



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

L'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et l'Informatique

Domaine Sciences de la Matière

Département de Physique

Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du Master en Physique

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté
Par

Ghobrini Rekia

Sujet

Etude de la spectroscopie Raman : Application à la matière
carbonée.

Soutenu le 4/06/2015

Devant le jury composé de :

B. Bouattou	M.C.A Université de Mostaganem	Président et Examineur
M. Bouattou	M.C.B Université de Mostaganem	Examineur
M. Terki Hassaine	M.C.A Université de Mostaganem	Encadreur

Année universitaire : 2014-2015

Table des matières

Introduction	1
Historique.....	2
Chapitre I : généralité sur la spectroscopie	
I.1 Les différents types de spectroscopies	3
I.2 Interaction des ondes électromagnétiques avec la matière	4
I.2.1 Processus fondamentaux de l'interaction rayonnement-matière.....	4
I.2.2 Les différentes formes d'énergie.....	6
I.3 Approximation de Born Oppenheimer	7
I.4 Population des niveaux d'énergie	8
I.5 La spectroscopie vibrationnelle	9
I.5.1 L'oscillateur harmonique en mécanique classique	9
I.5.2 Energie de vibration	11
Chapitre II : La diffusion Raman	
II.1 Théorie classique	15
II.2 Théorie quantique	18
II.3 Transitions permises et interdites – règles de sélection.....	19
II.4 Principe de la spectroscopie Raman.....	22
II.5 Intensité Raman.....	24
II.6 Appareillage	26
II.7 Spectromètre Raman à transformée de Fourier.....	27
II.8 Principaux avantages et inconvénients de la spectroscopie Raman	28
II.9 Applications	28

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1 Charbon actif	30
III.2 Description et Propriété des charbons actifs.....	30
III.3 Utilisation du charbon actif granulé.....	31
III.4 Préparation de CAG.....	32
III.5 Caractérisation des molécules CAG et CAG (10) par la spectroscopie Raman	33

Chapitre IV : Analyse et résultats

IV.1 Analyse	34
IV.1.1 Les spectres Raman	35
IV.1.2 Développement du moment dipolaire induit au 1 ^{er} et 2 ^{ème} ordre.....	38
IV.1.3 Développement du moment dipolaire à des ordres supérieurs	39
IV.2 Résultats	39
IV.2.1 Activités Raman et infrarouge	39
IV.2.2 Calcul de la constante de force K	40
Conclusion	41
Bibliographie	42

Introduction

La spectroscopie est l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. A partir de l'interprétation des résultats de cette interaction on pourra en déduire des informations quant à la structure de la molécule et obtenir des signatures des différentes molécules dans un domaine bien précis en nombre d'onde.

La spectroscopie vibrationnelle est étudiée en infrarouge (IR) qui est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle.

La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique.

L'effet Raman fut découvert en 1928 par Raman et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg et Mandelstam dans des travaux sur les solides. Cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon observé. La spectroscopie Raman constitue donc, avec la spectroscopie infrarouge et la diffusion de neutrons, une des branches de la spectroscopie de vibration. Elle permet à ce titre la caractérisation d'échantillons et des applications en analyse qualitative ou quantitative.

Dans ce travail, on a essayé de caractériser les deux molécules CAG (charbon actif en grains) et CAG10 (charbon actif acheté en commerce) par la technique spectroscopique Raman. Les échantillons ont été préparés et fournis par *le Laboratoire SEA2M de l'Université de Mostaganem* et les spectres Raman ont été réalisés au *Laboratoire LEPCMI de l'Université de Grenoble, France*.

Dans les deux premiers chapitres, on trouve les notions générales de la spectroscopie ainsi que la diffusion Raman avec les différentes méthodes expérimentales.

Le troisième chapitre consiste à la partie expérimentale, en expliquant les conditions des réalisations des enregistrements des spectres et la façon de préparer l'échantillon pour une telle expérience.

Et en dernier chapitre, on évoque les résultats obtenus avec la façon de les analyser.

I.1 Les différents types de spectroscopies :

La spectroscopie est l'étude des rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. Celle-ci effectue une transition d'un état quantique à un autre état quantique. L'analyse des rayonnements en leurs différentes fréquences s'effectue à l'aide d'appareils appelés spectrographes ou spectromètres : elle permet d'obtenir leurs spectres électromagnétiques.

Il existe différents types de spectroscopies classées suivant la grandeur physique mesurée ou le processus de la mesure.

Domaine de la longueur d'onde	Longueur d'onde	Type de spectroscopie
Ondes radio	$\gg 100 \mu m$	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire
Micro-onde	$\gg 30 \mu m$	Résonance paramagnétique électronique
		Résonance ferromagnétique
infrarouge	de 1 à une vingtaine de μm	Spectroscopie infrarouge
		Spectroscopie proche infrarouge
		Spectroscopie vibrationnelle
		Spectroscopie rotationnelle
Visible et ultraviolet	$\times 10^5 \mu m$	Spectroscopie ultraviolet-visible
		Spectroscopie de fluorescence
		Spectrophotométrie
		Spectroscopie Raman
		Spectroscopie Brillouin
		Spectroscopie de corrélation de fluorescence
Rayons x	$\ll 10^5 \mu m$	Spectrométrie d'absorption des rayons x
		EXAFS, XANES
		Spectrométrie de fluorescence X classique et en réflexion totale
		Microsonde de Castaing
Rayons gamma	0,01 μm	Spectrométrie gamma
		Spectroscopie Mössbauer

Tableau 1 : Les différents types de spectroscopie.

I.2 Interaction des ondes électromagnétiques avec la matière :

Selon Max Planck [2], les échanges d'énergie entre matière et rayonnement se font par quanta d'énergie :

$$E = h\nu \quad (1)$$

Avec :

$h = 6,624 \cdot 10^{-34}$ joule. Seconde = la constante de Planck.

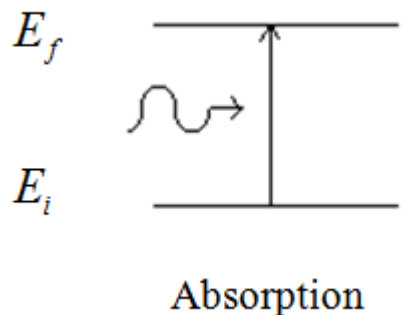
ν : La fréquence de vibration exprimée en hertz.

I.2.1 Processus fondamentaux de l'interaction rayonnement-matière :

Il existe trois processus sont à la base de tous les phénomènes spectroscopiques :

➤ Absorption :

Si un système matériel est soumis à l'action d'un faisceau de lumière d'énergie donnée, un photon peut être absorbé. Le système passe du niveau d'énergie E_i au niveau E_f :



La loi de Bohr :

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu \quad (2)$$

Les spectroscopies utilisent en général, le nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm^{-1}).

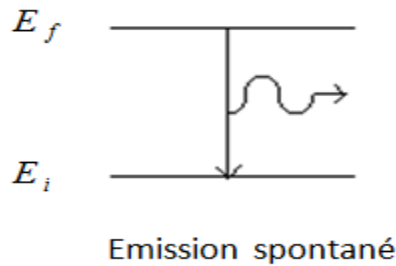
$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

Avec :

ΔE : La différence d'énergie en Joule.

➤ Emission :

Un niveau d'énergie E_f peut émettre spontanément un photon pour descendre sur un niveau inférieur E_i tel que $h\nu = E_f - E_i$.



Le plus simple exemple d'émission spontanée est la lampe à incandescence. Le filament de tungsten est porté à une température d'incandescence par effet joule, dû au courant électrique. Les électrons des couches externes des atomes de tungsten sont alors dans un état excité et vont se relaxer par émission d'un spectre continu d'ondes.

➤ Diffusion :

Le choc entre la matière et le photon de fréquence ν_0 peut renvoyer le photon dans une autre direction, avec ou sans modification de son énergie. On dit qu'il y a diffusion.

- Lorsque l'énergie n'est pas changée, le choc est dit élastique. Ceci correspond à la **diffusion Rayleigh** ou diffusion élastique, qui conserve la fréquence de l'onde incidente ($\nu_0 = \nu_d$, avec ν_d la fréquence de l'onde diffusée).
- Lorsque le photon emprunte ou cède de l'énergie au système, qui passe d'un état E_i à un état E_f , le choc est dit inélastique. Ce phénomène de diffusion inélastique porte le nom de diffusion Raman.

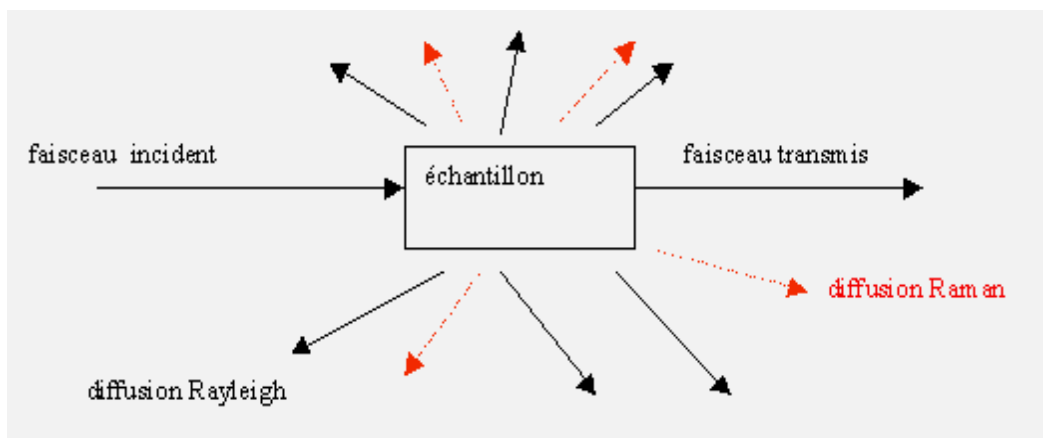


Figure 1: La fréquence de l'onde diffusée.

Le bilan énergétique s'écrit :

$$h\nu_d - h\nu_0 = \left| \bar{E}_i - \bar{E}_f \right| = |\Delta E| \quad (4)$$

$$\nu_d - \nu_0 = \frac{|\Delta E|}{h} \quad (5)$$

Avec :

ν_0 : Le nombre d'onde incidente.

ν_d : Le nombre d'onde diffusée.

I.2.2 Les différentes formes d'énergies :

On distingue 4 modes de mouvement pour les molécules :

- La translation ;
- La rotation ;
- La vibration ;
- Electronique (déformation du nuage).

Une première simplification consiste à séparer le mouvement de translation uniforme d'ensemble de la molécule dont l'énergie n'est pas quantifiée.

Ensuite, on distingue électrons et noyaux, particules de masses très différentes (les noyaux sont 10^3 à 10^5 fois plus lourds). Les mouvements des électrons sont donc « beaucoup plus rapides » que ceux des noyaux.

Les mouvements des électrons pourront être étudiés en considérant les noyaux comme fixes (approximation de Born-Oppenheimer). [3]

Ceci revient à séparer les énergies : d'une part l'énergie électronique E_e et d'autre part l'énergie due au mouvement des noyaux dont on distingue deux composantes : l'énergie de vibration E_v et l'énergie de rotation E_r .

Ainsi, on peut écrire l'énergie totale sous la forme :

$$E_T = E_e + E_v + E_r$$

Ces trois énergies ont des ordres de grandeurs très différents : $E_e \gg E_v \gg E_r$.

On peut résumer ceci dans un diagramme d'énergie suivant (voir figure 3):

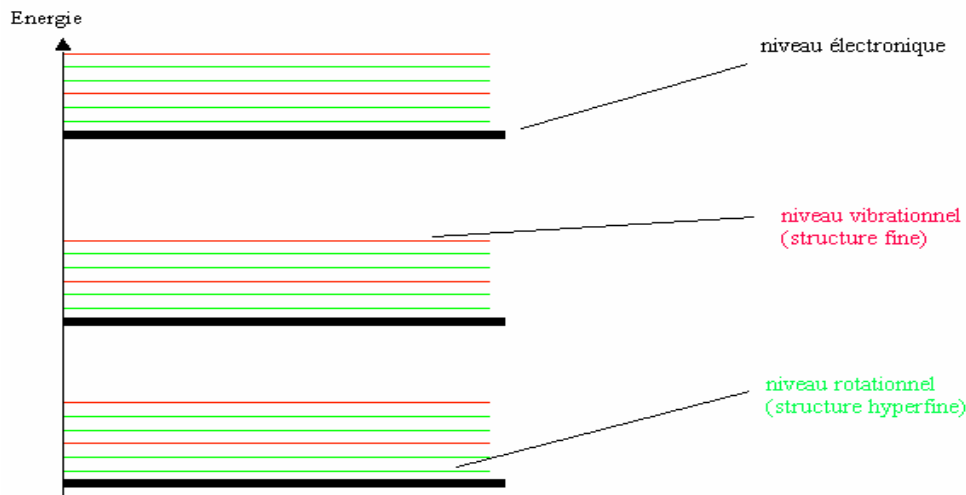


Figure 3 : Le diagramme d'énergie.

I.3 Approximation de Born Oppenheimer :

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules, est contenue dans la fonction d'onde ψ du système. Cette dernière est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \quad (6)$$

Avec :

E : L'énergie du système.

H : L'opérateur correspondant à l'hamiltonien du système.

ψ : La fonction d'onde du système, contient toute l'information du système.

L'approximation de Born-Oppenheimer est fondamentale pour l'étude des systèmes moléculaires, elle résulte de l'importance relative des mouvements des électrons et du noyau.

Le noyau, dont la masse est beaucoup plus grande que celle des électrons, se déplace beaucoup plus lentement que les électrons. Comme le mouvement des électrons est très rapide, on peut résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons indépendamment de celle du noyau. Les mouvements du noyau sont calculés séparément à partir de l'hamiltonien nucléaire. Ces principes sont fondamentaux pour le calcul des niveaux d'énergies de vibration des molécules et nous permettent d'aborder la spectroscopie moléculaire.

I.4 Population des niveaux d'énergie :

Chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'états énergétiques. La particule peut se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états. Le nombre de particules sur un niveau énergétique donné s'appelle la population.

Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

La population sur chaque niveau par rapport à la population du niveau fondamental obéit à la loi de distribution de Maxwell – Boltzmann.

$$\frac{N_0}{N_i} = \left(\frac{g_0}{g_i} \right) e^{-((E_i - E_0)/kT)} \quad (7)$$

Avec :

N_i : Nombre de particules sur l'état excité i .

N_0 : Nombre de particules sur l'état fondamental 0.

g_i et g_0 : Dégénérescence des états i et 0 respectivement.

E_i et E_0 : Energie des états i et 0 respectivement.

k : Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$).

T : Température en Kelvin.

A la température ambiante, l'agitation thermique kT , vaut environ 2,5 kJ/mol. Le premier niveau vibrationnel excité et le premier niveau électronique excité ont une énergie supérieure à cette valeur.

Une conséquence est que la population moléculaire, en l'absence d'autre mode d'excitation, se répartit sur ces niveaux selon la relation de Boltzmann. En général donc, à cette température, le niveau électronique fondamental est le seul niveau électronique peuplé, le niveau vibrationnel fondamental est peuplé, quant à lui, par plus de 90 % des molécules, quelques molécules se plaçant sur le premier niveau excité. Enfin, un certain nombre de niveaux rotationnels sont largement peuplés.

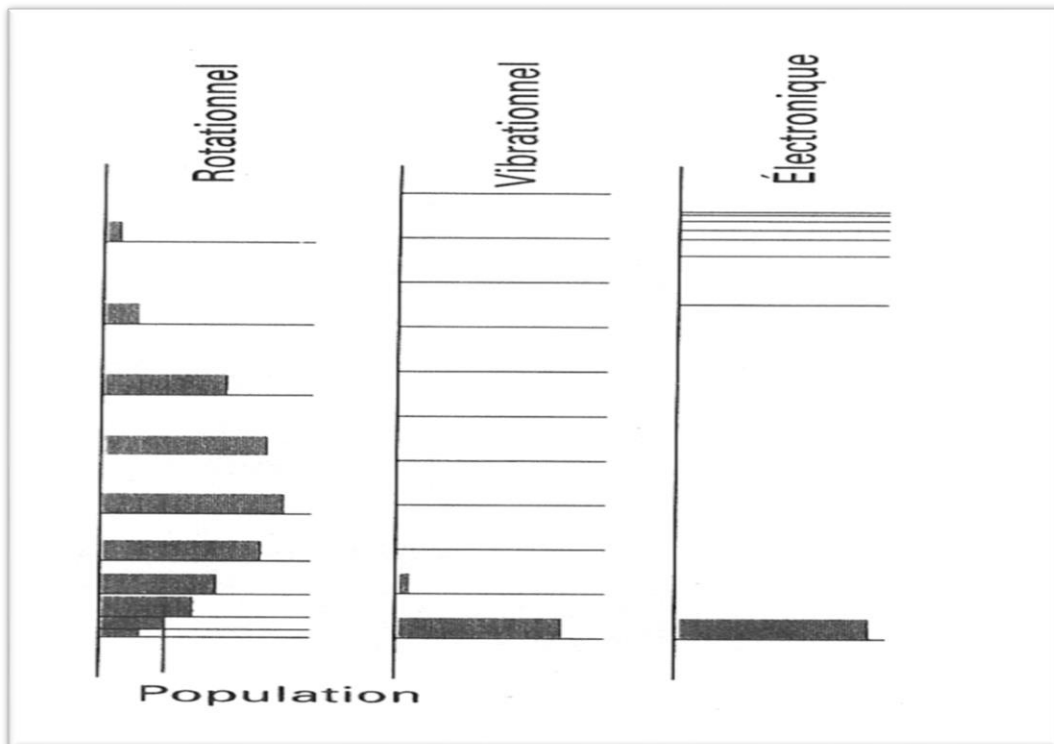
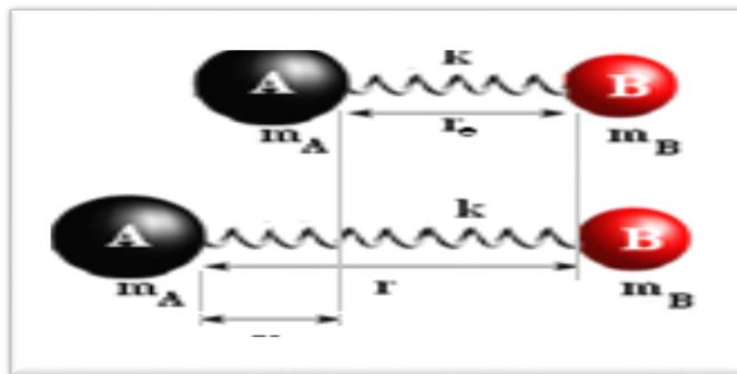


Figure 4: La population moléculaire.

I.5 La spectroscopie vibrationnelle :

Les molécules diatomiques (H-H, H-Cl, C=O,...), ne vibrent que d'une seule façon, ils se déplacent, comme s'ils étaient attachés par un ressort, en se rapprochant et en s'éloignant l'un de l'autre : c'est la vibration de valence.

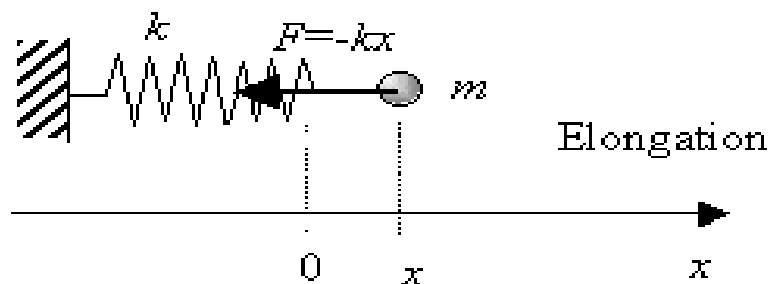
On peut donc représenter une molécule diatomique comme étant constituée de deux masses (m_A et m_B) reliées par un ressort de constante de force k et de longueur r , qui se tend et se détend à une certaine fréquence ν . Le modèle mathématique employé est alors celui du vibreur harmonique. Il se compose de deux masses en équilibre à une certaine distance r_e , toute variation de cette distance x ($x = r - r_e$) génère une force F de rappel proportionnelle à x . (Boule accrochée à un ressort).



Pour l'étude des vibrations moléculaires, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique.

I.5.1 L'oscillateur harmonique en mécanique classique :

Un corps de masse m fixé à l'extrémité d'un ressort de raideur k .



Déplacer ce corps de x par rapport à la position d'équilibre, la seule force interne qui agit est la force de rappel F . [4]

$$\vec{F} = (-kx)\vec{i} \quad (8)$$

$$F = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (9)$$

➤ Equation du mouvement :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0 \quad (10)$$



$$\ddot{x} + \frac{k}{m} x = 0 \quad (11)$$

➤ Solution générale :

$$x = x_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (12)$$

Avec :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (13)$$

Tel que

$$\omega = 2\pi\nu \quad (14)$$

Donc

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (15)$$

Où :

ν : La fréquence de vibration en (hertz).

k : La constante de force.

m : La masse de l'oscillateur.

La grandeur pratique en spectroscopie vibrationnelle est le nombre d'onde.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (16)$$

Avec :

$\bar{\nu}$: Le nombre d'onde en (cm^{-1}).

C : La vitesse de la lumière.

μ : La masse réduite, tel que :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (17)$$

➤ Il dépend de :

- La masse réduite μ du système A-B ;
- La constante de force de la liaison.

➤ Effet de constante de force k :

La fréquence de vibration proportionnelle à k . [5]

C-C	1200 (cm^{-1})	\downarrow \downarrow K
C=C	1650(cm^{-1})	
C \equiv C	2150 (cm^{-1})	

➤ Effet de la masse réduite μ :

La fréquence de vibration inversement proportionnelle à μ .

Liaison	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$m_2(\text{g})$	$\mu(\text{g})$
C-H	3000	1	0,923
C-C	1200	12	6,000
C-O	1100	16	6,857
C-Cl	800	35,5	8,968
C-Br	550	80	10,43
C-I	500	127	10,96

Tableau 2 : *Fréquences de vibration et masses réduite des vibrateurs.*

I.5.2 Energie de vibration :

Pour décrire les forces agissant sur une liaison en vibration, on utilise l'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique.

Le seul degré de liberté qui existe pour une molécule diatomique est la distance r entre les noyaux, c'est ce que l'on appelle le stretching entre les deux noyaux. On a donc une surface d'énergie potentielle $V(r)$.

Si l'on considère des petites variations de r par rapport à sa position d'équilibre r_e , qui est la position minimale de la surface d'énergie potentielle, on est dans le cadre de l'approximation harmonique, et l'on approxime $V(r)$ sous la forme mathématique d'un développement limité :

$$V(r - r_e) = V(r_e) + \left(\frac{dV(r)}{dr} \right)_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad (18)$$

Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

Le développement limité est écrit ici à l'ordre 2, il existe des termes supplémentaires (on arrête le développement à l'ordre souhaité).

$V(r_e)$ est l'énergie potentielle minimale pour $r = r_e$, c'est une constante, que l'on peut choisir arbitrairement égale à zéro. Par définition d'un minimum,

$$\left(\frac{dV(r)}{dr} \right)_{r=r_e} = 0 \quad (19)$$

On a :

$$V(r-r_e) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_e} (r-r_e)^2 + \dots \quad (20)$$

On considère donc que les deux atomes de la molécule interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel de ressort harmonique, de constante de raideur k égale à :

$$K = \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_e} \quad (21)$$

Dans l'approximation harmonique, l'équation (18) s'écrit :

$$V(r-r_e) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_e} (r-r_e)^2 = \frac{1}{2} K (r-r_e)^2 \dots \quad (22)$$

On a déjà vu comment s'écrit la solution de l'équation de Schrödinger d'un oscillateur harmonique quantique (à une dimension comme ici). Après résolution de cette dernière, on obtient l'énergie des niveaux vibrationnels :

$$E_v = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (23)$$

Avec:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (24)$$

$$\omega = 2\pi\nu \quad (25)$$

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (26)$$

Où :

ω est la pulsation.

v est un nombre entier positif tel que $v = 0, 1, 2, \dots$

ν est le nombre d'onde.

Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

Le nombre entier ν représente le niveau vibrationnel quantique occupé par le ressort. Dans l'approximation harmonique, on remarque que la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels successifs est constante et égale à $\hbar\omega$.

Les fonctions d'onde vibrationnelles sont des fonctions polynomiales basées sur les polynômes de Hermite :

$$\psi_\nu(r - r_e) = H_\nu(r - r_e) e^{-\frac{(r - r_e)^2}{2}} \quad (27)$$

Où :

$H_\nu(r)$ est le polynôme de Hermite d'ordre (ou de degré) ν ,

Avec :

$$H_0(r) = 1$$

$$H_1(r) = 2r$$

$$H_2(r) = 4r^2 - 2$$

$$H_n(r) = (-1)^n e^{r^2} \frac{d^n}{dr^n} e^{-r^2}$$

$$2rH_n(r) = H_{n+1}(r) + 2nH_{n-1}(r)$$

Rappelons que les vibrations des liaisons interatomiques ne suivent pas exactement les lois décrites par le modèle harmonique (anharmonicité). Une conséquence très importante de l'anharmonicité est qu'une liaison chimique donnée vibre généralement à plusieurs fréquences (fondamentales, harmoniques). La position des bandes harmoniques est en général légèrement inférieure à un multiple entier de la fréquence fondamentale.

Si l'on ajoute des termes anharmoniques à l'expression (20), par exemple avec une expression analytique de Morse de la forme suivante :

$$U(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r - r_e)}] \quad (28)$$

Où :

r : La distance entre les 2 noyaux.

$r - r_e$: La variation de distance par rapport à la distance d'équilibre r_e entre les 2 noyaux (la distance d'équilibre est celle pour laquelle l'énergie est minimale).

β : Un paramètre qui contrôle la largeur du puits d'attraction.

D_e : Un paramètre qui contrôle la profondeur du puits d'attraction.

La résolution de l'équation de Schrödinger de l'oscillateur anharmonique donne :

$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega\chi_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \dots \quad (29)$$

Où :

v est le nombre quantique vibrationnel qui repère le niveau d'énergie ($v = 0; 1; 2; \dots$).

Le terme $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ est la partie harmonique de l'énergie vibrationnelle, et le terme suivant

$\chi_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$ est le terme anharmonique de l'énergie vibrationnelle, χ_e étant le facteur d'anharmonicité vibrationnelle. [6]

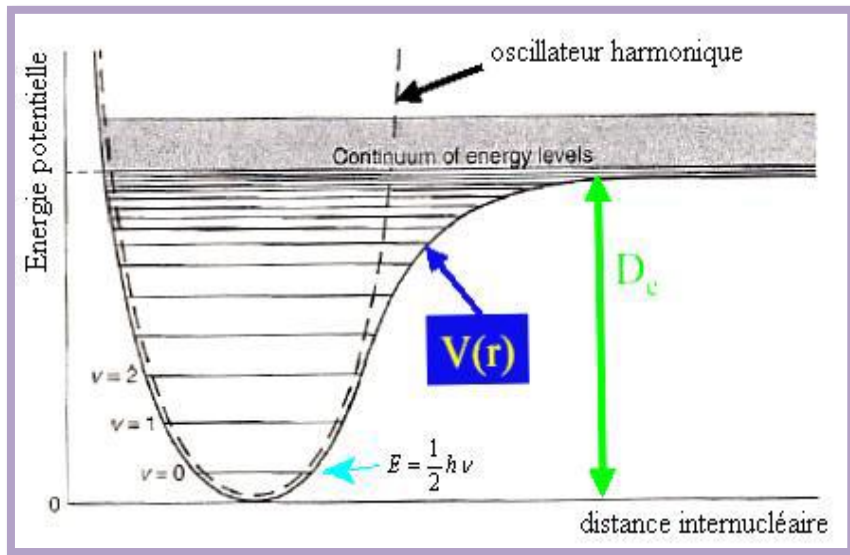


Figure 5: Illustration des potentiels harmoniques et anharmoniques.

La spectroscopie Raman, découverte en 1928 par le physicien indien sir Chandrasekhara Venkata Raman repose sur un effet de diffusion de la lumière.

En diffusion Raman, les émissions observées reflètent les polarisations induites par un faisceau électromagnétique excitateur. Les mouvements de rotation et de vibration entraînent une perturbation du nuage électronique et par suite une variation de la polarisabilité moléculaire.

II.1 Théorie classique :

Classiquement, la diffusion Raman peut être expliquée par la rencontre de l'onde électromagnétique (OEM) incidente avec une molécule du matériau. Le champ électrique de l'onde électromagnétique induit une perturbation dans le nuage électronique de la molécule. Une séparation de charges a donc lieu résultant en un dipôle induit. Ce dipôle est représenté par :

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E} \quad (30)$$

Où :

\vec{p} est le moment dipolaire induit.

\vec{E} est le champ électrique.

$[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité de la molécule représenté par la matrice suivante :

$$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{ii} & \alpha_{ij} & \alpha_{ik} \\ \alpha_{ji} & \alpha_{jj} & \alpha_{jk} \\ \alpha_{ki} & \alpha_{kj} & \alpha_{kk} \end{bmatrix} \quad (31)$$

En spectroscopie de diffusion de la lumière (spectroscopie Raman), ce n'est plus un tenseur de rang un (vecteur) qui détermine les probabilités de transition mais un tenseur de rang deux: la polarisabilité de transition. On représente souvent une grandeur tensorielle de rang deux par une lettre surmontée de deux flèches, ainsi, on notera la polarisabilité $\vec{\vec{\alpha}}$.

L'étude d'une propriété tensorielle (quel qu'en soit le rang) implique l'introduction d'un référentiel pour définir les directions. Attachons donc, par exemple, un référentiel cartésien à une molécule.

La polarisabilité atomique α est une grandeur scalaire car elle est indépendante de toute direction. Elle représente donc la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se distordre sous l'effet d'un champ électrique appliqué.

La polarisabilité n'est donc pas représentative uniquement des propriétés volumiques du matériau. Au niveau moléculaire elle varie par rapport à l'orientation du champ électrique vis-à-vis de l'axe moléculaire, c'est-à-dire que la polarisabilité n'est pas un vecteur mais plutôt un tenseur d'ordre 3 et a donc des amplitudes différentes dans toutes les directions.

Ainsi, le moment dipolaire dans la direction i est donné par :

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad (32)$$

Dans le repère principal de la molécule, la matrice de polarisabilité devient diagonale et le moment dipolaire dans la direction i s'écrit :

$$P_i = \alpha_i E_i \quad (33)$$

Où :

α_i est la polarisabilité de la molécule.

E_i sont respectivement la et la composante du champ électrique selon l'axe i . Puisque le champ électrique d'une onde électromagnétique oscille de manière sinusoïdale, sa grandeur peut être exprimée de la façon suivante :

$$E(t) = E_0 \cos(\varpi_0 t) \quad (34)$$

Avec :

$$\varpi_0 = 2\pi\nu_0 \quad (35)$$

Où :

ν_0 est la fréquence de l'onde électromagnétique.

E_0 est la grandeur maximale du champ électrique.

Ainsi, en combinant les équations (33) et (34), on obtient la dépendance temporelle du dipôle induit :

$$P(t) = \alpha E_0 \cos(\varpi_0 t) \quad (36)$$

Le dipôle induit oscille et sera donc lui-même une source de radiation. C'est ce qui expliquera la diffusion de l'onde électromagnétique incidente. Pour continuer l'analyse, il est nécessaire de supposer la molécule dans un de ses modes de vibration. Si tel est le cas, à un temps donné, elle subit un certain déplacement dQ par rapport à sa position d'équilibre. En considérant des oscillations de type sinusoïdal, on peut ainsi exprimer le déplacement comme :

$$dQ(t) = Q_0 \cos(\varpi_{vib} t) \quad (37)$$

Avec :

$$\varpi_{vib} = 2\pi\nu_{vib} \quad (38)$$

Où :

Q_0 est le déplacement maximal par rapport à la position d'équilibre.

ν_{vib} est la fréquence de vibration de ce mode.

La polarisabilité d'un matériau représente la réponse de ce dernier face à un champ électrique externe. Elle est donc fonction de la forme et du volume du nuage électronique. Lorsque la molécule oscille, le nuage électronique en est déformé. La polarisabilité varie donc selon cette déformation.

Puisque le déplacement maximal Q_0 est habituellement faible devant la longueur du lien entre les atomes de la molécule, il est possible d'approximer la polarisabilité en une série de Taylor autour de la position d'équilibre (notée 0).

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 dQ + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 dQ^2 + \dots, \quad (39)$$

Où α_0 est la valeur de la polarisabilité à l'équilibre. Ainsi, en négligeant les termes non linéaires et en combinant l'équation (36), (37) et (39), on obtient l'expression suivante pour le moment dipolaire induit par le passage de l'OEM incidente :

$$p(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\varpi_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \cos(\varpi_0 t) \cos(\varpi_{vib} t) \quad (40)$$

L'identité trigonométrique $\cos A \cdot \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)]$ nous permet de réécrire le tout comme :

$$p(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\varpi_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \cos[(\varpi_0 + \varpi_{vib})t] + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \cos[(\varpi_0 - \varpi_{vib})t] \quad (41)$$

Ainsi, le dipôle induit oscille selon trois fréquences distinctes ϖ_0 , $(\varpi_0 + \varpi_{vib})$ et $(\varpi_0 - \varpi_{vib})$

La molécule diffuse donc la radiation incidente à ces trois fréquences.

Les trois termes de l'équation (41) représentent dans l'ordre la diffusion élastique (même fréquence), un processus anti-Stokes (fréquence plus élevée) et un processus Stokes (fréquence plus basse). Un autre résultat important de l'équation (41) est que pour qu'il y ait

radiation inélastique (Raman), le terme $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)$ doit être non-nul.

Physiquement, cela revient à dire qu'un déplacement par rapport à la position d'équilibre entraîne un changement de polarisabilité dans la molécule. Ainsi, les modes qui seront actifs en diffusion Raman seront ceux pour lesquels la molécule subit une variation macroscopique de polarisabilité lorsque déplacée par cette vibration. Ceci représente les règles de sélection pour les modes actifs en diffusion Raman. Une étude de la symétrie des molécules et/ou des cristaux permet de prédire quels modes seront actifs. L'approche classique rend donc compte de la diffusion inélastique de la lumière par une molécule. Cependant, elle échoue au niveau du calcul des intensités des raies Raman.

II.2 Théorie quantique :

Dans une approche quantique, la vibration de la molécule peut être représentée par un puits de potentiel harmonique. Ainsi, les énergies de vibration seront quantifiées et données par les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{vib} \quad (42)$$

Il est ainsi possible de représenter les énergies d'un mode de vibration par des niveaux discrets tels que montrés à la figure (6). Ceci peut aussi être interprété en termes corpusculaires comme étant les énergies permises pour un phonon correspondant à ce mode de vibration. Puisque deux niveaux successifs ont une différence d'un nombre quantique (v et $v+1$), ils sont espacés en énergie de $\Delta E = \hbar \omega_{vib}$ représentant un quantum de vibration.

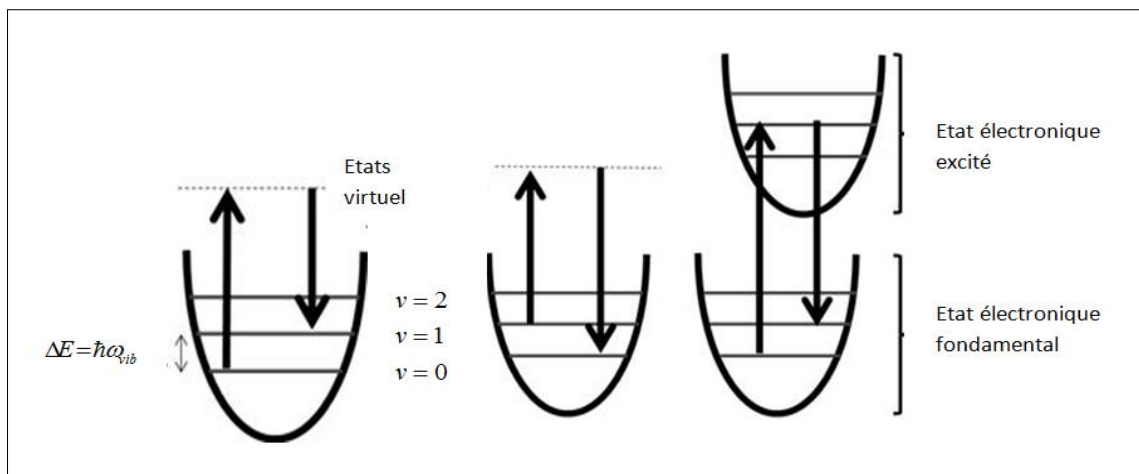


Figure 6 : Les niveaux vibrationnels. À gauche, un processus Stokes, au centre, un processus anti-Stokes et à droite, un processus Stokes résonant.

Dans ce contexte, lors d'un processus stokes, le passage de l'onde électromagnétique incidente fait entrer la molécule en vibration (dipôle induit oscillant). Ceci place donc la molécule dans un état virtuel qui relaxera lui-même vers un des états vibrationnels excités ($v=1$ Par exemple). Il en résulte que l'onde électromagnétique incidente a donné une partie de son énergie à la molécule (un quantum de vibration dans l'exemple présentée sur la figure 6). La radiation diffusée a donc ce quantum en moins par rapport à l'onde électromagnétique incidente.

Dans un processus anti-Stokes, la molécule doit absolument se trouver dans un état excité de vibration avant le passage de l'onde électromagnétique incidente. Encore une fois, la molécule passera par un niveau virtuel pour ensuite relaxer, cette fois-ci, vers le niveau fondamental de vibration. Dans ce processus, c'est la molécule qui perd le quantum d'énergie de vibration et la radiation diffusée a ce quantum en plus par rapport à l'onde électromagnétique incidente. Pour qu'un processus anti-Stokes se produise, la molécule doit être dans un état vibrationnel excité (un phonon doit être présent). Ainsi, le mode fondamental étant largement favorisé aux basses températures (température typique d'une expérience de

diffusion Raman), il sera fortement plus probable que le processus Stokes se produise. Les raies de ce côté du spectre seront donc plus intenses. [7]

II.3 Transitions permises et interdites – règles de sélection :

Pour décrire le phénomène de diffusion, le langage employé a été celui de la mécanique classique. Pour continuer cette étude, il faut maintenant utiliser le langage de la mécanique quantique en appliquant le principe d'équivalence :

Les règles de sélection sont obtenues en évaluant le moment de transition

$$R_{v'v} = \left(\int \psi_{v'}^* \alpha \psi_v dQ \right) E_0 \quad (43)$$

Avec :

v et v' : les niveaux vibrationnels.

La polarisabilité α peut être développée selon la série de Taylor :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_{Q=0} Q \quad (44)$$

Le moment de transition prend alors la forme :

$$R_{v'v} = \alpha_0 E_0 \int \psi_{v'} \psi_v dQ + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_{Q=0} E_0 \int \psi_{v'} Q \psi_v dQ \quad (45)$$

Or, le premier terme est nul par orthogonalité sauf si $v = v'$ (spectre Raman de rotation pure et la diffusion Rayleigh qui ne dépend que de la polarisabilité α_0).

Le second terme génère les règles de sélection Raman. L'intégrale est identique à celle obtenue pour les transitions dans l'infrarouge, elle mène à la même règle de sélection.

Cependant ce terme sera différent de zéro si :

$$\int \psi_{v'} Q \psi_v dQ \neq 0 \quad (46)$$

Ce qui implique $v' = v \pm 1$ (ou $\Delta v = \pm 1$) dans l'hypothèse harmonique, Si on a :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_{Q=0} \neq 0 \quad (47)$$

C'est-à-dire s'il y a variation de la polarisabilité avec la coordonnée de vibration Q .

Une façon simple d'évaluer si la polarisabilité varie avec la vibration est d'estimer si le volume moléculaire change. En effet, si le volume varie, la polarisation change aussi. Si ce n'est pas le cas, le terme:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_{Q=0} = 0 \quad (48)$$

Par exemple, la vibration d'une molécule diatomique est active en Raman (changement de volume). Par contre, la vibration d'étirement asymétrique du CO₂ n'est pas active (pas de changement de volume), alors que l'étirement symétrique l'est.

CO₂ : Molécule linéaire et triatomique : 4 modes de vibration : 2 élongations symétrique et antisymétrique et deux déformations : une dans le plan et l'autre hors du plan. ; Ces deux derniers mouvements sont identiques en tout aspect (même fréquence sur le spectre) sauf en direction et sont appelés dégénérés, ils doivent cependant être considérés comme des mouvements séparés.

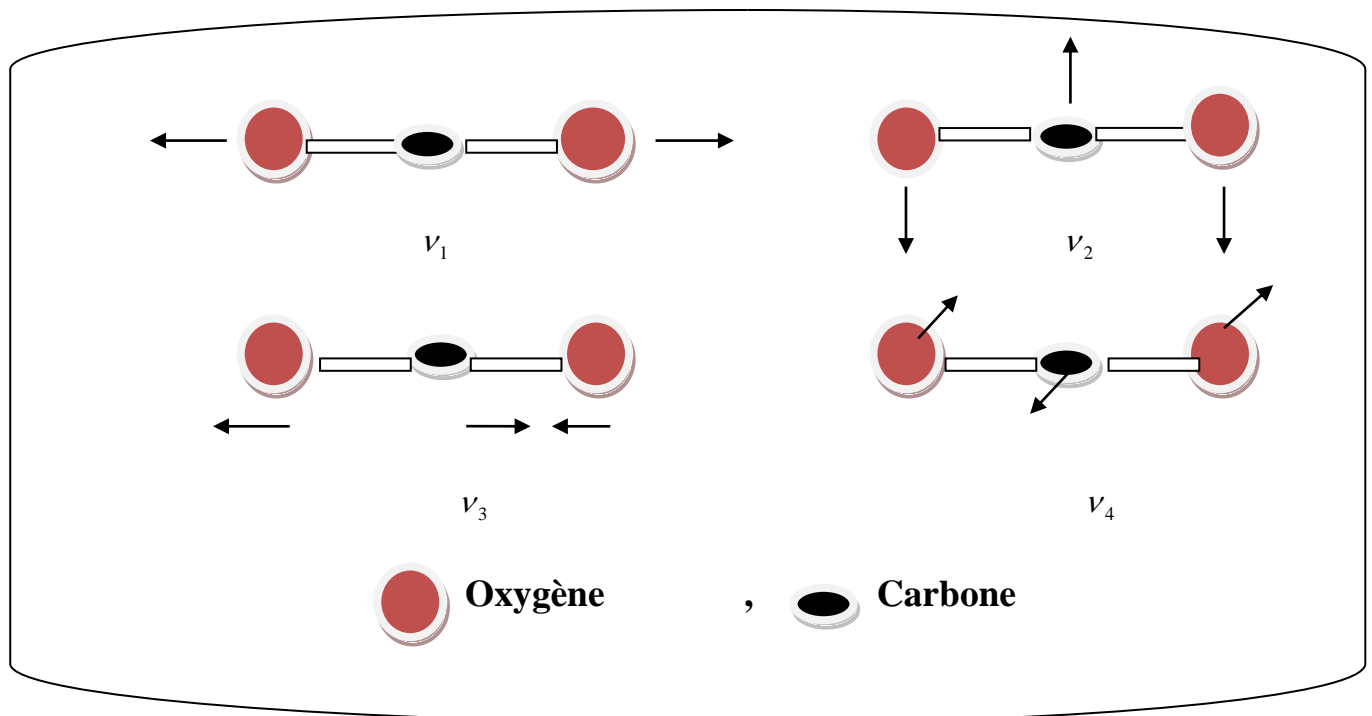


Figure 8 : Les 4 modes de vibration.

Schéma de la variation de la polarisabilité = $f(Q)$ pendant les trois modes de vibration de la molécule de dioxyde de carbone :

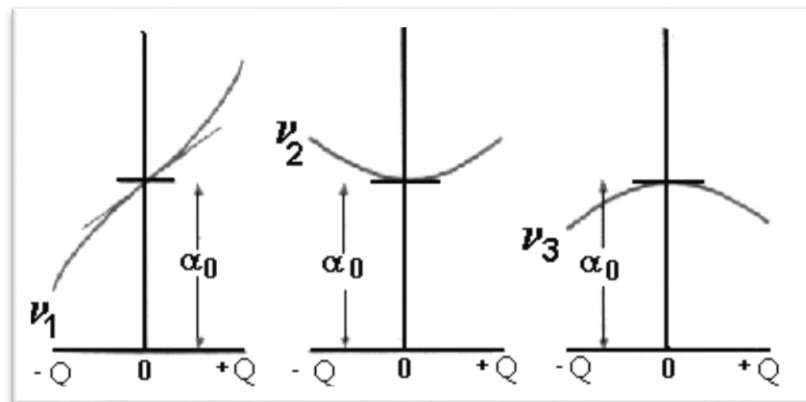


Figure 9 : Variation de la polarisabilité en fonction de Q .

ν_1 : Mode actif en Raman car l'ellipsoïde de polarisabilité change de taille.

ν_2 et ν_3 : Malgré le changement de polarisabilité lors de ces vibrations, celles-ci sont inactives en Raman. Il faut donc aussi tracer le changement de la polarisabilité en fonction de la coordonnée normale et l'on voit que pour ν_2 et ν_3 il y a un changement de pente donc la dérivée de α par rapport à Q s'annule et ces deux vibrations sont inactives en Raman.

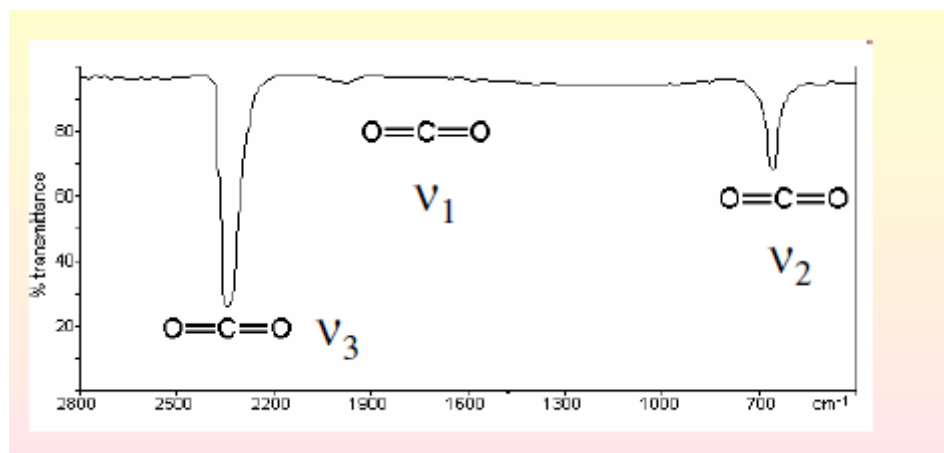


Figure 10 : Spectre de CO_2 en infrarouge. [8]

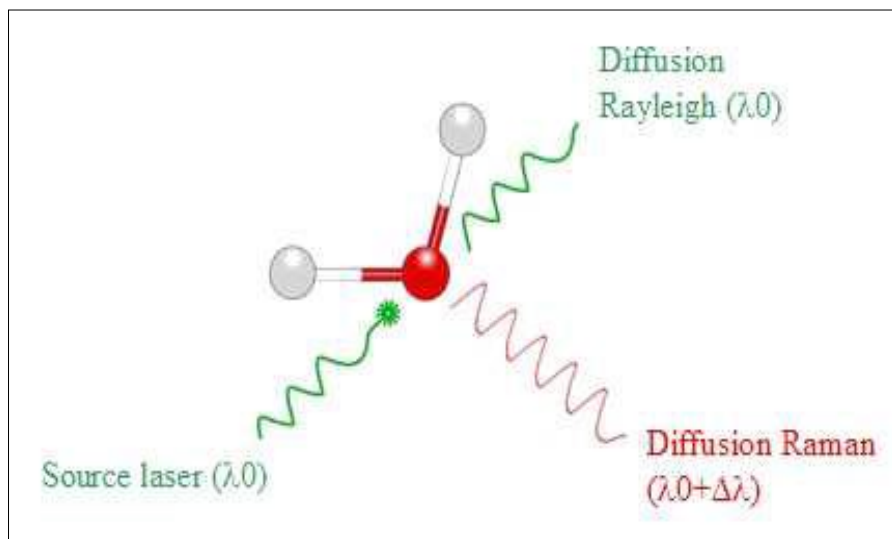
La meilleure façon de déterminer si une vibration est active ou non, est de considérer sa symétrie. On voit facilement que pour une molécule centrosymétrique, une vibration permise en infrarouge (IR) est interdite en Raman et vice-versa. De la même manière, pour une molécule possédant au maximum un plan de symétrie, les vibrations sont actives en Raman et en IR.

II.4 Principe de la spectroscopie Raman :

Quand on soumet un échantillon transparent à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique).

L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- Une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, diffusion *ELASTIQUE* ou diffusion *RAYLEIGH*.
- Une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion *INELASTIQUE* ou diffusion *RAMAN*.



Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration soumise à une onde électromagnétique de fréquence ν_0 .

Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

- Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a ABSORPTION du photon, principe de la SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.
- Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de DIFFUSION :
 - RAYLEIGH : si le photon incident et le photon diffusé ont la même énergie.
 - RAMAN STOCKES : si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($\nu = 0$) à l'état excité E_1 ($\nu = 1$).
 - RAMAN ANTI-STOCKES : si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($\nu = 1$) à l'état fondamental E_0 ($\nu = 0$).

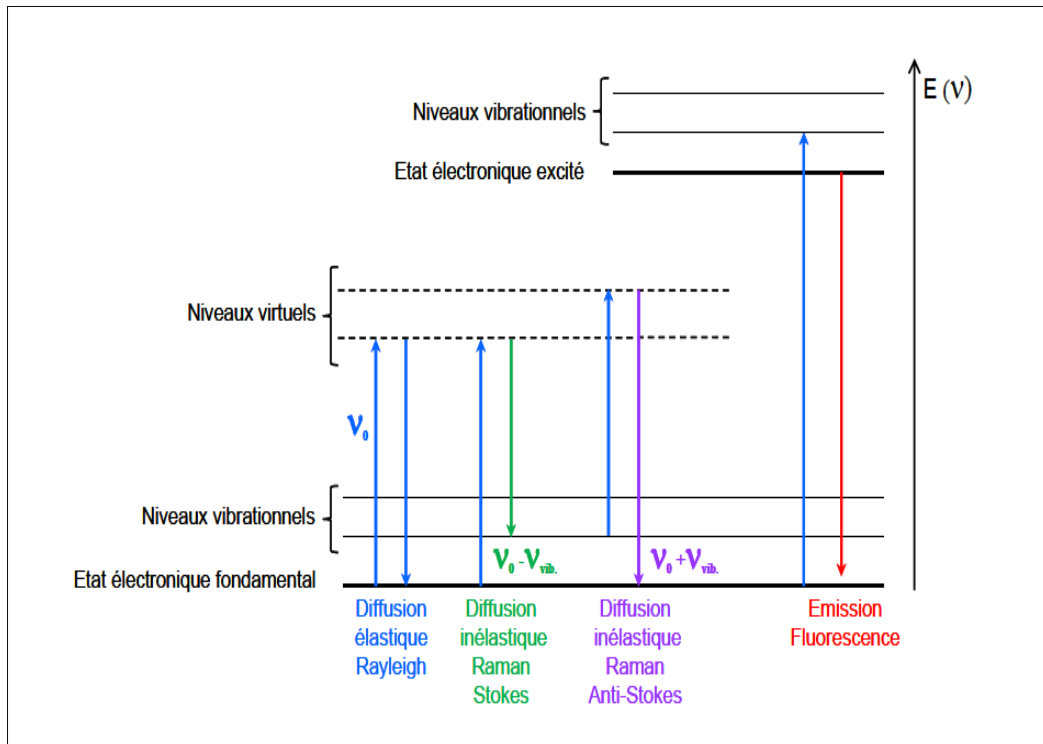
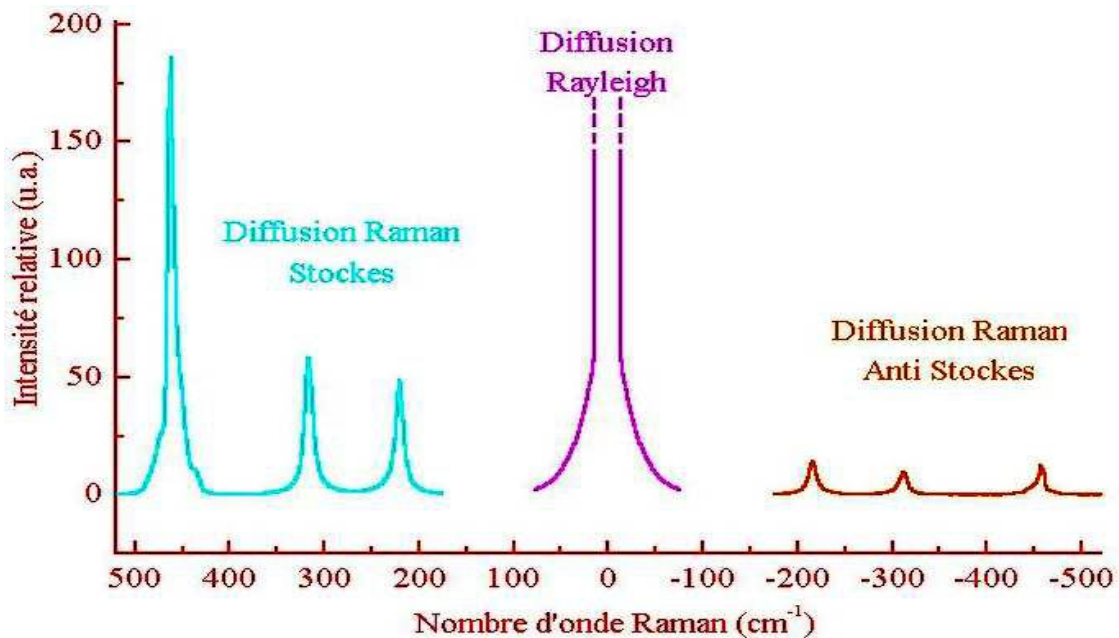


Figure 11: Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman, ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.

Cela se traduit par des raies de diffusion :



Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont liées aux énergies de vibration de la molécule.

Il est à noter que l'intensité des raies Stokes est plus importante (\sim d'un facteur 1000) que celles des raies anti-Stokes. Les spectres Raman sont donc généralement étudiés dans la région des raies Stokes. [9]

II.5 Intensité Raman :

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé :

$$\Delta\bar{\nu} = \left| \bar{\nu}_{incident} - \bar{\nu}_{diffusé} \right| \quad (49)$$

Si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'ondes. Le nombre d'ondes $\bar{\nu}$ est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (50)$$

Avec :

- $\bar{\nu}$: Nombre d'ondes (cm^{-1}).
- λ : Longueur d'onde de la radiation (cm).
- ν : Fréquence de la radiation (Hz).
- c : Vitesse de la lumière dans le vide.

Lorsque la matière fournit de l'énergie, l'intensité des pics est proportionnelle à la population des niveaux vibrationnels et est donc dépendante de la température (côté anti-Stokes). Pour cette raison, on utilise préférentiellement la partie Stokes et, par simplicité, on ne considère que le décalage Raman entre les pics Raman et la raie excitatrice ν_0 (Rayleigh), et non les nombres d'ondes absolus.

Théoriquement, on peut écrire le rapport des intensités de la diffusion Stokes et Anti-Stokes, qui sont proportionnelles à la population du niveau de départ.

Estimons le rapport entre les intensités des raies Stokes et anti-Stokes, sachant que :

$$I_{stokes} \sim N_0 \quad (51)$$

$$I_{anti-stokes} \sim N_v \quad (52)$$

Avec :

$$N_v = N_0 e^{-\left(\frac{E_v - E_0}{kT}\right)} \quad (53)$$

\Downarrow

$$\frac{I_{stokes}}{I_{anti-stokes}} \sim \frac{N_0}{N_v} = \frac{N_0}{N_0 e^{-\left(\frac{E_v - E_0}{kT}\right)}} \quad (54)$$

$$\frac{I_{stokes}}{I_{anti-stokes}} \sim e^{\left(\frac{E_v - E_0}{kT}\right)} = e^{\frac{h\Delta\nu}{kT}} \quad (55)$$

On voit donc que les raies anti-stokes seront toujours moins intenses que les raies stokes correspondantes. Elles deviennent inobservables dès que $\Delta\nu$ devient important et/ou que la température s'abaisse. La mesure de leur rapport permet de déterminer la température d'un échantillon sous l'impact des faisceaux laser.

Suivant la théorie de Placzek, l'intensité d'une raie Raman diffusée à angle droit de la direction d'excitation répond à la relation suivante : [10]

$$I = K \times \frac{(\nu_0 + \nu_{Raman})^4}{\nu_{Raman}} \times \frac{N \times I_0}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \times \left[45(\alpha'_s)^2 + 13(\alpha'_a)^2 \right] \quad (56)$$

Où :

N : Nombre de molécules diffusantes,

I_0 : Intensité de la raie excitatrice,

α'_s et α'_a : Sont les dérivées des composantes symétriques et asymétriques de la polarisabilité.

Ceci veut dire que l'intensité d'une raie Raman est :

- D'autant plus intense que la longueur d'onde de la raie d'excitation est courte ;
- Proportionnelle à l'intensité de cette raie excitatrice ;
- Proportionnelle au nombre de molécules diffusantes, vues par le spectromètre ;
- Proportionnelle au carré de la variation de la polarisabilité produite lors de la vibration.

Toutes autres choses égales, la liaison σ , peu polarisables, donnent des raies faibles, tandis que les liaisons π dans lesquelles les électrons peuvent se délocaliser très facilement, donneront lieu à des raies de forte intensité. En outre, l'intensité dépend de la direction d'observation (puisque la polarisabilité est une propriété directionnelle) et de la symétrie de la vibration examinée (α'_s et α'_a).

II.6 Appareillage :

Les éléments de base formant un spectromètre Raman sont représentés figure (12) et explicités par la suite.

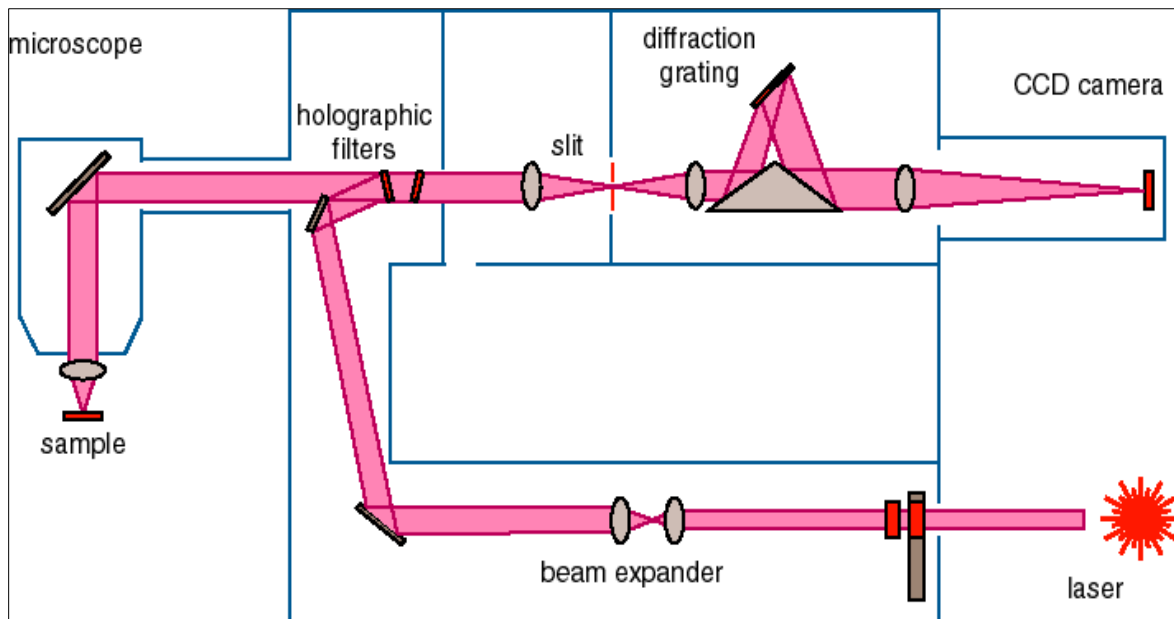


Figure 12: Représentation schématique d'un spectromètre Raman.

➤ *Source laser :*

Le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue. Il existe des sources laser dans l'ultraviolet (UV), le visible et le proche infrarouge (NIR) selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse.

- Domaine de l'UV :

- 244nm (Argon)
- 325nm (He-Cd)
- 363.8nm (Ar⁺⁺)

- Domaine du visible :

- 488nm (Ar⁺, bleu)
- 514nm (Ar⁺, vert)
- 532nm (YAG, vert)
- 633nm (HeNe, rouge)

- Domaine du proche IR :

- 785nm (diode laser)
- 830nm (diode laser)

Un pré-monochromateur ou filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites plasma se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice. Le faisceau passe ensuite par un polariseur placé à l'entrée du microscope, fixant la polarisation incidente.

➤ *Microscope :*

Le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée.

➤ *Filtre de réjection :*

Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique de type "notch" ou "edge" est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense.

➤ *Monochromateur :*

Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de localiser spécialement la lumière. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique de 600, 1200, 1800, 2600 ou 3600 traits/mm, dispersant les photons selon leur longueur d'onde (le choix du nombre de traits étant fonction de la longueur d'onde incidente). Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur.

Certains appareillages disposent de plusieurs monochromateurs, dans le but d'améliorer la résolution spectrale et le taux de réjection (c'est à dire la capacité à éliminer la raie Rayleigh).

➤ *Détecteur :*

Il existe deux types de détecteurs sur le marché : CCD ou InGaAs selon la gamme de longueurs d'onde que l'on souhaite analyser.

- Détecteur CCD (Charge Coupled Device) : il s'agit d'un détecteur multi canal permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé. Son domaine spectral est compris entre 400nm et 1 μ m.
- Détecteur InGaAs (monocanal) : il s'agit d'un détecteur spécialement conçu pour l'IR. Il présente un rapport signal/bruit meilleur qu'un détecteur CCD, mais une résolution moindre.

II.7 Spectromètre Raman à transformée de Fourier :

Le spectromètre Raman à transformée de Fourier, plus récent, permet la séparation des rayonnements. En effet, il faut avant tout enlever le bruit de fond dû à la fluorescence, qui masque les signaux intéressants.

La fluorescence provient de l'échantillon ou de ses impuretés. Par exemple, pour un flux de 10 millions de photons, seul 1 sera diffusé par effet Raman, alors que pour des impuretés, 10 photons proviendront de la fluorescence.

Donc des impuretés très fluorescentes ou un échantillon moyennement fluorescent peuvent causer un bruit de fond important. On a d'abord pensé à utiliser les lasers Nd-YAG, émettant à 1,06 μm , c'est-à-dire au-dessous du seuil d'apparition de la fluorescence, mais par cette méthode, la section efficace (ou probabilité de diffusion) de lumière diffusée par effet Raman diminue considérablement par rapport à l'utilisation d'un autre laser. De plus, on manque de détecteurs efficaces comme un photomultiplicateur dans ce domaine de longueur d'onde.

II.8 Les avantages et inconvénients de la spectroscopie Raman :

- Pas de préparation de l'échantillon avant analyse ;
- Analyse non destructive ;
- Etude de solutions aqueuses possible (l'eau diffuse peu en Raman), cellule liquide en verre utilisable ;
- Résolution spatiale meilleure en microscopie (1 à 5 μm suivant la λ du laser utilisée).
- Echantillon fluorescent (même si excitation dans le proche infrarouge) effet Raman masqué ;
- Echantillon au moins épais de 100 μm ;
- Bibliothèque de spectres encore très incomplète ;
- Analyse quantitative : avec précaution ;
- Sensibilité moins bonne qu'en infrarouge (FT Raman).

II.9 Les applications :

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière. Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (voir Figure13) :

- La position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon ;
- La largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon ;
- L'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce ;
- Le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

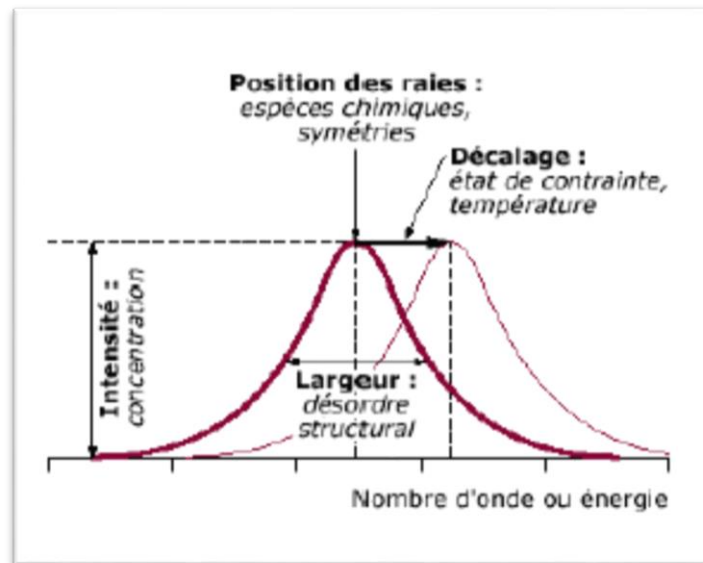


Figure 13: Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman.

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être à l'origine d'un déplacement des pics.

Importantes applications analytiques (domaine de la recherche et dans l'industrie), information principalement qualitative, dans certains cas quantitative.

- Détermination de la structure chimique (C=O, C=C, O-H, C-O, C-C, C-S, ... etc.) ;
- Conformation : domaine biologique ;
- Détermination de la cristallinité et de l'épaisseur lamellaire (modes à basses fréquences) pour les polymères ;
- Etude des forces intra et intermoléculaires (liaison hydrogène) ;
- Etude de l'orientation des molécules (polarisation) ;
- Analyses de traces (police scientifique : drogues, explosifs, sang, peinture dans les œuvres d'art).

Le carbone est présent sur terre depuis la formation de celle-ci et se trouve à l'état naturel dans toutes les espèces vivantes animales et végétales. Leur décomposition donne plusieurs spécimens tels que la tourbe, le pétrole, le gaz naturel, etc. Cet élément est la base de certains minéraux naturels à teneur plus ou moins élevée : anthracite, graphite, diamant, etc..., et même un grand nombre de météorites. Le carbone est intéressant à la fois pour la recherche académique et industrielle grâce à ses propriétés physico-chimiques inhabituelles ainsi que ses variétés allotropiques permettant la formation à la fois des formes naturelles (le graphite, le diamant et la lonsdaléite), et celles synthétiques (les nanotubes, les fullerènes, le carbone vitreux et la nanomousse). Ce matériau est utilisé dans une large variété d'applications industrielles, suivant ses formes. Nous pouvons citer par exemple:

- Les cokes (métallurgie, sidérurgie) ;
- Le carbone graphité (électrodes) ;
- Les pyrocarbones (aéronautique, réfractaires industriels) ;
- Les charbons actifs (traitement de purification d'eau, médicaments, huiles, colorants, etc.) ;
- Le noir de carbone (imprimerie, pneumatiques) ;
- Les diamants naturels (joaillerie) et synthétiques (électronique, usinage) ;
- Le graphite artificiel ultrapur (industrie nucléaire).

III.1 Charbon actif :

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon [11-12], le lignite, l'écorce de coco...). Toutes matières premières organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif. Une fois ces matières premières sélectionnées, elles sont activées physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active.

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

III.2 Description et Propriétés des charbons actifs :

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications :

- **Charbon actif en poudre (CAP)** : Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 μm . Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides.
- **Charbon actif en grain (CAG)** : Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique.

- **Charbon actif texture** : Il est fabriqué différemment des charbons actifs en grain ou en poudre, c'est-à-dire que la matière première carbonée est finement broyée puis soumise. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5 mm de diamètre jusqu'à 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés à 900°C dans un four rotatif puis activés sous flux gazeux. Ces matériaux sont surtout employés pour les applications en phase gazeuse.

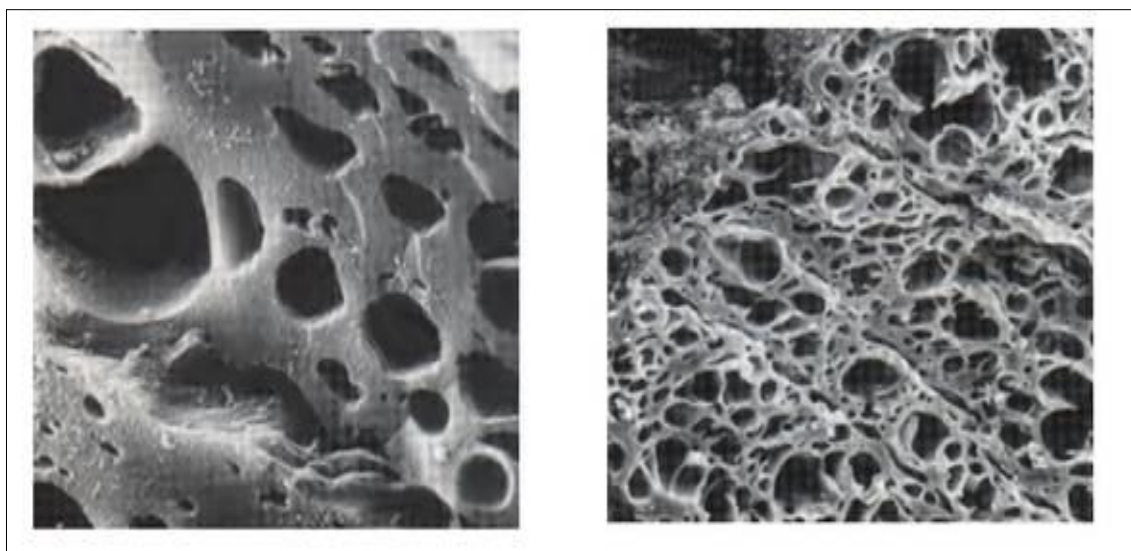


Figure 14: Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif.

III.3 Utilisation du charbon actif granulé :

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée.

Le charbon actif granulé est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique.

Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (COBD) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C. [13]

III.4 Préparation de CAG :

Dans le *Laboratoire SEA2M de l'Université de Mostaganem*, le CAG a été préparé en choisissant de valoriser un déchet végétal (noyaux d'olive). Les noyaux d'olive sont traditionnellement utilisés pour la combustion ou sont inutilisés. Ils sont durs et peuvent représenter un bon précurseur pour la préparation de charbon actif de bonne résistance mécanique, à faible teneur en cendre et capacité d'adsorption élevée, vis à vis des ions métalliques.

Le charbon actif est un adsorbant préparé de façon à avoir un haut degré de porosité, qui lui confère une surface spécifique considérable.

La préparation de l'adsorbant après avoir lavé les noyaux d'olive, les avoir séchés et concassés, a été faite suivant une activation chimique par un agent déshydratant.

Cet agent est l'acide phosphorique à 50 % de concentration, dans lequel le matériau concassé est imprégné pendant 2h30mn à une température de 170 °C, il en résulte la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Celui-ci est chauffé à une température de 750 °C au moyen de vapeur d'eau pour augmenter son activation (voir figure 15).

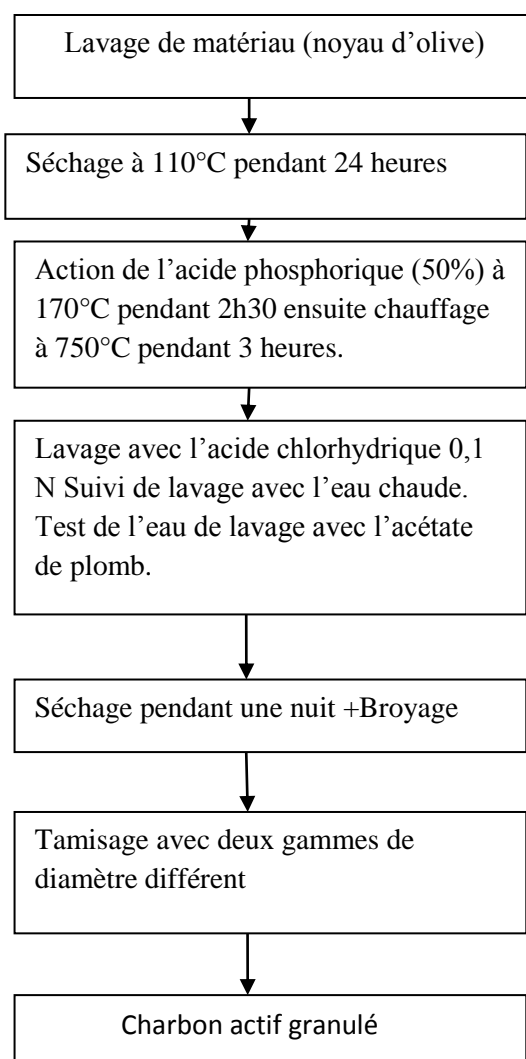


Figure 15: Méthode de préparation d'un charbon actif granulé à base des noyaux d'olive. [14]

III.5 Caractérisation des molécules CAG et CAG (10) par la spectroscopie Raman :

Nous avons enregistré nos deux spectres dans le *Laboratoire LEPCMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des matériaux et des Interfaces), Université de Grenoble, France*, en utilisant un spectromètre Raman Renishaw InVia avec une configuration microscopique, utilisant comme raie excitatrice la raie verte du laser à Argon de longueur d'onde $\lambda=514.53\text{nm}$ ($\bar{\nu}=19435,21\text{cm}^{-1}$). Le laser utilisé est de puissance 2mW et focalisé sur l'échantillon avec un objectif x50 ayant une profondeur de 8mm, avec un balayage de 100 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} (Voir figure 16).

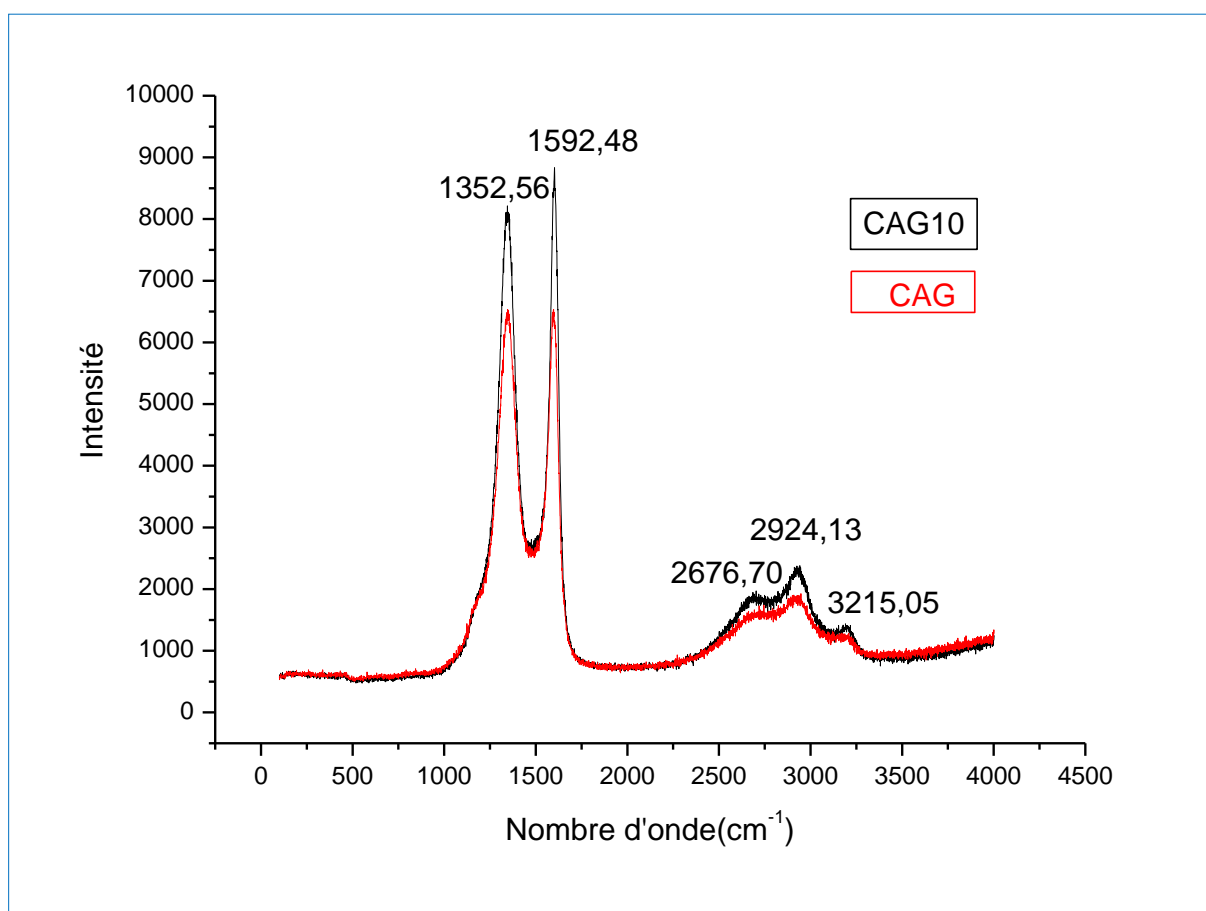


Figure 16: Spectres de charbon active Olive stone (CAGNO) et Organosorb 10(CAG10).

A partir des deux spectres Raman enregistrés et mentionnés au chapitre précédent, nous allons essayer d'attribuer chaque pic de vibration de la figure (16), afin de déterminer la structure de ces deux molécules. On pourra confirmer notre analyse à partir du spectre infrarouge exploité dans le mémoire de Melle Boutellis.

IV.1 Analyse :

Dans la plupart des cas, la spectroscopie Raman permet d'obtenir à peu près les mêmes informations que la spectroscopie infrarouge (IR), bien que le principe de la méthode soit différent.

On remarque sur les deux spectres l'existence de deux pics très intenses, ce qui correspond à des bandes fondamentales, les deux transitions vibrationnelles sont issues du niveau fondamental (voir figure 16). Par contre les trois autres pics sont de faibles intensités, probablement c'est des bandes harmoniques.

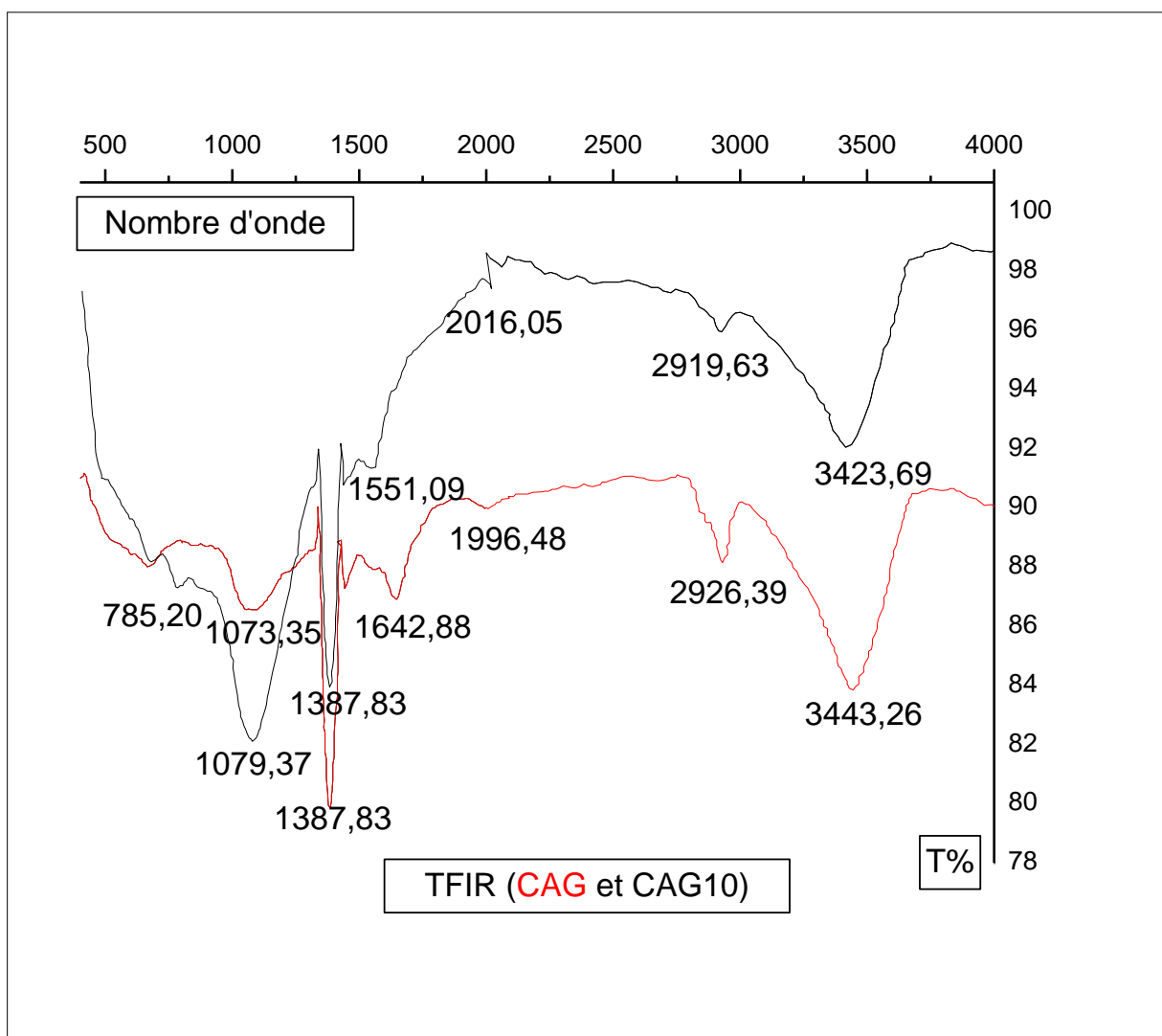
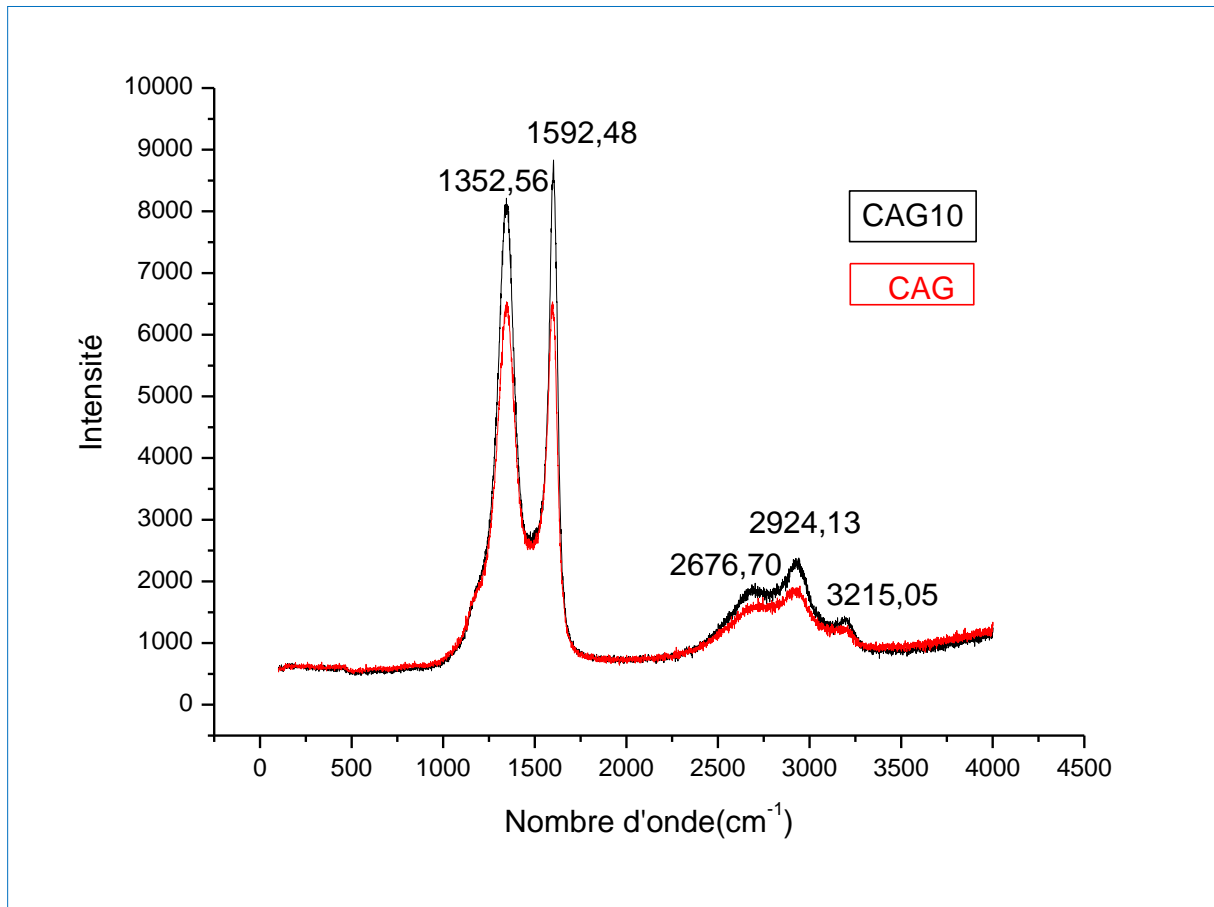


Figure 17 : Spectre de infrarouge en transformée de fourier (TFIR).



IV.1.1 Les spectres Raman :

Les spectres Raman sont donc obtenus en irradiant l'échantillon avec une puissante source de rayonnement visible monochromatique. Ces sources sont à l'heure actuelle des lasers. Durant l'irradiation, le spectre des radiations diffusées est mesuré, au moyen d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier. Au mieux, l'intensité des raies Raman atteint 0,01 % de celle de la source excitatrice.

Les spectres Raman sont donc toujours exprimés en termes de déplacements, c'est-à-dire en différence de nombres d'onde de la raie Raman (ν_{Raman}) par rapport à la raie laser excitatrice (ν_0) et donc implicitement en différence d'énergie entre les niveaux concernés par la transition vibrationnelle. Ils se situent donc dans une région spectrale imposée par le choix de la longueur d'onde de la raie excitatrice. Cette particularité permet notamment de contourner la fluorescence qui est un phénomène local en variant les lasers.

De ce qui précède, il résulte que les transitions responsables de l'effet Raman font appel à des transitions vibratoires des molécules, comme d'ailleurs les spectres d'absorption infrarouge. Des lors, pour une molécule donnée, les déplacements énergétiques observés dans une expérience de diffusion Raman devraient être identiques aux énergies des bandes d'absorption infrarouge de la même molécule, pour autant que les modes vibrationnels concernés soient actifs à la fois en Raman et en infrarouge.

Chapitre IV: Analyse et résultats

A partir de la bibliothèque déjà existante mentionnant les bandes vibrationnelles d'absorption entre $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ des principaux groupes fonctionnels (voir tableau3).

Groupement	Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration	Intensité
Alcools et phénols	O-H libre	3650-3590	élongation	variable et fine
Alcools et phénols	O-H assoc	3400-3200	élongation	forte et large
Acides	O-H assoc	3300-2500	élongation	Forte et très large
Amines primaires	N-H	3500 3410	élongation asymétrique élongation symétrique	moyenne moyenne
Amines secondaire	C-H	3500-3310	élongation	moyenne
$\equiv\text{C-H}$ (alcynes)	C-H	≈ 3300	élongation	moyenne et faible
Aromatique	C-H	3080-3030	élongation	variable
H-C=CH ₂ (vinyl)	C-H	3095-3075 3040-3010	élongation élongation	moyenne moyenne
=C-H ₂ (alcène disubstitués géminés)	C-H	3095-3075 3040-3010	élongation élongation	moyenne moyenne
H-C=CH ou C=CH	C-H	3040-3010	élongation	moyenne
-CH ₃ (alcanes)	C-H	≈ 2960 ≈ 2870	élongation asymétrique élongation symétrique	forte forte
-CH ₂ - (alcanes)	C-H	≈ 2925 ≈ 2850	élongation asymétrique élongation symétrique	forte moyenne à forte
-C-H (aliphatiques)	C-H	2890-2880	élongation	faible
Nitriles	C \equiv N	2260-2210	élongation	moyenne à forte
Alcynes	C \equiv C	2140-2100	élongation	faible
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	élongation	forte
Aldéhydes aromatique	C=O	1715-1690	élongation	forte
Cétones aromatique	C=O	1700-1670	élongation	forte
Alcènes	C=C	1675-1645	élongation	moyenne
Aromatique	C=C	1600-1580 1500-1450	élongation, 4 bandes	variable
Groupement nitro (aliphatique)	C-NO ₂	1750-1550 1380-1370	élongation élongation, 2 bandes	intense
Groupement nitro (aromatique)	C-NO ₂	1570-1500 1370-1300	élongation élongation, 2 bandes	intense
Amine aliphatique	C-N	1220-1020	élongation	moyenne
Amine aromatique	C-N	1360-1180	élongation	Moyenne à forte

Tableau 3: Bibliothèque donnant les nombres d'onde et la nature des liaisons. [15]

A partir de nos spectres expérimentaux, nous comparons les nombres d'onde avec les calculés et nous déduisons les attributions des natures de liaison voir tableau (4).

$\Delta \bar{\nu}_{\text{Expérimental}} = \left \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_s \right $ (cm^{-1})	Nombres d'onde tirés de la bibliothèque (cm^{-1})	Nature des liaisons
1352,56	1370-1300	C-NO ₂
1592,48	1600-1580	C=C
2676,70	Bande harmonique $2\nu_{\text{C-N}}$	C-H
2924,13	2925	C-H
3215,05	Bande harmonique $2\nu_{\text{C=C}}$	O-H

Tableau 4: Nombres d'onde expérimentaux et théoriques avec attributions.

Sur la figure (18), on observe un spectre publié [16], on observe la bande C=C du carbone vers 1500 cm^{-1} .

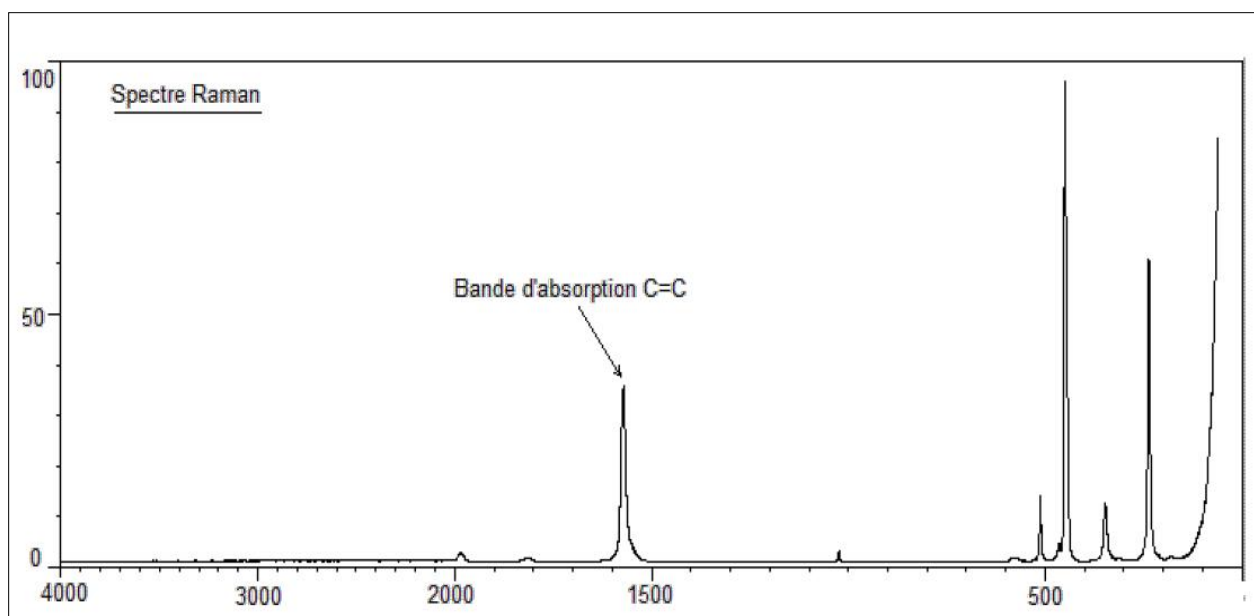


Figure 18: Liaison C=C figurant un spectre Raman. [16]

IV.1.2 Développement du moment dipolaire induit au 1^{er} et 2^{ème} ordre [17]:

Au 1^{er} ordre :

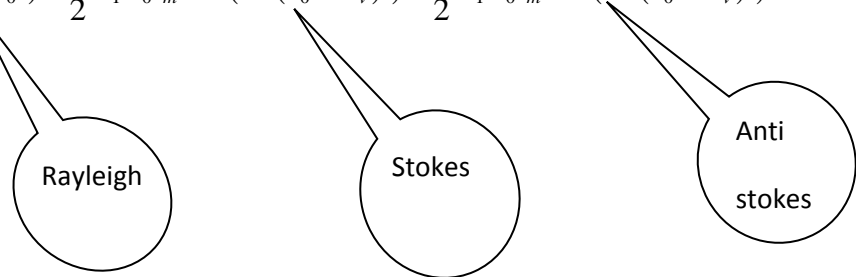
$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 q \quad (57)$$

Avec :

$$\|\vec{q}\| = r - r_e = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (58)$$

$$p = \alpha E = (\alpha_0 + \alpha_1 q) E = \alpha_0 E \cos(2\pi\nu_0 t) + \alpha_1 r_m \cos(2\pi\nu_v t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (59)$$

$$p = \alpha_0 E \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 r_m \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 r_m \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) \quad (60)$$



Au premier ordre, il y a apparition des trois phénomènes de diffusion :

- Diffusion Rayleigh ;
- Diffusion Raman, les raies stokes ;
- Diffusion Raman, les raies anti stokes.

Au 2^{ème} ordre :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (61)$$

$$= \alpha_0 + \alpha_1 q + \frac{1}{2} \alpha_2 q^2 + \dots$$

$$p = \frac{1}{2} \alpha_2 q^2 E + \frac{1}{2} \alpha_2 r_m^2 \cos^2(2\pi\nu_v t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$$= \frac{1}{4} \alpha_2 r_m^2 \cos(2\pi 2\nu_v t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + cste E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$$p = cste E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{8} \alpha_2 r_m^2 E_0 \{(\cos(2\pi(\nu_0 + 2\nu_v)t)) + (\cos(2\pi(\nu_0 - 2\nu_v)t))\} \quad (62)$$



Le développement au 2^{ème} ordre du moment dipolaire induit, nous permet de découvrir les bandes harmoniques et les bandes de combinaison de faibles intensités, on parle de l'effet Raman au 2^{ème} ordre. C'est pour cette raison sur notre spectre expérimental, on peut attribuer aux bandes faibles.

IV.1.3 Développement du moment dipolaire à des ordres supérieurs :

Si on utilise des lasers de hautes puissances, on écrit :

$$\vec{p} = [\alpha] \vec{E} + \frac{1}{2} [\beta] \vec{E} \cdot \vec{E} + \frac{1}{6} [\gamma] \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \quad (62)$$



Laser à ν_0 ; raie hyper Rayleigh à $2\nu_0$
raies hyper Raman ($2\nu_0 + \nu$) et ($2\nu_0 - \nu$).

Cohérent anti stokes spectroscopie.

Réponse non linéaire

IV.2 Résultats :

IV.2.1 Activités Raman et infrarouge :

La comparaison des activités infrarouge et Raman des molécules possédant un centre de symétrie, nous montre que les vibrations actives en infrarouge sont inactives en Raman, et vice versa. Il s'agit d'une règle appelée souvent (règle d'exclusion mutuelle) et dont le résultat illustre la complémentarité des spectres obtenus via les deux techniques.

Enfin, nous savons que dans les spectres d'absorption infrarouge, on observe souvent des bandes correspondant à des harmoniques et à des combinaisons de fréquences. En Raman, ces effets sont plus faibles, si bien que souvent les spectres sont plus simples.

La liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Raman	Infrarouge
C-N	1352,56	active	inactive
C=C	1592,48	active	inactive
C-H	2676,70	active	active
C-H	2924,13	active	active
O-H	3215,05	active	active

Tableau 5: *L'activité des bandes.*

IV.2.2 Calcul de la constante de force K :

Les fréquences d'élongation peuvent être estimées par l'application de la loi de Hooke. Dans l'application de cette loi, deux atomes et leur liaison se traitent comme un simple oscillateur harmonique composé de deux masses reliées par un ressort, avec :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (63)$$

Nous déduisons :

$$k = \bar{\nu}^2 4\pi^2 c^2 \mu \quad (64)$$

Table qui caractérise la constante de force k théoriquement :

K (N/m)	840	710	520-580	490-530	510-620	590	460	930-1090	1590-1630	770	1880
Liaison	O-H	N-H	C-H	-C-H	=C-H	≡C-H	C-C	C=C	C≡C	C-C	-C≡N
Molécule	H ₂ O	NH ₃	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	-C≡C-	-C-C-	HCN

Tableau 6: Constantes de force k de quelques vibrations. [18]

Où :

$$m_c = 12,0107 \text{ uma}, m_H = 1,00794 \text{ uma}, m_o = 15,9994 \text{ uma}, m_N = 14,00674 \text{ uma}.$$

Avec :

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

A partir de nos fréquences nous avons calculé les constantes de liaisons :

Liaisons	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\mu \cdot 10^{-26}$ (kg)	k_{exp} (N/m)	$k_{\text{théo}}$ (N/m)
C- N	1352,56	0,1073	69,687	/

C=C	1592,48	0,9970	897,808	930-1090
C-H	2676,70	0,1544	393,051	490-530
C-H	2924,13	0,1544	469,075	490-530
O-H	3215,05	0,1563	573,539	840

Tableau 7: Les valeurs de constante de force k .

On remarque que les valeurs de la constante de force k (k_{exp} et $k_{\text{théo}}$) est différents.

Conclusion

Ce travail m'a permis à m'initier à la recherche surtout que ce spectre Raman du CAG a été pour la première fois enregistré par spectroscopie Raman.

La maîtrise de la méthode de caractérisation par spectroscopie Raman est un domaine qui demande beaucoup de connaissances en mécanique quantique, spectroscopie théorique et instrumentale.

Nous avons essayé de caractériser les deux spectres des molécules CAG et CAG 10, qui ont été enregistrés au Laboratoire LEPCMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des matériaux et des Interfaces), Université de Grenoble, France.

Nous avons pu attribuer les 5 pics des raies Raman Stokes, trois pics ont apparus en Raman et non en IR, nous pouvons l'expliquer par l'inactivité en IR.

En regroupant ces deux méthodes, nous avons pu caractériser 3 pics en plus et déterminer les constantes de liaison qui correspondent bien aux valeurs théoriques.

En perspective nous pensons confronter nos résultats aux calculs théoriques par des méthodes Ab-initio des fréquences vibrationnelles.