Mg - OH$ et $Al - OH$, pour cela, on a développé un logiciel MATLAB et EXCEL.

4.1 Les attributions des bandes vibrationnelles :

4.1.1 Les spectres Raman de la molécule $MgAlCO_3$ séchée à $105^\circ C$ et calcinée à $400^\circ C$ et $450^\circ C$:

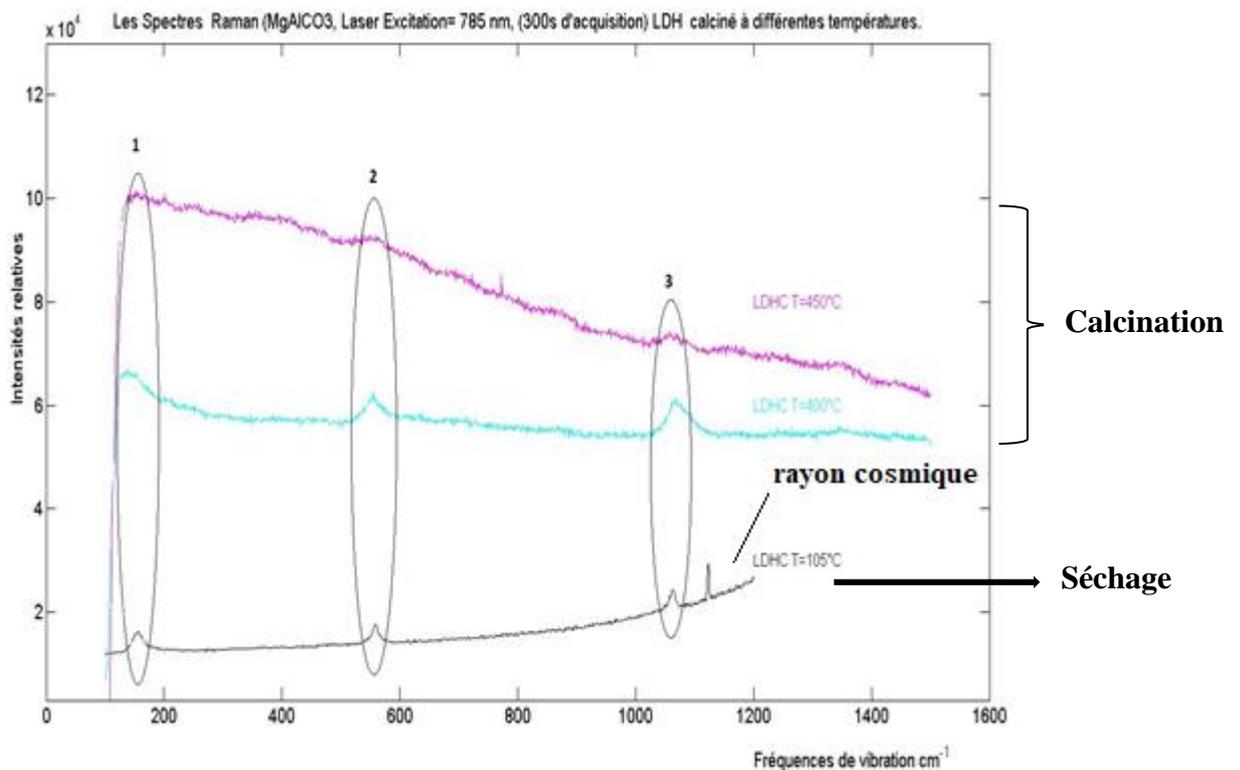


Figure 4.1: Les spectres Raman de la molécule $MgAlCO_3$ séché et calciné à différentes températures.

4.1.2 Les attributions sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Températures	Numéros des raies	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Les liaisons atomes- atomes ou atomes - molécules	Nature des Modes de vibration	Intensité	Références
105°C	1	155.116365	H_2O	Stretching	Faible	(16)
	2	558.514961	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Faible	(16; 17)
	3	1062.76321	CO_3^{2-}	Stretching	Faible	(17)
400°C	1	146.324344	H_2O	Stretching	Moyenne	(16)
	2	554.525305	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Moyenne	(16; 17)
	3	1065.09051	CO_3^{2-}	Stretching	Moyenne	(17)
450°C	1	154.67305	H_2O	Stretching	Forte	(16; 17)
	2	555.63543	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Forte	(16)
	3	1059.66014	CO_3^{2-}	Stretching	forte	(17)

Tableau 4.1 : Attributions des raies du spectre Raman de la Figure 4.1.

4.1.3 Les spectres Raman enregistrés de la molécule $MgAlCO_3$ calcinée à températures 500°C, 550°C, 700°C et 900°C:

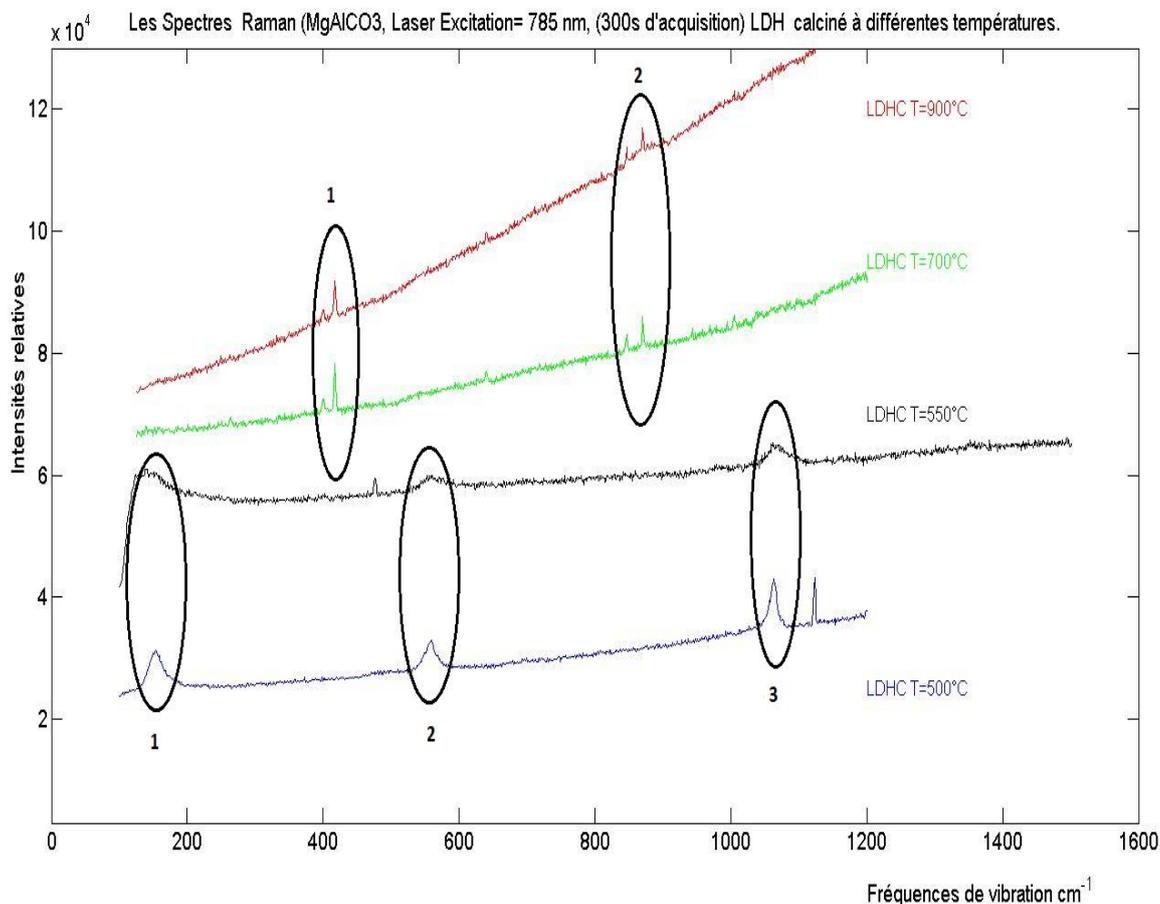


Figure 4.2 : Les spectres Raman de la molécule $MgAlCO_3$ calciné à différentes températures.

4.1.4 Les attributions sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Température	Numéros des raies	Nombres d'ondes (cm^{-1})	Les liaisons atomes-atomes ou atomes - molécules	Natures des Mode de vibration	Intensité	Références
500°C	1	152.013299	H_2O	Stretching	Faible	(16)
	2	558.293314	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Faible	(16; 17)

	3	1062.31991	CO_3^{2-}	Stretching	Faible	(17)
550°C	1	146.028814	H_2O	Stretching	Moyenne	(16)
	2	552.973772	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Moyenne	(16; 17)
	3	1062.31991	CO_3^{2-}	Stretching	Moyenne	(17)
700°C	1	401.546499	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Forte	(1)
	2	418.662487	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Forte	(1)
	3	847.648903	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Forte	(1)
	4	870.741902	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Forte	(1)
900°C	1	399.076468	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Forte	(1)
	2	417.805689	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Forte	(1)
	3	847.617289	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Forte	(1)
	4	870.668637	$Al - OH$ Ou $Mg - OH$	Translation	Forte	(1)

Tableau 4.2: Attributions des raies du spectre Raman de la Figure 4.2.

4.2 Interprétation des spectres Raman de la molécule $MgAlCO_3$:

- Nous observons trois pics presque identiques dans les trois spectres (Figure 4.1) ce qui indique qu'il n'y a pas de changement de structure de notre molécule ;
- Le premier des 5 spectres enregistrés en Raman de la molécule $MgAlCO_3$ séchée à $105^\circ C$ et calcinée à $450^\circ C$, $500^\circ C$ et $550^\circ C$, (Figure 4.2), est attribué à une vibration de nature « stretching », son nombre d'onde est compris entre ($146.3 - 155.1 \text{ cm}^{-1}$) correspond aux vibrations de la molécule H_2O .
- Le deuxième pic des 5 spectres enregistré en Raman de la molécule $MgAlCO_3$ séchée à $105^\circ C$ et calcinée à $400^\circ C$, $450^\circ C$, $500^\circ C$ et $550^\circ C$, est attribué à une vibration de nature « Translation » situé à une fréquence de vibration comprise entre ($555.6 - 558.5 \text{ cm}^{-1}$) correspond à la liaison *métal* – *OH* le métal peut être le magnésium Mg ou bien l'aluminium Al , la vibration entre les atomes Mg et Al ne peuvent exister vu la structure de la molécule (Figure 3.1).
- La présence des ions carbonates intercalés dans la structure lamellaire est confirmé par la présence de la bande située dans l'intervalle compris entre ($1059.6 - 1065 \text{ cm}^{-1}$) qui correspond aux vibrations de la molécule CO_3^{2-} , cette vibration est de nature « stretching ».
- Sur les deux spectres Raman enregistrés à températures $700^\circ C$ et $900^\circ C$, les pics qui correspondent aux vibrations des molécules H_2O et CO_3^{2-} ont disparu, c'est logique vu que c'est des liaisons faibles de type « liaison hydrogène ou liaison Van Der Waals » dépendant des distances des charges. On remarque aussi l'apparition de 4 pics de vibration entre ($398 - 418 \text{ cm}^{-1}$) et ($847 - 871 \text{ cm}^{-1}$) (Figure 4.2), qui sont attribués respectivement $Mg - OH$ et $Al - OH$, le déplacement des nombres d'ondes de ces vibrations par rapport aux autres températures est « supposé », dû au fait que le domaine interlamellaire contenant les anions est vide, car le nombre d'onde de vibration dépend de la masse réduite de la molécule. Les seules vibrations sont dues à $Al - OH$ et $Mg - OH$.

4.3 Comparaison entre les deux spectres Raman et infrarouge (16; 17):

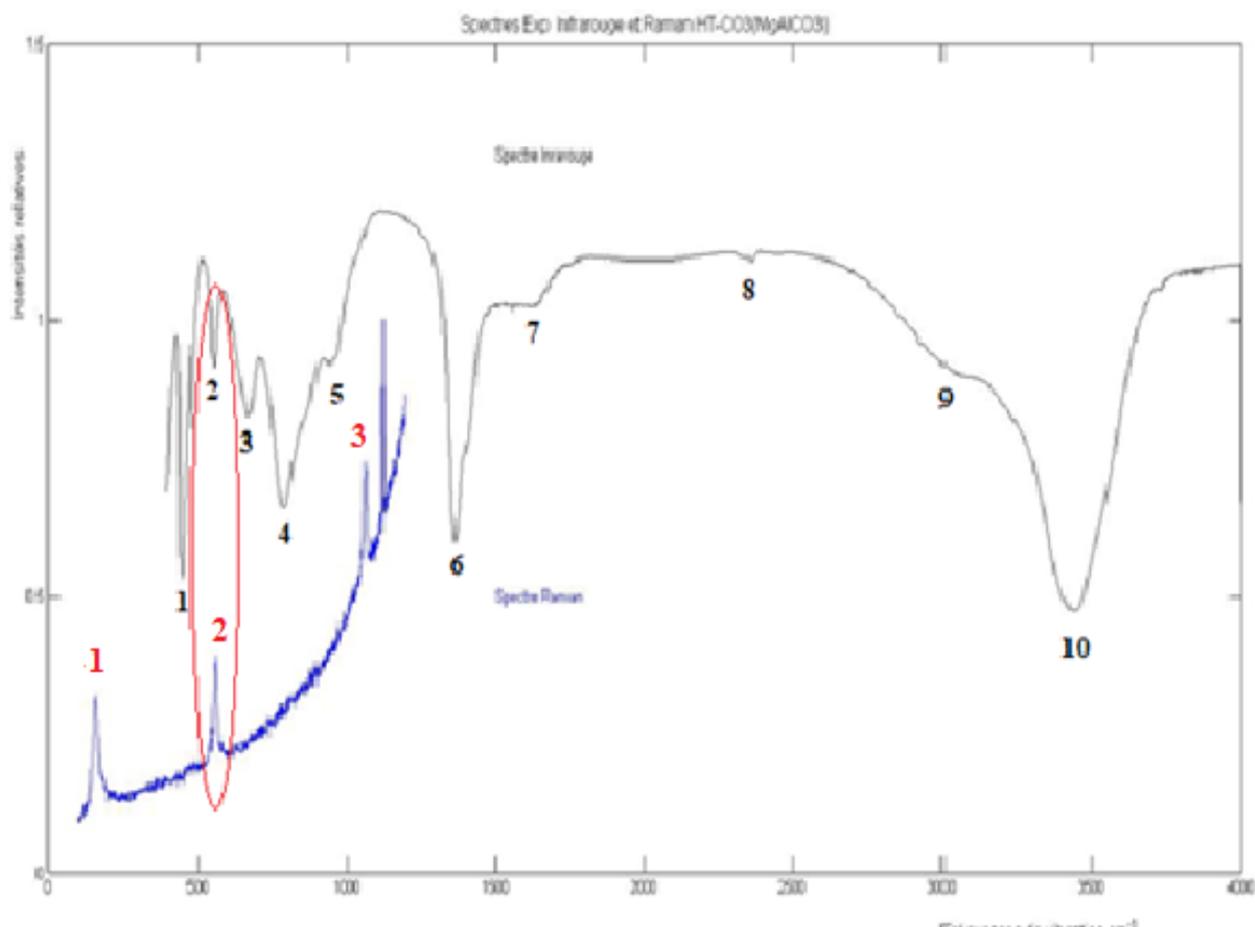


Figure 4.3: Les spectres de la molécule $MgAlCO_3$ en Raman et infrarouge séché à $T = 105^\circ C$.

4.3.1 Les attributions sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

IR		Numéros des raies	Raman		L'activité Des bandes
Nombres d'ondes (cm^{-1})	Les liaisons		Nombres d'ondes (cm^{-1})	Les liaisons	
-----	-----	1	155.116365	H_2O	Active en Raman
458.934169	$Al - OH$ ou $Mg - OH$	1	-----	-----	Active en IR
549.216301	$Al - OH$	2	558.293314	$AL - OH$	Active en Raman et IR

674.294671	CO_3^{2-}	3	--	--	Active en IR
785.266458	$Al - OH$	4	--	--	Active en IR
951.7241338	$Al - OH$	5	--	--	Active en IR
--	--	3	1062.76321	CO_3^{2-}	Active en Raman
1361.75594	CO_3^{2-}	6	--	--	Active en IR
1632.60188	$O - H$	7	--	--	Active en IR
2368.69552	O-H	8	--	--	Active en IR
3070.53292	CO_3^{2-}	9	--	--	Active e IR
3445.76803	O-H	10	--	--	Active en IR

Tableau 4.3 : Attribution $LDHCO_3$ en Raman et en infrarouge.

4.3.2 Interprétation de la comparaison entre les spectres Raman et IR :

- On observe seulement trois bandes dans le spectre Raman qui ne sont pas observables dans le spectre infrarouge sauf la deuxième bande (558.2 cm^{-1}), qui correspond la liaison $Al - OH$, cette bande est active en Raman et infrarouge.
- On peut expliquer la différence de l'intensité dans le Raman et l'infrarouge comme de suit : 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.
- La quatrième raie en spectre Raman en [figure 4.3](#) c'est rayon cosmique (bruit).

4.4 Détermination de la constante de force à partir des résultats expérimentaux :

La fréquence de vibration $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$ entre atome-atome ou atome -molécule pour les liaisons covalentes est donnée par :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.1)$$

Avec :

- k : Constante de force (dyne/cm)
- μ : Masse réduite (kg) ;
- c : Vitesse de la lumière dans le vide (cm/s).

Nous déduisons :

$$k = \bar{\nu}^2 \mu 4\pi^2 c^2 \quad (4.2)$$

Les Types de liaisons	La vitesse de la lumière dans le vide cm/s	Nombre d'onde de vibration attribuée expérimentalement cm^{-1}	Masse atomique g/mol	Masse atomique g/mol	Nombre d'Avogadro mol^{-1}	Masse réduite (g)	Constante de force à partir des données expérimentales $dyne/cm$
Mg – OH	$2.99792458 \cdot 10^{10} cm \cdot s^{-1}$	558.514961	24.305	17.0073	6.0221×10^{23}	1.6615×10^{-23}	1.8390×10^5
Al – OH	$2.99792458 \cdot 10^{10} cm \cdot s^{-1}$	558.514961	26.981539	17.0073	6.0221×10^{23}	$1.73.23 \times 10^{-23}$	1.9173×10^5

Tableau 4.4 : Valeurs expérimentales de la constante de force.

- On conclut que les valeurs des constantes de force de ces deux liaisons sont très grandes, ce qui confirme la nature de liaison covalente. C'est pour cette raison en augmentant la température ces liaisons résistent.

Conclusion générale et perspectives

- Les spectres Raman ont permis de caractériser pour la première fois la molécule hydrotalcite, et en comparant les deux spectres Raman et infrarouge, on a pu déterminer l'activité dans les deux techniques complémentaires des bandes vibrationnelles sur tout le spectre compris entre $100\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$.
- La variation de la température de calcination des échantillons, ont permis à la spectroscopie Raman de situer approximativement la température d'échange anionique de l'anion organique CO_3^{2-} , ($550^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$) contrairement aux autres travaux qui la situe à 500°C (12).
- Les calculs des constantes de force de Mg-OH et de **Al – OH**, confirment la nature des liaisons fortes de type iono-covalente, et c'est pour cette raison qu'elles résistent aux fortes énergies thermiques, contrairement aux liaisons hydrogènes ou liaisons de Van Der Waals, qui sont des liaisons faibles cela explique la disparition en premier de **H₂O** et de l'ion carbonate CO_3^{2-} .

En perspectives, on propose l'enregistrement des spectres Raman en augmentant la température de calcination de 10°C à partir de 550°C jusqu'à 700°C pour affiner l'énergie thermique nécessaire pour faire disparaître les anions situés dans le domaine interlamellaire., Une fois les anions disparus, la diffraction aux rayons **X**, peut intervenir pour nous informer sur la structure des feuillets, si elle n'a pas été perturbée sous l'effets de l'énergie thermique.

Références

1. **Souad, TOUATI**. Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate. Oran, Algérie : s.n., 4 Avril 2014. pp. 19-33.
2. *Removal of Evans Blue and Yellow thiazole dyes from aqueous solution by Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides as anion-exchanger*. **Mohamed BOURAADA, Hassiba BESSAHA, Louis CHARLES**. 2014, Mediterranean Journal of Chemistry, pp. 896-898.
3. **BIEMONT, Emile**. *Spectroscopie moléculaire*. Bruxelles : Université de Boeck, 18 mars 2008. pp. 61-195.
4. **Peter William ATKINS, Paul DEPOVERE**. *Eléments de chimie physique*. [éd.] PAUL DEPOVERE. [trad.] MONIQUE MOTTET. 2. Paris, Bruxelles : Université de Boeck, 15 septembre 1998. pp. 411- 430.
5. **CHAQUIN, Patrick**. Vibrations moléculaires absorption infrarouge et diffusion Raman. 2023.
6. **Hollas, J. Michael**. *Modern spectroscopy*. 1987. pp. 8-141.
7. **Catherine HOUSECROFT, Alan G SHARPE**. *Chimie inorganique*. 30 août 2010. pp. 101-102.
8. **Daher, Céline**. thèse de doctorat : Analyse par spectroscopie Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issue d'objets du patrimoine : méthodologie et applications. 12 Septembre 2012. pp. 45-48.
9. **A. MASLOVA, Olga**. Thèse de doctorat : Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes. 20 Octobre 2014. pp. 19-33.
10. **Merieme ZENAGUIM, Fatima MASSOUM**. Mémoire master: La spectroscopie Raman une technique d'analyse de choix. 2005. pp. 3-9.
11. **JMendham, Jean TOULLEC**. *Analyse chimique quantitative de Vogel*. [éd.] Monique MOTTET Jaune TOULLEC. [trad.] Monique MOTTET Jaune TOULLEC. Université de Boeck. 2005. p. 758.
12. **DRICI, Nawal**. Thèse de doctorat : Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Oran, Algérie : s.n., 2013. pp. 8-22.
13. **BEKKOUCHE, Mohamed**. Mémoire Master : Synthèse, Caractérisation d'hydroxydes lamellaires type Cu-M (M = Al, Fe) et application dans le traitement de l'eau. Oran, Algérie : s.n., 2013. pp. 7-10.
14. **Danny, LAMBERT**. Thèse de doctorat : Apport de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles étude de comparabilité inter-laboratoires et combinaison de données spectroscopiques. 2017. pp. 31-35.
15. **JUTTEN, Christian**. *Théorie du signal*. 2018. pp. 6-7.
16. *Absorption of the selenite anion from aqueous solutions by thermally activated layered double hydroxide*. **Rui LIUA, bWayde N. MARTENSA, Ray L. FROSTA**. 3 Janvier 2009, pp. 1323-1329.
17. *FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites*. **J. Theo KLOPOGGE, Leisel HICKEY, Ray L. FROST**. 2 Septembre 2004, Raman spectroscopie, p. 971.
18. **MEZILET, Oum Keltoum**. Mémoire Master, Caractérisation des colorants mixés avec le LDH par spectroscopie Raman et infrarouge. 30 Juin 2019.