

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Connaissances de base de la spectroscopie

I.1 Historique	2
I.2 Le spectre électromagnétique.....	3
I.3 Energie de molécule.....	3
I.4 Population des niveaux d'énergie.....	4
I.5 Interaction des ondes électromagnétiques avec la matière	5
I.5.1 Absorption.....	5
I.5.2 Emission.....	6
I.1.3 Diffusion	6
I.6 Loi de Beer- Lambert	7
I.7 Les types de spectres.....	8
I.7.1 Spectres de raies.....	8
I.7.2 Spectres de bandes.....	8
I.8 Méthodes spectroscopiques.....	9
I.8.1 Spectroscopie vibrationnelle.....	10
I.8.2 Spectroscopie UV-Visible.....	13
I.8.3 Spectroscopie RMN.....	13
I.8.4 Spectroscopie résonance paramagnétique électronique (RPE).....	14

Chapitre II : Spectroscopie infrarouge

II. 1 Introduction.....	15
II. 1 Rotation des molécules.....	16
II.2.1 Rotateur rigide	16
II.2.1.1 Règles de sélection.....	19
II.2.2 Rotateur non rigide	20
II.3 Vibration des molécules	22

II.3.1 Molécule diatomique.....	22
II.3.1.1 Oscillateur harmonique.....	22
II.3.1.2. Les règles de sélection.....	28
II.3.1.3 Oscillateur anharmonique.....	30
II.3.2 Molécules polyatomiques.....	34
II.3.2.1 Les modes de vibration.....	36
II.3.2.2 Règle de sélection.....	37
II.3.2.3 Dénombrement des vibrations.....	39
II.4 Couplage rotation- vibration.....	43

Chapitre III Techniques expérimentales en spectroscopie infrarouge

III.1 Introduction.....	45
III.2 Spectromètre dispersif.....	45
III.2.1 Les éléments constituant un spectromètre IR dispersif.....	46
III.2.1.1 Sources lumineuses de radiations IR.....	46
III.2.1.2 Monochromateur.....	46
III.2.1.3 Détecteur.....	46
III.3 Spectromètre non dispersif.....	47
III.3.1 Interféromètre de Michelson.....	47
III.3.2 Fonctionnement.....	47
III.3.3 Avantages.....	50
III.4 Résolution.....	51
III.5 Préparation de l'échantillon.....	51

Chapitre IV Partie expérimentale

IV.1 Introduction.....	52
IV.2 Mousse de polyuréthane.....	52
IV.3 Préparation de la mousse polyuréthane	53
IV.4 Charbon actif	54
IV.5 Utilisation de la mousse polyuréthane	54
IV.6 Enregistrement des spectres.....	54

Chapitre V : Analyse et résultats

V.1 Introduction.....	56
V.2 Interprétation des spectres.....	56
V.3 Caractérisation des échantillons	57
V.3.1 Caractérisation de la mousse PU	57
V.3.2 Caractérisation de la mousse PUCAG10.....	61
Conclusion générale.....	64
Bibliographie.....	65
Annexe.....	67

La spectroscopie est l'analyse du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par la matière, par lesquelles des molécules effectuent une transition d'un état quantique à un autre. Elle permet d'expliquer des phénomènes qui nous entourent, elle sera un outil fondamental pour l'identification des substances inconnues (liquide, solide ou gazeuse) du fait de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière.

La spectroscopie a des applications dans de nombreux domaines : astrophysique, chimie, biologie, pharmacie...etc. Grâce à la spectroscopie, on a pu développer les lasers servant à lire les codes-barres dans les grandes surfaces, permettant le fonctionnement des imprimantes laser. Dans les laboratoires de recherche, la spectroscopie offre d'innombrables possibilités d'observations et de compréhension des phénomènes chimiques.

A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique correspond un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement. Ces types de spectroscopie sont des techniques complémentaires.

Dans notre mémoire nous allons voir comment il est possible d'interpréter les résultats de l'interaction pour déduire des informations quant à la structure atomique et moléculaire irradiée par un rayonnement infrarouge. Le type d'information obtenu dépendra de la sensibilité de l'appareillage, la méthode d'enregistrement du spectre ainsi que la nature d'échantillon (liquide, solide ou gazeuse).

Dans notre travail, nous avons essayé de caractériser à partir des spectres de deux échantillons qui ont été enregistrés au LCME (*Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement*), de l'Université de Savoie, France en collaboration avec le Laboratoire SEA2M (*Structure et Application des Matériaux Moléculaires*) FSET, Université de Mostaganem, sous la direction de M. N. Ben derdouche. Les échantillons sont :

- La mousse polyuréthane brut (PU).
- La mousse polyuréthane imprégné avec le charbon actif commercial (PUCAG10).

Dans les deux premiers chapitres, nous avons rappelé les notions générales de la spectroscopie en développant beaucoup plus la méthode de spectroscopie infrarouge. Dans le troisième chapitre on a décrit deux techniques expérimentales : spectromètre à double faisceaux, spectromètre à transformée de Fourier. Dans le quatrième chapitre, est la partie expérimentale, on a défini la mousse polyuréthane, et la méthode de préparation de la mousse. Au dernier chapitre, nous avons essayé d'exploiter les résultats, en analysant chaque transition vibrationnelle dans les deux spectres.

Liste des figures

Chapitre I Connaissances de base de la spectroscopie

Figure I.1	Expérience de d'Isaac Newton.	2
Figure I.2	Spectre électromagnétique.....	3
Figure I.3	Diagramme énergétique.....	4
Figure I.4	Schéma illustré le processus d'absorption.....	5
Figure I.5	Schéma illustré le processus d'émission.....	6
Figure I.6	Schéma illustré le processus de diffusion.....	6
Figure I.7	Schéma illustrant la loi de Beer- Lambert.....	7
Figure I.8	Variation de l'intensité I en fonction de l'épaisseur de la cuve.....	7
Figure I.9	Spectre de raie	8
Figure I.10	Spectre de bande	9
Figure I.11	Mécanismes de diffusion Raman et Rayleigh.....	10
Figure I.12	Représentation schématique d'un spectre Raman.....	11
Figure I.13	Spectre Raman de CCl ₄ excité par une radiation laser avec $\lambda = 488 \text{ nm}$..	12
Figure I.14	Vibrations de molécule CO ₂	12

Chapitre II Spectroscopie infrarouge

Figure II.1	Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	14
Figure II.2	Représentation schématique d'une molécule diatomique hétéronucléaire.	15
Figure II.3	Modèle du rotateur rigide équivalent à une molécule diatomique	16
Figure II.4	Représentation des niveaux d'énergie d'un rotateur rigide	19
Figure II.5	Modèle simple de l'oscillateur harmonique dans le cas d'une molécule diatomique hétéronucléaire	21
Figure II.6	Modèle de l'oscillateur équivalent à une molécule diatomique	22

Liste des figures

Figure II.7	Influence de la force de liaison et de la masse atomique sur la fréquence.	23
Figure II.8	Courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique quantique	26
Figure II.9	Représentation schématique d'une molécule diatomique hétéronucléaire équivalente à un dipôle électrique simple.....	27
Figure II.10	Différence entre la courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique et de l'oscillateur anharmonique	29
Figure II.11	Courbe de potentielle de Morse	31
Figure II.12	Nomenclature des bandes de vibration	33
Figure II.13	Vibration d'élongation de la molécule d'eau	40
Figure II.14	Représentation schématique d'une bande de rotation-vibration d'une molécule diatomique	43
Chapitre III Techniques expérimentales en spectroscopie infrarouge		
Figure III.1	Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif à double faisceaux...	45
Figure III.2	Composants d'un monochromateur.....	46
Figure III.3	Schéma de l'interféromètre de Michelson	47
Figure III.4	Spectre et son interférogramme correspond.....	49
Figure III.5	Schéma d'un spectromètre de transformée de Fourier.....	50
Figure III.6	Deux bandes spectrales espacées de d et leur interférogramme	51
Chapitre IV Partie expérimentale		
Figure IV.1	Image obtenue par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de la mousse de polyuréthane.....	53
Figure IV.2	Spectre IRTF de la mousse polyuréthane brut (PU).....	55
Figure IV.3	Spectre IRTF de la mousse polyuréthane imprégnée par le charbon actif (PUCAG10).....	55
Chapitre V Analyse et résultats		
Figure V.1	Différentes formes des bandes.....	57

Liste des figures

Figure V.2 Spectre IRTF de la mousse polyuréthane brut (PU).....	57
Figure V.3 Spectre infrarouge de la réaction isocyanate - alcool. Variation de l'absorbance du pic d'isocyanate $N=C=O$ au cours du temps.....	60
Figure V.4 Spectre IRTF de la mousse polyuréthane imprégnée par le charbon actif (PUCAG10).....	61
Figure V.5 Les spectres IR (CAG10, PU et PUCAG10).....	63

Liste des tableaux

Chapitre I Connaissances de base de la spectroscopie

Tableau I.1 Les processus d'excitation correspondent à chaque Domaine de fréquences	9
--	---

Chapitre II Spectroscopie infrarouge

Tableau II.1 Spectre rotationnel partiel de HCl	21
--	----

Tableau II.2 Les constantes $\bar{\nu}$, $\bar{\nu}_x$ et $\bar{\nu}_y$ de quelques molécules diatomiques	32
---	----

Tableau II.3 Table de caractère de groupe C_{2v}	39
---	----

Chapitre V Analyse et résultats

Tableau V.1 : Attributions des bandes de spectre infrarouge de PU.....	58
---	----

Tableau V.2 : Attributions des bandes de spectre infrarouge de PUCAG10..	62
---	----

I.1 Historique :

Le point de départ de la spectroscopie est constitué par les travaux d'Isaac Newton. Il explique notamment que la lumière blanche de soleil est composée des rayons lumineux correspondant à des couleurs différentes lors de leur passage à travers un prisme [1]. Ces couleurs sont en fait une succession de radiations visibles de longueurs d'onde continuellement variables. Newton montra ensuite que les couleurs du spectre ne peuvent pas se décomposer en de nouvelles couleurs : si on envoie de la lumière verte sur un prisme, on retrouve la même lumière en sortie. Cette lumière est dite monochromatique.

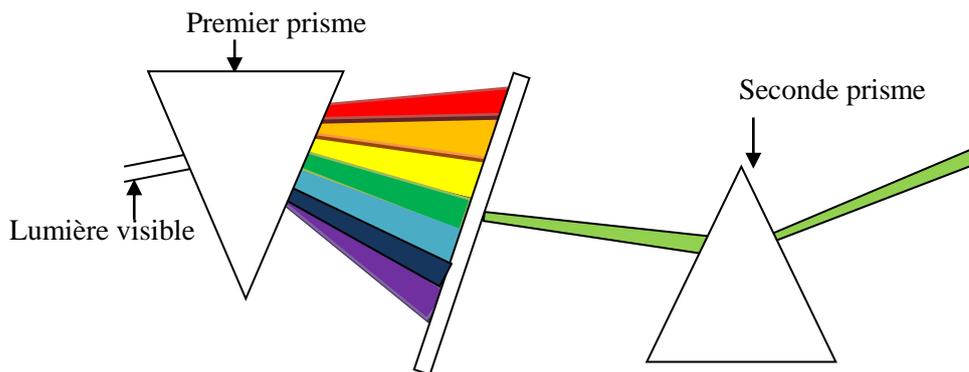


Figure I.1: Expérience de d'Isaac Newton.

En 1800, William Herschel fit l'expérience avec un thermomètre de mesurer la température dans différentes zones du spectre solaire; il montra qu'une chaleur existait au delà du rouge dans le domaine spectral. Il appela ces radiations les infrarouges [2]. En 1801, Ritter démontra que des radiations existaient au delà du violet.

En 1802 W.H. Wollaston observe quelques raies sombres dans le spectre solaire. Des observations plus précises réalisées par J. Fraunhofer en 1814, permettent de dénombrer un nombre beaucoup plus élevé des raies sombres dans ce même spectre solaire, il définit ces raies par des lettres de l'alphabet (raie D du sodium, raies H et K du calcium ionisé.)

Après les travaux de Fraunhofer, et en 1859 le chimiste Bunsen et le physicien Kirchhoff reposent sur l'analyse des spectres des flammes pour détecter les éléments chimiques. Ces observations conduisent W.H.F. Talbot à formuler en 1862 le principe de l'analyse chimique basé sur l'observation du spectre [1].

I.2 Le spectre électromagnétique :

Le rayonnement électromagnétique est une forme d'énergie constituée d'ondes caractérisés par :

- Une vitesse de propagation $c = 3.10^8$ m/s, elle est constante pour toutes les ondes électromagnétiques dans le vide.
- Une fréquence ν exprimée en hertz (Hz) ou un nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm^{-1}).
- Une longueur d'onde λ (nm).

Ces trois grandeurs sont liées par la relation :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\bar{\nu}} \quad (\text{I.1})$$

Le rayonnement électromagnétique divisé en plusieurs régions depuis les ondes hertziennes basses d'énergie jusqu'à le domaine des rayons γ et des rayons hauts d'énergie [3].

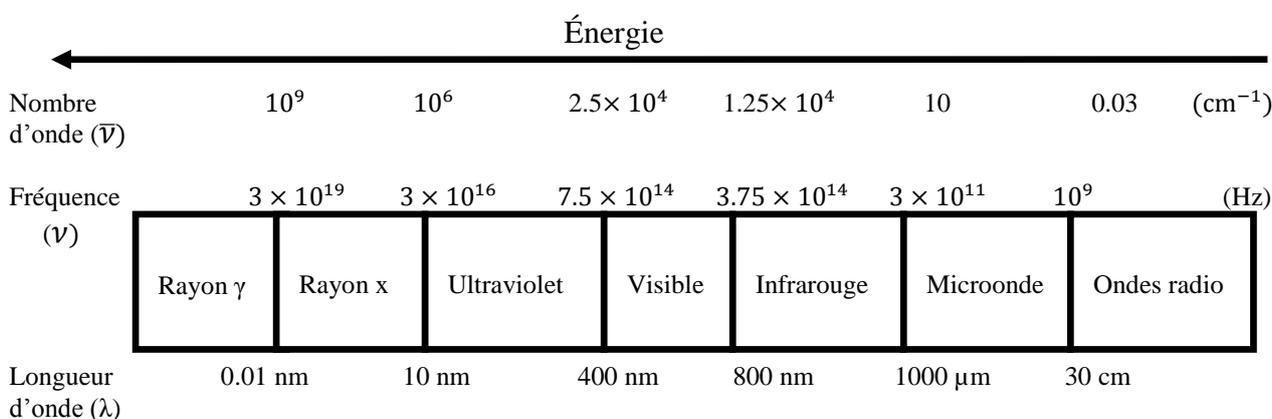


Figure I.2 : Spectre électromagnétique.

I.3 Energie de molécule :

La molécule possède un mouvement interne des électrons, un mouvement de rotation et un mouvement de vibration des atomes. Tous ces mouvements sont quantifiés. On remarque que les mouvements de translation ne sont pas quantifiés on ne les prend pas en compte.

L'énergie d'une molécule en première approximation (approximation de Born-Oppenheimer) est écrite sous la forme suivante [1] :

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (\text{I.2})$$

E_{el} : Energie électronique (Mouvement des électrons).

E_{vib} : Energie vibrationnelle (Oscillation de noyaux).

E_{rot} : Energie rotationnelle (Rotation d'ensemble de la molécule).

Ces trois énergies ont des ordres de grandeurs très différentes :

$$E_{\text{el}} \gg E_{\text{vib}} \gg E_{\text{rot}} \quad (\text{I.3})$$

Les niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle sont représentés par un diagramme énergétique et par des nombres quantiques n , v et J .

n : Nombre quantique électronique.

v : Nombre quantique vibrationnelle.

J : Nombre quantique rotationnelle.

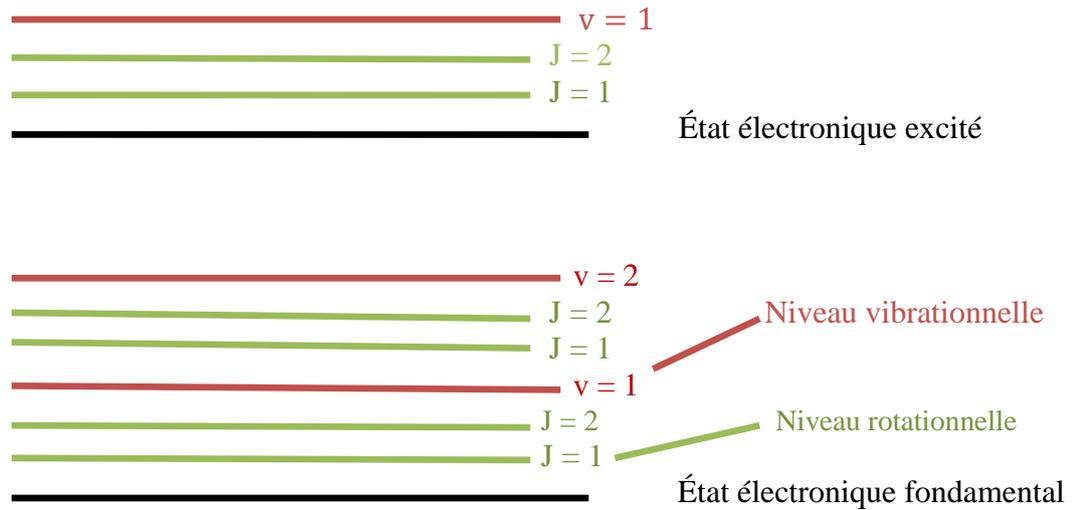


Figure I.3 : Diagramme énergétique.

1.4 Population des niveaux d'énergie :

Le nombre des particules sur un niveau énergétique i donné s'appelle la **population** notée N_i . La population sur chaque niveau par rapport à la population du niveau fondamental N_0 obéit à la loi de distribution de Maxwell - Boltzmann :

$$\frac{N_i}{N_0} = \left(\frac{g_i}{g_0} \right) e^{-\frac{(E_i - E_0)}{K_B T}} \quad (I.4)$$

N_i : Nombre de particules (atome, ion ou molécule) sur l'état excité i .

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

g_i , g_0 : Facteur de dégénérescence des états i et 0 respectivement.

- $g_i = 1 \Rightarrow$ Pour la vibration.
- $g_i = (2J+1) \Rightarrow$ Pour la rotation.

Avec J le nombre quantique de rotation.

E_i, E_0 : Energie des états i et 0 respectivement.
 k : Constante de Boltzmann ($=1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).
 T : Température en Kelvin(K).

En utilisant cette relation, on montre que dans la plupart des cas, à la température ordinaire :

- Plusieurs niveaux de rotation sont largement peuplés.
- Les niveaux excités de vibration sont peu peuplés.
- Toutes les molécules sont dans l'état fondamental électronique.

I.5 Interaction des ondes électromagnétiques avec la matière [4] :

Selon Planck, les échanges d'énergie entre matière et rayonnement se réalisent par quanta d'énergie :

$$\Delta E = h \nu \quad (\text{I.5})$$

ΔE : Différence d'énergie exprimée en joule (J).

h : Constante de Planck ($= 6,624.10^{-34} \text{ J.s}$).

Trois processus sont à la base de tous les phénomènes spectroscopiques (Absorption, émission et diffusion).

I.5.1 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 d'énergie E_f .

Avec :

$$h\nu = E_f - E_i \quad E_f > E_i \quad (\text{I.6})$$

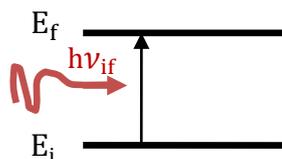


Figure I.4 : Schéma illustré le processus d'absorption.

Les états E_i et E_f sont caractéristiques d'un niveau rotationnel, vibrationnel et électronique

- Pour obtenir une transition purement rotationnelle, seul le nombre quantique de rotation varie. L'énergie d'excitation se situe dans les microondes ou le lointain infrarouge.
- Le nombre quantique de vibration ν varie, nous avons une transition vibrationnelle. Sa fréquence se situe dans l'infrarouge.
- Le nombre quantique électronique n peut aussi varier, nous avons alors une transition électronique. Sa fréquence se situe dans le visible ou l'ultraviolet.

I.5.2 Emission :

Un système d'énergie E_f peut émettre spontanément un photon pour descendre sur un niveau inférieur E_i tel que :

$$\Delta E = h\nu = E_f - E_i$$

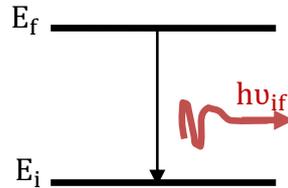


Figure I.5 : Schéma illustré le processus d'émission.

I.5.3 Diffusion [2] :

Le choc entre la matière et une radiation 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 des ondes diffusées reste inchangée par rapport à l'énergie des ondes excitatrices, le choc est dit élastique. Ceci correspond à la **diffusion Rayleigh** ou diffusion élastique, qui conserve la fréquence de l'onde incidente.

$$\nu_0 = \nu_d$$

ν_d : Fréquence de l'onde diffusée.

- Lorsque l'énergie des ondes diffusées change par rapport à l'énergie des ondes excitatrices, le choc est dit inélastique. Ce phénomène porte le nom de **diffusion Raman** ou diffusion inélastique.

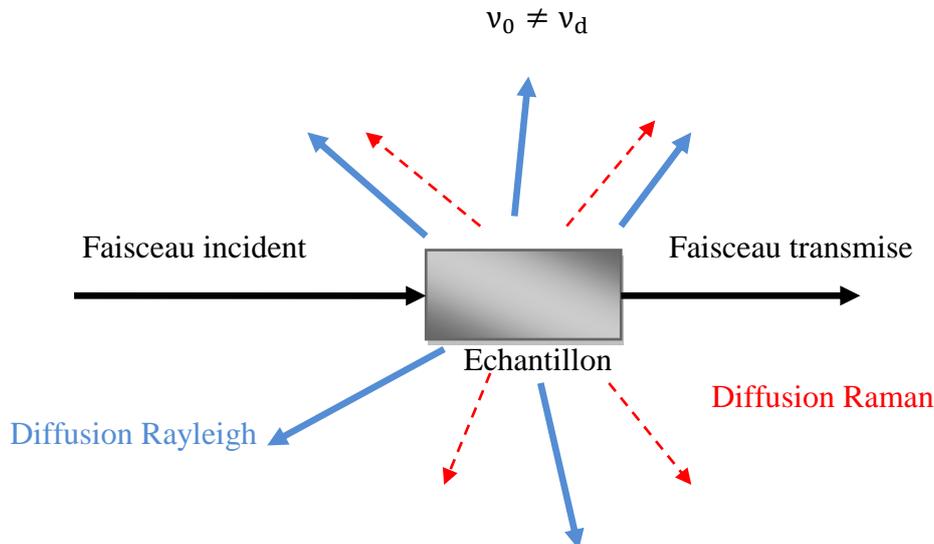


Figure I.6 : Schéma illustré le processus de diffusion.

I.6 Loi de Beer- Lambert [4; 5] :

Soit un faisceau parallèle de lumière monochromatique d'intensité I_0 traversant une solution absorbante de concentration c dans une cuve d'épaisseur l . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise I .

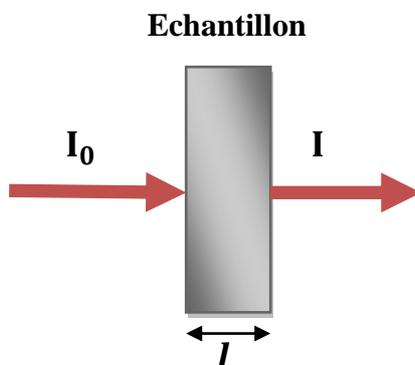


Figure I.7: Schéma illustrant la loi de Beer- Lambert.

L'intensité de la lumière transmise I décroît de façon exponentielle en fonction de l'épaisseur l selon la formule suivante :

$$I = I_0 e^{-\epsilon lc} \quad (\text{I.7})$$

I_0 : Intensité de la radiation incidente.

I : Intensité de la radiation transmise.

c : Concentration molaire (mol.l^{-1}).

l : Épaisseur de la cuve (cm).

ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol.l}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

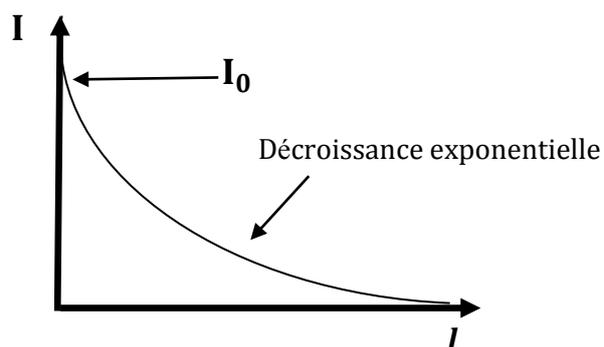


Figure I.8 : Variation de l'intensité I en fonction de l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer-Lambert est exprimée sous la forme suivante :

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (\text{I.8})$$

Le coefficient d'extinction ϵ est une constante caractéristique de l'échantillon étudiée à une longueur d'onde donnée λ et l'épaisseur de la cuve l donnée.

On définit :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{I. 9})$$

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{I. 10})$$

A : Absorbance (Sans unité).

T : Transmission (Sans unité).

On obtient alors la relation :

$$A = -\log T = \epsilon lc \quad (\text{I. 11})$$

I.7 Les types de spectres [2] :

L'interaction de la matière avec un rayonnement électromagnétique provoque des transitions qui se manifestent par des spectres de raies ou de bandes.

I.7.1 Spectres de raies:

Dans un atome, une variation de l'énergie électronique donne naissance à une seule raie spectrale. La position de chaque raie correspond à une radiation monochromatique.

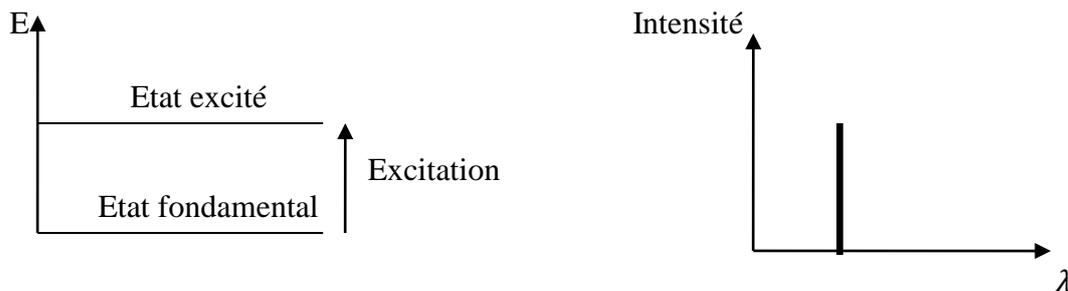


Figure I.9: Spectre de raie.

I.7.2 Spectres de bandes

Théoriquement, le spectre d'une molécule est un spectre de raies (quantification, valeurs discrètes d'énergie). Cependant, outre les niveaux électroniques associés aux électrons des atomes qui les constituent, il existe d'autres niveaux d'énergie correspondant à leurs énergies de rotation et vibration entre lesquels on peut expérimentalement observer des transitions.

Ainsi, une transition entre deux niveaux électroniques peut conduire à une modification des énergies à la fois de vibration et de rotation, donc à un ensemble de transitions d'énergies très voisines ce qui conduit à un spectre de bandes.

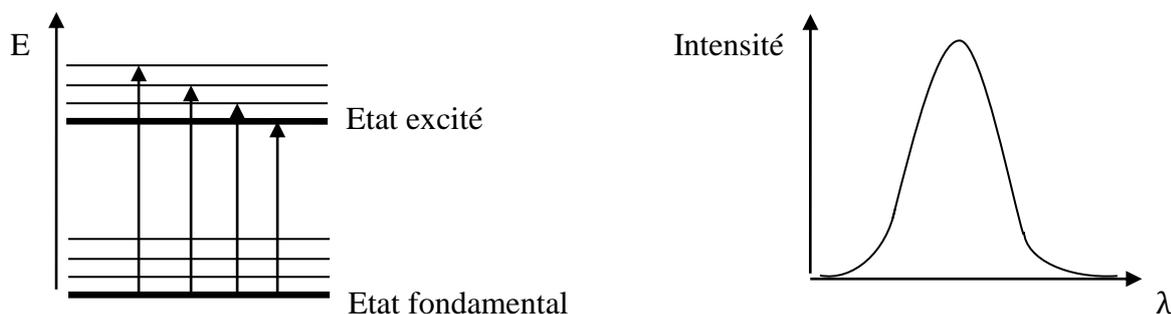


Figure I.10: Spectre de bande.

I.8 Méthodes spectroscopiques:

A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique correspond un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement.

Domaines de fréquence	Processus d'excitation
Rayons γ et x	Electrons des orbitales atomiques de cœur
UV et visible	Electrons de l'orbital atomique périphérique
Infrarouge (IR)	Vibration des liaisons ou rotation
Micro-ondes	Rotations
Ondes radio	Spins nucléaires

Tableau I.1 : Les processus d'excitation correspondent à chaque Domaine de fréquences [6].

Les méthodes spectroscopiques les plus utilisées sont la spectroscopie vibrationnelle, spectrophotométrie ultraviolet-visible, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE).

I.8.1 Spectroscopie vibrationnelle :

La spectroscopie vibrationnelle est le terme utilisé pour décrire deux techniques d'analyse spectroscopie infrarouge et Raman. Les deux spectroscopies sont des outils non destructifs, fournissent des informations sur la composition moléculaire et la structure. Ces techniques mesurent les niveaux d'énergie vibrationnelle qui sont associés à des liaisons chimiques dans l'échantillon.

En spectroscopie infrarouge, l'échantillon est irradié avec une lumière polychromatique et un photon de la lumière est absorbé lorsque la fréquence (énergie) de la lumière absorbée correspond à l'énergie requise pour une liaison particulière à vibrer dans l'échantillon. Pour un mouvement de vibration actif en infrarouge, il faut accompagner d'une variation de moment dipolaire de la molécule. Les molécules diatomiques symétriques $N_2, O_2 \dots$ ont un moment dipolaire nul, elles n'absorbent pas l'infrarouge.

L'intensité des raies dépend de trois facteurs :

- La probabilité de transition.
- La population des niveaux de départ.
- La quantité de matière (concentration).

L'étude de probabilité de transition conduit à établir des règles de sélection. Si deux transitions sont caractérisées par des probabilités de transition égales, la plus intense sera celle émise par le niveau dont la population est plus élevée, généralement, le rapport des populations de deux niveaux est obtenu à partir de la loi de Boltzmann [1; 2].

En spectroscopie Raman, l'échantillon est irradié avec une lumière monochromatique de type laser de fréquence ν_0 . Elle réémet ensuite une radiation, cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier correspond à la diffusion Rayleigh, la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie. Le second type connu sous le nom diffusion Raman, la radiation incidente diffusée inélastiquement [7].

- Si la fréquence de radiation diffusée ν_1 inférieure à la fréquence de radiation incidente ν_0 , ($\nu_1 = \nu_0 - \nu_{\text{vib}}$). Il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule et on parle des raies Stokes [8].
- Si la fréquence de radiation diffusée ν_2 supérieure à la fréquence de radiation incidente ν_0 , ($\nu_2 = \nu_0 + \nu_{\text{vib}}$). Il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule, ce qui correspond aux raies anti-Stokes [8].

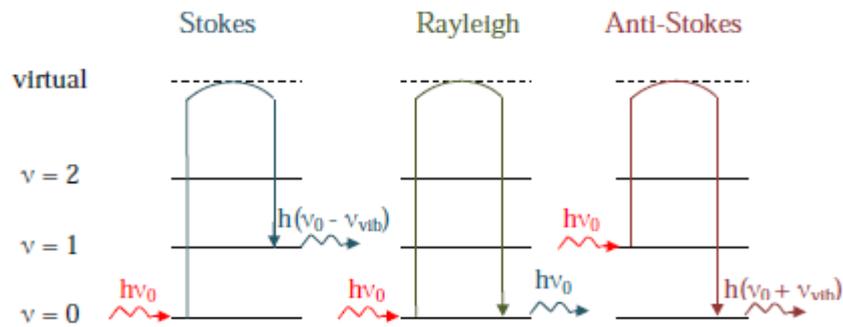


Figure I.11: Mécanismes de diffusion Raman et Rayleigh.

Pour qu'une vibration soit active en Raman lorsque la molécule vibre, il doit y avoir une variation du moment dipolaire induit.

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (\text{I. 12})$$

\vec{P} : Moment dipolaire induit.

α : Polarisabilité.

\vec{E} : Champ électrique.

Autrement dit, une modification de la polarisabilité α , le nuage électronique de la molécule peut se déformer (changement dans la forme, la taille ou l'orientation) sous l'effet d'un champ électrique appliqué [9].

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad (\text{I. 13})$$

Q : Représente les coordonnées normales et décrit les déplacements au cours de la vibration.

La représentation des spectres Raman fait en fonction du **déplacement Raman** δ [10] :

$$\delta \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_r} \right) \quad (\text{I. 14})$$

λ_r : Longueur d'onde de la raie Raman.

λ_i : Longueur d'onde de la lumière incidente.

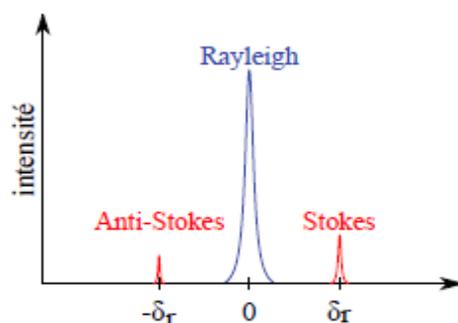


Figure I.12 : Représentation schématique d'un spectre Raman.

L'intensité d'une raie de diffusion Raman dépend du nombre de molécules présentes dans l'état initial. Comme le montre la **figure I.11**, 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.

La probabilité pour que le système soit initialement dans son état fondamental ou dans un état vibrationnel excité est donnée par la distribution 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). Le rapport d'intensité des raies anti-Stokes I_{AS} sur Stokes I_S est proportionnel au facteur de Boltzmann.

$$\frac{I_{AS}}{I_S} \approx \frac{N_v}{N_0} \approx e^{-(E_v - E_0)/KT} < 1 \quad (\text{I. 15})$$

Donc les bandes Stokes sont plus intenses que les bandes anti-Stokes [10].

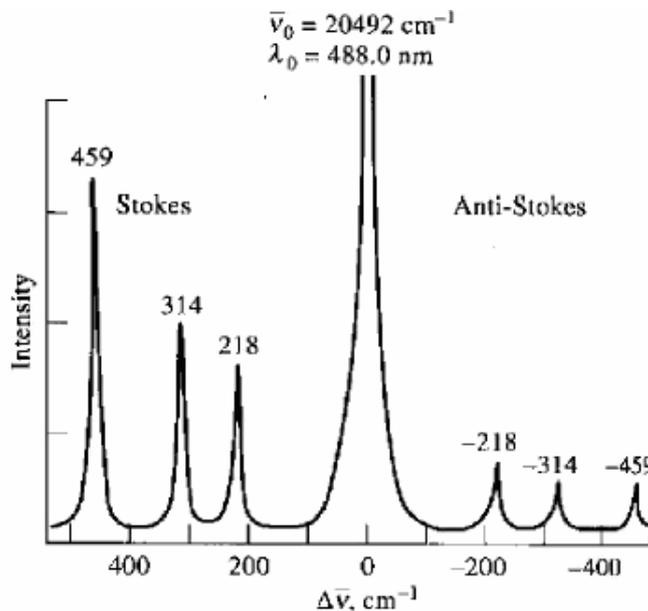


Figure I.13 : Spectre Raman de CCl_4 excité par une radiation laser avec $\lambda = 488 \text{ nm}$

Enfin, la spectroscopie infrarouge et Raman sont des techniques complémentaires. Généralement, la spectroscopie IR est utilisée pour une mesure des vibrations asymétriques de groupe non polaire, et la spectroscopie Raman est convenable pour les vibrations symétriques de groupe non polaire [11].

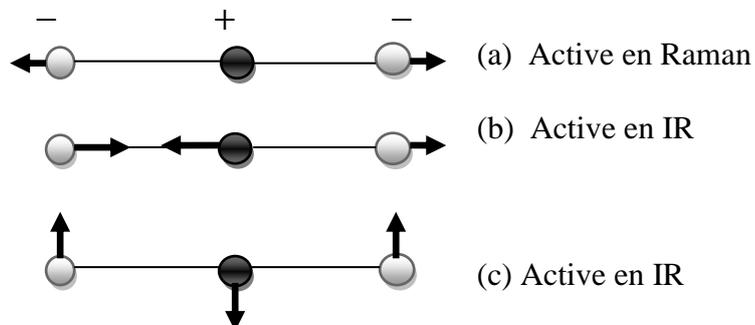


Figure I.14 : Vibrations de molécule CO_2 , (a) mode d'élongation symétrique (b) mode d'élongation asymétrique (c) mode de déformation.

I.8.2 Spectroscopie UV-Visible [1] :

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse qualitative et surtout quantitative grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert d'un grand nombre d'espèces inorganique et organique. Elle est basée sur l'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible.

Les domaines de longueurs d'onde considérés ici sont :

- Pour la radiation ultraviolette (UV) : 200-400 nm [$50000-25000\text{cm}^{-1}$] le proche UV.
- pour la radiation du domaine visible 400-800 nm [$25000-112500\text{cm}^{-1}$].

Ces radiations provoquent des transitions électroniques au sien de molécule

La spectroscopie UV-Visible est très utilisée pour étudier les structures électroniques des molécules, elle donne des informations globales sur la molécule, en particulier sur l'état de conjugaison de celle-ci, fort utile en chimie organique.

I.8.3 Spectroscopie RMN :

La spectroscopie résonance magnétique nucléaire est une technique non-destructive utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules chimiques. Elle sert principalement à la détermination structurale des composées organiques. Les principaux noyaux étudiés sont le proton ^1H , le carbone ^{13}C et le phosphore ^{31}P .

Cette technique repose sur le magnétisme nucléaire, les noyaux de certains atomes (^1H , ^{13}C , ...) possèdent un moment magnétique nucléaire (sont considérés comme des aimants microscopiques caractérisées par une grandeur quantique spin).

La méthode de spectroscopie RMN est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. L'absorption d'une radiation électromagnétique peut provoquer une transition de spin, le noyau passant alors du niveau d'énergie le plus faible vers le niveau d'énergie le plus élevé. On dit qu'il y a **résonance** [5; 12].

Aujourd'hui, les applications de la RMN sont infinies et concernent de nombreux domaines de la physique, la chimie, la biologie et également l'imagerie médicale (l'imagerie par résonance magnétique ou IRM). [13]

I.8.4 Spectroscopie résonance paramagnétique électronique (RPE) :

La spectroscopie résonance paramagnétique électronique ou résonance de spin électrique détecte les espèces paramagnétiques.

Le principe de RPE est basée sur l'absorption d'une radiation micro-onde par des électrons non-appariés (célibataire), lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique.

La spectroscopie résonance paramagnétique permet de mettre en évidence le caractère paramagnétique de l'échantillon, et obtient les informations sur la géométrie électronique et la structure. Cela concerne la chimie bio-inorganique, la biologie et la médecine.

II.1 Introduction

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie moléculaire, permet d'identifier la nature de liaisons chimiques présentes dans les molécules organiques et de déterminer les groupes fonctionnels. Elle est considérée comme un moyen de diagnostic non destructif (l'échantillon peut être récupéré).

La spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par l'échantillon, il est possible de déterminer la partie du rayonnement que l'échantillon absorbe en mesurant ce qui a été transmis. Cette radiation électromagnétique est découverte en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel, le domaine infrarouge s'étend de 0,8 à 1000 μm (10 à 12500 cm^{-1}). Il est situé entre la région du spectre visible et micro-onde, peut être divisé en trois catégories selon les longueurs d'onde :

- Le proche infrarouge entre 0,8 et 2,5 μm (4000 - 12500 cm^{-1}).
- Le moyen infrarouge entre 2,5 et 25 μm (400 - 4000 cm^{-1}).
- Le lointain infrarouge entre 25 et 1000 μm (10 - 400 cm^{-1}).

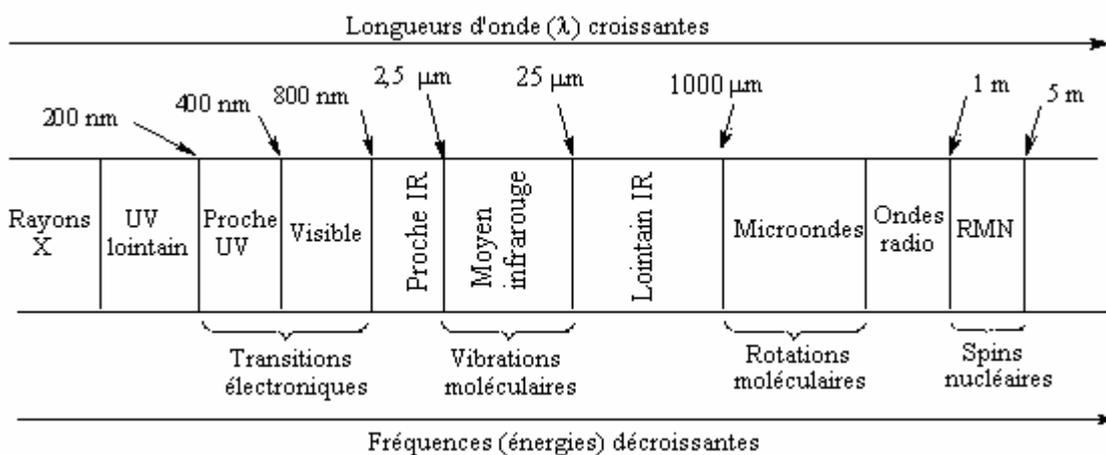


Figure II.1 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR [9] :

- En proche infrarouge le plus énergétique peut provoquer les vibrations complexes (harmoniques, combinaisons);
- Le moyen infrarouge peut être utilisé pour étudier les vibrations et les rotations des molécules, cette région la plus riche en informations sur les structures des composés examinés ;
- L'infrarouge lointain, faible énergie, peut être utilisé pour étudier les rotations des molécules.

Le rayonnement IR 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 et rotationnelle [1].

II.2 Rotation des molécules :

La rotation est observée dans l'infrarouge pour les molécules dans l'état gazeux et faiblement dans l'état liquide, par contre elle n'existe pas dans l'état solide.

II.2.1 Rotateur rigide :

Le rayonnement infrarouge excite les mouvements de rotation des molécules. La mécanique classique permet de calculer l'énergie de rotation d'une molécule diatomique E_{rot} . L'énergie cinétique d'une particule ponctuelle qui tourne autour d'un axe passant par un centre de rotation à une distance r est:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{II. 1})$$

m : Masse de la particule.

v : Vitesse de la particule.

La vitesse peut être exprimée en fonction de la vitesse angulaire ω .

$$\omega = \frac{v}{r} \quad (\text{II. 2})$$

$$E_c = \frac{1}{2}mr^2\omega^2 = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (\text{II. 3})$$

Avec: $I = mr^2$ (moment d'inertie).

La rotation d'un système est caractérisée par sa vitesse angulaire ω et par son moment d'inertie I .

Dans les molécules diatomiques chaque atome est considéré comme un point matériel de masse m_A, m_B . Le moment d'inertie est en général défini pour les molécules polyatomique par:

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (\text{II. 4})$$

r_i : La distance de la $i^{\text{ème}}$ particule de masse m_i au centre de gravité G .

Le moment d'inertie pour les deux atomes :

$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2 \quad (\text{II. 5})$$

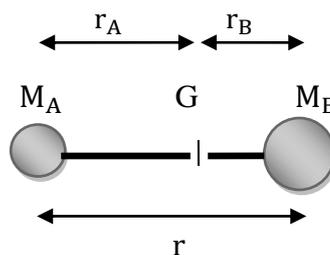


Figure II.2 : Représentation schématique d'une molécule diatomique hétéronucléaire.

La position du centre de gravité d'une molécule diatomique vérifie la condition suivant :

$$m_A r_A = m_B r_B \quad (\text{II. 6})$$

$$r = r_A + r_B \quad (\text{II. 7})$$

r : La distance intermoléculaire (longueur de liaison de la molécule diatomique)

On a les relations suivantes :

$$r_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} r \quad (\text{II. 8})$$

$$r_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} r \quad (\text{II. 9})$$

Le moment d'inertie s'écrit :

$$I = m_A \left[\frac{m_B}{m_A + m_B} r \right]^2 + m_B \left[\frac{m_A}{m_A + m_B} r \right]^2 \quad (\text{II. 10})$$

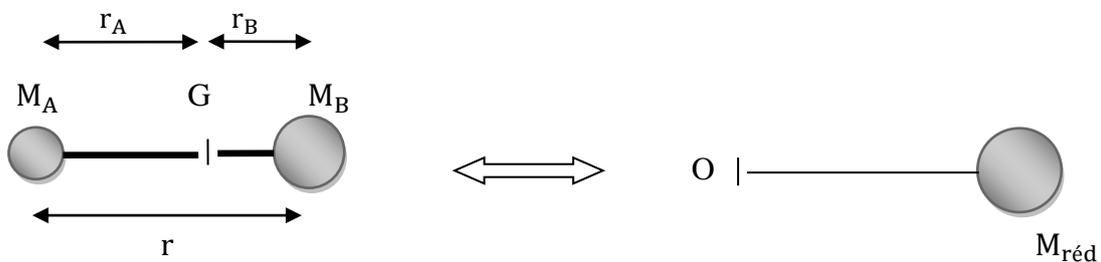
$$I = r^2 \left[\frac{m_A m_B^2 + m_B m_A^2}{(m_A + m_B)^2} \right]$$

$$I = r^2 \left[\frac{m_A m_B (m_A + m_B)}{(m_A + m_B)^2} \right]$$

$$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r^2 = M_{\text{réd}} r^2 \quad (\text{II. 11})$$

$$M_{\text{réd}} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{II. 12})$$

$M_{\text{réd}}$: Masse réduite de la molécule (g/mol).

**Figure II.3** : Modèle du rotateur rigide équivalent à une molécule diatomique.

L'énergie cinétique de système est donnée par :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \quad (\text{II. 13})$$

$$E_c = \frac{1}{2} [m_A v_A^2 + m_B v_B^2] \quad (\text{II. 14})$$

Avec :

$$v_A = \omega r_A \quad (\text{II. 15})$$

$$v_B = \omega r_B \quad (\text{II. 16})$$

$$E_c = \frac{1}{2} [m_A r_A^2 + m_B r_B^2] \omega^2$$

$$E_c = \frac{1}{2} M_{\text{réd}} r^2 \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (\text{II. 17})$$

En mécanique quantique les niveaux rotationnels sont quantifiés. Après la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H_r \Psi_r = E_J \Psi_r \quad (\text{II. 18})$$

$$H_r = E_c = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (\text{II. 19})$$

H_r : Hamiltonien du système en rotation.

Ψ_r : Fonction d'onde rotationnelle.

E_J : Energie rotationnelle (en joule).

On obtient les valeurs propres de l'énergie rotationnelle E_J :

$$E_J = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} \quad (\text{II. 20})$$

J: Nombre quantique de rotation qui peut prendre les valeurs 0, 1, 2 ...

Si l'on considère les énergies exprimées en cm^{-1} , il est habituel d'écrire :

$$\bar{E}_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J+1) = \bar{B} J(J+1) \quad (\text{II. 21})$$

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (\text{II. 22})$$

\overline{E}_J : Energie de rotation (en cm^{-1}).
 \overline{B} : Constante de rotation (en cm^{-1}).

Pour :

- $J = 0$ on a : $\overline{E}_0 = 0$, la molécule n'est pas animée d'un mouvement de rotation.
- $J = 1$ on a : $\overline{E}_1 = 2\overline{B}$.

On remarque que l'énergie augmente avec J .

II.2.1.1 Règles de sélection :

Pour qu'il y ait une transition en infrarouge entre deux niveaux rotationnel il faut que :

$$R_{JJ'} = \int \Psi_J^* T \Psi_{J'} dx \neq 0 \quad (\text{II. 23})$$

$R_{JJ'}$: Moment de transition.

En infrarouge : $T = \mu$

μ : Moment dipolaire permanent.

On déduit :

Seules les transitions $\Delta J = \pm 1$ sont permises :

- Entre un niveau J et un niveau $J+1$ en absorption.
- Entre un niveau J et un niveau $J-1$ en émission.

Le nombre d'onde $\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1}$ d'une transition rotationnelle est tel que [15] :

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = \overline{E}_{J+1} - \overline{E}_J \quad (\text{II. 24})$$

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = \overline{B}(J+1)(J+2) - \overline{B}J(J+1)$$

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2\overline{B}(J+1) \quad (\text{II.25})$$

L'écart entre deux raies successives :

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{J+1 \rightarrow J+2} - \bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2\overline{B} \quad (\text{II. 26})$$

$$\Delta\bar{\nu} = 2\overline{B} \quad (\text{II. 27})$$

Donc les raies dans le spectre sont équidistantes et séparées par $2\overline{B}$. (Voir la figure II.4)

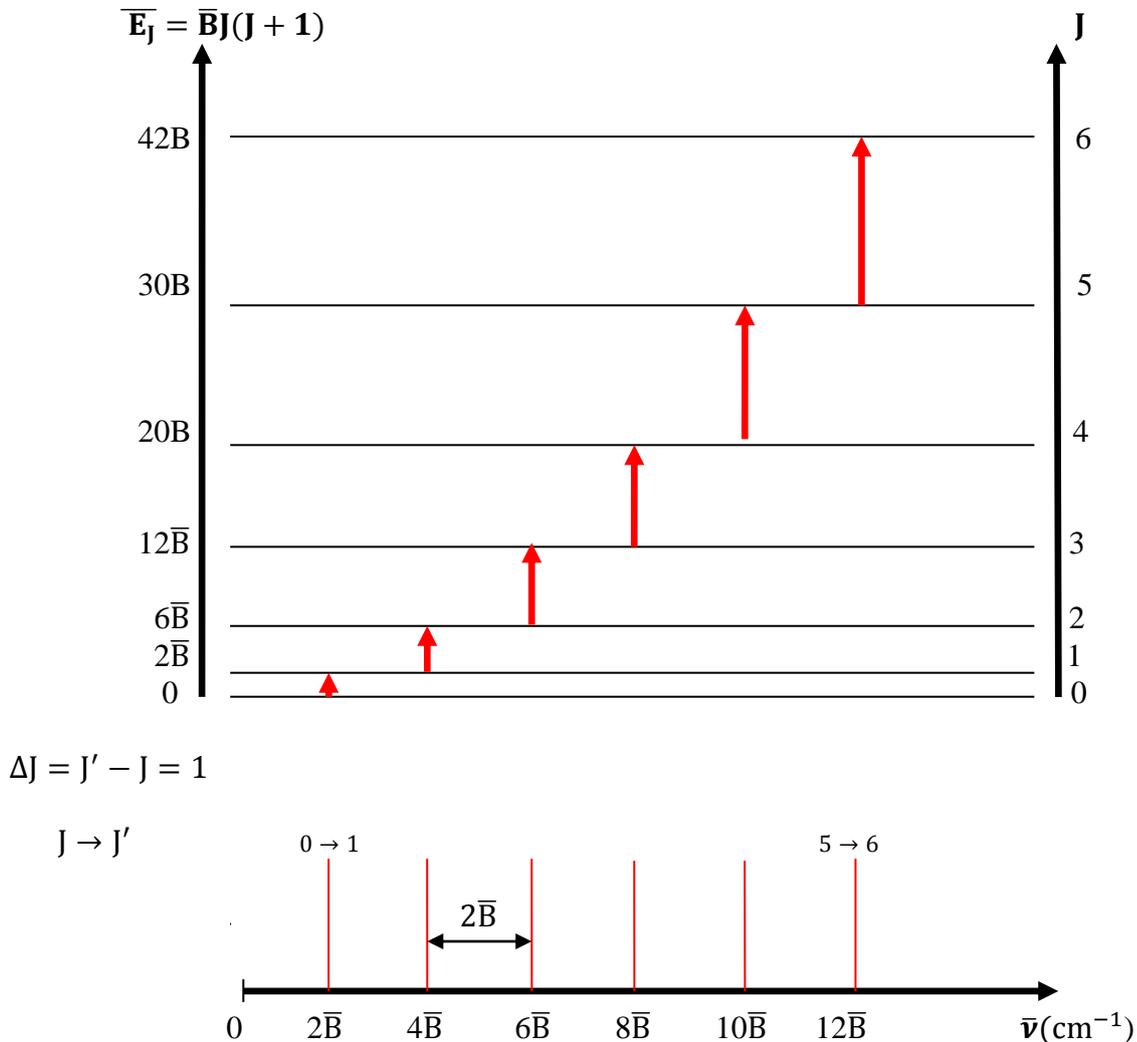


Figure II.4 : Représentation des niveaux d'énergie d'un rotateur rigide.

II.2.2 Rotateur non rigide :

En principe dans le modèle rotateur rigide l'écart entre les raies est équidistant et il n'y a pas de limite de l'énergie rotationnelle.

Mais en réalité, si la molécule est en rotation suffisamment rapide la force centrifuge sera supérieure à la force de liaison et la molécule sera dissociée. Les raies du spectre ne sont pas strictement équidistants, surtout pour les J augmente.

C'est bien ce qui apparaît dans le tableau II.1.

J	J-1	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$
3	2	62,584180	20,802322 20,751760 20,688647 20,613042 20,525015 20,424649 20,312041 20,187295 20,050530
4	3	83,386502	
5	4	104,138262	
6	5	124,826909	
7	6	145,439951	
8	7	165,964966	
9	8	186,389615	
10	9	206,701656	
11	10	226,888951	
12	11	246,939481	

Tbleau II.1 :Spectre rotationnel partiel de HCl [1].

Donc on utilise le modèle corrigé du rotateur non rigide qui est plus conforme à la réalité :

$$\bar{E}_J = \bar{B}J(J+1) - \bar{D}J^2(J+1)^2 \quad (\text{II. 28})$$

Avec :

$$\bar{D} = \frac{4\bar{B}^3}{\bar{\nu}^2} \quad (\text{II. 29})$$

Et:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II. 30})$$

\bar{D} : Constante de distorsion centrifuge toujours positive et plus petite que \bar{B} , elle dépend de la rigidité de la liaison et reliée au nombre d'onde de vibration $\bar{\nu}$. [1; 3]

$\bar{\nu}$: Nombre d'onde de vibration.

Le nombre d'onde $\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1}$ d'une transition rotationnelle devient :

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} &= \bar{E}_{J+1} - \bar{E}_J \\ \bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} &= \bar{B}(J+1)(J+2) - \bar{D}(J+1)^2(J+2)^2 - \bar{B}J(J+1) + \bar{D}J^2(J+1)^2 \\ \bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} &= 2\bar{B}(J+1) - 4\bar{D}(J+1)^3 \end{aligned} \quad (\text{II. 31})$$

L'écart entre deux raies successives :

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{J+1 \rightarrow J+2} - \bar{\nu}_{J \rightarrow J+1}$$

$$\Delta \bar{\nu} = 2\bar{B} - 4\bar{D}[(J+1)^3 - (J+2)^3] \quad (\text{II. 32})$$

Donc les raies dans le spectre ne sont pas équidistantes (l'écart $\Delta \bar{\nu}$ diminue lorsque J augmente).

II.3 Vibration des molécules :

La spectroscopie Infrarouge permet l'étude des vibrations moléculaires. Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule sont actives en infrarouges.

II.3.1 Molécule diatomique :

Pour étudier les vibrations d'une molécule diatomique A-B, on assimile la liaison entre les deux atomes A et B par un ressort de raideur K, On définit par m_A et m_B les masses respectives des atomes A et B.

Pour faciliter l'étude de vibrations, on utilise le modèle physique classique de l'oscillateur harmonique.

II.3.1.1 Oscillateur harmonique :

1) En mécanique classique [6] :

L'élongation x d'un oscillateur harmonique est proportionnelle à la force exercée F_1 (force de rappel).

$$F_1 = -kx \quad (\text{II. 33})$$

$$x = r - r_0 \quad (\text{II. 34})$$

k : Constante de force de la liaison (N/m).

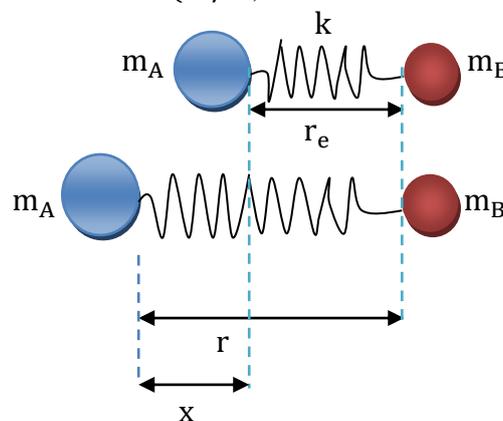


Figure II.5: Modèle simple de l'oscillateur harmonique dans le cas d'une molécule diatomique hétéronucléaire.

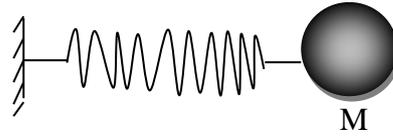


Figure II.6 : Modèle de l'oscillateur équivalent à une molécule diatomique.

$$M_{\text{réd}} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Energie de système totale = Energie cinétique + Energie potentielle

Lors de l'oscillation de la molécule, il y a continuellement transformation de l'énergie potentielle en énergie cinétique, on peut donc caractériser l'énergie du système par son énergie potentielle E_p celle-ci est liée à la force F_1 .

$$\frac{dE_p}{dx} = -F_1 = kx \quad (\text{II. 35})$$

$$E_p = \frac{1}{2} kx^2 \quad (\text{II. 36})$$

C'est une équation d'une parabole avec $E_p = 0$ pour $r = r_0$

Pour déterminer les mouvements des atomes, On applique la seconde loi de Newton :

$$\sum \vec{F} = M_{\text{réd}} \vec{a} \quad (\text{II. 37})$$

\vec{F} : Forces extérieures agissent sur la molécule.

\vec{A} : Accélération.

$$M_{\text{réd}} \frac{d^2x}{dt^2} = F_1 \quad (\text{II. 38})$$

$$M_{\text{réd}} \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (\text{II. 39})$$

La solution de cette équation différentielle de second ordre est :

$$x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi) \quad (\text{II. 40})$$

ν : Fréquence de vibration (s^{-1}).

φ : Facteur de phase.

Donc:
$$\frac{d^2x}{dt^2} = -(2\pi\nu)^2 x \quad (\text{II. 41})$$

$$(2\pi\nu)^2 x M_{\text{réd}} = kx \quad (\text{II. 42})$$

On obtient la fréquence de l'oscillateur harmonique « loi de Hooke » :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M_{\text{réd}}}} \quad (\text{II. 43})$$

On peut convertir la fréquence ν en nombre d'onde $\bar{\nu}$:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{M_{\text{réd}}}} \quad (\text{II. 44})$$

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

c : La vitesse de la lumière (m/s)

On remarque que $\bar{\nu}$ augmente si la constante de force de liaison k augmente et elle diminue si la masse réduite $M_{\text{réd}}$ augmente. La constante de force K augmente quand le nombre de liaison augmente.

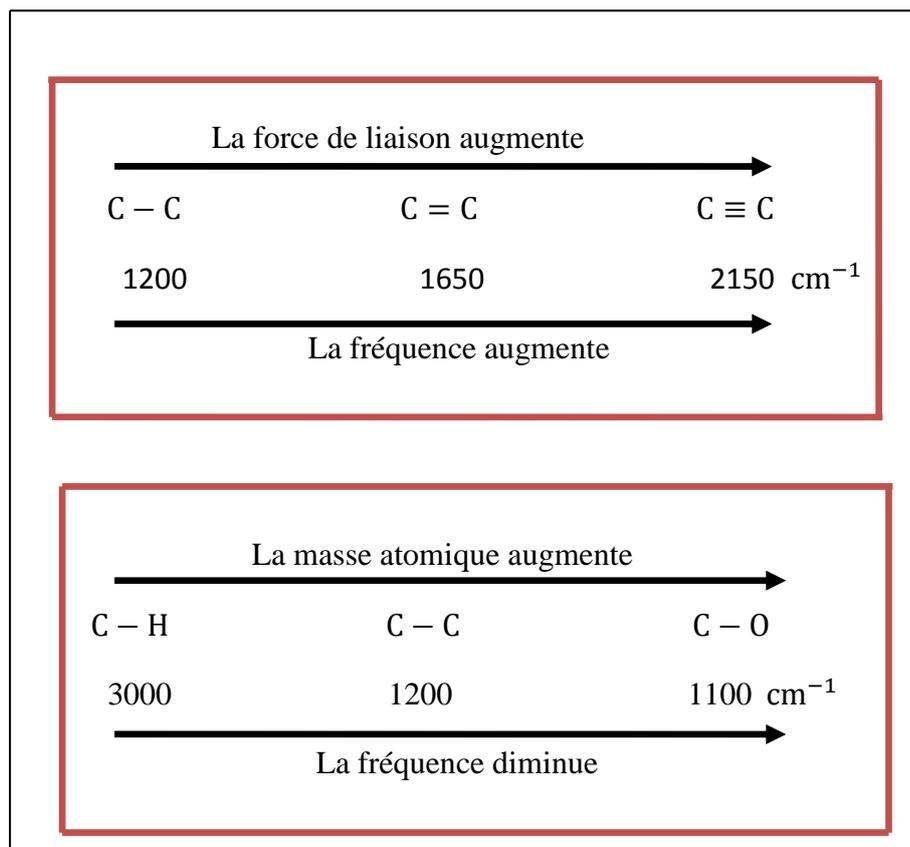


Figure II.7 : Influence de la force de liaison et de la masse atomique sur la fréquence [22].

2) En mécanique quantique [16] :

Selon la mécanique quantique, le mouvement de la molécule est décrit par l'équation de Schrödinger.

Dans le cas du système à une dimension x :

$$H_v \Psi_v = E_v \Psi_v \quad (\text{II. 45})$$

H_v : Hamiltonien de système.

Ψ_v : Fonction d'onde vibrationnelle.

E_v : Energie vibrationnelle.

$$H_v = E_c + E_p \quad (\text{II. 46})$$

Sachant que

$$E_c = \frac{P_x^2}{2M_{\text{réd}}} \quad (\text{II. 47})$$

Avec : $P_x = -i\hbar \nabla$ (opérateur impulsion)

Et

$$E_p = \frac{1}{2} kx^2 \quad (\text{II. 48})$$

Avec: $\omega = 2\pi\nu$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M_{\text{réd}}}} \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M_{\text{réd}}}}$$

ω : Pulsation de l'oscillation sinusoïdale.

$$E_p = \frac{1}{2} M_{\text{réd}} \omega^2 x^2 \quad (\text{II. 49})$$

L'hamiltonien H s'écrit :

$$H_v = \frac{P_x^2}{2M_{\text{réd}}} + \frac{1}{2} M_{\text{réd}} \omega^2 x^2 \quad (\text{II. 50})$$

On définit les opérateurs suivants :

$$Q = \sqrt{M_{\text{réd}} \frac{\omega}{\hbar}} x \quad (\text{II. 51})$$

$$P = \frac{1}{\sqrt{M_{\text{réd}} \hbar \omega}} p_x \quad (\text{II. 52})$$

$$H_1 = \frac{1}{2} [Q^2 + P^2] \quad (\text{II. 53})$$

$$H_1 = \frac{H_v}{\hbar\omega}$$

Les opérateurs Q et P ne commutent pas.

$$[Q, P] = QP - PQ = i \quad (\text{II. 54})$$

Avec ces notations, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H_1 \Psi_v = \frac{E_v}{\hbar\omega} \Psi_v \quad (\text{II. 55})$$

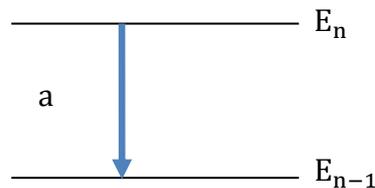
On définit deux nouveaux opérateurs qui facilitent la recherche des valeurs propres de H_1 :

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q + iP) \quad (\text{II. 56})$$

$$a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q - iP) \quad (\text{II. 57})$$

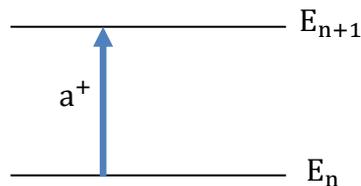
a : Opérateur d'annihilation.

L'application de l'opérateur a fait passer le système d'un état d'énergie E_n à un état E_{n-1} et « détruit » une quantité d'énergie $\hbar\omega$.



a^+ : Opérateur de création.

L'application de l'opérateur a^+ fait passer le système d'un état d'énergie E_n à un état E_{n+1} , on peut dire que l'opérateur a^+ « crée » une quantité d'énergie $\hbar\omega$.



On effectue le calcul du produit aa^+ , on obtient :

$$a^+a = \left[\frac{Q - iP}{\sqrt{2}} \right] \left[\frac{Q + iP}{\sqrt{2}} \right] \quad (\text{II. 58})$$

$$a^+a = \frac{1}{2}(Q^2 + P^2 + i(QP - PQ))$$

$$a^+a = \frac{1}{2}(Q^2 + P^2 + i[Q, P])$$

$$a^+a = \frac{1}{2}(Q^2 + P^2 - 1) \quad (\text{II.59})$$

On pose : $v = a^+a$

v : Nombre quantique de vibration qui peut prendre des valeurs entier 0,1, 2, ...

D'après l'équation (II.53) :

$$H_1 = v + \frac{1}{2} \quad (\text{II.60})$$

D'autre part,

$$H_v = \hbar\omega H_1 \quad (\text{II.61})$$

Après résolution de l'équation de Schrödinger (II.45), On déduit les valeurs propres de l'oscillateur harmonique sont données par :

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.62})$$

$$E_v = hv \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.63})$$

L'énergie de la molécule ne peut posséder que certaines valeurs bien définies, on parle alors des valeurs discrètes, énergie quantifiée. Pour le niveau fondamental $v = 0$:

$$E_0 = \frac{hv}{2}$$

On remarque que dans l'état le plus bas d'énergie, la molécule est animée d'une certaine vibration. Les niveaux d'énergie sont équidistants. (Voir la figure II.8)

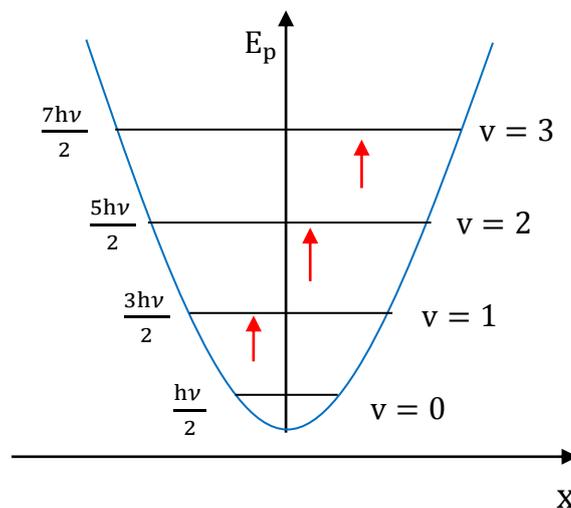


Figure II.8 : Courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique quantique.

II.3.1.2. Les règles de sélection [1; 15] :

Pour une molécule active en IR il faut que le moment dipolaire permanent μ varie au cours d'une transition.

Une transition vibrationnelle est observée si :

- le moment de transition $R_{vv'} \neq 0$

$$R_{vv'} = \int \Psi_v^* \mu \Psi_{v'} dx \quad (\text{II. 64})$$

μ : moment dipolaire permanent.

$\Psi_v \Psi_{v'}$: Fonctions d'onde vibrationnelles à l'état inférieur et supérieur respectivement.

- Dans les molécules diatomiques homonucléaires (H_2, O_2) :
Le moment dipolaire ne varie pas $\Delta\mu = 0$, car les deux atomes possèdent la même électronégativité (électronégativité c'est le pouvoir d'attirer les électrons.), ce qui conduit à $R_{vv'} = 0$ et toutes les transitions vibrationnelles sont interdites.
- Dans les molécules diatomiques hétéronucléaires qui possèdent deux atomes caractérisés par des électronégativités différentes, la densité électronique associée à la liaison n'est pas uniformément répartie, donc la molécule est polaire. Lors de la vibration de la molécule, la liaison est étirée puis comprimée donc modification du moment dipolaire et la molécule est active dans l'IR. [1]

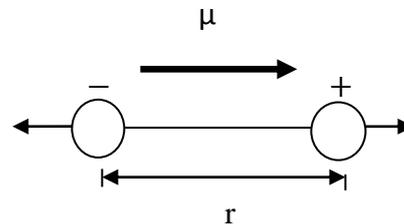


Figure II.9 : Représentation schématique d'une molécule diatomique hétéronucléaire équivalente à un dipôle électrique simple.

Moment dipolaire varie linéairement avec la distance internucléaire cette variation développée en série de Taylor au premier ordre:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_{x=0} x = \mu_0 + \mu_1 x \quad (\text{II. 65})$$

μ_0 : Moment dipolaire en $r = r_e$.

$$x = r - r_e$$

r_e : Distance intermoléculaire à l'équilibre.

Il est possible d'évaluer le moment de transition en écrivant :

$$R_{vv'} = \mu_0 \int \Psi_v^* \Psi_{v'} dx + \mu_1 \int x \Psi_v^* \Psi_{v'} dx \quad (\text{II. 66})$$

Le premier terme est nul suite aux relations d'orthogonalité de la fonction d'ondes vibrationnelles.

$$v \neq v' \Rightarrow \int \Psi_v^* \Psi_{v'} dx = 0 \quad (\text{II. 67})$$

Donc :

$$R_{vv'} = \mu_1 \int x \Psi_v^* \Psi_{v'} dx \quad (\text{II. 68})$$

On a:

$$\Psi_v(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{1}{2^v v!}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{s^2}{2}} H_v(s) \quad (\text{II. 69})$$

$$s = \sqrt{\alpha} x$$

$H_v(s)$: Polynôme d'Hermite.

$$H_0(s) = 1$$

$$H_1(s) = 2s$$

$$sH_v(s) = \frac{1}{2}H_{v+1}(s) + vH_{v-1}(s) \quad (\text{II. 70})$$

Donc :

$$R_{vv'} = \mu_1 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2^v v!}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2^{v'} v'!}\right)^{\frac{1}{2}} \int e^{-s^2} x H_v(s) H_{v'}(s) dx \quad (\text{II. 71})$$

Par changement de variable :

$$s = \sqrt{\alpha} x \Rightarrow x = \frac{s}{\sqrt{\alpha}}$$

$$dx = \frac{ds}{\sqrt{\alpha}}$$

$$R_{vv'} = \frac{\mu_1}{\alpha} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2^v v!}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2^{v'} v'!}\right)^{\frac{1}{2}} \int e^{-s^2} \left[\frac{1}{2}H_{v+1}(s) + vH_{v-1}(s)\right] H_{v'}(s) ds \quad (\text{II. 72})$$

L'intégrale se compose de la somme de deux termes :

$$\frac{1}{2} \int e^{-s^2} H_{v+1}(s) H_{v'}(s) ds \quad (\text{II. 73})$$

$$v \int e^{-s^2} H_{v-1}(s) H_{v'}(s) ds \quad (\text{II. 74})$$

Le premier terme est nulle sauf si $v' = v + 1$.

Le deuxième terme est nulle sauf si $v' = v - 1$.

Le moment de transition n'est différent de zéro que :

$$\Delta v = v' - v = \pm 1$$

Donc, les règles de sélection sont :

$$\Delta v = \pm 1$$

Les intensités des transitions sont également proportionnelles à $|R_{vv'}|^2$, elles décroissent rapidement lorsque v' augmente car la population N_v du niveau vibrationnel v est reliée à N_0 par le facteur de Boltzmann :

$$\frac{N_v}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$$

II.3.1.3 Oscillateur anharmonique :

Le modèle de l'oscillateur harmonique est très simple ne permet pas d'expliquer complètement certains phénomènes. L'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique croît quand la distance internucléaire augmente, signifie que l'énergie potentielle est infinie pour des atomes très éloignés les uns des autres, donc il faut fournir une énergie infinie pour séparer les deux atomes. Mais on sait que cette dernière énergie est finie. C'est l'énergie de dissociation de la molécule. Donc la forme de la courbe d'énergie de la molécule en fonction du déplacement n'est pas une parabole et les niveaux ne sont plus équidistants et se rapprochent lorsque v croît. Le modèle de l'oscillateur anharmonique est plus proche de la réalité des vibrations moléculaires.

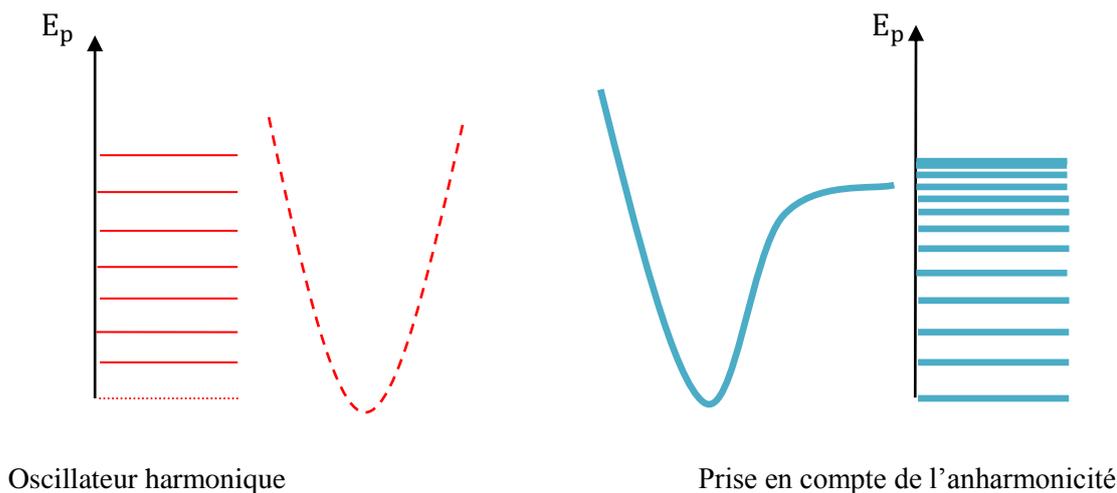


Figure II.10 : Différence entre la courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique et de l'oscillateur anharmonique.

Pour établir un modèle mécanique anharmonique il est tout d'abord nécessaire de modéliser la courbe de l'énergie potentielle en fonction des déplacements, il y a plusieurs approches qui ont été utilisées pour trouver des modèles de courbe d'énergie qui se rapprochent de la réalité, exemple le potentielle de Morse.

Potentiel de Morse est une expression purement empirique qui suit avec une bonne approximation de la courbe d'énergie potentielle. [2]

$$E_p = D_e [1 - \exp(1 - \alpha x)]^2 \quad (\text{II. 75})$$

α : Constante caractéristique de la liaison entre les atomes.

D_e : Énergie de dissociation.

L'utilisation de ce potentiel permet de construire la fonction d'Hamiltonienne.

II.3.1.3.1 Oscillateur anharmonique quantique:

Le Potentiel de Morse permet de trouver des solutions presque exactes de l'équation de Schrödinger.

$$H_v \Psi_v = E_v \Psi_v \quad (\text{II. 76})$$

$$H_v = \frac{1}{2} \frac{P_x^2}{M_{\text{réd}}} + D_e [1 - \exp(1 - \alpha x)]^2 \quad (\text{II. 77})$$

On obtient les valeurs propres de l'énergie rotationnelle E_v :

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + h\nu y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + h\nu z_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots \quad (\text{II. 78})$$

Avec :

x_e, y_e et z_e : Constantes d'anharmonicité.

On peut négliger les constantes d'anharmonicité ($y_e, z_e \dots$) pour l'étude des vibrations fondamentales parce que les valeurs des ces constantes sont [1] :

$$\nu x_e \ll \nu \quad \text{et} \quad \nu y_e \ll \nu x_e \dots$$

Quelques valeurs numériques des constantes $\bar{\nu}, \bar{\nu}x_e$ et $\bar{\nu}y_e$ sont présentées dans le tableau II.2.

Molécules	Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Anharmonicité $\bar{\nu}x_e$ (cm ⁻¹)	Anharmonicité $\bar{\nu}y_e$ (cm ⁻¹)
HCl	2990	62	0,22
HBr	2649	53	-0,003
HI	2309	45	0,02

Tableau II.2 : Les constantes $\bar{\nu}$, $\bar{\nu}x_e$ et $\bar{\nu}y_e$ de quelques molécules diatomiques [6].

Les valeurs d'énergie de l'oscillateur anharmonique sont données par :

$$\bar{E}_v = \bar{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\text{II.79})$$

\bar{E}_v : Energie de vibration en cm⁻¹.

x_e est une valeur toujours positive, c'est pour cette raison les niveaux d'énergies ne sont pas équidistants (l'espace entre les niveaux d'énergie diminue quand v augmente et ces niveaux convergent vers une valeur limite qui correspond à la dissociation).

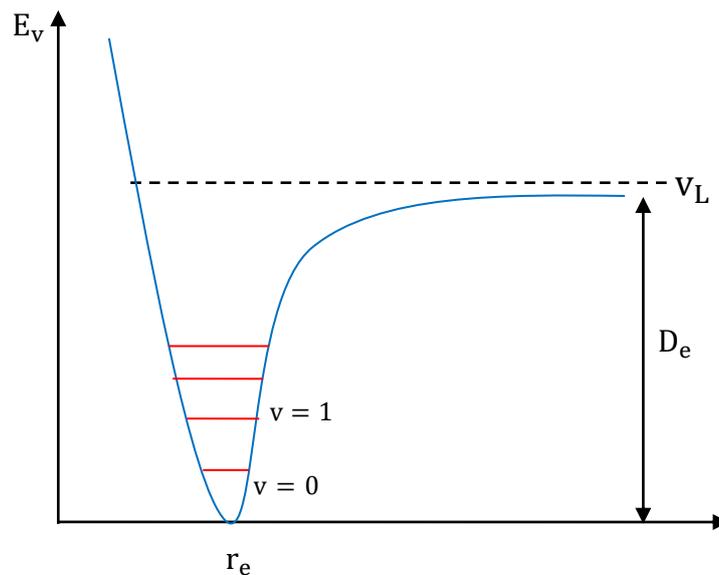


Figure II.11 : Courbe de potentielle de Morse.

Il est impossible que la molécule s'arrête complètement de vibrer. Même dans l'état énergétique le plus bas, la molécule possédera toujours un peu d'énergie de vibration. Ce niveau d'énergie minimum est appelé **énergie du point zéro**. [1]

Nous avons décrit l'anharmonicité mécanique, il existe également une anharmonicité électrique dont le rôle est important pour les règles de sélection. L'anharmonicité électrique consiste à développer le moment dipolaire μ en fonction de la coordonnée interne de vibration x avec des termes d'ordre supérieur à 1 :

$$\mu = \mu_0 + \mu_1 x + \mu_2 x^2 + \dots \quad (\text{II.80})$$

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_{x=0} x^2 + \dots \quad (\text{II.81})$$

L'anharmonicité électrique contribue à l'intensité des bandes fondamentales et des bandes harmoniques.

Donc, l'anharmonicité mécanique modifie la position et l'intensité, mais l'anharmonicité électrique modifie l'intensité. [6]

Les règles de sélection sont les mêmes que pour l'oscillateur harmonique mais les transitions $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$ sont possibles (premier ou seconde harmonique), elles sont moins intenses que les transitions $\Delta v = \pm 1$.

Toutes les transitions de l'état fondamental $v = 0$ à l'état excité sont permises.

- Le nombre d'onde $\nu_{0 \rightarrow v}$ de la bande due à la transition de $v = 0 \rightarrow v$

$$\bar{\nu}_{0,v} = \bar{E}_v - \bar{E}_0 \quad (\text{II.82})$$

$$\bar{\nu}_{0,v} = \bar{\nu} \left(v + \frac{1}{2}\right) + \bar{\nu} x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{2} \bar{\nu} - \frac{1}{4} \bar{\nu} x_e$$

$$\bar{\nu}_{0,v} = [1 - x_e(v + 1)] v \bar{\nu} \quad (\text{II.83})$$

- Pour la bande fondamentale, $\Delta v = +1$:

$$\bar{\nu}_{0,1} = \bar{E}_1 - \bar{E}_0 = \bar{\nu}[1 - 2x_e] \quad (\text{II.84})$$

- Pour la première harmonique, $\Delta v = +2$:

$$\bar{\nu}_{0,2} = \bar{E}_2 - \bar{E}_0 = 2\bar{\nu}[1 - 3x_e] \quad (\text{II.85})$$

- Pour la seconde harmonique, $\Delta v = +3$:

$$\bar{\nu}_{0,3} = \bar{E}_3 - \bar{E}_0 = 3\bar{\nu}[1 - 4x_e] \quad (\text{II.86})$$

➤ La différence d'énergie entre les niveaux successifs v et $v'(v' = v+1)$ donnée par :

$$\bar{\nu}_{v,v'} = \bar{E}_{v+1} - \bar{E}_v$$

$$\bar{\nu}_{v,v'} = \bar{\nu} \left(v + \frac{3}{2} \right) + \bar{\nu} x_e \left(v + \frac{3}{2} \right)^2 - \bar{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu} x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\bar{\nu}_{v,v'} = \bar{\nu} - \bar{\nu} x_e (2v + 2)$$

$$\bar{\nu}_{v,v'} = [1 - 2(v + 1)x_e] \bar{\nu} \quad (\text{II. 87})$$

v peut passer de $1 \rightarrow 2$ ou de $2 \rightarrow 3$ néanmoins, les probabilités des transitions de $2 \rightarrow 3$ sont faibles, et les bandes correspondantes sont peu intenses. C'est bandes connues sous le nom de bandes chaudes.

La nomenclature des bandes vibrationnelles est explicitée sur la figure II.12.

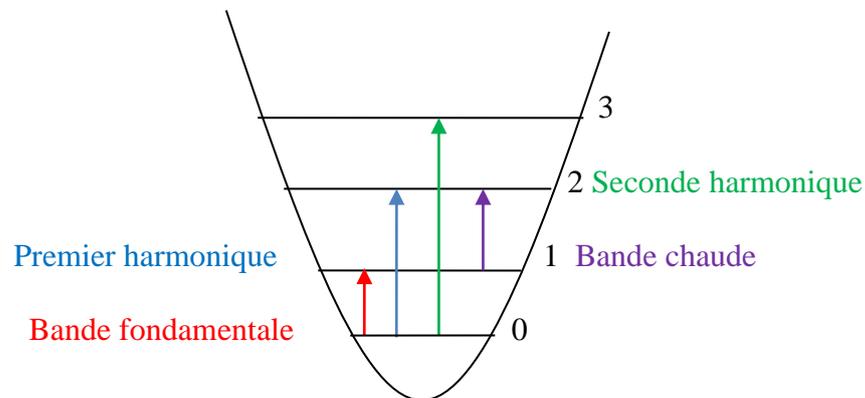


Figure II.12 : Nomenclature des bandes de vibration.

II.3.2 Molécules polyatomiques :

Considérons une molécule composée de N atomes. $3N$ coordonnées sont nécessaires pour définir la position de N atomes. Le mouvement global d'une molécule non linéaire est repéré par 6 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 3 pour les rotations du système autour de celui-ci), et le mouvement global d'une molécule linéaire est repéré par 5 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 2 pour les rotations parce que la rotation autour de l'axe de la molécule n'a pas de signification physique). [1]

Donc, en règle générale, le nombre de modes de vibration est :

- $3N - 6$ pour une molécule polyatomique non linéaire.
- $3N - 5$ pour une molécule polyatomique linéaire.

Exemple :

La molécule H_2O est une molécule non linéaire, elle présente 3 modes de vibrations.

$$3(3) - 6 = 3$$

La molécule CO₂ est une molécule linéaire, elle présente 4 modes de vibrations.

$$3(3) - 5 = 4$$

On peut considérer une molécule polyatomique comme une structure formée des atomes reliés par des ressorts vérifiant la loi de Hooke. Ce modèle simplifié permet de comprendre, si un atome est déplacé de sa position, ce déplacement va induire dans toute la molécule un mouvement vibrationnel compliqué résultant de l'élongation des liaisons et de la déformation des angles entre celles-ci. Ces mouvements sont décomposés en modes normaux de vibration [1; 3].

On utilise la théorie de groupe pour déterminer les modes de vibration d'une molécule voir la page 39.

Un mode normal de vibration permet de considérer la molécule polyatomique comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendant qui vibrent avec la même fréquence et qui se déplacent en phase mais avec des amplitudes différentes. Le nombre des modes normaux est égal au nombre de degrés de liberté vibrationnels.

Les vibrations d'une molécule polyatomique sont décrites en première approximation par le modèle oscillateur harmonique. Le traitement quantique de ce modèle montre que le terme vibrationnel associé à chaque mode de vibration normal i est donné par la formule (II.88) si les vibrations ne sont pas dégénérées (l'oscillateur à une dimension) [16] :

$$\overline{E}_{v_i} = \bar{\nu}_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II. 88})$$

$\bar{\nu}_i$: Nombre d'onde vibrationnel.

v_i : Nombre quantique de vibration, prendre des valeurs 0, 1, 2, ...

Pour les vibrations caractérisées par un degré de dégénérescence d_i la formule s'écrit :

$$\overline{E}_{v_i} = \bar{\nu}_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (\text{II. 89})$$

Si la vibration est doublement dégénérée (l'oscillateur à deux dimensions).

$$\overline{E}_{v_i} = \bar{\nu}_i (v_i + 1) \quad (\text{II. 90})$$

Si la vibration est triplement dégénérée (l'oscillateur à trois dimensions).

$$\overline{E}_{v_i} = \bar{\nu}_i \left(v_i + \frac{3}{2} \right) \quad (\text{II. 91})$$

Bien que, en général, un mode de vibration implique le mouvement de tous les atomes dans la molécule, mais il existe des situations où les modes normaux sont localisés dans une partie seulement de la molécule. Si c'est vrai pour une liaison X–Y déterminée, on parle dans ce cas d'un nombre d'onde caractéristique pour la vibration d'élongation ou la vibration de déformation de X–Y. Ce nombre d'onde caractéristique porte le nom de nombre d'onde de

groupement ou fréquence de groupe (les groupes d'une molécule : C=O, C-O, O-H, C-N, N-H, ... etc, peuvent être excités presque indépendamment du reste de la molécule).

Exemple :

Le groupe O–H dans l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, le mouvement de l'atome d'hydrogène du groupe OH est approximativement celui qu'il aurait s'il était attaché à une masse infinie par une liaison dont la constante de force est caractéristique d'une liaison OH.

Dans la molécule $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, les constantes de forces dans les liaisons C–C, C=C et $\text{C}\equiv\text{C}$ sont tout à fait différentes. Il en résulte que les élongations des liaisons sont faiblement couplées et que chaque nombre d'onde de vibration d'élongation est caractéristique d'un groupe C–C, C=C et $\text{C}\equiv\text{C}$.

Pour de nombreuses molécules, les modes normaux sont susceptibles d'induire des vibrations de squelette (couplage fort entre les mouvements d'élongation ou déformation des atomes dans une chaîne ou un cycle) qui sont spécifiques de la molécule et apparaissent à des nombres d'onde inférieurs à 1500 cm^{-1} .

La région $1500 - 3700\text{ cm}^{-1}$ correspond à la région des groupements fonctionnels (alcool, aldéhyde, cétone, acide...). [1]

II.3.2.1 Les modes de vibration :

L'absorption infrarouge par une molécule polyatomique se traduit par deux types de vibration :

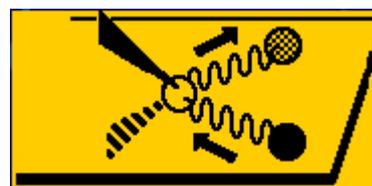
- Vibration de valence (élongation) ;
- Vibration angulaire (déformation).

1) Vibration de valence (stretching) :

La distance interatomique varie sur l'axe de liaison.



Symétrique



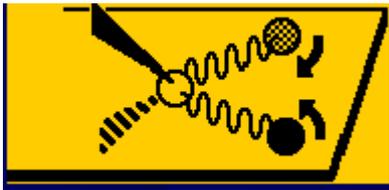
Asymétrique

2) Vibration angulaire (Bending):

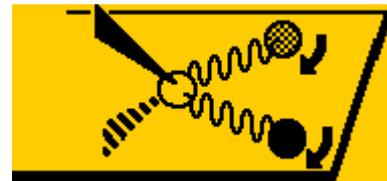
L'angle formé par les deux liaisons varie. Elles sont moins intenses et plus nombreuses. On distingue :

- Vibration dans le plan ;
- Vibration hors du plan.

2.1) Vibration dans le plan :

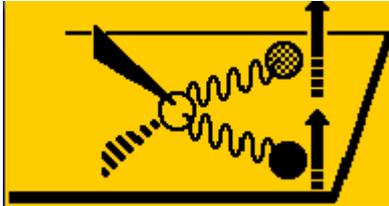


Symétrique : cisaillement.

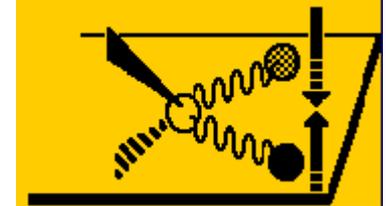


Asymétrique : balancement.

2.2) Vibration hors du plan :



Symétrique : va et vient.



Asymétrique : torsion.

II.3.2.2 Règle de sélection :

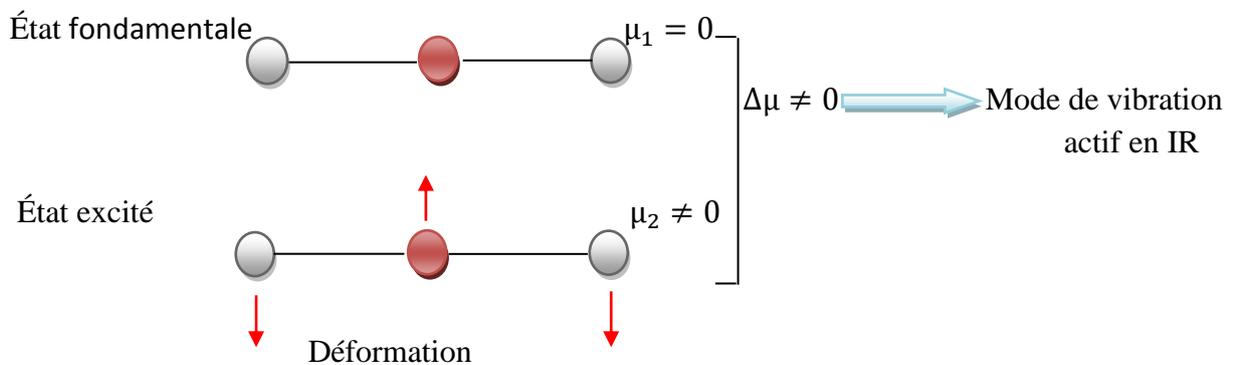
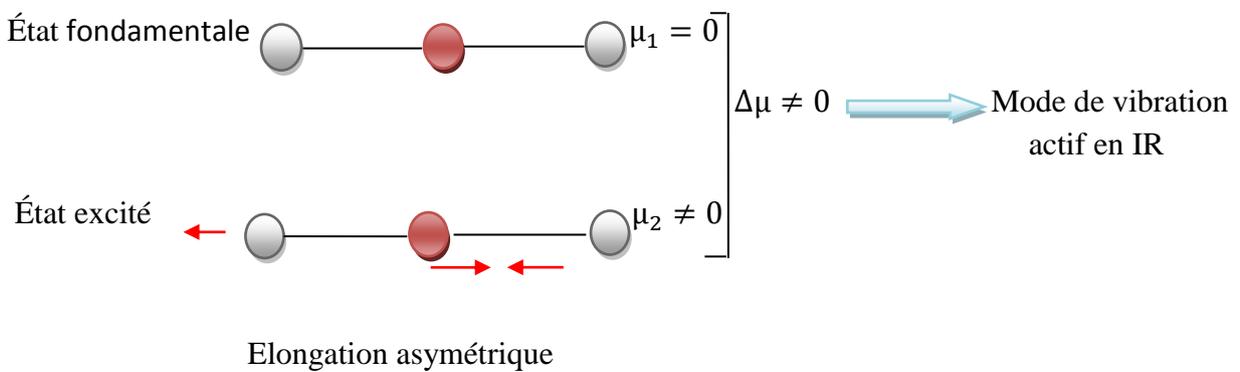
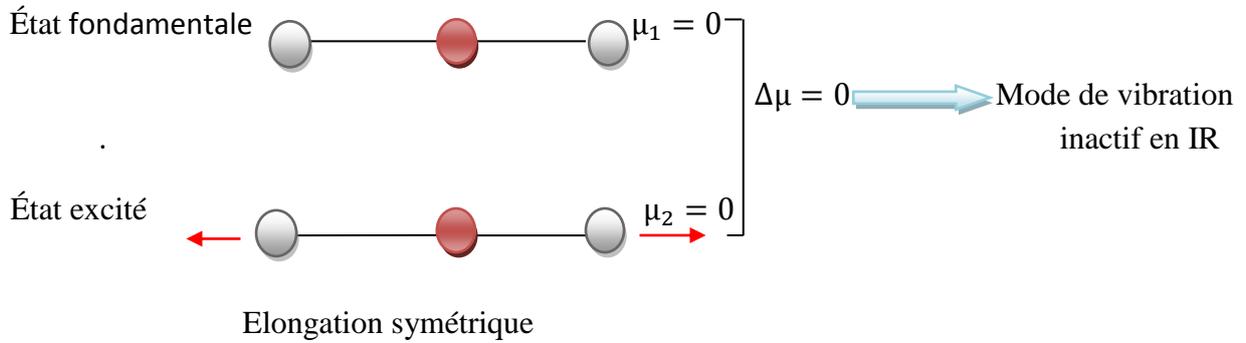
Comme pour les molécules diatomiques, la règle de sélection $\Delta v_i = \pm 1$ qui correspond au modèle de l'oscillateur harmonique, et les règles sélection $\Delta v_i = \pm 2, \pm 3, \dots$ définissent les harmoniques généralement faibles.

Les transitions doivent être accompagnées d'une modification du moment dipolaire permanent pour être observables dans l'infrarouge [1; 3].

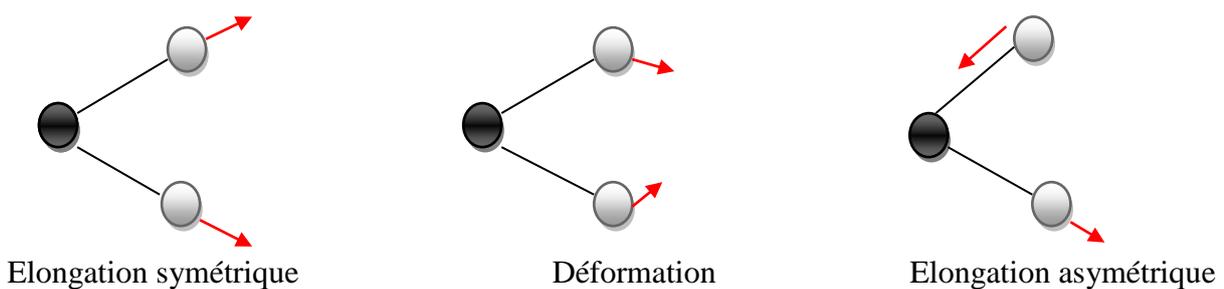
Exemple :

1) La molécule CO_2 est une molécule linéaire peut subir à une élongation symétrique, une élongation asymétrique ou déformation.

- Dans le cas d'élongation symétrique, il n'y a pas de modification du moment dipolaire permanent donc la molécule est inactive dans l'infrarouge.
- Dans les autres cas, il y a une variation de moment dipolaire permanent et la molécule est active en infrarouge.



2) La molécule H₂O est une molécule non linéaire possède un moment dipolaire permanent non nul, donc tous les modes de vibration sont actifs en l'IR.



II.3.2.3 Dénombrement des vibrations [1; 18] :

En utilisant la théorie des groupes, on peut déterminer le nombre des modes de vibration ainsi que leur symétrie. Il y a un ensemble de règles assez simples :

- Choisir une base pour décrire la molécule : coordonnées cartésiennes, coordonnées internes.
- Déterminer le groupe ponctuel de la molécule considérée.
- Construire une représentation réductible (Γ) pour la base choisie.
- Réduire la représentation en ses représentations irréductibles pour en déduire les propriétés moléculaires.

Exemple de calcul pour la molécule H_2O :

Nombre de vibrations pour le calcul direct correspondant à cette molécule :

$$3N-6 = 3(3) - 6 = 3 \text{ vibrations}$$

La molécule d'eau appartient au groupe ponctuel C_{2v} :

C_{2v}	E	C₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A₁	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A₂	1	1	-1	-1	R_z	xy
B₁	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B₂	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Tableau II.3 : Table de caractère de groupe C_{2v} .

Premièrement on doit écrire la représentation réductible Γ_{3N} en fonction des représentations irréductibles de groupe $C_{2v}(A_1, A_2, B_1, B_2)$. Pour cela, on doit appliquer la formule de réduction :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum x_r(R)^* x_i(R) n_R \quad (\text{II. 92})$$

a_i : Nombre de fois que la représentation irréductible d'indice i apparaît dans la représentation réductible considérée.

h : Ordre du groupe.

$x_i(R)$: Caractère de la représentation irréductible d'indice i pour l'élément de symétrie.

$x_r(R)^*$: Caractère de la représentation réductible pour élément de symétrie.

n_R : Ordre de classe considéré.

➤ On doit calculer les caractères de la représentation réductible Γ_{3N} :

1. Déterminer le nombre d'atomes non déplacés par chaque opération de symétrie.
2. Déterminer la contribution au caractère par les expressions suivantes :

Dans le cas général on a :

	E	σ	i	C_n	S_n
contribution au caractère	3	1	-3	$1+2\cos(\frac{2\pi}{n})$	$-1+2\cos(\frac{2\pi}{n})$

Pour le groupe C_{2V} , on a $n = 2$.

La représentation réductible Γ_{3N} est obtenue à partir de la multiplication de nombre d'atomes non déplacés par la contribution au caractère :

C_{2V}	E	C_2	$\sigma_V(xz)$	$\sigma'_V(yz)$
nombre d'atome non déplacés	3	1	1	3
la contribution au caractère	3	-1	1	1
Γ_{3N}	9	-1	1	3

➤ A l'aide de la formule de réduction, on écrit la représentation réductible Γ_{3N} en fonction des représentations :

$$A_1 = \frac{1}{4} [(9 \cdot 1 \cdot 1) + (-1 \cdot 1 \cdot 1) + (1 \cdot 1 \cdot 1) + (3 \cdot 1 \cdot 1)] = 3$$

$$A_2 = \frac{1}{4} [(9 \cdot 1 \cdot 1) + (-1 \cdot 1 \cdot 1) + (1 \cdot -1 \cdot 1) + (3 \cdot -1 \cdot 1)] = 1$$

$$B_1 = \frac{1}{4} [(9 \cdot 1 \cdot 1) + (-1 \cdot -1 \cdot 1) + (1 \cdot 1 \cdot 1) + (3 \cdot -1 \cdot 1)] = 2$$

$$B_2 = \frac{1}{4} [(9 \cdot 1 \cdot 1) + (-1 \cdot -1 \cdot 1) + (1 \cdot -1 \cdot 1) + (3 \cdot 1 \cdot 1)] = 3$$

On obtient :

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad (\text{II. 93})$$

Sachant que :

$$\Gamma_{3N} = \Gamma_{\text{Translation}} + \Gamma_{\text{Rotation}} + \Gamma_{\text{Vibration}} \quad (\text{II. 94})$$

Pour déterminer les représentations correspondant à la transition ($\Gamma_{\text{Translation}}$), voir les coordonnées x, y, z dans colonne du tableau de caractère de groupe C_{2V} .

$$\Gamma_{\text{Translation}} = A_1 + 2B_1 + B_2 \quad (\text{II. 95})$$

Pour Γ_{Rotation} , voir les symboles R_X, R_Y, R_Z dans la colonne 6 du tableau de caractère.

$$\Gamma_{\text{Rotation}} = A_2 + 2B_1 + B_2 \quad (\text{II. 96})$$

Donc :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Vibration}} &= \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{Translation}} - \Gamma_{\text{Rotation}} \\ \Gamma_{\text{Vibration}} &= 2A_1 + B_2 \end{aligned} \quad (\text{II. 97})$$

Puisque A_1 et B_2 sont non dégénérées, on obtient 3 modes de vibration

- Deux modes totalement symétriques (A_1).
- Un mode antisymétrique (B_2).

Maintenant on peut séparer ces modes de vibration à des modes d'élongation de la liaison et de déformation de l'angle à l'aide des coordonnées internes de la molécule (angle θ , distance r).

Pour les vibrations d'élongation de la molécule, les coordonnées de déplacement (r_1, r_2) peuvent être utilisées comme base pour la définition d'une représentation réductible d'élongation.

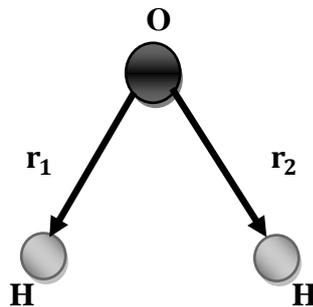


Figure II.13: Vibration d'élongation de la molécule d'eau.

Pour trouver une représentation réductible il faut trouver le nombre de coordonnées de déplacement non modifiées par chaque opération de symétrie. La contribution au caractère est égale à 1 dans tous les cas.

C_{2v}	E	C_n	σ_v	σ'_v
Coordonnée interne non déplacé	2	0	0	2
Contribution au caractère	1	1	1	1
$\Gamma_{\text{élongation}}$	2	0	0	2

La représentation $\Gamma_{\text{élongation}}$ peut être réduite à partir de la relation précédente (II.92).

On obtient :

$$A_1 = \frac{1}{4} [(2.1.1) + (0.1.1) + (0.1.1) + (2.1.1)] = 1$$

$$A_2 = \frac{1}{4} [(2.1.1) + (0.1.1) + (0.-1.1) + (2.-1.1)] = 0$$

$$B_1 = \frac{1}{4} [(2.1.1) + (0.1.1) + (0.-1.1) + (2.-1.1)] = 0$$

$$B_2 = \frac{1}{4} [(2.1.1) + (0.-1.1) + (0.-1.1) + (2.1.1)] = 1$$

$$\Gamma_{\text{élongation}} = A_1 + B_2 \quad (\text{II. 98})$$

Sachant que :

$$\Gamma_{\text{vibration}} = \Gamma_{\text{élongation}} + \Gamma_{\text{déformation}} \quad (\text{II. 99})$$

On obtient :

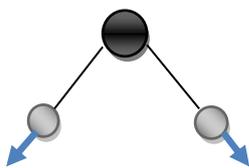
$$\Gamma_{\text{déformation}} = A_1 \quad (\text{II. 100})$$

Donc pour la molécule H_2O , on a :

- Deux modes de vibration d'élongation :

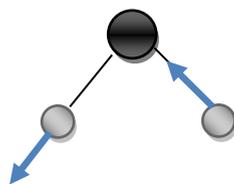
- Une symétrique A_1 .
- Une antisymétrique B_2 .

- un seul mode de vibration déformation A_1 .



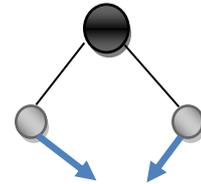
Elongation symétrique

A_1



Elongation asymétrique

B_2



Déformation

A_1

Activité IR :

Un mode de vibration est active en IR si la transition est accompagnée d'une variation du moment dipolaire permanent (μ). Par conséquent, il faut que la représentation irréductible soit la même que celle de μ . Puisque :

$$\mu = q r \quad \rightarrow \quad \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = q \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad \rightarrow \quad \mu = f(x, y, z)$$

Alors celle-ci doit avoir la même symétrie que l'un des vecteurs de translation : T_x , T_y ou T_z (notés x, y ou z) illustrés dans la colonne 6 du tableau des caractères.

Donc on remarque que les représentations irréductibles A_1 , B_1 et B_2 sont actives en IR.

II.4 Couplage rotation- vibration [6; 15; 19] :

En plus du mouvement de vibration chaque molécule possède un mouvement de rotation d'énergie moindre qui induit l'existence d'une structure fine de la transition. Les bandes de rotation se superposent aux bandes de vibration ne peuvent être observées qu'avec des spectromètres à haute résolution et sur des échantillons à l'état gazeux.

En première approximation, les mouvements de rotation et de vibration sont indépendants et chaque mouvement garde ses caractéristiques : niveaux d'énergie, nombres quantiques, règles de sélection.

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (\text{II.101})$$

Pour la représentation harmonique, l'énergie de rotation-vibration s'écrit :

$$\overline{E}_{v,J} = \bar{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + \bar{B} J (J+1) \quad (\text{II.102})$$

\bar{B} : Constant de rotation (cm^{-1}).

$\bar{\nu}_0$: Nombre d'onde représentant le centre de bande (cm^{-1}).

Les règles de sélection pour la rotation-vibration :

- $\Delta v = 0, \pm 1$
- $\Delta J = \pm 1$
- $\Delta v = 0$: rotation pure (pas de transition vibrationnelle car il y a un seul niveau de vibration).
- $\Delta v = -1; \Delta J = \pm 1$: spectre d'émission.
- $\Delta v = +1; \Delta J = \pm 1$: spectre d'absorption.

Lors de l'absorption d'une radiation, les règles de sélection sont telles que $\Delta v = +1$ pour la vibration mais pour la rotation $\Delta J = \pm 1$. La structure du spectre comporte deux branches, avec les notions suivantes :

- La transition de J à $J + 1$: Branche R (Riche).
- La transition de J à $J - 1$: Branche P (Pauvre).

La transition interdite $\Delta J = 0$ (vibration pure) correspond sur le spectre la branche Q.

L'expression générale permettant de calculer le nombre d'onde des transitions est la suivante :

$$\bar{\nu}_{v,J \rightarrow v',J'} = \overline{E_{v',J'}} - \overline{E_{v,J}}$$

- Pour la branche R:

$$v' = v + 1$$

$$J' = J + 1$$

$$\bar{\nu}_{v,J \rightarrow v',J'} = \bar{\nu}_0 \left(v' + \frac{1}{2} \right) + \bar{B}J'(J' + 1) - \bar{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \bar{B}J(J + 1)$$

$$\bar{\nu}_{v,J \rightarrow v',J'} = \bar{\nu}_0 + 2\bar{B}(J + 1) \quad (\text{II.103})$$

- Pour la branche P:

$$v' = v + 1$$

$$J' = J - 1$$

$$\bar{\nu}_{v,J \rightarrow v',J'} = \bar{\nu}_0 \left(v' + \frac{1}{2} \right) + \bar{B}J'(J' + 1) - \bar{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \bar{B}J(J + 1)$$

$$\bar{\nu}_{v,J \rightarrow v',J'} = \bar{\nu}_0 - 2\bar{B}J \quad (\text{II.104})$$

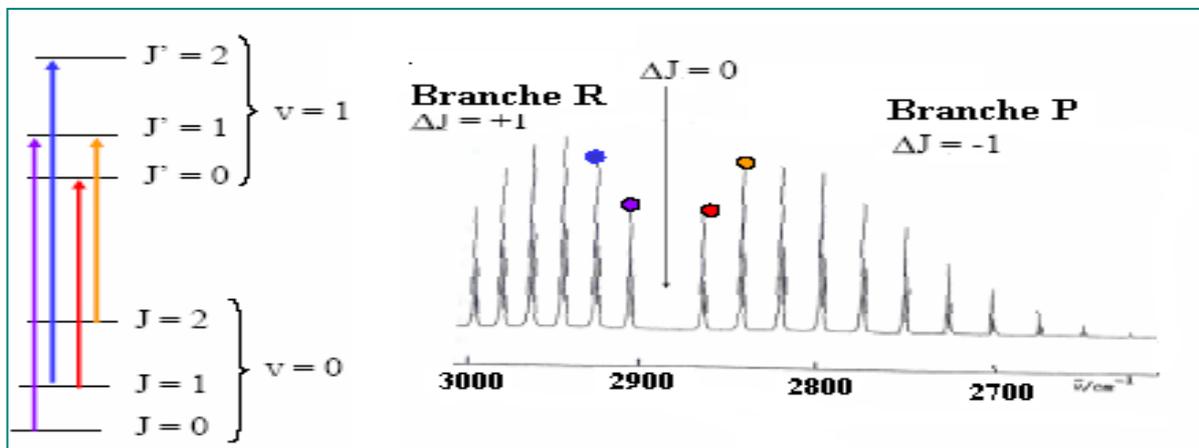


Figure II.14: Représentation schématique d'une bande de rotation-vibration d'une molécule diatomique.

III.1 Introduction :

Un spectre peut être défini comme étant la mesure de l'absorption lumineuse en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou de l'énergie de la lumière incidente. Les spectres sont par principe continus mais ils ne peuvent être enregistrés et stockés que sous la forme d'une succession de mesures effectuées en un nombre limité de points. Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre. Un spectromètre infrarouge est un moyen de caractérisation et d'identification rapide. La plupart des molécules existantes, peuvent être étudiées par cette technique. Il contient cinq parties essentielles :

- Une source lumineuse ;
- Un dispositif permettant de séparer les longueurs d'ondes lumineuses ;
- Un système de présentation de l'échantillon ;
- Un ou plusieurs capteurs photosensibles.

On distingue deux sortes de spectromètre IR :

- Spectromètre dispersif (spectromètre à double faisceaux).
- Spectromètre non dispersif (Spectromètre à transformée de Fourier).

Les différences entre les divers types de spectromètres portent sur la manière dont le spectre est extrait de l'expérience proprement dite. Mais certains éléments sont nécessaires quelle que soit la technique utilisée : la source de radiation et le détecteur de signal.

III.2 Spectromètre dispersif :

C'est le modèle le plus ancien, il permet de séparer les fréquences d'énergie émise par la source IR à l'aide d'un système dispersif prisme ou un réseau de diffraction. Le spectromètre se présente la plupart du temps sous la forme d'un double faisceau. Le premier faisceau traverse l'échantillon à analyser et le second faisceau traverse la référence. Les signaux de chaque faisceau sont alors combinés de manière à faire disparaître l'influence de la référence puis un système dispersif monochromateur (prisme ou réseau) sépare les différentes longueurs d'onde présentes dont l'intensité est ensuite mesurée par le détecteur. Le schéma suivant illustre le principe de ce spectromètre :

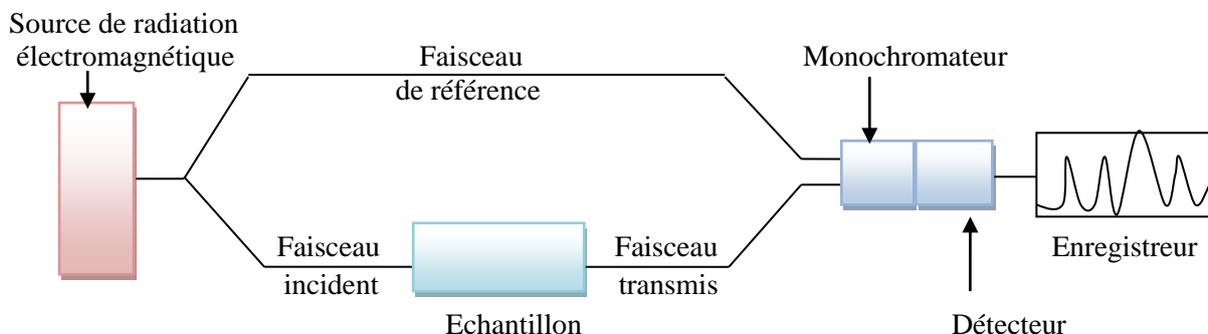


Figure III.1 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif à double faisceaux.

Cette technique nécessite un temps important puisque chaque longueur d'onde doit être traitée séparément.

III.2.1 Les éléments constituant un spectromètre IR dispersif :

III.2.1.1 Sources lumineuses de radiations IR :

1) Sources thermiques :

Dans les sources thermiques, la radiation lumineuse est le résultat de l'échauffement d'un filament métallique parcouru par un courant électrique. Les sources thermiques présentent de nombreux avantages. Elles émettent des radiations lumineuses couvrant une grande plage de longueurs d'onde. L'intensité de la source est forte, ce qui réduit les problèmes d'amplification du signal. [6]

2) Diodes émettrices de lumière :

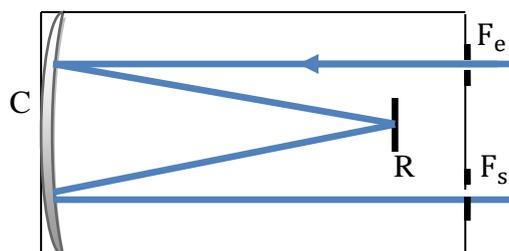
Les diodes émettrices de lumière (DEL) utilisent un semi-conducteur à base de gallium **Ga** à jonction de type p-n. Cette jonction est obtenue par le contact de deux échantillons d'un même semi-conducteur. Un potentiel adéquat amène les électrons et les trous à se recombiner, de sorte que l'énergie est libérée sous forme de lumière, dans une bande étroite de longueur d'onde. [6]

III.2.1.2 Monochromateur :

Un monochromateur est un dispositif constitué par :

- Un réseau de diffraction ;
- Un miroir collimateur ;
- Deux fentes d'entrée et de sortie.

Le rôle d'un monochromateur est de disperser la lumière en fonction de la longueur d'onde. [20]



C : Collimateur.

F_e : Fente d'entrée.

F_s : Fente de sortie.

R : Réseau de diffraction

Figure II.2 : Composants d'un monochromateur.

III.2.1.3 Détecteur

Le détecteur de type thermique est largement utilisé dans le spectromètre IR, il permet de convertir la radiation incidente en un signal électrique. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

III.3 Spectromètre non dispersif :

Un spectromètre non dispersif est identique à un spectromètre dispersif, mais le système dispersif est remplacé par un interféromètre (interféromètre de Michelson). Le Spectromètre à transformée de Fourier est le plus utilisée dans les recherches et l'industrie.

III.3.1 Interféromètre de Michelson :

Interféromètre de Michelson constitué deux miroirs M_1 , M_2 perpendiculaire, M_1 fixe et M_2 mobile. Une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau émis par la source en deux faisceaux. Il permet de mesurer les longueurs d'ondes par production d'interférences. [21]

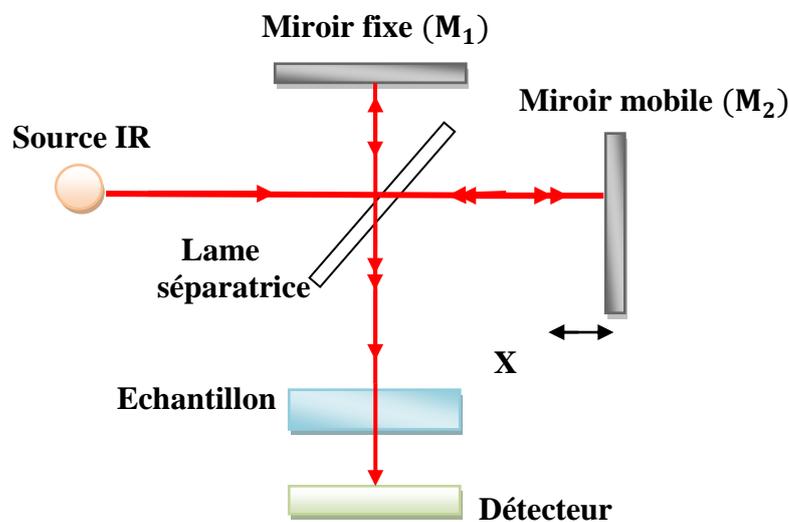


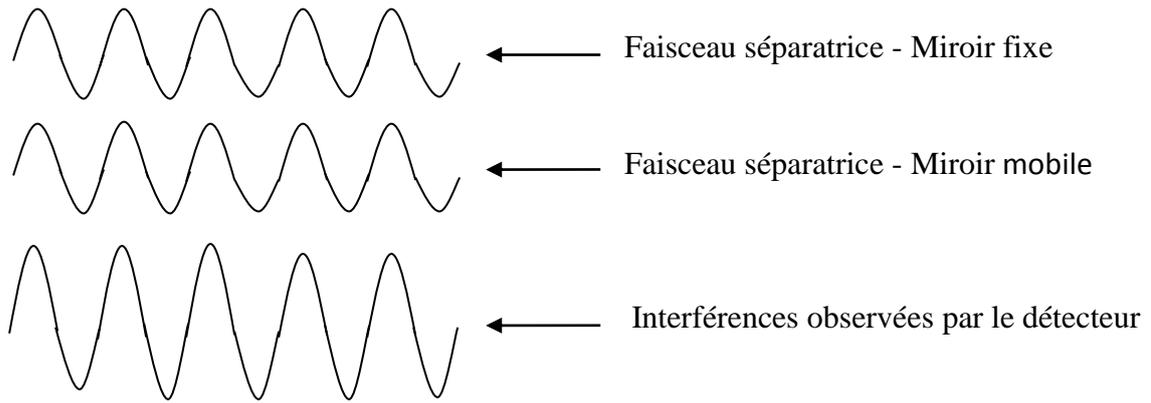
Figure II.3: Schéma de l'interféromètre de Michelson.

III.3.2 Fonctionnement :

Le faisceau de radiation IR traverse un système de lentilles et passe dans l'interféromètre sous la forme d'un rayon parallèle. Un rayon frappe une lame séparatrice semi-transparente et se divise en deux rayons, la moitié réfléchi (rayon 1) vers un miroir fixe, et l'autre moitié transmis (rayon 2) vers le miroir mobile. La partie réfléchi par le miroir fixe atteint la séparatrice et peut être transmise en direction de l'échantillon, et la partie réfléchi par le miroir mobile atteint la séparatrice et réfléchi en direction de l'échantillon. Ces deux rayons focalisés par une lentille avant traversent l'échantillon, puis arrivent au détecteur. [6]

Les rayons 1 et 2 ont traversé des chemins différents avec une différence de marche δ . Cela est appelé le retard.

- Si les deux bras de l'interféromètre éloignent par même distance de la séparatrice, le retard $\delta = 0$. Les deux rayons sont à l'origine d'interférences constructives.



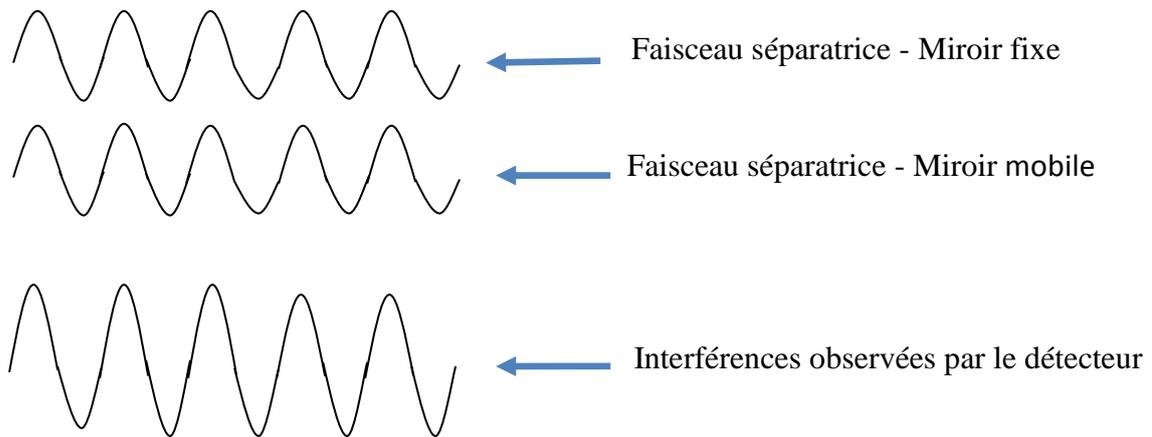
- Si le miroir mobile est déplacé d'une distance x , les chemins optiques sont différents d'une distance $\delta = 2x$. On observe :
- Des interférences constructives pour:

$$\delta = n \lambda.$$

Avec :

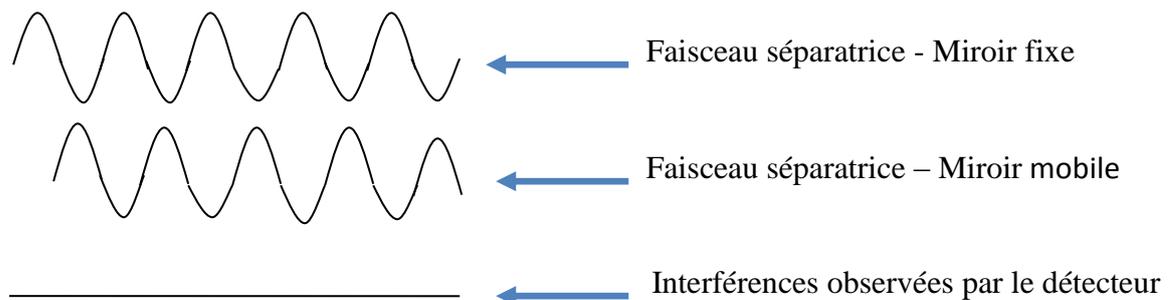
n : Nombre entier 1, 2, 3, ...

λ : Longueur d'onde.



- Des interférences destructives pour:

$$\delta = (n + \frac{1}{2})\lambda.$$



Le signal enregistré par le détecteur dépend de δ , et s'écrit :

$$I(\delta) = B(\lambda) \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right) \quad (\text{III. 1})$$

$I(\delta)$: L'intensité enregistrée par le détecteur.

$B(\lambda)$: L'intensité incidente à l'interféromètre.

Il est pratique de exprimer la formule (III.1) en nombre d'onde $\bar{\nu}$. La formule devient :

$$I(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) \quad (\text{III. 2})$$

Puisque les sources IR sont polychromatiques, chaque longueur d'onde engendre une distribution d'intensité cosinusoidale et le signal au niveau du détecteur obtenue par la relation suivante:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{III. 3})$$

Le signal $I(\delta)$ enregistré par le détecteur s'appelle interférogramme, chaque point du signal en fonction de la position du miroir mobile possède une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source.

L'interférogramme véhicule les informations issues de la source ou l'échantillon dans l'espace temporel, le passage à l'espace des fréquences exige de faire appel à la transformée de Fourier :

$$B(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) d\delta \quad (\text{III. 4})$$

Exemple :

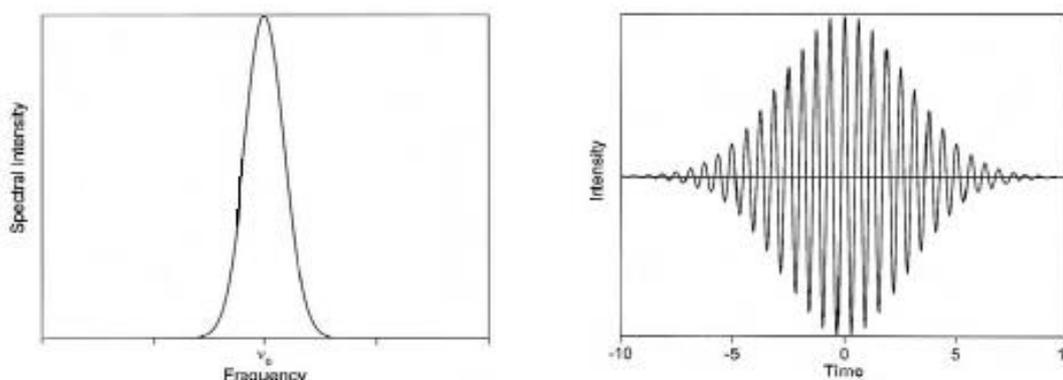


Figure III.4 : Un spectre et son interférogrammes correspondant.

La transformation de l'interférogramme en un spectre est effectuée par l'ordinateur, en appliquant un algorithme de transformation de Fourier rapide FFT (Fast Fourier Transform).

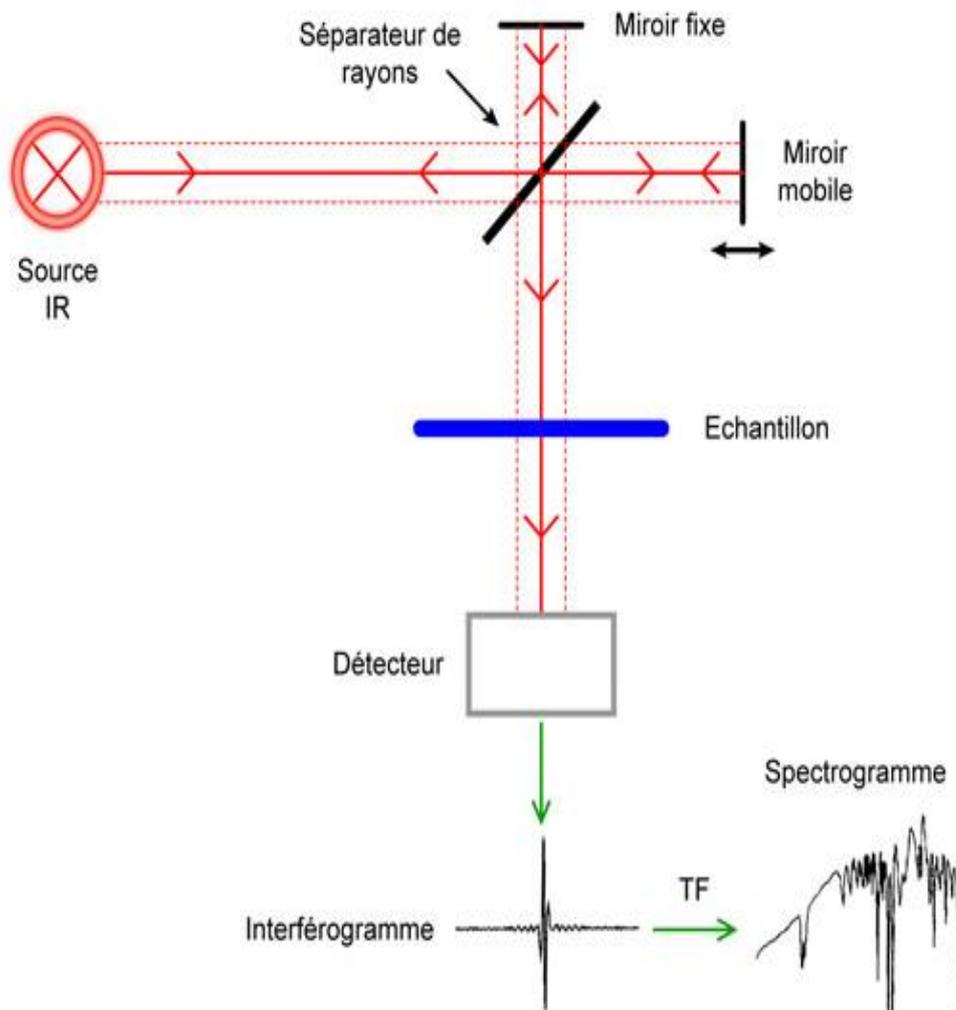


Figure III.5: Schéma d'un spectromètre de transformée de Fourier

III.3.3 Avantages [1; 21]:

- Possède un laser He-Ne émettant à la longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm, permet de définir le nombre de points à enregistrer dans l'interférogramme et de connaître l'écart entre deux points (avantage de Connes).
- Rapidité : Mesure simultanée de toutes les fréquences en quelques secondes (avantage de Fellgett).
- Une plus grande quantité d'énergie atteint l'échantillon parce que les spectromètres à transformée de Fourier ne comprennent pas des fentes (avantage de Jacquinot).
- Haute résolution spectrale.

III.4 Résolution :

Pour obtenir une séparation correcte égale d entre deux bandes dans le domaine des nombres d'onde, il faut au minimum mesurer l'interférogramme sur une distance $x=1/d$.

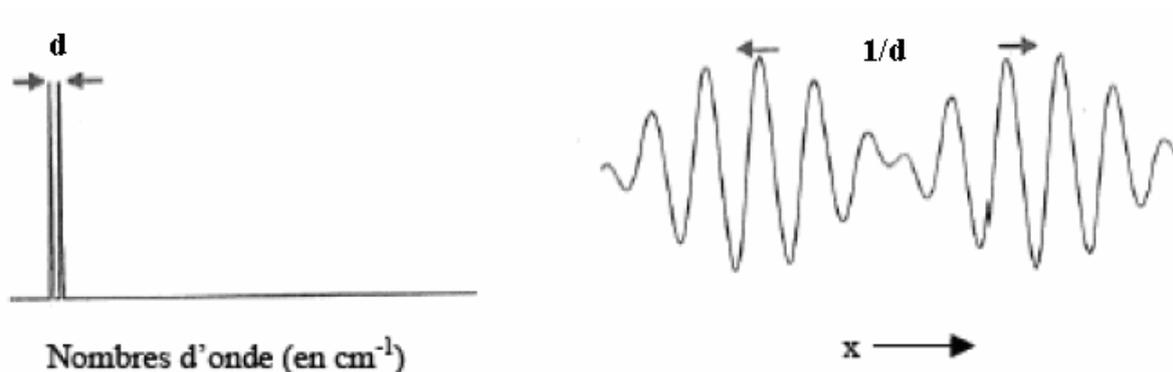


Figure III.6 : Deux bandes spectrales espacées de d et leur interférogramme.

Par exemple, une résolution spectrale de 4 cm^{-1} demandera au minimum un déplacement x du miroir mobile de $0,25\text{ cm}$.

En conclusion, plus on augmente le parcours du miroir mobile, plus on augmente la résolution spectrale. [22]

III.5 Préparation de l'échantillon [20] :

On peut enregistrer le spectre d'un corps à l'état gazeux, liquide, solide ou en solution.

- Si le corps est à l'état gazeux, on utilise des cellules spéciales, jamais en verre car le verre est opaque aux radiations infrarouges.
- Si le corps est à l'état liquide, un film est déposé entre deux pastilles de KBr ou de NaCl
- Si le corps est solide, il est broyé avec du bromure de potassium KBr et comprimé en pastille par une presse hydraulique.
- Les solvants utilisés pour les solutions doivent très peu absorber dans l'infrarouge. On utilise en général : CCl_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 . Il faut que l'échantillon étudié soit bien sec car l'eau absorbe beaucoup.

IV.1 Introduction :

Notre travail consiste à caractériser deux échantillons par la spectroscopie infrarouge:

- la mousse de polyuréthane brut ;
- La mousse de polyuréthane imprégné par le charbon actif CAG10 (charbon commercial).

Ces échantillons ont été préparés dans le *Laboratoire SEA2M de l'Université de Mostaganem*, sous la direction de Mr. N. Ben derdouche.

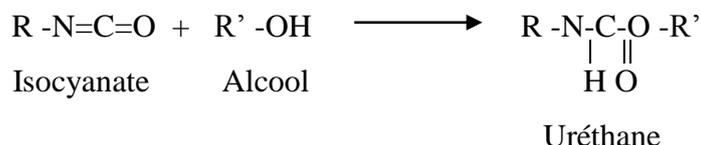
L'intérêt de l'étude de la mousse de polyuréthane imprégné par le charbon actif CAG10 est son utilisation pour filtrer les produits pétroliers.

IV.2 Mousse de polyuréthane :

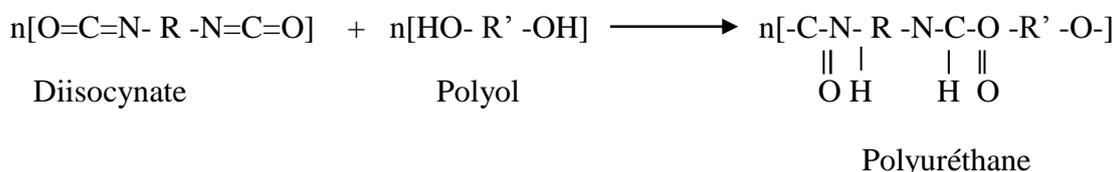
Les mousses de polyuréthanes sont des matériaux alvéolaires constitués d'une distribution de bulles de gaz au sein d'une matrice polyuréthane [23].

Les polyuréthanes sont des polymères qui contiennent le groupement uréthane (aussi appelé carbamate). Ce groupement est issu de la réaction entre un alcool et un isocyanate, découverte par Wurtz vers 1848, mais les premiers polyuréthanes n'ont été commercialisés qu'à partir de 1937 [24].

➤ Synthèse d'un uréthane :



➤ Synthèse d'un polyuréthane :



Polyol est un composé chimique qui contient deux fonctions alcool et connu sous le nom diol, il est classé dans 2 types :

- Polyol de polyéther ;
- Polyol de polyester.

IV.3 Préparation de la mousse polyuréthane [23; 25; 26]:

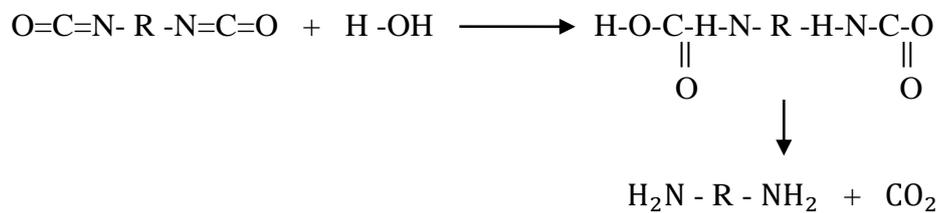
La formation d'une mousse de polyuréthane met en jeu deux réactions simultanées:

- La réaction de polymérisation ;
- La réaction d'expansion.

La réaction de polymérisation entre isocyanate et le polyol, correspond à la formation du réseau polyuréthane.

La réaction d'expansion est une réaction de l'agent moussant (le plus courant l'eau) avec l'isocyanate qui produit un dégagement d'un gaz (CO₂).

➤ **Réaction isocyanate – eau :**



Une harmonie entre le temps de formation du réseau et le temps associé à la libération du dioxyde de carbone est indispensable pour obtenir une mousse convenable.

Les catalyseurs sont indispensables pour obtenir un matériau dans un temps économique, généralement la catalyse utilisée pour la synthèse de la mousse polyuréthane c'est de l'amine tertiaire, ce composé est efficace à la fois pour :

- La réaction isocyanate /alcool ;
- La réaction isocyanate /eau.

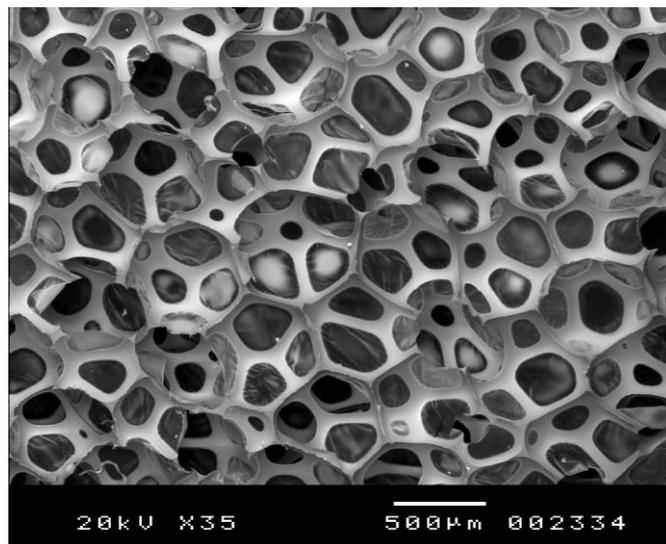


Figure IV.1 : Image obtenue par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de la mousse de polyuréthane.

IV.4 Charbon actif [27] :

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives...). Toute matière organique contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Dans notre travail on utilise le charbon actif granulé (CAG) qui est caractérisé par une taille de particule supérieur à 1 mm, un faible diamètre de pore et une grande profondeur.

IV.5 Utilisation de la mousse polyuréthane :

La mousse de polyuréthane permet de créer des structures légères, résistantes, ayant des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes qui rendent possible leur utilisation pour l'isolation thermique et phonique, l'amortissement des chocs dans des emballages de transport, et pour le confort en ameublement. [23]

Le mélange de la mousse polyuréthane et le charbon actif est utilisé comme un filtre pour les produits pétrolier.

Enregistrement des spectres :

L'acquisition des spectres infrarouges de la mousse polyuréthane brut PU ainsi que celle imprégné par le charbon actif CAG10, a été réalisée avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Perkin Elmer pour une gamme de nombres d'ondes comprises entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ au niveau du *Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie, France*.

Les spectres infrarouges des différents échantillons sont représentés par les figures IV.2 et IV.3

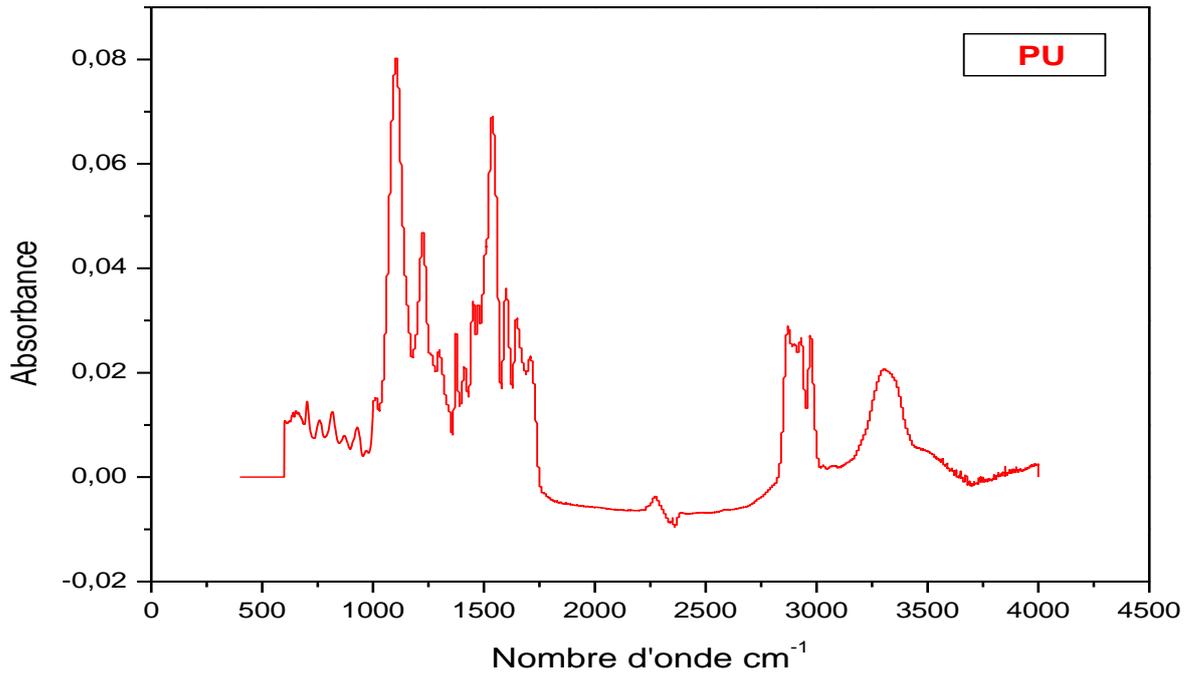


Figure IV.2 : Spectre IRTF de la mousse polyuréthane brut (PU).

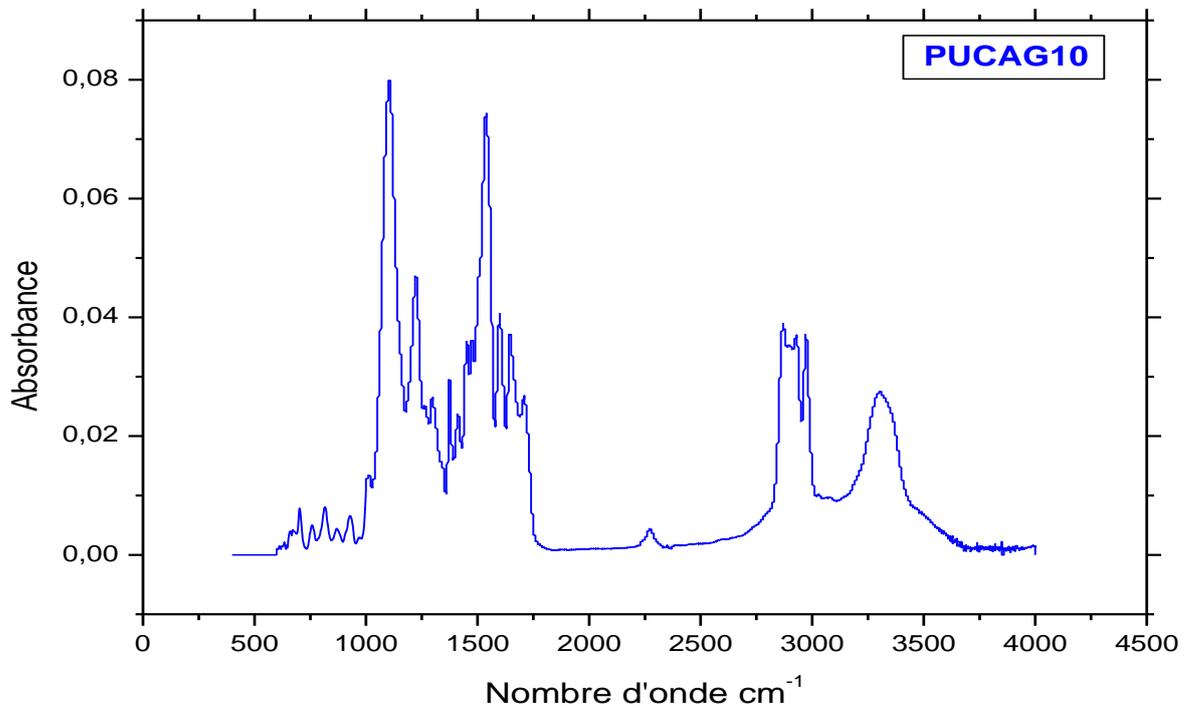


Figure IV.3 : Spectre IRTF de la mousse polyuréthane imprégnée par le charbon actif (PUCAG10).

V.1 Introduction :

La spectroscopie vibrationnelle est une technique bien établie pour étudier les matières polymères, à partir d'un spectre infrarouge on peut obtenir des renseignements structuraux d'un composé. Le spectre infrarouge se représente sous forme d'un spectre de bandes, chaque bande est caractérisée par :

- La valeur du nombre d'onde $\bar{\nu}$ au maximum d'absorption ;
- Son intensité relative (F : forte, m: moyenne, f: faible) ;
- Sa longueur (fine ou large).

Donc à la vue d'un spectre on peut déterminer la composition d'un matériau par comparaison avec des spectres de référence ou identification des bandes à l'aide des tables des données de contenus dans d'énormes bibliothèques de fichiers.

V.2 Interprétation des spectres :

Généralement, pour analyser un spectre infrarouge il faut diviser le spectre en deux sections :

- La section de droite inférieure à 1500 cm^{-1} est appelée "empreinte digitale" parce qu'elle contient un très grand nombre des bandes aux formes variées, mais il est difficile d'attribuer
- La section de gauche supérieure à 1500 cm^{-1} contient la plupart des bandes qui sont caractéristiques de groupes fonctionnels. La présence ou l'absence des bandes pour les liaisons C=O, O-H, N-H, C=C, C-C, C-N est généralement évidente et possède des informations structurales importantes [12]. Chaque pic est caractéristique d'un certain type de liaison et on distingue :
 - Les vibrations d'élongation (stretching), généralement intenses de $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$;
 - Les vibrations de déformation (bending) de $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

Sur un spectre IR, les bandes peuvent avoir différentes formes. (Voir la figure V.1)

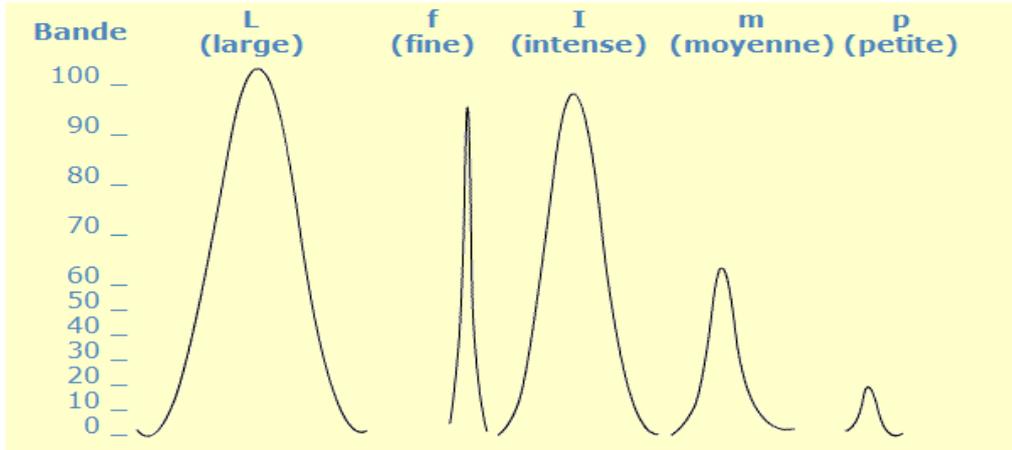


Figure V.1 : Différentes formes des bandes.

V.3 Caractérisation des échantillons :

V.3.1 Caractérisation de la mousse PU :

Le spectre infrarouge de la mousse PU est représenté dans la figure V.2 et les valeurs d'absorption sont regroupées dans le tableau V.1.

L'attribution de la majorité des pics d'absorption dans ce spectre a été faite grâce à des tables des données contenue dans les bibliothèques de fichiers.

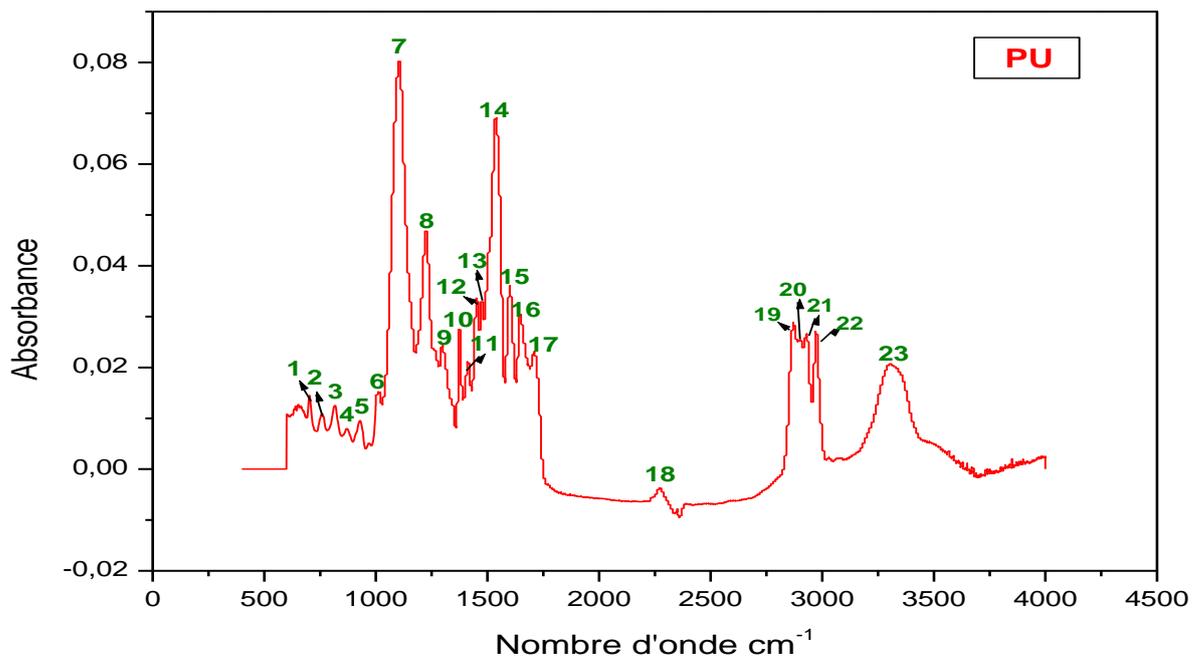


Figure V.2 : Spectre IRTF de la mousse polyuréthane brut (PU).

Numéro des raies	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Liaisons	Natures	Références
1	702.9559			
2	760.3301			
3	818.6688	C-H	Déformation	[28]
4	870.7396	C-H	Déformation	[6] [22]
5	929.0781	C-H	Déformation	[30]
6	1013.934	C-O	Elongation	[30] [29]
7	1106.022	C-O-C	Elongation	[15] [30]
8	1225.11	C-O-C	Elongation	[15] [30]
9	1297.913	C-N	Déformation	[15]
10	1374.573	C-H	Déformation	[1] [22]
11	1412.662	C-N	Elongation	[30]
12	1452.679	C-H	Déformation	[1] [22]
13	1475.822	C=C ou C-H	Elongation	[30] ou [22]
14	1538.011	N-H	Déformation	[30]
15	1600.213	C=C	Elongation	[30][22]
16	1646.98	N-H	Déformation	[1][30]
17	1709.176	C=O	Elongation	[1] [28] [6][30]
18	2273.276	N=C=O	Elongation	[30]
19	2871.608	C-H	Elongation	[15] [6]
20	2899.573	C-H	Elongation	[30]
21	2930.911	C-H	Elongation	[15] [6]
22	2972.857	C-H	Elongation	[6] [22]
23	3307.943	N-H	Elongation	[1] [6] [30]

Tableau V.1 : Attributions des bandes de spectre infrarouge de PU.

Sur les 23 pics d'absorption, on a attribué 21. Les deux pics correspondant à $702,9559 \text{ cm}^{-1}$ et $759,369 \text{ cm}^{-1}$ on ne peut attribuer, car la partie inférieure à 800 cm^{-1} est difficile à attribuer, par manque de données.

A partir des pics attribués, on remarque qu'il y a :

- 8 pics dus à la vibration de déformation (bending) ;
- 13 pics dus à la vibration d'élongation (stretching).

On remarque que la vibration de déformation (C-H à $818,6688 \text{ cm}^{-1}$) nécessite moins d'énergie que vibration d'élongation (C-H à $2972,857 \text{ cm}^{-1}$), car pour obtenir une vibration d'élongation il faut fournir une grande d'énergie.

Les fréquences d'élongations peuvent être estimée par l'application de la loi de Hooke, donc on peut déterminer la constant de raideur des liaisons.

$$k = \bar{\nu}^2 4\pi^2 c^2 M_{\text{réd}}$$

Exemple :

La liaison N-H à $3307,943 \text{ cm}^{-1}$:

$$k = 563,796 \text{ N/m}$$

La liaison C-H à $2972,857 \text{ cm}^{-1}$:

$$k = 480,378 \text{ N/m}$$

L'intensité des bandes est donnée par la formule suivante :

$$I = N_v B_{v v'} \frac{h\nu}{c} \quad (\text{V.1})$$

N_v : Nombre des molécules dans l'état v.

$B_{v v'}$: Coefficient d'absorption.

$$B_{v v'} = \frac{8\pi^2}{3h^2} R_{v v'}^2 \quad (\text{V.2})$$

$$I = N_v \frac{8\pi^2 \nu}{3hc} R_{v v'}^2 \quad (\text{V.3})$$

Les bandes qui sont intenses, sont dues à :

- La variation de moment dipolaire permanent ;
- La population de niveau de départ.

Les raies le plus intenses correspondant aux liaisons C-O à $1013,934 \text{ cm}^{-1}$, N-H à $1538,011 \text{ cm}^{-1}$.

La variation de moment dipolaire permanent développée en série de Taylor :

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_{x=0} x^2 + \dots \quad (\text{V.4})$$

Le moment de transition s'écrit :

$$R_{v'v} = \mu_0 \int \Psi_v^* \Psi_{v'} dx + \mu_1 \int x \Psi_v^* \Psi_{v'} dx + \mu_2 \int x^2 \Psi_v^* \Psi_{v'} dx + \dots \quad (\text{V.5})$$

Le développement aux ordres supérieurs à 1 de moment dipolaire permanent (l'anharmonicité électrique) permet de découvrir les bandes harmoniques des règles de sélection $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$

(Voir les pages 27, 28, 29 et 32)

Donc, les harmoniques apparaissent à des fréquences qui sont des multiples de la vibration fondamentale par exemple :

- La vibration de déformation N-H à $1538,011 \text{ cm}^{-1}$ et on observe un pic N-H à $3307,943 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à une harmonique.
- La vibration de déformation C-H à $1452,679 \text{ cm}^{-1}$, l'harmonique observée en $2899,573 \text{ cm}^{-1}$.

D'après le spectre infrarouge de la mousse PU brut:

- On remarque deux pics correspondant aux groupes NH à $3307,943 \text{ cm}^{-1}$ et CO à $1709,176 \text{ cm}^{-1}$ sont des fonctions principales de la chaîne du polyuréthane -NHC(O)-.
- On observe la bande d'absorption de groupement d'isocyanate à $2273,276 \text{ cm}^{-1}$, qui est due aux éléments réactifs et non dans le produit final (voir la synthèse de polyuréthane page 52), principalement le diisocyanate qui est en grande concentration. La figure suivante illustre la consommation des fonctions isocyanates au cours du temps.

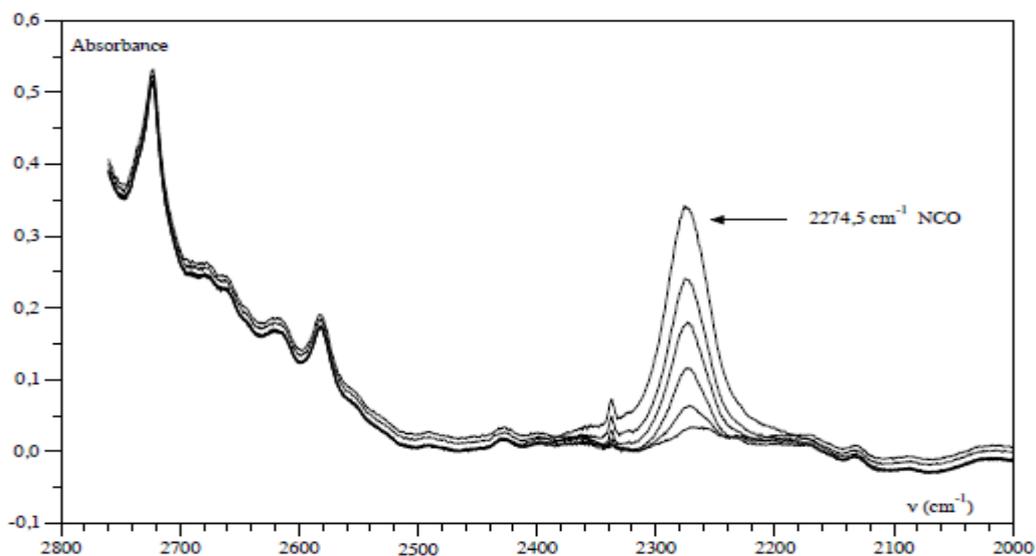


Figure V.3 : Spectre infrarouge de la réaction isocyanate –alcool. Variation de l'absorbance du pic d'isocyanate $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ au cours du temps. [23]

A partir de la figure V.3, on remarque que l'intensité du pic d'absorption NCO varie en fonction du temps de la réaction sachant que l'intensité de l'absorption est proportionnelle à la concentration de groupe chimique (loi de Beer-Lambert).

V.3.2 Caractérisation de la mousse PUCAG10 :

Le spectre infrarouge de la mousse PUCAG10 est représenté dans la figure V.4 et les valeurs d'absorption sont regroupées dans le tableau V.2.

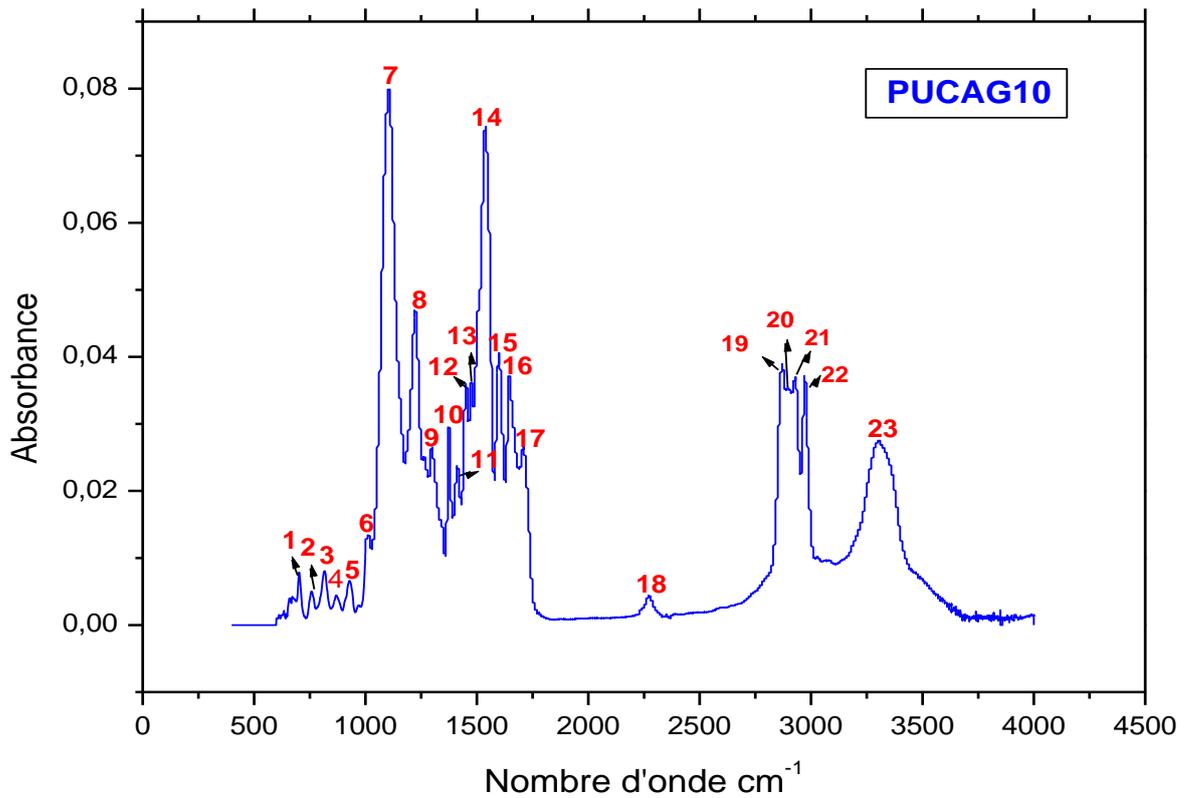


Figure V.4 : Spectre IRTF de la mousse polyuréthane imprégnée par le charbon actif (PUCAG10).

Numéro des raies	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Liaisons	Natures	Références
1	702.4737			
2	759.3659			
3	816.2581	C-H	Déformation	[28]
4	868.811	C-H	Déformation	[6] [22]
5	929.0781	C-H	Déformation	[30]
6	1014.899	C-O	Elongation	[30] [29]
7	1105.058	C-O-C	Elongation	[15] [30]
8	1224.146	C-O-C	Elongation	[15] [30]
9	1297.913	C-N	Déformation	[15]
10	1374.573	C-H	Déformation	[1] [22]
11	1412.662	C-N	Elongation	[30]
12	1453.161	C-H	Déformation	[1] [22]
13	1475.339	C=C ou C-H	Elongation	[30] ou [22]
14	1537.535	N-H	Déformation	[30]
15	1600.213	C=C	Elongation	[30][22]
16	1645.534	N-H	Déformation	[1][30]
17	1709.658	C=O	Elongation	[1] [28] [6][30]
18	2272.312	N=C=O	Elongation	[30]
19	2871.126	C-H	Elongation	[15] [6]
20	2903.912	C-H	Elongation	[30]
21	2929.974	C-H	Elongation	[15] [6]
22	2972.857	C-H	Elongation	[6] [22]
23	3307.46	N-H	Elongation	[1] [6] [30]

Tableau V.2 : Attributions des bandes de spectre infrarouge de PUCAG10.

Le spectre IR de la mousse PUCAG10 est presque identique à spectre IR de la mousse PU. (Voir la figure V.5).

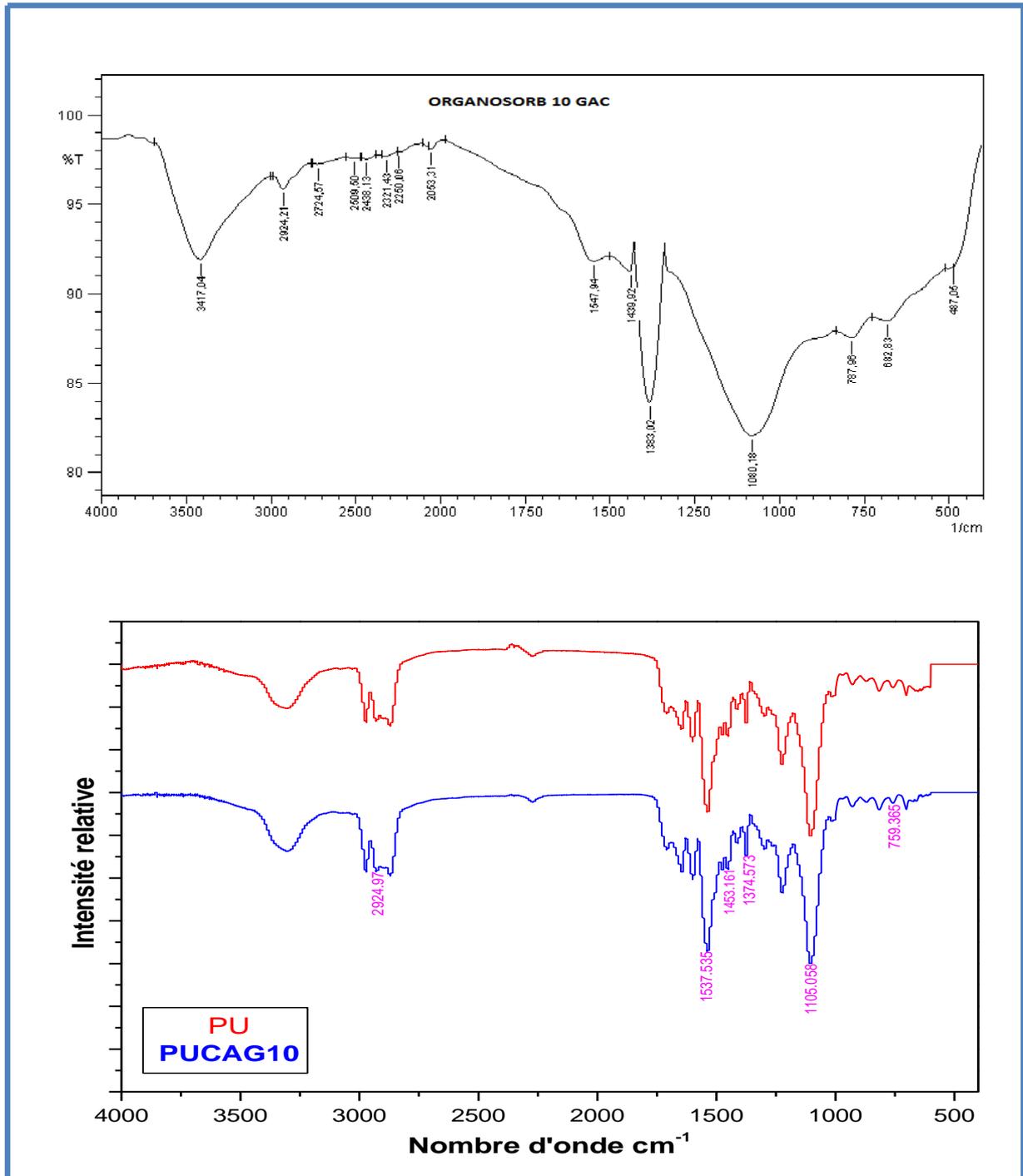


Figure V. 5: Les spectres IR (CAG10, PU et PUCAG10).

Il faut utiliser la technique complémentaire spectroscopie Raman pour confirmer nos résultats et découvrir d'autres liaisons qui sont actives uniquement en Raman. Le spectre Raman a été développé par M^{elle}. Ouadir Soumia. [31]

!

Conclusion

Durant notre travail nous avons acquis des connaissances théoriques et pratiques sur la technique de caractérisation par spectroscopie infrarouge.

Nous avons analysé les spectres infrarouges de la mousse PU brut ainsi que celle imprégné par le charbon actif CAG10 utilisée comme un filtre pour les produits pétroliers. Ces spectres ont été enregistrés au niveau du *Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie, France*, par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Perkin Elmer pour une gamme de nombres d'ondes comprises entre 400-4000 cm^{-1} .

Dans le spectre infrarouge de la mousse PU brut, nous avons attribué la majorité des pics d'absorption, qui sont caractéristiques d'un certain type de liaison. La nature des modes de vibration des 21 pics dont 8 sont de nature de déformation et 13 sont de nature d'élongation.

Après l'étude on constate que les groupements NH et CO sont des fonctions principales de la chaîne du polyuréthane -NHCOO-, aussi l'existence d'un pic N=C=O vers 2273,276 cm^{-1} n'entre pas avec les éléments qui composent le polyuréthane.

Les bandes qui sont intenses, sont dues à :

- La variation de moment dipolaire permanent ;
- La population de niveau de départ.

Le pic le plus intense correspond à la liaison C-O.

Le spectre infrarouge de la mousse PUCAG10 est presque identique au spectre infrarouge de la mousse PU brut.

L'analyse des spectres IR confirme bien l'existence des éléments qui composent en général le polyuréthane, qui sont actifs par cette technique.

Afin de chercher et de compléter les non attribués, on utilise d'autres techniques de caractérisation par exemple la spectroscopie Raman :

- Soit pour confirmer nos résultats;
- Soit pour découvrir d'autres liaisons qui sont actives uniquement en Raman.

-
- [1] Emil Biémont. *Spectroscopie moléculaire, structures moléculaires et analyse spectrale*. De Boeck Université. Bruxelles, 2008.
- [2] F. Guedira. *Cours de Spectroscopie*. Master de sciences analytiques. Université Mohammed V-Agdal.
- [3] J. Michael Hollas. *Modern spectroscopie*. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [4] F. Guedira. *Cours de Spectroscopie Ultraviolet*. Master de sciences analytiques. Université Mohammed V-Agdal.
- [5] S. Zaydoun. *Cours méthodes spectroscopies*. Master Génie et Gestion de l'eau et l'environnement. Université Mohammed V.
- [6] Dominique Bertrand et Eric Dufour. *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*. Europe midio duplication S.A, Avril 2000.
- [7] ANONYME. *Cours de spectroscopie Raman*. Génie des Procédés. Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [8] Olga A. Maslova. *Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes*. Thèse de doctorat, Université D'ORLÉANS. 2014.
- [9] Céline Daher. *Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. Paris, 2012.
- [10] Guillaume Frehlicher. *Etude par spectroscopie Raman de monocouches de graphène intégrées dans des transistors à effet de champ*. Stage de recherche. Master Nanosciences parcours Nanophysique. Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, 2013.
- [11] Wannarat Panwi riyarat. *Preparation and properties of bio-based polyurethane made from natural rubber and poly (ϵ - caprolactone)*. Thèse de doctorat, Université du Maine, France, 2013.
- [12] Marc Bria et Pierre Watkin. *La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à deux dimensions ou l'aide à la détermination structurale des molécules organiques*. L'actualité chimique. Février 1997. P24.
- [13] Julien Furrer. *Cours de La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)*. Université de Neuchâtel.
- [14] Jean-François Nicoud. *Cours de principes des spectroscopies UV-Visible*. Licence, Chimie organique avancée. Université de Strasbourg.
- [15] O. Benali-Baitich et A. Boucekkine, *problèmes de spectroscopie moléculaire*, Office des publications universitaires, Algérie, 2006.
-

-
- [16] Jean Hladik, Michel Chrysos, Pierre-Emmanuel Hladik, et al. *Mécanique quantique, atomes et noyaux applications technologiques*. Dunod, Paris, 2009.
- [17] P. Barchewitz. *Spectroscopie Atomique et moléculaire*. Masson et C^{ie}, Paris, 1971.
- [18] A. El hadji. *Cours de Spectroscopie Vibrationnelle*. Master, Faculté des sciences Université Mohammed V.
- [19] S. Zaydoun. *Cours de spectroscopie*. Université Mohammed V.
- [20] A. El hajji et S. Zaydoun. *Cours de Spectroscopie Infrarouge*. Master sciences analytique. Université Mohammed V.
- [21] Siegfried Wartewig. *IR and Raman Spectroscopy, Fundamental Processing*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [22] Véronique Jacob. TP de Génie Analytique de 2^{ème} année d'IUT de Chimie de Grenoble. 2010.
- [23] Amale Boukrim. *Mousses de polyuréthane à l'eau*. Thèse de doctorat Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2011.
- [24] Vanessa Durrieu. *Synthèse et caractérisation de dispersions aqueuses de polyuréthane*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble. 2002.
- [25] Anuwat Saetung. *Preparation of Polyurethane Foams from Hydroxytelechelic Oligoisoprenes Obtained by Controlled Degradation of Natural Rubber: Study of Their Physico-mechanical, Thermal, and Acoustic Properties*. Thèse de doctorat. Université du Maine, France, 2009.
- [26] Eleonora PELLIZZI. *Étude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes*. Thèse de doctorat. Université d'Évry Val d'Essonne
- [27] Aicha Boutellis. *Caractérisation des molécules du charbon actif CAG et CAG10 par spectroscopie infrarouge*. Mémoire de Master. Université de Mostaganem, 2015.
- [28] Petir Lakin. *Infrared and Raman spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, mai 2011.
- [29] NSRDS-NBS: *National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards*, U.S. Government Printing Office, juin 19720.
- [30] Joseph B. Lambert, et al. *Introduction to organic spectroscopy*. Mocomillan. Publ. N. Y. 1987.
- [31] Ouadir Soumia. *Caractérisation de la mousse polyuréthane seule et imprégnée par le charbon actif par spectroscopie Raman*. Mémoire de Master. Université de Mostaganem, Algérie, 2016.
-

