

TABLE DES MATIERES

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

Chapitre I : Généralité sur la spectroscopie

I.1 Interaction rayonnement-molécule.....	2
I.1.1 Le rayonnement électromagnétique	2
I.1.2 Processus fondamentaux de l'interaction rayonnement-matière	3
I.2 Equation de Schrödinger.....	6
I.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	7
I.4 L'énergie moléculaire.....	7
I.4.1 Population des niveaux d'énergie	8
I.5 Les différentes méthodes spectroscopiques.....	10
I.5.1 Les spectroscopies électroniques (Ultraviolet et Visible).....	10
I.5.1.1 Spectroscopies atomiques.....	10
I.5.1.2 Spectroscopies moléculaires.....	10
I.5.1.3 Domaines spectrales.....	10
I.5.2 Spectroscopies vibrationnelles (IR)	10
I.5.2.1 Domaine spectrale.....	11
I.5.3 Résonance Paramagnétique des électrons (RPE).....	11
I.5.4 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	11

Chapitre II : Diffusion Raman

II.1 Théorie classique de la diffusion Raman.....	12
II.2 Théorie quantique de la diffusion Raman.....	15
II.3 Règles de sélection.....	17
II.4 Principe de la spectroscopie Raman.....	21
II.4.1 Diffusion Rayleigh.....	21
II.4.2 Diffusion Raman.....	22
II.5 Intensité Raman.....	23
II.5.1 Dénombrement des vibrations.....	24

Chapitre III : Techniques expérimentales en spectroscopie infrarouge

III.1 Spectromètre dispersif	30
III.1.1 Les éléments constituant un spectromètre Raman.....	30
III.1.1.1 Les sources lumineuses de radiation Raman.....	30

III.1.1.2 Microscope.....	31
III.1.1.3 Filtre de réjection.....	31
III.1.1.4 Monochromateur.....	31
III.1.1.5 Détecteur.....	31
III.2 Spectromètre non dispersif.....	32
III.2.1 Séparateur de rayonnement.....	
III.2.2 Interféromètre de Michelson.....	
III.3 La résolution.....	33
III.3.1 Résolution spatiale.....	33
III.3.2 Résolution latérale	33
III.4 Les applications accessibles par spectrométrie Raman.....	33
III.5 Les avantages de la spectroscopie Raman.....	33

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV.1 Charbon actif.....	34
IV.1.1 Charbon actif granulé.....	34
IV.2 préparation de charbon actif	35
IV.3 Utilisation du charbon actif.....	35
IV.4 La mousse polyuréthane.....	35
IV.5 Propriétés de la mousse polyuréthane.....	36
IV.6 Préparation de l'échantillon.....	36
IV.7 Enregistrement des spectres Raman.....	36
IV.8 Synthèse du graphite industriel (Carbonisation et graphitisation).....	37

Chapitre V : Analyse et résultats

V.1 Caractérisation des échantillons	39
V.1.1 Caractérisation de polyuréthane brut (PU brut).....	39
V.1.2 Caractérisation de polyuréthane imprégné par le CAG 10.....	41
V.1.3 Caractérisation de polyuréthane imprégné par le CAG 10.....	44
V. 1.4 Caractérisation de charbon actif (CAG10).....	47
V.1.4.1 l'explication de l'existence de ces raies.....	47
V.1.4. 2 L'effet de la température de carbonisation sur la bande D.....	49
V.1.4.3 effet de la température de graphitisation sur la bande D.....	50
V.2 Comparaison entre le spectre Raman et infrarouge.....	52
Conclusion générale.....	54
Bibliographie.....	55

Bibliographie.....	66
Annexe.....	68

Introduction générale

La spectroscopie est l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Elle consiste en l'analyse du rayonnement émis, absorbé ou diffusé par une substance constituée de molécules.

La spectroscopie est utilisée dans de nombreux domaines : astronomie, biophysique, chimie, physique atomique, physique nucléaire, physique du solide, etc....

Dans notre mémoire, nous avons étudié les techniques spectroscopiques et plus particulièrement la diffusion Raman, C'est une technique complémentaire à celle de l'infrarouge.

A partir d'analyse des spectres Raman on peut déduire des informations concernant la structure atomique et moléculaire en identifiant la nature de chaque raie.

Le type d'information obtenu dépendra de la sensibilité de l'appareillage, la méthode d'enregistrement du spectre ainsi que la nature de l'échantillon.

Durant notre travail, nous avons essayé de caractériser par spectroscopie Raman deux échantillons :

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

Les échantillons ont été préparés au niveau du Laboratoire SE2M (Structure et Application des Matériaux Moléculaires) FSET, Université de Mostaganem, Algérie.

Les spectres Raman ont été enregistrés au laboratoire LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux et Interfaces) Equipe CMESSIE (Raman), Université de Grenoble Alpes-France.

Dans les premiers chapitres, nous avons rappelé les notions générales de la spectroscopie en développant beaucoup plus la méthode de spectroscopie Raman.

Dans le troisième chapitre on a décrit deux techniques expérimentales :

- Spectroscopie à double monochromateur ;
- Spectroscopie à transformée de Fourier.

Le quatrième chapitre consiste à la partie expérimentale, on a défini la mousse polyuréthane, et la méthode de préparation de la mousse, ainsi que les conditions d'enregistrement des spectres.

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

La spectroscopie est l'étude du rayonnement électromagnétique émis, absorbés ou diffusés par la matière. Celle-ci effectue une transition d'un état quantique vers un autre.

L'analyse des rayonnements transmis par l'échantillon s'effectue à l'aide d'appareils appelés spectrographes ou spectromètres qui permettent d'obtenir des spectres qui sont constitués de plusieurs raies (transition) [1].

I.1 Interaction rayonnement-matière :

I.1.1 Le rayonnement électromagnétique [1 ;5]:

Le rayonnement électromagnétique dont la lumière, est une forme d'énergie constituée d'ondes c'est à dire de phénomènes vibratoires caractérisés par :

- Une vitesse de propagation ($c = 3.10^8 \text{m. s}^{-1}$).
- Une fréquence de vibration ν (Hz).
- La longueur d'onde λ (m).

Donc ces 3 dimensions sont liées par la relation suivante :

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

Le rayonnement électromagnétique divisé en plusieurs régions depuis les ondes radios basses d'énergies jusqu'au des rayons γ (hautes d'énergies).

Sachant que l'énergie des spectres électromagnétiques est donnée par :

$$E = h\nu \quad (2)$$

Avec :

E : Energie en joule.

h: Constante de Planck ($6.624.10^{-34}$ joule. second).

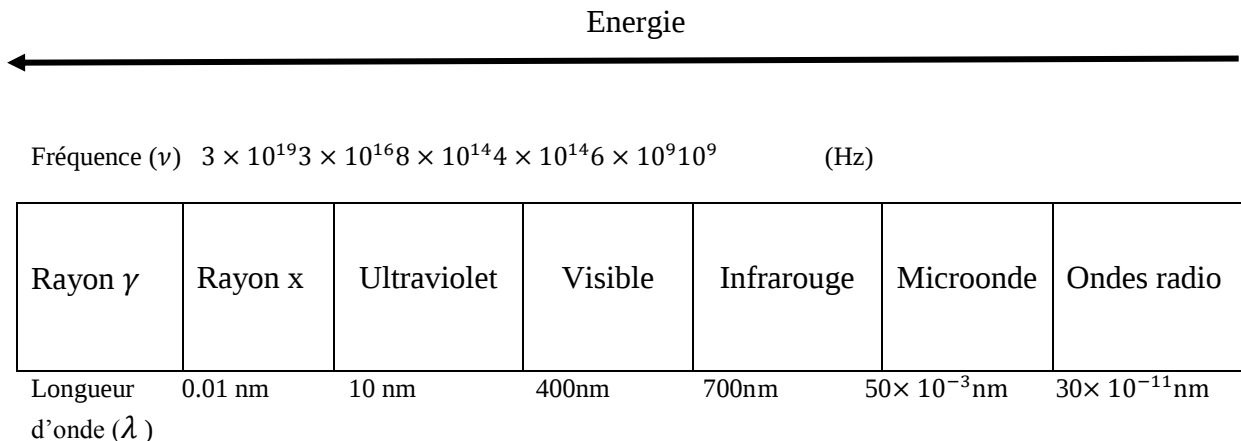


Figure 1: Spectre électromagnétique [2].

I.1.2 Processus fondamentaux de l'interaction rayonnement-matière :

Selon Max Planck, les échanges d'énergie entre matière et rayonnement ne peuvent s'effectuer que par un quanta sous la forme suivante [2] :

$$\Delta E = h\nu \quad (3)$$

Avec :

ΔE : La différence d'énergie d'une transition (joule).

Quatre processus sont à la base des phénomènes en spectroscopie qui sont l'absorption, l'émission spontanée, l'émission stimulée et la diffusion.

$$\Delta E = |E_f - E_i| \quad (4)$$

Avec :

E_i : Energie initiale de transition.

E_f : Energie finale de transition.

➤ Absorption[3] :

Si un faisceau lumineux traverse un milieu, et si la fréquence du rayonnement est telle que l'énergie véhiculée par l'onde correspond à une différence d'énergie entre deux niveaux de ce milieu, alors il pourra avoir absorption des photons de la fréquence correspondante par l'échantillon, qui sera donc porté à un état excité.

D'après la loi de Bohr qui une condition nécessaire mais non suffisante le système passe du niveau d'énergie E_i au niveau E_f :

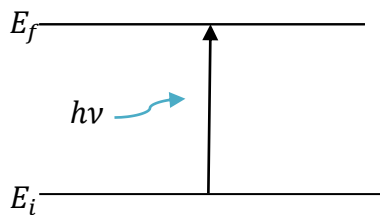


Figure 2 :Schéma illustre le processus d'absorption.

La loi de Bohr :

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu \quad (5)$$

Avec:

$$E_f > E_i.$$

Les spectroscopistes utilisent en général, le nombre d'onde $\bar{\nu}$ en cm^{-1} :

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{\lambda} \quad (6)$$

Avec :

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

➤ **L'émission [1 ; 4]:**

Tout corps, à température donnée, en équilibre thermique avec son environnement, émet un rayonnement. La condition d'équilibre thermique impose que, pour chaque radiation de longueur d'onde donnée, le rapport de l'énergie de l'onde émise à l'énergie de l'onde absorbée est le même pour les corps. La valeur de ce rapport peut varier en fonction de la température, mais à une température donnée ce rapport est constant.

On distingue deux types d'émission:

- **Emission spontanée :**

Lorsqu'un niveau d'énergie E_f peut émettre spontanément un photon pour descendre sur un niveau inférieur E_i tel que [2] :

$$\Delta E = |E_i - E_f| = h\nu \quad (7)$$

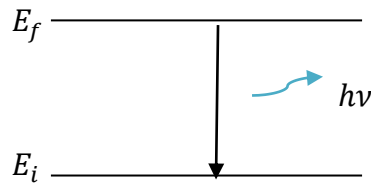


Figure3: Schéma illustre le processus d'émission spontanée.

- **Emission stimulée :**

Si l'atome peut rester suffisamment longtemps dans le niveau E_f (niveau métastable), la désexcitation de l'atome peut être déclenchée par un photon dont l'énergie qui correspond à la transition électronique d'énergie $E_i - E_f$ [3]:

$$h\nu = |E_i - E_f| \quad (8)$$

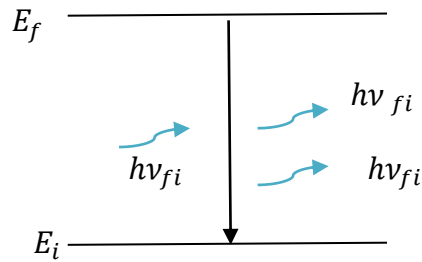


Figure 4 : Schéma illustre le processus d'émission stimulée.

Il ya alors désexcitation de l'atome avec production d'un autre photon d'énergie $h\nu$. On obtient alors deux photons identiques, de même fréquence, de même direction et dont les vibrations correspondantes sont en phase et la lumière est cohérente.

➤ Diffusion[2] :

Lorsqu'on soumet un milieu (solide, liquide, gaz) à une onde électromagnétique monochromatique, ce dernier est porté à un niveau énergétique virtuel. Ensuite, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une partie de la lumière est diffusée dans toutes les directions de l'espace, avec un maximum d'intensité dans les directions perpendiculaires au faisceau incident.

On distingue deux types de diffusion :

- **Diffusion Rayleigh :**

C'est une diffusion élastique qui conserve la fréquence de l'onde incidente ($\nu_0 = \nu_d$).

Avec :

ν_0 : La fréquence de photon incident (Hz).

ν_d : La fréquence de l'onde diffusée (Hz).

- **Diffusion Raman :**

Lorsque le photon emprunte ou cède de l'énergie au système, qui passe d'un état E_i à un état E_f , le choc est dit inélastique.

On distingue deux types des raies (voir chapitre II).

-Les raies Stokes.

-Les raies Anti-Stokes.

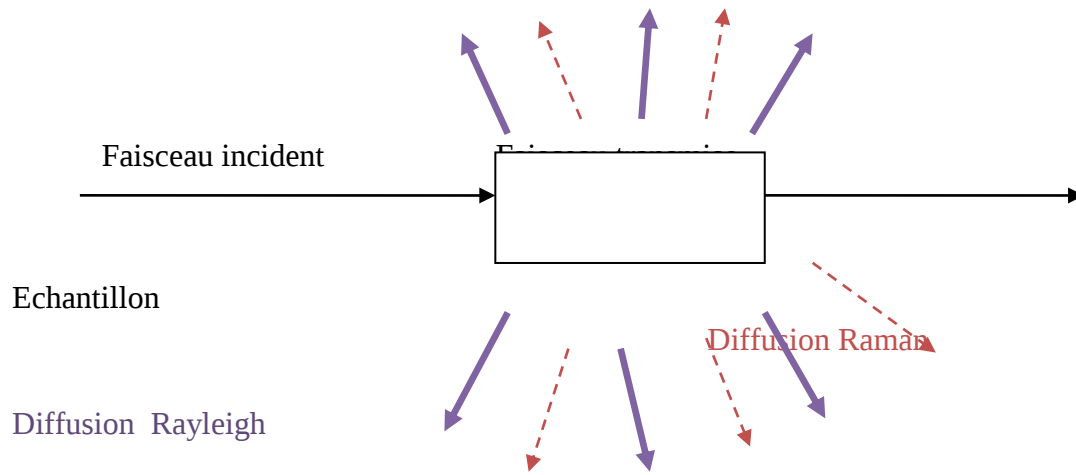


Figure 5 :Schéma illustre le processus de diffusion.

I.2 Equation de Schrödinger[6] :

L'étude des propriétés physique d'un solide ou molécule consiste à modéliser un système constitué de noyaux et d'électrons en interaction.

D'après le postulat fondamental de la mécanique quantique une fonction d'onde ψ existe pour n'importe quel système chimique et certains opérateurs peuvent agir sur cette fonction afin d'en extraire les propriétés observables du système. En particulier, l'opérateur permettant d'extraire l'énergie du système se nomme l'opérateur hamiltonien H .

Nous pouvons alors écrire l'équation suivante [1] :

$$H\psi = E\psi \quad (9)$$

Avec :

H : Hamiltonien du système.

E : Energiede système.

ψ : Fonction d'onde propre.

Où l'hamiltonien du système (n noyaux et N électrons) qui s'écrit d'une manière générale sous la forme suivant :

$$H = E_{cee} + E_{pee} + E_{pen} + E_{cn} + E_{pnn} \quad (10)$$

Avec :

E_{cee} :Energie cinétique des électrons en interaction.

E_{pee} :Terme d'interaction électron-électron.

E_{pen} : Terme d'interaction électron-noyau.

E_{cn} :Energie cinétique du noyau.

E_{pnn} : Terme d'interaction noyau-noyau.

I.3 Approximation de Born-Oppenheimer [6]:

L'approximation de Born-Oppenheimer appelée aussi approximation adiabatique tient compte de ce que le caractère du mouvement des particules légers (électrons) et lourdes (noyaux) est fortement différent [6].

Les particules légères étant plus rapides, et c'est la position instantanée des électrons qui importe quant aux noyaux leur mouvement ne pourrait être affecté par la position instantanée de chacun des électrons [6].

On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et on néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante [6].

Nous avons donc définir un nouveau hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par :

$$H_e = E_{cee} + E_{pee} + E_{pen} \quad (11)$$

Donc, la position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixées des noyaux. Cette approximation est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger mais elle reste toujours insuffisante [6].

I.4 L'énergie moléculaire [1 ;7] :

Une particule élémentaire (atome, ion ou molécule) ne peut exister que dans certains états d'énergie quantifiés.

Dans le cas d'une molécule, on considère que l'énergie totale est la somme des termes :

$$E_{totale} = E_{electronique} + E_{vibration} + E_{rotation} \quad (12)$$

Les ordres de grandeurs sont très différents :

$$E_e \gg E_v \gg E_r \quad (13)$$

Les niveaux d'énergie électronique, de vibration et de rotation sont présentés par un diagramme dans lequel chaque niveau est schématisé par un trait horizontal et caractérisé par un ensemble de nombres quantiques n, v et J (voir figure 6).

Avec :

n : Nombre quantique électronique.

v : Nombre quantique vibrationnelle.

J : Nombre quantique rotationnelle.

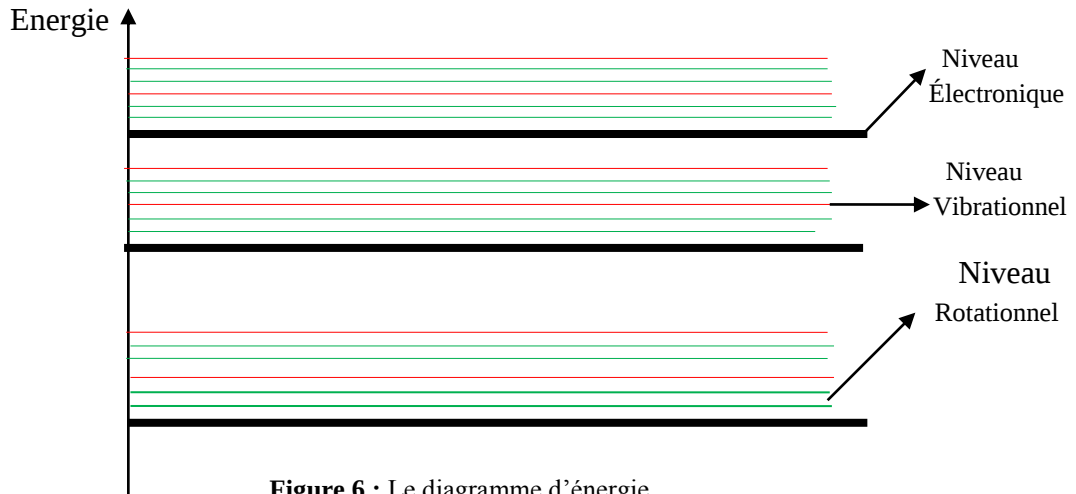


Figure 6 : Le diagramme d'énergie.

Les atomes ou les molécules peuvent se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états et leur nombre de particules sur un niveau énergétique donné s'appelle la population notée N .

I.4.1 Population des niveaux d'énergie[1] :

La thermodynamique montre que la valeur de l'énergie d'un système de molécules répartie parmi les individus moléculaires dépend du poids moléculaire, de la température, du volume moléculaire, des distances internucléaires, des mouvements moléculaires et des forces intermoléculaires.

La loi statistique de distribution de Maxwell-Boltzmann montre que, dans une enceinte à la température T , la répartition des molécules, sur leurs divers niveaux d'énergie à l'équilibre est donnée par [5] :

$$\frac{N_i}{N_0} = \left(\frac{g_i}{g_0} \right) e^{\frac{-(E_i - E_0)}{KT}} \quad (14)$$

Avec :

N_i : Nombre de molécules dans le niveau d'énergie E_i .

N_0 : Nombre de molécules dans le niveau d'énergie E_0 .

K : Constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Joule/K).

T : Température en kelvin.

g_i, g_0 : Les facteurs de dégénérescence des niveaux i et 0 respectivement.

- $g_i = 1 \Rightarrow$ pour la vibration.
- $g_0 = (2J+1) \Rightarrow$ pour la rotation.

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

- Plusieurs niveaux de rotation sont peuplés ;
- Peu de niveaux excités de vibration ont une population appréciable ;
- Toutes les molécules sont dans l'état fondamental électronique ;

Ceci est illustré sur figure 7, figure 8 :

Cas de la molécule d'iode « I_2 » à la température 300K.

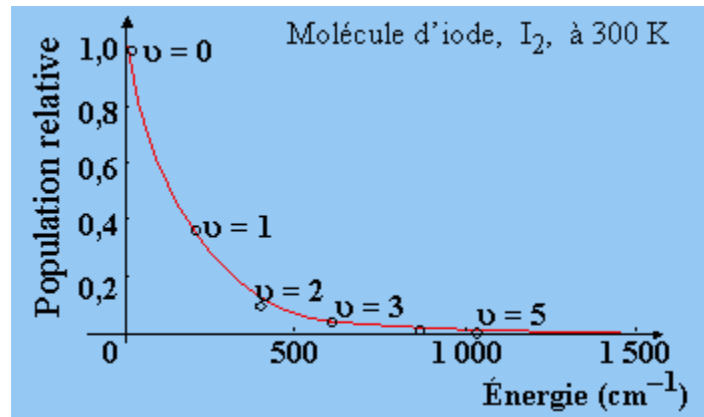


Figure 7: Répartition de la molécule I_2 dans les niveaux de vibration.

Les peuplements relatifs des niveaux de rotations à 400 K de la molécule HCl est indiqué sur la figure suivante :

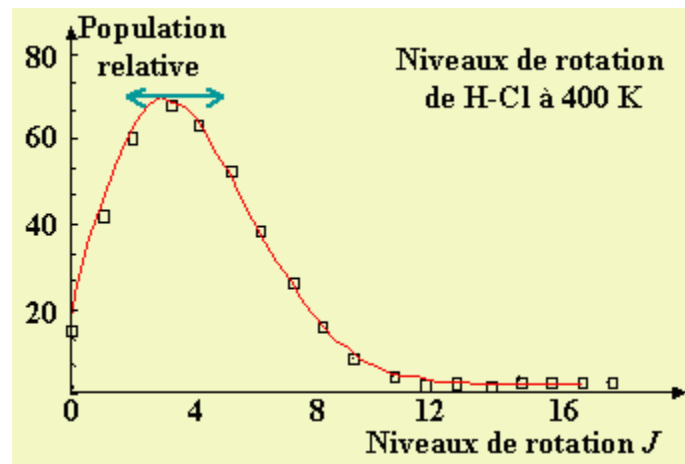


Figure 8 : Répartition de la molécule HCl dans les niveaux de rotation.

I.5 Les différentes méthodes spectroscopiques [1]:

Les spectroscopies s'intéressent à l'ensemble des sauts d'énergie possible prévue par nos connaissances sur la quantification des énergies atomiques et moléculaires. Ces sauts couvrent une très grande gamme d'énergie sur l'étendue du spectre électromagnétique.

Il existe un grand nombre de spectroscopies différentes, caractérisées par le domaine de longueur d'onde utilisée et donc par les effets du rayonnement utilisé sur le matériau étudié.

I.5.1 Les spectroscopies électroniques (Ultraviolet et Visible) [1]:

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-Visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie.

Les spectres dépendent essentiellement de la structure électronique des couches externes. Cette région est concernée par divers types de spectroscopies atomiques et moléculaires.

I.5.1.1 Spectroscopies atomiques [1]:

Les spectres de particules atomiques analysées par un spectroscope permettent de caractériser l'espace en présence à l'aide des raies caractéristiques.

I.5.1.2 Spectroscopies moléculaires[1] :

On distingue les spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence UV-visible. Elles permettent l'étude qualitative et quantitative de certains composés moléculaires .

I.5.1.3 Domaines spectrales [1 ;2]:

- L'ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$ ($50000\text{-}25000 \text{ cm}^{-1}$).
- Le visible : $400 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ($25000\text{-}12500 \text{ cm}^{-1}$).

I.5.2 Les spectroscopies vibrationnelles (IR) [8]:

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Heshel.

Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes.

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

I.5.2.1 Domaine spectrale [8]:

Le domaine infrarouge s'étend de 0.8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories :

- Le proche infrarouge (0.8 à 2.5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}).
- Le moyen infrarouge (2.5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}).
- Le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}).

I.5.3 Résonance Paramagnétique des électrons (RPE) [1 ; 9 ;10] :

La RPE a été découverte en 1945 par Zavoisky qui a étudié l'absorption d'une onde radiative par une substance paramagnétique dans un champ magnétique.

Cette technique est utilisée dans plusieurs domaines tels que la chimie (mesure de la susceptibilité magnétique) ; la physique (détection de défauts dans les cristaux).

I.5.4 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [2]:

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopie qui repose sur le magnétisme du noyau. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Elle constitue l'une des plus puissantes méthodes de détermination de la structure des espèces aussi bien

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible - approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son découvreur, et le changement de fréquence est appelé effet Raman. A la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue la principale méthode non-destructive d'analyse chimique [11 ; 12].

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique (un faisceau laser), cette technique est liée à la polarisabilité de la molécule, c'est à dire à l'ensemble du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire induit sous l'effet du champ électrique de l'onde incidente [13]

II.1 Théorie classique de la diffusion Raman [11 ; 14]:

Classiquement, la diffusion Raman peut être expliquée par la rencontre de l'onde électromagnétique (OME) incidente avec une molécule du matériau. Le champ électrique de l'onde électromagnétique induit une perturbation dans le nuage électronique de la molécule.

Une séparation de charges a donc lieu résultant en un dipôle induit. Ce dipôle est représenté par :

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E} \quad (13)$$

Où :

$\vec{P}$: Le moment dipolaire induit.

$\vec{E}$: Le champ électrique de l'onde excitatrice.

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

$$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{ii} & \alpha_{ij} & \alpha_{ik} \\ \alpha_{ji} & \alpha_{jj} & \alpha_{jk} \\ \alpha_{ki} & \alpha_{kj} & \alpha_{kk} \end{bmatrix} \quad (14)$$

En spectroscopie de diffusion de la lumière (spectroscopie Raman), ce n'est plus un tenseur de rang 2 qui détermine les probabilités de transition. On représente souvent une grandeur tensorielle de rang deux par une lettre, ainsi, on notera la polarisabilité $[\alpha]$.

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

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

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

$$p_i = \alpha_i E_i \quad (15)$$

Où :

α_i : La polarisabilité de la molécule.

E_i : La composante du champ électrique selon l'axe i .

Puisque le champ électrique d'une onde électromagnétique oscille de manière sinusoïdale, sa grandeur peut être exprimée de la façon suivante :

$$E(t) = E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (16)$$

Avec :

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 \quad (17)$$

Où

E : Le champ électrique.

E_0 : L'amplitude du champ électrique.

ν_0 : La fréquence du photon.

t : Le temps.

Ainsi, en combinant les équations (15) et (16), on obtient la dépendance temporelle du dipôle induit :

$$P(t) = \alpha E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (18)$$

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

$$Q(t) = Q_0 \cos(\omega_{vib} t) \quad (19)$$

Avec :

$$2\pi\nu_{vib} \quad \varpi_{vib} = \quad (20)$$

Où :

Q : La position de la molécule par rapport à sa position d'équilibre.

Q_0 : Le déplacement maximal par rapport à la position d'équilibre.

ν_{vib} : La fréquence de vibration de ce mode.

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

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

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)\bigg|_0 Q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}\right)\bigg|_0 Q^2 + \dots, \quad (21)$$

Où α_0 est la valeur de la polarisabilité à l'équilibre. Ainsi, en négligeant les termes non linéaires et en combinant l'équation (18), (19) et (21), on obtient l'expression suivante pour le moment dipolaire induit par le passage de l'OME incidente :

$$P(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\varpi_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)\bigg|_0 Q_0 E_0 \cos(\varpi_0 t) \cos(\varpi_{vib} t) \quad (22)$$

Sachant que :

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

Nous obtenons :

$$p(t) = \alpha_0 \cdot E_0 \cos(\varpi_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)\bigg|_0 Q_0 E_0 [\cos(\varpi_0 + \varpi_{vib})t + \cos(\varpi_0 - \varpi_{vib})t] \quad (23)$$

Ainsi, le dipôle induit oscille selon trois fréquences distinctes :

- ϖ_0
- $(\varpi_0 + \varpi_{vib})$
- $(\varpi_0 - \varpi_{vib})$.

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

Les trois termes de l'équation (23) représentent dans l'ordre la diffusion élastique (même fréquence), un processus anti-Stokes (fréquence plus élevée) et un processus

Stokes (fréquence plus basse). Un autre résultat important de l'équation (23), pour qu'il y ait radiation inélastique (Raman), le terme $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)$ doit être non-nul.

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

II.2 Théorie quantique de la diffusion Raman [15]:

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

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{vib} \quad (24)$$

Avec :

E_v : Energie de vibration.

ω_{vib} : Fréquence de vibration.

v : Le nombre quantique de vibration.

Il est ainsi possible de représenter les énergies d'un mode de vibration par des niveaux discrets tels que montrés à la figure (9). Ceci peut aussi être interprété en termes corpusculaires comme étant les énergies permises pour un phonon correspondant à ce mode de vibration. Puisque deux niveaux successifs ont une différence d'un nombre quantique (v et $v+1$), ils sont espacés en énergie.

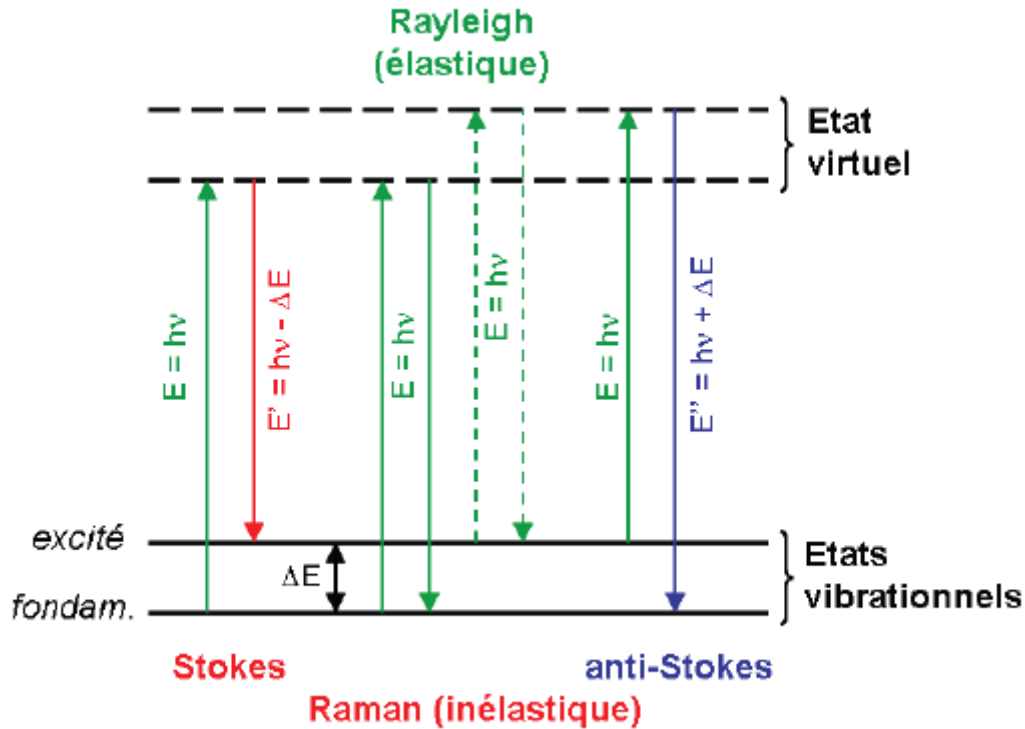


Figure 9 : Diagramme d'énergie montrant l'origine des raies Stokes et anti-Stokes du Spectre Raman

$$(E = h\nu_{\text{incident}}; \Delta E = h\nu_{\text{diffusée}}).$$

Dans un processus Stokes : Le passage de l'onde électromagnétique incidente fait entrer la molécule en vibration (dipôle induit oscillant). Ceci place donc la molécule dans un état virtuel qui relaxera lui-même vers un des états vibrationnels excités ($v=1$ par exemple). Il en résulte que l'onde électromagnétique incidente a donné une partie de son énergie à la molécule. La radiation diffusée a donc un quantum en moins par rapport à l'onde électromagnétique incidente (Voir figure 9).

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

Remarque :

Les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes du fait que les raies Stokes partent du niveau fondamental (Voir Paragraphe intensité).

II.3 Règles de sélection [13]:

Le phénomène de diffusion est concerné par la mécanique classique, mais il faut utiliser aussi la mécanique quantique pour contenir cette étude.

En appliquant le principe d'équivalence :

Les règles de sélection sont obtenues par évaluation du moment de transition.

$$R_{\nu\nu'} = \left(\int \psi_{\nu}^* \alpha \psi_{\nu'} Q \right) E_0 \quad (25)$$

Avec :

ν, ν' : Les niveaux vibrationnels.

La polarisabilité α développée en 1^{er} ordres'écrit sous la forme suivante :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_{Q=0} Q \quad (26)$$

D'après les équations (25) et (26) le moment de transition devient :

$$R_{\nu\nu'} = \alpha_0 E_0 \int \psi_{\nu}^* \psi_{\nu'} Q + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_{Q=0} E_0 \int \psi_{\nu}^* Q \psi_{\nu'} Q \quad (27)$$

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

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

$$\int \psi_{\nu}^* Q \psi_{\nu'} Q \neq 0 \quad (28)$$

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

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_{Q=0} \quad (29)$$

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

Une façon simple d'évaluer si la polarisabilité varie avec la vibration est d'estimer si le volume moléculaire change. En effet, si le volume varie, la polarisabilité change aussi. Si ce n'est pas le cas, le terme devient [13] :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)\bigg|_{Q=0} = 0 \quad (30)$$

Par exemple, la molécule de H_2O est une molécule non linéaire et triatomique, elle a 3 modes de vibrations ($3N-6$) permis [10] :

- 2 modes d'élongation.
- 1 mode de déformation.

La figure suivante représente les modes de vibrations de la molécule H_2O :

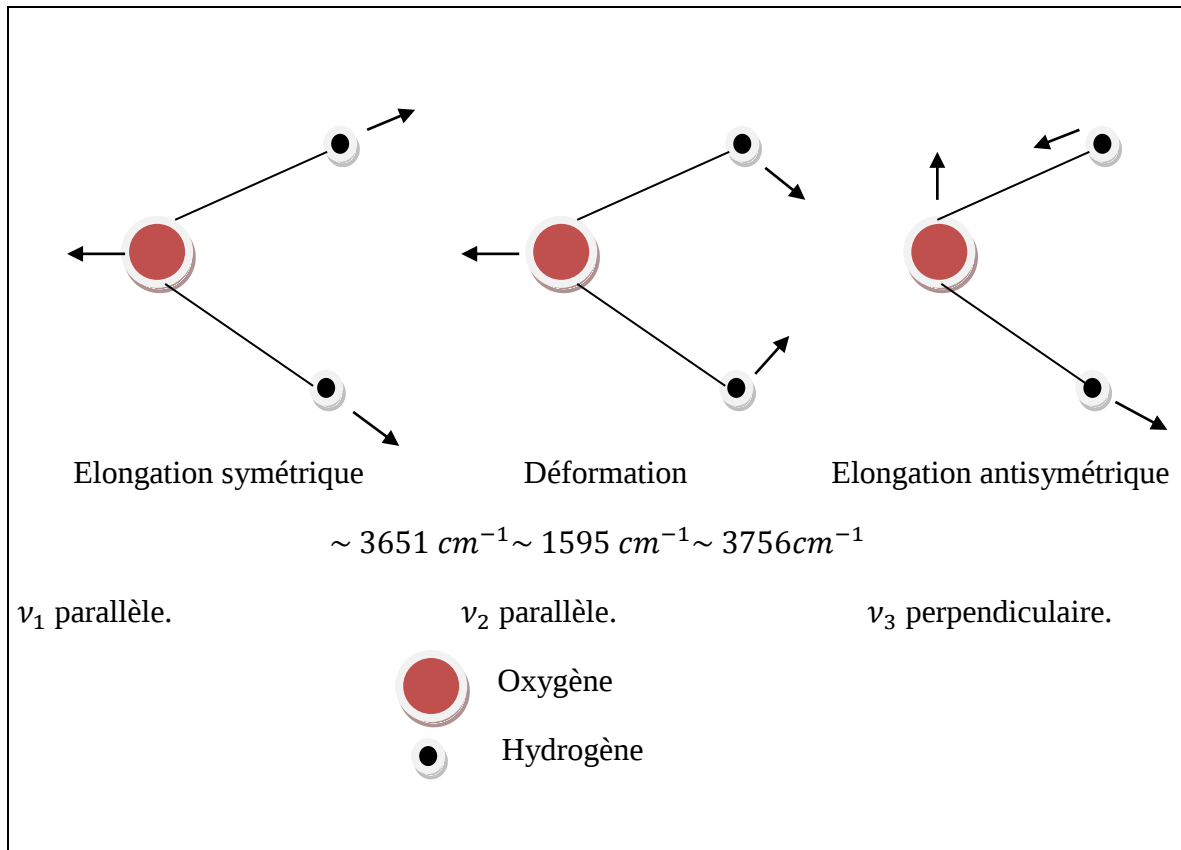


Figure 10 : Les modes de vibrations de la molécule H_2O .

D'après ces modes de vibrations :

- Les flèches représentent la direction du mouvement pendant la moitié de vibration ;
- Les mouvements des liaisons dans la molécule pendant lesquels tous les atomes bougent en phase avec la même fréquence.

Le schéma suivant représente les formes de l'ellipsoïde de polarisabilité α correspondantes à la molécule et son changement de forme au cours de la vibration [13] :

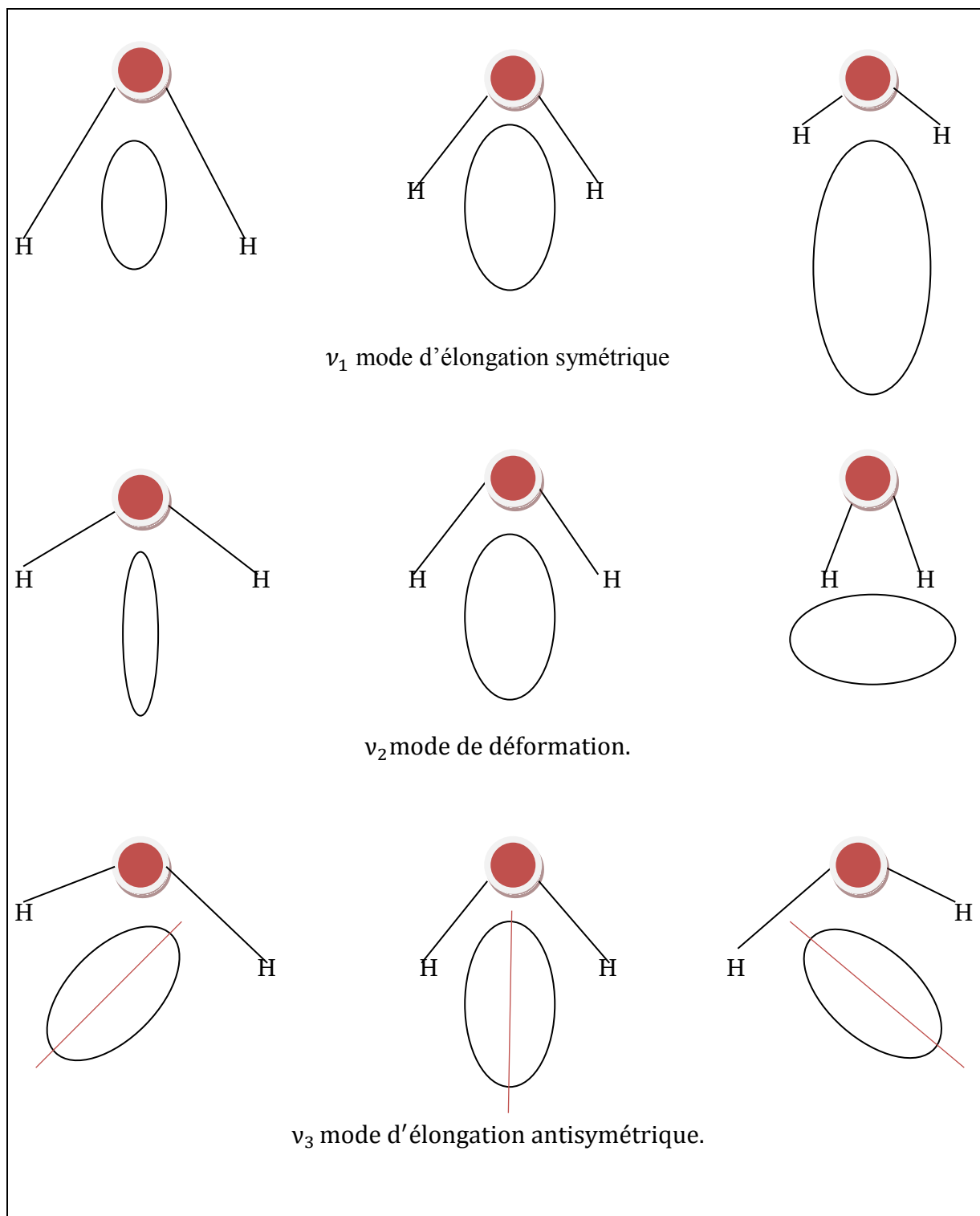


Figure 11: Les formes de l'ellipsoïde de la molécule H_2O .

A partir de la figure 11 :

- La colonne centrale montre la position d'équilibre de la molécule ;
- La colonne droite et la colonne gauche représentent les extrêmes de chaque vibration.

On représente les variations de la polarisabilité α en fonction de la coordonnée Q de déplacement pour les 3 modes de vibration dans la figure (12) [9] :

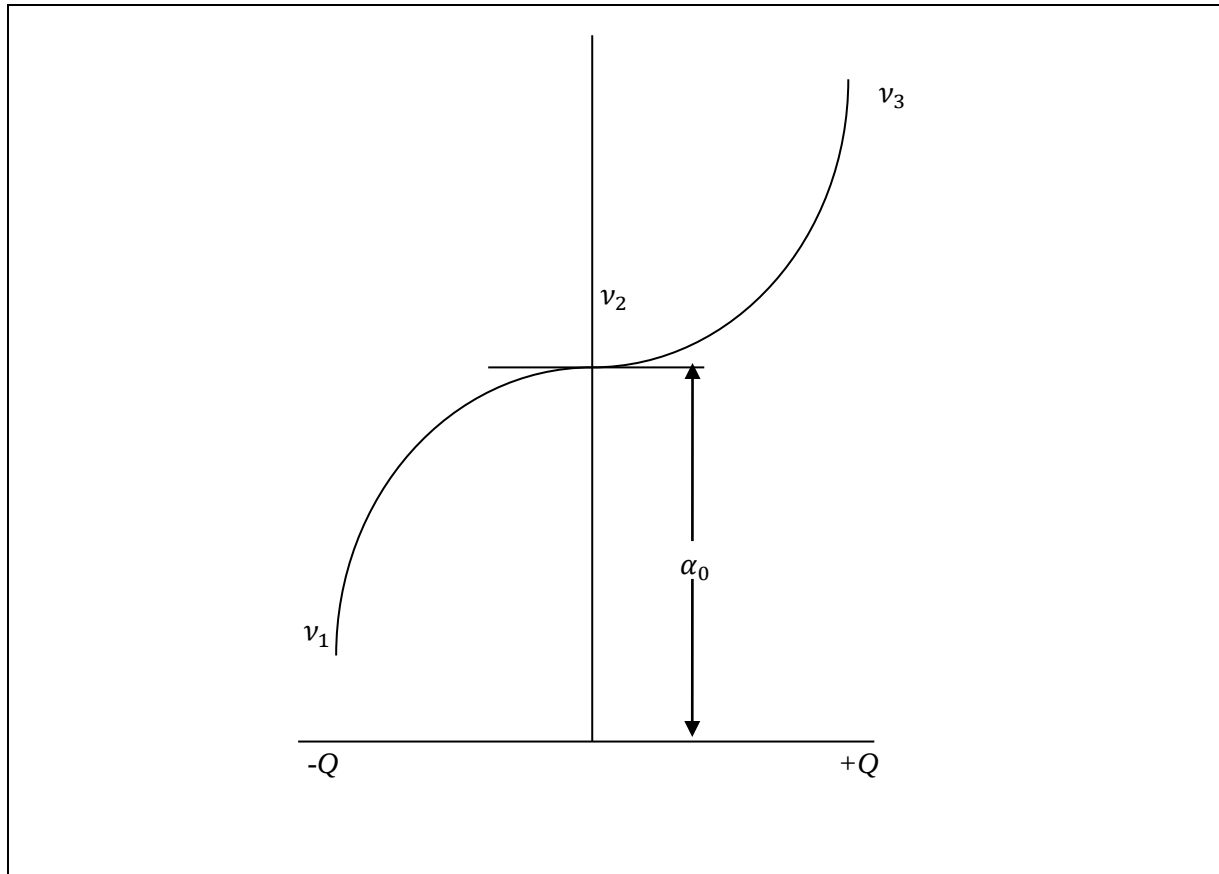


Figure 12 : la variation de la polarisabilité en fonction de Q .

- **Elongation symétrique (ν_1) :** Quand la liaison s'étire, les électrons sont moins fermement tenus par le noyau et ainsi les liaisons deviennent plus polarisables ce qui implique que l'ellipsoïde de polarisabilité devienne de plus en plus petite sans changer de forme et vice-versa.
- **Déformation (ν_2) :** C'est la forme de l'ellipsoïde qui change durant la vibration lorsque les liaisons sont étirées et les hydrogènes éloignées, les liaisons deviennent plus polarisables.
L'ellipsoïde de polarisabilité est écrasé en longueur et s'aplatit au fur et à mesure que les hydrogènes se rapprochent.
- **Elongation antisymétrique (ν_2) :** A la fois la forme et la taille restent constantes mais la direction de l'axe majeur de l'ellipsoïde change.

On peut conclure que ces 3 modes de vibrations de la molécule H_2O sont actives en Raman.

II.4 Principe de la spectroscopie Raman :

Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 (photon incident d'énergie E_0) [10] :

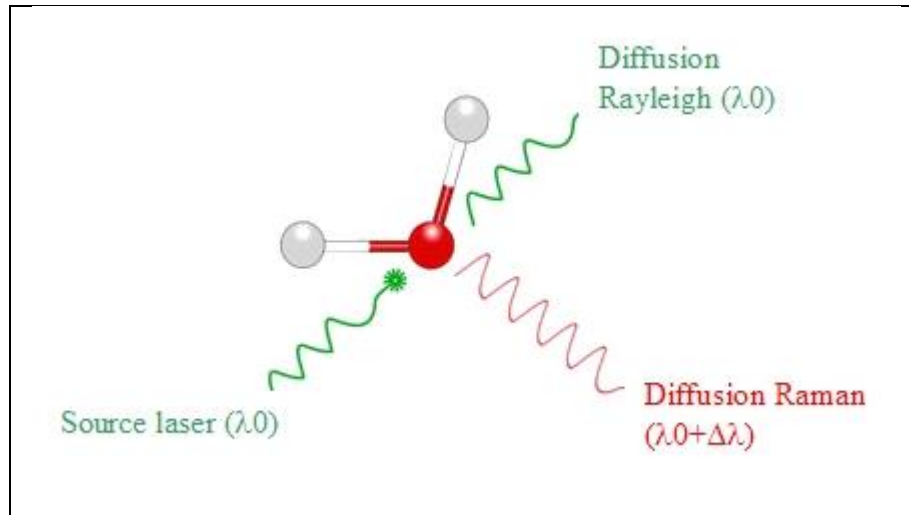


Figure 13 : Principe de la diffusion.

Les photons incidents sont en grande partie transmis ; réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée : diffusion Rayleigh et diffusion Raman.

II.4.1 Diffusion Rayleigh :

La lumière diffusée élastiquement par molécules contient des photons dits Rayleigh majoritaires dont l'énergie :

$$E = h\nu_{incident} = h\nu_{diff} \quad (31)$$

Avec :

$$\nu_{incident} = \frac{1}{\lambda} \quad (32)$$

Où :

$\nu_{incident}$: La fréquence d'excitation.

λ : La longueur d'onde.

II.4.2 Diffusion Raman [16]:

La spectroscopie Raman correspond à la diffusion inélastique de la lumière par les molécules ; c'est-à-dire les photons Raman beaucoup moins nombreux, dont l'énergie est modifiée par des transitions vibrationnelles moléculaires :

- **Raman stokes** : On dit raie stokes quand la fréquence $h\nu_0 - h\nu_{vib}$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0) donc il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule avec une perte d'énergie pour le photon incident.
- **Raman anti-stokes** : Lorsqu'un photon incident est diffusé à une fréquence $h\nu_0 + h\nu_{vib}$, il y a une perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule avec gain d'énergie pour le photon.

Avec :

$$h\nu_{vib} = \Delta E \quad (33)$$

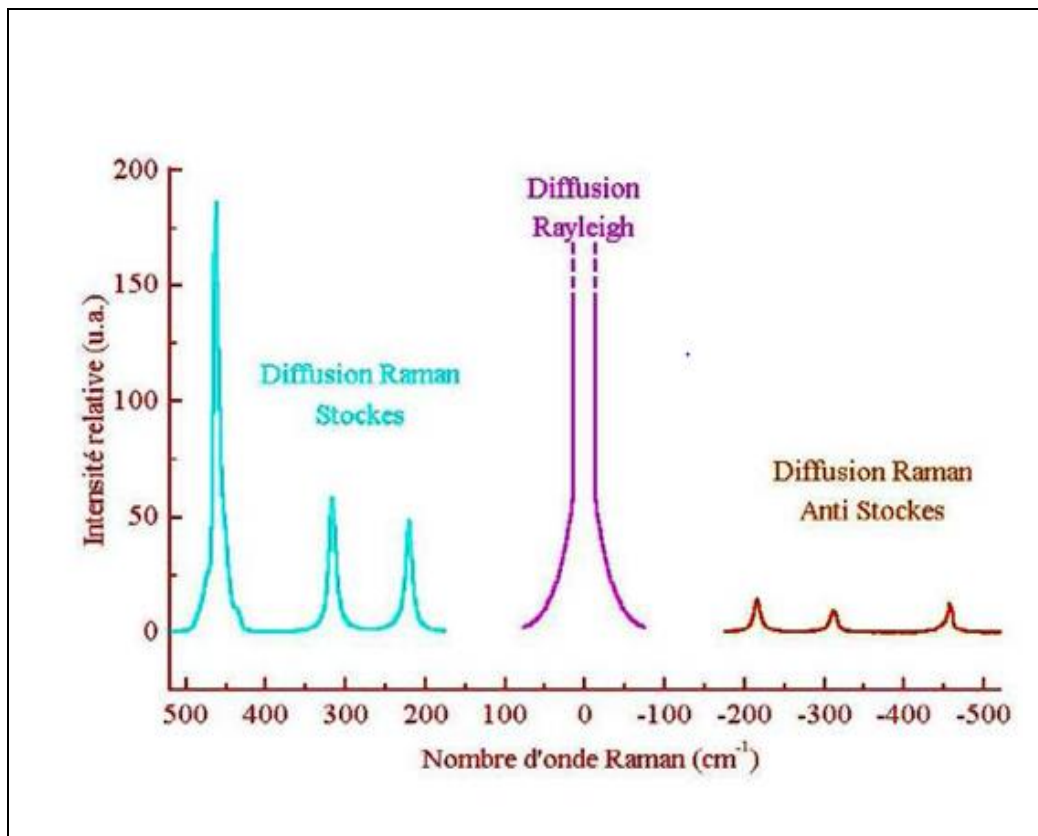


Figure 14 : Illustration des raies de diffusion.

Les fréquences de raie Raman généralement exprimées en nombre d'onde, sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine ; ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration de la molécule.

II.5 Intensité Raman[13] :

Un spectre Raman est représenté par la fonction $\Delta\bar{\nu}$ et l'intensité relative :

$$\Delta\bar{\nu} = |\bar{\nu}_{\text{incident}} - \bar{\nu}_{\text{diffusée}}| \quad (34)$$

Avec :

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

$\bar{\nu}_{\text{incident}}$: Nombre d'onde incident (cm^{-1}).

$\bar{\nu}_{\text{diffusé}}$: Nombre d'onde diffusé (cm^{-1}).

Si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquences entre photon incident et photon diffusé en nombres d'ondes (voir l'équation 6).

Lorsque la matière fournit de l'énergie, l'intensité des pics est proportionnelle à la population des niveaux vibrationnels et est donc dépendante de la température.

Pour cette raison on utilise préférentiellement la partie Stokes et par simplicité, on ne considère que le décalage Raman et la raie excitatrice ν_0 (Rayleigh), et non les nombres d'ondes absolus.

Donc le rapport des intensités de la diffusion Stokes et anti-Stokes est proportionnelle à la population du niveau de départ.

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

$$I_{\text{Stokes}} \sim N_0 \quad (35)$$

$$I_{\text{anti-stokes}} \sim N_v \quad (36)$$

Avec :

$$N_v = N_0 e^{-\left(\frac{E_v - E_0}{KT}\right)} \quad (37)$$

Donc :

$$\frac{I_{\text{stokes}}}{I_{\text{anti-stokes}}} \sim \frac{N_0}{N_v} = \frac{N_0}{N_0 e^{-\left(\frac{E_v - E_0}{KT}\right)}} \quad (38)$$

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

D'après la théorie de Placezk, l'intensité de raie Raman diffusée à angle droit de la direction d'excitation répond à la relation suivante :

$$I = K \times \frac{(\nu_0 + \nu_{\text{Raman}})^4}{\nu_{\text{Raman}}} \times \frac{N \times I_0}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{KT}\right)} \times [45(\alpha_s')^2 + 13(\alpha_a')^2] \quad (39)$$

Où:

N : Le nombre d'onde de molécules diffusantes.

I_0 : L'intensité de la raie excitatrice.

α_s' et α_a' : Les dérivées des composantes symétriques et asymétriques de la polarisabilité.

II.5.1 Dénombrement des vibrations [17] :

La théorie des groupes est une discipline mathématique, c'est la partie de l'algèbre général qui étudie les groupes des structures algébriques.

La théorie des groupes est très utilisée en chimie :

- Elle permet de simplifier l'écriture de l'hamiltonien d'une molécule en exploitant ses symétries ;
- Elle permet de calculer les orbitales moléculaires comme somme d'orbitales atomiques ;
- En spectroscopie vibrationnelle. On peut déterminer le nombre des modes de vibration ainsi leur symétrie pour cela 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 :

Molécule non linéaire : $3N-6$ mode de vibration (N nombre d'atome).

La molécule d'eau est non linéaire : $3(3)-6=3$ vibrations.

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

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_{v'}(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	Xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	Xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	Yz

Tableau 1 : 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 :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum x_r(R)^* x_i(R) n_R \quad (40)$$

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

h : Ordre du groupe.

X_i : Caractère de la représentation irréductible d'indice i pour élément de symétrie.

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

n_R : Ordre de classe considérée.

- On doit calculer les caractères de la représentation réductible Γ_{3N} :
 - Déterminer le nombre d'atomes non déplacés par opération de symétrie.
 - Déterminer la contribution au caractère.

Dans le cas général on a :

	E	σ	I	C_n	S_n
Nombre d'atomes non déplacés	3	1	-3	$1 + 2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right)$	$-1 + 2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right)$

Tableau 2 : Table de nombre d'atomes non déplacés.

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'atomes non déplacés	3	1	1	3
La contribution au caractère	3	-1	1	1
Γ_{3N}	9	-1	1	3

Tableau 3 : Table de la représentation réductible Γ_{3N} .

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

$$A_1 = \frac{1}{4}[(9.1.1) + (-1.1.1) + (1.1.1) + (3.1.1)] = 3$$

$$A_2 = \frac{1}{4}[(9.1.1) + (-1.1.1) + (1.-1.1) + (3.-1.1)] = 1$$

$$B_1 = \frac{1}{4}[(9.1.1) + (-1.-1.1) + (1.1.1) + (3.-1.1)] = 2$$

$$B_2 = \frac{1}{4}[(9.1.1) + (-1.-1.1) + (1.-1.1) + (3.1.1)] = 3$$

On obtient :

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad (41)$$

Sachant que :

$$\Gamma_{3N} = \Gamma_{\text{Translation}} + \Gamma_{\text{Rotation}} + \Gamma_{\text{Vibration}} \quad (42)$$

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} .

$$\Gamma_{\text{Translation}} = A_1 + 2B_1 + B_2 \quad (43)$$

Pour Γ_{Rotation} , voir les symboles R_x, R_y, R_z dans la colonne 6 du tableau de caractère :
Donc :

$$\Gamma_{\text{Vibration}} = 2A_1 + B_2 \quad (44)$$

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

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

Maintenant on peut séparer ces modes de vibration à des modes élongation de la liaison et 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 élongation.

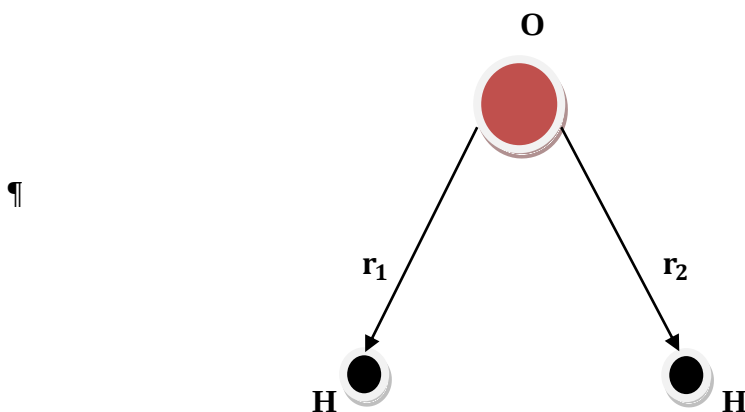


Figure15 : Vibration d'élongation de la molécule d'eau.

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 tout les cas.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
Coordonnée interne non déplacé	2	0	0	2
La contribution au caractère	1	1	1	1
$\Gamma_{\text{élongation}}$	2	0	0	2

Tableau 4 : Table de la représentation $\Gamma_{\text{élongation}}$.

La représentation $\Gamma_{\text{élongation}}$ peut être réduite à partir de la relation précédente (40), on obtient :

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

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

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

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

$$\Gamma_{\text{élongation}} = A_1 + B_2 \quad (45)$$

On a:

$$\Gamma_{\text{Vibration}} = \Gamma_{\text{Elongation}} + \Gamma_{\text{Déformation}} \quad (46)$$

Donc :

$$\Gamma_{\text{Déformation}} = A_1 \quad (47)$$

La molécule H_2O possède (voir figure 10):

- Deux modes de vibration d'élongation:
 - Une symétrie A_1 .
 - Une antisymétrie B_2 .
- Un seul mode de vibration de déformation A_1 .

Activité Raman :

Un mode de vibration est actif en Raman si la transition est accompagnée d'une variation du moment dipolaire induit (P) par la radiation. L'équation (13) indique qu'il faut une variation de la polarisabilité (α). C'est à dire qu'il faut que la représentation irréductible soit la même que celle de P.

Ou :

$$P = \alpha E \rightarrow \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \rightarrow P = f(x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz).$$

par conséquent il faut que la symétrie de la représentation irréductible soit la même que celle de l'une des composantes du tenseur α : $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \dots$ (notés $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$) mentionnées dans la dernière colonne de la table de caractère.

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

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 :

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

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

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

Remarque :

Les vibrations totalement symétriques sont toutes actives en Raman et se traduisent par des raies généralement intenses.

Dans ce chapitre nous allons étudier les techniques expérimentales de spectroscopie Raman par 2 méthodes différentes.

III.1 Spectromètre dispersif [13] :

Les spectrophotomètres Raman classiques sont semblables en apparence aux autres spectrophotomètres (utilisés dans l'ultraviolet et le visible, par exemple). Ils comprennent Donc une source, un analyseur et un détecteur. Ils possèdent généralement des prismes ou Plutôt un double monochromateur pour minimiser les radiations inutiles qui atteignent le détecteur.

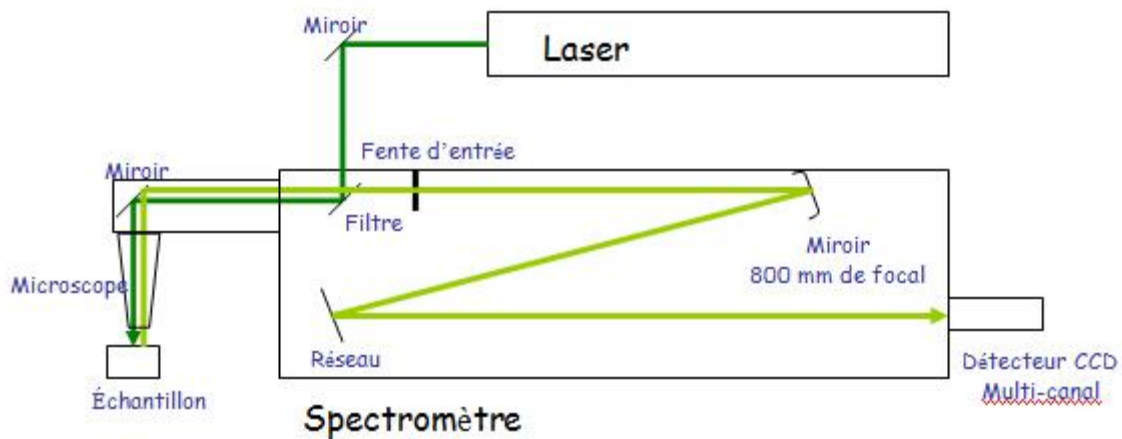


Figure 16: Spectromètre Raman.

III.1.1 Les éléments constituant un spectromètre Raman dispersif :

III.1.1.1 Les sources lumineuses de radiation Raman [20] :

- Sources continues :

Celle qui est la plus utilisée est la source hélium / néon, source continue d'une puissance de 50 mW, dont la radiation se produit autour de 632.8 nm. Il existe des raies parasites d'intensité plus faible qui accompagnent la raie principale; elles ne sont pas amplifiées par le laser car elles sont par exemple décalées en angle. On les supprime grâce des filtres. On peut aussi les éliminer en augmentant la distance entre la source et la fente d'irradiation, car les raies parasites divergent plus vite que le laser.

On cherche à diminuer la longueur d'onde d'entrée pour augmenter l'intensité de la source. Par exemple, on utilise aussi de plus en plus les lasers argon (ou krypton), avec des raies à 488 et 514.5 nm, surtout quand on a besoin d'une plus grande sensibilité. En effet, pour la même puissance d'entrée, on obtient des raies qui sont trois fois plus intenses que si la source était un laser hélium / néon. Ces lasers sont pratiques car les raies sont alors dans la région visible du spectre.

Un autre laser utilisé ici d'une manière limitée est le Nd-YAG laser (Nd: Néodyme) Émettant à 532 nm.

- **Sources pulsées :**

Elles trouvent par exemple leur utilité pour la spectroscopie Raman en résonance UV.

Notons qu'alors, au lieu de mesurer directement les fréquences Raman, on mesure les modulations du signal UV. Celles-ci permettent de supprimer du bruit et de calculer les fréquences Raman par transformée de Fourier. Au contraire des sources continues qui ne permettent pas de voir l'évolution au cours du temps, puisque l'excitation est constante, les lasers pulsés permettent de mesurer les régimes transitoires, en effectuant une série de mesures distinctes et rapprochées.

De plus en plus est utilisé le laser Nd-YAG, qui émet presque dans l'infrarouge, 1.064 nm. Il peut être utilisé en continu ou en pulsé.

III.1.1.2 Microscope [13] :

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

III.1.1.3 Filtre de réjection [19] :

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

III.1.1.4 Monochromateur [20]:

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

Certains appareillages disposent de plusieurs monochromateurs, dans le but d'améliorer la résolution spectrale et le taux de réjection.

III.1.1.5 Détecteur [19] :

A la sortie du monochromateur, il peut y avoir plusieurs méthodes pour recueillir le signal. Par exemple, on peut choisir la position du réseau telle que les raies intéressantes apparaissent proches de la fente de sortie. En plaçant une plaque photographique, on obtient alors directement la courbe donnant les fréquences Raman.

- **Analyseurs**

Il en existe de deux sortes:

- Un analyseur monocanal ;

- Un analyseur multicanal ;

Un analyseur monocanal [13]: Comprend un discriminateur qui compte les électrons arrivant

sur une cathode. La mesure du signal peut se faire par une technique analogique à l'aide d'un amplificateur à courant continu. Le signal de sortie est appliqué à un enregistreur à plume. Le défilement du papier est synchronisé au balayage du monochromateur. Mais cette méthode est aujourd'hui rarement utilisée. Elle n'offre plus beaucoup de possibilités d'avancées.

Un analyseur multicanal [19]: Il y a moins de pertes d'informations. On peut analyser plusieurs longueurs d'onde en même temps, à chaque longueur d'onde correspondant un microcanal. A l'issue de l'amplification par les photomultiplicateurs, on assemble ces signaux soit de façon linéaire, soit de façon matricielle (1024 éléments). L'ordinateur peut alors dessiner en fonction de la longueur d'onde les intensités reçues dans les signaux de sortie. On peut alors réaliser des mesures de distribution moléculaire. Le procédé utilisé peut être le même que celui des caméras (système CCD).

III.2 Spectromètre non dispersif [13] :

C'est une technique identique à un spectromètre dispersif mais le réseau a été remplacé par un spectromètre de transformée de Fourier.

Le spectroscopie Raman à transformée de Fourier, plus récente, permet la séparation des rayonnements. En effet, il faut avant tout enlever le bruit de fond dû à la fluorescence, qui masque les signaux intéressants. La fluorescence provient de l'échantillon ou de ses impuretés. Par exemple, pour un flux de 10 millions de photons, seul 1 sera diffusé par effet Raman, alors que pour des impuretés, 10 photons proviendront de la fluorescence. Donc des impuretés très fluorescentes ou un échantillon moyennement fluorescent peuvent causer un bruit de fond important. On a d'abord pensé à utiliser les lasers Nd-YAG, émettant à 1.06 μm , c'est-à-dire au-dessous du seuil d'apparition de la fluorescence, mais par cette méthode, la section efficace (ou probabilité de diffusion) de lumière diffusée par effet Raman diminue considérablement par rapport à l'utilisation d'un autre laser. De plus, on manque de détecteurs efficaces comme un photomultiplicateur dans ce domaine de longueur d'onde.

On utilise alors un spectromètre à transformée de Fourier identique à ceux utilisés en infrarouge. On applique alors aux éléments spectraux une modulation sinusoïdale de fréquence différente pour chacun des N éléments spectraux. Le récepteur reçoit N signaux sinusoïdaux d'une amplitude proportionnelle au flux qu'ils transportent. On peut alors faire une analyse harmonique du signal reçu pour reconstituer la distribution d'intensité parmi les N éléments.

III.2.2 Interféromètre de Michelson [13 ;19]:

Il est important de souligner la présence du miroir mobile qui permet de faire varier l'amplitude de l'onde arrivant au détecteur (interférence des deux ondes réfléchies par les deux miroirs). Le déplacement de ce miroir introduit une différence de marche d entre les deux faisceaux interférents, .Le signal reçu par le détecteur varie alors sinusoïdalement en fonction du temps, On obtient alors un interférogramme, dont il faut calculer la transformée de Fourier. Il faut auparavant éliminer les pieds gênants de l'interférogramme en réalisant une anodisation, c'est à dire en multipliant la fonction d'interférogramme par une fonction triangulaire. On obtient alors la distribution spectrale en fréquence de la source.

A la sortie de l'interféromètre, il est nécessaire de filtrer le faisceau, car la raie de Rayleigh est beaucoup plus importante que les raies Raman, et pourraient causer des erreurs au détecteur. De cette manière, on n'obtient effectivement que les raies Stokes .

III.3 La résolution [13]:

La profondeur de pénétration du laser dans l'échantillon est fonction de la longueur d'onde du laser. Ce facteur est à prendre en compte lors de l'analyse d'un échantillon multicouche.

III.3.1 Résolution spatiale [13] :

La résolution spatiale est liée au volume de pénétration du faisceau laser dans le matériau. Ce paramètre dépend de l'indice de réfraction de l'échantillon et est spécifique pour chaque matériau. Comme dans le cas de la résolution latérale, il peut être amélioré en utilisant un microscope confocal.

III.3.2 Résolution latérale [13] :

La résolution latérale peut être évaluée de manière expérimentale, et nous allons montrer un exemple d'estimation de ce paramètre avec nos données Raman pour une plaquette de couches de graphènes sur un substrat silicium. Le choix du silicium vient du fait que c'est un matériau réfléchissant avec très peu de pénétration du faisceau laser, ce qui permet d'obtenir la valeur du diamètre du spot laser à la surface de l'échantillon de manière la plus fiable. Le paramètre obtenu sera valable pour tous les types de matériaux.

III.4 Les applications accessibles par spectrométrie Raman [19] :

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues:

- Identification de phases ou de composés chimiques caractérisation des matériaux ;
- Détermination de la structure moléculaire ;
- Etude des systèmes amorphes et cristallins ;
- La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes ;

- Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance ;
- Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline.

III.5 Les avantages de la spectroscopie Raman [19]:

- L'échantillon n'est pas dégradé. La méthode est non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels ;
- Elle est facile à mettre en œuvre. Le temps de préparation est nul ou quasi nul. La nature des échantillons solide, liquide, ou gazeuse n'intervient pas. Elle ne requiert de plus qu'une faible quantité d'échantillon (1 μg) ;
- Elle peut être utilisée dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non) ;
- Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques, et offre la possibilité de mesures in situ ;
- Elle est applicable aux solides atomiques ;
- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à 10^{-18} cm^3) ;
- Elle permet de travailler en milieu 'hostile', notamment à haute température, en présence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée ;
- Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser.

Dans ce chapitre nous avons essayé de caractériser les deux molécules Polyuréthane (PU) et PU imprégné par le charbon actif granulé (CAG 10) qui basé sur la technique spectroscopie Raman.

Les polyuréthanes (PU) occupent une place de choix dans le domaine des polymères, en raison à la fois de leur nature très diversifiée et de leurs applications nombreuses dans les revêtements, les adhésifs, les vernis, les peintures, les mousses ou les élastomères. Découverts par l'allemand Otto Bayer en 1937, ils sont généralement produits par la réaction entre un isocyanate polyfonctionnel et un polyol ou un autre réactif contenant au moins deux fonctions réactives.

Le charbon est présent sur terre depuis la formation de celle-ci et se trouve à l'état naturel dans toutes les espèces vivantes animales et végétales. Leur décomposition donne plusieurs spécimens tels que la tourbe, le pétrole, le gaz naturel, etc.

Cet élément est la base de certains minéraux naturels à teneur plus ou moins élevée (graphite, diamant...)

Le charbon est intéressant à la fois pour la recherche académique et industrielle grâce à ces propriétés physico-chimiques inhabituelles.

IV.1 Charbon actif [20]

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

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

IV.1 Charbon actif granulé (CAG) [20] :

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'absorption.

IV.2 préparation de charbon actif [4]

Le charbon actif est un adsorbant préparé de façon à avoir un haut degré de porosité, qui lui confère une surface spécifique considérable. La préparation de l'adsorbant après avoir lavé les

noyaux d'olive, les avoir séchés et concassés, a été faite suivant une activation chimique par un agent déshydratant. Cet agent est l'aide phosphorique à 50% de concentration, dans lequel le matériau concassé est imprégné pendant 2 h 30 min à une température de 170° C, il en résulte la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Celui-ci est chauffé à une température de 750°C au moyen de vapeur d'eau pour augmenter son activation.

IV.3 Utilisation du charbon actif [4] :

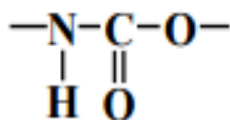
Le charbon actif granulé est utilisé :

- dans des différents types de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates ;
- Dissoudre des composés organiques ;
- L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique ;
- Filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle : couleur, goût, odeur.

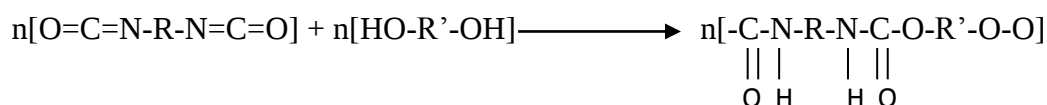
IV.4 La mousse polyuréthane [21] :

La mousse polyuréthane est un isolant à structure alvéolaire composée de petites cellules renfermant un gaz à faible conductivité thermique.

Le mot polyuréthane fait référence aux macromolécules comportant le motif constitutif de la fonction chimique uréthane :



La formule développe de polyuréthane :



IV.5 Propriétés de la mousse polyuréthane [21] :

Les matériaux polyuréthane occupent une place importante dans l'industrie des matières plastiques en raison de leur grande diversité : ☐

- structure :

Ils peuvent être linéaires, éventuellement segmentés (ce sont des thermoplastiques) ou réticulés (ce sont des thermodurcissables).

- **composition chimique :**

Un grand nombre de précurseurs existent et peuvent être combinés pour aboutir aux propriétés désirées. Outre les groupements uréthane, ces polymères peuvent contenir des groupements ester, éther (chaîne du segment soule), ainsi que urée, biuret, allophanate (souvent produits de réactions secondaires).

IV.6 Préparation de l'échantillon [21] :

La plupart des PU segmentés sont préparés par la synthèse dite "2-étapes" au cours de laquelle des macromolécules linéaires possédant des fonctions hydroxyle (macrodiols) réagissent d'abord avec un excès de diisocyanate afin de donner un prépolymère diisocyanate contenant des fonctions NCO en bout de chaîne. La seconde étape de la synthèse du PU consiste en l'ajout d'un allongeur de chaînes ou d'un agent réticulant hydroxylés de faible masse molaire, qui donneront respectivement un PU linéaire et un PU réticulé.

Les PU segmentés sont donc en général préparés à partir de 3 composants :

- un polyol ;
- un diisocyanate ;
- un allongeur de chaînes de faible masse molaire.

Notons pour rappel que certains procédés industriels, pour des raisons pratiques, utilisent la polyaddition des trois composants en une seule étape (procédé "one-shot"). C'est notamment le cas de la fabrication des mousses. Cependant, la synthèse en deux étapes permet de s'affranchir du problème que peut poser la différence de réactivité entre macrodiol et allongeur de chaînes et ainsi de mieux contrôler les propriétés.

IV.7 Enregistrement des spectres Raman [20] :

Le spectre Raman de la mousse polyuréthane brut et imprégné par le charbon actif (CAG 10) a été réalisé par un spectromètre Raman Renishaw InVia avec une configuration microscopique, utilisant comme raie excitatrice la raie verte du laser à Argon de longueur d'onde $\lambda=514.53$ nm. Le laser utilisé est de puissance 2 mW et focalisé sur l'échantillon avec un objectif $\times 50$ ayant une profondeur de 8mm, avec un balayage de 100 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

IV.8 Synthèse du graphite industriel (Carbonisation et graphitisation) [21]:

L'organisation multi-échelles, et notamment la structure des carbones dépend largement de leur histoire thermique. En général, deux domaines peuvent être distingués :

- basse température ($< 1200^\circ\text{C}$) correspondant à une carbonisation ;
- haute température (jusqu'à 3000°C) dit de graphitisation.

Carbonisation :

La procédure de carbonisation consiste à enrichir chimiquement le carbone par élimination des hétéroatomes, à une aromatisation (formation de feuillets de carbones hybridés SP^2) permettant la formation d'USB (Unité Structurale de Base) formées de l'empilement turbostratique de quelques feuillets de dimensions nanométriques (feuillets de 4 à 10 cycles aromatiques, empilés par 2 ou 3 plans de graphènes) qui sont initialement orientées aléatoirement les uns par rapport aux autres sans qu'il y ait croissance cristalline.

En cas de carbonisation industrielle (par exemple fabrication de cokes sidérurgiques à partir de charbons), le précurseur est chauffé à 1000°C sous atmosphère inerte et avec une vitesse de chauffe moyenne de l'ordre de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Tous ces précurseurs (charbons de bas rang, roches-mère de pétrole immatures, etc.) ont pour caractéristique commune que les USB sont distribuées au hasard du fait de la présence de groupements fonctionnels (hydrogénés, oxygénés, soufrés et azotés) qui relient les USB entre elles et des molécules placées entre ces USB. Pour les précurseurs hydrogénés et légèrement oxygénés, le départ des hydrocarbures liquides atteint son maximum entre 400 et 500°C et une phase plastique peut se former. Vers 500°C qui correspond à la fin du départ des hydrocarbures liquides, le matériau se resolidifie et un semi-coke de nanostructure poreuse est obtenu. Chaque domaine forme une paroi de pore, et la porosité du matériau est due à la désorientation de ces domaines.

Graphitisation :

La synthèse de graphite s'effectue par chauffage par effet Joule à 3000°C de certains carbones capables de se transformer ainsi en graphite. Dans ce cas, on parle de carbones graphitisables.

De tels carbones sont caractérisés par des précurseurs quasiment dépourvus d'oxygène réticulant et conduisant donc à des cokes de nanostructure lamellaire (taille des domaines : de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres).

Des modifications cristallines s'opèrent permettant d'obtenir un graphite "parfait" se caractérisant par une distance de l'ordre de $3,35 \text{ \AA}$ entre les plans de graphènes. De plus, il se produit une perte de masse de 3 à 5 %, une augmentation d'environ 2 % de la densité apparente, une diminution de 10 à 15 % de résistance à la rupture et des modifications de la résistivité électrique.

Dans une première étape, on observe une nanostructure lamellaire (USB parallèles au sein de grands volumes). Dans un deuxième stade, les USB se rapprochent de sorte qu'elles s'empilent face à face pour former des colonnes fléchies séparées par des USB restées en travers et formant des cales. Dans un troisième stade ($T > 1500^\circ\text{C}$), les colonnes fléchies coalescées donnent les couches aromatiques continues mais distordues, qui deviennent planes grâce au départ des défauts situés dans le plan moyen de la couche. Cette étape est

caractérisée par la formation de carbone turbostratique ⁴⁹. Les couches aromatiques s'aplanissent et forment des domaines cohérents de quelques dizaines à quelques centaines de Nanomètres. Cependant, la distance interfeuillets ($3,367 \text{ \AA}$) n'atteint pas celle du graphite naturel ($3,35 \text{ \AA}$).

V.1 Caractérisation des échantillons :

Nous avons dessiné des spectres Raman des échantillons avec le logiciel « origine » et nous allons essayer d'attribuer chaque pic de vibration de l'échantillon PU brut ainsi que PU imprégné par le charbon actif en deux positions différentes.

V.1.1 Caractérisation de polyuréthane brut (PU brut) :

Nous avons trouvé 31 raies sur le spectre Raman de la mousse polyuréthane brut qui possède une gamme de fréquence ($100 - 4000\text{cm}^{-1}$), son spectre est représenté sur la figure 16 :

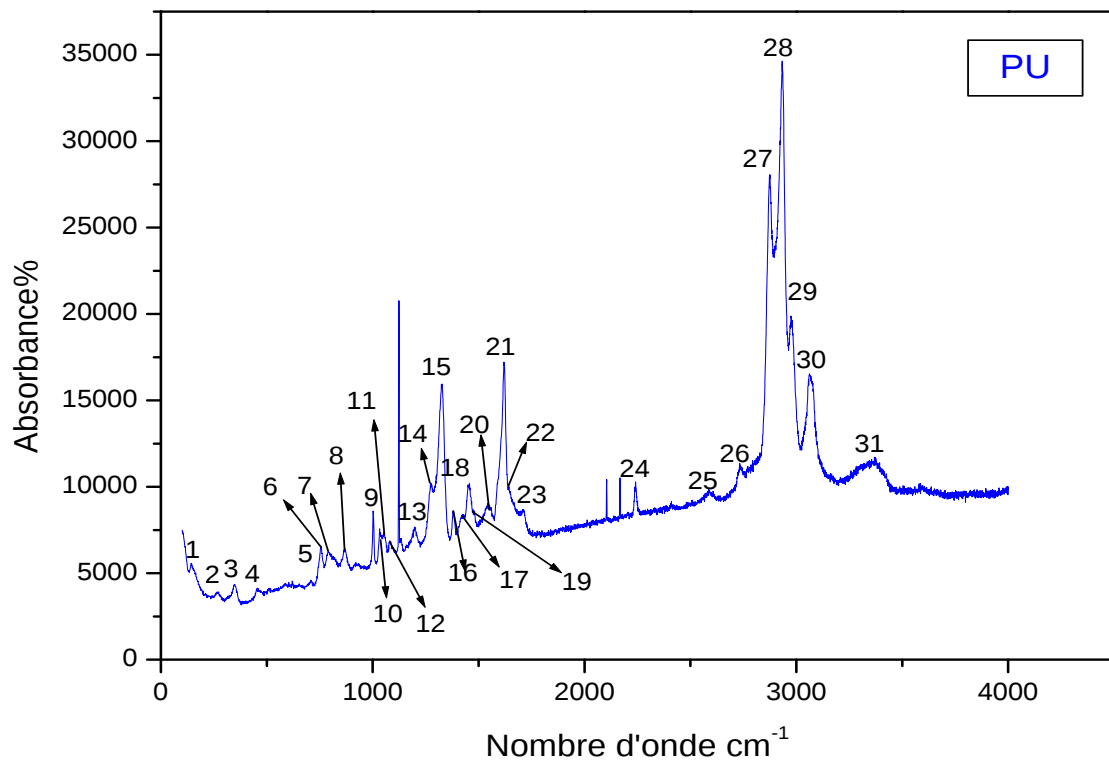


Figure 16 : Spectre Raman de la mousse polyuréthane brut (PU).

Les attributions de la majorité des pics d'absorption ainsi que leurs nombres de vibration de ce spectre sont représentées dans le tableau 5.

Numéro des raies	Nombres d'ondes (cm^{-1})	Liaisons	Natures	Références
1	142.516	-	-	-
2	265.262	-	-	-
3	346.459	-	-	-
4	455.421	-	-	-
5	703.52	-	-	-
6	755.171	C-H	Déformation	[2]
7	783.716	C-H	Déformation	[6]
8	868.712	C-H	Déformation	[1] [6]
9	1004.96	C-O	Elongation	[4][5][6]
10	1055.79	-	-	-
11	1032.57	-	-	-
12	1074.35	C-O-C	Déformation	[4] [5] [6]
13	1197.21	C-O	Elongation	[7]
14	1272.29	C-N	Elongation	[4]
15	1324.39	Bande D C-C	Elongation	[7]
16	1380.33	C-H	Déformation	[2] [6]
17	1424.7648	C-N	Déformation	[5]
18	1452.5	C-H	Déformation	[2] [6]
19	1476.5	C=C	Elongation	[5] [6]
20	1538.36	N-H	Elongation	[5]
21	1619.12	C=C	Elongation	[7]
22	1643.48	N-H	Déformation	[5]
23	1710.01	C=O	Elongation	[1][2][3][5]
24	2241.48	N=C=O	Elongation	[5]

25	2586.22	-	-	-
26	2731.19	-	-	-
27	2873.66	C-H	Elongation	[1] [4]
28	2930.39	C-H	Elongation	[1] [4]
29	2972.58	C-H	Elongation	[1] [4]
30	3057.69	C-H	Elongation	[1] [6]
31	3373.11	N-H	Elongation	[1] [2] [5]

Tableau 5 : Attributions des bandes de spectre Raman de PU.

Sur les 31 pics de modes de vibration, on a attribué 24 pics (voir le tableau 5). Les cinq pics correspondant à 142.516 cm^{-1} , 265.262 cm^{-1} , 346.459 cm^{-1} , 455.421 cm^{-1} et 703.52 cm^{-1} difficilement à attribuer, car les basses énergies situées au dessous de 800 cm^{-1} , généralement ils n'y a pas beaucoup d'études sur cette région.

Les modes de vibration de nature de déformation généralement sont des basses énergies situées entre (755.171 cm^{-1} - 1452.5 cm^{-1}) par contre les mouvements d'élongations sont observés vers les hautes énergies (1476.5 cm^{-1} - 3373.11 cm^{-1}), car pour obtenir un mouvement d'élongation il faut appliquer une grande énergie.

Exemple :

- La liaison C-N (1424.7648 cm^{-1}) $\Rightarrow$ Déformation ;
- La liaison N-H (3373.11 cm^{-1}) $\Rightarrow$ Elongation.

D'après le spectre de PU brut, on distingue 2 types d'intensités des raies :

- Raies d'intensité faible ;
- Raies d'intensité forte.

L'intensité s'écrit :

$$I = K \times \frac{(\nu_0 + \nu_{\text{Raman}})^4}{\nu_{\text{Raman}}} \times \frac{N \times I_0}{1 - \exp(-h\nu/KT)} \times [45(\alpha_s')^2 + 13(\alpha_0')^2] \quad (48)$$

On remarque qu'elle dépend de :

- La population des niveaux de départ des transitions d'une vibration, Lorsque la concentration des molécules est plus grande l'intensité devient grande et inversement.
- La polarisabilité des molécules : s'il y a une grande variation de la polarisabilité α variant par la déformation du nuage électronique. Sachant que la polarisabilité est sous forme d'une ellipse (voir figure 11), si la polarisabilité change cela veut dire que le volume de l'ellipsoïde change.

V.1.2 Caractérisation de polyuréthane imprégné par le CAG 10 :

- **1^{er} Position :**

On observe le spectre du PUCAG10, qui ressemble au spectre PU brut, sauf qu'il n'y a pas de rayons cosmiques. Les derniers sont dûs à l'instrumentation de l'expérience.

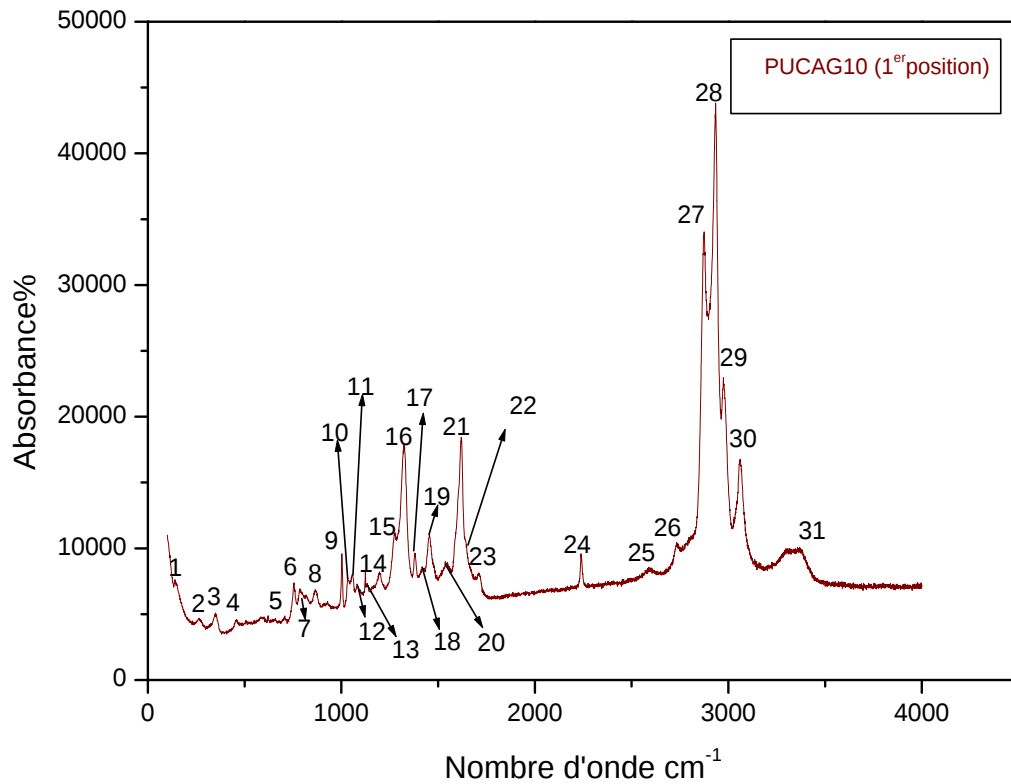


Figure 17 : Spectre PUCAG10 (1^{er} position).

Les attributions ainsi que leurs modes de vibration sont représentés dans le tableau 6 :

Numéro des raies	Nombres d'ondes (cm^{-1})	Liaisons	Natures	Références
1	142.516	-	-	-
2	265.262	-	-	-
3	346.459	-	-	-
4	455.421	-	-	-
5	703.52	-	-	-
6	755.171	C-H	Déformation	[2]
7	783.716	C-H	Déformation	[6]
8	868.712	C-H	Déformation	[1] [6]
9	1004.96	C-O	Elongation	[4][5][6]
10	1055.79	-	-	-
11	1032.57	-	-	-
12	1074.35	C-O-C	Déformation	[4] [5] [6]
13	1197.21	C-O	Elongation	[7]
14	1272.29	C-N	Elongation	[4]
15	1324.39	Bande D C-C	Elongation	[7]
16	1380.33	C-H	Déformation	[2] [6]
17	1424.7648	C-N	Déformation	[5]
18	1452.5	C-H	Déformation	[2] [6]
19	1476.5	C=C	Elongation	[5] [6]
20	1538.36	N-H	Elongation	[5]
21	1619.12	C=C	Elongation	[7]
22	1643.48	N-H	Déformation	[5]

23	1710.01	C=O	Elongation	[1][2][3][5]
24	2241.48	N=C=O	Elongation	[5]
25	2586.22	-	-	-
26	2731.19	-	-	-
27	2873.66	C-H	Elongation	[1] [4]
28	2930.39	C-H	Elongation	[1] [4]
29	2972.58	C-H	Elongation	[1] [4]
30	3057.69	C-H	Elongation	[1] [6]
31	3373.11	N-H	Elongation	[1] [2] [5]

Tableau 6 : Attributions des bandes de spectre Raman de PUCAG 10
(1^{er} position).

V.1.3 Caractérisation de polyuréthane imprégné par le CAG 10 :

- **2^{ème} Position :**

Après le changement de la position on a trouvé 26 raies (figure 18) :

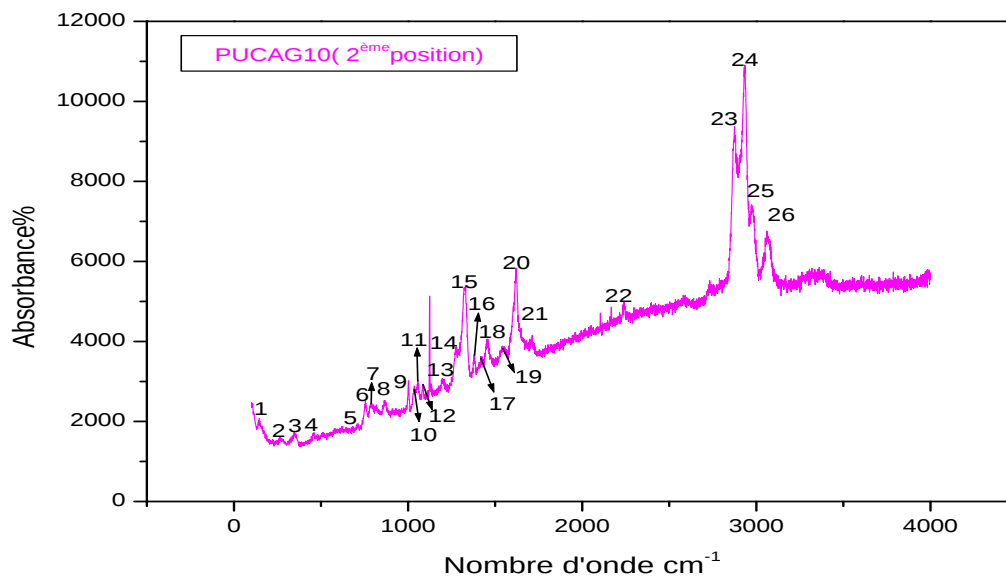


Figure 18 : Spectre PUCAG 10 (2^{ème} position).

On observe l'apparition nette des raies du carbone qui sont dûes au CAG10 (bande D et G). (voir figure 19).

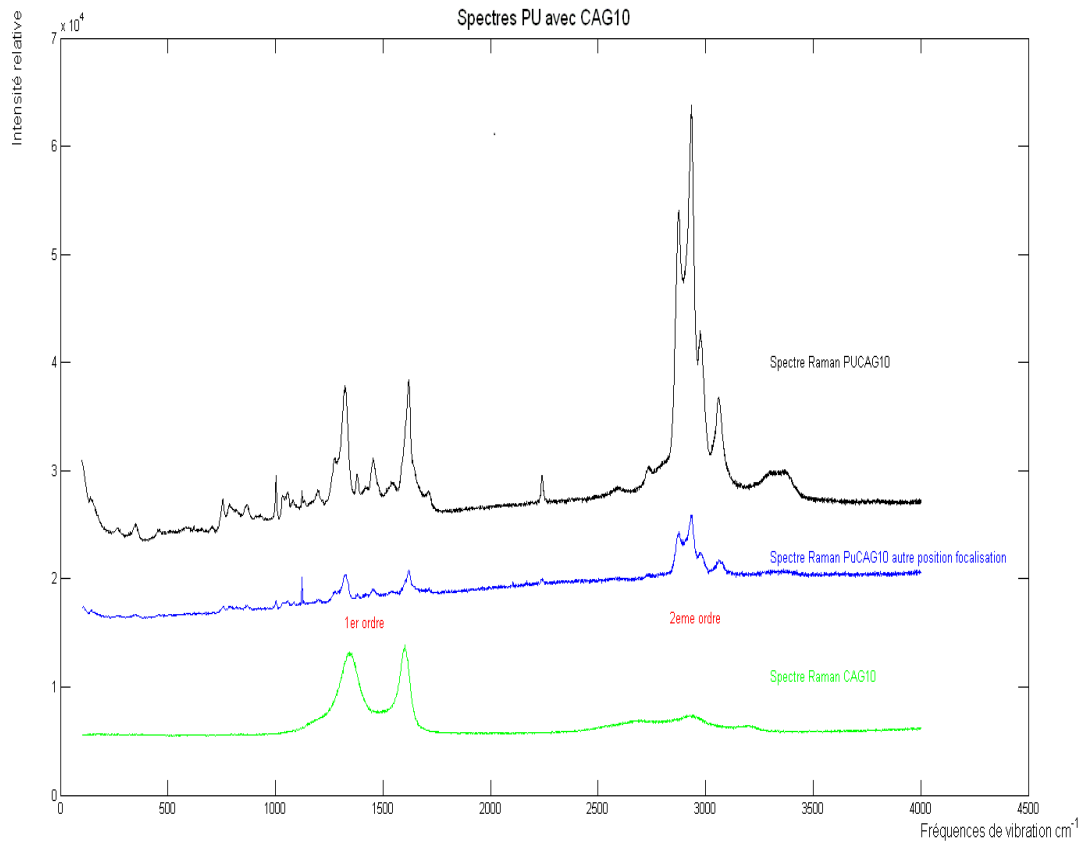


Figure 19 : Comparaison des spectres Raman.

On peut déduire aussi que l'échantillon est hétérogène.

Les attributions ainsi leurs modes de vibration sont représentés dans le tableau 7 :

Numéro des raies	Nombres d'ondes (cm^{-1})	Liaisons	Natures	Références
1	142.516	-	-	-
2	265.262	-	-	-
3	346.459	-	-	-
4	455.421	-	-	-

5	703.52	-	-	-
6	755.171	C-H	Déformation	[2]
7	783.716	C-H	Déformation	[6]
8	868.712	C-H	Déformation	[1] [6]
9	1004.96	C-O	Elongation	[4][5][6]
10	1032.57	-	-	-
11	1055.79	-	-	-
12	1074.35	C-O-C	Déformation	[4] [5] [6]
13	1197.21	C-O	Elongation	[7]
14	1272.29	C-N	Elongation	[4]
15	1324.39	Bande D C-C	Elongation	[7]
16	1380.33	C-H	Déformation	[2] [6]
17	1424.7648	C-N	Déformation	[5]
18	1452.5	C-H	Déformation	[2] [6]
19	1538.36	N-H	Elongation	[5]
20	1619.12	C=C	Elongation	[7]
21	1643.48	N-H	Déformation	[5]
22	2241.48	N=C=O	Elongation	[5]
23	2873.66	C-H	Elongation	[1] [4]
24	2930.39	C-H	Elongation	[1] [4]
25	2972.58	C-H	Elongation	[1] [4]
26	3057.69	C-H	Elongation	[1] [6]

Tableau 7 : Attributions des bandes de spectre Raman de PUCAG 10
(2^{ème} position).

V.1.4 Caractérisation de charbon actif (CAG10) :

D'après le spectre de charbon actif (figure 20), on remarque qu'il existe 5 raies.

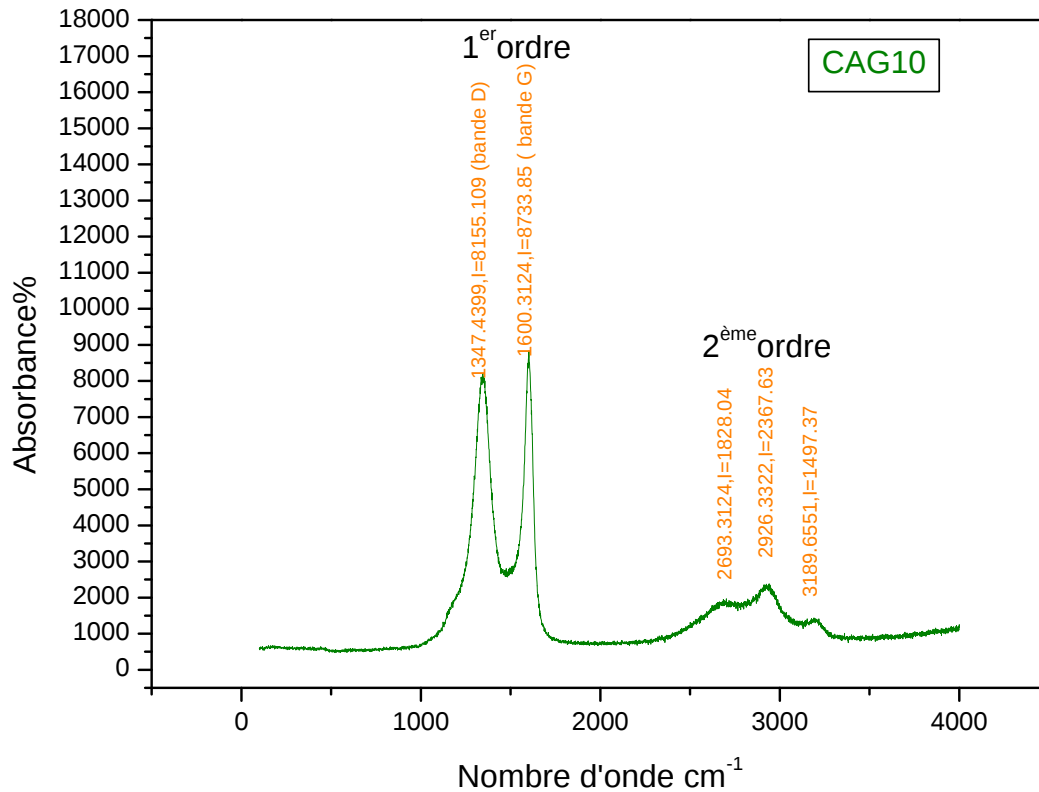


Figure 20 : Spectre Raman de charbon actif (CAG 10).

A partir de spectre on distingue deux types des bandes :

- **La bande D :**

C'est une bande supplémentaire de premier ordre s'appellent bande de défaut, s'observe à (1200 cm^{-1} - 1400 cm^{-1}) au 1^{er} ordre.

- **La bande G :**

Cette bande située à 1580 cm^{-1} au 1^{er} ordre.

V.1.4.1 l'explication de l'existence de ces raies :

On développe le moment dipolaire induit au 1^{er} ordre :

La polarisabilité au 1^{er} ordre s'écrit :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 q \quad (49)$$

Avec :

q : Position des atomes.

α_0 : Polarisabilité à l'équilibre.

α_1 : Polarisabilité durant la vibration.

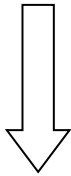
$$\|\vec{q}\| = r - r_e = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (50)$$

r_m : Amplitude de déplacement.

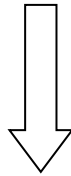
ν_v : Fréquence de vibration des atomes.

$$p = \alpha E = (\alpha_0 + \alpha_1 q) E = \alpha_0 E \cos(2\pi\nu_0 t) + \alpha_1 r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (51)$$

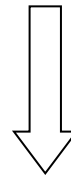
$$p = \alpha_0 E \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \alpha_0 E_0 r_m \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 r_m \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) \quad (52)$$



Rayleigh



Stokes



Anti-Stokes

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

- Diffusion Rayleigh ;
- Diffusion Raman pour les raies Stokes ;
- Diffusion Raman pour les raies Anti-Stokes.

Au 2^{ème} ordre :

La polarisabilité s'écrit :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2}\right) q^2 + \dots \quad (53)$$

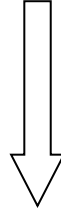
$$= \alpha_0 + \alpha_1 q + \frac{1}{2} \alpha_2 q^2 + \dots$$

Le moment dipolaire induit, au 2^{ème} ordre s'écrit :

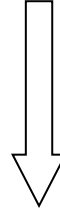
$$P = \frac{1}{2} \alpha_2 q^2 E + \frac{1}{2} \alpha_2 r_m^2 \cos^2(2\pi\nu_v t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

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

$$p = cste E_0 \cos(2\pi\nu_0) + \frac{1}{8} \alpha_2 r_m^2 E_0 \{(\cos(2\pi(\nu_0 + 2\nu_v)t)) + (\cos(2\pi(\nu_0 - 2\nu_v)t))\} \quad (54)$$



Anti-Stokes
2^{ème} ordre



Stokes
2^{ème} ordre

Le développement au 2^{ème} ordre du moment dipolaire induit, nous permet de découvrir les bandes harmoniques et les bandes de combinaison de faibles intensités.

On parle de l'effet Raman au 2^{ème} ordre.

Sur notre spectre (figure 20), on observe bien les bandes fondamentales (bande D et bande G) et les bandes harmoniques au 2^{ème} ordre.

V.1.4.2 L'effet de la température de carbonisation sur la bande D [15] :

La bande D change lorsque la température de carbonisation change.

On peut déduire de la figure 21 que le rapport d'intensité des bandes D et G, joue le rôle d'un thermomètre.

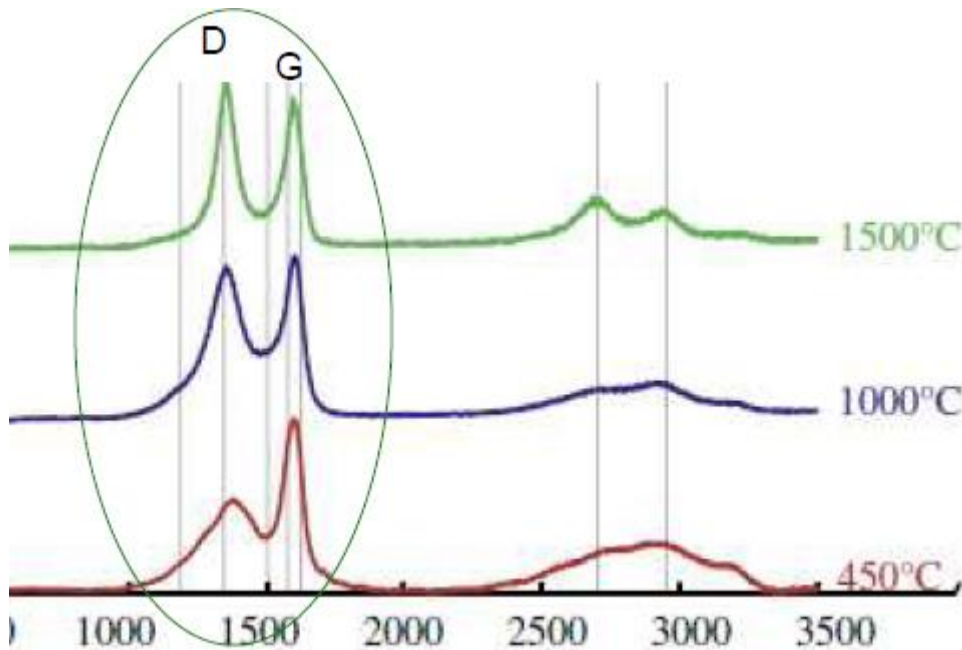


Figure 21 : Affinement des bandes D avec la température de carbonisation .

D'après la figure 21 la bande D augmente avec l'augmentation de la température de carbonisation et la bande G reste lui-même quelque soit la température de carbonisation augmente.

V.1.4.3 effet de la température de graphitisation sur la bande D :

L'effet de la température de graphitisation est inverse que la température de carbonisation.

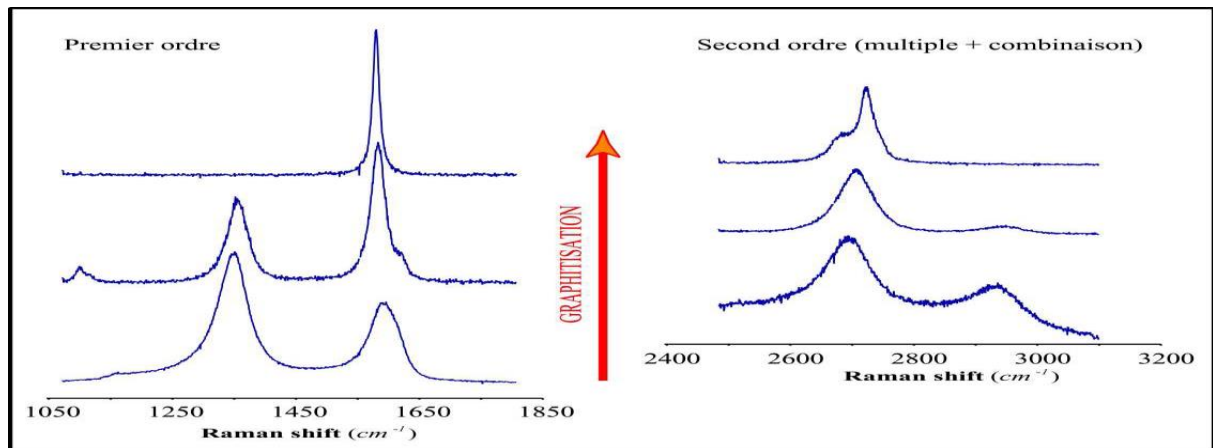


Figure 22: Affinement des bandes D avec la température de graphitisation .

La bande D diminue lorsque la température de graphitisation augmente et la largeur de la bande G augmente.

A partir des deux figures (22 et 23), on peut déduire la température avec laquelle a été préparée l'échantillon CAG10, en utilisant juste le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$.

On trouve :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{4.5}{4.2} = 0.93$$

D'après la figure 25, on déduire la température :

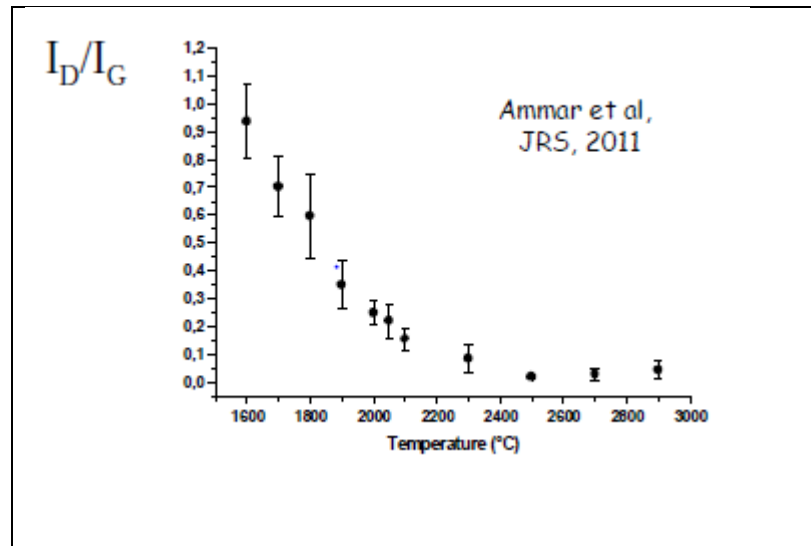


Figure 23 : La variation de $\frac{I_D}{I_G}$ en fonction de la température .

d'après le graphe $\frac{I_D}{I_G} = 0.93 \Rightarrow T = 1600 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Liste de figure

Chapitre I Généralités sur la spectroscopie

Figure I.1. Spectre électromagnétique.

Figure I.2. Schéma illustre le processus d'absorption.

Figure I.3. Schéma illustre le processus d'émission stimulée.

Figure I.4. Schéma illustre le processus d'émission stimulée.

Figure I.5. Schéma illustre le processus de diffusion.

Figure I.6. Le diagramme d'énergie.

Figure 7: Répartition de la molécule I_2 dans les niveaux de vibration.

Figure 8 : Répartition de la molécule HCl dans les niveaux de rotation.

Chapitre II Diffusion Raman

Figure 9 : Diagramme d'énergie montrant l'origine des raies stokes et anti-stokes du Spectre Raman

$$(E = h\nu_{\text{incident}}; \Delta E = h\nu_{\text{diffusée}}).$$

Figure 10 : Les modes de vibrations de la molécule H_2O .

Figure 11: Les formes de l'ellipsoïde de la molécule H_2O .

Figure 12 : la variation de la polarisabilité en fonction de Q .

Figure 13 : Principe de la diffusion.

Figure 14 : Illustration des raies de diffusion

Figure15 : Vibration d'élongation de la molécule d'eau.

Chapitre III Techniques expérimentales

Figure 16: Spectromètre Raman.

Chapitre V Analyse et résultats

Figure 17 : Spectre Raman de la mousse polyuréthane brut (PU).

Figure 18 : Spectre PUCAG10 (1^{er} position).

Figure 19 : Spectre PUCAG 10 (2^{ème} position).

Figure 20 : Comparaison des spectres Raman.

Figure 21 : Spectre Raman de charbon actif (CAG 10).

Figure 22 : Affinement des bandes D avec la température de carbonisation.

Figure 23: Affinement des bandes D avec la température de graphitisation.

Figure 24 : La variation de $\frac{I_D}{I_G}$ en fonction de la température.

Figure 25 : Spectres Raman et Infrarouge de la mousse Pu brut

Liste de tableau

Chapitre II Diffusion Raman

Tableau 1 : Table de caractère de groupe C_{2v} .

Tableau 2 : Table de nombre d'atomes non déplacés.

Tableau 3 : Table de la représentation réductible Γ_{3N} .

Tableau 4 : Table de la représentation $\Gamma_{\text{elongation}}$.

Chapitre V Analyse et résultats

Tableau 5 : Attributions des bandes de spectre Raman de PU.

Tableau 6 : Attributions des bandes de spectre Raman de PUCAG 10
(1^{er} position).

Tableau 7 : Attributions des bandes de spectre Raman de PUCAG 10
(2^{ème} position).

Bibliographie I

- [1] .F.Guedira, Cours de Spectroscopie, Chapitre I, Module 14, S4, Filière SMC, Um5_fsr.
- [2]. S.Zaydoun, Les Méthodes Spectroscopiques, Chapitre de chimie analytique, Master de Genie et Gestion de l'EAU et l'Environnement,Um5_fsr.
- [3]. A.Ellhajji, Techniques Spectroscopiques, Chapitre I, Module 14, S4, Filière SMC , Um5_fsr.
- [4]. A.Boutellis, Modélisation et Caractérisation des Matériaux, mémoire pour l'obtenir master en physique, univercité de Mostaganem, 2015.
- [5].A.Boukaoud, Spectroscopie et Modélisation Numérique, université de Constantine, 2012.
- [6].M.Born et al., Zur Quantentheorie de Molekeln, Anneln des Phyzik, Vol.389, 1927.
- [7].S.Zaydoun, Cours de Spectroscopie, Module 14, S4, Filière SMC.
- [8].A.Elhajji et al., Cours de Spectroscopie Infrarouge, M9, Master Sciences Analytiques, FSR , U.M.V.
- [9]. K.Zankl, Paramagnetic Relaxation of Liquid Solution for Perpendicular Fields, 1945,Vol.9, P.211-217.
- [10].R.Debyst et al ., Résonance Paramagnétique Electrique (RPE), 1999, Vol-118, P205-213.
- [11].D.Long, Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York,1977.
- [12].M.Diem, Introduction to Vibrational Spectroscopy, John Weily, 1993.
- [13].A.Ellajji, Cours de Spectroscopie, M2,Master Chimie, Faculté des Sciences, Université Mohammed V.
- [14]. D.Long, The Rman Effect, New York,John Weily&sons,2002.
- [15].F.Meunier, Montage et Caractérisation d'un système de Spectroscopy Raman Accordable en longer d'onde utilisant des Réseaux de Bragg comme Filtre,these doctorat,Université de Mantéal,2011.
- [16].C.Daher, Analyse par Spectroscopie Raman et Infrarouge de Matériaux Oraganiques issus d'Objets du Patrimoine, these doctorat, Université Pierre et Currie, 2012.
- [17].A.Elhaffi, Cours de Spectroscopie Vibrationnelle, Master,Faculté des Sciences,Université Mohammed.
- [18].G.Turrell, Infrared and Raman Spectroscopy of Crystals, Academic Press, London,1972.

[19].T.Makiabadi , Etude de Surfaces nanostructurées, these doctorat,Université de Nantes,2010.

[20].k.Ghobrani,Modélisation et Caractérisation des Matériaux, mémoire pour l'obtenir du master en physique, Université de Mostaganen,2015.

[21] A. Maslova, Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes, these doctorat, Université d'Orléans, 2014.

Bibliographie du Tableau :

[1] Dominique Bertrand et Eric Dufour. *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*. Europe midio duplication S.A, Avril 2000.

[2] Emil Biémont. *Spectroscopie moléculaire, structures moléculaires et analyse spectrale*. Groupe de Boeck s.a, 2008.

[3] .PetirLakin. *Infrared and Raman spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, mai 2011.

[4].O. Benali-Baitich et A.Boucekkine, *problèmes de spectroscopie moléculaire*, Office des publications universitaires, Algie, 2006.

[5]. Joseph B. Lambert, et al. *Introduction to organic spectroscopy* .Mocmillan.Publ. N. Y. 1987.

[6]. Véronique Jacob. TP de Génie Analytique de 2ème année d'IUT de Chimie de Grenoble.2010.

[7].K.Bruckmoser, Investigation of Ageing Mechanisms in Thermoplastic Polyuréthane by Means of IR and Raman Spectroscopy.