

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} BOUYAHMED Farida

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Etude des polymorphes du CaCO_3 par spectroscopie Raman

Soutenu le : 25/06/2013

Devant le jury composé de :

Mr. OUHENIA	SALIM	Président
Mr. SOUCI	ABDELHAFID	Examineur
Mr. MOSTEFAOUI	TOUFIK	Encadreur
Mr. BELABBAS	IMAD	Co-encadreur

2012-2013

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents, qui ont toujours été présents pour me soutenir et m'encourager, qu'ils trouvent ici les résultats de leur sacrifice,

Mon frère Lamri et ma belle-sœur Sabrina qui ont contribué, chacun par son savoir, à ce mémoire de fin d'études. A eux, ainsi qu'à mes sœurs et mes beaux-frères, je leur adresse un sincère remerciement pour leur soutien intellectuel et moral.

Je dédie ce travail à mes amis de la communauté estudiantine, que j'ai rencontré tout au long de ma formation à l'Université Abderrahmane Mira et que j'ai appris à apprécier : Samira, Assia, Mounia, Kenza et surtout Lydia.

Enfin, j'adresse mes dédicaces aux membres de la communauté scientifique algérienne.

Farida(DIDAH)

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma grande reconnaissance et haute gratitude à mes deux promoteurs : Mr ***Toufik MOSTEFAOUI*** qui a sacrifié beaucoup de son temps libre afin de réaliser ce travail et Mr. ***Imad BELABBAS*** qui m'a toujours soutenu depuis ma troisième année grâce à ses conseils avisés. Tous les deux, je les remercie pour leur engagement et pour leur confiance témoignée. Leurs encouragements m'ont été précieux.

Je tiens à remercier également les membres de jury pour l'intérêt porté à mon travail.

Merci à tous les enseignants et enseignantes qui ont jalonné mon parcours universitaire en sciences de la matière.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail, qu'elles trouvent ici ma profonde reconnaissance.

Introduction générales	10
1 Le carbonate de calcium	13
1.1 Introduction	13
1.2 Définition	14
1.3 Les polymorphe de carbonates du calcium	15
1.3.1 La calcite	15
1.3.2 L'aragonite	16
1.3.3 La vatérite	18
1.4 Le CaCO ₃ biogénique	21
1.5 Utilisation de CaCO ₃	22
1.6 Conclusion	22
2 Spectroscopie Raman	24
2.1 Introduction	24
2.2 L'effet Raman	25
2.2.1 Historique	25
2.2.2 Principe	25
2.2.3 Les types de diffusion Raman	28

2.2.4	L'effet Raman de résonance	30
2.3	La spectroscopie Raman	30
2.3.1	Le principe de la méthode	31
2.3.2	Instrumentation de la spectroscopie Raman	31
2.4	Les modes de vibrations actifs en Raman	33
2.5	Le spectre Raman	35
2.5.1	L'intensité des raies	35
2.6	Domaines d'utilisation de la spectroscopie Raman	36
2.7	Les avantages de l'analyse Raman	37
2.8	L'application de l'analyse Raman aux polymorphes du carbonate de calcium	38
2.8.1	L'analyse Raman appliquée à la calcite	38
2.8.2	L'analyse Raman appliquée à l'aragonite	42
2.8.3	L'analyse Raman appliquée à la vatérite	43
2.9	Conclusion	45
3	Résultats et Discussions	46
3.1	Introduction	46
3.2	Les méthodes de calibrations	47
3.3	Les spectres Raman des phases pures obtenus expérimentalement	50
3.3.1	Les méthodes de synthèses des phases pures	50
3.3.2	Les méthodes de traitement des spectres	50
3.3.3	Les spectres Raman des phases pures de l'échantillon (I)	51
3.3.4	Les spectres Raman des phases pures de l'échantillon (II)	52
3.3.5	Les spectres Raman des mélanges	54
3.4	Analyse des spectres des mélanges	59
3.5	Les probabilités de diffusion Raman	65
3.5.1	La calcite	66
3.5.2	L'aragonite	66
3.5.3	La vatérite	66

3.6	Les courbes d'étalonnage théoriques (idéales)	67
3.6.1	La calcite	67
3.6.2	L'Aragonite :	69
3.6.3	La vatérite	71
3.6.4	La bande commun des trois phases	74
3.7	Les courbes d'étalonnage expérimentales	83
3.7.1	Comparaison entre les spectres des mélanges	87
3.8	Discussion de résultats	89
3.9	Conclusion	91
	Conclusion générale	91
	Bibliographie	I

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Positions des atomes dans la maille rhomboédrique de la calcite [3].	15
1.2	Les positions des atomes dans la maille orthorhombique de l'aragonite [3].	17
1.3	Les différents modèles de la vaterite [15].	19
1.4	Le CaCO ₃ biogénique [5].	21
2.1	Les énergies des modes de vibrations interne de la calcite [45].	39
2.2	Les énergies des modes de vibrations interne de la calcite [45].	40
2.3	Les énergies des mode de vibration [40,53].	42
2.4	Les énergies des modes de vibration externe de l'aragonite [40,53].	42
2.5	Les énergies des modes de vibrations interne de la vaterite [40,53].	44
2.6	Les energies des modes de vibrations externe de la vaterite.	45
3.1	Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de la calcite de l'échantillon (I). . .	60
3.2	Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de la calcite de l'échantillon (II). . .	60
3.3	Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de l'aragonite de l'échantillon (I). . .	61
3.4	Les surfaces et surfaces relatives des bandes de l'aragonite de l'échantillon (II). . . .	61
3.5	Les surfaces et surfaces relatives des bandes de la vaterite dans l'échantillon (I). . .	61
3.6	Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de la vaterite de l'échantillon (II). .	62
3.7	Les surfaces et les surfaces relatives des bande de mélange A.	62
3.8	Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de mélange B.	62

3.9	Les surfaces et surfaces relatives des bandes de mélange C.	63
3.10	Les surfaces et surfaces relatives des bandes de mélange D.	63
3.11	Les surfaces et surfaces relatives des bandes de mélange E.	64
3.12	Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de mélange F.	64
3.13	Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de mélange G.	64
3.14	Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de mélange H.	65
3.15	Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de mélange I.	65
3.16	Probabilités de diffusion Raman de la calcite dans les échantillons (I) et (II).	66
3.17	Probabilités de diffusion Raman de l'aragonite dans les échantillons (I) et (II).	66
3.18	Probabilités de diffusion Raman de la vatérite dans les échantillons (I) et (II).	67
3.19	Pourcentage des phases constituent les mélanges calcite-vatérite.	88
3.20	Les seuils minimaux d'observation des phases dans un mélange.	89

TABLE DES FIGURES

1.1	Image de cristal de la calcite [12] et sa maille cristalline [10].	16
1.2	Image de l'aragonite naturelle [12] et sa maille élémentaire [5].	18
1.3	Image de la vatérite [14].	19
1.4	La maille élémentaire de la vatérite dans le modèle de Le Bail (a) [17] et le modèle de Kamhi (b) [2].	20
2.1	Représentation de l'effet Raman (Stokes et anti-Stokes) et l'effet Raman [33].	29
2.2	Représentation de l'effet Raman "aspect quantique" [34].	29
2.3	La différence entre la fluorescence et l'effet Raman de résonance [37].	30
2.4	Le schéma représentatif de spectromètre Raman [22].	32
2.5	Image de l'appareil avantes 7.3.	33
2.6	Les modes de vibration de la calcite [45].	39
2.7	Les modes de vibration externes de la calcite.	40
2.8	Le spectre Raman de la calcite R050128.	41
2.9	Le spectre Raman de la calcite R050130.	41
2.10	Le spectre Raman de la calcite 050307.	41
2.11	Le spectre Raman d'aragonite.	43
2.12	Spectre Raman de la vatérite.	44
3.1	Le spectre Raman de la calcite de l'échantillon (I).	51

3.2	Le spectre Raman d'aragonite de l'échantillon (I).	52
3.3	Le spectre Raman de la vatérite de l'échantillon (I).	52
3.4	Le spectre Raman de la calcite de l'échantillon (II).	53
3.5	Spectre Raman expérimental d'aragonite.	53
3.6	Spectre Raman expérimental de la vatérite.	54
3.7	Le spectre Raman de l'échantillon A.	55
3.8	Le spectre Raman de mélange B.	55
3.9	Le Spectre Raman de mélange C.	56
3.10	Le spectre Raman de mélange D.	56
3.11	Le spectre Raman de mélange E.	57
3.12	Le spectre expérimental de l'échantillon F.	57
3.13	Le spectre Raman de mélange G.	58
3.14	Le spectre Raman de mélange H.	59
3.15	Le spectre Raman de mélange I.	59
3.16	L'évolution de la surface relative de bande 282 cm^{-1} en fonction du pourcentage de la calcite dans l'échantillon I.	68
3.17	L'évolution de la surface relative de la bande 282 cm^{-1} en fonction du pourcentage de la calcite dans l'échantillon II.	68
3.18	L'évolution de la surface relative de bande 713 cm^{-1} en fonction du pourcentage de la calcite dans l'échantillon (I).	68
3.19	L'évolution de la surface relative de bande 713 cm^{-1} en fonction du pourcentage de la calcite dans l'échantillon (II).	69
3.20	La surface relative de bande 208 cm^{-1} d'aragonite en fonction du pourcentage d'ara- gonite dans l'échantillon (I).	69
3.21	L'évolution de la surface relative de bande 208 cm^{-1} en fonction du pourcentage d'aragonite dans l'échantillon (II).	70
3.22	L'évolution de la surface relative de bande 708 cm^{-1} d'aragonite en fonction du pourcentage d'aragonite dans l'échantillon (I).	70

3.23	L'évolution de la surface relative de bande 708 cm^{-1} en fonction du pourcentage de l'aragonite dans l'échantillon (II).	71
3.24	L'évolution de la surface relative de bande 267 cm^{-1} d'aragonite en fonction du pourcentage de la vatérite dans l'échantillon (I).	71
3.25	L'évolution de la surface relative de bande 267 cm^{-1} en fonction du pourcentage de vatérite dans l'échantillon (II)	72
3.26	La surface relative de bande 298 cm^{-1} de la vatérite en fonction du pourcentage de la vatérite dans l'échantillon (I).	72
3.27	L'évolution de la surface relative de bande 298 cm^{-1} en fonction du pourcentage de vatérite dans l'échantillon (II).	72
3.28	La surface relative de bande 747 cm^{-1} de la vatérite en fonction du pourcentage de la vatérite dans l'échantillon (I).	73
3.29	L'évolution de la surface relative de bande 1075 cm^{-1} de la vatérite en fonction du pourcentage de la vatérite.	73
3.30	L'évolution de la surface relative de la bande 1075 cm^{-1} en fonction du pourcentage de vatérite dans l'échantillon (II).	74
3.31	L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} dans un mélange calcite-aragonite en fonction de pourcentage de la calcite dans l'échantillon (I).	74
3.32	L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la calcite dans les mélanges calcite-vatérite pour l'échantillon (II).	75
3.33	L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} dans les mélanges calcite-aragonite en fonction de pourcentage de l'aragonite pour l'échantillon (I).	75
3.34	L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} dans les mélanges calcite-aragonite en fonction de pourcentage de l'aragonite pour l'échantillon (II).	76
3.35	La courbe d'étalonnage de bande 1087 cm^{-1} en fonction du pourcentage de la calcite dans les mélange calcite-aragonite dans l'échantillon (I).	76
3.36	L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la calcite pour les mélanges calcite-aragonite dans l'échantillon (II).	76

3.37	Surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de l'aragonite dans l'échantillon (I).	77
3.38	L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage d'aragonite dans l'échantillon (II).	77
3.39	L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la calcite, pour un mélange de calcite-vatérite dans l'échantillon (I).	78
3.40	L'évolution de la surface relative de bande 155 cm^{-1} en fonction du pourcentage de calcite dans un mélange calcite-vatérite pour l'échantillon (II).	78
3.41	L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction du pourcentage de la calcite dans les mélanges calcite-vatérite dans l'échantillon (I).	79
3.42	L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} dans les mélanges calcite-vatérite en fonction de pourcentage de la calcite dans l'échantillon (II).	79
3.43	L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la vatérite dans l'échantillon (I).	79
3.44	L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la vatérite dans les mélanges calcite-vatérite dans l'échantillon (II).	80
3.45	L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} en fonction du pourcentage d'aragonite dans un mélange aragonite-vatérite pour l'échantillon (I).	80
3.46	L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} en fonction du pourcentage d'aragonite dans un mélange aragonite-vatérite pour l'échantillon (II).	81
3.47	L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de l'aragonite dans l'échantillon (I).	81
3.48	L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction des mélanges aragonite-vatérite en fonction de pourcentage d'aragonite dans l'échantillon (II).	81
3.49	L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la vatérite dans l'échantillon (I).	82
3.50	L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la vatérite dans l'échantillon (II).	82

3.51	Courbes d'étalonnage de la bande 155 cm^{-1} dans les mélanges calcite-vatérite. . . .	84
3.52	Courbes d'étalonnage de la bande 282 cm^{-1} pour les mélanges calcite-aragonite et calcite-vatérite.	84
3.53	Courbes d'étalonnage de la bande 713 cm^{-1} des mélanges calcite-aragonite et calcite-vatérite.	85
3.54	Courbes d'étalonnage de la bande 155 cm^{-1} dans les mélanges aragonite-vatérite. . .	85
3.55	Les courbes d'étalonnage de la bande 208 cm^{-1} dans les mélanges calcite-vatérite et aragonite vatérite.	86
3.56	Les courbes d'étalonnage de la bande 708 cm^{-1} dans les mélanges calcite-vatérite et aragonite vatérite.	86
3.57	Courbes d'étalonnage de la bande 267 cm^{-1} dans les mélanges vatérite-calcite et vatérite-aragonite.	87
3.58	Courbes d'étalonnage de la bande 1075 cm^{-1} dans les mélanges vatérite-calcite et vatérite-aragonite	87

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Parmi les matériaux les plus courants sur la croûte terrestre est le carbonate de calcium, représentant ainsi 7% de la surface de la terre [1]. Le CaCO_3 cristallise principalement sous trois formes allotropiques différentes : la calcite, la vaterite et l'aragonite [2]. La calcite est le polymorphe le plus stable et le plus abondant dans la nature, alors que la vaterite, est le polymorphe le plus instable car il est presque introuvable à l'état naturel. L'aragonite, dite aussi le polymorphe biogénique, grâce à son abondance dans les matériaux bio synthétisés ou biomatériaux ou encore la précipitation biogénique. Les trois polymorphes diffèrent dans leur structure cristalline, qui dépend des conditions thermodynamiques de leur formation [3].

Quel que soit la méthode de précipitation (géologique ou biologique) du CaCO_3 , les distances intermoléculaires ou intramoléculaires restent responsables de sa cohésion. L'étude des modes de vibrations moléculaires du CaCO_3 permet de déduire la forme ou bien la géométrie de ce dernier, c'est-à-dire, permet de déterminer le type de polymorphe. Ceci est important pour déduire les propriétés physico-chimiques d'un composé dans un mélange de polymorphes de CaCO_3 . En effet, les propriétés physico-chimiques du produit cristallisé dépendent de sa composition polymorphique, c'est pourquoi il est nécessaire de caractériser et de quantifier les différents polymorphes dans un mélange [4]. A cet effet, il existe différentes techniques, dont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) et la spectroscopie de diffusion Raman (SR), qui peuvent être utilisées pour déterminer la constitution des mélanges polymorphiques.

Dans ce travail nous nous sommes proposés de déterminer les pourcentages des polymorphes dans des mélanges de CaCO_3 , à l'aide de la spectroscopie Raman, en se basant sur le même principe qui est utilisé dans le cas de la spectroscopie infrarouge. La spectroscopie Raman a été utilisée dans ce travail pour tracer des courbes d'étalonnage des trois polymorphes de CaCO_3 .

Le manuscrit est constitué d'une introduction générale suivit de trois chapitres qui se présentent comme suit :

Chapitre 1 : Des généralités sur le carbonate de calcium et ces polymorphes sont présentées.

Chapitre 2 : Comporte la description de la spectroscopie Raman. On décrit son principe et son fonctionnement, ainsi que l'analyse des spectres Raman des phases pures de CaCO_3 .

Chapitre 3 : Décrit la partie expérimentale et analyse des résultats. Ainsi, les spectres Raman des phases pures et des mélanges de CaCO_3 ont été obtenus et les courbes d'étalonnage ont été établies pour chaque phase. Enfin est présentée l'interprétation de nos résultats. Le manuscrit est clôturé par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

LE CARBONATE DE CALCIUM

1.1 Introduction

La croûte terrestre est formée de différents matériaux, les minéraux prennent une place très importante. Parmi les minéraux les plus abondants, on retrouve les carbonates de calcium à hauteur de 7% [1]. Le carbonate de calcium cristallise sous six formes différentes, il compte donc à lui seul six polymorphes, classés en deux familles.

La famille des carbonates de calcium hydraté contient le mono et l'hexahydraté, ainsi que le carbonate de calcium amorphe. Dans la seconde famille des carbonates de calcium anhydraté, la plus courante, on retrouve la calcite, l'aragonite et la vatérite [5].

La calcite constitue 4% de la masse dans la croûte terrestre, son abondance est due à sa forte stabilité sous les conditions atmosphériques [3]. Elle se présente sous forme de roches sédimentaires, ou encore sous forme de calcaire ou de marbre. La calcite a la particularité d'être très abondante chez les organismes vivants.

L'aragonite est classée juste après la calcite du point de vue de la stabilité thermodynamique. Également très abondante chez les organismes vivants (davantage que la calcite) elle est nommée « polymorphe biogénique ». La vatérite est la forme la plus rare dans la nature à cause de sa faible stabilité. Il s'agit toutefois d'un élément de base à la formation des deux premières phases [6,7].

Ces polymorphes diffèrent dans leur structure cristalline, ce qui leur apporte des propriétés physico-chimiques différentes. Dans ce chapitre, nous allons étudier, en termes de propriétés et d'utilisation, le carbonate de calcium et ses polymorphes.

1.2 Définition

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est un élément chimique très répandu sur terre grâce à sa faible solubilité, il présente 7% de la croûte terrestre, il est constitué d'un atome de calcium et d'un groupement carbonate [1].

Le CaCO_3 se trouve sous forme géologique dans les roches calcaires, les stalactites et les geysers [4,7]. Le carbonate de calcium cristallise principalement sous trois formes allotropiques différentes à savoir la calcite, l'aragonite et la vaterite et aussi trois formes qui se trouvent sous forme de traces tels que le CaCO_3 mono-hydraté, CaCO_3 hexa-hydraté et le CaCO_3 amorphe. Ces derniers sont appelées polymorphes. Ainsi, chaque variété polymorphique a la même composition chimique mais présente des variations dans l'arrangement interne des atomes de calcium et les ions de carbonate, ce qui fait des réseaux cristallins différents [9].

En 1788, *Klaproth* a fait la différence entre deux formes de carbonate de calcium et à dissocier la calcite et l'aragonite [9]. Les six polymorphes de CaCO_3 peuvent être regroupés en deux familles. La première famille est les carbonates de calcium anhydre, elle est constituée de la calcite, l'aragonite et la vaterite. La seconde famille est constituée des carbonates de calcium hydratés, qui sont moins stables que les précédents, ils comprennent : le carbonate de calcium monohydraté ou monocalcite ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}$), le carbonate de calcium hexahydraté ($\text{CaCO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$) et le carbonate de calcium amorphe, ce dernier qui est un polymorphe très soluble, se transforme en calcite ou vaterite à des températures de l'ordre de (10 à 30°C) et en aragonite à T (60 à 80°C) et à des températures intermédiaires où les trois phases peuvent être présentes [4].

Dans ce chapitre, on s'intéressera uniquement aux carbonates de calcium anhydres, en donnant

leurs structures cristallines ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

1.3 Les polymorphe de carbonates du calcium

1.3.1 La calcite

La calcite est un élément minéral très répandu sur terre, elle constitue 22% des roches sédimentaires [2], soit environ 237 millions de kilomètres cubes de roches carbonatées [4]. Elle est connue depuis longtemps sous le nom de spath calcaire ou chaux carbonatée, et c'est le scientifique Autrichien *Haidinger* qui lui donné la dénomination de calcite [4].

La calcite est le polymorphe de carbonate de calcium thermodynamiquement le plus stable. Elle est présente dans le calcaire ou dans la craie (roche sédimentaire) [8]. La calcite cristallise dans le système cristallin trigonal à réseau rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$, les paramètres de la maille sont $a = 6,361 \text{ \AA}$ et $\alpha = 46,6^\circ$. La maille cristalline occupe un volume de 60.75 \AA^3 et la distance entre 2 plans identiques et parallèles à la face de clivage est : $3,03 \text{ \AA}$ [7]. La maille primitive est rhomboédrique contient deux motifs [2] et la maille conventionnelle, quant à elle, est hexagonale avec six motifs [10]. Le **Tableau 1.1** ci-dessous présente les positions exactes des atomes.

TABLE 1.1 – Positions des atomes dans la maille rhomboédrique de la calcite [3].

	X	Y	Z
Ca	0.00	0.00	0.00
C	0.00	0.00	0.25
O	0.245	0.00	0.25

Le cristal de calcite est formé par un empilement alternatif de plans de calcium et de plans de carbonate au long de l'axe c [7]. Dans la calcite les ions de calcium forment des mailles hexagonales et les ions de carbonates sont regroupés dans des plans triangulaires perpendiculaires à l'axe c , les plans du carbonate occupent les positions $(1/3 \ 2/3 \ 1/12)$ par rapport aux ions de calcium [11]. De ce fait chaque atome de calcium est entouré par six atomes d'oxygène [7]. La **Figure 1.1**

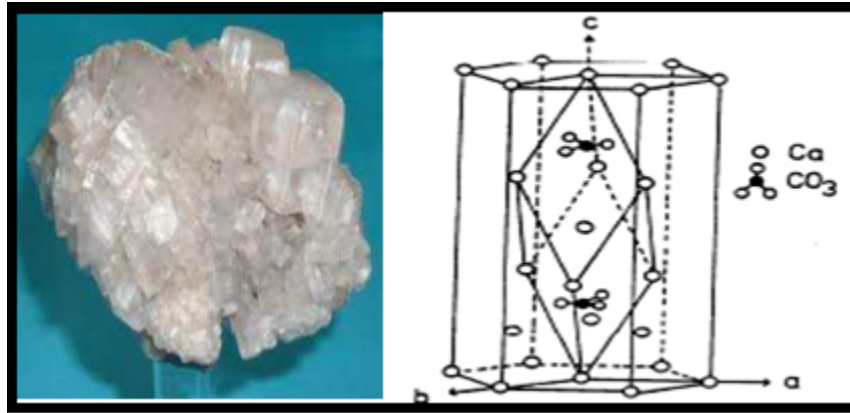


FIGURE 1.1 – Image de cristal de la calcite [12] et sa maille cristalline [10].

ci-dessous présente la maille élémentaire de la calcite, et l'image de la calcite naturelle.

Les ions carbonate forment des plans triangulaires équilatéraux dont le centre est occupé par l'oxygène et les sommets par les atomes du carbone et la longueur de la liaison covalente (C-O) est de 1.24 Å et la distance entre les atomes d'oxygène est de 2.3 Å [11].

Les propriétés de la calcite :

La calcite pure est incolore. Elle se colore par les impuretés présentes lors de sa précipitation par exemple les ions de Mn, Fe, Zn, Co, Ba, Sr, Pb, Mg, Cu, Al, Ni, V, Cr, Mo sous forme de trace. La calcite est un isolant électrique et sa capacité thermique à 25°C est d'ordre de $81.80 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (19.57 cal/mol.°C) elle éclate dans la flamme et libère du CO_2 . La CaO alors naissante colore la flamme en orange, et bouillonne dans HCl [5].

La calcite est deux fois plus dense que l'eau elle est de masse volumique 2.71 kg/dm^3 . La calcite est un cristal et dur sa dureté est d'ordre de 3 selon l'échelle de Mohs. Elle présente un clivage net et sa forme est généralement cubique [5].

1.3.2 L'aragonite

C'est en 1609 qu'*Anselmus Boettes de Booté* a découvert le minéral pour la première fois puis en 1797, le chimiste *Abraham Gottlob Werner* a nommé l'aragonite par ce nom qui est dérivé du topo type, d'après sa localité géographique, *Molina d'Aragón* en Espagne. L'aragonite est présente

dans les fissures et les cavités de roches volcaniques récentes, dans les filons métallifères, dans les dépôts de sources chaudes [4].

L'aragonite est un polymorphe de carbonate de calcium de haute température et de haute pression, il se situe juste après la calcite du point de vue de la stabilité thermodynamique [2]. La structure cristalline de l'aragonite est décrite pour la première fois en 1924 par *Bragg* [4]. Elle est dérivée de l'hexagonal niccolite (NiAs) en remplaçant l'As par Ca^{2+} et le Ni par CO_3^{2-} les groupes CO_3^{2-} sont emplies d'une manière opposée [11]. Puis elle a été développée dans les années 1970 par plusieurs chercheurs (*DalNegro* et *Ungaretti* et *DeVilliers*) pour sortir d'une structure orthorhombique de groupe d'espace *Pmcn* [4] et du paramètre du maille ; $a=4,96174 \text{ \AA}$; $b=7,9618 \text{ \AA}$ et $c=5,74265 \text{ \AA}$ [mémoire.pdf] la maille primitive occupe un volume $V = 226,85 \text{ \AA}^3$ [5], voir la **Figure 1.2**.

L'aragonite est constituée d'un empilement de plans de calcium séparés par deux plans triangulaires de carbonate ce qui fait que chaque atome de calcium est entouré par neuf atomes d'oxygène [7]. Les ions Ca^{2+} ne sont pas équidistants et ils forment des mailles quasi-hexagonales ; les plans d'ions CO_3^{2-} ne sont pas parfaitement coplanaire et ces plans sont perpendiculaires à l'axe c [11]. Le **Tableau 1.2** ci-dessous présente les positions des atomes dans la maille de l'aragonite.

TABLE 1.2 – Les positions des atomes dans la maille orthorhombique de l'aragonite [3].

	X	Y	Z
Ca	0.25	0.415	0.7597
C	0.25	0.7622	-0.0862
O ₁	0.25	0.9225	-0.0962
O ₂	0.4736	0.681	-0.0862

Propriété :

L'aragonite est un minéral transparent coloré en jaune, bleu, rose ou vert selon les impuretés dissoutes lors de sa précipitation. L'aragonite est un sel peu soluble dans l'eau mais il peut

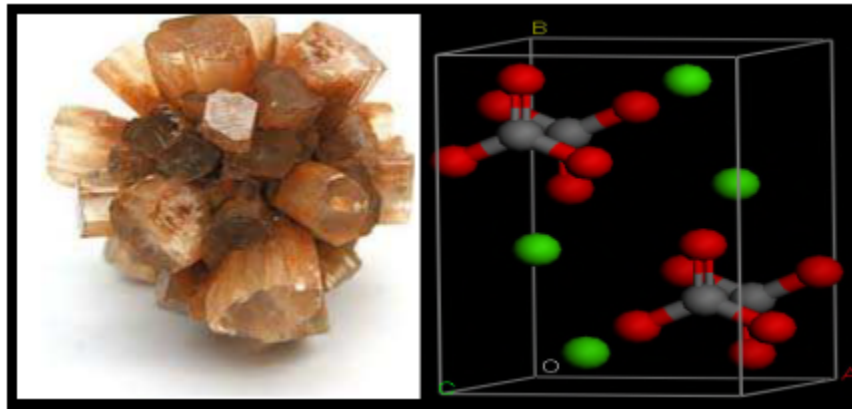


FIGURE 1.2 – Image de l’aragonite naturelle [12] et sa maille élémentaire [5].

être soluble dans les acides comme l’acide chloridrique et l’acide sulfurique, même à des basses températures. L’aragonite cristallise sous forme d’aiguille durs (par rapport à la calcite) sa dureté varie entre 3.5 et 4 selon l’échelle de Mohs, comme les mailles de l’aragonite son plus compactes la densité de l’aragonite atteint 2.9 à 3 [5].

1.3.3 La vatérite

La vatérite a été découverte en 1897 par le métallurgiste *A. Vater*. Il l’a nommée $\mu\text{-CaCO}_3$. C’est *Meigen* en 1911 qui lui donne pour la première fois le nom de vatérite [4]. La vatérite est la troisième forme de CaCO_3 , la phase la plus rare sur la croûte terrestre à cause de son instabilité sous les conditions atmosphériques. Elle se transforme rapidement en calcite et en aragonite sous conditions de température, de pression et d’humidité [13].

La vatérite est presque introuvable dans les roches sédimentaires à cause de sa solubilité très élevée et surtout dans les milieux acides. Elle est généralement bien observable sous forme de biomatériaux dans les coquilles d’escargot [7]. La vatérite présente généralement trois formes physiques différentes à savoir la forme chou-fleur, forme volcan ou de noyau d’abricot selon les conditions de précipitation.

La vatérite est un cristal incolore voir la **Figure 1.3** ci-dessous, de densité 2.54. Sa dureté est selon l’échelle de Mohs égale 3 [5].



FIGURE 1.3 – Image de la vaterite [14].

Le cristal de la vaterite est formé d'un empilement de plans de calcium et de plans de carbonate. Contrairement à la calcite et l'aragonite, les plans de carbonate sont empilés parallèlement à l'axe c , et les atomes de calcium cristallisent dans une géométrie hexagonale empilé perpendiculairement à l'axe c [11].

La structure cristalline exacte de la vaterite, est encore en discussion. Plusieurs modèles ont été proposés à travers des publications. Le **Tableau 1.3** ci-dessous illustre certaines parmi ces structures :

TABLE 1.3 – Les différents modèles de la vaterite [15].

Le nom de modèle	Groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	c(Å)
<i>Mayer</i>	<i>Pbnm</i>	0.7622	4.13	8.49
<i>McConnell</i>	<i>P6₃22</i>	7.135	7.135	8.524
<i>Kahmi, Sato et Matsuda</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4.13	7.15	8.48
<i>Bradley et al.</i>	<i>P6₃22</i>	7.135	7.135	8.524
<i>Mayer, Gabrieli et al.</i>	<i>P6₃/mmc</i>	0.7622	7.15	16.96
<i>Dupont et al.</i>	<i>P6₃/mmc</i>	7.15	7.169	16.98
<i>Le Bail et al.</i>	<i>Ama2</i>	7.169	7.1576	4.1265
<i>Medeiros et al.</i>	<i>Pbnm</i>	8.7422	6.640	8.480
<i>Wang et Becker</i>	<i>P6₅22</i>	7.290	7.290	25.302

D'après ce tableau nous pouvons dire que la maille élémentaire de la vaterite est soit orthorhombique ou hexagonale, mais en 2012 *Mugnaioli et al* ont proposé la structure monoclinique par la méthode *ab-initio* [16]. Nous avons choisi pour notre étude les deux modèles : le modèle de Kamhi et le modèle de Le Bail.

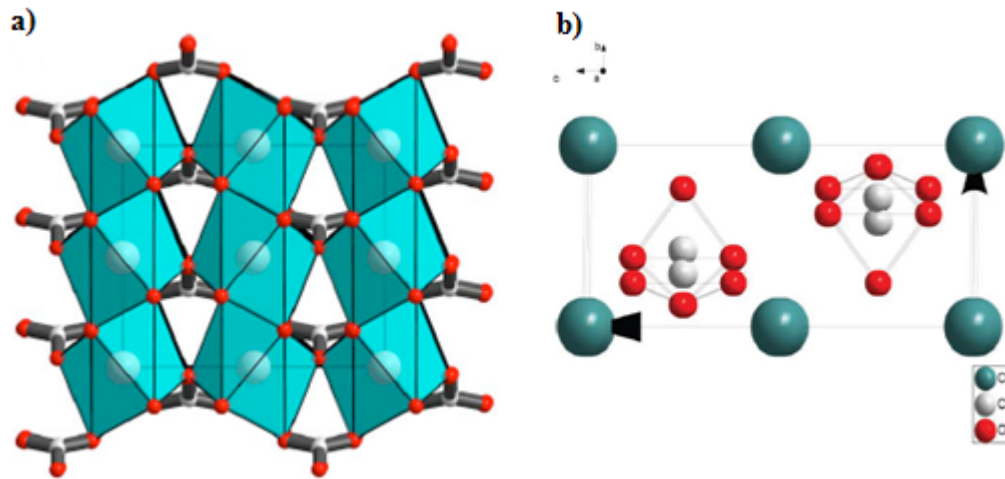


FIGURE 1.4 – La maille élémentaire de la vaterite dans le modèle de Le Bail (a) [17] et le modèle de Kamhi (b) [2].

Le model de Kamhi :

En 1963 *Kamhi* a observé en utilisant la diffraction des rayons X, la vaterite dans une structure hexagonale. La structure en question appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec deux motifs par maille. Les atomes de calcium forment des mailles hexagonales alignées perpendiculairement à l'axe c . les plans de carbonate sont parallèles à l'axe c . Les paramètres de la maille sont représentés dans le **Tableau 1.3** ci-dessus. Les atomes de calcium occupent les sites $2a$ les atomes de carbone dans les sites $6h$, le O_1 dans les sites $12k$, et le O_2 s'insère dans les sites $6h$. La **Figure 1.4(a)** présente la maille de la vaterite. Ce modèle est un modèle désordonné c'est-à-dire que l'application des opérations de symétries ne donne pas une superposition des plans de CO_3^{2-} [17].

Le modèle de Le Bail et al. :

En 2010, Le Bail et al. ont proposé pour la vaterite une maille orthorhombique ordonnée, de groupe d'espace $Ama2$ de paramètres $a=8.4721(5)$ Å, $b=7.1575(7)$ Å et $c=4.1265(4)$ Å. La maille primitive est constituée de quatre groupements $CaCO_3$ et son volume $V=250.13(\text{Å}^3)$. Les atomes de Ca dans les sites $4a$, les atomes de carbone dans les sites $5b$, dans les sites $8c$ ce sont les atomes de O_1 et les sites $4b$ sont occupés par les atomes de O_2 . Le Bail et al. suggèrent que ce modèle est très modèle très ordonné [17]. Voir la **Figure 1.4(b)**.

1.4 Le CaCO₃ biogénique

Comme l'on trouve le carbonate de calcium dans les roches sédimentaires c'est-à-dire dans les composés mous, il est aussi bien observé dans le monde des vivants sous forme de biomatériaux : il s'agit du carbonate de calcium biogénique.

Le carbonate de calcium biogénique, est précipité par l'intervention d'un être vivant avec les processus de biominéralisation [12]. En plus de la formulation minérale, le carbonate de calcium biogénique contient une matrice organique sous forme de macromolécules ainsi les protéines et les sucres complexes qui donne également des propriétés performantes très variables et très remarquables, comparativement à celle de la matière purement minérale [18]. A titre d'exemple la présence de la vatérite dans les tissu de CaCO₃ bio synthétisés et aussi la forte présence de l'aragonite où son pourcentage dépasse le pourcentage de la calcite "la phase la plus stable" d'où l'importance de la biominéralisation [2].

La structure de CaCO₃ biogénique est déterminée selon son fonctionnement, il est utilisé par une incroyable diversité d'organismes et servent principalement de squelettes ou d'exosquelettes pour la protection contre les prédateurs (les coquilles des mollusques et les carapaces des escargots...). Le **Tableau 1.4** ci-dessous illustre les organismes qui synthétisent le CaCO₃ biogénique et son fonctionnement.

TABLE 1.4 – Le CaCO₃ biogénique [5].

Minéral	Formul	Orgaisme	Localisation	Fonctions
Aragonite	CaCO ₃	Forminifères	Coquille	Exosquelette
		Trilobites	Lentille oculaire	Vision
		Mollusques	Coquille	Exosquelette
		Crustacés	Cuticule	Résistance
		Oiseaux	Coquille d'œuf	Mécanique
		Mammifères	Oreil interne	Résistance
Vatérite	CaCO ₃	Mollusques	Coquille	Exosquelette
		Céphalopodes	Coquille	Flottabilité
		Téléostéens	Statolithes	Orientation
Calcite	CaCO ₃	Gastéropodes	Coquille	Exosquelette
		Ascidies	Spicules	Protection

1.5 Utilisation de CaCO_3

Le CaCO_3 est non seulement un minéral naturel géologique et biogénique mais aussi un élément industriel très utilisé.

La poudre de CaCO_3 est utilisée comme charge blanche dans l'industrie du papier (75% de la consommation), des peintures ou comme charge renforçant dans la matière plastique et caoutchouc [8]. Elle est aussi utilisée dans la désacidification des vins, où il agit sur l'acide tartrique en formant du tartrate de calcium et du gaz carbonique. Cette action se traduit par un abaissement de l'acidité totale et la calcite en particulier est utilisée dans la fabrication de ciment, dans la construction, la métallurgie, l'optique et aussi utilisée comme nettoyant de l'eau et comme fondant dans la verrerie et dans la métallurgie ; elle fournit des matières premières pour l'industrie chimique, pour la fabrication d'engrais et pour beaucoup d'autres usages et l'aragonite est utilisée dans la bijouterie grâce à sa couleur esthétique [1].

1.6 Conclusion

Le carbonate de calcium a fait l'objet de plusieurs publications scientifiques, plus de 2000 publications dans les 10 dernières années. Trois formes de CaCO_3 peuvent coexister : Calcite, aragonite et vaterite [11].

La calcite est la forme la plus stable c'est la phase la plus répandue sur la croûte terrestre, elle forme 22 % de roche sédimentaire sous forme de calcite géologique, comme elle est présente dans les tissus bio synthétisés, c'est-à-dire sous forme de la calcite biogénique [2].

L'aragonite est dite polymorphe biogénique, grâce à son abondance dans des biominéraux variables, (à l'intérieur de l'être vivant sous forme de squelette ou à l'extérieur sous forme de coquille, carapace, coquillages...). C'est le polymorphe cinétiquement le plus favorable, mais dans la nature il est classé deuxième du point de vue de la stabilité, après la calcite. La vaterite, c'est le polymorphe de CaCO_3 le plus rare à cause de sa solubilité la plus élevée. C'est la première forme de CaCO_3 qui se forme lors de secrètement de la majorité de biominéraux. Sa structure cristalline suscite toujours.

Le pourcentage d'aragonite par rapport à celui de la calcite et la présence de la vatérite dans les matériaux biosynthèses peuvent être expliqués par la présence de matière organique. Même si le pourcentage de la matière organique est faible ; 1 à 5 % ; elle joue toutefois un rôle très important dans les propriétés de ces matériaux. En effet l'aragonite biogénique résiste à la fatigue en moyenne de mille à trois mille fois plus que l'aragonite géologique [18].

La différence entre les trois polymorphes, réside dans les sites occupés par les groupements carbonates. En effet, dans les trois phases les atomes de calcium forment une structure hexagonale [11].

CHAPITRE 2

SPECTROSCOPIE RAMAN

2.1 Introduction

En spectroscopie moléculaire, des bandes apparaissent lors d'une émission ou d'une absorption d'un photon par suite d'une variation de l'énergie de la molécule. A la différence de la spectroscopie atomique, l'énergie d'une molécule est susceptible de varier en spectroscopie moléculaire, non seulement en raison de transitions électroniques, mais également de modification de ses états de rotation et de vibration. Les spectres moléculaires sont donc plus complexes que les spectres atomiques mais ils communiquent également des informations sur d'autres propriétés dont l'analyse fournira des valeurs sur les forces, longueurs et angles de liaisons à l'intérieur de la molécule [19].

La spectroscopie d'émission et la spectroscopie d'absorption fournissent les mêmes informations sur l'écart entre les niveaux d'énergie et les modes de vibration et de rotation, et ce sont généralement des considérations pratiques qui orientent le choix de la technique à employer. Le domaine d'application de la spectroscopie d'absorption couvre un domaine beaucoup plus large, que celui de la spectroscopie d'émission qui est utilisée dans le domaine du visible et l'ultraviolet. De plus, les spectres d'absorption sont souvent plus faciles à interpréter que les spectres d'émission [19].

Parmi les spectroscopies les plus utilisées, on trouve la spectroscopie infrarouge, la diffraction

des rayons X et la spectroscopie Raman, qui est considérée comme une spectroscopie d'émission et d'absorption.

Dans ce chapitre nous allons étudier la spectroscopie Raman sous trois aspects : principe, appareillage et utilisation. Nous appliquerons ensuite cette technique aux polymorphes du carbonate de calcium (CaCO_3).

2.2 L'effet Raman

2.2.1 Historique

En 1922 le physicien français *Léon Brillouin* a mis en évidence la diffusion inélastique de la lumière puis 1923 l'Autrichien *Adolf Smekal* a confirmé ces résultats. En 1925 *Kramers-Heisenberg* ont décrit les phénomènes optiques du deuxième ordre et les inclus dans sa théorie. Cependant, tous les résultats précédents restèrent exclusivement dans le domaine du théorique [20].

Il a fallu attendre 1928 pour observer le phénomène expérimentalement, à travers les travaux du physicien indien *Chandrasekhara Venkata Raman* en Inde (Prix Nobel en 1930) et ceux du physicien soviétique *Mandelstam*. Tous ces travaux ont été réalisés sur les liquides, l'analyse des solides a été réalisée pour la première fois par *Y. Rocard* quelques temps plus tard [20-25].

2.2.2 Principe

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique monochromatique traverse un échantillon, une partie de cette lumière est absorbée par l'échantillon et l'autre est diffusée dans toutes les directions avec la même énergie que les rayonnements incidents [19]. C'est la diffusion élastique ou bien la diffusion Rayleigh. Ces phénomènes ont été bien maîtrisés mais en 1928 le physicien Indien *Raman* a remarqué qu'une petite fraction de la lumière diffusée, de l'ordre de $1/10^7$ des photons incidents [19], présente des longueurs d'ondes différentes de celle de la longueur de l'onde excitatrice. C'est la diffusion inélastique [26-29]. Il y a deux explications de ce phénomène : la description classique et la description quantique.

Description classique de l'effet Raman

L'effet Raman dû aux déformations de la polarisabilité des molécules. Les atomes d'une molécule subissent des vibrations (ou des rotations), qui influent sur l'attraction réciproque des électrons de l'un d'eux sur le noyau de l'autre, donc, sur le moment électrique induit et permanent, et par là même, sur la polarisabilité [27-29].

Polarisabilité : M. Hamon et ses collaborateurs, dans l'ouvrage intitulé : « Chimie analytique, méthodes spectrales et analyse organique » ; définissent la notion de polarisabilité de la manière suivante [29] : « Polarisabilité d'un atome : un atome isolé, en l'absence de tout champ électrique extérieur, est tel que les électrons se répartissent uniformément autour du noyau, donc avec une densité qui présente une symétrie sphérique. Ce qui fait que son moment dipolaire permanent est nul. Dans ce cas la charge positive se trouve au centre de la sphère. Lorsque l'atome est placé dans un champ électrique E , les électrons tendent à se déplacer dans le sens opposé à celui du champ. Les noyaux de leur côté, sont attirés dans le sens du champ puisqu'ils sont chargés positivement. Ceci produit donc une dissymétrie de l'atome, et la charge négative ne se trouve plus localisée au même endroit que la charge positive. Il en résulte donc un moment électrique induit M .

Dans le cas d'un champ électrique oscillant, comme celui d'une vibration lumineuse visible ou ultraviolette, les électrons, plus mobiles du fait de leur faible inertie, se déplacent, tandis que le noyau reste pratiquement immobile. Il y a production d'un moment électrique de la radiation lumineuse, dont la périodicité est identique à celle du champ électrique de la radiation lumineuse. L'existence de ce moment électrique entraîne la possibilité d'absorption d'énergie par l'atome. On peut dire que la polarisabilité est la formation d'un moment dipolaire induit sous l'effet d'un champ électrique externe. La formule de la polarisabilité (α) est donnée par :

$$\alpha = M/E \quad (2.1)$$

La polarisabilité d'une molécule : comme dans le cas d'un atome isolé, on observe, sous l'influence d'un champ électrique, l'apparition d'un moment dipolaire induit. Si le champ électrique initial

est oscillant, les vibrations de ce moment provoquent également un champ électrique induit. Mais, dans une molécule, et même en l'absence de tout champ électrique extérieur, existent déjà des attractions mutuelles entre les électrons d'un atome et noyau d'un atome voisin. Il y a donc dans ce cas, même pour une molécule supposée au repos (sans vibration ni rotation), et en dehors de tout champ électrique, un moindre degré de symétrie électrique que dans l'atome isolé. Il résulte de ce fait que le moment électrique M , n'est plus nécessairement parallèle au champ électrique initial provenant de la vibration lumineuse.

$$M = \alpha E \quad (2.2)$$

Le moment électrique induit possède la même fréquence que la vibration lumineuse ν_0 et

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \quad (2.3)$$

Dans ce cas 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. La polarisabilité n'est donc pas un vecteur mais plutôt un tenseur d'ordre 3 et a donc des amplitudes différentes dans toutes les directions, sous la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

L'expression quantique de la polarisabilité est [27] :

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{(M_\rho)_{rn}(M_\sigma)_{mr}}{\nu_{rm} - \nu_0} + \frac{(M_\rho)_{rn}(M_\sigma)_{mr}}{\nu_{rm} + \nu_0} \right) \quad (2.4)$$

M_ρ et M_σ ce sont les amplitudes du moment dipolaire.

r : état vibronique peut être décomposé en e et v tel que le e c'est l'état de l'électron et v c'est l'état vibrationnel.

Pour que la polarisabilité existe, cela implique qu'un mode de vibration soit actif et qu'au moins une composante soit non nulle » [29].

La description quantique

Lorsqu'une longueur d'onde entre en interaction avec la matière elle transmet une énergie, cette énergie est utilisée par les électrons pour passer à des niveaux énergétiques excités. Le retour des électrons aux leurs états initiaux, suit d'une émission d'un photon. Dans ce cas, pour que l'effet Raman ait lieu il faut que la raie excitatrice provoque l'excitation des molécules de l'échantillon analysé [29,30].

2.2.3 Les types de diffusion Raman

La lumière diffusée peut être de fréquence supérieure (anti-Stokes) ou inférieure (Stokes) à la fréquence de la lumière excitatrice [29].

Effet Raman Stokes

Si la molécule est initialement au repos, dans son état fondamental $S_0(\nu_0)$ (S_0 c'est l'état initial, de fréquence de vibration ν_0), elle peut conserver une partie de l'énergie du photon incident pour passer, par exemple, dans le premier état vibrationnel excité $S_0(\nu_1)$ par capture d'un quantum de vibration appelé phonon. Dans ce cas, elle réémet un photon de moindre énergie qui conduit à une raie Stokes [31-32].

Effet Raman anti-Stokes

Dans ce cas, les molécules se trouvent dans le premier état vibrationnel $S_0(\nu_1)$. Celles-ci vont pouvoir, après l'étape d'excitation, revenir à l'état fondamental $S_0(\nu_0)$, en émettant cette fois un photon de plus grande énergie du quantum de vibration assurant son retour à l'état fondamental (destruction d'un phonon). Il en résulte une raie anti-stokes, très peu intense [31-32].

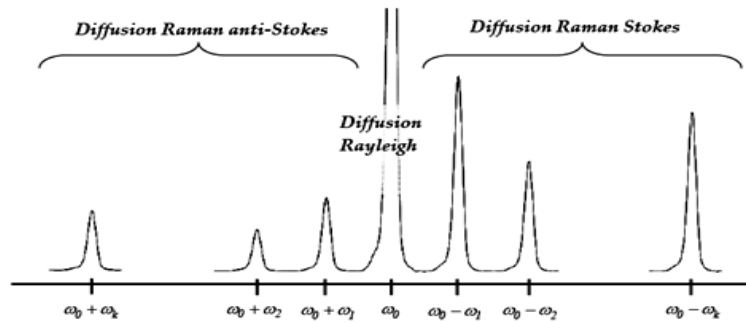


FIGURE 2.1 – Représentation de l'effet Raman (Stokes et anti-Stokes) et l'effet Raman [33].

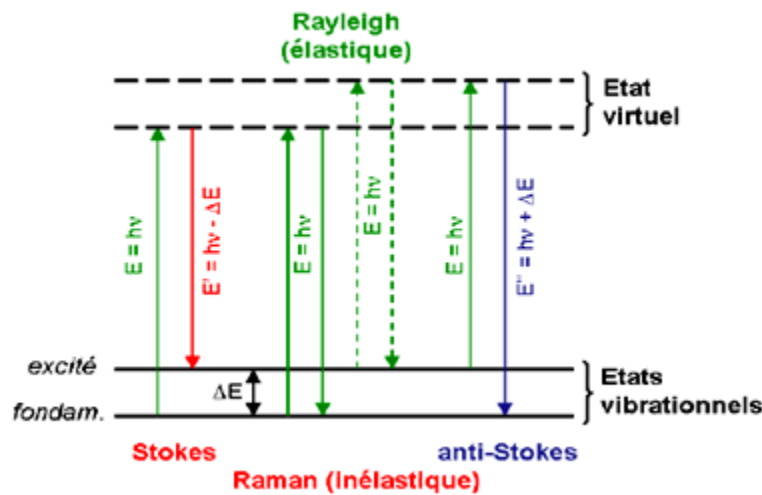


FIGURE 2.2 – Représentation de l'effet Raman "aspect quantique" [34].

La *Figure 2.1* présente un schéma explicatif des trois types de diffusions. À gauche la partie où sont mesurés les gains d'énergie ; c'est l'anti-Stokes ; à droite est représentée la partie de perte d'énergie ; c'est le Stokes. La diffusion Rayleigh la plus intense, est située au milieu. La *Figure 2.2* représente la description de l'effet Raman de point de vue quantique. Les intensités des raies anti-Stokes sont plus faibles que les intensités des raies Stokes. En effet à température ambiante le nombre d'atomes ou de molécules à l'état fondamental est beaucoup plus grand qu'à l'état excité [31-32].

En résumé, l'effet Raman est le transfert d'énergie de la lumière incidente vers la matière ou vice versa.

2.2.4 L'effet Raman de résonance

On dit que l'effet Raman est de résonance lorsque la longueur d'onde excitatrice est égale à la longueur d'onde de transition de la molécule analysée. Ce phénomène conduit à une augmentation de l'intensité Raman. Associée aux modes de vibration dont la section efficace est modifiée lors de la transition vibrationnelle, cette amplification peut atteindre un facteur de 10^2 à 10^6 . Pour les échantillons colorés cela consiste donc à utiliser une longueur d'onde excitatrice appartenant au domaine du visible. (Il est nécessaire de connaître le spectre d'absorption de l'échantillon) [34-36].

L'inconvénient majeur de cette méthode est l'augmentation d'intensité de la fluorescence, qui peut masquer le spectre Raman de la molécule et aussi la photodégradation de l'échantillon [36]. Voir la **Figure 2.3**. A : Absorption Infrarouge, B : Rayleigh, C : stokes, D : anti-stokes, E :

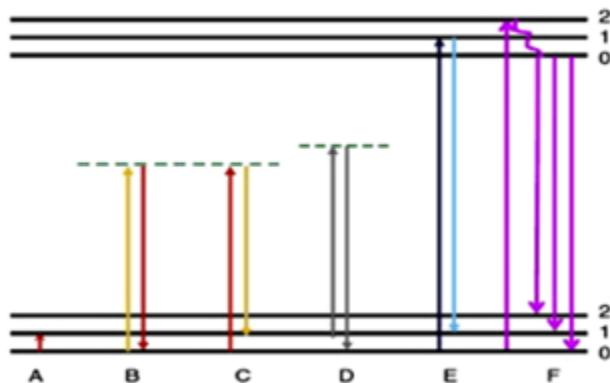


FIGURE 2.3 – La différence entre la fluorescence et l'effet Raman de résonance [37].

resonance, F : fluorescence

2.3 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basée sur le principe d'interaction inélastique de photons-matière (effet Raman). Elle consiste en l'étude des variations de l'énergie entre le photon incident et le photon diffusé. Ces différences sont proportionnelles aux vibrations et aux rotations des molécules du composé étudié.

2.3.1 Le principe de la méthode

En spectroscopie Raman l'échantillon est placé perpendiculairement à une lumière monochromatique (généralement laser d'argon ionisé de longueur d'onde 514,5nm) [19]. Pour notre étude, la source de lumière est une diode laser qui émet une lumière de longueur d'onde 532nm [38]. Cette énergie électromagnétique provoque une excitation des molécules échantillonnées, à l'état fondamental. L'excitation d'une molécule implique le passage de cette dernière du niveau fondamental à un niveau énergétique virtuel [20]. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente étant diffusée élastiquement sans changement d'énergie. Le second correspond à des photons en nombre très limité pouvant interagir avec la matière. Celle-ci absorbe ; ou cède ; de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi des radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée [20-25].

Les radiations émises sont collectées et analysées par le détecteur où les photons diffusés seront transformés en signal d'intensité variable proportionnel au nombre de photons détectés. La différence entre les fréquences incidentes et diffusées correspond aux fréquences de vibrations et de rotations du composé étudié. A la sortie du spectromètre seules les raies dues à l'effet Raman seront transformées en spectre [19,22,25].

2.3.2 Instrumentation de la spectroscopie Raman

Plusieurs types d'appareil Raman ont été inventés au cours du temps. Ils ont toutefois tous la particularité d'être basés sur le même principe et les mêmes éléments : la source de la lumière monochromatique (laser) dans notre appareil c'est une diode en verre de lumière verte, un support d'échantillon en verre ou en plastique, un système optique de collection de la lumière diffusée, un monochromateur, un détecteur de rayonnement, un système électronique et informatique d'analyse des résultats et des fibres qui transmettent l'information lumineuse entre les différentes parties.

La *Figure 2.4* illustre les éléments de base formant un spectromètre Raman, de l'irradiation de l'échantillon par une radiation monochromatique au spectre final, en passant par le détecteur et le

filtre. Les éléments principaux d'un spectromètre Raman sont le monochromateur et le détecteur.

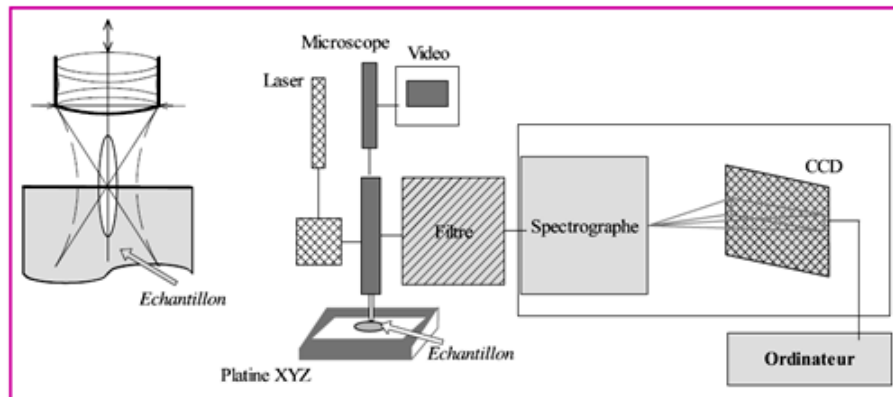


FIGURE 2.4 – Le schéma représentatif de spectromètre Raman [22].

Le monochromateur

Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de localiser spécialement la lumière. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique de 600, 1200, 1800, 2600 ou 3600 traits/mm, dispersant les photons selon leur longueur d'onde. Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur. Certains appareillages disposent de plusieurs monochromateurs, dans le but d'améliorer la résolution spectrale et le taux de réjection (c'est à dire la capacité à éliminer la raie Rayleigh) [37].

Détecteur

Le détecteur utilisé est choisi selon la gamme des longueurs d'ondes que l'on souhaite analyser. Il existe deux types de détecteurs : CCD ou InGaAs. Le détecteur CCD (Charge Coupled Device). Le détecteur capteur optique à transfert de charges : est un détecteur multi-canal permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé. Son domaine spectral est compris entre 400 nm et 1 μm . Le détecteur InGaAs (monocanal) est un détecteur spécialement conçu pour l'IR. Il présente un rapport signal/bruit meilleur qu'un détecteur CCD, mais une résolution moindre [38].

Dans notre étude nous avons utilisé un spectromètre Raman de marque (Avantes), à fibres

optiques, où le détecteur est de type CCD, les résultats sont analysés automatiquement par l'ordinateur voir la **Figure 2.5**.



FIGURE 2.5 – Image de l'appareil avantes 7.3.

2.4 Les modes de vibrations actifs en Raman

La spectroscopie Raman sert à déterminer les structures des composés et leur géométrie afin de décrire certaines propriétés des matériaux analysés. La détermination de certaines propriétés des matériaux, est basée sur la distinction de leurs modes de vibrations [29]. A titre d'exemple la qualification des vibrations des molécules ou des ions est essentielle pour comprendre les phénomènes de dilatation thermique, de la chaleur latente et de la fusion. Les vibrations du réseau expliquent la conductivité thermique des isolants. Toutefois, pour observer et comprendre ces vibrations, il faut irradier l'échantillon avec une source lumineuse puissante tels les Rayons X, l'infrarouge et la lumière visible. Chaque méthode apporte son lot d'informations sur le matériau analysé. Nous allons de ce fait procéder à l'étude de l'utilisation de la spectroscopie Raman via la lumière visible. Celle-ci n'implique que certains modes de vibration [29,39-41].

D'après la définition de la polarisabilité, l'on peut déduire que ; contrairement à l'infrarouge ; où la molécule doit avoir un moment dipolaire permanent pour que l'absorption ait lieu ; il suffit pour une vibration active en Raman, que le champ électrique externe provoque la formation d'un

dipôle induit [29]. Cependant, il existe dans le cas des molécules présentant un centre de symétrie, un principe d'exclusion mutuelle en absorption infrarouge et en Raman [29]. Si la molécule est symétrique par rapport à ce centre de symétrie alors ses modes de vibrations seront actifs en Raman et si la molécule est antisymétrique par rapport à ce centre de symétrie alors ses modes de vibrations seront actifs en IR. Dans ce cas quand une molécule présente des vibrations symétriques alors un moment dipolaire permanent nul n'absorbe pas en infrarouge. Par contre l'éloignement et le rapprochement périodique des deux atomes latéraux entraîne une variation de la polarisabilité. Cette vibration symétrique est donc active en Raman [29,40,41].

Dans le cas d'une vibration antisymétrique de valence, la distance entre les deux atomes latéraux ne varie pas, et les variations dues au mouvement de l'atome central sont égales et de sens opposés en fonction du temps, au cours d'une même période T . Elles s'annulent donc, les vibrations antisymétriques sont inactives en Raman car il n'y a pas de variation de la polarisabilité [29].

En fonction de cette analyse, l'on peut dire que pour qu'une vibration soit active en Raman il faut qu'elle soit symétrique par rapport au centre, contrairement à la méthode infrarouge où les vibrations ; pour être actives ; doivent être asymétriques par rapport au centre. Il s'agit donc d'une exclusion mutuelle dans le cas précis de molécules présentant un centre de symétrie, mais même dans le cas de molécule non symétrique, les spectroscopies infrarouges et Raman sont des techniques qui permettent de connaître la molécule, de deux points de vue différents [20,29,42].

On observe un certain nombre de bandes communes, mais aussi des raies qui existent seulement en Raman ou seulement en infrarouge. Il est possible d'opérer avec une lumière incidente polarisée. Dans ce cas les vibrations totalement symétriques, toujours actives en Raman donnent des raies polarisées souvent intenses ; les autres types de vibrations s'ils sont actives en Raman conduisent à des raies dépolarisées. L'application de la théorie des groupes, nous permet de déterminer les modes de vibrations actifs en Raman et les modes de vibrations actifs en infrarouge [20,29,42].

2.5 Le spectre Raman

Le premier spectre Raman a été réalisé par *C. V. Raman* le 28 février 1928. Il se présente comme une courbe qui donne le nombre de photons diffusés en fonction des déplacements des fréquences. Chaque groupement fonctionnel possède une fréquence vibrationnelle propre, ce qui donne des informations sur la composition chimique de l'échantillon étudié. La quantité du composé est déterminée par les intensités des bandes, ce qui fait de la spectroscopie Raman un outil d'analyse qualitative et quantitative [21,37].

La forme du spectre Raman nous renseigne sur la symétrie du composé : plus le pic est fin plus le composé est symétrique. C'est à travers la fréquence de diffusion que l'on peut déterminer les formules chimiques du composé à analyser. La spectroscopie Raman met en jeu les états vibrationnels et rotationnels d'une molécule afin d'obtenir sur le composé étudié des informations telles que : la structure cristalline, la nature et l'environnement des atomes, les distances interatomiques...etc. Toutes ces informations sont obtenues *a posteriori* de l'analyse du spectre Raman [21,37,40].

Le spectre de diffusion Raman et celui d'absorption infrarouge présentent donc de grandes similitudes, même si il y a suffisamment de différences entre les types de vibrations actives en infrarouge. Toutefois le principe de transitions vibrationnelles et rotationnelles non quantifiées des deux phénomènes est le même, il y a cependant certains modes de vibrations actifs en Raman qui ne sont pas actifs en infrarouge. Ainsi, l'on peut en déduire que ces deux méthodes sont davantage complémentaires que compétitives.

2.5.1 L'intensité des raies

L'intensité du signal Raman est proportionnelle à la puissance quatrième de la fréquence de la lumière excitatrice, donc de l'inverse la longueur d'onde [27].

$$I_{mn} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4 \epsilon_0^2} I_0 (\nu_0 + \nu_{mn})^4 \sum_{\rho, \sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}| \quad (2.5)$$

n, m : l'état initial de la molécule, et l'état final de l'électron.

$$\nu_{mn} = (E_m - E_n)/h \text{ [27].}$$

h la constante de Planck.

I_0 et V_0 sont l'intensité et la fréquence laser, respectivement.

E_m et E_n énergie de niveau n et m .

$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}$: élément matricielle de la polarisabilité.

L'expression quantique de $(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}$ est donnée par [27] :

$$(M_\rho)_{rn} = \int \psi_r^* M_\rho \psi_n dr \quad (2.6)$$

où ψ_p , ψ_r et ψ_m sont les fonctions d'onde vibroniques et M_ρ est la composante p du vecteur du moment dipolaire. Les fréquences ν_{rm} et ν_{rn} dans l'équation 1.24 sont calculées à partir des différences entre les énergie des états vibroniques respectives

2.6 Domaines d'utilisation de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse qualitative et quantitative très répandue, riche en enseignements sur les composés analysés. Elle offre un domaine d'utilisation très vaste et permet, entre autres, de déterminer les structures cristallines des pierres précieuses, mais également la structure locale et l'état de cristallinité des polymères [29]. Avec l'analyse Raman, il est aussi possible d'obtenir le spectre du contenu d'organique intracellulaires (mitochondries) et ainsi d'identifier les substances qui y sont présentes, comme par exemple des métabolites d'un médicament [20,29,27,46].

Sa rapidité d'action rend l'analyse très efficace pour étudier les molécules aux états de transition apparaissant au cours d'une réaction chimique. Le flux lumineux, correspondant à une bande Raman caractéristique d'une substance donnée, est directement proportionnel au nombre de molécules par unité de volume. Ce constat permet d'accéder à une estimation quantitative, si l'intensité lumineuse diffusée est suffisamment importante, permettant ainsi de suivre le développement d'une colonisation bactériale sur les surfaces de certains matériaux (polymères) [29].

L'utilisation de la spectroscopie Raman pour l'analyse des films nanométriques et des couches minces donne une place très importante à cette analyse dans le domaine des nanomatériaux [37,56]. Nous pouvons donc affirmer que la spectroscopie Raman tend à devenir indispensable dans la majorité des domaines de recherche.

2.7 Les avantages de l'analyse Raman

La spectroscopie Raman est l'une des méthodes d'analyse les plus utilisées dans le monde, notamment dans les laboratoires de recherche. Elle est reconnue pour ses multiples avantages :

- La technique Raman peut analyser les échantillons dans leur état naturel. Elle est utilisable pour les trois états de la matière : liquide solide et gazeux [24]. De plus, l'échantillon à analyser ; qui peut être de faible quantité ($1 \mu\text{g}$) ; ne requiert qu'une préparation quasi-nulle [37,42].
 - Le domaine de diffusion Raman est long, variant de 50 à 4000 cm^{-1} sans changement d'instrumentation (analyse aisée des fréquences $< 400 \text{ cm}^{-1}$) [56].
 - Le temps nécessaire à l'obtention d'un spectre Raman est très variable d'un échantillon à un autre, selon sa concentration et les modes de vibrations qu'il présente. Néanmoins, il est à noter que le délai d'obtention d'un spectre avec l'analyse Raman est significativement plus faible qu'avec les autres techniques [56]. Pour notre appareil par exemple le temps d'intégration maximal est de soixante secondes [38].
 - La technique Raman n'exige pas de conditions de travail particulières. Elle est, à titre d'exemple, applicable à des températures très élevées (500°C) et à des pressions d'environ 3000 PSI (204 atmosphères). En effet l'appareil possède des fonctionnalités pour fixer la température, la pression et l'énergie de rayonnement. Si l'on veut travailler au-dessus de ces valeurs il faut un équipement conséquent [56].
 - Le spectre final est présenté sous forme d'une courbe (les concentrations des photons diffusé par un composé en fonction des longueurs d'ondes d'absorption de ce dernier) et les informations apportées par ce spectre sont relativement étendues [21,37].
 - L'analyse Raman est favorable aux échantillons purs comme elle est favorable aux mélanges,
-

dans lesquels elle peut identifier les phases et les composés chimiques [56].

- Elle est utilisée pour les composés amorphes et cristallins et est en mesure de différencier les différentes morphologies cristallines d'un composé [56].
- Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques, et offre la possibilité de mesures in situ [56].

En plus de tous ces avantages, l'analyse Raman est une analyse non destructive, permettant ainsi un recyclage des échantillons réels récupérés après étude [24,37,56].

2.8 L'application de l'analyse Raman aux polymorphes du carbonate de calcium

2.8.1 L'analyse Raman appliquée à la calcite

La calcite se cristallise dans le groupe, R3c de groupe ponctuel D_{3h}^6 , d'après la notation de Schönflies. La corrélation de ce groupe donne lieu aux niveaux A_{1g} , $2A_{1u}$, $3A_{2g}$, $3A_{2u}$, $4E_g$, $5E_u$ [40].

La maille élémentaire de la calcite contient deux groupements CaCO_3 , donc 30 degrés de liberté. L'analyse des mouvements de la calcite conduit à répartir ces 30 degrés de liberté comme suit : 12 modes de vibration dites internes, ce sont les vibrations de la liaison covalente de C-O (A_{1g} , $2A_{1u}$, A_{2g} , A_{2u} , $2E_g$, $2E_u$), et 15 sont dus aux mouvements de la molécule CaCO_3 entière, ce sont les modes de réseau soit de libration (A_{2g} , A_{2u} , E_g , E_u) ou de translations (A_{2g} , $2A_{2u}$, A_{1u} , E_g et $3E_u$) [40]. Les trois autres sont les vibrations de phonon, c'est la translation de l'ensemble de la maille. Il n'y a que cinq modes de vibration actifs en Raman à savoir

A_{1g} , $4E_g$. Huit actifs en infrarouge ($3A_{2u}$ et $5E_u$). Les $2A_{1u}$ et $3A_{2g}$ sont inactifs. Le **Tableau 2.1** illustre tous les modes de vibration internes et leurs énergies : La **Figure 2.6** présente les modes de vibrations internes de la calcite [45].

TABLE 2.1 – Les énergies des modes de vibrations interne de la calcite [45].

$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{3a}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_4(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{4a}(\text{cm}^{-1})$
1083	875	1433	1434	713	713

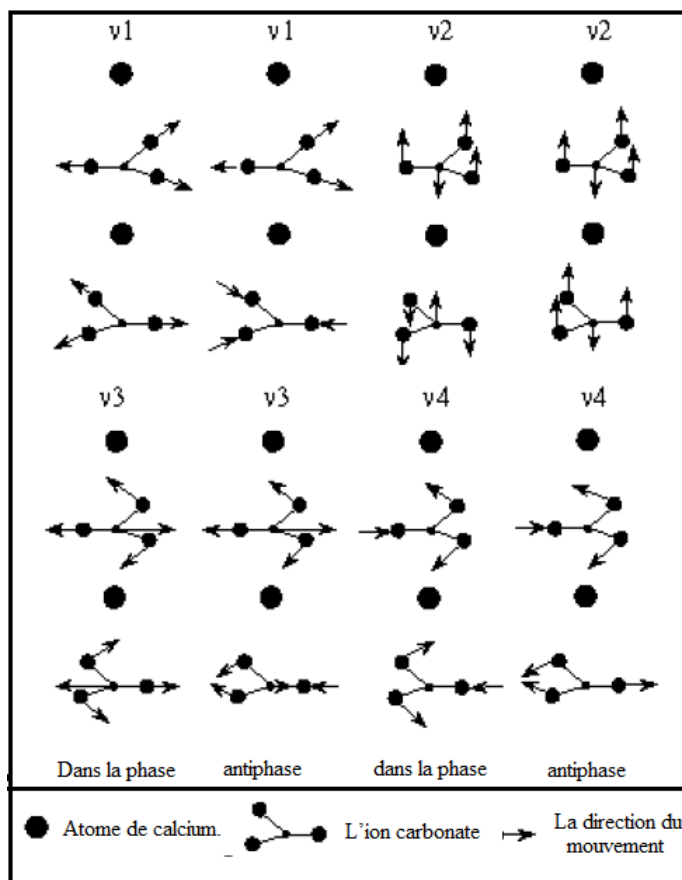


FIGURE 2.6 – Les modes de vibration de la calcite [45].

Les modes de vibration externes

Les modes de vibrations externes sont les rotations ou les translations de l'atome de calcium ou de groupement carbonate l'un par rapport à l'autre. Le schéma et **Tableau 2.2** ci-dessous présente les modes de vibrations et leurs énergies [43].

Seulement certains types de vibrations sont actifs en Raman, théoriquement les modes actifs en Raman sont les E_g et les A_g , soit le A_g dû au mouvement d'élongation de la liaison C-O proportionnel à 1087 cm^{-1} , E_g dû à la déformation de la liaison covalente avec un nombre d'onde de 713 cm^{-1} [45].

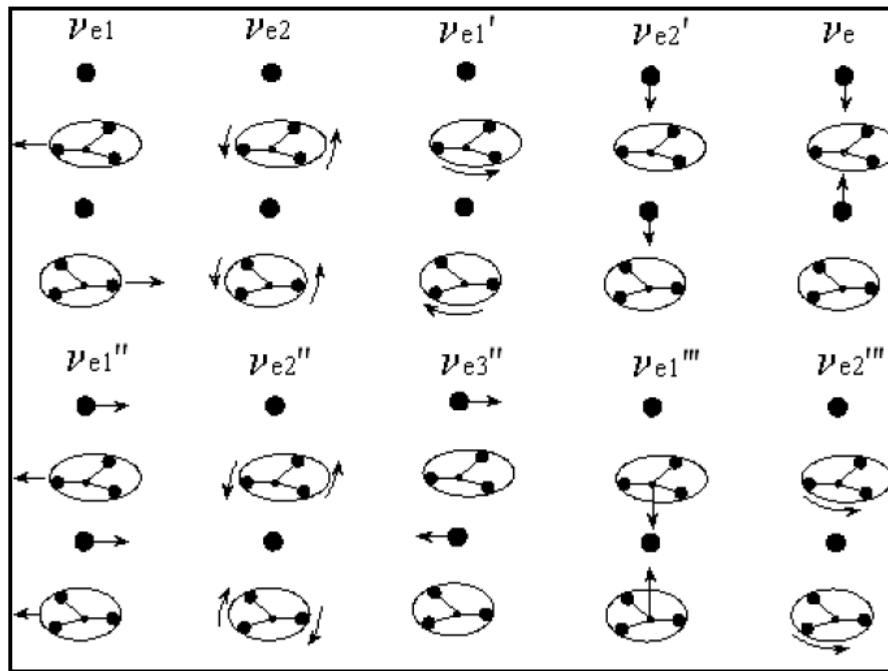


FIGURE 2.7 – Les modes de vibration externes de la calcite.

TABLE 2.2 – Les énergies des modes de vibrations interne de la calcite [45].

$\nu_e(\text{cm}^{-1})$	$\nu'_{e2}(\text{cm}^{-1})$	$\nu'_{e1}(\text{cm}^{-1})$	$\nu''_{e1}(\text{cm}^{-1})$	$\nu''_{e3}(\text{cm}^{-1})$
294	106	397	342	259
$\nu''_{e2}(\text{cm}^{-1})$	$\nu'''_{e1}(\text{cm}^{-1})$	$\nu'''_{e2}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{e1}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{e2}(\text{cm}^{-1})$
118	269	99	282	155

Les vibrations externes sont les E_g de 156 cm^{-1} et 283 cm^{-1} qui sont dues à la translation de CO_3^{-2} selon l'axe a et $a + b$ et le ν_6 dû à la rotation autour des mêmes axes [11].

Il y a trois types de calcite, les spectres Raman de références¹ de ces cristaux sont représentés dans les **Figures 2.8, 2.9, 2.10**, nous avons choisi les spectres obtenus avec le laser 532 nm, pour comparer ces spectres à notre spectre obtenu expérimentalement.

Nous pouvons dire que notre calcite est de types R050130.

1. À partir du logiciel *RRUF Project : CrystalSleuth Application, Version May 19, 2008*

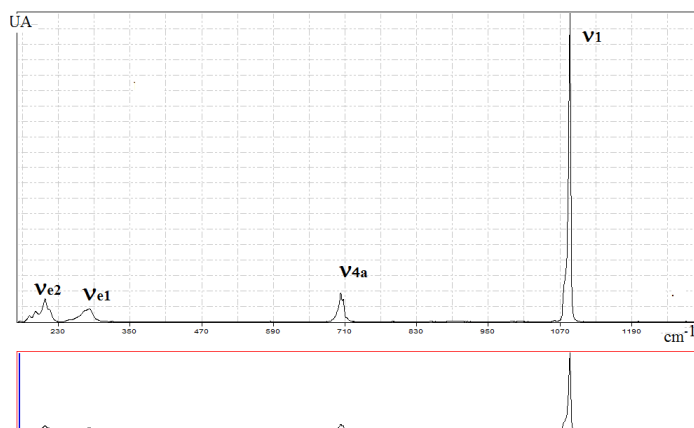


FIGURE 2.8 – Le spectre Raman de la calcite R050128.

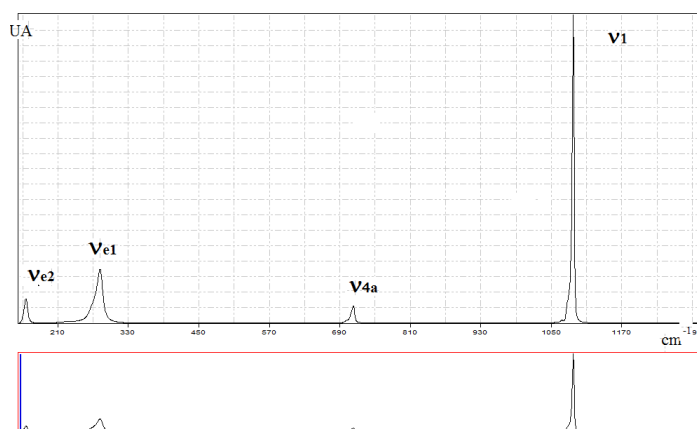


FIGURE 2.9 – Le spectre Raman de la calcite R050130.

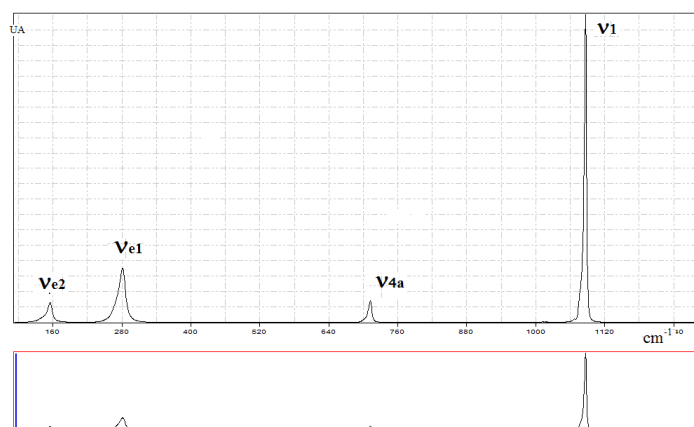


FIGURE 2.10 – Le spectre Raman de la calcite 050307.

2.8.2 L'analyse Raman appliquée à l'aragonite

L'aragonite se cristallise dans la structure orthorhombique, de groupe d'espace Pnma, correspond au D_{2h}^{16} dans la théorie de Schönflies [38]. La corrélation de ce groupe donne lieu aux niveaux $9A_g(R)$, $6A_u(ina^2)$, $6B_{1g}(R^3)$, $8B_{1u}(IR^4)$, $9B_{2g}(R)$, $5B_{2u}(IR)$, $6B_{3g}(R)$, $8B_{3u}$ [53].

La maille unitaire de l'aragonite contient quatre groupements formulaires, ce qui donne lieu à 60 degrés de liberté. Répartis ainsi :

12 modes de vibration internes des liaisons covalentes de C-O (A_g , $2B_{1g}$, $2B_{2g}$, B_{3g} , $2A_u$, B_{1u} , B_{2u} et $2B_{3u}$), 24 modes de translation ($4A_g$, $2B_{1g}$, $2B_{2g}$, $4B_{3g}$, $2A_u$, $4B_{2g}$, $2A_u$, $4B_{1u}$, $4B_{2u}$, $2B_{3u}$), 3 modes acoustiques (B_{1u} , B_{2u} et B_{3u}), 24 modes de vibration internes ($4A_g$, $2B_{1g}$, $2B_{2g}$, $4B_{3g}$, $2A_u$, $4B_{1u}$, $4B_{2u}$ et $2B_{3u}$). Il y a 30 modes actifs en Raman qui sont : $9A_g$, B_{1g} , $9B_{2g}$, $6B_{3g}$ [40,53].

Le **Tableau 2.3** représente les modes de vibration internes d'aragonite.

TABLE 2.3 – Les énergies des mode de vibration [40,53].

$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$	$\nu_4(\text{cm}^{-1})$
1080	870	1450	700

- Le mode ν_1 correspond à des élongations symétriques de la liaison covalente C-O.
- Le mode ν_2 due eux vibrations hors plan elle est déformations inobservable à cause de sa faible énergie.
- Le mode ν_3 correspond aux vibrations antisymétriques elle est aussi de faible énergie.
- Le mode ν_4 correspond aux vibrations de déformations dans le plan.

Les modes de vibration de la molécule sont regroupés dans le **Tableau 2.4** : Le mode de

TABLE 2.4 – Les énergies des modes de vibration externe de l'aragonite [40,53].

$\nu_5(\text{cm}^{-1})$	$\nu_6(\text{cm}^{-1})$
155	209

-
- 2. Inactif
 - 3. Actif en Raman
 - 4. Actif en IR
-

vibration ν_5 est dû aux translations de la molécule CO_3^{-2} selon de l'axe a ou $a + b$. et le ν_6 est dû à la rotation de la molécule autour des mêmes axes [11].

La **Figure 2.11** présente le spectre Raman de l'aragonite trouvé dans la base de données du logiciel *RRUF Project : CrystalSleuth Application, Version May 19, 2008*.

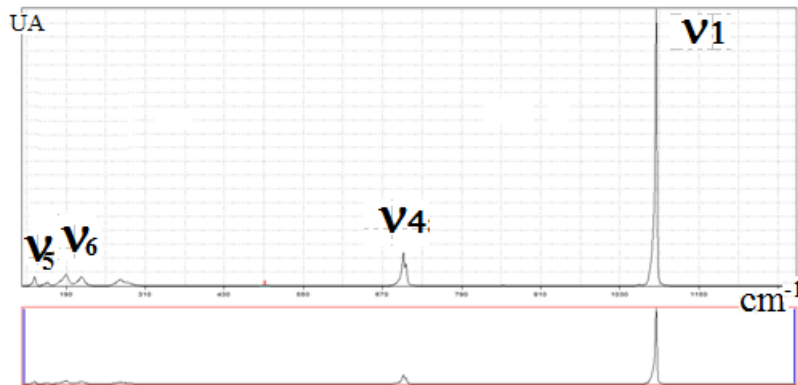


FIGURE 2.11 – Le spectre Raman d'aragonite.

2.8.3 L'analyse Raman appliquée à la vatérite

La structure cristalline exacte de la vatérite est encore débattue et reste à déterminer. Parmi les modèles cristallographiques proposés, le modèle de *Kamhi* est de loin celui qui est le plus utilisé. Le modèle de *Kamhi* a été décrit dans le détail dans le chapitre précédent, dans ce qui suit, nous allons étudier les modes de vibrations de la vatérite dans ce modèle [11].

Dans le modèle de *Kamhi*, la maille primitive contient deux motifs. Les atomes de calcium occupent les sites D_{3d} et les groupements carbonate dans les sites C_{2v} [46-47].

Les modes de vibrations internes de la vatérite modèle de Kamhi sont ($A_{1g} + E_{2g}$) pour les vibrations ν_1 , le E_{2g} pour ν_2 et ($A_{1g} + E_{1g} + E_{2g}$) pour les vibrations ν_3 et ν_4 [51]. $\nu_1 = 1074 \text{ cm}^{-1}$, 1090 cm^{-1} ; $\nu_2 = 874 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_3 = 1445 \text{ cm}^{-1}$, 1485 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} ; $\nu_4 = 668 \text{ cm}^{-1}$, 682 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 750 cm^{-1} [11].

Les modes de vibrations externes ont des énergies 267 cm^{-1} , 300 cm^{-1} et 325 cm^{-1} . Les modes de vibration de Ca et CO_3 sont (A_{2u} , $4E_{1u}$, $2A_{1g}$, $4E_{1g}$, $4E_{2g}$, A_{1u} , $2B_{1u}$, $3E_{2u}$, $2A_{2g}$, B_{1g} , B_{2g}). Les vibrations de libration de C-O sont (A_{2u} , $2E_{1u}$, A_{1g} , $4E_{1g}$, $2E_{2g}$, A_{1u} , B_{1u} , B_{2u} , $4E_{2u}$, A_{2g} , B_{1g} ,

$2B_{2g}$) [46-47].

Les modes de vibrations de la vatérite actifs en Raman sont d'énergies respectivement : les vibrations internes 1090 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} , 750 cm^{-1} , 740 cm^{-1} ; et des vibrations externes sont 300 cm^{-1} , 267 cm^{-1} , 209 cm^{-1} , 177 cm^{-1} , 144 cm^{-1} , 105 cm^{-1} [46-47].

La **Figure 2.12** présente le spectre Raman de la vatérite. Les modes de vibrations de la vatérite actifs en Raman sont d'énergies suivantes : les vibrations internes 1090 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} , 750 cm^{-1} , 740 cm^{-1} et des vibrations externes sont 300 cm^{-1} , 267 cm^{-1} , 209 cm^{-1} , 177 cm^{-1} , 144 cm^{-1} , 105 cm^{-1} , voir le **Tableau 2.5**.

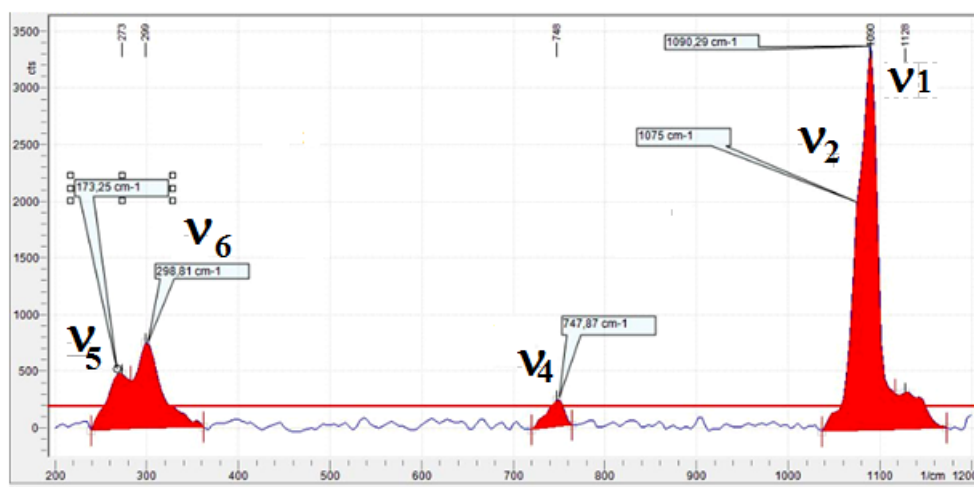


FIGURE 2.12 – Spectre Raman de la vatérite.

TABLE 2.5 – Les énergies des modes de vibrations interne de la vaterite [40,53].

$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$	$\nu_4(\text{cm}^{-1})$
1090	870	1450	747

- Le mode ν_1 correspond à des élongations symétriques de liaison covalente C-O [11].
- Le mode ν_2 , est dû aux vibrations hors plan, présente des déformations inobservables à cause de sa faible énergie [11].
- Le mode ν_3 correspond aux vibrations antisymétriques, elle est aussi de faible énergie [11].
- Le mode ν_4 correspond aux vibrations de déformations dans le plan.

TABLE 2.6 – Les energies des modes de vibrations externe de la vaterite.

$\nu_5(\text{cm}^{-1})$	$\nu_6(\text{cm}^{-1})$
267 (177)	300

Les modes de vibration de la molécule sont regroupés dans le **Tableau 2.6**.

Le mode ν_5 dû aux translations de la molécule CO_3^{-2} selon de l'axe a ou $a + b$. et le ν_6 , c'est la rotation de la molécule autour des mêmes axes [11].

2.9 Conclusion

L'analyse Raman est une technique d'analyse qualitative et quantitative très répandue, qui exploite l'effet Raman. Les raies lumineuses diffusées inélastiquement sont analysées et traduites en spectre par le spectromètre du même nom. Dans ce chapitre nous avons analysé les spectres des polymorphes de carbonate du calcium. La vaterite présente cinq bandes de diffusion de position 177 cm^{-1} , 298 cm^{-1} , 747 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} , la calcite et l'aragonite présentent quatre bandes de positions respectivement 155 cm^{-1} , 282 cm^{-1} , 713 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} et 155 cm^{-1} , 208 cm^{-1} , 709 cm^{-1} et 1087 cm^{-1} .

Le spectre Raman offre des informations très importantes sur le composé à travers l'analyse des vibrations et des rotations que l'échantillon représente. A cet effet elle est utilisée dans différents domaines de recherche mais présente tout de même certains inconvénients non négligeables, comme la faiblesse de son signal. Il existe toutefois un moyen d'avoir un bon signal, en utilisant une source de lumière très puissante mais cela peut entraîner la dégradation de l'échantillon. Aussi l'effet de fluorescence présente une intensité beaucoup plus grande que l'effet Raman au point de l'occulter totalement, ce qui suggère l'utilisation d'un filtre très sélectif et rend l'analyse difficile.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction

La synthèse de CaCO_3 représente la formation des mélanges de trois polymorphes avec des pourcentages différents. Lors de ces synthèses, la contribution de chaque phase varie avec les conditions expérimentales. Pour déterminer les pourcentages de ces phases, plusieurs méthodes d'analyses sont utilisées. La plus ancienne est l'analyse avec la diffraction des rayons X selon la méthode de Rietveld. En 2002 *N. V. Vagenas et al.* [48] ont utilisé la spectroscopie infrarouge et ont réussi à déterminer les concentrations de chaque phase dans un mélange binaire connaissant les absorbances et les absorbabilités de chaque élément.

Comme la spectroscopie Raman est une méthode d'analyse qualitative et quantitative de la même façon que la spectroscopie infrarouge, nous allons appliquer l'analyse Raman pour la mesure de la concentration de chaque phase. En effet, la spectroscopie infrarouge concerne les mêmes vibrations moléculaires que celles excitées dans le cas de la spectrométrie Raman (avec des probabilités différentes) [33], nous allons suivre alors la même méthode pour tracer les courbes d'étalonnages des phases que *Vagnas et al.*

En suivant le même principe que pour l'infrarouge, nous allons tracer les courbes d'étalonnage

de chaque bande de diffusion. Nous allons tracer des courbes de référence et aussi des courbes expérimentales. Les courbes décrivent l'évolution des surfaces relatives des bandes en fonction du pourcentage de l'une des phases. Les surfaces relatives sont normalisées par rapport au temps d'acquisition.

3.2 Les méthodes de calibrations

Afin de tracer les courbes d'étalonnage des différentes phases de CaCO_3 , nous nous sommes basés sur le même principe que celui utilisé dans le cas de l'analyse infrarouge. Dans leur analyse grâce à la spectrométrie IR, *N. V. Nagenas et al.* [48] ont utilisé l'expression :

$$A = \alpha \cdot c \quad (3.1)$$

Où : A : l'absorbance.

α : l'absorbabilité.

c : concentration de la phase.

La calcite absorbe à 713 cm^{-1} , la vatérite absorbe à 745 cm^{-1} et l'aragonite possède des bandes d'absorptions à 713 cm^{-1} et 700 cm^{-1} .

Dans le cas de l'IR, un mélange de calcite et de vatérite ou un mélange d'aragonite et de vatérite, les concentrations des phases sont [48] :

$$c_v = \frac{A^{745}}{\alpha_v^{745}}$$

$$c_A = \frac{A^{700}}{\alpha_A^{700}}$$

$$c_C = \frac{A^{713}}{\alpha_C^{713}}$$

Avec :

c_v est la concentration de la vatérite.

c_A représente la concentration d'aragonite.

c_c est la concentration de la calcite.

Et pour un mélange de calcite et d'aragonite :

$$c_A = \frac{A^{700}}{\alpha_A^{700}}$$

$$c_C = \frac{A^{713} - \alpha_A^{713} \times c_A}{\alpha_C^{713}}$$

En appliquant le même principe pour les surfaces des bandes obtenues dans nos spectres Raman, nous pouvons déterminer les pourcentages des phases présentes dans un mélange.

Pour ceci, nous proposons l'expression suivante pour quantifier l'intensité du signal émis par une vibration caractéristique du composé soumis au laser du spectromètre Raman :

$$S_i = \beta R_i . t . C \quad (3.2)$$

$$\frac{S_i}{t} = \beta R_i . C \quad (3.3)$$

S_i : surface de la bande caractéristique.

β : pourcentage de la phase considérée.

R_i : constante de diffusion Raman de cette phase/bande, cette constante est, bien entendue, proportionnelle à la probabilité de diffusion Raman.

t : temps d'acquisition du spectre.

C : la densité de laser.

Cette équation reste valable même si nous sommes en présence de deux phases différentes, ceci à condition que la bande caractéristique en question ne chevauche pas avec une autre. Son pourcentage est alors donné par l'équation suivante :

$$\beta = \frac{S_i}{R_i . t . C} \quad (3.4)$$

Comme les coefficients de diffusion Raman des phases sont constants, ayant des spectres Raman

des phases pures, nous pouvons utiliser l'équation (3.2) pour déterminer ces coefficients :

$$R_i = \frac{S_i}{t.C} \quad (3.5)$$

Donc, cette équation est valable pour les bandes observées suivantes :

- 282 cm⁻¹ et 713 cm⁻¹ pour la calcite.
- 209 cm⁻¹ et 709 cm⁻¹ pour l'aragonite.
- 1075 cm⁻¹, 177 cm⁻¹, 267 cm⁻¹ et 747 cm⁻¹ pour la vatérite.

Comme nous l'avons expliqué plus haut, cette équation reste valable seulement pour les bandes caractéristiques et qui n'observent pas de chevauchement avec d'autres bandes.

Dans le cas où une bande est commune à deux phases, nous proposons l'équation suivante :

$$S_j = \beta R_{1j}.t.C + (1 - \beta).R_{2j}.t.C \quad (3.6)$$

$$\frac{S_j}{t} = \beta R_{1j}.C + (1 - \beta).R_{2j}.C \quad (3.7)$$

La première partie étant la contribution de la phase 1 et la seconde est celle de la phase 2. Comme dans le cas de la bande à 1087 cm⁻¹ commune à la calcite et à l'aragonite ou la vatérite. Ou encore, la bande 155 cm⁻¹, commune à la calcite et à l'aragonite. Ce qui donne :

$$\beta = \left(\frac{\frac{S_j}{t.C} - R_{2j}}{R_{1j} - R_{2j}} \right) \quad (3.8)$$

S_j : surface de la bande commune.

R_{1j} , R_{2j} : constantes de diffusion Raman des deux phases.

t : temps d'acquisition du spectre.

β : pourcentage de la phase 1.

3.3 Les spectres Raman des phases pures obtenus expérimentalement

3.3.1 Les méthodes de synthèses des phases pures

Dans ce qui suit les phases pures ont été préparées par *M.Ouhnia*. La calcite est synthétisée à partir de 1M de K_2CO_3 et 1M de $CaCl_2$ dans 50 ml d' H_2O à température ambiante, puis séchée pendant 16h à $T=110^\circ C$.

L'aragonite est synthétisée en mélangeant 1M de K_2CO_3 et 1M de $CaCl_2$ chauffée à $90^\circ C$ puis séchée à $T=110^\circ C$ pendant 16h.

La vatérite est obtenue par le mélange de 3M de K_2CO_3 et une solution $CaCl_2$ de 3M. Le mélange a été séché à $33^\circ C$, filtrée et séchée à vide à la température ambiante pendant 48h.

3.3.2 Les méthodes de traitement des spectres

Le logiciel *Avasoft 7.3 Raman* permet de visualiser le signal transmis par la sonde au détecteur. Ce signal est proportionnel à l'intensité de la lumière diffusée par l'échantillon analysé, les photons diffusés seront transformés en courant. Nous obtenons des spectres d'intensité de photons diffusés en fonction de la longueur d'onde. Avec un logiciel plus performant, à savoir *Panorama* de la société *LabCognition*, nous avons corrigé la ligne de base de nos spectres et simulé les résultats avec un autre logiciel ; *Igor* de la société *Wavemetrics*. Ce dernier nous permet de visualiser et simuler les bandes par des gaussiennes même si elles sont partiellement masquées par le bruit (en connaissant leurs positions), comme il nous permet aussi de déterminer la surface de ces bandes.

Les spectres Raman des phases pures de bonne résolution ont été faits initialement par *M. Mostefaoui*, nous ferons référence à ces spectres comme faisant partie de l'échantillon (I) et les résultats de ce travail seront nommés échantillon (II), ils diffèrent dans les conditions expérimentales à savoir le temps d'acquisition et le nombre de spectres moyennés.

Les intensités de bandes de diffusion Raman dépendent de probabilités de diffusion Raman, ces

dernières sont déterminées théoriquement par *G. Placzek* en 1935 [49], et améliorées par *M. Jacon et al.*, en 1971 [49]. Elles dépendent aussi de la largeur de bandes diffusées, comme les valeurs de diffusion de notre composé sont indisponibles dans les bases de données, nous avons proposé une expression mathématique qui nous permet de les calculées en utilisant les résultats expérimentaux.

3.3.3 Les spectres Raman des phases pures de l'échantillon (I)

La calcite

Le spectre de la calcite est obtenu avec un temps d'acquisition de 4000 ms sur une moyenne de 20 spectres voir la **Figure 3.1** : La calcite possède quatre bandes de diffusion aux positions : 155

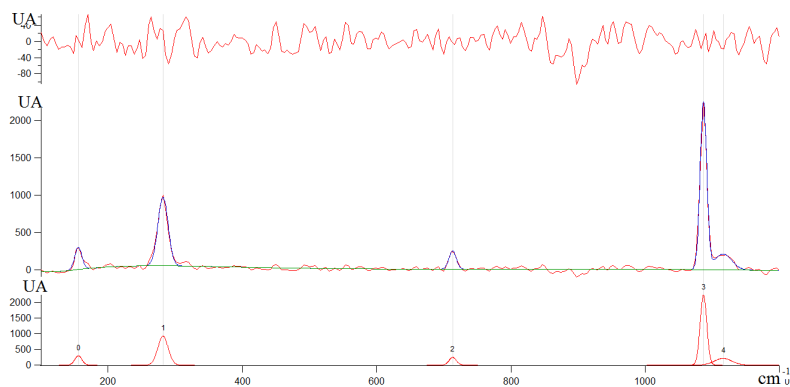


FIGURE 3.1 – Le spectre Raman de la calcite de l'échantillon (I).

155 cm^{-1} , 282 cm^{-1} , 713 cm^{-1} et 1087 cm^{-1} .

L'aragonite

Le spectre de l'aragonite est obtenu avec un temps d'acquisition de 6000 ms avec une moyenne sur 20 spectres. Voir la **Figure 3.2** : D'après ce spectre, l'aragonite possède quatre bandes de diffusion aux positions : 155 cm^{-1} , 208 cm^{-1} , 709 cm^{-1} et 1087 cm^{-1} d'intensités variables.

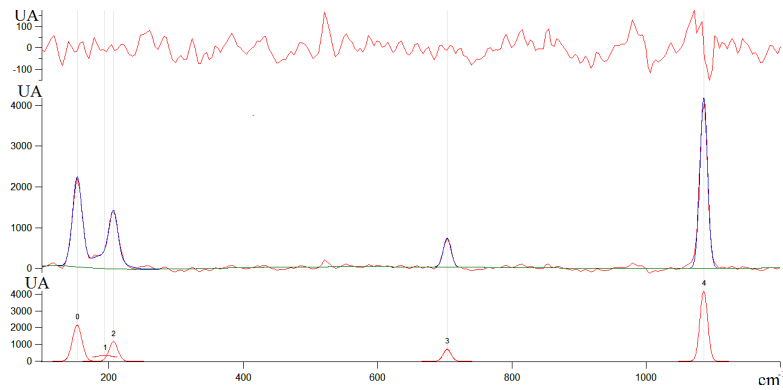


FIGURE 3.2 – Le spectre Raman d’aragonite de l’échantillon (I).

La vatérite

Le spectre Raman de la vatérite est fait dans des conditions de temps d’acquisition de 6000 ms sur une moyenne de 20 spectres. Le spectre de la vatérite est représenté dans la *Figure 3.3* :

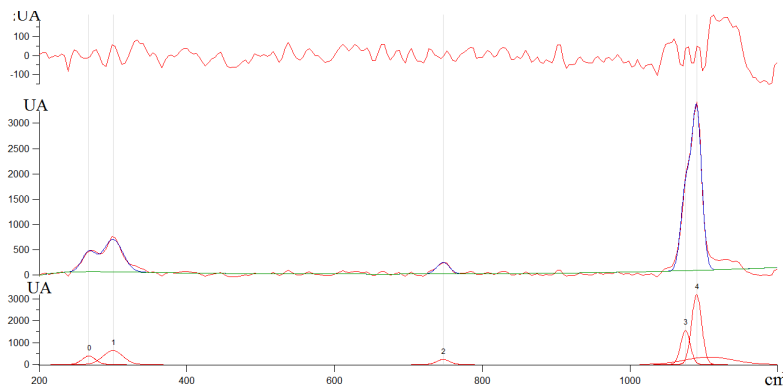


FIGURE 3.3 – Le spectre Raman de la vatérite de l’échantillon (I).

Contrairement à la calcite et à l’aragonite, la vatérite possède cinq bandes de diffusion : 267 cm^{-1} , 298 cm^{-1} , 747 cm^{-1} et 1075 cm^{-1} et 1091 cm^{-1} .

3.3.4 Les spectres Raman des phases pures de l’échantillon (II)

La calcite

Dans ce cas, le spectre de la calcite est obtenu avec un temps d’acquisition de 2000 ms, sur une moyenne de 20 spectres. Voir la *Figure 3.4* :

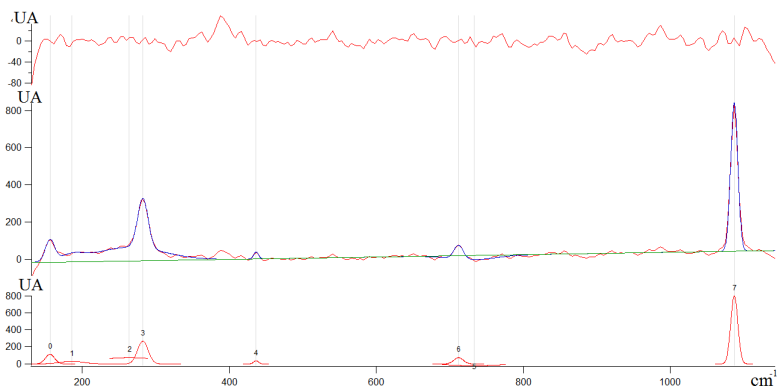


FIGURE 3.4 – Le spectre Raman de la calcite de l'échantillon (II).

Dans ce cas, nous avons observé les mêmes résultats obtenus dans le spectre de référence. Où les positions sont 155 cm^{-1} , 282 cm^{-1} , 713 cm^{-1} et 1087 cm^{-1} .

L'aragonite

Le spectre Raman d'aragonite est obtenu avec un temps d'acquisition de 2000 ms avec une moyenne sur 20 spectres. La *Figure 3.5* présente ce spectre déconvolué avec *Igor*. Ce spectre

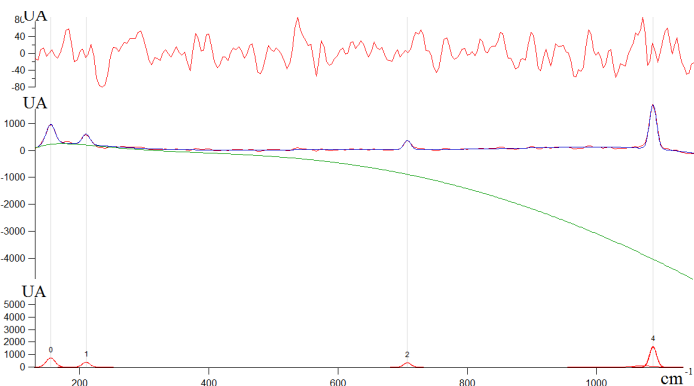


FIGURE 3.5 – Spectre Raman expérimental d'aragonite.

présente les quatre bandes de diffusion d'intensités variable dont les positions sont à 155 cm^{-1} , 208 cm^{-1} , 709 cm^{-1} et 1087 cm^{-1} .

La vatérite

Le spectre de la vatérite est fait avec un temps d'acquisition individuel de 1500 ms par spectre et sur une moyenne de 20 spectres, voir la **Figure 3.6** ci-dessous. Dans ce cas, la vatérite présente

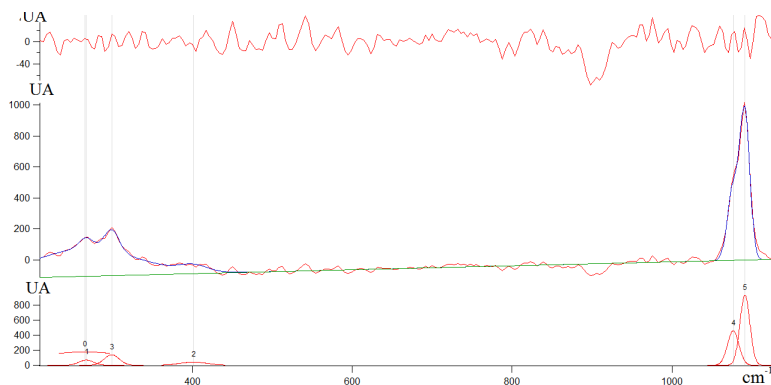


FIGURE 3.6 – Spectre Raman expérimental de la vatérite.

quatre bandes (au lieu de cinq) d'absorption d'intensités variables et de positions : 267 cm^{-1} , 298 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} .

3.3.5 Les spectres Raman des mélanges

A partir des phases pures, nous avons mélangé nos échantillons purs deux à deux, avec des pourcentages variables. Par exemple pour les mélanges calcite-vatérite, nous avons pris une masse m_0 de calcite à laquelle nous avons ajouté une masse m_1 de vatérite. Nous avons broyé le mélange dans un creusé bien nettoyé pour obtenir une bonne miscibilité. Par exemple, la masse totale doit être de 100% et les masse relatives de la calcite et la vatérite sont de respectivement 93% et 7%.

Ensuite, Nous avons pris une partie de ce mélange à laquelle nous avons ajouté une masse m_2 de vatérite. On mesure la nouvelle masse totale du nouveau mélange et l'on déduit les pourcentages des deux phases.

De la même manière nous avons réalisé les autres mélanges. Les spectres Raman de ces mélanges, sont deconvolués de la même manière que les phases pures.

Les mélanges calcite-vatérite

L'échantillon A : Le mélange A contient 78% de calcite et 22% de vatérite. Son spectre Raman est obtenu avec un temps d'acquisition de 2000 ms et une moyenne sur 20 spectres. Voir la **Figure 3.7** ci-dessous :

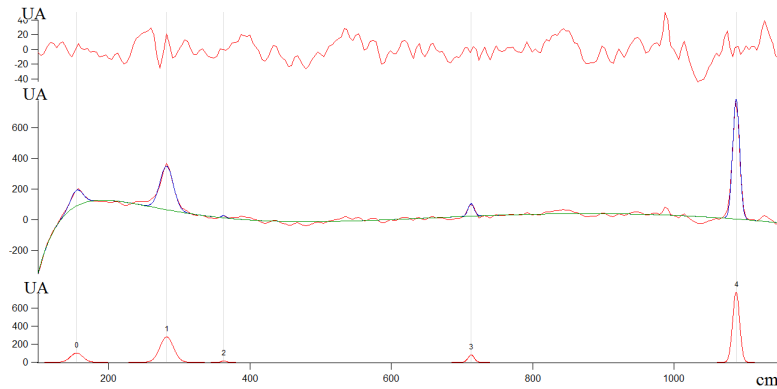


FIGURE 3.7 – Le spectre Raman de l'échantillon A.

Dans ce spectre, il n'y a que les quatre bandes caractéristiques de la calcite.

L'échantillon B : L'échantillon B contient 45% de calcite et 55% de vatérite. Le spectre Raman de l'échantillon B est représenté dans la **Figure 3.8**, il est obtenu avec un temps d'acquisition 2000 ms, sur 20 spectres moyennés.



FIGURE 3.8 – Le spectre Raman de mélange B.

Le mélange C : Le mélange C contient 11% de la calcite et 88% de vatérite, son spectre Raman est présenté dans la **Figure 3.9**. Il est obtenu avec un temps d'acquisition de 1000 ms sur 20 spectres moyennés.

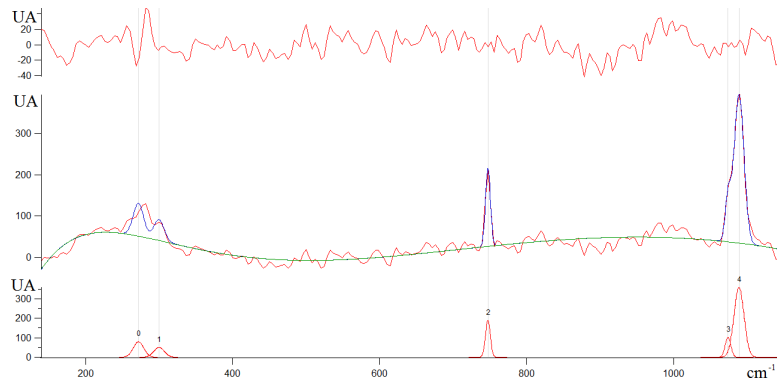


FIGURE 3.9 – Le Spectre Raman de mélange C.

Dans ce spectre, nous n'avons observé que les bandes caractéristiques de la vatérite.

Le mélange D : Le mélange D, contient 4.4% de calcite et 95.6% de vatérite, son spectre Raman est acquis pendant 1000 ms avec 20 spectres moyennés. La **Figure 3.10** présente son spectre Raman.

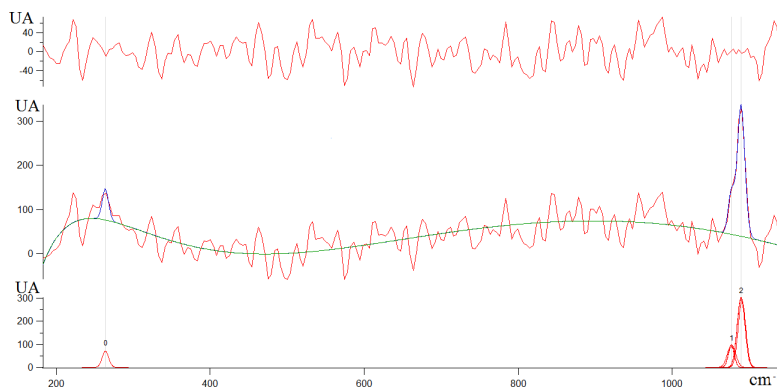


FIGURE 3.10 – Le spectre Raman de mélange D.

Dans ce spectre il n'y a que les bandes de la vatérite à 1075 cm^{-1} et 267 cm^{-1} et la bande commune à la calcite et la vatérite qui sont visibles alors que les deux autres sont noyées dans le bruit.

Les mélanges aragonite-vatérite

Mélange E : Le mélange E contient 79% de vatérite et 21% d'aragonite. Son spectre Raman est représenté sur la *Figure 3.11*. Il est acquis pendant de 2000 ms sur de 20 spectres.

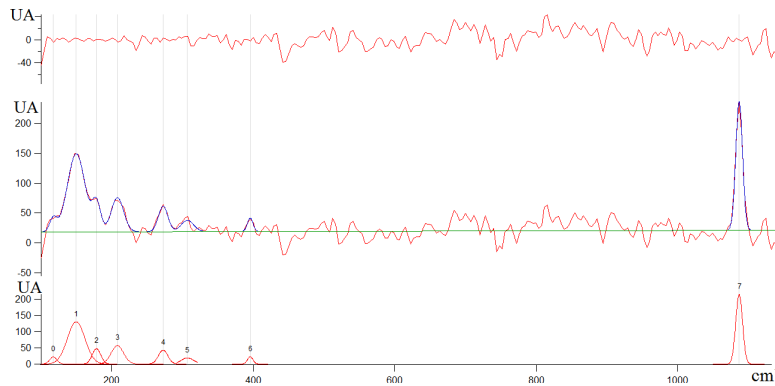


FIGURE 3.11 – Le spectre Raman de mélange E.

Seules les bandes 1, 3, 4 et 7 sont les bandes de diffusion propres au mélange, les autres bandes sont du bruit. La bande 2 située à 282 cm^{-1} est noyée dans le bruit. Nous remarquons dans ce spectre qu'il y a des bandes dues à la diffusion de l'aragonite telles que la bande à 208 cm^{-1} , d'autres sont dues à la diffusion de la vatérite comme celle à 178 cm^{-1} et une bande commune de position 1087 cm^{-1} .

Le mélange F : Le mélange F contient 55% de vatérite et 45% d'aragonite, voir son spectre Raman obtenu pendant 2000 ms sur 20 spectres, dans la *Figure 3.12* :

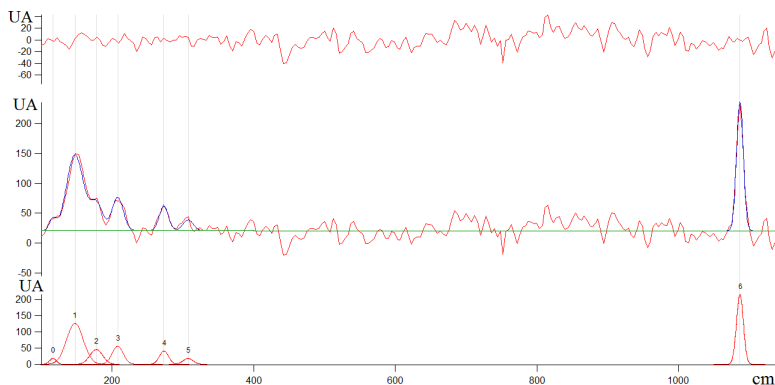


FIGURE 3.12 – Le spectre expérimental de l'échantillon F.

Dans ce spectre, nous avons observé les bandes de diffusion de l'aragonite. Nous avons représenté aussi les pics 0 et 2 qui ne sont que du bruit. Les bandes 1, 3 et 4 sont des bandes de diffusion de la vatérite, la bande 6 est commune de la vatérite et l'aragonite.

Mélange G : Le mélange G contient 11% de vatérite et 88% d'aragonite. Le spectre Raman de ce mélange est obtenu avec un temps d'acquisition 1000 ms, sur une moyenne de 20 spectres, voir la *Figure 3.13* :

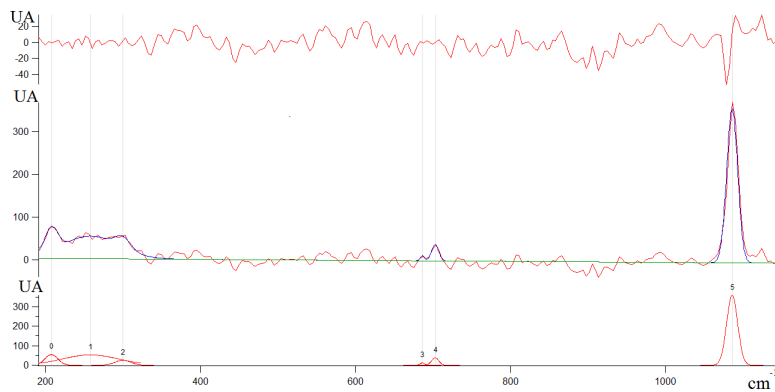


FIGURE 3.13 – Le spectre Raman de mélange G.

Dans ce spectre, nous n'avons observé que les bandes caractéristiques de l'aragonite, à savoir les bandes 0 et 4 aux positions 208 cm^{-1} et 708 cm^{-1} respectivement, et la bande commune à 1087 cm^{-1} . Les bandes de diffusion de la vatérite son masquées par bruit.

Les mélanges calcite-aragonite

Mélange H : Le mélange H contient 93% de calcite et 7% d'aragonite. Son spectre Raman est obtenu avec un temps d'acquisition de 2000 ms sur une moyenne de 20 spectres, voir le spectre Raman de la *Figure 3.14* :

Nous observons les bandes caractéristiques 0, 3 et 6 aux positions respectives de 155 cm^{-1} , 282 cm^{-1} et 713 cm^{-1} , la bande 7 est la bande commune de la calcite et l'aragonite à 1085 cm^{-1} .

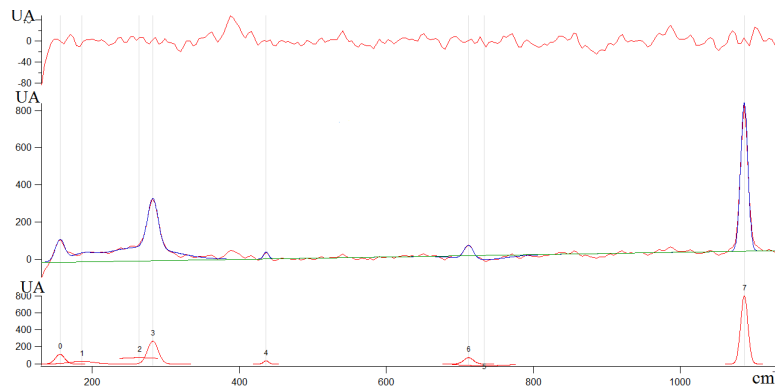


FIGURE 3.14 – Le spectre Raman de mélange H.

Le mélange I : Ce mélange contient 75% de calcite et 25% d'aragonite. Le spectre Raman du mélange I est obtenu avec le même temps d'acquisition que les autres, à savoir 2000 ms et moyenné sur 20 spectres, voir la *Figure 3.15* :

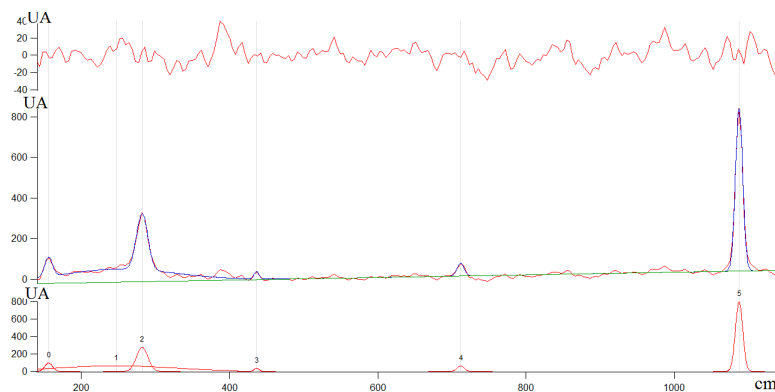


FIGURE 3.15 – Le spectre Raman de mélange I.

Même dans ce cas il n'y a que les bandes de diffusion dues à la calcite aux positions 155 cm^{-1} , 282 cm^{-1} et 713 cm^{-1} et la bande commune est à 1087 cm^{-1} .

3.4 Analyse des spectres des mélanges

Dans ce qui suit nous avons utilisé le logiciel *Igor* pour approximer les bandes de vibration dans les spectres Raman par des gaussiennes. Après avoir obtenu les surfaces, nous appliquons l'équation (3.3) donnée dans la partie méthodes de calibration pour calculer les surface relatives.

Les phases pures

Calcite de l'échantillon (I) : A partir du spectre de la *Figure 3.1* et en utilisant le logiciel *Igor*, on calcul les surfaces et les surfaces relatives des bandes que nous représentons dans le *Tableau 3.1* :

TABLE 3.1 – Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de la calcite de l'échantillon (I).

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
155	3866.20	0.97
282	17347.00	4.34
713	3262.80	0.82
1087	27133.00	6.78

Calcite de l'échantillon (II) : Les surfaces et les surfaces relatives des bandes du spectre de la *Figure 3.4* sont résumées dans le *Tableau 3.2* :

TABLE 3.2 – Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de la calcite de l'échantillon (II).

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
155	4350.00	2.18
282	13168.00	6.58
713	3020.10	1.51
1087	19096.00	9.51

Aragonite de l'échantillon (I) : A partir de la *Figure 3.2* et à l'aide du logiciel *Igor*, les surfaces et les surfaces relatives de l'aragonite de l'échantillon (I) sont illustrées dans le *Tableau 3.3*.

TABLE 3.3 – Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de l'aragonite de l'échantillon (I).

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
155	38749.00	6.46
208	26324.00	4.39
703	10160.00	1.69
1087	58977.00	9.83

Aragonite de l'échantillon (II) : Les résultats d'analyse de spectre de la *Figure 3.5* sont donnés dans le *Tableau 3.4* ci-dessous :

TABLE 3.4 – Les surfaces et surfaces relatives des bandes de l'aragonite de l'échantillon (II).

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
155	20060.00	6.46
208	11567.00	4.39
708	4188.4	1.69
1087	20928.00	9.83

Vatérite de l'échantillon (I) : Le *Tableau 3.5* ci-dessous illustre les surfaces et les surfaces relatives des bandes de la vatérite de l'échantillon (I).

TABLE 3.5 – Les surfaces et surfaces relatives des bandes de la vatérite dans l'échantillon (I).

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
267	8688.50	1.45
298	21052.00	3.51
747	4887.90	0.81
1075	24586.00	4.10
1090	53986.00	9.00

Vatérite de l'échantillon (II) : Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de spectre représenté dans la *Figure 3.6*, sont résumées dans le *Tableau 3.6* :

TABLE 3.6 – Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de la vatérite de l'échantillon (II).

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
267	1583.30	1.06
298	3298.10	2.20
1075	8152.70	5.44
1090	14448.00	9.63

Mélanges calcite-vatérite

Le mélange A : D'après la *Figure 3.7*, les surfaces et les surfaces relatives sont représentées dans le *Tableau 3.7* : Nous remarquons une diminution dans les surfaces de ces bandes lorsqu'on

TABLE 3.7 – Les surfaces et les surfaces relatives des bande de mélange A.

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
155	1749.00	0.87
282	5515.20	2.76
713	785.69	0.39
1087	9391.60	4.70

les compare aux mêmes bandes dans la calcite pure donnée dans le *Tableau 3.2*.

Le mélange B : A partir du spectre représenté sur la *Figure 3.8*, nous avons évalué les surfaces et les surfaces relatives qui sont représentées dans le *Tableau 3.8* : Nous remarquons une réduction

TABLE 3.8 – Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de mélange B.

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
155	581.81	0.29
177	379.17	0.19
267	889.06	0.44
282	2922.1	1.46
298	524.07	0.26
1087	6354.7	3.18

dans les surfaces relatives des bandes caractéristiques de la calcite et l'absence de la bande de position

713 cm^{-1} et aussi l'apparition des bandes caractéristiques de la vatérite : 177 cm^{-1} , 267 cm^{-1} , 298 cm^{-1} .

Mélange C : Les surfaces et les surfaces relatives des bandes du spectre la *Figure 3.9* sont illustrées dans le *Tableau 3.9*. Nous n'avons observé que les bandes de diffusion de la vatérite,

TABLE 3.9 – Les surfaces et surfaces relatives des bandes de mélange C.

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
267	1402.00	1.40
1075	970.59	0.97
1091	6105.00	6.11

avec des surfaces relatives inférieures à celle de la vatérite pure.

Le mélange D : Les surfaces et les surfaces relatives de ces bandes observées dans la *Figure 3.10* sont reportées sur le *Tableau 3.10* ci-après :

TABLE 3.10 – Les surfaces et surfaces relatives des bandes de mélange D.

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
267	1667.8	1.67
1075	1212.1	1.21
1091	3664.4	3.66

Dans ce mélange, nous avons observé une augmentation dans les surfaces relatives des bandes de la vatérite.

Mélange aragonite-vatérite

Mélange E : Les surfaces et les surfaces relatives de ces bandes observées dans la *Figure 3.11* sont reportées sur le *Tableau 3.11* :

Dans le spectre de ce mélange, nous avons observé des bandes caractéristiques de l'aragonite et de la vatérite mais avec des surfaces inférieures à celles de l'aragonite pure et la vatérite pure.

TABLE 3.11 – Les surfaces et surfaces relatives des bandes de mélange E.

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
155	2738.30	1.37
177	408.63	0.20
208	574.84	0.29
267	532.80	0.27
1087	2918.6	1.46

Échantillon F : Les surfaces et les surfaces relatives des bandes observées sur la *Figure 3.12* sont données dans le *Tableau 3.12* : Nous remarquons une réduction dans les surfaces relatives

TABLE 3.12 – Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de mélange F.

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
155	3124.70	1.56
177	384.15	0.19
208	887.76	0.44
267	478.48	0.24
298	524.51	0.26
1087	2924.30	1.56

des bandes caractéristiques de la vaterite et l'augmentation des surfaces relatives des bandes d'aragonite relativement aux des mêmes bandes dans le cas du mélange E.

Échantillon G : Les surfaces et les surfaces relatives de ces bandes observées dans la *Figure 3.13* sont données dans le *Tableau 3.13* : Nous remarquons l'absence des bandes propres à la

TABLE 3.13 – Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de mélange G.

Position (cm^{-1})	Surface (U.A)	Surface relative
208	486.92	0.49
708	437.51	0.44
1087	6025.50	6.03

vaterite et l'accroissement dans les surfaces relatives des bandes particuliers d'aragonite.

Mélange aragonite-calcite

Le mélange H : Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de spectre de la *Figure 3.14* sont regroupées dans le *Tableau 3.14* : Pour cet échantillon, les bandes de diffusion d'aragonite

TABLE 3.14 – Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de mélange H.

Position (cm ⁻¹)	Surface (U.A)	Surface relative
155	2173.80	1.09
282	5595.20	2.80
713	825.89	0.41
1087	9697.20	4.84

sont invisibles à cause de sa faible concentration, et la variation des surfaces des bandes de la calcite par rapport à la calcite pure confirme l'existence d'une autre phase autre que la calcite.

Le mélange I : Les surfaces et les surfaces relatives des bandes observées dans spectre de la *Figure 3.15* sont regroupées dans le *Tableau 3.15* : Nous avons remarqué une faible diminution

TABLE 3.15 – Les surfaces et les surfaces relatives des bandes de mélange I.

Position (cm ⁻¹)	Surface (U.A)	Surface relative
155	1554.4	0.78
282	5217.6	2.61
713	747.94	0.37
1087	9707	4.85

dans les surfaces relatives des bandes typiques de la calcite, et une faible augmentation de la surface relative de la bande commune 1087 cm⁻¹.

3.5 Les probabilités de diffusion Raman

Comme les probabilités de diffusion Raman de CaCO₃ sont indisponibles dans les bases de données que nous possédons, nous allons les calculer à partir des résultats expérimentaux, en utilisant l'équation 3.3 donnée dans la partie **Méthodes de calibration**.

3.5.1 La calcite

Pour calculer les probabilités de diffusion Raman pour notre échantillon de calcite de l'échantillon (I) nous avons utilisé les surfaces des bandes de la **Figure 3.1** et pour la calcite de l'échantillon (II) nous avons utilisé les surfaces des bandes de la **Figure 3.4**, voir le **Tableau 3.16**.

TABLE 3.16 – Probabilités de diffusion Raman de la calcite dans les échantillons (I) et (II).

Position (cm ⁻¹)	Probabilité de diff. de l'échantillon (I)	Probabilité de diff. de l'échantillon (II)
155	0.97	2.18
282	4.34	6.58
713	0.82	1.51
1087	6.78	9.51

3.5.2 L'aragonite

Pour l'aragonite de l'échantillon (I) nous avons utilisé les surfaces des bandes de la **Figure 3.2** et pour l'aragonite de l'échantillon (II), nous avons utilisé les surfaces des bandes de la **Figure 3.5**, voir le **Tableau 3.17**.

TABLE 3.17 – Probabilités de diffusion Raman de l'aragonite dans les échantillons (I) et (II).

Position (cm ⁻¹)	Probabilité de diff. de l'échantillon (I)	Probabilité de diff. de l'échantillon (II)
155	6.46	10.03
208	4.39	5.78
703	1.69	2.09
1087	9.83	10.46

3.5.3 La vatérite

Pour la vatérite de l'échantillon (I) nous avons utilisé les surfaces des bandes de la **Figure 3.3** et pour la vatérite de l'échantillon (II) nous avons utilisé les surfaces des bandes de la **Figure 3.6**, voir le **Tableau 3.18**.

TABLE 3.18 – Probabilités de diffusion Raman de la vatérite dans les échantillons (I) et (II).

Position (cm^{-1})	Probabilité de diff. de l'échantillon (I)	Probabilité de diff. de l'échantillon (II)
267	1.45	1.06
298	3.51	2.20
747	0.81	-
1075	4.1	5.44
1090	9	9.63

3.6 Les courbes d'étalonnage théoriques (idéales)

Dans tout ce qui suit, nous allons utiliser les équations (3.3) et (3.7) pour tracer les courbes d'étalonnage. La première est utilisée pour tracer les courbes d'étalonnage des bandes caractéristiques, la seconde équation pour tracer les courbes d'étalonnage des bandes communes. Les probabilités de diffusion que nous avons utilisé sont celles calculées précédemment.

3.6.1 La calcite

Les courbes d'étalonnages des bandes caractéristiques

Les bandes caractéristiques de la calcite sont les bandes situées à 282 cm^{-1} et 713 cm^{-1} . Les courbes des échantillons (I) et (II) sont représentées dans les figures ci-dessous. Elles sont obtenues en utilisant les probabilités de diffusion calculées précédemment et l'équation (3.3) donnée dans la partie méthodes de calibration.

La bande 282 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 282 cm^{-1} dans l'échantillon (I) est représentée dans la *Figure 3.16* :

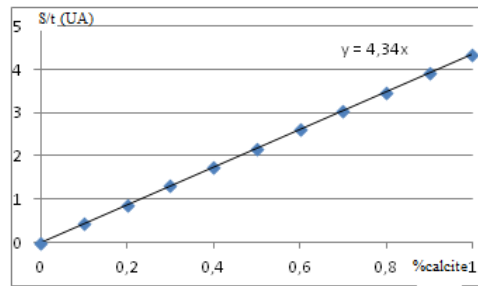


FIGURE 3.16 – L'évolution de la surface relative de bande 282 cm^{-1} en fonction du pourcentage de la calcite dans l'échantillon I.

La bande 282 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 282 cm^{-1} dans l'échantillon (II) est représentée dans la *Figure 3.17* :

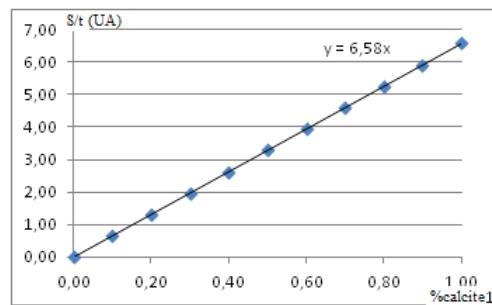


FIGURE 3.17 – L'évolution de la surface relative de la bande 282 cm^{-1} en fonction du pourcentage de la calcite dans l'échantillon II.

La bande 713 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 713 cm^{-1} dans l'échantillon (I) est représentée dans la *Figure 3.18* :

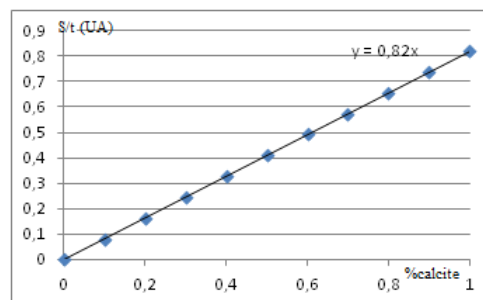


FIGURE 3.18 – L'évolution de la surface relative de bande 713 cm^{-1} en fonction du pourcentage de la calcite dans l'échantillon (I).

La bande 713 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 713 cm^{-1} dans l'échantillon (II) est représentée dans la *Figure 3.19* :

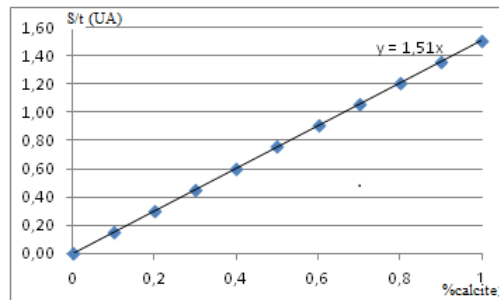


FIGURE 3.19 – L'évolution de la surface relative de bande 713 cm^{-1} en fonction du pourcentage de la calcite dans l'échantillon (II).

3.6.2 L'Aragonite :

Nous suivons les mêmes étapes que dans le cas de la calcite, nous allons tracer les courbes d'étalonnage des bandes caractéristiques de l'aragonite. Les bandes caractéristiques de l'aragonite sont à 208 cm^{-1} et 709 cm^{-1} .

Les bandes caractéristiques

La position 208 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 208 cm^{-1} dans l'échantillon (I) est représentée dans la *Figure 3.20* :

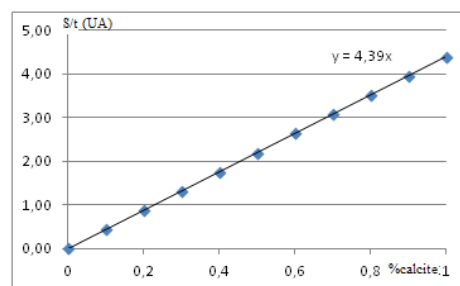


FIGURE 3.20 – La surface relative de bande 208 cm^{-1} d'aragonite en fonction du pourcentage d'aragonite dans l'échantillon (I).

La position 208 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 208 cm^{-1} dans l'échantillon (I) est représentée dans la *Figure 3.21*.

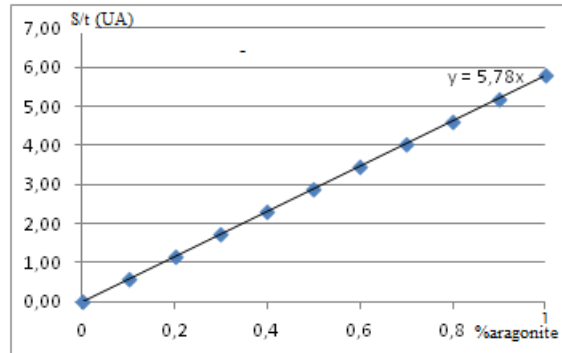


FIGURE 3.21 – L'évolution de la surface relative de bande 208 cm^{-1} en fonction du pourcentage d'aragonite dans l'échantillon (II).

La position 708 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 708 cm^{-1} est représentée dans la *Figure 3.22* dans l'échantillon (I).

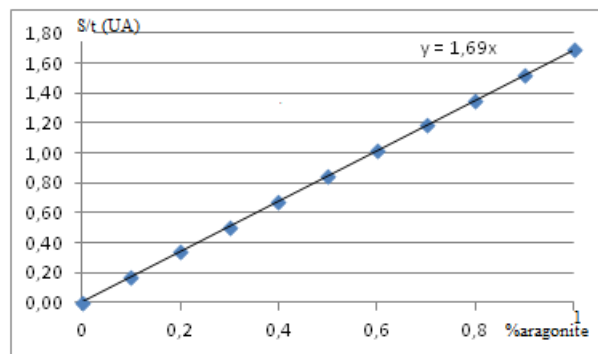


FIGURE 3.22 – L'évolution de la surface relative de bande 708 cm^{-1} d'aragonite en fonction du pourcentage d'aragonite dans l'échantillon (I).

La position 708 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 708 cm^{-1} est représentée dans la *Figure 3.23*.

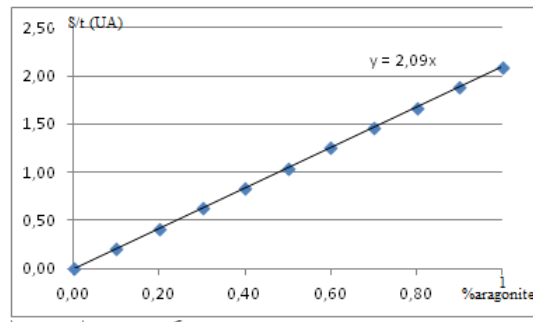


FIGURE 3.23 – L'évolution de la surface relative de bande 708 cm^{-1} en fonction du pourcentage de l'aragonite dans l'échantillon (II).

3.6.3 La vatérite

Contrairement aux phases précédentes, la vatérite possède quatre bandes de diffusion caractéristique aux positions : 267 cm^{-1} , 298 cm^{-1} , 747 cm^{-1} et 1075 cm^{-1} .

Les courbe des bandes caractéristiques

La position 267 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 267 cm^{-1} pour l'échantillon (I) est représentée dans la *Figure 3.24*.

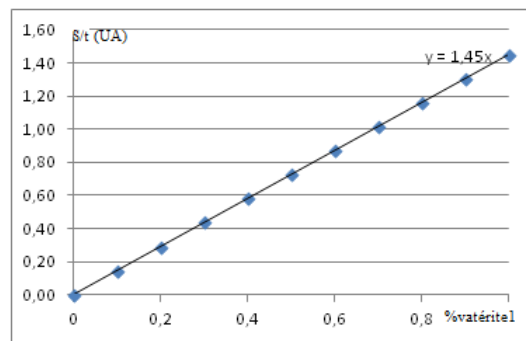


FIGURE 3.24 – L'évolution de la surface relative de bande 267 cm^{-1} d'aragonite en fonction du pourcentage de la vatérite dans l'échantillon (I).

La position 267 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 267 cm^{-1} pour l'échantillon (II) est représentée sur la *Figure 3.25*.

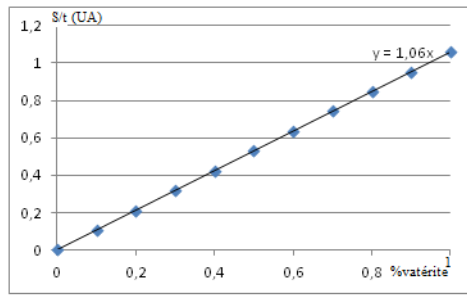


FIGURE 3.25 – L'évolution de la surface relative de bande 267 cm^{-1} en fonction du pourcentage de vaterite dans l'échantillon (II)

La position 298 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 298 cm^{-1} dans l'échantillon (I) est représentée dans la *Figure 3.26*.

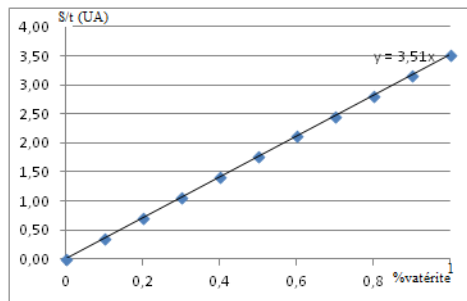


FIGURE 3.26 – La surface relative de bande 298 cm^{-1} de la vaterite en fonction du pourcentage de la vaterite dans l'échantillon (I).

La position 298 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 298 cm^{-1} dans l'échantillon (II) est représentée dans la *Figure 3.27*.

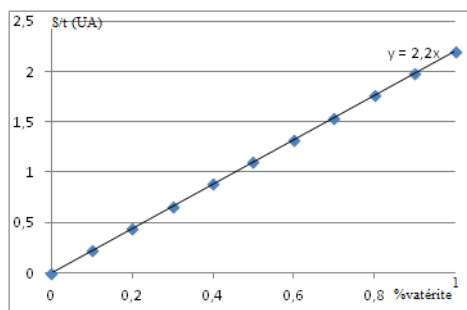


FIGURE 3.27 – L'évolution de la surface relative de bande 298 cm^{-1} en fonction du pourcentage de vaterite dans l'échantillon (II).

La position 747 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 747 cm^{-1} pour l'échantillon (I) est représentée dans la *Figure 3.28* :

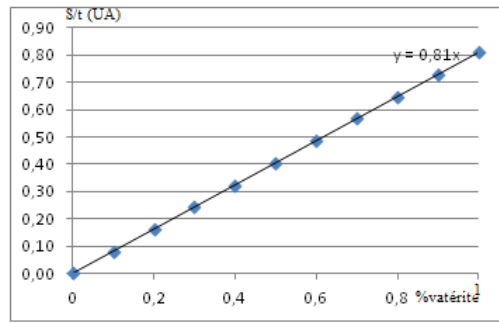


FIGURE 3.28 – La surface relative de bande 747 cm^{-1} de la vaterite en fonction du pourcentage de la vaterite dans l'échantillon (I).

La position 747 cm^{-1} : Dans mes expériences, je n'ai pas pu obtenir la bande 747 cm^{-1} à cause d'un problème technique de notre appareil (un pixel chaud : un pic de bruit qui apparaît à la position exacte de cette bande).

La position 1075 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 1075 cm^{-1} de l'échantillon (I) est représentée dans la *Figure 3.29* :

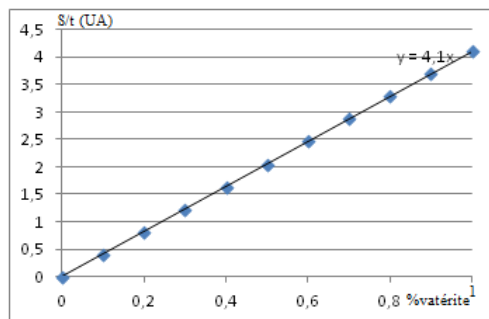


FIGURE 3.29 – L'évolution de la surface relative de bande 1075 cm^{-1} de la vaterite en fonction du pourcentage de la vaterite.

La position 1075 cm^{-1} : La courbe d'étalonnage de la bande 1075 cm^{-1} pour l'échantillon (II) est représentée dans la *Figure 3.30* :

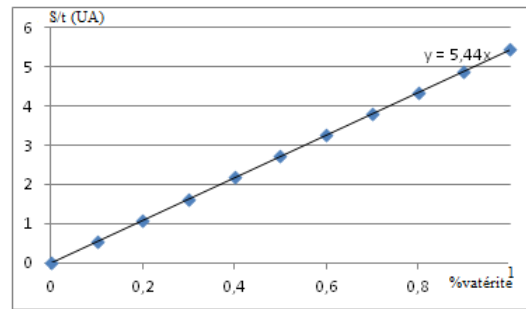


FIGURE 3.30 – L'évolution de la surface relative de la bande 1075 cm^{-1} en fonction du pourcentage de vaterite dans l'échantillon (II).

3.6.4 La bande commun des trois phases

Mélange calcite-aragonite :

Dans le premier cas nous allons utiliser l'expression (3.7) donnée dans la partie **Méthodes de calibration**, où le β est le pourcentage de la calcite. Donc, dans le cas de 0% de calcite il n'y a que de l'aragonite, la surface relative est la probabilité de diffusion de l'aragonite, et pour 100% de calcite (0% d'aragonite) la surface relative est la probabilité de diffusion de la calcite. Ces valeurs ont été calculées dans la partie probabilité de diffusion Raman, à partir des **Tableaux 3.16 et 3.17**.

La **Figure 3.31** représente l'allure de la courbe d'étalonnage de la bande 155 cm^{-1} dans un mélange calcite-aragonite en fonction de **pourcentage de la calcite** dans l'échantillon (I). Nous

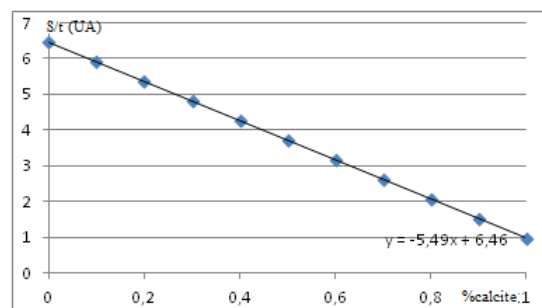


FIGURE 3.31 – L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} dans un mélange calcite-aragonite en fonction de pourcentage de la calcite dans l'échantillon (I).

remarquons une décroissance de la surface relative avec la croissance de **pourcentage de calcite**, que l'on peut expliquer par le fait que la probabilité de diffusion de la calcite est inférieure de celle

d'aragonite. Cela peut être expliqué en étudiant le cas où la même courbe est tracée en fonction de pourcentage de l'aragonite.

la **Figure 3.32** qui représente l'allure de la courbe d'étalonnage de la bande 155 cm^{-1} dans un mélange calcite-aragonite en fonction de **pourcentage de la calcite** dans l'échantillon (II).

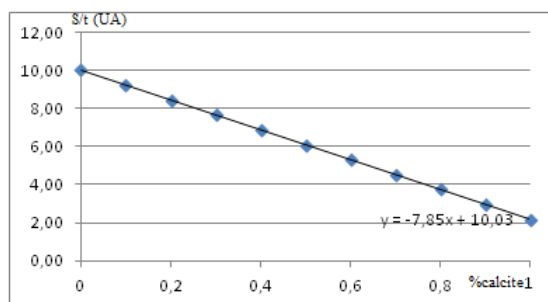


FIGURE 3.32 – L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la calcite dans les mélanges calcite-va tér ite pour l'échantillon (II).

La **Figure 3.33** qui représente l'allure de la courbe d'étalonnage de la bande 155 cm^{-1} dans un mélange calcite-aragonite en fonction de **pourcentage de l'aragonite** dans l'échantillon (I).

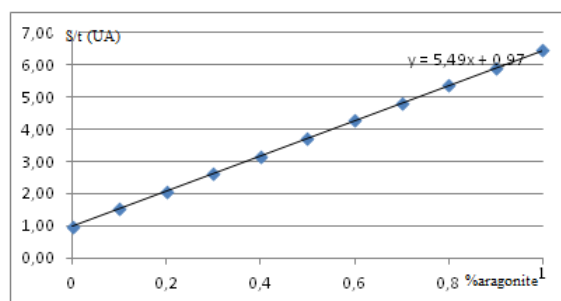


FIGURE 3.33 – L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} dans les mélanges calcite-aragonite en fonction de pourcentage de l'aragonite pour l'échantillon (I).

la **Figure 3.34** qui représente l'allure de la courbe d'étalonnage de la bande 155 cm^{-1} dans un mélange calcite-aragonite en fonction de **pourcentage de l'aragonite** dans l'échantillon (II).

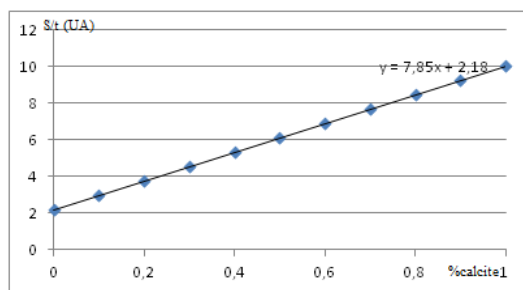


FIGURE 3.34 – L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} dans les mélanges calcite-aragonite en fonction de pourcentage de l'aragonite pour l'échantillon (II).

La **Figure 3.35** ci-dessous présente l'allure de la courbe d'étalonnage de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de **pourcentage de la calcite** dans l'échantillon (I).

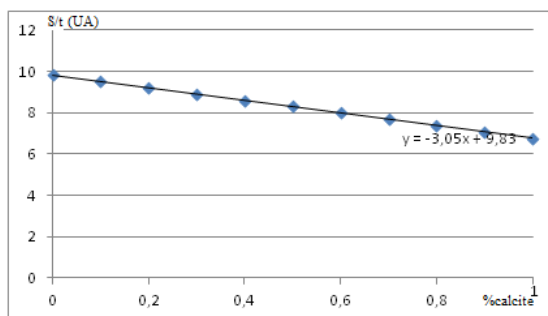


FIGURE 3.35 – La courbe d'étalonnage de bande 1087 cm^{-1} en fonction du pourcentage de la calcite dans les mélange calcite-aragonite dans l'échantillon (I).

La **Figure 3.36** ci-dessous présente l'allure de la courbe d'étalonnage de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de **pourcentage de la calcite** dans les mélanges calcite-aragonite pour l'échantillon (II).

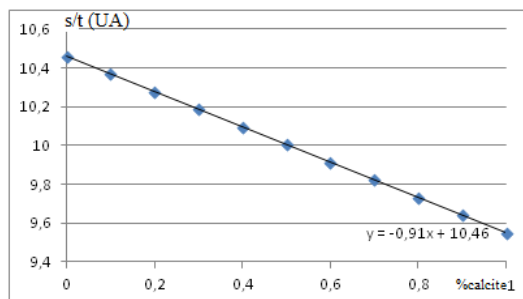


FIGURE 3.36 – L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la calcite pour les mélanges calcite-aragonite dans l'échantillon (II).

La surface relative de la bande 1087 cm^{-1} décroît avec le pourcentage de la calcite parce que la probabilité de diffusion d'aragonite est supérieure à celle de la calcite pour cette bande. Ce qui est expliqué par la croissance de la surface relative de la même bande dans les mêmes mélanges en fonction de **pourcentage de l'aragonite** dans l'échantillon (I), voir la *Figure 3.37*.

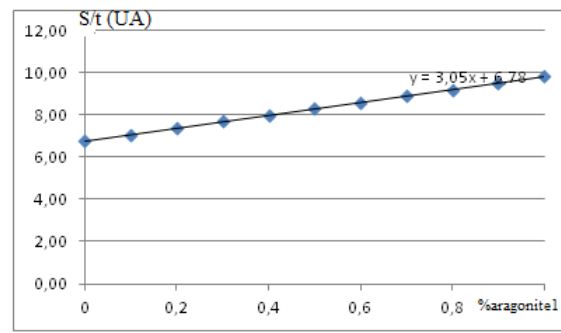


FIGURE 3.37 – Surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de l'aragonite dans l'échantillon (I).

La *Figure 3.38* présente la courbe d'étalonnage de la bande 1087 cm^{-1} dans les mélanges calcite-aragonite en fonction de **pourcentage d'aragonite** pour l'échantillon (II).

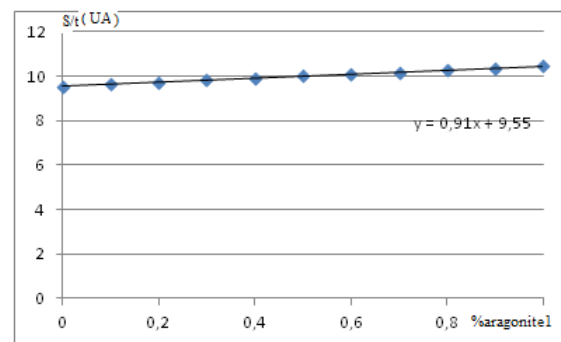


FIGURE 3.38 – L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage d'aragonite dans l'échantillon (II).

Mélange calcite-vatérite

Dans le cas des mélanges ne contenant pas de l'aragonite (Calcite Vatérite) nous aurons une courbe croissante en fonction du **pourcentage de la calcite** car elle est la seule à contribuer.

La bande de position 155 cm^{-1} : La *Figure 3.39* est établie pour la bande à 155 cm^{-1} où seule la calcite contribue (la vaterite n'a pas de bande caractéristique dans cette région). La courbe

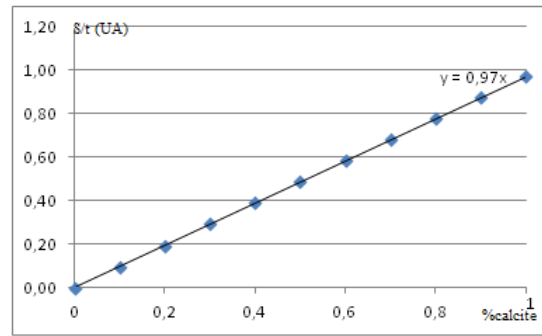


FIGURE 3.39 – L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la calcite, pour un mélange de calcite-vaterite dans l'échantillon (I).

d'étalonnage de la bande 155 cm^{-1} pour les mélanges calcite-vaterite en fonction du **pourcentage de calcite** pour l'échantillon (I), est représentée dans la *Figure 3.40*.

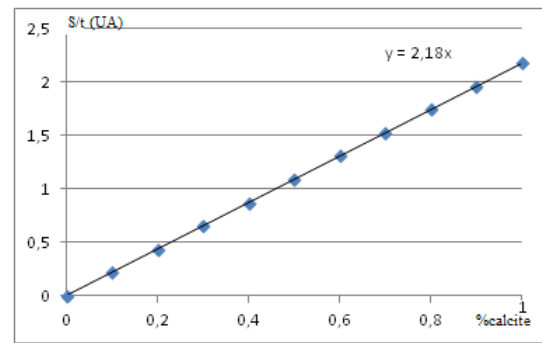


FIGURE 3.40 – L'évolution de la surface relative de bande 155 cm^{-1} en fonction du pourcentage de calcite dans un mélange calcite-vaterite pour l'échantillon (II).

La *Figure 3.41* présente la courbe d'étalonnage de la bande 1087 cm^{-1} dans les mélanges calcite-vaterite en fonction de **pourcentage de la calcite** pour l'échantillon (I).

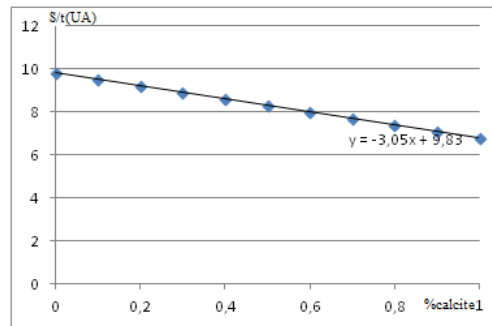


FIGURE 3.41 – L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction du pourcentage de la calcite dans les mélanges calcite-vatérite dans l'échantillon (I).

La *Figure 3.42* ci-dessous présente la courbe d'étalonnage de la bande 1087 cm^{-1} dans les mélanges calcite-vatérite en fonction de **pourcentage de la calcite** dans l'échantillon (II).

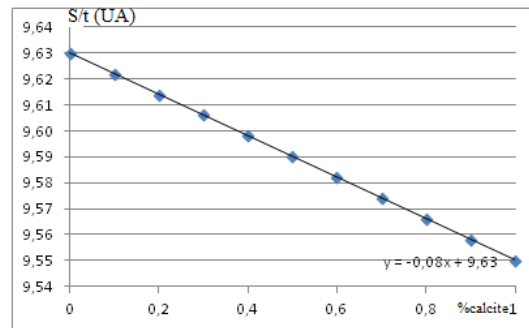


FIGURE 3.42 – L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} dans les mélanges calcite-vatérite en fonction de pourcentage de la calcite dans l'échantillon (II).

La *Figure 3.43* présente l'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction du **pourcentage de la vatérite** pour les mélanges calcite-vatérite dans l'échantillon (I).

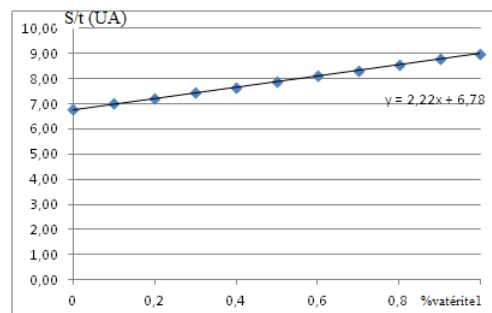


FIGURE 3.43 – L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la vatérite dans l'échantillon (I).

La **Figure 3.44** présente l'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de **pourcentage de la vatérite**. Pour les mélanges calcite-vatérite dans **l'échantillon (II)**.

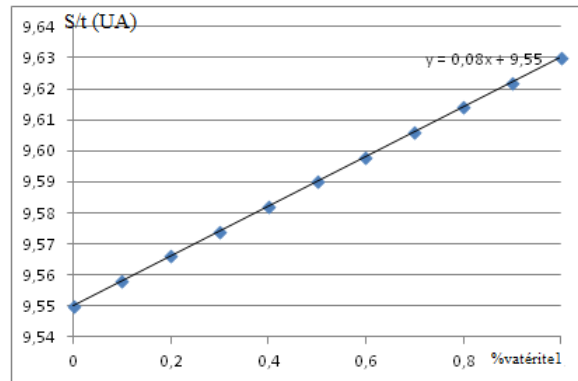


FIGURE 3.44 – L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la vatérite dans les mélanges calcite-vatérite dans l'échantillon (II).

Les mélanges aragonite-vatérite :

Pour un mélange aragonite-vatérite, la courbe d'étalonnage de la bande 155 cm^{-1} en fonction du **pourcentage d'aragonite** pour dans l'échantillon (I) est représentée dans la **Figure 3.45**.

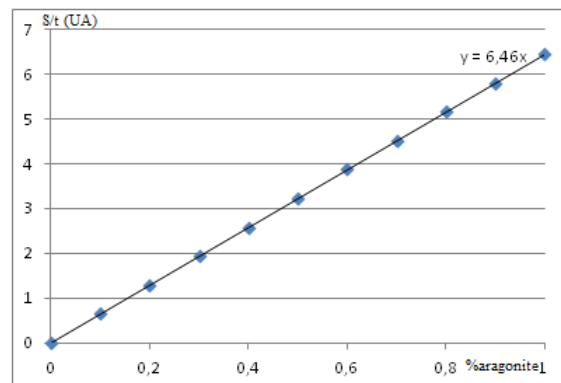


FIGURE 3.45 – L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} en fonction du pourcentage d'aragonite dans un mélange aragonite-vatérite pour l'échantillon (I).

Pour un mélange aragonite-vatérite, la courbe d'étalonnage de la bande 155 cm^{-1} en fonction du **pourcentage d'aragonite** pour dans l'échantillon (II) est représentée dans la **Figure 3.46**.

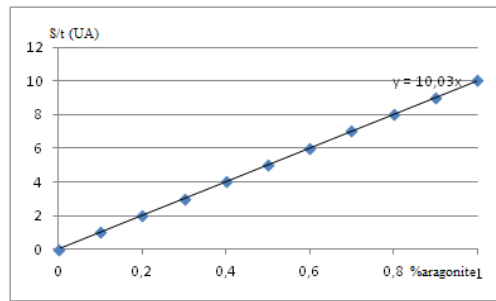


FIGURE 3.46 – L'évolution de la surface relative de la bande 155 cm^{-1} en fonction du pourcentage d'aragonite dans un mélange aragonite-vaérite pour l'échantillon (II).

La *Figure 3.47* présente l'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de **pourcentage d'aragonite** pour les mélanges aragonite-vaérite dans l'échantillon (I).

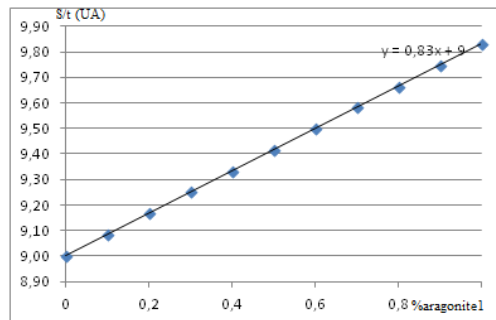


FIGURE 3.47 – L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de l'aragonite dans l'échantillon (I).

La *Figure 3.48* présente l'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de **pourcentage d'aragonite** pour les mélanges aragonite-vaérite dans l'échantillon (II).

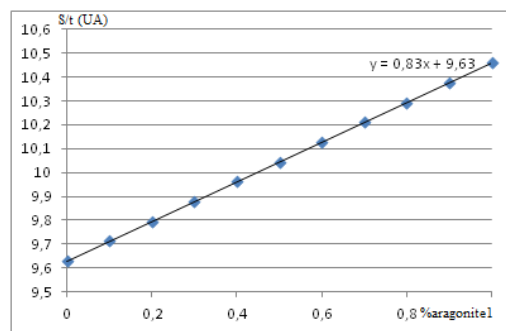


FIGURE 3.48 – L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction des mélanges aragonite-vaérite en fonction de pourcentage d'aragonite dans l'échantillon (II).

Les mélanges aragonite-vatérite :

La **Figure 3.49** présente la courbe d'étalonnage de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de **pourcentage de la vatérite dans l'échantillon (I)**.

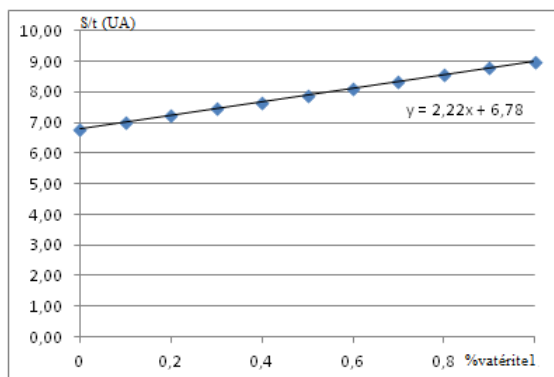


FIGURE 3.49 – L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la vatérite dans l'échantillon (I).

La courbe est une droite décroissante de pente $-0,83$.

La **Figure 3.50** présente la courbe d'étalonnage de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de **pourcentage de la vatérite dans l'échantillon (II)**.

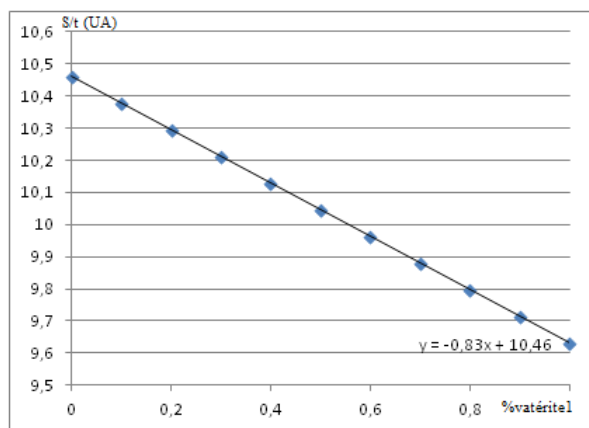


FIGURE 3.50 – L'évolution de la surface relative de la bande 1087 cm^{-1} en fonction de pourcentage de la vatérite dans l'échantillon (II).

Après l'analyse de ces résultats nous pouvons déduire que c'est l'aragonite qui possède la probabilité de diffusion Raman la plus élevée dans cette région. Nous pouvons dire que ceci est grâce aux nombre de liaisons Ca et les groupements carbonates sont plus élevés dans le cas de

l'aragonite (quatre groupements formulaires).

La comparaison entre les courbes de l'échantillon (I) et l'échantillon (II) :

Les courbes d'étalonnages des bandes d'échantillon (I) ont la même forme (des droites soit croissantes ou décroissantes), que celles de l'échantillon (II), elles diffèrent juste dans les valeurs des pentes.

3.7 Les courbes d'étalonnage expérimentales

Dans cette partie, nous allons utiliser des résultats obtenues dans les étapes précédentes (échantillon I).

Nous fixons la valeur de surface relative pour un pourcentage de 100% (phase pure) puis nous plaçons les pourcentages et les surfaces correspondantes sur la même courbe. Puis pour comparer ces courbes expérimentales aux courbes de référence, nous allons les représenter sur la même Figure.

Dans ce qui suit, nous allons tracer les courbes d'étalonnage des bandes caractéristiques de chaque phase.

Les courbes d'étalonnage de la calcite :

Sur toutes les figures, les points bleus sont les points obtenus dans la partie précédente à partir de l'échantillon (I) que nous avons pris comme référence. Par contre, les points rouges et verts ce sont les point obtenu expérimentalement.

Position 155 cm^{-1} : La *Figure 3.51* présente les courbes d'étalonnages de bande 155 cm^{-1} dans les mélanges calcite-vatérite en fonction de pourcentage de la calcite.

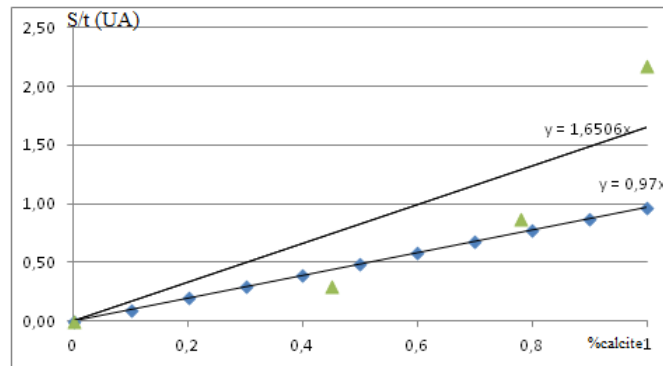


FIGURE 3.51 – Courbes d'étalonnage de la bande 155 cm^{-1} dans les mélanges calcite-apatite.

Position 282 cm^{-1} : La *Figure 3.52* présente les courbes d'étalonnage de la bande 282 cm^{-1} pour les mélanges calcite-aragonite ou calcite-apatite.

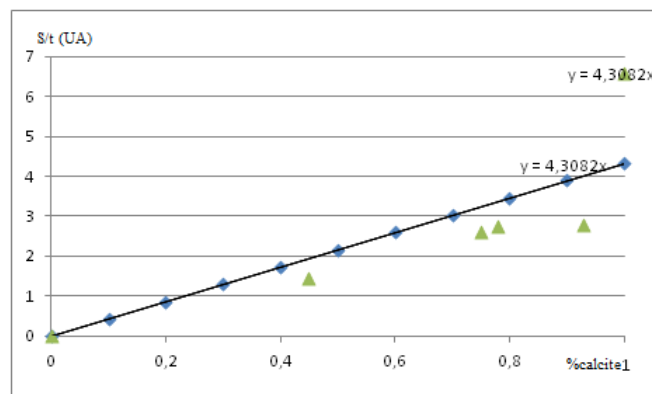


FIGURE 3.52 – Courbes d'étalonnage de la bande 282 cm^{-1} pour les mélanges calcite-aragonite et calcite-apatite.

Nous remarquons une très bonne superposition de deux droites de calibration.

Position 713 cm^{-1} : La *Figure 3.53* présente les courbes d'étalonnage de la bande 713 cm^{-1} pour les mélanges calcite-aragonite ou calcite-apatite.

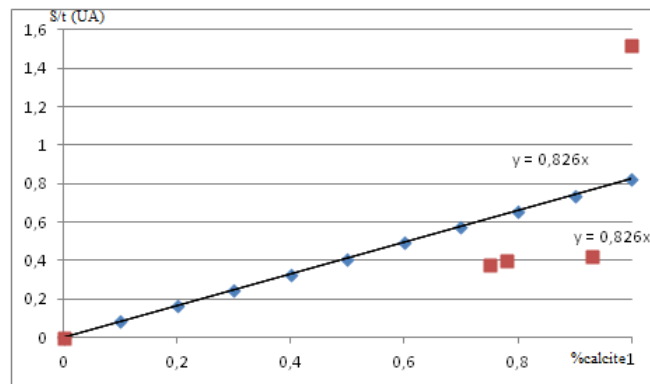


FIGURE 3.53 – Courbes d'étalonnage de la bande 713 cm^{-1} des mélanges calcite-aragonite et calcite-apatite.

Nous remarquons aussi dans ce cas une très bonne superposition de ces deux droites de calibration.

Les courbes d'étalonnage de l'aragonite :

Position 155 cm^{-1} : La *Figure 3.54* présente les courbes d'étalonnages de bande 155 cm^{-1} dans les mélanges aragonite-apatite en fonction de pourcentage de l'aragonite.

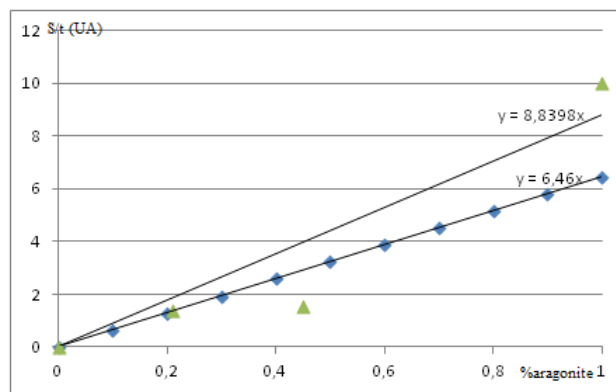


FIGURE 3.54 – Courbes d'étalonnage de la bande 155 cm^{-1} dans les mélanges aragonite-apatite.

Position 208 cm^{-1} : La *Figure 3.55* présente les courbes d'étalonnages de bande 208 cm^{-1} dans les mélanges aragonite-apatite ou aragonite-calcite en fonction de pourcentage de la aragonite.

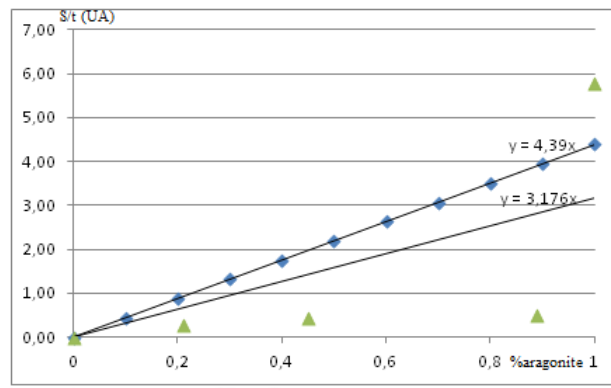


FIGURE 3.55 – Les courbes d'étalonnage de la bande 208 cm^{-1} dans les mélanges calcite-vevénite et aragonite vevénite.

Position 708 cm^{-1} : La *Figure 3.56* présente les courbes d'étalonnages de bande 708 cm^{-1} dans les mélanges aragonite-vevénite ou aragonite-calcite en fonction de pourcentage de la aragonite :

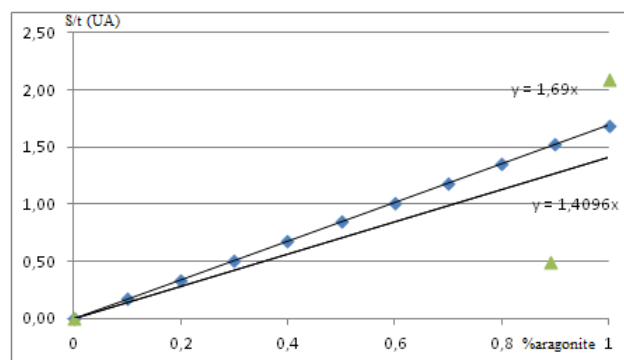


FIGURE 3.56 – Les courbes d'étalonnage de la bande 708 cm^{-1} dans les mélanges calcite-vevénite et aragonite vevénite.

Les courbes d'étalonnage de la vevénite :

Position 267 cm^{-1} : La *Figure 3.57* présente les courbes d'étalonnages de bande 267 cm^{-1} dans les mélanges vevénite-calcite ou vevénite-aragonite en fonction de pourcentage de la vevénite.

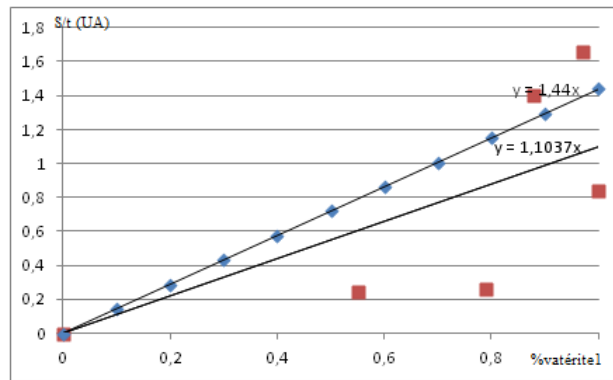


FIGURE 3.57 – Courbes d'étalonnage de la bande 267 cm^{-1} dans les mélanges vaterite-calcite et vaterite-aragonite.

Position 1075 cm^{-1} : La *Figure 3.58* présente les courbes d'étalonnages de bande 1075 cm^{-1} dans les mélanges vaterite-calcite ou vaterite-aragonite en fonction de pourcentage de la vaterite.

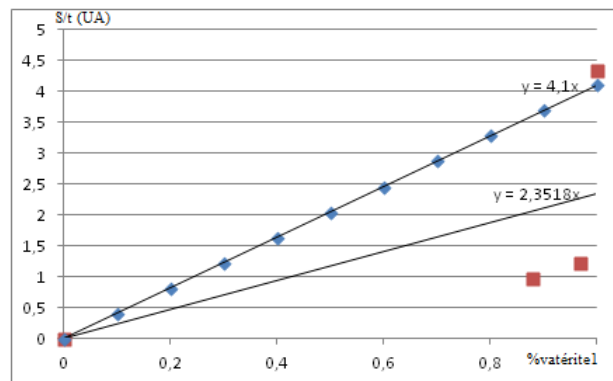


FIGURE 3.58 – Courbes d'étalonnage de la bande 1075 cm^{-1} dans les mélanges vaterite-calcite et vaterite-aragonite

3.7.1 Comparaison entre les spectres des mélanges

Dans cette partie, nous allons comparer les allures des spectres Raman des mélanges de phases que nous avons obtenues par dilution de phases pures initiales (voir partie expérimentale). Nous comparons entre eux les spectres qui ont les mêmes phases mais avec des pourcentages différents. Le *Tableau 3.19* ci-dessous montre la contribution de chacune des phases dans nos mélanges : Le passage du spectre Raman de l'échantillon A (mélange de calcite et vaterite, *Figure 3.7*) au

TABLE 3.19 – Pourcentage des phases constituent les mélanges calcite-vatérite.

Mélange	Calcite (%)	Aragonite (%)	Vatérite (%)
A	78	-	22
B	45	-	55
C	11	-	88
D	4.4	-	95.6
E	-	21	79
F	-	45	55
G	-	88	11

B (calcite calcite-vatérite, **Figure 3.8**), montre la diminution des surfaces relatives des bandes caractéristiques de la calcite (155 cm^{-1} , 282 cm^{-1} et 713 cm^{-1}), pour disparaître enfin dans le C (avec 11% calcite, **Figure 3.9**). On note l'apparition des bandes de la vatérite à partir de l'échantillon C (11% calcite, **Figure 3.11**), puis l'augmentation de leurs surfaces relatives dans l'échantillon D (4.4% de calcite).

Dans le cas des mélanges aragonite-vatérite, pour le mélange E (21% d'aragonite, 79% de vatérite. **Figure 3.11**) nous remarquons des bandes de l'aragonite et des bandes de vatérite, en comparant au mélange F (45% d'aragonite, 55% de vatérite. **Figure 3.12**), les surfaces relatives des bandes caractéristiques de la vatérite se diminuent pour disparaître dans le spectre de mélange G (11% de vatérite. **Figure 3.13**).

En effet, cette variation des surfaces relatives des bandes associées à la calcite s'explique par la diminution du nombre de cristallites de la calcite diffusantes avec la réduction du pourcentage de cette phase (dilution).

Pour les mélanges calcite-aragonite nous avons observé une petite variation des surfaces relatives des bandes communes, sans apparition des bandes d'aragonite à cause de son faible pourcentage (**Figures 3.14** et **Figure 3.15**).

Dans le cas les mélanges aragonite-vatérite, les bandes de l'aragonite sont plus intenses que celles de la vatérite grâce à sa forte diffusion Raman par rapport à celle de la vatérite (voir partie analyse des spectres des mélanges).

Nous déduisons de cette analyse qu'il y a un certain seuil minimal pour qu'une phase puisse

être observée dans les mélanges. Le **Tableau 3.20** montre le seuil minimal (observé) d'apparition de chacune phase dans nos mélanges : Nous remarquons que l'aragonite est bien observée dans le

TABLE 3.20 – Les seuils minimaux d'observation des phases dans un mélange.

Calcite (%)	Aragonite (%)	Vatérite (%)
22	21	55

mélange E (21% d'aragonite et 79% de vatérite), et son absence dans le mélange I (25% d'aragonite et 75% d'aragonite). Nous pouvons expliquer cette contradiction par l'effet de bruit (temps d'acquisition non suffisant pour avoir un signal nettement supérieur à la contribution du bruit) ou par le fait que la préparation la mal faite pour le mélange I.

Ces seuils minimaux, bien sûr, doivent dépendre de la qualité de nos spectres (rapport signal sur bruit, voir la partie discussion)

3.8 Discussion de résultats

Nous avons représenté sur les mêmes graphiques, les courbes d'étalonnage de références obtenues théoriquement des spectres des phases pures à partir de nos spectre de références et celles tracées à partir de nos résultats expérimentaux.

La première remarque à faire est la dispersion de nos points, ils s'éloignent en général de la prévision théorique. Mais malgré ceci, si nous les approximons par une régression linéaire, nous obtenons des droites qui ne sont pas très éloignées de la courbe d'étalonnage.

A titre d'exemple, nous pouvons utiliser les courbes d'étalonnage des bandes 713 cm^{-1} et celle 282 cm^{-1} de la calcite où nous observons bon accord entre nos mesures et la prédiction théorique. Dans le cas de l'aragonite, la bande à 208 cm^{-1} est la meilleure.

Dans le cas de la vatérite, à part la bande à 267 cm^{-1} , les pics caractéristiques de cette phase ont des intensités faibles, et noyées dans le bruit, donc ne peuvent être utilisées que si nous améliorons la statistique de nos mesures.

Les pics communs, sont les pics les moins pratiques à utiliser à cause de l'accumulation des surfaces des deux phases. La détermination de la surface relative de l'un des deux n'est pas une tâche aisée.

Pour les mélanges binaires, nous pouvons déduire le pourcentage de la phase de la faible concentration, en connaissant celui de la phase la plus concentrée, à partir de la surface d'une des bandes caractéristiques de ce dernier (dans le cas par exemple d'un mélange de calcite vatérite, nous utilisons la surface de la bande 282 cm^{-1} ou 713 cm^{-1} pour déterminer le pourcentage de la calcite et le reste est celui de la contribution de la vatérite).

Les résultats indiquent que le bruit ou la fluorescence influent beaucoup sur la surface des bandes. Statistiquement, le bruit est égal à la racine carrée du signal (dans notre cas, nous mesurons des photons, et les photons suivent la statistique de Poisson) [48,49] le traitement de signal en général) est le rapport du signal sur le bruit. C'est une grandeur qui nous informe sur la bonne qualité de nos mesures. Plus ce rapport est grand moins il y aura d'erreur (de bruit).

Quand j'ai calculé la racine carrée de la bande 1087 cm^{-1} , sur la surface de cette bande j'ai trouvé 138.19 pour la calcite 40000 ms et 164.72 pour la calcite 80000 ms. Dans le cas de l'aragonite pour l'aragonite 40000 ms ce rapport est de 144.67 et pour l'aragonite 120000 ms le rapport est égal à 242.85.

Une autre méthode pour estimer la qualité de nos spectres est de calculer le rapport de la surface d'un pic de bruit sur la surface d'une bande caractéristique. Nous remarquons qu'il diminue avec l'augmentation du temps d'acquisition. Ce qui fait que plus le temps d'acquisition n'est élevé, plus l'erreur dans la surface de pic est faible.

A titre d'exemple, le rapport entre le rapport B/S de la bande 1087 cm^{-1} et pour la calcite est égal à 0,07 avec $t = 4000\text{ ms}$ (temps d'acquisition total = temps d'acquisition d'un spectre individuel multiplié par le nombre de spectres moyennés) alors que ce rapport est de 0.01 pour la calcite analysée dans un temps d'acquisition 2000 ms. Pour l'aragonite 6000 ms le B/S1087

est 0.033 et 0.04 pour l'aragonite 2000 ms. Même la vatérite 6000 ms le B/S ne dépasse pas 0.01 contrairement au cas de 1500 ms où il atteint 0.04.

En résumé, nous avons montré la faisabilité de notre méthode même si nos mesures sont entachées d'une grande incertitude. Comme nous venons de le dire, prolonger le temps d'acquisition donne à nos spectres une meilleure précision en faisant diminuer drastiquement le bruit, dans le sens où le rapport bruit sur signal tend vers zéro. Dans le cas que nous avons exposé, ce rapport peut être divisé par 3,5 est la différence dans la qualité des spectres est directement visible (Figure 3.2 et Figure 3.5).

3.9 Conclusion

La spectroscopie Raman est à la fois une technique qualitative et quantitative. En effet nous avons réussi à analyser des mélanges binaires, puis nous avons observé une variation dans les surfaces relatives des bandes en présence, en fonction de pourcentage de ces phases. A partir de ce principe nous avons tracé les courbes d'étalonnage de chaque phase, les surfaces relatives en fonction de son pourcentage.

A travers ce travail nous avons démontré la faisabilité de cette méthode, mais la présence de la fluorescence a influé sur la qualité des spectres en masquant les faibles bandes du spectre. Il est cependant possible d'affirmer que l'amélioration de ces spectres est réalisable par l'augmentation du temps d'acquisition.

Les probabilités de diffusion Raman des phases sont différentes, nous pouvons dire d'après ces analyses, que l'aragonite c'est le polymorphe le plus diffracté, viennent ensuite la calcite et la vatérite. En effet le seuil d'apparition de la calcite est à 22%, celui de l'aragonite est à 21% et celui de la vatérite est à 55%.

Cette méthode trouve ces limites dans le cas des bandes communes ; dans notre cas, la bande de position 1087 cm^{-1} , cause de l'accumulation entre les surfaces de deux phase.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude quantitative des polymorphes de CaCO_3 a été l'objectif de ce travail. Nous avons tenté de faire un lien entre la théorie et l'expérience à fin de tracer des courbes d'étalonnages de chaque polymorphes, en utilisant la spectroscopie Raman.

Les polymorphes de CaCO_3 sont principalement la calcite, l'aragonite et la vaterite. Dans les gisements ou lors de la synthèse de CaCO_3 les trois phases coexistent avec des pourcentages variables. Les pourcentages dépendent des conditions de précipitation, à savoir la température, la pression et l'humidité.

La méthode quantitative la plus utilisée est la méthode de Rietveld, à l'aide de la diffraction des rayons X. En 2010 N.V. Vagenas et al. ont réussi à appliquer l'absorption infrarouge pour quantifier les polymorphes de CaCO_3 dans des mélanges binaires. Dans ce travail nous avons utilisé une technique d'analyse plus simple, en l'occurrence la spectroscopie Raman, pour tracer les courbes d'étalonnage de chaque polymorphe, puis les utiliser dans la quantification des polymorphes.

Les polymorphes de CaCO_3 , diffèrent dans les sites de cristallisation des groupements carbonate, chaque phase admet des translations et des rotations propres, c'est-à-dire que chaque polymorphe possède des positions de diffusion Raman propres. Les surfaces des bandes de diffusion sont proportionnelles au nombre de groupements diffusés, c'est la quantité de polymorphe diffusé. Les surfaces des bandes sont aussi proportionnelles au temps d'acquisition. Nous nous sommes basés sur ce principe pour analyser des mélanges de quantité connues de chaque polymorphe, après

traitement à l'aide du logiciel Igor nous avons tracé des courbes d'étalonnages, surfaces relatives par rapport au temps d'acquisition en fonction de pourcentage, et nous avons réitéré pour chaque polymorphe, c'est-à-dire pour chaque bande caractéristique de chaque polymorphe.

L'analyse des mélanges de pourcentages variables de polymorphes permet d'avoir des courbes d'étalonnage d'allure que nous avons superposé à celle obtenues à partir des spectres de référence. Malheureusement, le bruit entache les surfaces d'incertitude importante à cause de la faiblesse du signal Raman (seul $1/10^7$ de la lumière incidente est diffusée inélastiquement). Le seul moyen de minimiser l'erreur est l'augmentation du temps d'acquisition. En effet plus le temps d'acquisition est élevé plus le rapport bruit/signal est faible, donc le signal est plus visible. Dans le cas de la superposition de bandes appartenant à des phases différentes, la détermination des surfaces individuelles n'est pas aisée, ce qui nous remarquons dans le cas de la bande commune de la calcite et l'aragonite à la position 155 cm^{-1} par exemple, ou la bande commune entre les trois phases calcite, aragonite et vatérite de position 1087 cm^{-1} .

Donc en conclusion, nous pouvons dire que nous avons validé le principe de cette technique de caractérisation par spectrométrie Raman pour les mélanges binaire du CaCO_3 . Ce que nous projetons de faire ultérieurement, est d'augmenter la précision dans l'évaluation des surfaces en accumulant les spectres pour des durées de temps plus grandes. Aussi, prendre de points de mesures sur nos courbes d'étalonnages en réalisant plusieurs mélanges de polymorphes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] <http://www.sfc.fr/Données/mine/CaCO/texcaco.htm#carbonate>
 - [2] OUHENIA Salim, thèse de Doctorat : "*Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée : Application aux systèmes CaCO₃*". Université A.Mira et Caen-Basse Normandie, 2008.
 - [3] Christopher Krauss, thèse de Doctorat : "*Couches polycristallines orientées par voie électrochimique*". Université de CAEN. 2009.
 - [4] <http://www.igitur-archive.library.un.ul/dissertations/2007.../c3.pdf>
 - [5] AIT ABDELOUHAB Zina, mémoire de Magister : "*Étude de quelques aspects de la biominéralisation du carbonate de calcium*". Université A.Mira. 2012.
 - [6] Artem R. Oganov, Colin W.Glass, Shigeaki Ono. *Earth and planetary Science Letters*. 241(7) : 95_103, 2006.
 - [7] Soléne TADIER, thèse de Doctorat : "*Etude des propriétés physico-chimiques et biologiques des ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage*". Université de Toulouse. 2009.
 - [8] FLORIANE Morel, thèse de Doctorat : "*Compréhension des phénomènes interfaciaux dans les composites à base de charge carbonate de calcium précipité. Influence du traitement de surface et du procédé de mise en œuvre*". Université CLAUDE BERNARD Lyon I. 2010.
 - [9] S. Veessler. F. Puel, GF evotte. *STP Pharma pratiques*.13(2) : 1-31, 2003.
-

-
- [10] Y. GERARD, thèse de Docto etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase . exemple de la transition calcite-aragonite. Université de Rennes I. 1987.
- [11] Gesa Behrens, Liisa T. Kuhn, Rick Uebich, Arthur H. Hener. *Journal of Spectroscopy Letters*. 28(6) :983-995,2010.
- [12] <http://www.environnement.ens.fr/.../Biodiversite2012/%20biodiversite-Fogero>.
- [13] Nehrke.G, Van Cappellen.P, et Van der Weijden, C. H. J. *Cryst.* 287 : 528-530, 2006.
- [14] Labiod KOTBIA, thèse de Doctorat : "*Etude du caractère incristant des eaux et son inhibition par des essais chimiques et électrolyse*". Université Mentouri de Constatntine. 2010.
- [15] Raffaella Demichelis, Paolo Raiteri, Julian D. Gali et Roberto Dovesi. *Royal Society*. 14 : 44-47, 2011.
- [16] Enrico Mugnaioli, Tryna Andrusenko, Timo Schuler, Niklas loges, Robert Ute kolb. *Angew, Chem. Int.* 51, 1-7, 2012.
- [17] A. Le Bail, S. Ouhenia, D.Chateigner. *Powder Diff.* 26 (01) : 16-21, 2010.
- [18] Benjamin MARIE, thèse de Doctorat : "*Évolution des biominéralisations nacrées chez les mollusques : caractérisation moléculaire des matrices coquillères des cephalopode nautiloïde Nautilus macromphalus et du bivalve paleoterodonte Uniopictum*". Université de Bourgogne - Dijon. 2008.
- [19] Peter W.ATKINS, 1999. Chimie physique. Debook Université.
- [20] Caroline DELHAYE, thèse Doctorat : "*Spectroscopie Raman et micro fluidique : application à la diffusion Raman exaltée de surface*". Université de BORDEAUX I.2009.
- [21] Philippe Colombari. *Recherche*. 5 : 1-13, 2002.
- [22] Philippe Colombari. *Recherche*. 12-17, 2003.
- [23] Nicolas MARQUESTANT, thèse de Doctorat : "*Effets d'exaltations par des nanostructures métalliques : application à la microscopie Raman en Champ Proche*". Université de Bordeaux I. 2009.
- [24] Jean_ Pierre Galamp, Spectroscopie Raman ; cours Master : "*optique et photonique, Lasers et Applications*". Université de Antioquia Medellin (Colombia). 2006.
-

- [25] Ewen Smith, Geoffrey Dent. "*Modern Raman Spectroscopy : A Practical Approach*. 2005.
- [26] MIGNONI Sabrina, thèse de Doctorat : "*Investigation par la spectroscopie Raman des propriétés microstructurales et photo réfractives de LiNbO₃ dopé*". Université Paul Verlaine-Metz. 2010.
- [27] Catalina David, thèse de Doctorat : "*Mécanismes de réduction des ponts S-S dans les protéines étudiés par spectroscopie Raman et modélisation moléculaire*". Université de Franche-Comté. 2009.
- [28] Benjamin RONDEAU, thèse de Doctorat : "*Matériaux gemmes de référence du muséum national d'histoire naturelle : exemple de vibration scientifique d'une collection de minéralogie et gemmologie*". Paris, muséum national d'histoire naturelle. 2003.
- [29] M. Hamon, M. Guernet, F. Rellerin, G. Mahuzier. Abrégé de Chimie analytique à l'usage des étudiants en pharmacie, méthodes spectrales et analyse organiques. MASSON. 1980.
- [30] A. El HAJJI, la spectroscopie vibrationnelle cours de spectroscopie vibrationnelle, université Mohammed V., faculté des sciences master 2 chimie.
- [31] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, C. Duverger-Arfulso, A. Martel. *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales*, Dunod. 2009.
- [32] Herve PORTALES, thèse Doctorat : "*Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe*". Université de Lyon I. 2001.
- [33] Victor LE NADER, thèse de Doctorat : "*Approche expérimentale et théorique de la diffusion Raman exaltée résonance des plasmons de surface et effet de pointe*". Université de NANTES. 2010.
- [34] <http://www.bictel.ulg.ac.be/ETD-db/collection/available/.../DOC-chapitre2.pdf>.
- [35] Gilles Montagnac, thèse de Doctorat : "*Spectroscopie Raman de résonance UV in situ à haute température ou à haute pression*". Université de Lyon. 2012.
- [36] Mothieu Le Tacon, thèse de Doctorat : "*Un gap en cachant un autre une exploration de la phase supraconductrice des cuprates par sonde Raman électronique*". Université Paris 7. 2006.
- [37] Augusto Mercelli, Antonio Cricenti, Wojciech, M. Kwiatek. *Elsevier*. 6(30) :1390-1404, 2012.
-

- [38] <http://www.avantes.com>
- [39] <http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/raman.pdf>.
- [40] René POILBLANC et François CRASNIER. *Spectroscopies infrarouge et Raman*. EDP Sciences. 2006.
- [41] Nadia DJAKER. OUDJHARA, thèse de Doctorat : "*Microscopie de diffusion cohérente Raman CARS : Application à l'imagerie des milieux biologiques*". Université PAUL CEZANNE. 2006.
- [42] ITAB Youssef, thèse de Doctorat : "*Polymérisation en émulsion et en minémulsion. Influence de la combinaison de stabilisants moléculaires et macromoléculaires et suivi in situ par spectroscopie Raman*". Université Lorraine. 2012.
- [43] B. F. Mentzen. *Spectroscopie infrarouge et Raman*. Masson et Cie. 1974.
- [44] Pascal Chalus, Yves Roggo, Michel Ulmschneider. *Journal of Spectre analyse*. 252 : 17-22, 2006.
- [45] Peter Deines, Stable isotope geochemistry of equilibrium fractions involving solids. cours à l'université department of geosciences. 2005.
- [46] Martens, Wayde N., Rintoul, Llew, Klopogge, J theo et Frost, Ray RayL. *American Mineralogist*. 89(2-3) : 352-358, 2004.
- [47] Mitsuo Sato et S.hunji Matsuda. *Zeitschrift fur Kristallographie, Bd.* 129 : 405-410, 1968.
- [48] N.V. Vagenas, A. Gatsouli, C.G. Kontoyannis. *Journal Talanta*. 59 : 831-/836, 2003.
- [49] M.Jacon, R.germinet, M.Berjot et L.Bernard. *JOURNAL DE PHYSIQUE*. 32 : 517-531, 1971
- [50] http://media4.obspm.fr/public/FSU/pages_analyser/bruit-photons-apprendre.html
- [51] C. Gabrielli, R. Jaouhari, S. Joiret et G. Mamin. *J. Raman spectroscopy*. 31 :497-501, 2000.
- [52] Evelyne Lopez, Marthe Rousseau, Xavier Bourrat. *Biofutur*. 27(291) : 53-56, 2008
- [53] Nolwenn Trinklen, thèse de Doctorat : "*La guérison coquillière un mécanisme de défense de la palourde japonaise ruditapes philippinarum face au vibriotapetis dans le cadre de la maladie de l'anneau brun*". Université de Bretagne Occidentale. 2009.
-

-
- [54] Borianna Mihailova. Applications of representation theory in solid state physics and chemistry
Vibrations in molecules and solids. Cours university of Hamburg. Departement of earth Sciences.
2010.
- [55] Gillet, PAUL Mc Millan, Jacques Schott, James Badro et Andrzej. *Journal of Geochimical et
cosmochimical Acta*. 18 (60) : 3471-3485, 1996.
- [56] <http://www.perkinelmer.com>
- [57] Flemming A.Andersen et Ljerka Brecevic. *Acta Chem. Scand.* 45 : 1018-1024, 1991.
-