

50376
1994
135

gen 20 102 412 50376
1994
135

N° d'ordre 1316

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE LILLE**



Pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention

SPECTROCHIMIE

par

Xavier HOCCART

**DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE ET
ORIENTATIONNELLE
DE L'UREE EN SOLUTION AQUEUSE
PAR SPECTROSCOPIE RAMAN**

Soutenue le 30 mai 1994 devant la Commission d'Examen

Président du jury:

Monsieur G. TURRELL, Professeur à Lille I

Rapporteurs:

Monsieur S. BRATOS, Professeur à PARIS VI

**Monsieur W. ROTHSCHILD, Directeur de Recherche
Ford Motor Company, Dearborn, USA**

Examineurs:

Madame M. CONSTANT, Professeur à Lille I,

Madame M.-C. DHAMELIN COURT, Maître de Conférences à Lille I

Monsieur F. SOKOLIC, Maître de Conférences à Lille I

A mes Parents et mes frères

Je tiens à remercier Monsieur Jacques Corset, Directeur, et Monsieur Bridoux, Sous-directeur, de m'avoir accueilli au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman.

J'y associe Monsieur G. Turrell, Professeur à l'université de Lille I, pour m'avoir permis de faire cette thèse sous sa direction. Pendant ces années de thèse, j'ai non seulement pu apprécier à chaque instant sa grande compétence scientifique et ses encouragements mais également le climat d'amitié et de travail qu'il a instauré dans son équipe. Je lui exprime enfin ma profonde gratitude pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur W. Rothschild, Directeur de Recherche chez "Ford Motor Compagny" à Dearborn (USA), et à Monsieur S. Bratos, Directeur du Laboratoire de Physique Théorique des Liquides à l'Université de Paris 6, qui ont accepté d'être rapporteurs dans ce jury.

Je voudrais remercier Monsieur F. Sokolic, Maître de conférence à Lille I, qui m'a permis par ses nombreux conseils, sa grande compétence scientifique et sa patience de mener à bien la rédaction de ce mémoire. Les discussions très animées que nous avons eues ensemble m'ont beaucoup enrichi. Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur F. Sokolic d'avoir accepté le rôle d'examineur.

Je tiens à remercier Madame M. Constant, Professeur à Lille I, pour son aide pendant ces années de thèse et pour avoir accepté avec beaucoup d'amabilité de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier vivement Madame M.-C. Dhamelin court, Maître de Conférence à Lille I, pour son aide dans l'obtention des résultats expérimentaux. Il n'aurait pas été possible de réaliser ce travail sans son assistance. Je remercie Madame Dhamelin court d'avoir accepté d'examiner ce travail de recherche.

Je joins à ces remerciements tous ceux qui m'ont aidé et encouragé pendant ses années de thèse, en particulier Monsieur S. Bouchot et Monsieur F. Potencier pour leurs conseils, Madame S. Turrell pour son aide et sa gentillesse, Monsieur J. P. Labaye pour la mise en page finale de ce mémoire.

SOMMAIRE

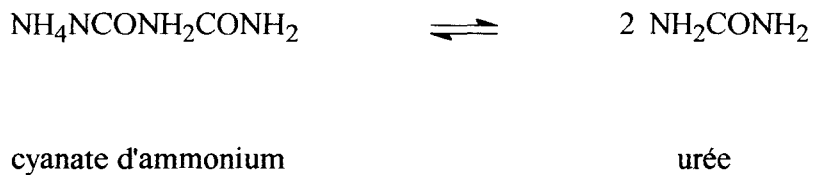
<u>CHAPITRE II :LA MOLECULE D'UREE</u>	26
1. STRUCTURE DE L'UREE A L'ETAT CRISTALLIN	26
1.1. Géométrie du cristal.....	26
1.2. Champ de force de la molécule d'urée à l'état cristallin.....	28
1.3. Etude <i>ab-initio</i> de l'urée cristalline.....	31
2. L'UREE A L'ETAT GAZEUX	32
2.1. Spectre micro-onde de l'urée.....	32
2.2. L'urée isolée dans une matrice d'argon.....	33
3. L'UREE EN SOLUTION AQUEUSE	34
3.1. Spectre Infrarouge de l'urée en solution aqueuse.....	34
3.1.1. Introduction.....	34
3.1.2. Mode opératoire.....	35
3.1.3. Spectres infrarouges.....	36
3.1.4. Décomposition spectrale.....	40
3.1.5. Conclusion sur les spectres infrarouges.....	43
3.2. Spectres Raman de l'urée-h ₄ et de l'urée-d ₄	43
3.2.1. Spectres Raman de l'urée-h ₄	43
3.2.2. La bande $\nu_4(A_1)$	45
3.2.3. Région spectrale 1300-1800 cm ⁻¹	46
3.2.4. Région spectrale 2500-4000 cm ⁻¹	48
3.2.5. Spectre Raman de l'urée-d ₄	50
3.3. Conclusion.....	51
3.3.1. Table de corrélation.....	52
3.3.2. Représentation graphique de l'asymétrie de l'urée.....	53
<u>CHAPITRE III :PARTIE EXPERIMENTALE</u>	56
1. SPECTRES RAMAN VV ET VH	57
1.1. Montage.....	57
1.2. Gamme de températures utilisées.....	63
1.3. Choix des concentrations.....	64
1.4. Caractéristiques des enregistrements.....	64
1.4.1. Rapport de dépolarisation.....	64

1.4.2.	Domaine spectral enregistré.....	65
1.4.3.	Choix des paramètres du système.....	66
1.4.3.1.	La constante de temps.....	66
1.4.3.2.	Choix de la largeur des fentes d'entrée du spectromètre.....	66
1.4.3.3.	Vitesse de balayage.....	66
1.4.3.4.	La puissance laser.....	67
1.5.	Spectres Raman VV et VH.....	67
2.	OBTENTION DES BANDES ISOTROPES ET ANISOTROPES.....	75
2.1.	La procédure suivie.....	75
2.2.	Résultats.....	75
2.3.	Les bandes isotropes et anisotropes.....	85
2.3.1.	Comparaison des bandes isotrope et anisotrope.....	85
2.3.2.	Profils isotrope et anisotrope en fonction de la température.....	87
2.3.3.	La bande à 1065 cm^{-1}	89
3.	LES ETUDES EXPERIMENTALES SUR L'UREE EN SOLUTION AQUEUSE.....	91
3.1.	Les données thermodynamiques.....	91
3.1.1.	Modèle de Stokes.....	91
3.1.2.	Modèle de Frank et Franks.....	92
3.1.3.	Conclusion.....	93
3.2.	Les données de la RMN.....	93
3.2.1.	Déplacement chimique du proton.....	93
3.2.2.	Temps de corrélation de l'azote.....	94
3.2.3.	La barrière rotationnelle C(O)-N.....	94
3.2.4.	Conclusion.....	95
3.3.	Déplacement de la bande $\nu_4(A_1)$ avec la concentration.....	95
3.3.1.	Les résultats expérimentaux.....	95
3.3.2.	Interprétation.....	96
3.3.3.	Solvation de l'urée.....	96
4.	CALCULS <i>AB-INITIO</i> SUR L'UREE A L'ETAT ISOLE ET SUR LES COMPLEXES EAU-UREE ET UREE-UREE.....	97
4.1.	La molécule isolée.....	97
4.2.	Les complexes eau-urée et urée-urée.....	98
4.2.1.	Les études <i>ab-initio</i>	98
4.2.2.	Conclusion.....	102

2.3.2.	La simulation de Åstrand <i>et al.</i>	134
2.3.3.	La simulation de Boek et Briels.....	135
2.3.4.	La simulation de Cristinziano <i>et al.</i>	135
2.3.5.	La simulation de Hernández-Cobos <i>et al.</i>	136
3.	LA FONCTION DE CORRELATION	
	ORIENTATIONNELLE	136
3.1.	Symétrie de l'urée.....	136
3.2.	Obtention de la fonction orientationnelle G_{2R}	137
3.2.1.	La fonction G_{2R}	137
3.2.2.	Incertitude sur le temps de corrélation orientationnel.....	143
3.3.	Autre méthode pour obtenir la fonction de	
	corrélation G_{2R}	144
3.3.1.	Convergence du deuxième moment orientationnel.....	149
3.3.2.	Comparaison avec d'autres études.....	150
3.4.	Conclusion.....	151
	<u>CONCLUSION</u>	153
	<u>ANNEXE I</u>	156
	<u>ANNEXE II</u>	157
	<u>RESUME</u>	158

INTRODUCTION

La molécule d'urée fut pour la première fois isolée en 1773 par Rouelle et fut en 1828 la première molécule biologique à être synthétisée. Friedrich Wöhler[1] trouva que l'urée pouvait être préparée en chauffant un composé inorganique, le cyanate d'ammonium.



L'urée est une des plus petites et une des plus importantes molécules biologiques. Les solutions aqueuses d'urée ont de plus des propriétés thermodynamiques particulières: l'urée est bien connue pour sa grande solubilité dans l'eau, sa capacité à augmenter la solubilité des hydrocarbures et à dégrader les protéines en solution concentrée. Les mécanismes qui commandent ces réactions sont encore mal connus à ce jour. C'est pourquoi, les solutions aqueuses d'urée suscitent encore aujourd'hui beaucoup d'intérêts [2], [3], [4].

Les spectroscopies vibrationnelles d'absorption infrarouge et de diffusion Raman sont utilisées pour déterminer les structures conformationnelles et les états vibrationnels des molécules. Il est également possible d'obtenir des renseignements sur les interactions intermoléculaires à partir des déplacements des fréquences spectrales, des largeurs à mi-hauteur des bandes et enfin à partir de l'étude des profils de bandes. Nous nous sommes intéressés dans ce travail plus particulièrement aux profils de bandes.

En effet, à partir du profil d'une bande polarisée, en utilisant le formalisme des fonctions de corrélation temporelles, il est possible d'obtenir des informations sur la dynamique vibrationnelle et orientationnelle d'un ensemble de molécules. Par le calcul des moments des bandes, des informations quantitatives sur le potentiel

intermoléculaire peuvent également être obtenues. La théorie des profils de bandes a été développée à partir des années soixante[5], [6], [7]. Elle a d'abord été appliquée au cas de petites molécules de symétrie élevée, linéaires et toupies symétriques. Elle a été étendue au cas des toupies asymétriques depuis les années 1980 [8], [9].

La majeure partie de ce travail porte sur l'étude du profil de la bande $\nu_4(A_1)$ la plus intense du spectre Raman de l'urée en solution aqueuse. Nous avons déterminé pour cette bande les fonctions de corrélations temporelles et les moments d'ordre 2. A notre connaissance, cette approche n'a pas été entièrement exploitée à ce jour[10].

En infrarouge, l'absorption de l'eau est un obstacle majeur pour l'obtention de profils de bandes exploitables. En spectroscopie Raman, l'utilisation de l'eau comme solvant ne pose pas de problème et de plus, il est possible de séparer les relaxations vibrationnelle et orientationnelle. C'est pourquoi, la majeure partie de ce travail a été réalisée en spectroscopie Raman.

Dans le chapitre I, nous résumons les différentes étapes de la théorie et nous rappelons les approximations successives qui permettent d'exploiter les informations contenues dans les profils de bandes. Nous avons voulu présenter dans ce chapitre un résumé rapide des notions théoriques qui seront utilisées par la suite.

Le chapitre II concerne la géométrie et la structure électronique de la molécule d'urée dans les différents états de la matière: cristallin, gazeux et en solution aqueuse. Nous présentons notamment dans ce chapitre le spectre Raman complet de l'urée en solution aqueuse à diverses concentrations. Nous montrons enfin que l'urée peut être considérée comme une molécule pseudo-toupie symétrique. Cette approximation sur la géométrie de la molécule permet d'utiliser un formalisme mathématique beaucoup plus

simple pour l'interprétation de la fonction de corrélation orientationnelle décrite au chapitre V.

Le chapitre III concerne l'obtention des composantes VV et VH de la bande polarisée $\nu_4(A_1)$ en fonction de la température et de la concentration. Nous présentons les différentes étapes qui ont été nécessaires pour l'obtention des profils VV et VH de cette bande; celle-ci se recouvre avec une bande à plus haute fréquence que nous avons soustraite. Nous abordons également dans ce chapitre la question de l'existence du dimère de l'urée. Nous présentons les différents modèles thermodynamiques qui ont tenté d'expliquer les propriétés particulières des solutions aqueuses d'urée et les calculs *ab-initio* sur l'urée à l'état isolé et sur les complexes de l'urée en solution aqueuse. Nous avons également essayé de montrer l'existence du dimère par une méthode spectroscopique.

Le chapitre IV concerne les bandes isotrope et anisotrope et leur fonction de corrélation respective obtenue par transformation de Fourier. Nous avons présenté les différentes sources d'erreurs sur l'obtention des profils isotrope et anisotrope et nous avons calculé les moments d'ordre 2 de ces bandes. Nous avons notamment essayé d'estimer les erreurs provenant de la soustraction des bandes à plus hautes fréquences. Enfin, nous étudions plus particulièrement dans ce chapitre la fonction de corrélation isotrope qui permet d'obtenir des informations sur la dynamique vibrationnelle de la molécule d'urée.

Le chapitre V traite de la dynamique orientationnelle de l'urée. Nous comparons nos résultats avec ceux obtenus pour les systèmes Na_2CO_3 et NaNO_3 en solution aqueuse. Nous avons également essayé d'interpréter nos résultats avec ceux des simulations de dynamique moléculaire et ceux de la RMN.

-
- [1] F. Wöhler, *Ann. Phys.* **12**, 253 (1828)
- [2] J. Hernández-Cobos, I. Ortega-Blake, M. Bonilla-Marín et M. Moreno-Bello, *J. Chem. Phys.* **99**, 9122 (1993)
- [3] X. Hoccart et G. Turrell, *J. Chem. Phys.* **99**, 8498 (1993)
- [4] P.-O. Åstrand, A. Wallqvist, G. Karlström, *J. Chem. Phys.* **100**, 1262 (1994)
- [5] R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **40**, 1973 (1964)
- [6] R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **43**, 1307 (1965)
- [7] R. G. Gordon, *Advances in Magnetic Resonance*, **3**, 1 (1968)
- [8] J.-C. Leicknam, Thèse de doctorat d'état, Université Paris 6, Paris (1979)
- [9] J.-C. Leicknam, Y. Guissani, *Mol. Phys.* **3**, 761 (1984)
- [10] A. M. Amori Da Costa, *J. Mol. Struct.* **46**, 465 (1978)

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

1. LA DIFFUSION RAMAN

Un rayonnement électromagnétique de fréquence ν peut se coupler avec tout mouvement moléculaire faisant intervenir une variation du moment dipolaire électrique de la molécule. Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est loin de toute fréquence de vibrations moléculaires, le phénomène de diffusion lié à la polarisabilité de la molécule est prépondérant. Ce phénomène a été découvert par C. Venkata Raman en 1928[1]. La polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit μ sous l'effet du champ électrique E , ce qui s'écrit $\mu = \tilde{\alpha} E$ où $\tilde{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité de la molécule.

1.1. Approche classique de la diffusion

L'élément du tenseur de polarisabilité α_{ij} s'écrit en fonction des coordonnées normales de vibration Q_k comme:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k$$

Si la molécule vibre à la fréquence ν_k , pour un mode normal de vibration k décrit par la coordonnée normale Q_k , l'élément $(\alpha_{ij})_k$ du tenseur $\tilde{\alpha}$ s'écrit

$$(\alpha_{ij})_k = \alpha_{ij}^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad \text{et} \quad Q_k = Q_k^0 \cos(\omega_k t) \quad (1)$$

avec $\omega_k = 2\pi\nu_k$.

α_{ij}^0 est un élément du tenseur de polarisabilité statique.

L'expression du champ électrique diffusé E_i^{diff} dans la direction i est proportionnel au moment dipolaire induit μ_i dans cette direction et s'écrit:

$$\mathbf{E}_i^{\text{diff}} \propto \boldsymbol{\mu}_i = \sum_j (\alpha_{ij})_k \mathbf{E}_j = \sum_j \left[\alpha_{ij}^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k^0 \cos(\omega_k t) \right] \mathbf{E}_j^0 \cos(\Omega t) \quad (2)$$

$$\mathbf{E}_i^{\text{diff}} \propto \sum_j \alpha_{ij}^0 \mathbf{E}_j^0 \cos(\Omega t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k^0 \mathbf{E}_j^0 [\cos(\Omega + \omega)t + \cos(\Omega - \omega)t] \quad (3)$$

Le premier terme traduit la diffusion Rayleigh sans changement de fréquence. Les deux derniers termes indiquent un rayonnement diffusé inélastiquement aux fréquences $\omega + \Omega$ (Raman Stokes) et $\omega - \Omega$ (Raman anti-Stokes). Pour la diffusion Stokes, la molécule absorbe de l'énergie et la fréquence diffusée est supérieure à la fréquence incidente; pour la diffusion anti-Stokes, la molécule restitue de l'énergie et la fréquence diffusée est inférieure à la fréquence incidente. Ceci constitue l'approche classique de la diffusion Raman.

1.2. Approche quantique de la diffusion

1.2.1. Description

Dans l'approche quantique formulée par G. Placzek[2]; les vibrations moléculaires et le champ électrostatique sont quantifiés. La théorie quantique montre que tandis qu'un photon de fréquence ω provenant de la radiation incidente est absorbée et induit dans la molécule un moment dipolaire proportionnel au champ électrique \mathbf{E} , un photon est émis au même moment. Si les fréquences du photon incident et émis sont identiques, la molécule excitée revient dans son état fondamental et c'est la diffusion Rayleigh; si le photon émis et incident n'ont pas la même fréquence, c'est la diffusion Raman.

1.2.2. Expression de l'intensité diffusée

Dans l'approximation dipolaire, l'intensité diffusée par unité d'angle solide et dans l'intervalle de fréquence $[\omega, \omega + d\omega]$ s'écrit:

$$I(\omega)d\omega = \frac{\omega^4}{c^4} I_0 \sum_{m,n} \rho_m |\langle n | \epsilon_s \cdot \tilde{\alpha} \cdot \epsilon_l | m \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{mn}) d\omega \quad (4)$$

Les vecteurs ϵ_l (*incident*) et ϵ_s (*diffusé*) sont les vecteurs unitaires dans les directions de polarisation de la lumière incidente et diffusée respectivement; m et n sont deux états de rotation-vibration de la molécule; $\hbar\omega_m$ et $\hbar\omega_n$ sont respectivement les énergies des états initiaux et finaux de la molécule; ω_{mn} est la fréquence de déplacement, $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$; ρ_m est la matrice densité des états rotationnels-vibrationnels de la molécule; c est la vitesse de la lumière. $\tilde{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité moléculaire.

1.3. Equation de Gordon

En mettant la fonction de Dirac δ sous sa forme intégrale de Fourier, R. G. Gordon[3] a montré que l'intensité diffusée s'écrit:

$$I(\omega) = \frac{\omega^4}{2\pi c^4} I_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{m,n} \rho_m |\langle n | \epsilon_s \cdot \tilde{\alpha} \cdot \epsilon_l | m \rangle|^2 \exp[i(\omega - \omega_{mn})t] dt \quad (5)$$

En faisant apparaître $\tilde{\alpha}^H(t)$, l'opérateur tensoriel de polarisabilité dans la représentation de Heisenberg:

$$I(\omega) = \frac{\omega^4}{2\pi c^4} I_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \sum_{m,n} \rho_m \langle n | \epsilon_s \cdot e^{-iHt} \tilde{\alpha} e^{iHt} \cdot \epsilon_l | m \rangle \langle n | \epsilon_s \cdot \tilde{\alpha} \cdot \epsilon_l | m \rangle^* dt \quad (6)$$

$$I(\omega) = \frac{\omega^4}{2\pi c^4} I_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \sum_{m,n} \rho_m \langle n | \epsilon_s \cdot \tilde{\alpha}^H(t) \cdot \epsilon_l | m \rangle \langle n | \epsilon_s \cdot \tilde{\alpha}^H(0) \cdot \epsilon_l | m \rangle^* dt \quad (7)$$

$I(\omega)$ peut ainsi s'écrire sous la forme:

$$I(\omega) = \frac{\omega^4}{2\pi c^4} I_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle [\epsilon_s \cdot \tilde{\alpha}^H(t) \cdot \epsilon_l] [\epsilon_s \cdot \tilde{\alpha}^H(0) \cdot \epsilon_l] \rangle \quad (8)$$

où $\langle \rangle$ est la moyenne statistique à l'équilibre.

On pose: $G(t) = \langle [\epsilon_s \cdot \tilde{\alpha}^H(t) \cdot \epsilon_I] [\epsilon_s \cdot \tilde{\alpha}^H(0) \cdot \epsilon_I] \rangle$ (9)

$$I(\omega) = \frac{\omega^4}{2\pi c^4} I_0 \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) e^{i\omega t} dt$$
 (10)

L'équation (10) montre que la fonction de corrélation $G(t)$ peut être déterminée par la transformation de Fourier inverse de $I(\omega)$.

Si $I(\omega)$ est normalisée par la relation suivante: $\int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) d\omega = 1,$ (11)

$I(\omega)$ est alors une densité de probabilité noté $\hat{I}(\omega)$.

1.4. Obtention des fonctions de corrélation isotrope et anisotrope

On appelle (X,Y,Z) un référentiel fixe lié au laboratoire (Figure 1). Nous nous proposons dans cette partie d'adopter une géométrie de montage particulière où une onde électromagnétique dont le champ électrique E polarisé suivant la direction Z se propage suivant l'axe X et vient perturber une solution se trouvant à l'origine du repère (X,Y,Z) . On observe la lumière diffusée dans la direction de l'axe Y et suivant les directions de polarisations X et Z . On attache à chaque molécule de la solution un repère (x,y,z) .

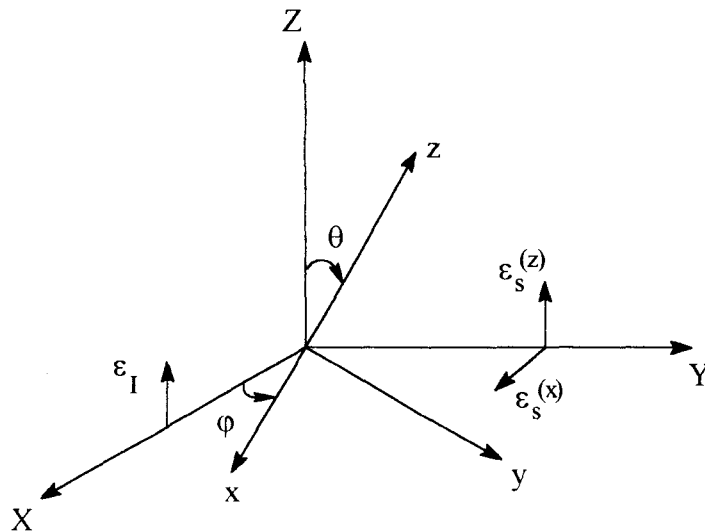


Figure 1: Référentiels fixe (X,Y,Z) et lié à la molécule (x,y,z)

Nous avons également choisi pour notre système le cas d'une molécule de symétrie élevée dont le tenseur $\tilde{\alpha}$ est diagonal de la forme:

$$\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$$

Les composantes du moment dipolaire induit μ s'écrivent:

dans le repère lié à la molécule:

$$\mu_z = b E_0 \cos\theta$$

$$\mu_x = 0$$

$$\mu_y = -a E_0 \sin\theta$$

dans le repère du laboratoire:

$$\mu_z = b E_0 \cos^2\theta + a E_0 \sin^2\theta$$

$$\mu_x = (b - a)E_0 \cos\theta \sin\theta \sin\varphi$$

$$\mu_y = (b - a)E_0 \cos\theta \sin\theta \cos\varphi$$

$$\text{Après réarrangement, } \mu_z = \frac{1}{3} \text{Tr}(\tilde{\alpha}) E_0 + E_0 (\cos^2\theta - 1)(b - a) \quad (13)$$

Un polariseur permet d'observer séparément l'intensité polarisée suivant l'axe Z (direction $\epsilon_s^{(Z)}$) ou l'intensité polarisée suivant l'axe X (direction $\epsilon_s^{(X)}$). Comme toutes les orientations moléculaires possibles peuvent être prises avec une égale probabilité (isotropie du milieu), il faut moyenner sur tous les angles θ et φ . Par unité d'angle solide, l'intensité diffusée par la solution suivant la direction de polarisation Z s'écrit:

$$\langle I_Z \rangle_{\theta,\varphi} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\theta d\varphi \sin\theta \left\{ \frac{1}{3} \text{Tr}(\tilde{\alpha}) E_0 + E_0 (\cos^2\theta - 1)(b - a) \right\}^2 \quad (14)$$

$$\langle I_Z \rangle_{\theta,\varphi} = \frac{1}{9} \text{Tr}(\tilde{\alpha})^2 + \frac{4}{45} (b - a)^2 \equiv I_{VV} \quad (15)$$

L'intensité polarisée dans la direction X s'écrit:

$$\langle I_X \rangle_{\theta,\varphi} = \frac{1}{15} (b - a)^2 \equiv I_{VH} \quad (16)$$

Par combinaison linéaire des intensités I_{VV} et I_{VH} , on obtient l'intensité Raman isotrope qui ne dépend pas de l'orientation des molécules en solution, et l'intensité Raman anisotrope qui dépend à la fois des mouvements vibrationnels et des mouvements de réorientation.

$$\langle I_{\text{iso}}(\omega) \rangle \equiv \langle I_{VV}(\omega) \rangle - \frac{4}{3} \langle I_{VH}(\omega) \rangle = \frac{1}{9} [\text{Tr}(\tilde{\alpha})]^2 \quad (17)$$

$$\langle I_{\text{aniso}}(\omega) \rangle \equiv \langle I_{VH}(\omega) \rangle \quad (18)$$

et par transformation de Fourier,

$$G_{\text{iso}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[I_{VV}(\omega) - \frac{4}{3} I_{VH}(\omega) \right] \exp(i\omega t) d\omega \quad (19)$$

$$G_{\text{aniso}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{VH}(\omega) \exp(i\omega t) d\omega \quad (20)$$

Ainsi, les fonctions de corrélation isotrope et anisotrope peuvent s'obtenir grâce à un montage particulier où on observe l'intensité diffusée suivant deux directions de polarisation perpendiculaires.

2. EXPRESSION DES FONCTIONS DE CORRELATION ISOTROPE ET ANISOTROPE

2.1. Description du système physique

Il faut décrire un ensemble de N molécules polyatomiques spectralement actives entourées d'un grand nombre de molécules de solvant spectralement inactives. Si la molécule est non linéaire et possède N atomes, elle possède $3N-6$ coordonnées normales de vibration. Les vibrations internes de la molécule libre sont décrites par les

k coordonnées normales de la molécule avec $k = \{1, 2, \dots, 3N-6\}$. Les vibrations internes de la molécule active sont modulées par un potentiel de perturbation stochastique $V(\underline{Q}, t)$ induit par le solvant dépendant des $3N-6$ coordonnées normales de vibration et fluctuant au cours du temps. L'hamiltonien de vibration s'écrit[4], [5]:

$$H(\underline{Q}, t) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 + \frac{1}{2!} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 + V(\underline{Q}, t) \quad (21)$$

où \underline{Q} est l'ensemble des $3N-6$ coordonnées normale de vibration.

$$H(\underline{Q}, t) = H^0(\underline{Q}) + V(\underline{Q}, t) \quad (22)$$

$$V(\underline{Q}, t) = \sum_{k=1}^{3N-6} V'_k(t) Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{3N-6} V''_{kl}(t) Q_k Q_l$$

$$\text{avec } V'_k(t) = \left[\frac{\partial V(\underline{Q}, t)}{\partial Q_k} \right]_0 \text{ et } V''_{kl}(t) = \left[\frac{\partial^2 V(\underline{Q}, t)}{\partial Q_k \partial Q_l} \right]_0$$

L'hamiltonien de vibration $H^0(\underline{Q})$ de la molécule isolée ne dépend que des k coordonnées normales vibrationnelles. L'hamiltonien de perturbation $V(\underline{Q}, t)$ induit par le solvant fluctue avec l'environnement autour d'une valeur moyenne. On suppose que $V(\underline{Q}, t)$ ne donne pas de composantes induites dans le tenseur de polarisabilité; le tenseur $\tilde{\alpha}(t)$ ne dépend que des mouvements de rotation et de vibration de la molécule active; les états vibrationnels et rotationnels ne sont pas corrélés. Les états vibrationnels sont discrets et sont décrits par la mécanique quantique: $\hbar\omega_{\text{vib}} \gg k_B T$. Les états rotationnels sont décrits classiquement: $\hbar\omega_{\text{rot}} \ll k_B T$.

2.2. Séparation rotation-vibration

Tout tenseur $\tilde{\alpha}$ peut se mettre sous la forme de deux termes:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \bar{\alpha} \bar{\mathbf{I}} + \begin{pmatrix} \alpha_{xx} - \frac{1}{3} \bar{\alpha} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} - \frac{1}{3} \bar{\alpha} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} - \frac{1}{3} \bar{\alpha} \end{pmatrix} \quad (23)$$

$$\bar{\alpha} \equiv \frac{1}{3} \bar{\alpha} \bar{\mathbf{I}} + \bar{\beta} \quad (24)$$

$$\text{avec } \bar{\alpha} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) = \text{Tr}(\bar{\alpha}) \quad (25)$$

Le premier terme est un tenseur diagonal indépendant de l'orientation tandis que le deuxième terme dépend de l'orientation de la molécule par rapport à un système de coordonnées fixes dans le laboratoire.

En fonction des éléments $\bar{\alpha}$ et $\bar{\beta}$, on montre que $G(t)$ peut s'écrire sous la forme d'une somme de deux termes:

$$G(t) = A' \langle \bar{\alpha}^H(t) \bar{\alpha}^H(0) \rangle + B' \langle \text{Tr} \bar{\beta}^H(t) \bar{\beta}^H(0) \rangle \quad (26)$$

L'opération de moyennage porte sur les coordonnées vibrationnelles et les réorientations aléatoires et sur le potentiel aléatoire $V(\underline{Q}, t)$ induit par le solvant. Si on suppose que les mouvements vibrationnels et rotationnels ne sont pas corrélés, $G(t)$ peut s'écrire sous la forme:

$$G(t) = A \langle \text{Tr} \rho_v \bar{\alpha}^H(t) \bar{\alpha}^H(0) \rangle + B \langle \text{Tr} \rho_v \beta^H(t) \beta^H(0) \rangle \left\langle \frac{1}{2} \left\{ 3 [\mathbf{u}(t) \mathbf{u}(0)]^2 - 1 \right\} \right\rangle \quad (27)$$

où ρ_v est la matrice densité des états vibrationnels et $\beta^H(t)$ la grandeur de l'anisotropie. La réorientation est décrite par un vecteur unitaire $\mathbf{u}(t)$ le long de l'axe principal de la molécule.

2.3. Représentation d'Heisenberg

La dérivation par rapport au temps d'un opérateur $\gamma(t)$ s'écrit en mécanique quantique comme:

$$\frac{d\gamma^H(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\gamma^H(t), H^H(t)] + \frac{\partial\gamma^H(t)}{\partial t} \quad (28)$$

H^H est l'hamiltonien du système défini en (21) dans la représentation de Heisenberg.

En introduisant $U(t,0)$, l'opérateur d'évolution entre l'instant 0 et t:

$$\frac{d\gamma^H(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[U^+(t,0)\gamma(t)U(t,0), U^+(t,0)H(t)U(t,0)] \quad (29)$$

l'action de $U(t,0)$ sur l'état $|i(0)\rangle$ s'écrit

$$U(t,0)|i(0)\rangle = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_i(\tau)d\tau\right\}|i(t)\rangle \quad (30)$$

où les états propres $|i(t)\rangle$ sont solutions de l'hamiltonien $H(t)$:

$$H(t)|i(t)\rangle = E_i(t)|i(t)\rangle$$

Pour la transition vibrationnelle entre les états m et n d'énergie E_m et E_n :

$$\frac{d\langle n|\gamma^H(t)|m\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}[E_n(t) - E_m(t)]\langle n|\gamma^H(t)|m\rangle \quad (31)$$

Si l'on considère que la perturbation induite par le solvant $H^1(n,t)$ est petite devant l'énergie vibrationnelle $H^0(n)$, la fréquence de transition $\frac{i}{\hbar}[E_n(t) - E_m(t)]$ peut être séparée en deux parties, l'une associée à la fréquence de vibration ω_0 de la molécule

libre, l'autre induite par le solvant et associée à la fréquence ω_1 avec $\omega_1 = \omega_{mn} - \omega_0$.

Après intégration, l'équation (31) s'écrit:

$$\langle n|\gamma^H(t)|m\rangle = \langle n|\gamma^H(0)|m\rangle \exp(-i\omega_0 t) \exp\left\{-i\int_0^t \omega_1(\tau)d\tau\right\} \quad (32)$$

La fonction de corrélation de $\gamma^H(t)$ s'écrit:

$$\langle \gamma^H(t)\gamma^H(0)\rangle = \left|\langle n|\gamma^H(0)|m\rangle\right|^2 \exp(-i\omega_0 t) \left\langle \exp\left\{-i\int_0^t \omega_1(\tau)d\tau\right\}\right\rangle \quad (33)$$

Cette dernière expression permet d'écrire les moyennes $\langle \text{Tr}\rho_v \bar{\alpha}^H(t)\bar{\alpha}^H(0)\rangle$ et $\langle \text{Tr}\rho_v \beta^H(t)\beta^H(0)\rangle$.

2.4. Fonctions de corrélation vibrationnelle et orientationnelle

On pose

$$G_{\text{vib}}(t) = \left\langle \exp\left\{-i\int_0^t \omega_1(\tau)d\tau\right\}\right\rangle \equiv G_{\text{iso}}(t) \quad (34)$$

$$G_{2R}(t) = \left\langle \frac{1}{2} \left[3\cos^2(\mathbf{u}(t)\mathbf{u}(0)) - 1 \right] \right\rangle_{\text{rot}} \quad (35)$$

G_{vib} est la fonction de corrélation vibrationnelle et G_{2R} la fonction de corrélation orientationnelle. En identifiant $\langle \text{Tr}\rho_v \bar{\alpha}^H(t)\bar{\alpha}^H(0)\rangle$ et $\langle \text{Tr}\rho_v \beta^H(t)\beta^H(0)\rangle$ avec $\langle \gamma^H(t)\gamma^H(0)\rangle$, la fonction de corrélation $G(t)$ donnée en (26) s'écrit:

$$G(t) = A G_{\text{iso}}(t) + B G_{\text{aniso}}(t) \quad (37)$$

$$\text{avec } G_{\text{aniso}}(t) = G_{\text{iso}}(t) G_{2R}(t)$$

G_{2R} décrit la perte de cohérence orientationnelle de l'ensemble des molécules actives en solution et G_{vib} décrit la perte de cohérence de l'amplitude vibrationnelle. L'égalité ci-

dessus ne peut s'établir qu'en supposant que les états vibrationnels et rotationnels sont statistiquement indépendants.

2.5. Origine de la perte de cohérence vibrationnelle

2.5.1. Introduction

Dans le cas d'une molécule à l'état gazeux, le profil spectral est constitué de bandes fines. La transformation de Fourier d'une bande fine conduit à une fonction de corrélation dont la décroissance est très lente. La corrélation vibrationnelle persiste pendant un temps très long. En effet, peu de perturbations physiques viennent détruire la cohérence vibrationnelle des N molécules du système.

En solution, les interactions moléculaires sont plus importantes et provoquent un élargissement des bandes spectrales. En conséquence, la fonction de corrélation vibrationnelle décroît plus rapidement.

2.5.2. Mécanismes responsables de la perte de cohérence vibrationnelle

2.5.2.1. Le transfert résonnant de l'énergie vibrationnelle

Le retour à l'état fondamental du vibreur excité s'effectue par échange d'énergie avec un vibreur voisin de même fréquence qui passe alors de son état fondamental à son état excité (Figure 2). Ce processus est très peu probable dans les solutions diluées où la molécule active est entourée d'un grand nombre de molécules de solvant "inactives", son environnement immédiat est constitué de vibrateurs de natures différentes et les couplages sont peu fréquents. Toutefois, ce processus doit être envisagé dans les solutions concentrées et dans les liquides purs.

Couplage oscillateur-oscillateur

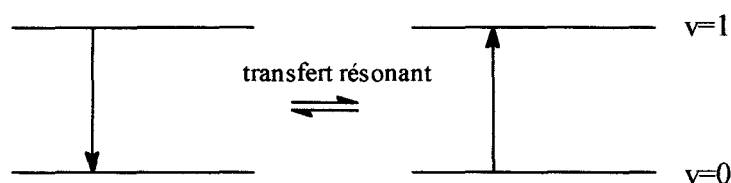


Figure 2: Transfert résonnant de l'énergie vibrationnelle

2.5.2.2. Relaxation de l'énergie vibrationnelle inter et intramoléculaire.

La dissipation de l'énergie vibrationnelle peut s'effectuer par transitions non radiatives vers les niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules de solvant environnantes. C'est la relaxation vibrationnelle intermoléculaire.

Pour de grosses molécules possédant un grand nombre de modes normaux de vibration, il faut également envisager le cas d'une diminution progressive de l'énergie vibrationnelle par sauts successifs sur des niveaux vibrationnels de modes normaux moins énergétiques. C'est la relaxation vibrationnelle intramoléculaire.

2.5.2.3. Relaxation de la fréquence vibrationnelle

A l'état condensé, toutes les molécules ne se trouvent pas exactement dans le même environnement. Le potentiel local agissant sur chaque vibreur fluctue au cours du temps autour d'une valeur moyenne et toutes les molécules n'auront pas exactement la même fréquence de vibration. Il s'ensuit une distribution continue des fréquences. La forme du profil spectral dépend de la distribution statique des environnements conduisant à une distribution des fréquences à un instant donné (élargissement inhomogène) et de la dynamique de passage d'un environnement à un autre (rétrécissement dynamique).

2.5.3. Echelles de temps et approximations

A l'état liquide, tous ces mécanismes peuvent coexister mais ils se produisent sur des échelles de temps très différentes. C'est le plus rapide qui sera responsable du profil spectral. Le mécanisme de relaxation par déphasage est admis être principalement

responsable du profil spectral, les autres phénomènes se produisant sur des échelles de temps beaucoup plus longues[6].

2.6. La fonction de corrélation vibrationnelle

2.6.1. Développement en série de cumulants

La fonction de corrélation vibrationnelle s'écrit comme la valeur moyenne d'une exponentielle mais cette expression n'est pas exploitable. Afin de pouvoir déterminer le comportement vibrationnel des molécules en solution, il faut transformer l'équation (34) en une exponentielle de valeurs moyennes et introduire un développement en série de cumulants qui permet d'écrire $G_{\text{iso}}(t)$ sous la forme:

$$G_{\text{vib}}(t) = \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_n \langle \omega_1(t_1) \dots \omega_1(t_n) \rangle_c \right\} \quad (38)$$

$\langle \rangle_c$ représente la moyenne obtenue à l'aide des cumulants ordonnés de Kubo[7].

2.6.2. Processus gaussien

Si on suppose un processus gaussien, on peut tronquer la série de cumulants à l'ordre 2 et écrire $G(t)$ sous la forme:

$$G_{\text{vib}}(t) = \exp \left\{ -\langle \omega_1^2(0) \rangle \int_0^t (t-t') F(t') dt' \right\} \quad (39)$$

On admet alors que le théorème de la limite centrale s'applique; les variables aléatoires $\omega_1(t)$ sont toutes indépendantes, obéissant à la même loi de probabilité et s'écartant assez peu de leur valeur moyenne. Ceci correspond à un vibreur ayant un grand nombre d'environnements possibles tous équiprobables. Il n'y a pas d'interactions spécifiques favorisant un environnement particulier en solution.

Dans l'équation (39), $F(t)$ est la fonction d'autocorrélation normalisée des fluctuations de la fréquence de vibration.

$$F(t) = \frac{\langle \omega_1(0)\omega_1(t) \rangle}{\langle \omega_1(0)^2 \rangle} \quad (40)$$

2.7. Temps de corrélation

Le temps de corrélation des fluctuations de la fréquence de vibration noté τ_ω et le temps de corrélation τ_v associé à la fonction de corrélation vibrationnelle sont définis par les relations suivantes:

$$\tau_\omega = \int_0^\infty dt \frac{\langle \omega_1(t).\omega_1(0) \rangle}{\langle \omega_1(0)^2 \rangle} \quad (41)$$

$$\tau_v = \int_0^\infty \Re[G_{\text{vib}}(t)]dt \quad (42)$$

2.8. Types de modulations

2.8.1. Caractérisation de la modulation

Le type de modulation est évalué par la quantité $\sigma = \tau_\omega \sqrt{\langle |\omega_1(0)|^2 \rangle}$. (43)

$\langle |\omega_1(0)|^2 \rangle$ est la variance de la fluctuation de la fréquence. Ce paramètre correspond expérimentalement à la mesure du deuxième moment de la bande:

$$\langle |\omega_1(0)|^2 \rangle = M(2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{I}(\omega)(\omega - \omega_0)^2 d\omega \quad (44)$$

Si le deuxième moment est en cm^{-2} ,

$$\sigma = 2\pi c \tau_{\omega} \sqrt{\langle |\omega_1(0)|^2 \rangle} \quad (45)$$

Deux cas limites peuvent être introduits selon la valeur du temps de corrélation de la perturbation τ_{ω} et de σ .

$\sigma \ll 1$ correspond à la limite de la modulation rapide.

$\sigma \gg 1$ correspond à la limite de la modulation lente.

2.8.2. La modulation rapide

La fréquence de vibration $\omega_1(t)$ est très rapidement modifiée dans le cas de la modulation rapide. La fonction mémoire $F(t)$ peut se mettre sous la forme limite $\delta(\omega)\tau_{\omega}$ où $\delta(\omega)$ est la fonction de Dirac. On a alors pour la fonction de corrélation vibrationnelle:

$$G_{\text{vib}}(t) \cong \exp\left\{-\langle |\omega_1(0)|^2 \rangle \tau_{\omega} t\right\} \quad (46)$$

La transformée de Fourier de la fonction $G_{\text{vib}}(t)$ est dans ce cas une lorentzienne de largeur à mi-hauteur (Annexe II):

$$\Delta\nu = 2\left\{\langle |\omega_1(0)|^2 \rangle \tau_{\omega} t\right\} \quad (47)$$

$$\hat{I}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\omega_{1/2}^2}{\omega^2 + \omega_{1/2}^2} \quad \text{avec} \quad \omega_{1/2} = \frac{\Delta\nu}{2} \quad (48)$$

2.8.3. La modulation lente

Dans le cas limite de la modulation lente, on peut supposer la forme limite où $F(t)=1$. La molécule conserve une fréquence de vibration $\omega_1(t)$ constante pendant un temps très long. On obtient pour la fonction de corrélation vibrationnelle une gaussienne:

$$G_{\text{vib}}(\omega) = \exp\left\{-\left\langle|\omega_1(0)|^2\right\rangle\frac{t^2}{2}\right\} \quad (49)$$

et par transformation de Fourier:

$$I(\omega) = \exp\left\{-\frac{\omega^2}{2\left\langle|\omega_1(0)|^2\right\rangle}\right\} \quad (50)$$

La modulation lente est encore appelée situation statique.

2.8.4. Modulation intermédiaire

2.8.4.1. Fonction mémoire exponentielle

Le cas intermédiaire où σ est voisin de 1 est le plus souvent observé dans la réalité. La modulation intermédiaire peut alors être décrite par une formule approchée, valable surtout aux temps très courts et très longs, et qui rassemble les deux cas précédents. Dans le cas intermédiaire, on définit la fonction mémoire à l'aide d'une exponentielle[8]:

$$F(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_\omega}\right) \quad (51)$$

2.8.4.2. Modèle de Gauss-Markov

Lorsque la fonction mémoire est exponentielle (51), la fonction de corrélation $G_{\text{vib}}(t)$ s'écrit[9]:

$$G_{\text{vib}}(t) \cong \exp\left\{-\left\langle|\omega_1(0)|^2\right\rangle\left(\tau_\omega^2\left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_\omega}\right)-1\right]+\tau_\omega t\right)\right\} \quad (52)$$

Quand t est proche de 0, les perturbations sont encore négligeables et l'allure de la fonction de corrélation $G(t)$ est gaussienne (49). Aux temps très longs, la fonction $G(t)$ est alors exponentielle (46).

La transformée de Fourier de $G_{\text{vib}}(t)$ est dans ce cas une fonction de caractère mixte lorentz-gauss. Le paramètre τ_{ω} est déterminé par la méthode des moindres carrés qui minimise la quantité S définie par:

$$S = \sum_{i=1}^N [G_{\text{exp}}(t_i) - G_a(t_i)]^2$$

où $G_{\text{exp}}(t)$ est la fonction expérimentale et $G_a(t)$ la fonction "ajustée". La précision de τ_{ω} dépend aussi de la précision de la mesure sur le moment isotrope $M(2)_{\text{iso}}$.

Ce modèle est appelé modèle de Gauss-Markov en raison des hypothèses faites sur les mouvements vibrationnels: un grand nombre d'environnements tous équiprobables et indépendants.

2.8.4.3. Signification du temps τ_{ω}

Lorsque les solutions sont diluées et les molécules non polaires (interactions entre molécules faibles) le temps τ_{ω} peut être interprété comme le temps moyen entre deux perturbations intermoléculaires[10], [11].

2.9. Modèle de l'oscillateur amorti

Dans les milieux où il existe une forte interaction (solvant très polaire, liaison hydrogène...) Il faut abandonner l'hypothèse d'un processus markovien en raison d'un ordre local bien marqué et de certains mouvements vibrationnels privilégiés (librations...). Une fonction de corrélation $F(t)$ exponentielle n'est plus adaptée pour la description de ces milieux. D'autres modèles ont été proposés et nous rappellerons le modèle de l'oscillateur amorti.

Le modèle de l'oscillateur amorti[12] fait appel à la fonction mémoire de rang deux et prend en compte les mouvements de libration de la solution. Dans ce cas:

$$F(t) = \exp\left(-\frac{\gamma t}{2}\right) \left\{ \cos(\omega' t) + \left(\frac{\gamma}{2\omega'}\right) \sin(\omega' t) \right\} \quad (53)$$

$$\omega' = \left(\Omega^2 - \frac{\gamma^2}{4} \right)^{1/2}$$

avec γ le coefficient d'amortissement et Ω la fréquence de libration.

Ce modèle est bien adapté pour décrire les solutions à liaisons hydrogènes où les forces intermoléculaires sont suivant des directions privilégiées ou pour décrire un environnement quasi-cristallin.

- [1] C. V. Raman, et K. S. Krishnan, *Nature* **121**, 501 (1928)
- [2] G. Placzek. *Handbuch der Radiologie*. E. Marx Ed. **VI, 2**, 209 (1934)
- [3] R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **42**, 3658 (1965)
- [4] S. Bratos et E. Marechal, *Phys. Rev.* **A4**, 1078 (1971)
- [5] J.-C. Leicknam, Y. Guissani et S. Bratos, *J. Chem. Phys.* **68**, 3380 (1978)
- [6] M. Constant, Thèse de doctorat d'état, Université le Lille I (1978)
- [7] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 1100 (1962)
- [8] W. G. Rothschild. *J. Chem. Phys.* **65**, 455 (1976)
- [9] W. G. Rothschild, "Dynamics of molecular liquids", John Wiley & Sons, New York (1984)
- [10] W. G. Rothschild, *J. Chem. Phys.* **65**, 455 (1976)
- [11] H. C. Yao, W. G. Rothschild, *J. Chem. Phys.* **68**, 774 (1978)
- [12] W. G. Rothschild, J. Soussen-Jacob, J. Bessiere et J. Vincent Geisse, *J. Chem. Phys.* **79**, 3002 (1976)

CHAPITRE II

LA MOLECULE D'UREE

1. STRUCTURE DE L'UREE A L'ETAT CRISTALLIN

Les données expérimentales provenant de la diffraction de neutron[1],[2] et de rayon X[3] montrent que l'urée cristallise dans le groupe de symétrie $P\bar{4}2_1m$ avec deux molécules par maille[4] et que la molécule d'urée est plane avec les quatre atomes d'hydrogènes dans le même plan que celui contenant les atomes lourds O, C, N. Waldron et Badger[5] ainsi que Andrew et Hyndman[6] avait auparavant établi la structure plane de la molécule d'urée. L'urée appartient donc au groupe de symétrie ponctuel C_{2v} à l'état cristallin.

1.1. Géométrie du cristal

Les expériences de diffraction de neutron[1] et de rayon X[3] montrent que le cristal est formé de chaînes infinies (Figures 1 et 2). Chaque molécule d'urée est impliquée dans huit liaisons hydrogènes et chaque atome d'oxygène est impliqué dans quatre liaisons hydrogènes presque équivalentes, deux liaisons $O\cdots H_{\text{trans}}$ assurent la cohésion des chaînes linéaires infinies et deux liaisons $O\cdots H_{\text{cis}}$ sont employées à la cohésion des chaînes entre elles. La distance de la liaison hydrogène $O\cdots H_{\text{cis}}$ est de 1,99 Å et la distance de la liaison $O\cdots H_{\text{trans}}$ de 2,06 Å.

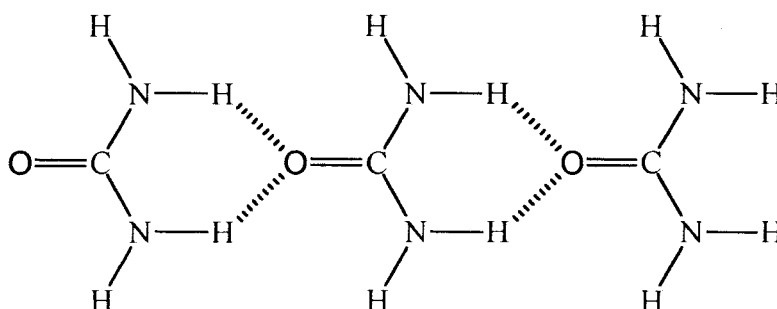


Figure 1: Chaîne linéaire formée par les molécules d'urée à l'état cristallin

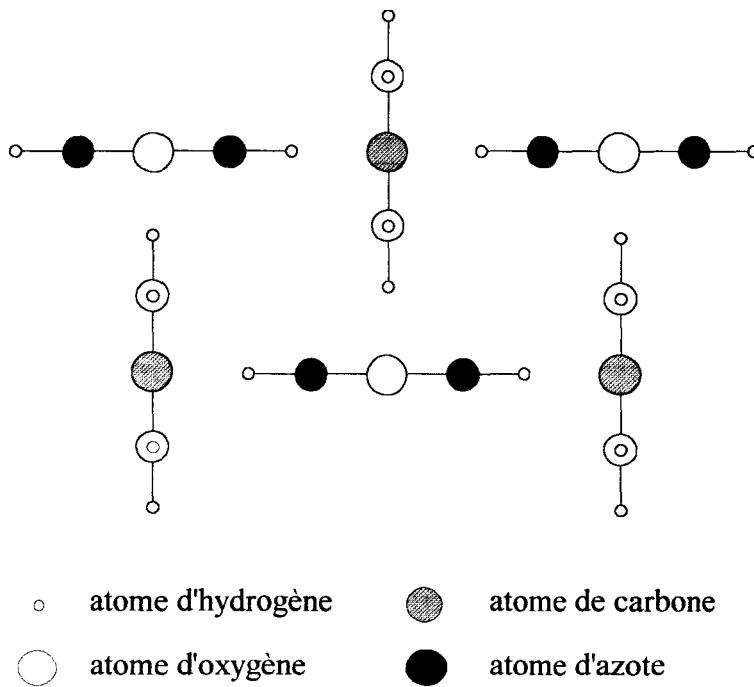


Figure 2: Coupe perpendiculaire aux plans contenant les molécules d'urée

La figure 2 est une coupe perpendiculaire aux plans contenant les chaînes linéaires. On peut remarquer que les chaînes linéaires sont perpendiculaires entre elles et que deux chaînes voisines sont orientées en sens opposés.

La figure 3 présente la molécule d'urée à l'état cristallin avec les distances entre atomes correspondant aux données du tableau 1. Les positions *cis* et *trans* des atomes d'hydrogène sont repérées par rapport à l'atome d'oxygène.

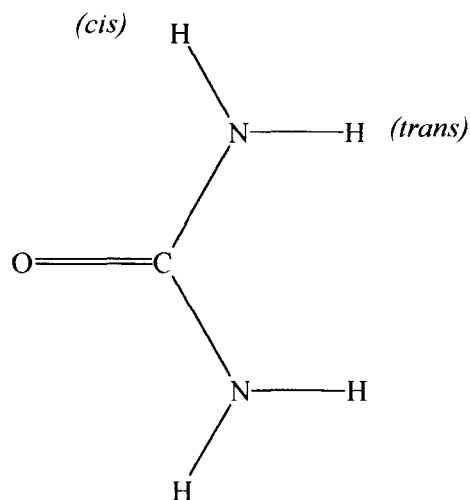


Figure 3: Molécule d'urée avec les positions *cis* et *trans* des atomes d'hydrogène

Tableau 1: Géométrie de la molécule d'urée à l'état cristallin

références	Andrew et Hyndman[7]	diffraction neutron[8]	Rayon X [3]
C=O (Å)	1,262	1,243 ± 0,01	1,27
C-N (Å)	1,335	1,351 ± 0,01	1,326
N-H (Å)	1,046	1,00 ± 0,01	0,88
(NCN)	118°	117 ± 0,1°	118,1°
(HNH)	119,1°	122°±0,1°	131,0°
H _{cis} CN	120,4°	118,1°	-
(NCO)	121°	121,5±0,1°	121,0°

1.2. Champ de force de la molécule d'urée à l'état cristallin.

Plusieurs travaux ont été réalisés sur l'attribution des coordonnées normales de vibration de l'urée. En utilisant la méthode des matrices G F de Wilson[9], sur la base d'une structure plane C_{2v} , Yamaguchi *et al*[10] ont calculé les fréquences de vibration infrarouge et Raman de l'urée-h₄ et de son isotope totalement deutéré l'urée-d₄. Ces auteurs retrouvent avec une précision correcte ($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ en moyenne) les valeurs des fréquences de vibration expérimentales mais ils n'ont pas pris en compte l'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons N-H. Cette étude a été complétée par Duncan[11] avec le calcul des coordonnées normales de vibration de l'urée-h₄, de l'urée totalement deutérée et de ces isotopes ¹⁵N et ¹⁸N. Duncan a confirmé l'attribution de la bande large à 1060 cm^{-1} au mode B₂, correspondant à la rotation dans le plan des NH₂ (rocking), laquelle avait été mise en doute par Yamaguchi *et al*. Enfin, Saito *et al*[12] ont calculé les fréquences de vibration des composés partiellement deutérés. D'autres études ont aussi été publiées sur le champ de force de la molécule d'urée à l'état cristallin et confirment les résultats de Yamaguchi, Duncan et Saito sur l'attribution des modes normaux de vibration[13], [14], [15].

Récemment, les fréquences infrarouge et Raman de l'urée-h₄ et de l'urée-d₄ ont été calculées[15] en prenant en compte les interactions intermoléculaires à l'aide d'une fonction potentielle de type Buckingham et d'une fonction harmonique pour la liaison

hydrogène. Les fréquences expérimentales sont retrouvées avec une marge d'erreur moyenne de 2 cm^{-1} et les constantes de forces des liaisons sont en bon accord avec les résultats antérieurs (Tableau 2).

Tableau 2: Constantes de force de la molécule

constante de force $10^{-5} \text{ dyn.cm}^{-1}$	Yamaguchi [10]	Duncan [11]	Hadzi [13]	Derreumaux [15]
k_{CO}	6.49	6.62	6.62	6.95
k_{CN}	5.24	6.82	5.22	5.23
k_{NH}	×	6.40	6.17	6.1

Tableau 3: Attribution des bandes de vibration de l'urée-h₄ et de l'urée-d₄Urée-h₄

symétrie		Yamaguchi	Duncan	Saito	
A ₁	v ₁	1686	1683	1678	β(NH ₂) + ν(CO) + ν(CN)
A ₁	v ₂	1603	1603	1615	ν(CO) + β(NH ₂)
A ₁	v ₃	1150	1154	1153	ρ(NH ₂) + ν(CO)
A ₁	v ₄	1000	1003	1003	ν(CN) + ν(CO)
A ₁	v ₅	556	557	558	déformation de squelette.
B ₂	v ₆	1629	1626	1615	β(NH ₂)
B ₂	v ₇	1464	1463	1463	ν(CN)
B ₂	v ₈	1150	1157	1153	ρ(NH ₂)
B ₂	v ₉	570	573	575	déformation de squelette

Urée-d₄

symétrie		Yamaguchi	Duncan	Saito	
A ₁	v ₁ '	1610	1628	1590	ν(CO) + ν(CN)
A ₁	v ₂ '	1245	1242	1255	β(ND ₂)
A ₁	v ₃ '	1001	999	1000	ν(CO) + ρ(ND ₂)
A ₁	v ₄ '	887	885	888	ν(CN) + ρ(ND ₂)
A ₁	v ₅ '	475	475	475	déformation de squelette
B ₂	v ₆ '	1490	1488	1475	ν(CN)
B ₂	v ₇ '	1154	1152	1155	β(ND ₂)
B ₂	v ₈ '	887	850	888	ρ(ND ₂)
B ₂	v ₉ '	512	512	520	déformation de squelette

De ces études, il apparaît que la bande $\nu_4(A_1)$ de l'urée- h_4 est attribuée à l'élongation en phase des liaisons C-N et C=O tandis que pour la bande $\nu'_4(A_1)$ de l'urée- d_4 , la contribution de la rotation dans le plan $\rho(ND_2)$ est estimée à environ 40%. La bande ν'_4 ne correspond pas à une seule coordonnée interne de vibration.

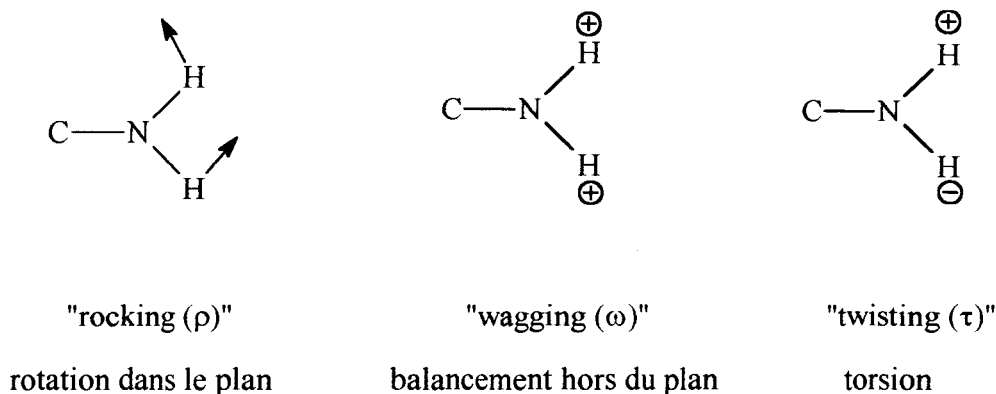


Figure 4: Vibration des groupes NH_2

1.3. Etude *ab-initio* de l'urée cristalline

A partir de la maille contenant deux molécules d'urée, Dovesi *et al*[16] ont calculé de façon *ab-initio* la structure électronique du cristal. Pour cette étude, les données sur la structure cristalline ont été prise des expériences de diffraction de neutron[1] et de rayon X[3]. Cette étude montre que le choix de la base (nombre d'orbitales atomiques prises en compte dans les calculs) influence fortement le résultat de la distribution de charges dans le cristal et que le champ de force du cristal modifie fortement la structure électronique de la molécule isolée (Tableau 4). L'effet principal est une augmentation général du caractère ionique des liaisons à l'état cristallin en comparaison avec l'état isolé.

Tableau 4: Répartition des charges effectives sur la molécule (unité électronique)

base utilisée	O	C	N	H _{cis}	H _{trans}	O=C	C-N	N-H _{trans}	N-H _{cis}
isolé STO-3G	-0,35	+0,41	-0,45	+0,22	+0,20	0,402	0,386	0,359	0,352
cristal STO-3G	-0,43	+0,43	-0,47	+0,23	+0,23	0,389	0,402	0,349	0,353
isolé 6-21G**	-0,73	+1,17	-0,72	+0,28	+0,23	0,642	0,264	0,363	0,372
6-21G**	-0,77	+1,18	-0,75	+0,28	+0,27	0,510	0,307	0,334	0,337

2. L'UREE A L'ETAT GAZEUX

A température ambiante, l'urée n'existe pas sous forme gazeuse et cette molécule a une tension de vapeur très faible. A notre connaissance, deux études expérimentales ont été réalisées sur l'urée à l'état isolé, la première par Brown *et al*[17] et la seconde par King[18].

2.1. Spectre micro-onde de l'urée

Brown *et al*[17] ont obtenu le spectre micro-onde de l'urée en phase gaz en chauffant un cristal d'urée à 100°C sous pression réduite. Cette molécule se dégrade rapidement au dessus de 60°C[19], et un pompage continu des produits de la cellule a été nécessaire afin de renouveler les molécules d'urée et d'éliminer les produits de décomposition.

Brown *et al* déduisent à partir des spectres obtenus les constantes de rotation A, B, C:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} = 37.444 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B} = 34.565 \text{ cm}^{-1}$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C} = 18.056 \text{ cm}^{-1}$$

où "h" est la constante de Planck et "c" la vitesse de la lumière.

I_A , I_B , I_C sont les moments d'inertie par rapport aux axes principaux de la molécule.

Tableau 5: Moments d'inertie de la molécule d'urée

moment d'inertie (10^{-39} g.cm ²)	urée-h ₄ gaz	urée-h ₄ cristal	urée-d ₄ cristal
I_A	7,470	7,366	8,228
I_B	8,092	7,927	9,675
I_C	15,49	15,293	17,90

I_A / I_B	0,923	0,929	0,850
$\frac{I_A + I_B}{I_C}$	1,005	1	1

Pour l'urée-h₄, le rapport I_A / I_B plus proche de l'unité à l'état cristallin montre que l'urée est plus légèrement symétrique à l'état cristallin qu'à l'état gazeux. De plus, le rapport $(I_A + I_B) / I_C$ montre que la molécule à l'état gazeux n'est pas parfaitement plane (Tableau 5). Brown *et al* expliquent les défauts d'inertie anormalement élevés par le fait que les atomes d'hydrogène de l'urée sont le plus souvent en dehors du plan contenant les atomes lourds à l'état gazeux.

2.2. L'urée isolée dans une matrice d'argon

S.T. King[18] a étudié par spectroscopie infrarouge l'urée-h₄ et l'urée-d₄ isolés dans une matrice d'argon à 20°K afin de déterminer la structure de la molécule en l'absence de liaisons hydrogènes. En particulier, King suggère que la bande à 227 cm⁻¹ attribuée à l'inversion des groupes NH₂ est due au fait que les atomes d'hydrogène sont légèrement en dehors du plan des atomes lourds. La fréquence de la bande $\nu_4(A_1)$ observée en solution aqueuse à 1005 cm⁻¹ à température ambiante est déplacée vers les

hautes fréquences à 1014 cm^{-1} à 20°K à cause de l'abaissement de la température. Enfin, la bande $\nu_4(A_1)$ est trouvée de très faible intensité. Ces deux études montrent ainsi que les liaisons hydrogènes du cristal forcent les atomes d'hydrogène de l'urée à être dans le plan OCN_2 .

3. L'UREE EN SOLUTION AQUEUSE

3.1. Spectre Infrarouge de l'urée en solution aqueuse

3.1.1. Introduction

La réflexion totale atténuée[20] (ATR) encore appelée IRS (Internal reflection spectroscopy) a été choisie pour l'obtention des spectres infrarouges de l'urée en solution aqueuse. La réflexion interne se produit lorsqu'il y a propagation d'une onde d'un milieu d'indice n_2 plus réfringent vers un milieu moins réfringent d'indice n_1 . Les lois de Descartes relient l'angle de réfraction θ_2 à l'angle d'incidence θ_1 suivant l'égalité: $n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2$.

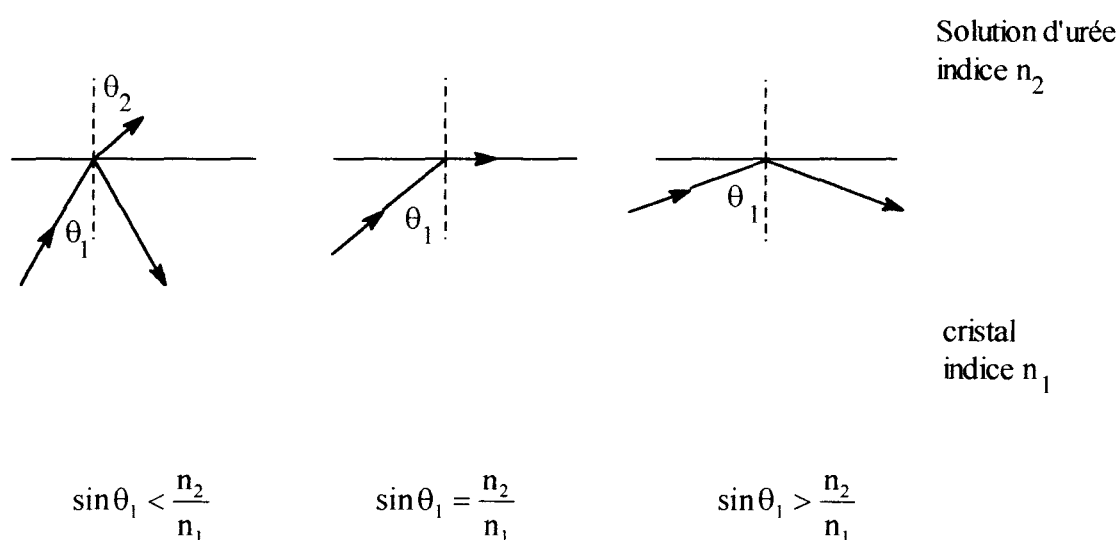


Figure 5: Réflexion du faisceau infrarouge suivant l'angle d'incidence θ_1

Lorsque $\sin \theta_1 < \frac{n_2}{n_1}$, la plus grande partie du faisceau infrarouge est transmise et lorsque $\sin \theta_1 > \frac{n_2}{n_1}$, la plus grande partie du faisceau infrarouge est réfléchi (Figure 5). Dans ce cas, une onde évanescente ayant même fréquence que la radiation totalement réfléchi et dont l'amplitude diminue logarithmiquement persiste au delà de l'interface dans le milieu absorbant d'indice n_2 . Cette onde interagit avec le milieu absorbant juste au delà de l'interface conduisant à une atténuation de la radiation réfléchi. Le spectre de la radiation totalement réfléchi est semblable au spectre d'absorption infrarouge conventionnel. La pénétration effective de l'onde évanescente est proportionnelle à

$$\frac{1}{\left[\sin^2 \theta_1 - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right]^{1/2}}$$

Cette expression montre que l'intensité des bandes augmente quand θ_1 diminue et que des fluctuations de l'indice de réfraction du milieu n_2 peuvent entraîner une distorsion des profils de bandes. Les intensités infrarouges correspondent à la pénétration de quelques microns dans la substance absorbante et sont indépendantes de l'épaisseur de l'échantillon. Ce dernier point est un avantage non négligeable.

3.1.2. Mode opératoire

Un spectromètre à transformée de Fourier du type IFS 45 Brucker équipé d'un détecteur MCT refroidi à la température de l'azote liquide a permis l'obtention des spectres infrarouges avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le spectromètre est couplé à un micro-ordinateur pour la récupération des données. Un cristal rectangulaire de ZnSe dont les fréquences de coupures sont $750 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ a servi de support à la solution. Le nombre d'accumulations pour l'obtention des spectres est 32. Plusieurs solutions ont été préparées de concentration 1/10, 1/20, 1/30 et 1/40 en fraction molaire. La solution aqueuse d'urée est déposée sur le cristal sur une épaisseur de 2 mm environ. Plusieurs réflexions dans le cristal permettent d'augmenter l'intensité absorbée.

3.1.3. Spectres infrarouges

Le spectre de l'eau pure (Figure 7) a d'abord été enregistrée comme référence, gardée en mémoire puis soustrait afin de ne garder que les bandes infrarouges caractéristiques de l'urée aqueuse (Figure 6). Les pics dans la région 3000-3600 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de l'urée (Figure 6) peuvent être attribués aux élongations symétriques et antisymétriques des liaisons N-H mais peuvent aussi provenir des problèmes de soustraction des bandes de stretching OH à cause de l'absorption totale de l'eau dans cette région. Les spectres de l'urée à différentes concentrations sont présentés sur les figures 8 et 9.

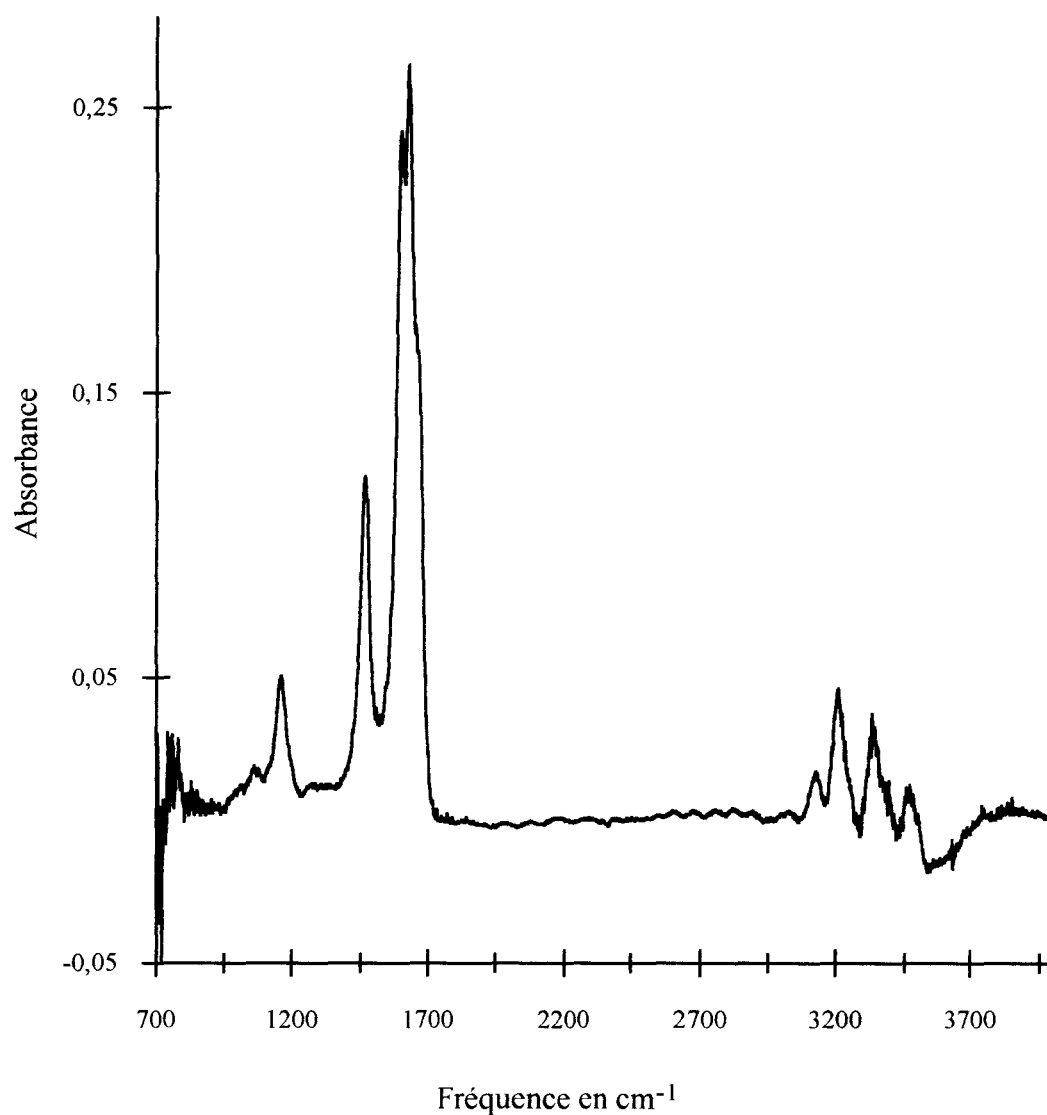


Figure 6: Spectre infrarouge de l'urée à 20°C. Fraction molaire 1/20

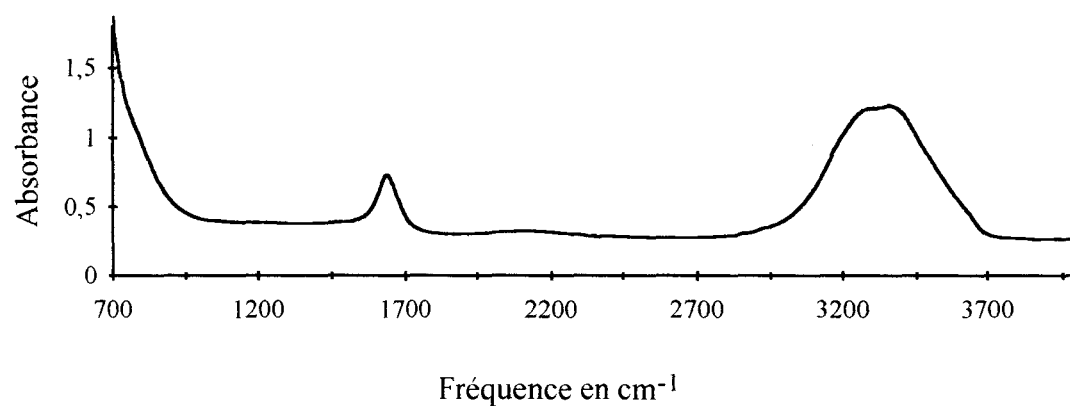


Figure 7: Spectre infrarouge de l'eau à 20°C

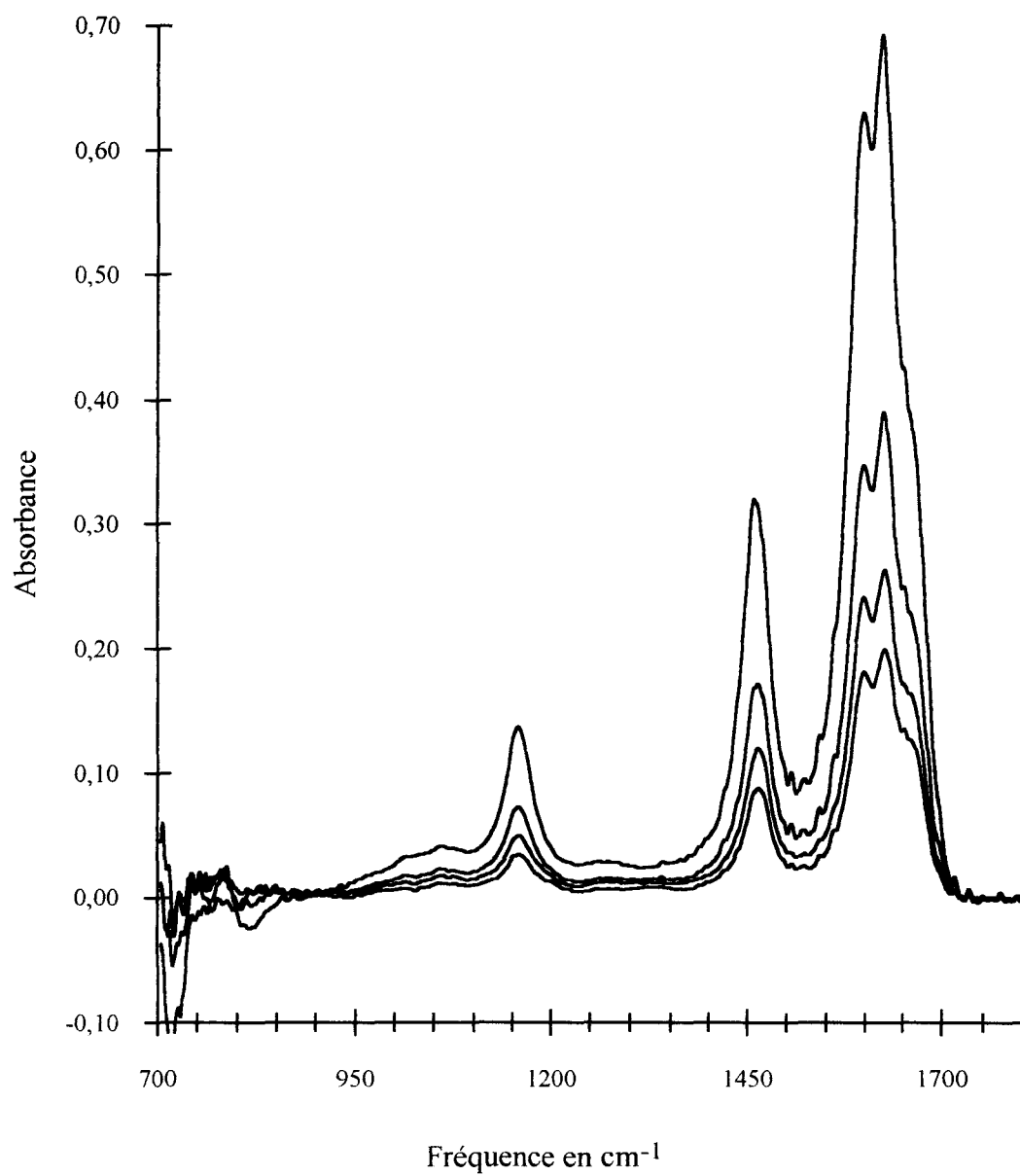


Figure 8: Spectre infrarouge de l'urée à 20°C.

Fractions molaires 1/10, 1/20, 1/30, 1/40



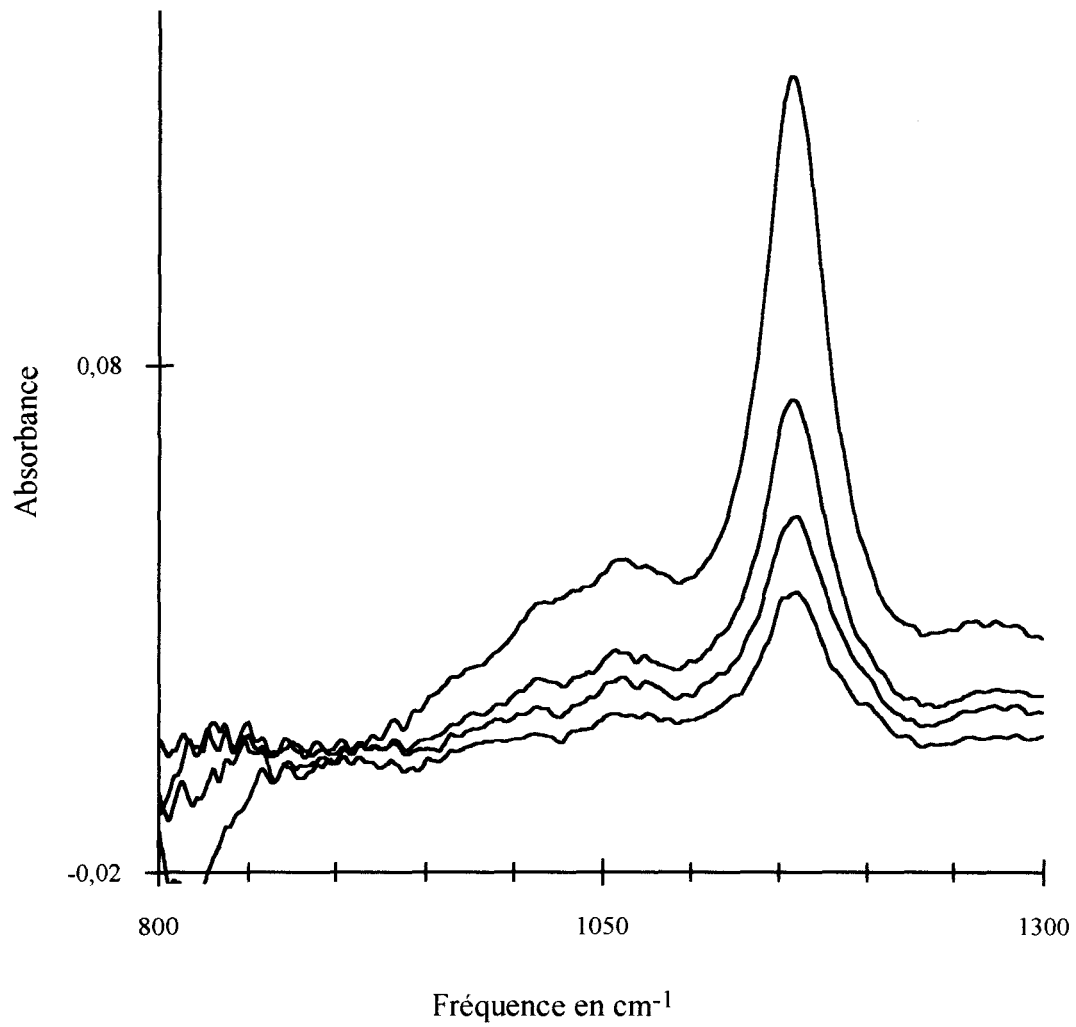


Figure 9: Spectre infrarouge de l'urée à 20°C.

Fractions molaires 1/10, 1/20, 1/30, 1/40



Tableau 6: Attribution des bandes infrarouges

fréquences (cm ⁻¹)	Bandes	Attribution des bandes
760	$\nu_5(A_1)$ et $\nu_9(B_2)$	déformation de squelette
1030-1060	$\nu_4(A_1)$ et $\nu(B_2)$	$\nu(CN) + \rho(NH_2)$
1159	$\nu_8(B_2)$	$\rho(NH_2)$
1464	$\nu_7(B_2)$	$\nu(CN)$
1600	$\nu_2(A_1)$	$\nu(CO) + \beta(NH_2)$
1627	$\nu_6(B_2)$	$\beta(NH_2)$
1680	$\nu_1(A_1)$	$\nu(CO) + \nu(CN) + \beta(NH_2)$

Les figures 8 et 9 montrent que la bande $\nu_4(A_1)$ attendue vers 1005 cm⁻¹ est de faible intensité et n'est pas bien visible à cause du recouvrement avec d'autres bandes à plus hautes fréquences. Afin de mettre en évidence cette bande, nous avons décomposé la région spectrale 800-1300 cm⁻¹ en plusieurs bandes de paramètres ajustables à l'aide du programme "Curvefit" du logiciel "Spectra-Calc". Nous avons choisi la solution de fraction molaire 1/20 pour la décomposition.

3.1.4. Décomposition spectrale

Les fonctions qui ont permis de reproduire le profil spectral expérimental sont de la forme:

gaussienne:
$$G(\omega) = I \exp \left[- \ln 2 \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Delta \nu_{1/2}^2} \right]$$

lorentzienne:
$$L(\omega) = I \frac{\Delta \nu_{1/2}^2}{\Delta \nu_{1/2}^2 + (\omega - \omega_0)^2}$$

mixte lorentz-gauss:
$$LG(\omega) = L(\omega) \ell + (1 - \ell) G(\omega)$$

Le programme "Curvefit" ajuste les paramètres suivants:

- * la largeur à mi-hauteur: $\Delta\nu_{1/2}$
- * la fréquence du maximum de la bande: ω_0
- * le pourcentage " ℓ " de caractère lorentzien.

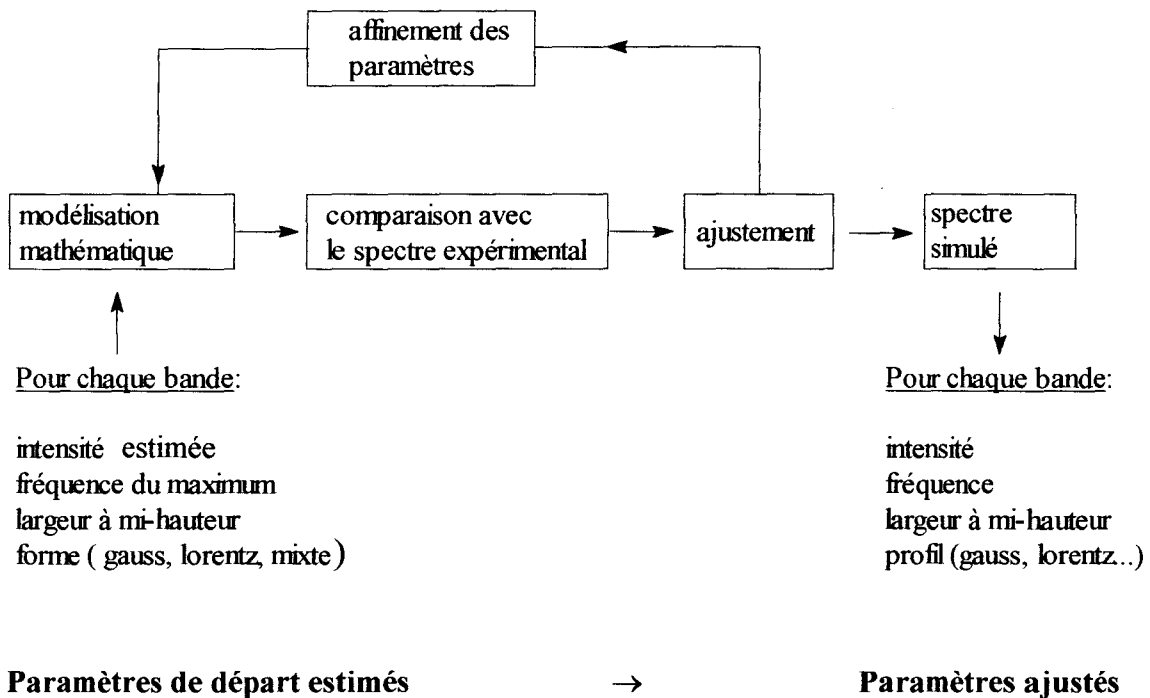


Figure 10: Principe de la décomposition spectrale

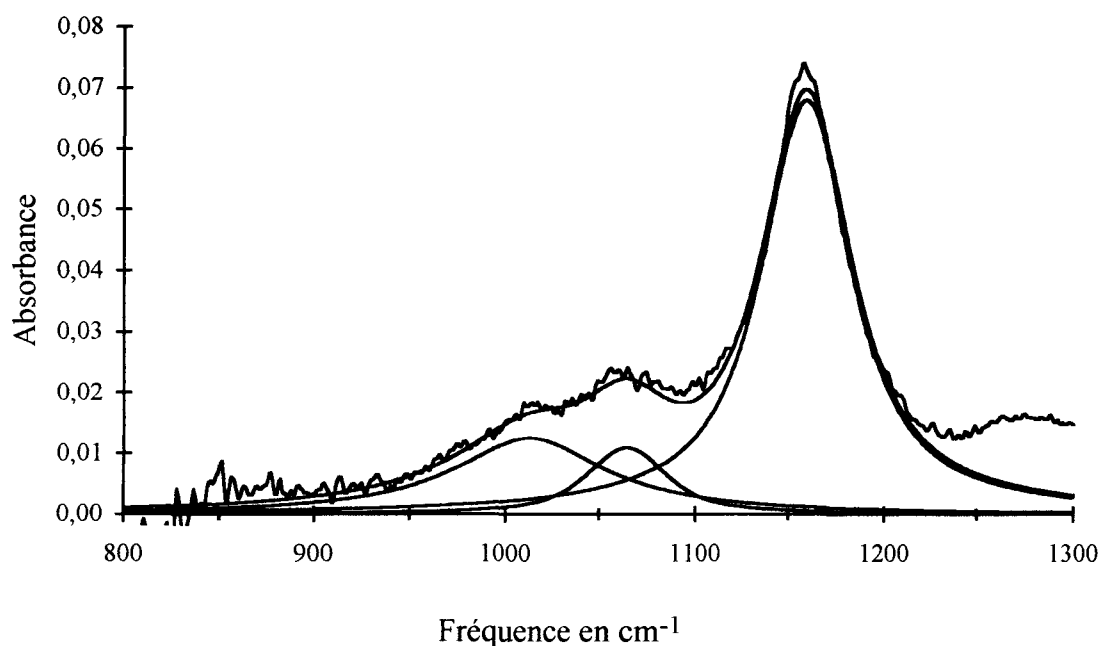


Figure 11: Spectre infrarouge fraction molaire 1/20 . Décomposition avec trois courbes lorentzienne-gaussienne

Tableau 7: Décomposition avec trois courbes

fréquences cm ⁻¹	largeur à mi-hauteur cm ⁻¹	caractère lorentzien ℓ (%)	hauteur des pics
1159,2	56,7	100	0,06
1064,2	51,7	75	0,011
1013,0	96,7	100	0,012

La décomposition de la région spectrale 800-1300 cm⁻¹ (Figure 11) montre que l'épaule vers 1030-1060 cm⁻¹ est la somme d'une bande à 1013 cm⁻¹ attribuée à l'élongation en phase des liaisons C-N et d'une bande plus large dont le maximum à 1064 cm⁻¹ est caractéristique de la rotation des NH₂ (Tableau 7).

A priori, la décomposition d'un massif en plusieurs bandes de vibration par des programmes informatiques ajustant plusieurs paramètres peut admettre plusieurs solutions suivant les données initiales entrées dans le programme. Cependant, un

rapport signal/bruit élevé et de multiples décompositions en partant de paramètres initiaux différents permettent de conclure sur la validité des paramètres ajustés.

3.1.5. Conclusion sur les spectres infrarouges

Les spectres infrarouges de l'urée en solution aqueuse montrent que la bande $\nu_4(A_1)$ est de très faible intensité. Ceci montre que la variation du moment dipolaire pour cette vibration est très faible. Les spectres infrarouges de l'urée en solution aqueuse confirment ainsi l'importance de la délocalisation électronique de la liaison π sur l'ensemble de la molécule et l'équivalence des groupes NH_2 et de l'atome d'oxygène pour cette vibration. Les constantes de forces des liaisons C-N et C=O, de même ordre de grandeur dans le cristal, viennent appuyer l'attribution de cette bande à la vibration en phase des liaisons C=O et C-N. La bande $\nu_4(A_1)$ a ainsi été attribuée à la respiration du squelette N_2CO de l'urée. Aucun déplacement de fréquence n'a été observé avec la variation de concentration pour cette bande ainsi que pour les autres bandes du spectre.

3.2. Spectre Raman de l'urée- h_4 et de l'urée- d_4

3.2.1. Spectre de l'urée- h_4

Les spectres Raman de l'urée ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre monocanal muni d'un triple monochromateur. La raie 5145 Å d'un laser Spectra-Physics à argon ionisé a été utilisée avec une puissance de 250 mW pour exciter la solution d'urée. L'installation qui a permis d'obtenir ces spectres est présentée au chapitre III. Lorsqu'on augmente la concentration, On pourrait s'attendre à ce que le rapport signal/bruit augmente cependant, celui-ci diminue (Figures 12 et 13). Nous avons attribué cette diminution à des courants de fluctuation de concentration importants en solution concentrée.

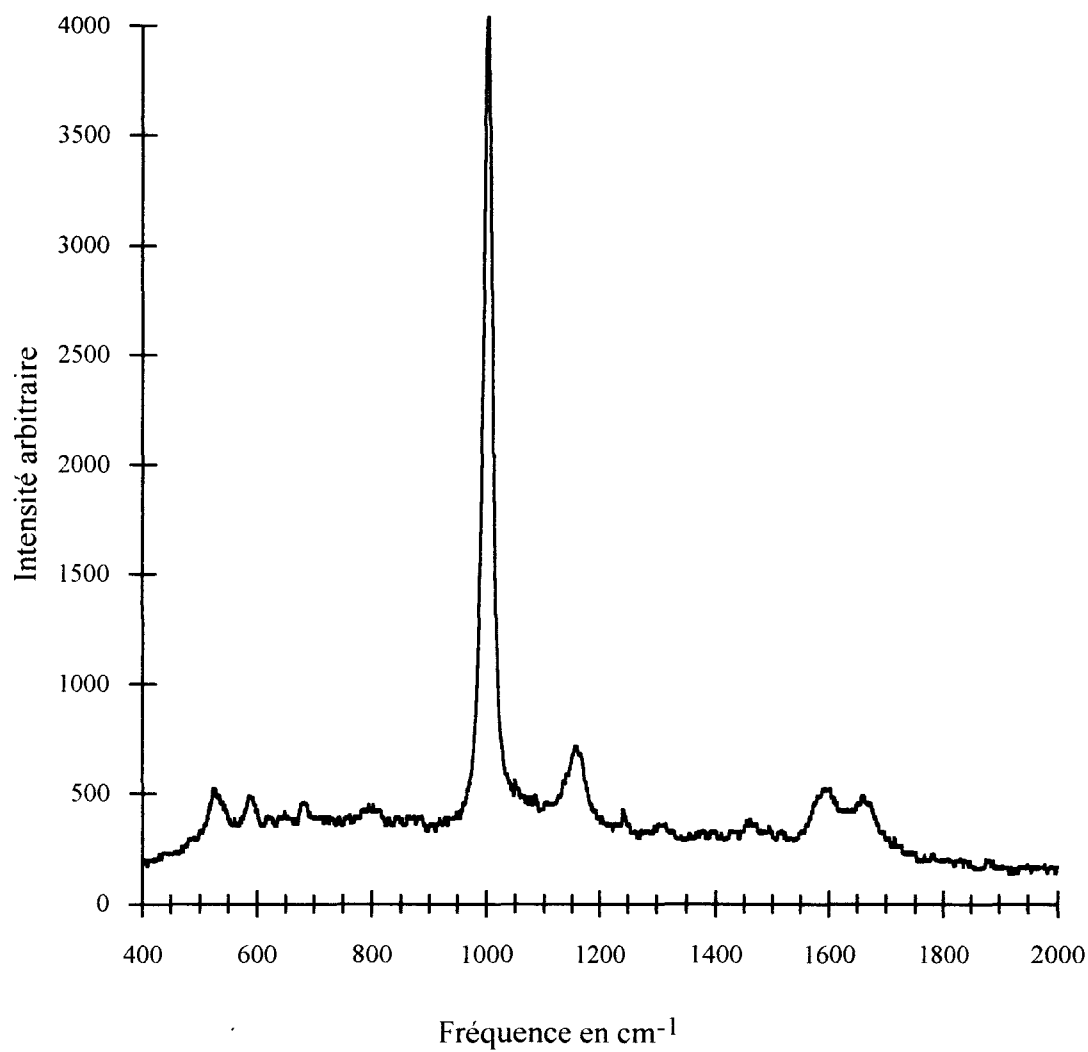


Figure 12: Spectre de l'urée-h₄ à 20°C. Fraction molaire 1/5



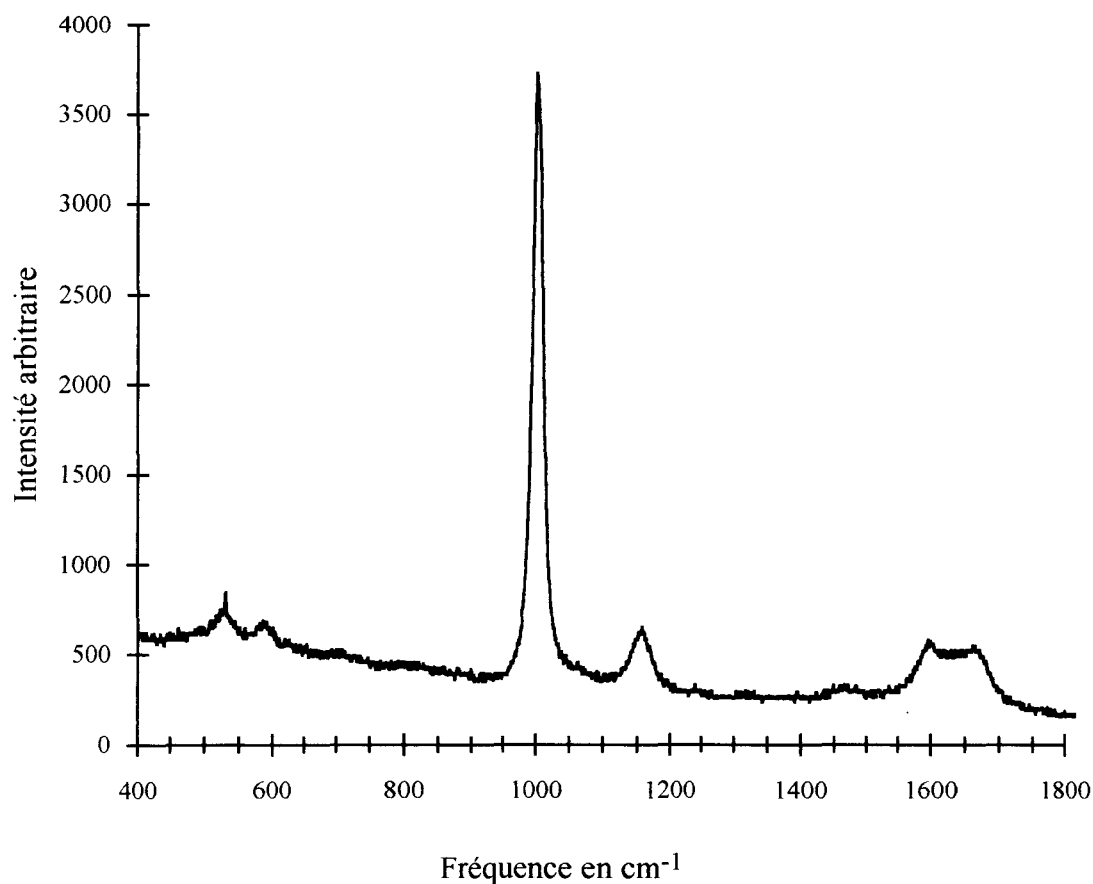


Figure 13: Spectre de l'urée- h_4 à 20°C. Fraction molaire 1/40

3.2.2. La bande $\nu_4(A_1)$

A température ambiante, en comparant la bande $\nu_4(A_1)$ de l'urée- h_4 pour les solutions de fraction molaire 1/5 et 1/40, il apparaît que la bande est déplacée de 1 cm^{-1} vers les basses fréquences lorsque la concentration augmente (Figure 14). Aucune variation de la largeur à mi-hauteur n'a été observée en fonction de la concentration. Ceci est en bon accord avec les résultats de Nakanishi *et al*[21] qui ont trouvé un déplacement de fréquence un peu inférieur à 1 cm^{-1} . Cette bande est donc peu sensible à l'effet de concentration.

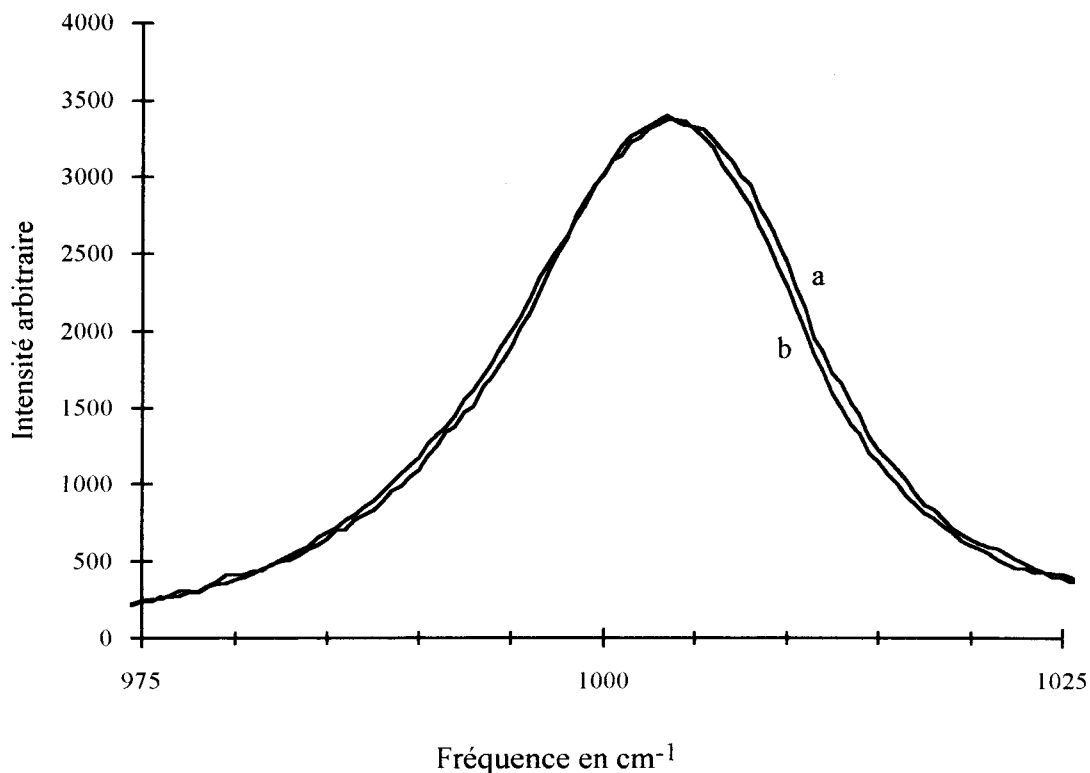


Figure 14: Bande de l'urée à 20°C. Fraction molaire 1/40 (a) et 1/5 (b)

3.2.3. Région spectrale 1300-1800 cm^{-1}

Une étude en fonction de la concentration de la région spectrale 1300-1800 cm^{-1} montre que la bande à 1600 cm^{-1} attribuée à la déformation angulaire des NH_2 et à l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ se déplace vers les basses fréquences lorsque la concentration augmente de même que la bande à 1450 cm^{-1} (Figure 15). Ce déplacement pourrait être dû à l'influence de la liaison hydrogène; en effet, la liaison hydrogène est prévue déplacer les bandes d'élongations $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{N}$ vers les basses fréquences et augmenter la fréquence des bandes correspondant à la déformation angulaire des NH_2 . Ces légers déplacements de fréquence ne sont pas facilement interprétables puisqu'en solution diluée comme en solution concentrée, l'urée forme avec l'eau de nombreuses liaisons hydrogènes. Ces déplacements de fréquences pourraient aussi être la conséquence d'interaction entre molécules d'urée en solution concentrée. Aucune variation de fréquence pour la bande à 1690 cm^{-1} attribuée à l'élongation $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ et à la déformation angulaire des NH_2 n'a été observée.

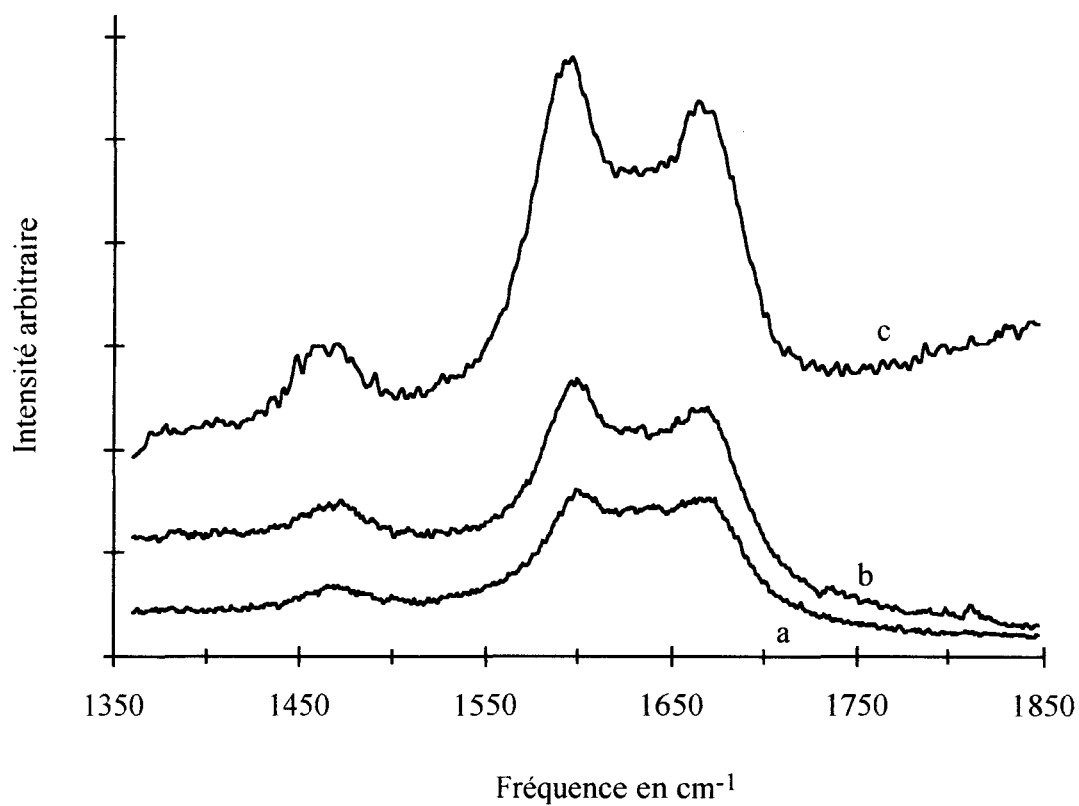


Figure 15: Spectres de l'urée aux fractions molaires 1/5 (c), 1/20 (b), 1/40 (a)

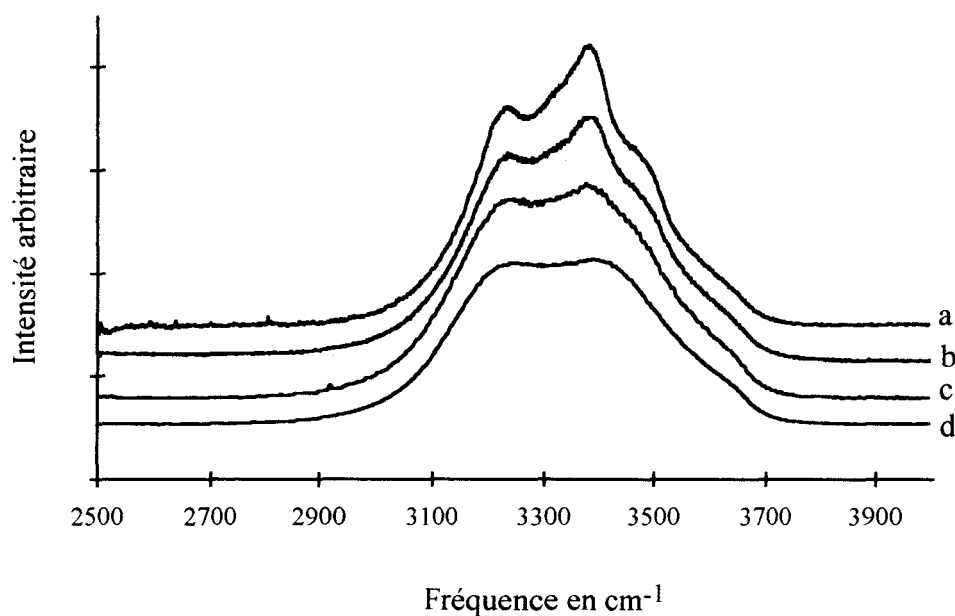
3.2.4. Région spectrale 2500-4000 cm^{-1} 

Figure 16: Bandes de vibration des NH_2 .
Concentration 1/5 (a), 1/10(b), 1/40 (c), 1/80 (d)

En solution diluée, Les élongations des liaisons OH symétriques et antisymétriques sont principalement visibles (Figures 16 et 17). Lorsque la concentration augmente, les élongations symétriques et antisymétriques des liaisons NH se superposent aux vibrations de l'eau (Tableau 8). La décomposition du massif de l'eau à 3200-3500 cm^{-1} montre trois courbes (Figure 18) dont deux ayant un profil très asymétrique et correspondant aux élongations symétriques et antisymétriques des O-H.

Tableau 8: Attribution des bandes de "stretching" N-H de l'urée

attribution	symétrie	Hadzi[13]	Saito[12]	Duncan[11]
$\nu_a(\text{NH}_2)$	A_1	3503	3485	3458
$\nu_s(\text{NH}_2)$		3390	3352	3353
$\nu_a(\text{NH}_2)$	B_1	3503	3485	3453
$\nu_s(\text{NH}_2)$		3390	3352	3361

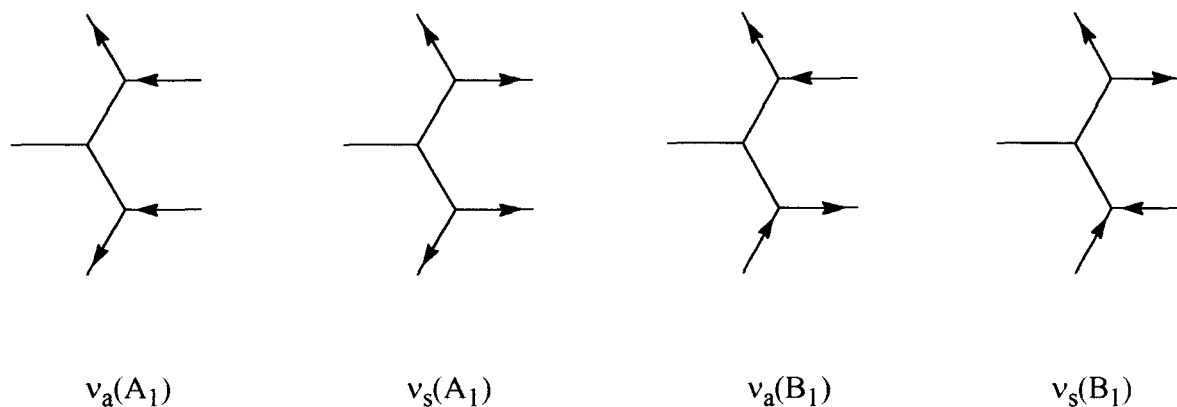


Figure 17: Elongations symétriques et antisymétriques des liaisons N-H

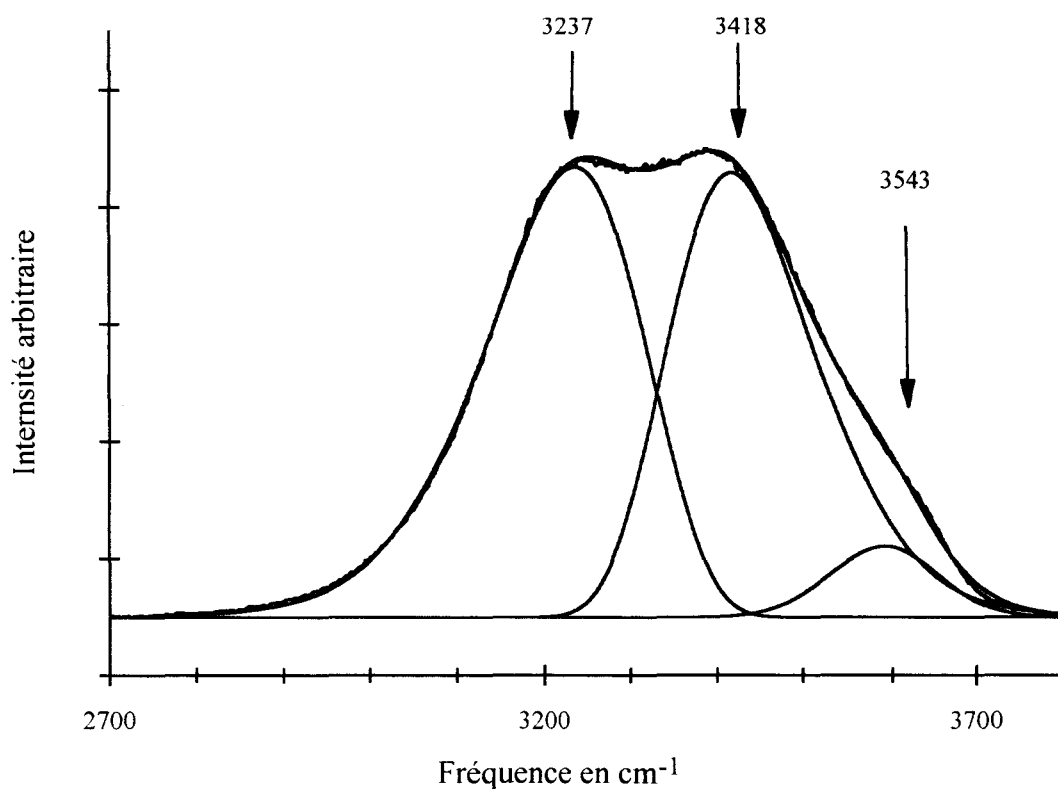


Figure 18: Bandes de l'eau. Elongations OH symétriques et antisymétriques à 20°C

L'influence de la liaison hydrogène sur l'élongation NH est difficile à mettre en évidence en raison du recouvrement avec les bandes du solvant. La liaison hydrogène

NH...O est attendue influencer le profil spectral en élargissant fortement les bandes N-H et en déplaçant ces bandes vers les basses fréquences. Expérimentalement, aucun déplacement de fréquences n'a été visible avec la variation de concentration.

3.2.5. Spectre Raman de l'urée-d₄

Nous avons obtenu le spectre Raman de l'urée-d₄ par substitution isotopique à partir de cristaux d'urée-h₄ dissous dans D₂O (Figure 19). La dissolution de 0.083 g d'urée-h₄ dans 1 cm³ de D₂O (pure à 99,9%) permet d'obtenir la fraction molaire 1/40.

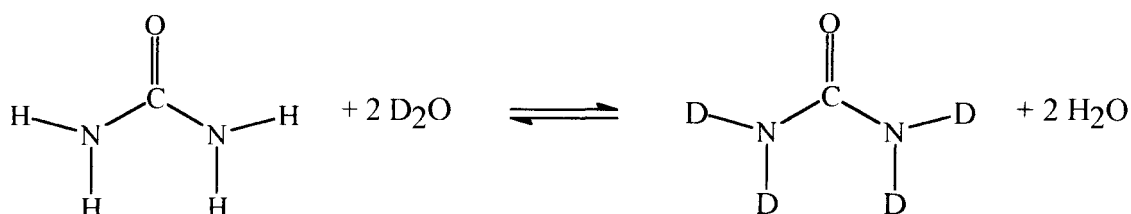


Figure 19: Réaction de substitution hydrogène-deutérium

Le tube de verre contenant la solution d'urée deutérée a été cellé afin d'éviter toute intrusion de vapeur d'eau. A partir des attributions spectrales faites par Saito[12], on peut voir que la substitution isotopique s'est produite majoritairement mais que celle-ci n'est pas totale. Il y a un équilibre en solution (Figure 20).

Finer *et al* ont trouvé à partir des spectres RMN[22] que les échanges de protons entre l'eau et l'urée sont assez lents à pH = 7 mais que la vitesse d'échange augmente fortement avec les variations de pH ce qui montre que cette réaction est catalysée par les acides et les bases[22].

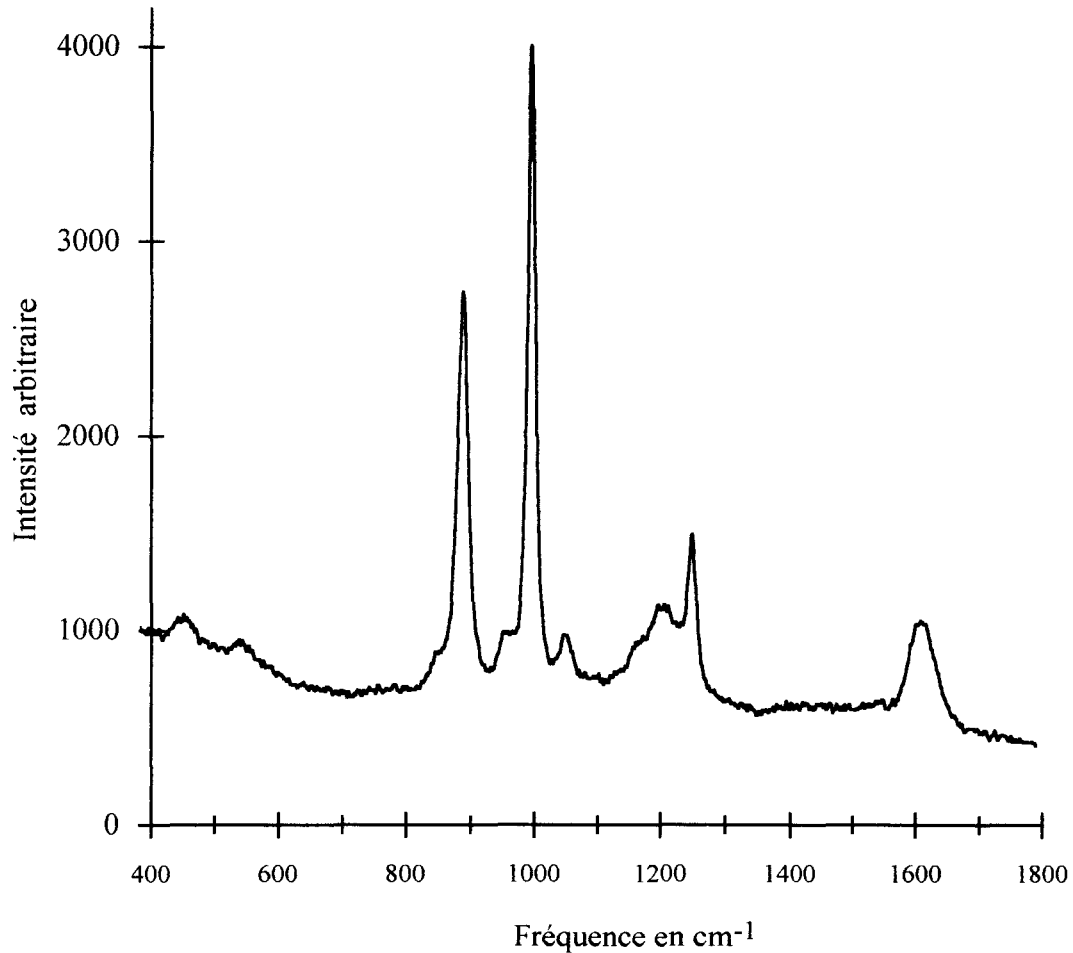


Figure 20: Spectre Raman de l'urée-d₄

Les bandes supplémentaires provenant des molécules d'urée partiellement deutérées urée-d₁, urée-d₂, urée-d₃ sont celles à

960 cm⁻¹: δND (déformation ND) pour l'urée-d₁.

1050 cm⁻¹: δND pour l'urée-d₁

1212 cm⁻¹: β(ND₂) pour l'urée-d₃.

3.3. Conclusion

A l'état cristallin, la bande $\nu_4(A_1)$ à 1005 cm⁻¹ a été attribuée à l'élongation en phase des liaisons C-N par un calcul de champ de force utilisant la méthode G F de Wilson. Cette bande a été également attribuée à la respiration du squelette de l'urée en raison de la délocalisation électronique de la liaison π du carbonyle, des doublets non

liants des atomes d'azotes et de l'équivalence de masses des groupes NH_2 avec celle de l'atome d'oxygène. En infrarouge, l'intensité très faible de la bande $\nu_4(\text{A}_1)$ montre que le moment dipolaire induit est très faible pour cette vibration. En Raman, la bande $\nu_4(\text{A}_1)$ est très intense: la variation de la polarisabilité est très forte pour cette vibration. A température ambiante, cette bande se déplace légèrement vers les basses fréquences lorsque la concentration augmente, sans variation de la largeur à mi-hauteur. Dans le mode de vibration totalement symétrique, l'urée peut donc être considérée comme une molécule pseudo-toupie symétrique aplatie dont la symétrie est proche de l'anion CO_3^{2-} .

Dans le chapitre 5 qui concerne la réorientation de la molécule d'urée, le profil de la bande $\nu_4(\text{A}_1)$ sera exploité en supposant que la molécule d'urée appartient au groupe de symétrie ponctuel D_{3h} . Ceci permet l'emploi d'un formalisme mathématique plus simple pour décrire la réorientation de cette molécule.

3.3.1. Table de corrélation

La table de corrélation des groupes C_{2v} et D_{3h} donne pour le mode $\text{A}_1(\text{C}_{2v})$:

$$\text{A}_1(\text{C}_{2v}) \rightarrow \text{A}'_1(\text{D}_{3h}) + \text{E}'(\text{D}_{3h})$$

Les tenseurs de polarisabilité s'écrivent[23] pour les modes A_1 , A'_1 et E' :

$$\text{A}_1(\text{C}_{2v}) : \begin{pmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{pmatrix}$$

$$\text{A}'_1(\text{D}_{3h}) : \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$$

$$\text{E}'(\text{D}_{3h}) : \begin{pmatrix} a & & \\ & -a & \\ & & \end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix} & a & \\ & & \\ a & & \end{pmatrix}$$

Pour le mode de vibration $\text{A}'_1(\text{D}_{3h})$, le moment dipolaire induit par les variations du tenseur de polarisabilité est selon l'axe C_3 . Pour le mode doublement dégénéré E' , le

moment dipolaire induit est perpendiculaire à l'axe C_3 (Figure 21). Cette composante est supposée négligeable si on suppose l'urée appartenant effectivement au groupe de symétrie D_{3h} .

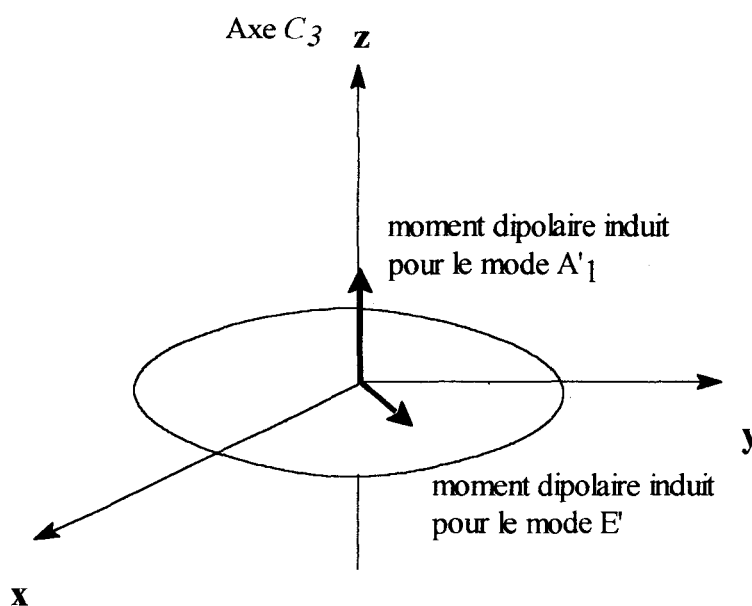


Figure 21: Moments dipolaires induits pour les modes A'_1 et E'

3.3.2. Représentation graphique de l'asymétrie de l'urée

La Figure 22 proposé par J.-C. Leicknam et Y. Guissani[24],[25] permet d'évaluer l'importance de l'asymétrie de la molécule d'urée.

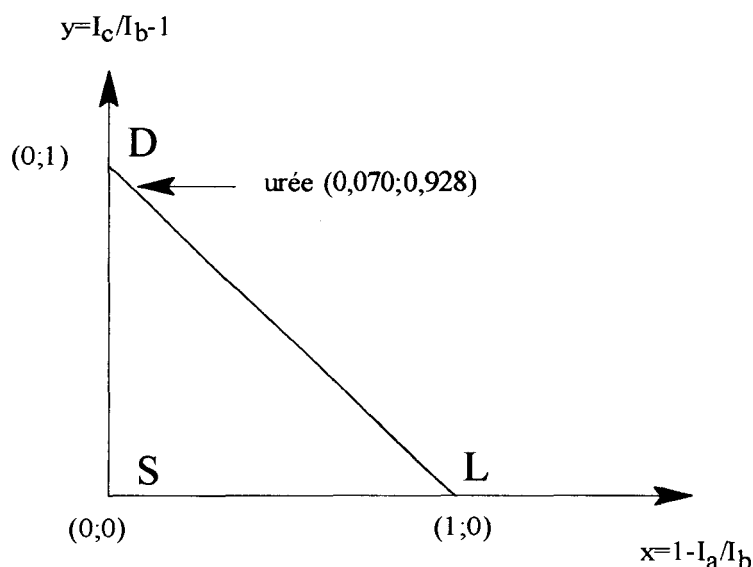


Figure 22: Représentation des rotateurs moléculaires

Toutes les molécules asymétriques sont contenues dans le triangle SDL. Les pointes de ce triangle représentent les trois cas limites toupie sphérique (S), toupie symétrique aplatie (D), molécule linéaire (L). Toutes les toupies symétriques allongées se trouvent sur le segment SL, les toupies symétriques aplaties sur le segment DL. La position de l'urée est indiquée ainsi que ses coordonnées en considérant ses trois moments d'inertie $I_a < I_b < I_c$ tels que

$$I_a = 7,366 \cdot 10^{-39} \text{ g.cm}^2$$

$$I_b = 7,927 \cdot 10^{-39} \text{ g.cm}^2$$

$$I_c = 15,293 \cdot 10^{-39} \text{ g.cm}^2$$

[1] S. Swaminathan, B. M. Craven et R. K. McMullan, *Acta Crystallogr.* **B40**, 300 (1984)

[2] A. Pryor et P. L. Sanger, *Acta Crystallogr.* **A26**, 543 (1970)

[3] S. Swaminathan, B. M. Craven, M. A. Spackman et R. F. Stewart, *Acta Crystallogr.* **B40**, 398 (1984)

[4] A. Caron, and J. Donohue, *Acta Crystallogr.*, **25B**, 404 (1969)

[5] J. E. Waldron et R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **18**, 566, (1950)

-
- [6] E. R. Andrew et D. Hyndman, Proc. Phys. Soc. **A66**, 1187 (1953)
- [7] E. R. Andrew, D. Hyndman, Discuss. Faraday Soc. **19**, 195 (1955)
- [8] J. E. Worsham, H. A. Levy et S.W. Peterson, Acta Crystallogr. **10**, 319 (1957)
- [9] E. B. Wilson, J. Chem. Phys. **7**, 1047 (1939); *ibid* **9**, 76 (1941)
- [10] A. Yamaguchi ,T. Miyazawa , T. Shimanouchi et S. Mizushima, Spectrochim. Acta, **10**, 170 (1957)
- [11] J. L. Duncan. Spectrochim. Acta, **27A**, 1197 (1971)
- [12] Y. Saito, K. Michida et T. Uno. Spectrochim. Acta, **27A**, 991 (1971)
- [13] D. Hadzi, J. Kidric, Z. V. Knezevic, B. Barlic, Spectrochim. Acta **32A**, 693 (1976)
- [14] T. J. Bhoopathy, Mekala Baskaran et S. Mohan, Indian J. Phys. **62B**, 47 (1988)
- [15] P. Derreumaux, G. Vergoten et P. Lagant, J. Comput. Chem. **11**, 560 (1990)
- [16] R. Dovesi, M. Causa', R. Orlando et C. Roetti. V. R. Saunders, J. Chem. Phys. **92**, 7402 (1990)
- [17] R. D. Brown, P. D. Godfrey et J. Storey, J. Mol. Spectrosc. **58**, 445 (1975)
- [18] S. T. King, Spectrochim. Acta, **28A** ,165 (1972)
- [19] M. Koizumi, A. Tachibana, T. Yamabe, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **164**, 37 (1988)
- [20] J. Fahrenfort, Spectrochim. Acta **17**, 698 (1961)
- [21] Y. Mizutani, K. Kamogawa, K. Nakanishi, J. Phys. Chem. **93**, 5650 (1989)
- [22] E. G. Finer, F. Franks et M. J. Tait, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4424 (1972)
- [23] L. A. Nafie et W. L. Peticolas, J. Chem. Phys. **57**, 3145 (1972)
- [24] Y. Guissani et J.-C. Leicknam, J. Chem. Phys. **75**, 2066 (1981)
- [25] J.-C. Leicknam, Thèse de doctorat d'état, Paris 6, Paris (1979)

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

1. SPECTRES RAMAN VV ET VH

1.1. Montage

L'installation permettant l'enregistrement des spectres Raman comprend une source laser, une platine porte-échantillon, un triple monochromatateur, un photomultiplicateur, un micro-ordinateur.

La source laser

La raie 5145 Å d'un laser "Spectra Physics" à argon ionisé a été utilisé comme source excitatrice.

La platine porte échantillon

La platine porte échantillon permet d'obtenir une focalisation optimale du faisceau laser. La lumière diffusée est recueillie à 90° du faisceau incident. Deux miroirs additionnels renvoient la lumière vers l'échantillon et permettent ainsi d'augmenter l'intensité diffusée (Figure 4). Deux sortes de porte-échantillon ont été utilisés.

- Pour l'obtention des spectres à température ambiante et au-dessus, l'échantillon a été placé dans un cylindre métallique relié à une résistance chauffante (Figure 1). La température peut être contrôlée par un régulateur qui assure une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$. Pour l'obtention des spectres à basses températures, nous avons utilisé une colonne à double enceinte permettant une circulation d'eau froide dont la température est proche de 0°C (Figure 2). Nous avons également utilisé un cryostat avec une circulation d'azote gazeux pour obtenir une température inférieure à 0°C (Figure 3). La régulation du cryostat permet une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$.

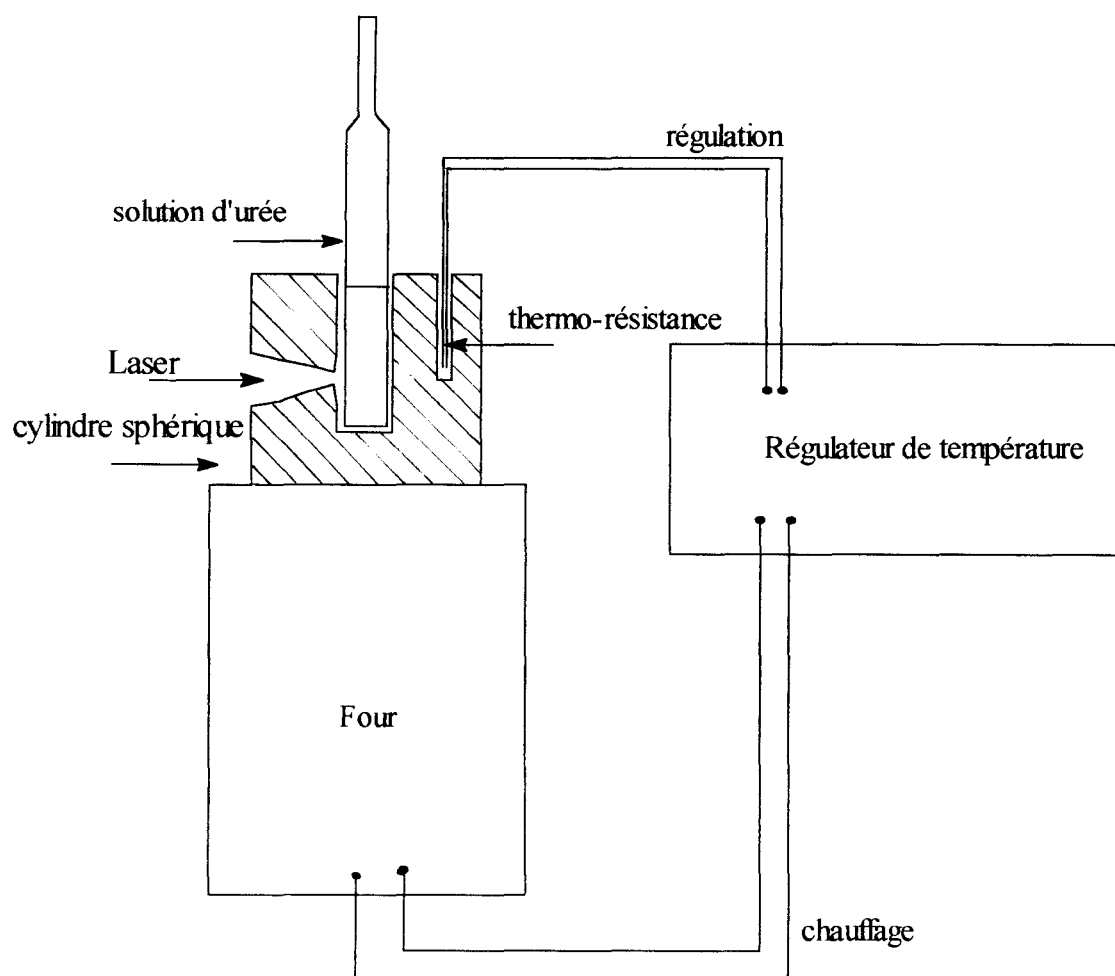


Figure 1: Coupe schématique du Four

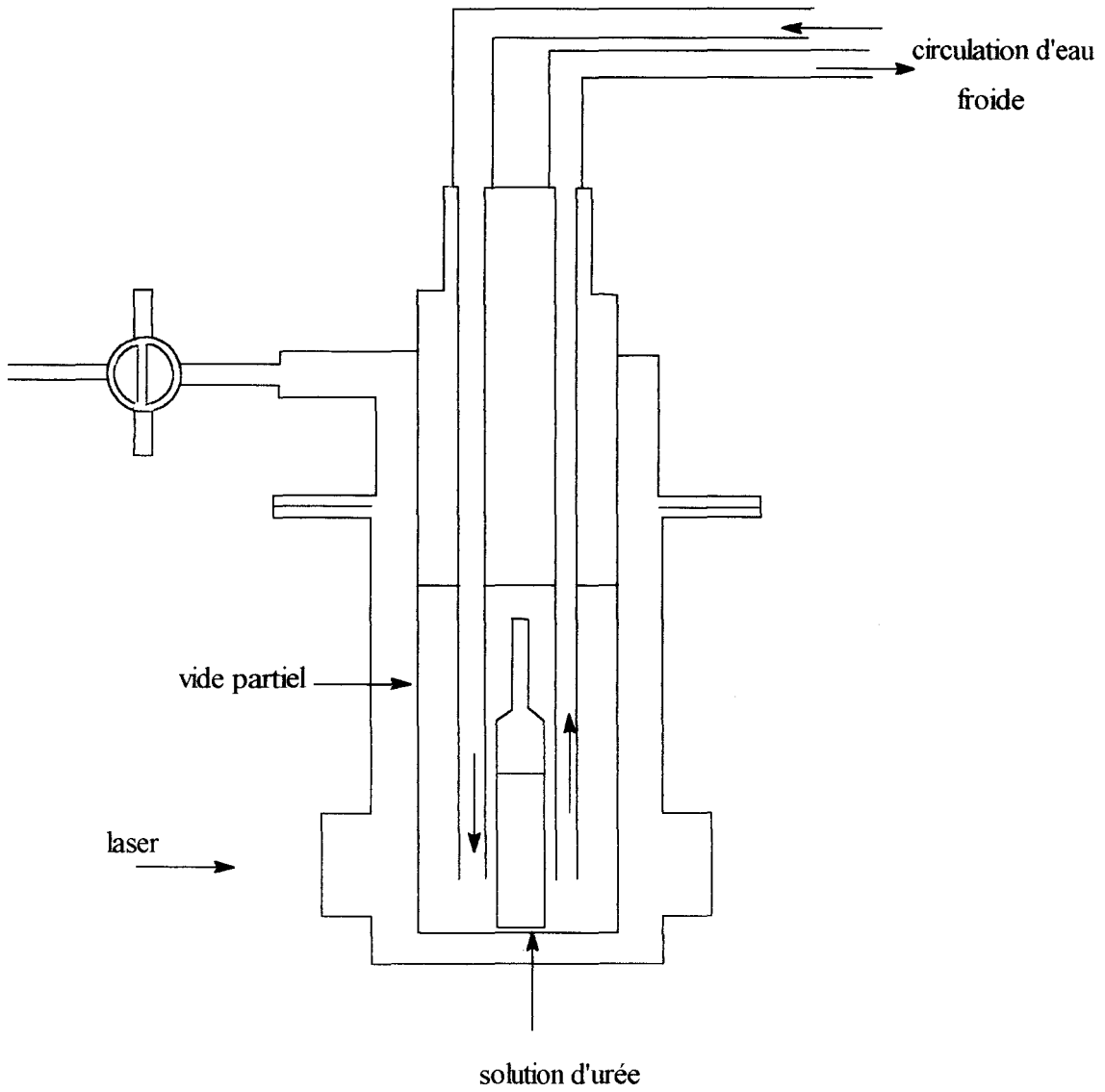


Figure 2: Coupe schématique de la colonne de refroidissement

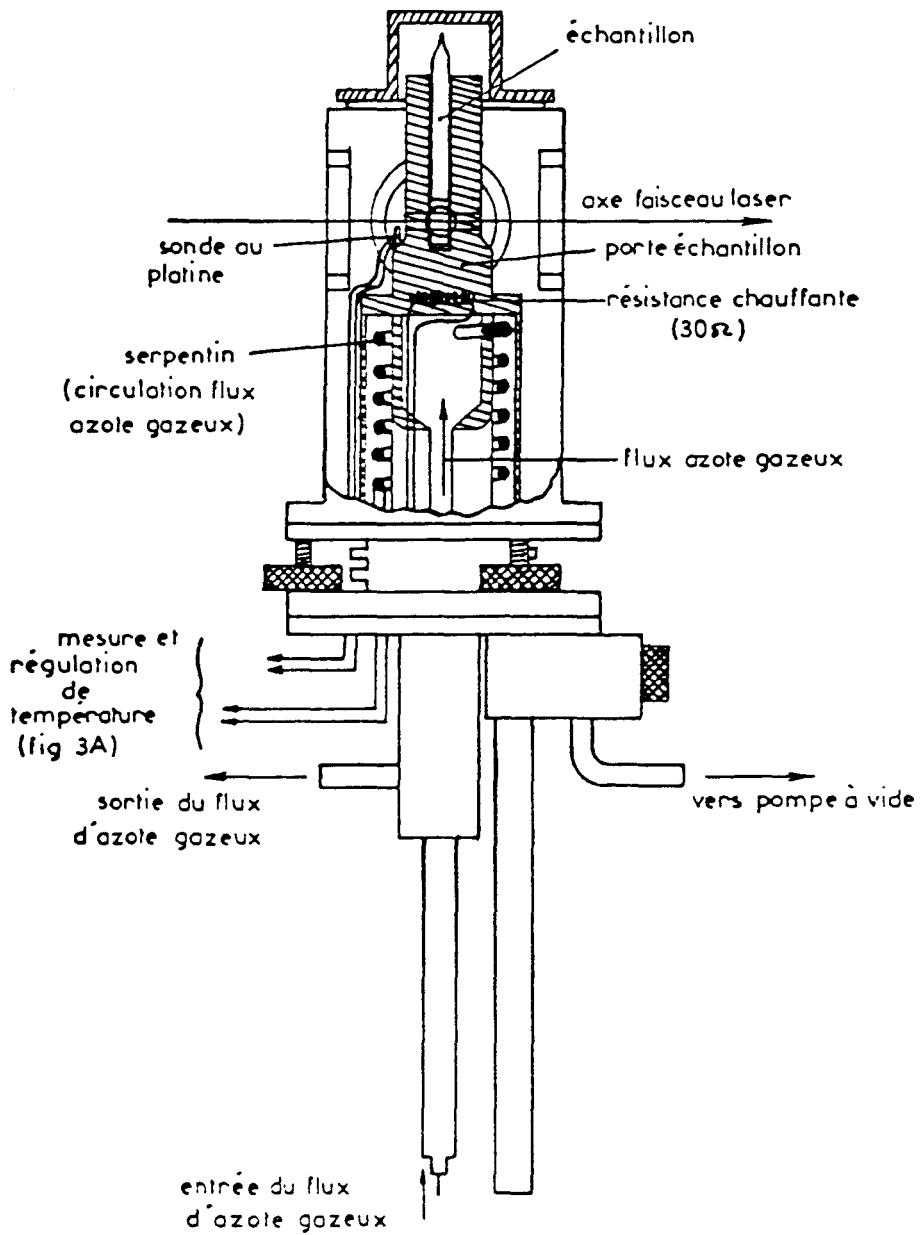


Figure 3

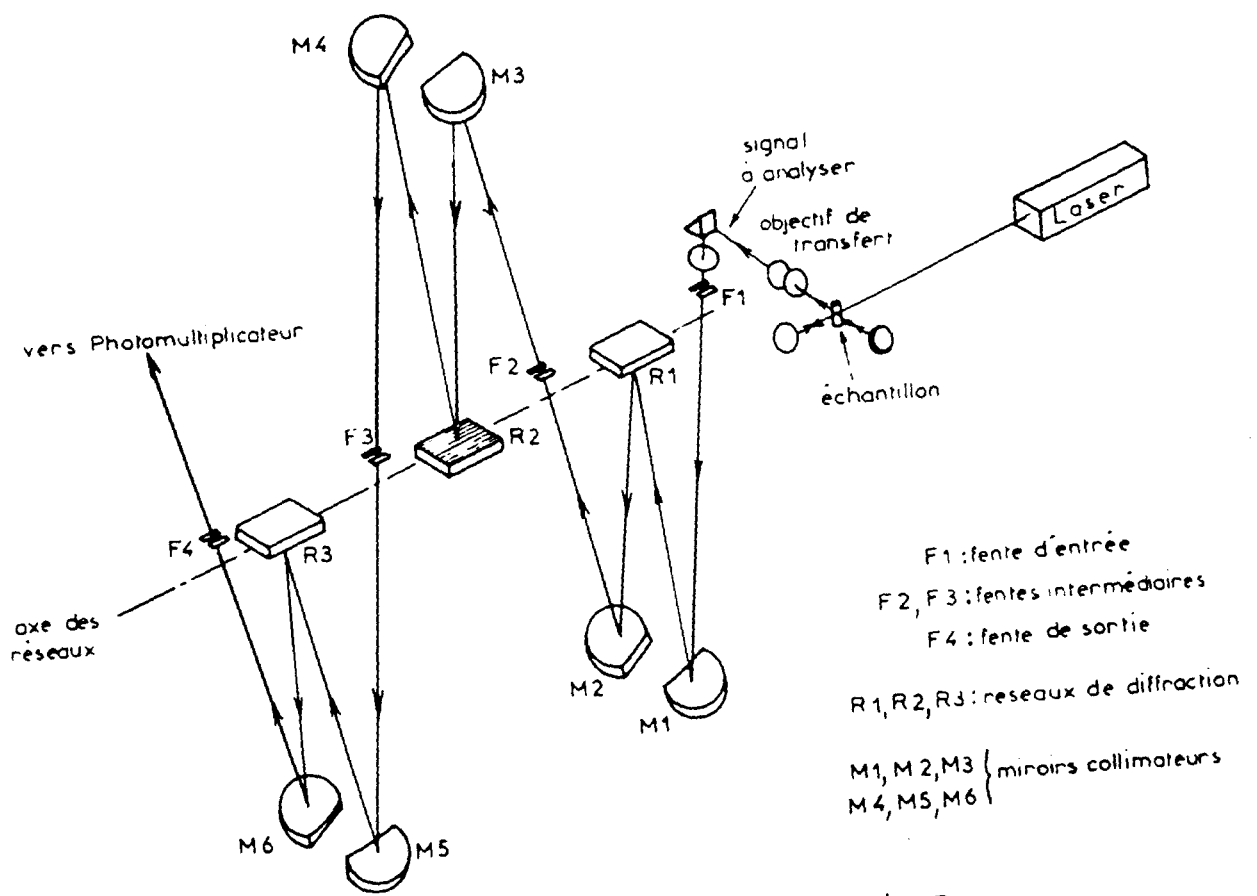


Schéma optique du triple monochromateur

Figure 4

Le triple monochromateur

Le triple monochromateur est un "T 800 Coderg" dont le schéma optique est présenté sur la figure 4. Les trois réseaux de cet appareil montés en additif permettent de sélectionner une longueur d'onde $\delta\lambda$ et d'explorer successivement les différentes régions du spectre de diffusion. Chaque réseau a une focale de 800 mm et comporte 1800 traits/mm.

Le photomultiplicateur

Le photomultiplicateur convertit la lumière sortant du spectromètre en un signal électrique. Il est refroidi par effet peltier afin de diminuer le bruit thermique de la photocathode et des dynodes. Un amplificateur à courant continu de grande impédance d'entrée dont la constante de temps τ peut être choisie par l'utilisateur permet de recueillir le courant anodique du photomultiplicateur. Le choix d'une constante de temps τ élevée permet de diminuer le bruit de fond. L'amélioration du rapport signal/bruit est proportionnelle à $\sqrt{\tau}$.

Un micro-ordinateur

Un micro-ordinateur Apple couplé au spectromètre permet la récupération des données et l'accumulation de spectres. Pour n balayages successifs, le rapport signal sur bruit (noté signal/bruit) est ainsi amélioré dans un rapport \sqrt{n} .

Les spectres Raman monocanals polarisés ont été pris dans les deux configurations VV et VH à l'aide d'un polariseur ne laissant passer que la composante verticale du champ électrique \mathbf{E} incident (direction $\epsilon_1^{(v)}$) et d'un analyseur permettant de recueillir la radiation diffusée suivant la direction $\epsilon_s^{(v)}$ ou $\epsilon_s^{(h)}$ (Figure 5).

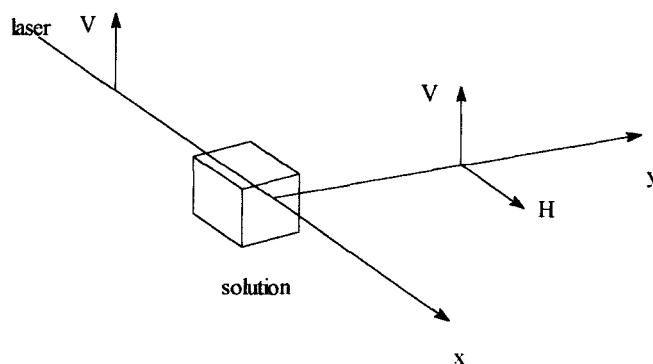
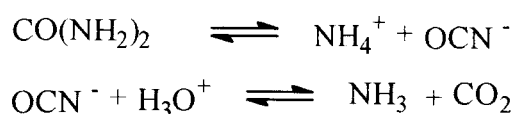


Figure 5: Intensités polarisées suivant les directions VV et VH

1.2. Gamme de températures utilisées.

Comme l'urée se dégrade au-dessus de 60°C, il n'est pas possible de faire une étude précise des profils de bandes du spectre de l'urée en solution aqueuse à des températures supérieures. Le risque de dégradation est de plus accru par la focalisation du laser qui augmente localement la température de l'échantillon et par les temps d'enregistrement assez longs que nous avons pris. Au-delà de 50°C, nous avons remarqué que la ligne de base variait au cours des accumulations successives et nous n'avons pas été au-delà de cette température. L'urée se dégrade en CO₂ et NH₃ de façon irréversible[1], [2] en deux étapes:



La colonne permettant une circulation d'eau froide (Figure 2) est reliée à un bain thermostaté et permet d'obtenir une température de 0°C. Pour la fraction molaire 1/10, un cryostat a été utilisé pour obtenir une température de -4°C (Figure 3) proche de la température de cristallisation de la solution. La gamme de température pour l'étude de l'urée en solution aqueuse est donc assez restreinte comprise entre -4°C et 50°C.

1.3. Choix des concentrations

Nous avons exprimé les concentrations des solutions en fraction molaire. La notation que nous avons employé permet ainsi de connaître le rapport entre le nombre de molécules d'urée et le nombre de molécules d'eau. Nous avons pris les spectres Raman des solutions de fraction molaire 1/60, 1/40, 1/20, 1/10 et 1/5. Cependant, à la fraction molaire 1/60, le rapport signal/bruit est trop faible pour l'obtention de profils de bandes VH exploitables (Figures 10 et 12). A la fraction molaire 1/5, le rapport signal/bruit est faible en raison des fluctuations de concentration au sein de la solution et la ligne de base varie entre deux accumulations successives. Pour ces raisons, nous n'avons obtenu de résultats exploitables que pour les fractions molaires 1/10, 1/20, 1/40 et 1/60.

1.4. Caractéristiques des enregistrements

Le but de notre travail est d'obtenir le profil de la bande $\nu_4(A_1)$ dans les deux configurations VV et VH avec une grande précision afin de faire une analyse quantitative de cette bande. Il faut pour cela déterminer avec précision la ligne de base de cette bande, obtenir le rapport signal/bruit le plus élevé possible, veiller à ce que le profil de cette bande soit le plus proche possible du profil réel; ceci nécessite de choisir une constante de temps τ et une ouverture de fentes pour le spectromètre bien adaptées.

1.4.1. Rapport de dépolarisation

Afin d'obtenir les composantes isotrope et anisotrope de la bande $\nu_4(A_1)$, il est nécessaire d'enregistrer les configurations VV et VH dans les mêmes conditions expérimentales et de déterminer le rapport de dépolarisation $\rho = \frac{I_{VH}}{I_{VV}}$. Le rapport des intensités des bandes VV et VH montrent que la bande $\nu_4(A_1)$ est fortement polarisée (Figure 6) avec un rapport de dépolarisation $\rho \cong 0,01$. Les caractéristiques d'enregistrement seront donc choisies en fonction de la configuration VH qui est la plus difficile à obtenir.

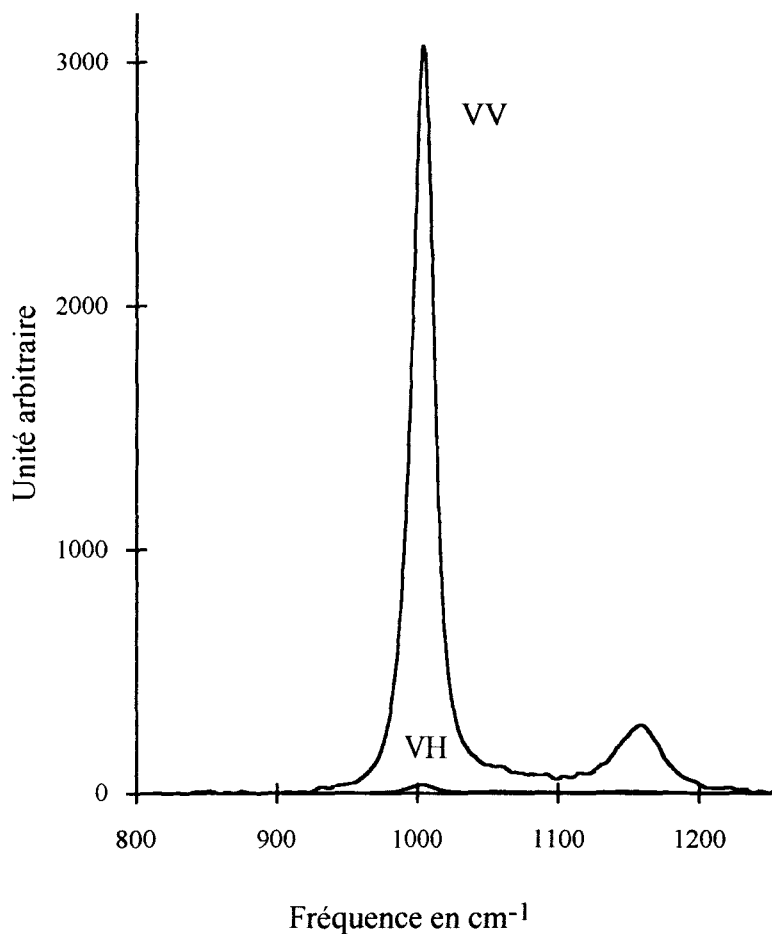


Figure 6: Intensité relative des spectres VV et VH

1.4.2. Domaine spectral enregistré

Afin d'obtenir le profil de la bande $\nu_4(A_1)$ vers 1005 cm^{-1} , les spectres de l'urée en solution aqueuse ont été enregistrés entre 800 et 1300 cm^{-1} . La bande $\nu_4(A_1)$ se recouvre avec une bande de faible intensité dont le maximum est vers 1065 cm^{-1} . Cette bande se recouvre également avec une bande à 1150 cm^{-1} (Figure 6). C'est pourquoi, il faut enregistrer le spectre de l'urée jusqu'à 1300 cm^{-1} afin de déterminer la ligne de base de la bande $\nu_4(A_1)$ (Figures 8 à 10). Pour une concentration donnée, tous les spectres VV et VH ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales. L'eau pure a été enregistrée comme référence pour l'obtention de la ligne de base.

1.4.3. Choix des paramètres du système.

1.4.3.1. La constante de temps

La constante de temps τ optimale doit être inférieure à la valeur donnée par la relation $\tau < \frac{f}{5V}$ (1)

où f est la largeur des fentes en cm^{-1} et V la vitesse de balayage en $\text{cm}^{-1}/\text{min}$.

1.4.3.2. Choix de la largeur des fentes d'entrée du spectromètre.

L'utilisation de fentes larges permet d'augmenter le rapport signal/bruit, mais déforme le profil réel de la bande. Pour la longueur d'onde 5145 \AA , la résolution est déterminée à partir de la largeur naturelle d'une raie du laser à 1577 cm^{-1} . La largeur des fentes doit être choisie en fonction de la largeur de la bande. La formule empirique:

$$\Delta v_v = \Delta v_a \left[1 - \left(\frac{S}{\Delta v_a} \right)^2 \right] \quad (2)$$

relie la largeur vraie des fentes Δv_v à la largeur apparente Δv_a en fonction de S qui est la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil[3]. La bande $\nu_4(A_1)$ a une largeur à mi-hauteur d'environ 20 cm^{-1} et nous avons choisi une largeur de fentes de 600 \mu m pour enregistrer le spectre VH. Cette ouverture donne pour la longueur d'onde 5145 \AA une résolution de $5,1 \text{ cm}^{-1}$. Le rapport $\frac{\Delta v_v}{\Delta v_a} = 0,93$ montre que l'élargissement dû à la

largeur des fentes est de l'ordre de 10%.

1.4.3.3. Vitesse de balayage

Afin d'augmenter la constante de temps, nous avons également choisi une vitesse de balayage lente de 4 ou 8 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ pour l'enregistrement de la configuration VH. Ceci permet de prendre une constante de temps de 5 ou 10 secondes et de diminuer appréciablement le bruit de fond.

La configuration VV de plus forte intensité peut être enregistrée avec une vitesse plus rapide de $32 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$ et une constante de temps plus faible. Compte tenu du

domaine spectral large compris entre 800-1300 cm^{-1} , la durée d'une accumulation est de 1 à 2 heures pour la configuration VH. Les spectres VV et VH ont été enregistrés en prenant de 4 à 6 accumulations (Tableau 1).

1.4.3.4. La puissance laser

Nous avons d'abord choisi une puissance laser de 400 à 450 mW. Cependant, il est apparu que le bruit de fond augmentait après quelques heures d'enregistrement. Il semble qu'à cette puissance laser, l'urée se dégrade et nous avons pris en définitive une puissance laser plus faible de 300 mW. Cette augmentation du bruit de fond est encore plus visible lorsqu'on travaille à des températures supérieures à la température ambiante.

Tableau 1: Caractéristiques des enregistrements

caractéristiques	configuration VV	configuration VH
avance en fréquence dw	0,5 cm^{-1}	0,5 cm^{-1}
balayage	32 $\text{cm}^{-1}/\text{min}^{-1}$	4 ou 8 $\text{cm}^{-1}/\text{min}^{-1}$
largeur de fentes	600 μm	600 μm
résolution spectrale	5,1	5,1
constante de temps	1	10 ou 5
nombre d'accumulations	4 à 6	4 à 6
durée d'enregistrement	de 1 h à 1h30	de 6 à 8 h

1.5. Spectres Raman VV et VH

L'obtention des profils VV et VH de la bande $\nu_4(A_1)$ nécessite la soustraction des bandes spectrales à 1065 et 1150 cm^{-1} (Figures 7 à 12). Afin de déterminer avec une grande précision le profil de la bande $\nu_4(A_1)$, il faut éliminer le plus possible le bruit de

fond qui se superpose au signal et déterminer la ligne de base. Un rapport signal/bruit trop faible va entraîner de grandes incertitudes sur le profil de la bande $\nu_4(A_1)$, surtout dans les pieds de la bande. C'est pourquoi, nous n'avons exploité que les meilleurs résultats que nous avons obtenus (Tableau 2).

Tableau 2: Spectres exploités

	-4°C	0°C	20°C	30°C	40°C	50°C
1/10	+	+	+	-	+	-
1/20		+	+	+	+	+
1/40			+	-	+	
1/60			-	-	-	

- : spectre VV exploité.

+ : spectres VV et VH exploités.

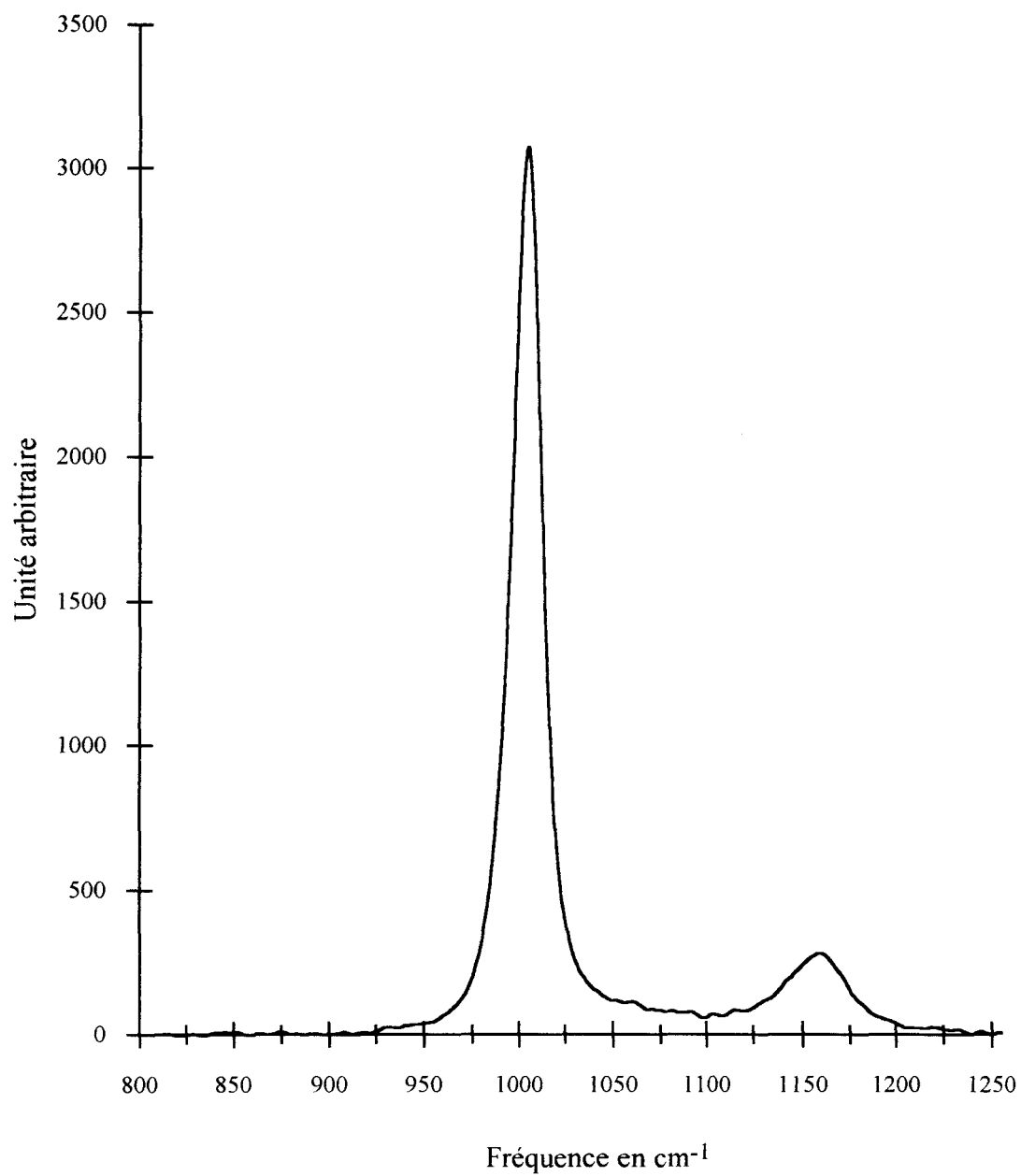


Figure 7: Spectre VV de l'urée à 20°C. Fraction molaire 1/20



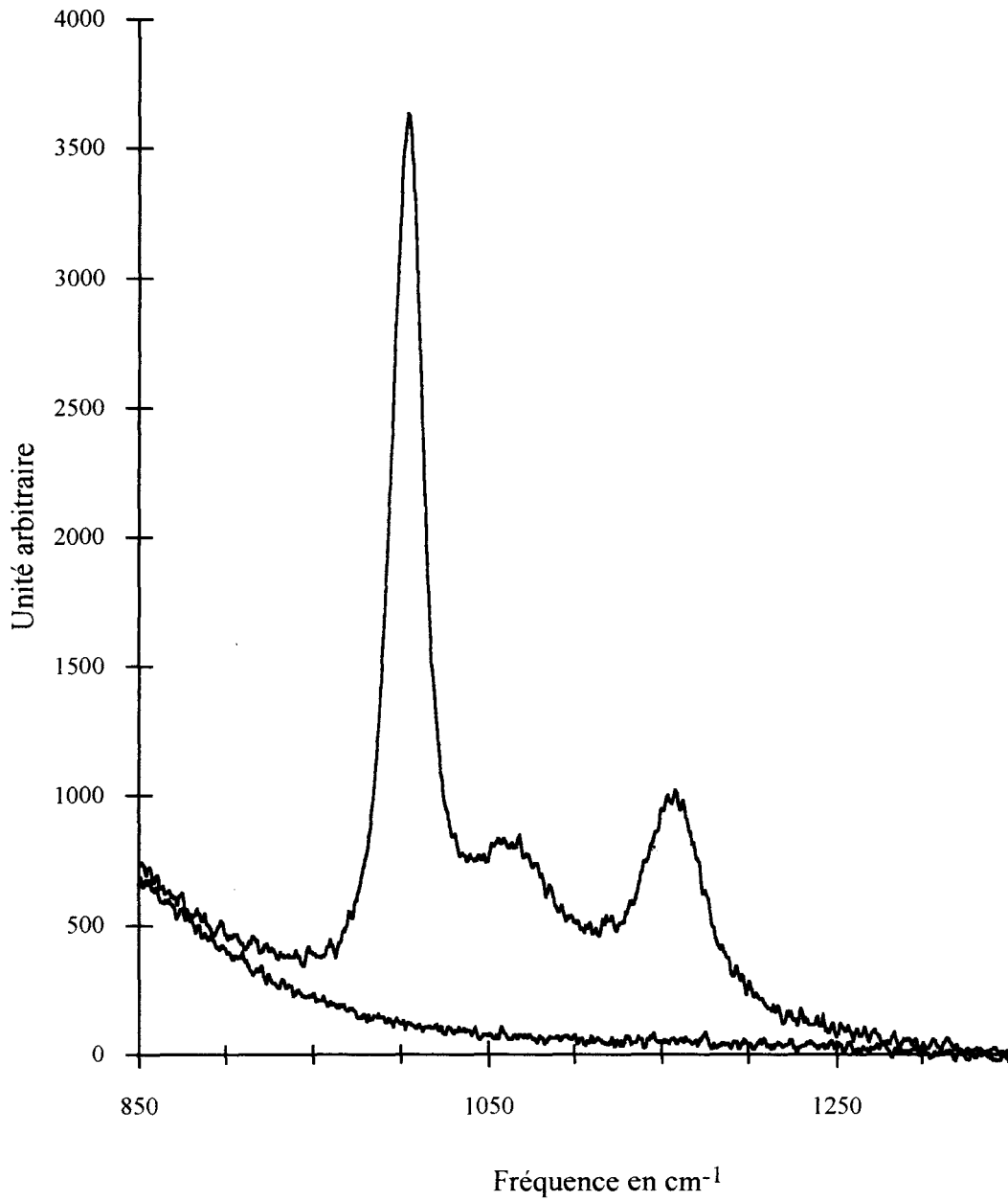


Figure 8: Spectre VH de l'urée à 20°C. Fraction molaire 1/20



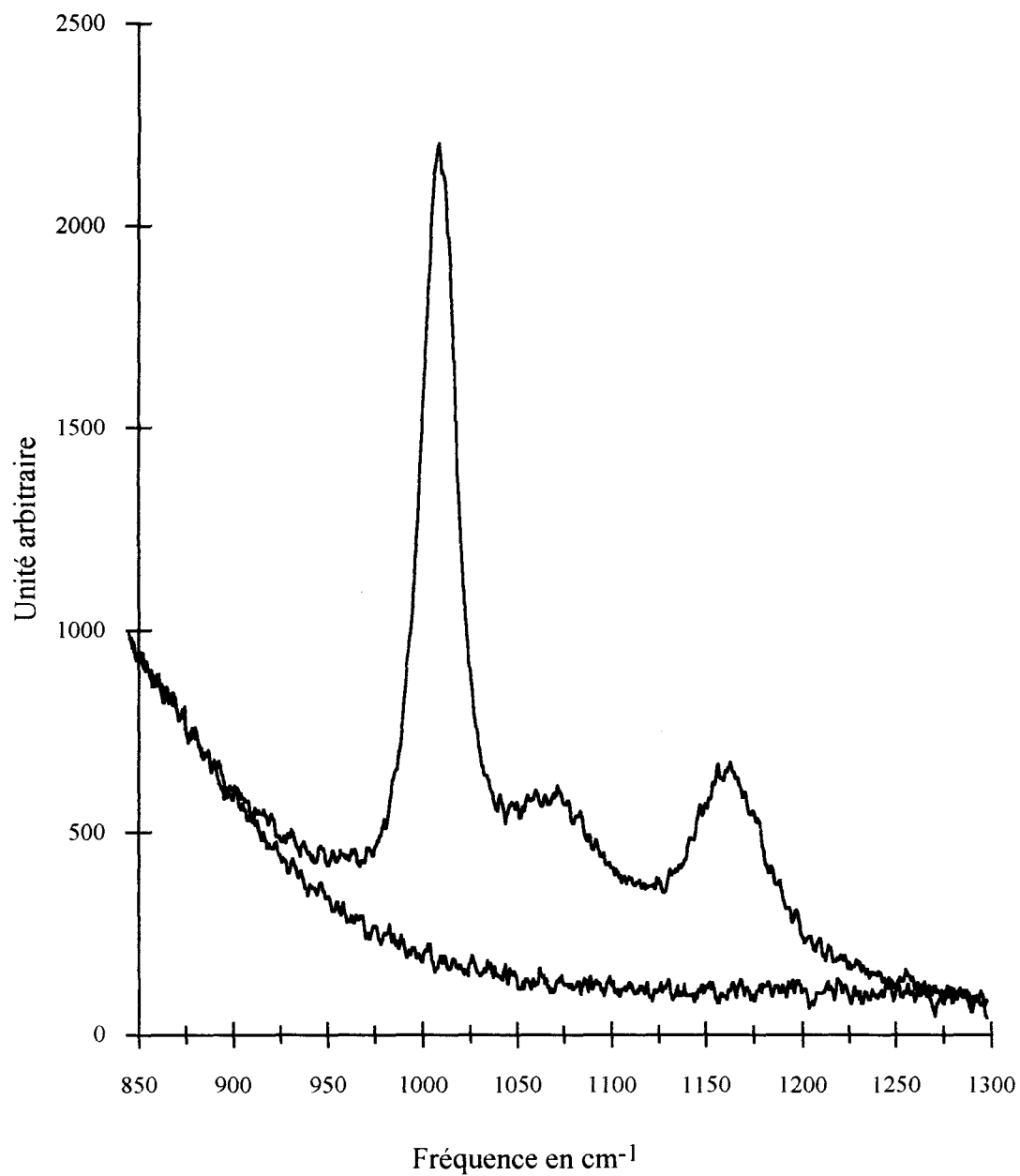


Figure 9: Spectre VH de l'urée à 20°C. Fraction molaire 1/40



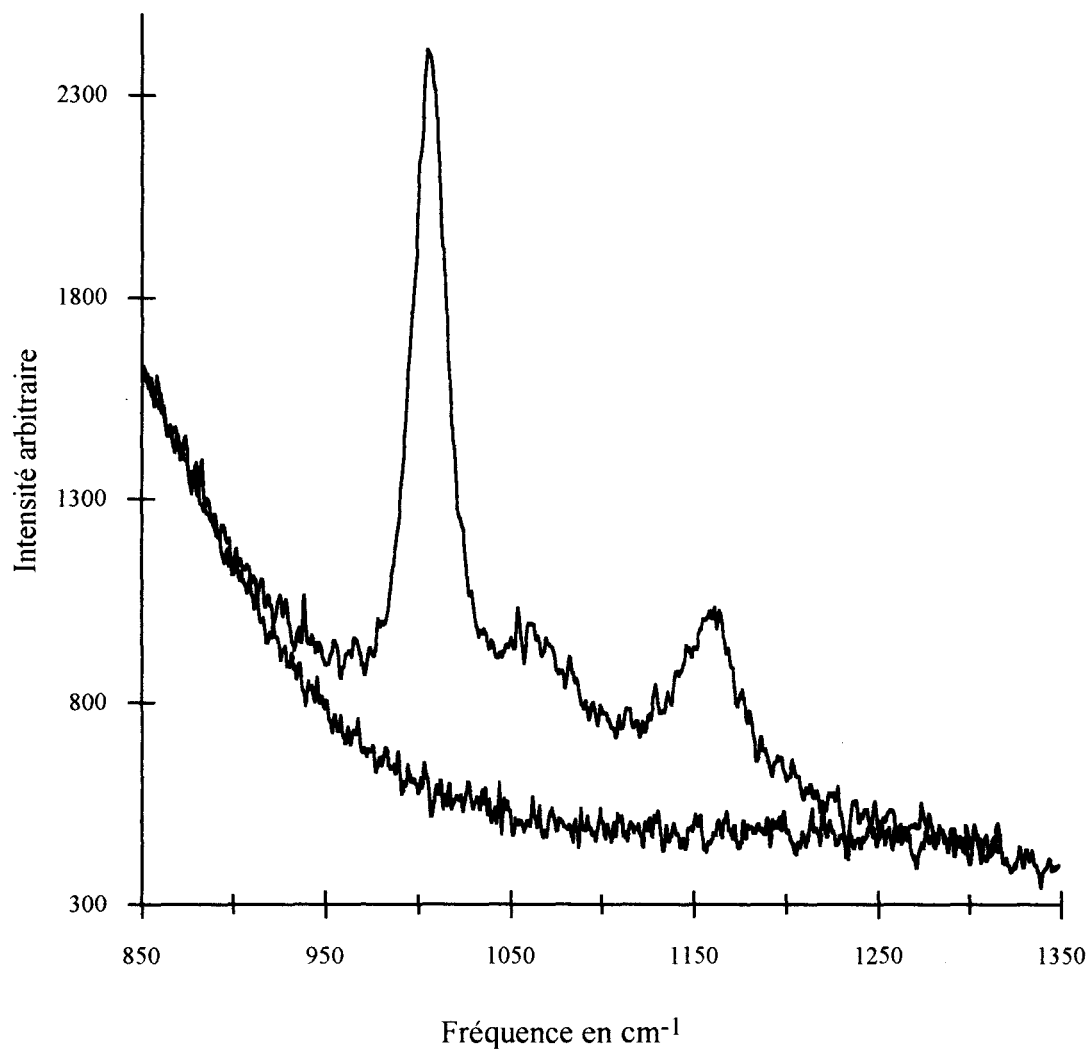


Figure 10: Spectre VH de l'urée à 20°C. Fraction molaire 1/60



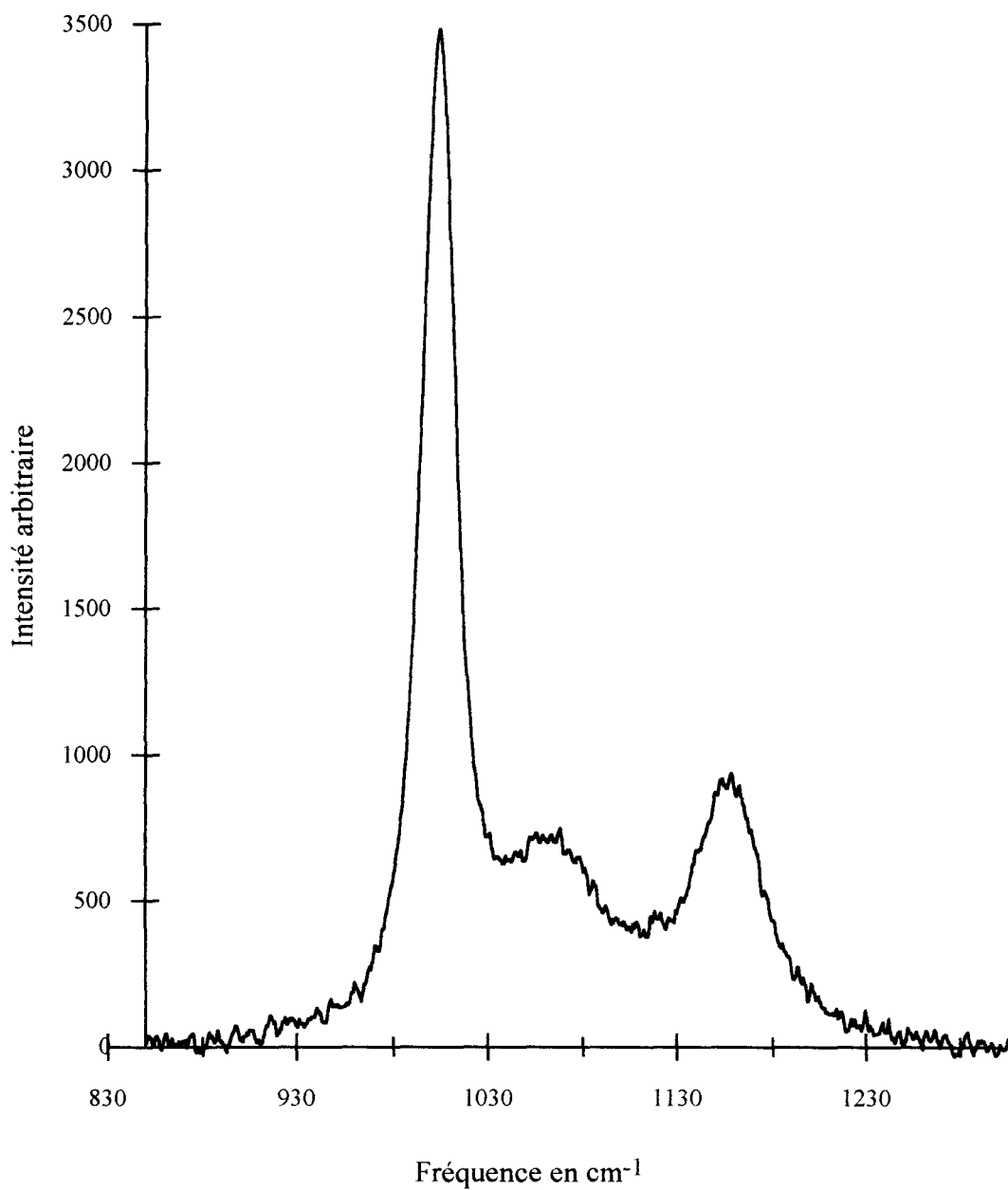


Figure 11: Spectre VH de l'urée à 20°C. Fraction molaire 1/20



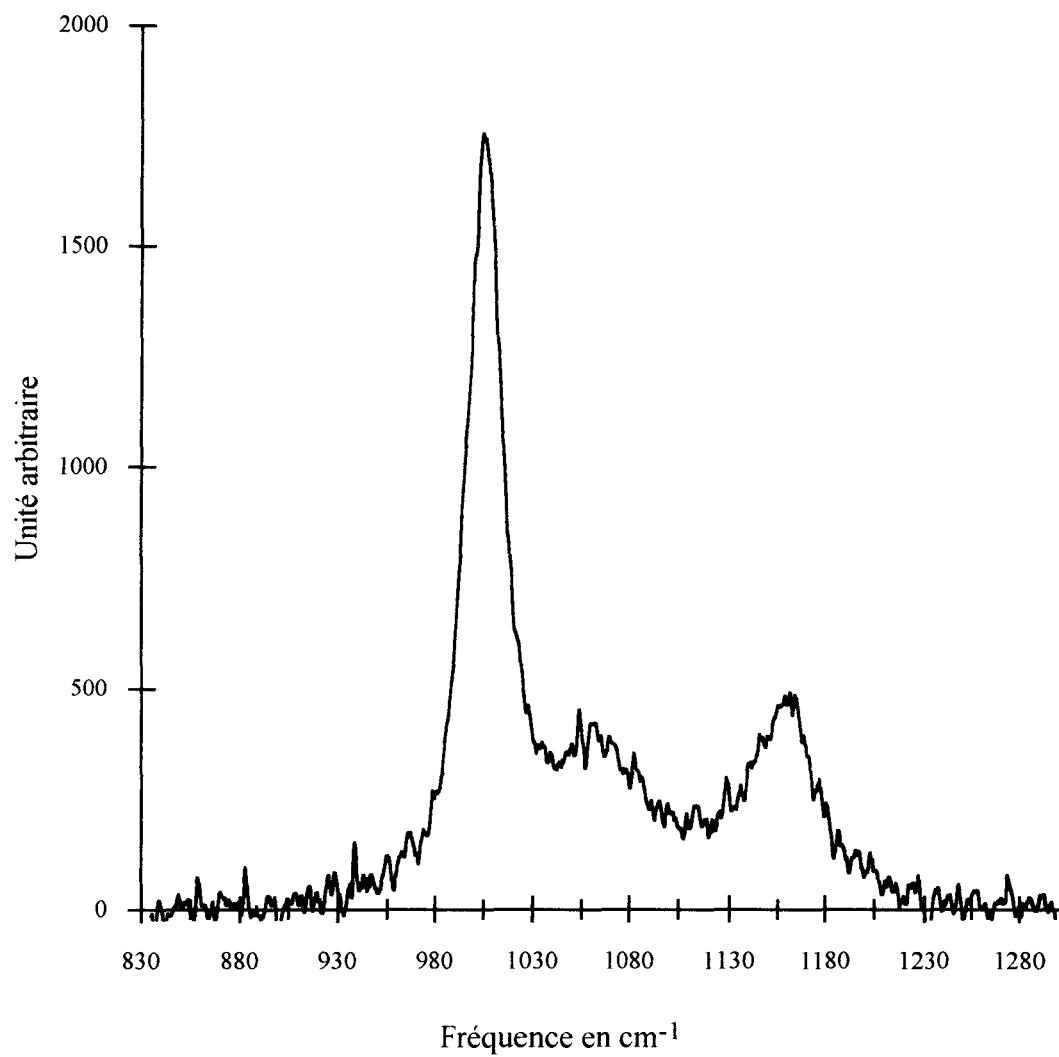


Figure 12: Spectre VH de l'urée à 20°C. Fraction molaire 1/60



2. OBTENTION DES BANDES ISOTROPES ET ANISOTROPES

Les spectres isotrope et anisotrope s'obtiennent par combinaisons linéaires des intensités VV et VH:

$$I_{\text{iso}} = I_{\text{VV}} - \frac{4}{3} I_{\text{VH}}$$

$$I_{\text{aniso}} = I_{\text{VH}}$$

Cependant, comme la bande $\nu_4(A_1)$ est fortement polarisée ($\rho = 0,01$), nous avons fait l'approximation $I_{\text{iso}} = I_{\text{VV}}$. Nous avons ainsi négligé le terme $\frac{4}{3} I_{\text{VH}}$.

2.1. La procédure suivie

Les spectres ont été enregistrés avec un micro-ordinateur Apple et ont été transférés vers un PC compatible afin d'être exploités. Les fonctions mathématiques du logiciel "Spectra Calc" ont été utilisées pour l'obtention et l'affinement des résultats. Les opérations nécessaires pour obtenir le profil de la bande $\nu_4(A_1)$ sont la soustraction de la ligne de base, un lissage du spectre par la méthode de Savitsky et Golay[4], la décomposition de la région 800-1300 cm^{-1} en plusieurs bandes à l'aide d'un programme d'ajustement de courbes nommé "Curvefit" (voir page 41) et enfin la soustraction des deux bandes larges dont les maxima apparaissent vers 1065 cm^{-1} et vers 1150 cm^{-1} (Figures 13 et 14). La procédure suivie pour la décomposition spectrale est la même que celle utilisée pour la décomposition des spectres infrarouges ATR (chapitre 2).

2.2. Résultats

Décomposition des spectres VV

Pour la décomposition spectrale (Figures 13 à 15), aucun paramètre n'a été imposé. Nous avons trouvé que la bande de plus faible intensité attribuée à la rotation des NH_2 (rocking) est gaussienne avec son maximum vers 1080-1090 cm^{-1} . Cette bande

est très large et sa largeur à mi-hauteur augmente avec la température. La bande vers 1150 cm^{-1} correspond aux vibrations $\nu_3(A_1)$ et $\nu_8(B_2)$. La fréquence de cette bande augmente légèrement avec la température. Compte tenu des incertitudes sur les paramètres ajustés, on ne peut rien conclure sur la variation de sa largeur à mi-hauteur.

Enfin, les figures 13 et 14 montrent que la composante VV de la bande $\nu_4(A_1)$, la plus intense du spectre Raman, est légèrement asymétrique. Le profil de cette bande a été reproduit avec une fonction de caractère mixte lorentz-gauss. Cette bande se déplace vers les basses fréquences lorsque la température augmente et sa largeur à mi-hauteur augmente légèrement d'environ 1 cm^{-1} entre 0°C et 50°C (Tableaux 3 à 6).

Décomposition des spectres VH

Pour la décomposition des spectres VH, la bande attribuée à la rotation des NH_2 est parfaitement visible (Figure 15). Cette bande a un profil gaussien et une largeur à mi-hauteur d'environ 75 cm^{-1} plus faible qu'en composante VV (Tableau 7). En composante VH, la largeur à mi-hauteur de la bande $\nu_4(A_1)$ augmente avec la température et cette bande se déplace vers les basses fréquences comme en composante VV.

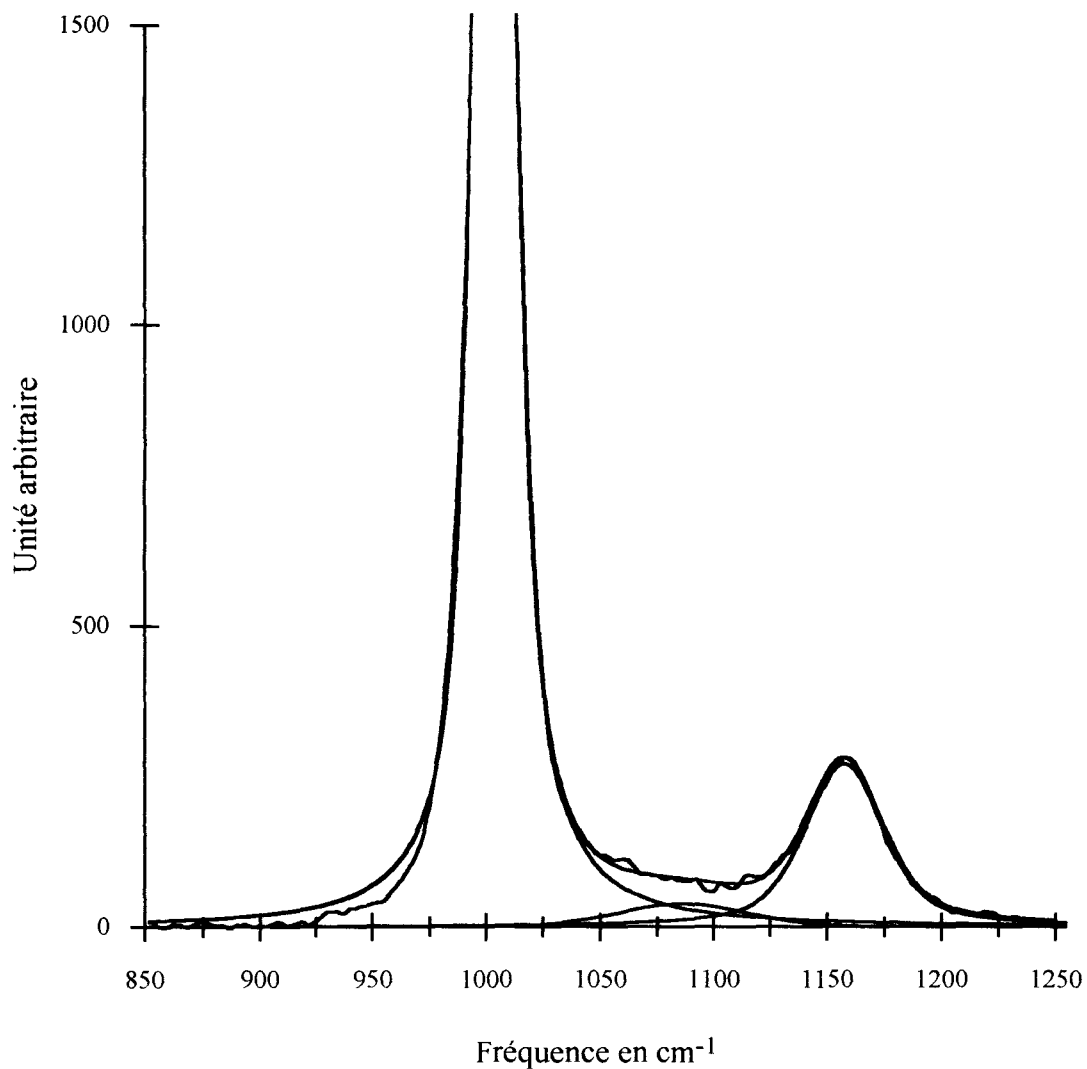


Figure 13: Décomposition spectrale du Spectre VV de l'uré à 20°C.

Fraction molaire 1/20



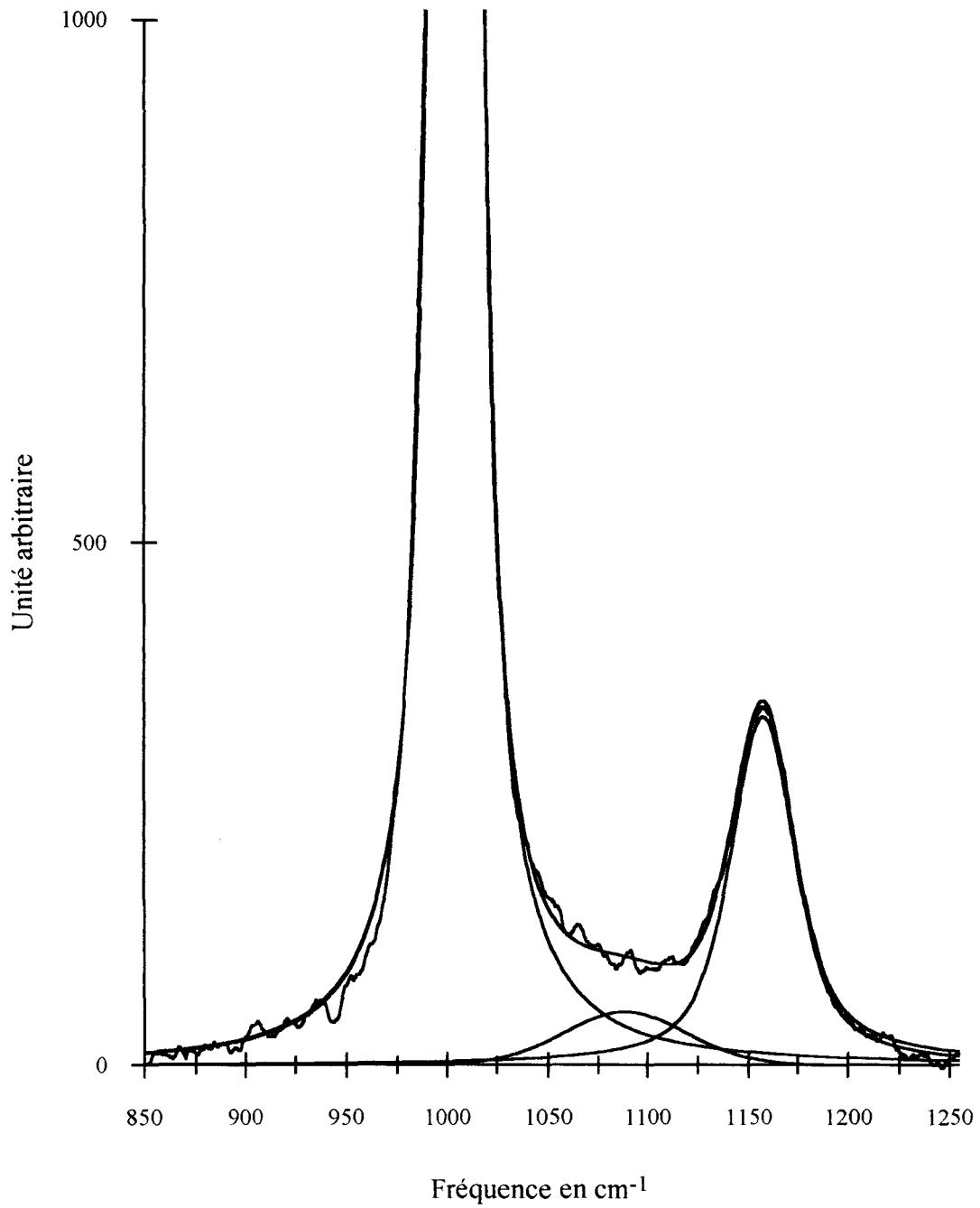


Figure 14: Décomposition spectrale du Spectre VV de l'uré à 20°C.

Fraction molaire 1/40



Tableau 3: Paramètres ajustés des spectres isotropes**Fraction molaire 1/10**

Température (°C)	Fréquences (cm ⁻¹)		
-4°C	1008,0	1090,0	1157,7
20	1005,3	1090,9	1159,1
30	1004,7	1098,1	1159,5
40	1003,8	1091,1	1160,1
50	1002,9	1090,2	1159,9

Température (°C)	Largeur à mi-hauteur		
-4°C	20,4	67,7	52,7
20	21,9	91,5	42,9
30	21,8	110,1	42,2
40	22,12	116,9	41,3
50	21,8	95,9	43,0

Température (°C)	Caractère lorentzien (%)		
-4°C	53,5	0	20,8
20	55,4	0	62,5
30	57,8	0	62,7
40	56,3	0	48,6
50	61,8	0	62,4

Tableau 4: Paramètres ajustés des spectres isotropes**Fraction molaire 1/20**

Température (°C)	Fréquences (cm ⁻¹)		
0	1006,9	1091,8	1157,6
20	1004,3	1086,13	1157,5
30	1003,8	1088,9	1159,3
40	1004,1	1089,7	1159,3
50	1004,0	1082,6	1160,5

Température (°C)	Largeur à mi-hauteur		
0	21,3	73,1	47,6
20	21,7	80,4	45,9
30	22,1	84,6	46,2
40	22,0	94,1	44,0
50	22,1	110,1	45,4

Température (°C)	Caractère lorentzien (%)		
0	51,7	0	13,1
20	58,5	5	46,5
30	56,8	0	30,4
40	62,4	1	49,7
50	61,0	1	55,0

Tableau 5: Paramètres ajustés des spectres isotropes**Fraction molaire 1/40**

Température (°C)	Fréquences (cm ⁻¹)		
20	1005,3	1089,5	1158,6
30	1004,6	1083,8	1158,4
40	1004,1	1081,6	1157,4

Température (°C)	Largeur à mi-hauteur		
20	21,8	86,1	43,4
30	21,7	80,3	42,46
40	22,1	80,6	46,1

Température (°C)	Caractère lorentzien (%)		
20	61,6	0	55,1
30	63,4	0	63,5
40	64,6	0	52,3

Tableau 6: Paramètres ajustés des spectres isotropes**Fraction molaire 1/60**

Température (°C)	Fréquences (cm ⁻¹)		
20	1005,8	1098,8	1159,0
30	1005,1	1094,7	1158,7
40	1004,1	1086,3	1159,2

Température (°C)	Largeur à mi-hauteur		
20	22,2	106,3	42,8
30	21,6	102,5	45,34
40	22,2	125,0	45,6

Température (°C)	Caractère lorentzien (%)		
20	57,1	0	57,0
30	58,8	0	48,7
40	57,1	0	57,0

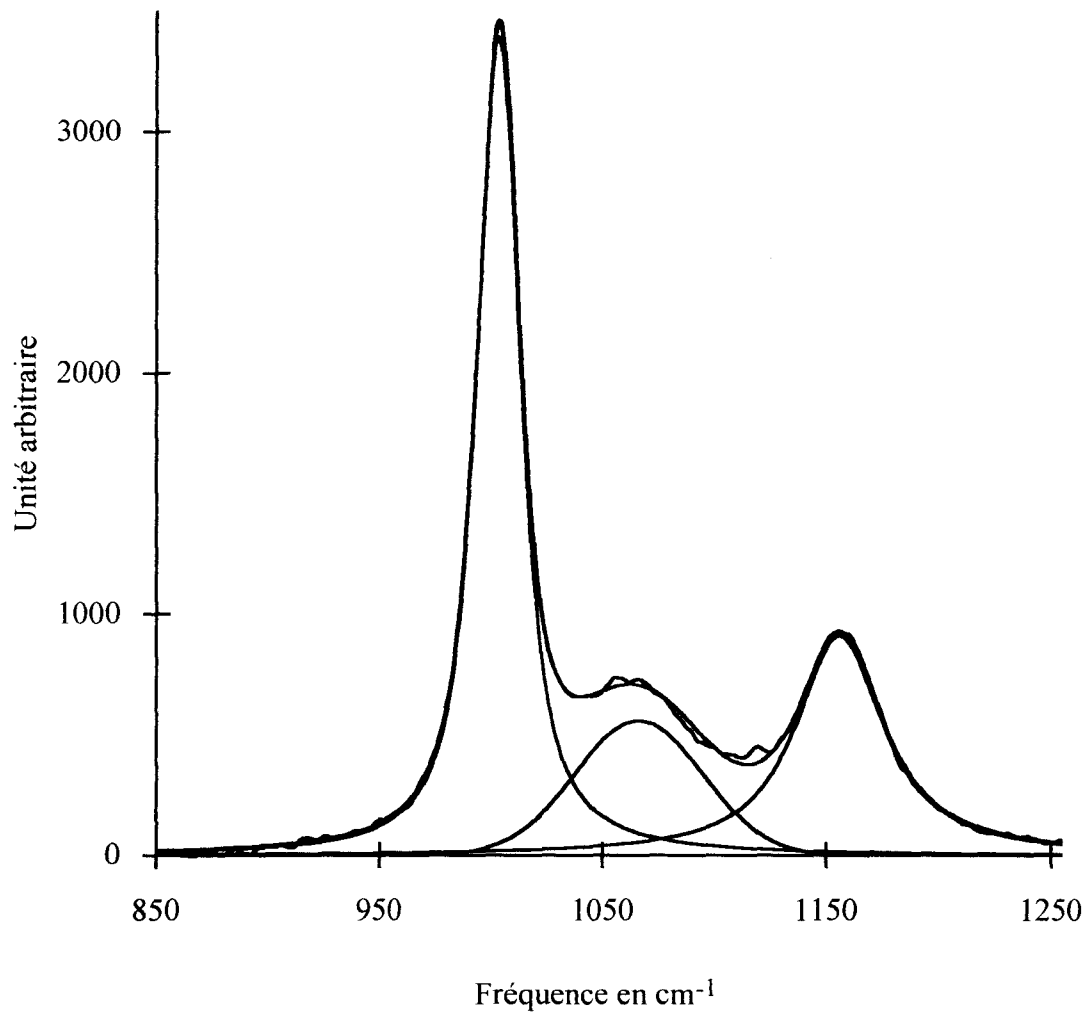


Figure 15: Décomposition spectrale du spectre VH à 20°C. Fraction molaire 1/20



Tableau 7: Paramètres ajustés des spectres anisotropes

Fraction molaire	Température (°C)	fréquences des bandes (cm ⁻¹)		
1/10	20	1004,8	1067,3	1158,1
1/10	40	1004,0	1067,8	1158,0
1/20	0	1006,6	1067,6	1157,1
1/20	20	1004,6	1066,0	1156,0
1/20	40	1004,3	1069,6	1159,0
1/40	20	1004,4	1067,1	1155,1
1/40	40	1003,6	1068,0	1158,0

Fraction molaire	Température (°C)	largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)		
1/10	20	24,6	78,9	49,2
1/10	40	25,3	70,1	49,7
1/20	0	23,0	65,0	38,7
1/20	20	24,2	80,9	47,2
1/20	40	25,4	73,5	54,8
1/40	20	24,3	74,0	53,7
1/40	40	25,7	76,5	50,1

Fraction molaire	Température (°C)	Caractère lorentzien en %		
1/10	20	68,4	0	82
1/10	40	70,8	0	100
1/20	0	56,0	40	86,7
1/20	20	74,8	0	95,6
1/20	40	93,2	0	100
1/40	20	90,8	0	81,1
1/40	40	87,4	0	100

2.3. Les bandes isotropes et anisotropes

2.3.1. Comparaison des bandes isotrope et anisotrope

Après avoir soustrait les bandes vers 1070 et 1150 cm^{-1} , on obtient les profils VV et VH de la bande $\nu_4(A_1)$ qui correspondent respectivement aux profils isotrope et anisotrope. Nous présentons sur la figure 17 les profils VV et VH normalisés en intensité. La bande VH est plus large que la bande VV (Figure 18) mais la différence entre les largeurs à mi-hauteur VV et VH est faible. La largeur à mi-hauteur de la bande VH augmente plus vite que la largeur à mi-hauteur VV avec l'élévation de température (Figure 16). L'incertitude sur les largeurs à mi-hauteur VH est plus élevée, de l'ordre de $0,5\text{ cm}^{-1}$, que l'incertitude sur les largeurs à mi-hauteur VV. Ces incertitudes proviennent principalement de l'erreur sur la ligne de base, des erreurs sur la décomposition spectrale, des variations de températures estimées à $\pm 1^\circ\text{C}$ durant les temps d'accumulation de 1 à 2 heures pour les spectres VV et de 6 à 8 heures pour les spectres VH.

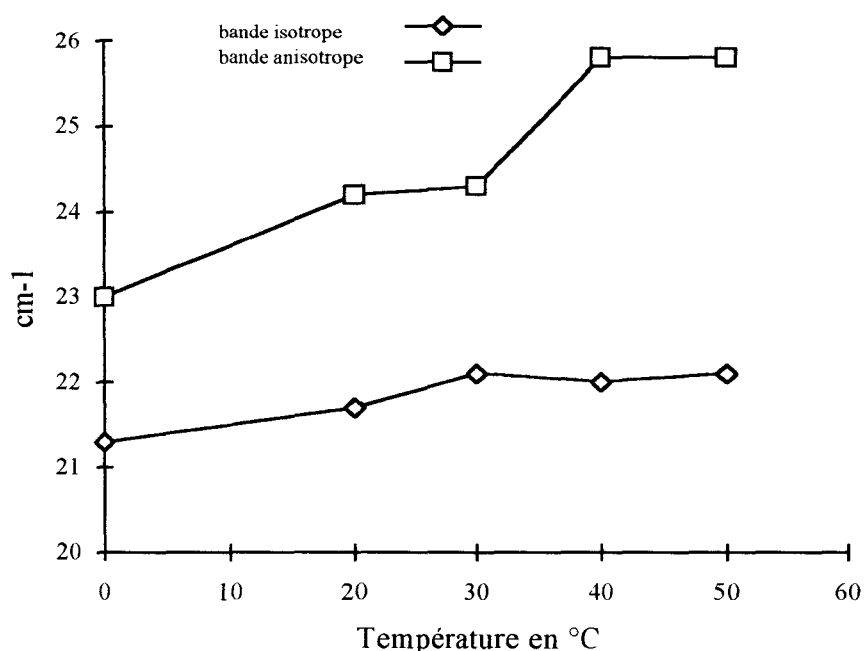


Figure 16: Largeur à mi-hauteur en fonction de la température.

Fraction molaire 1/20

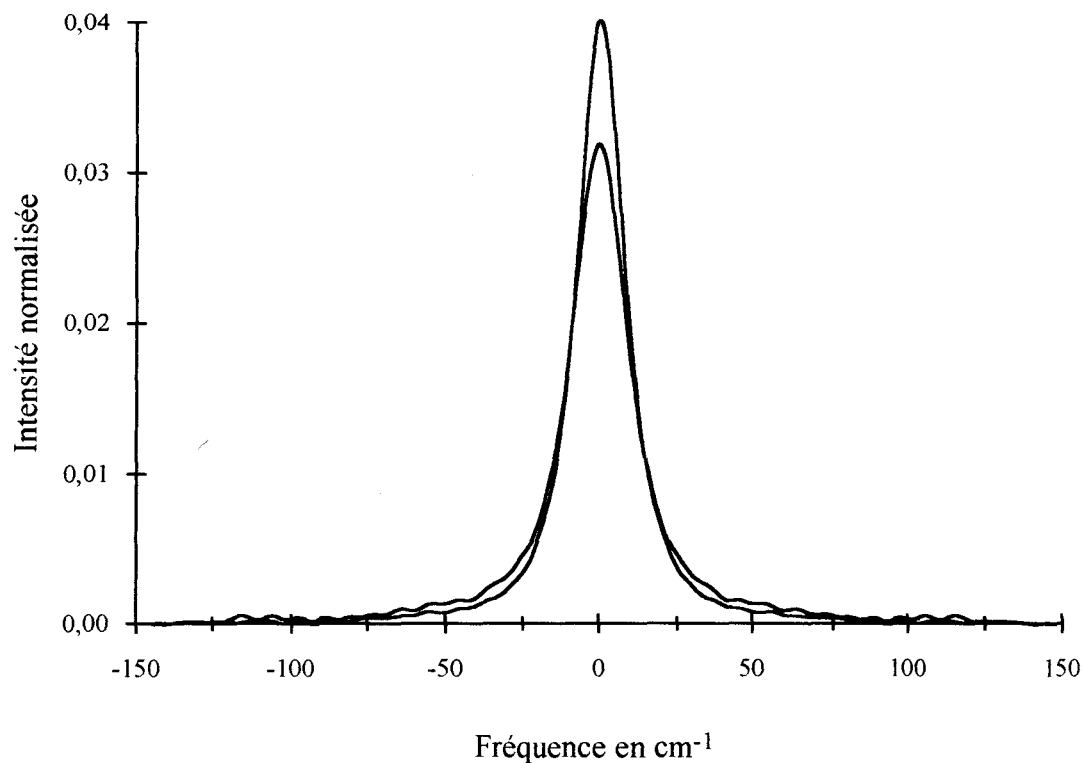


Figure 17: Bandes isotrope et anisotrope normalisées à 20°C. Fraction molaire 1/20

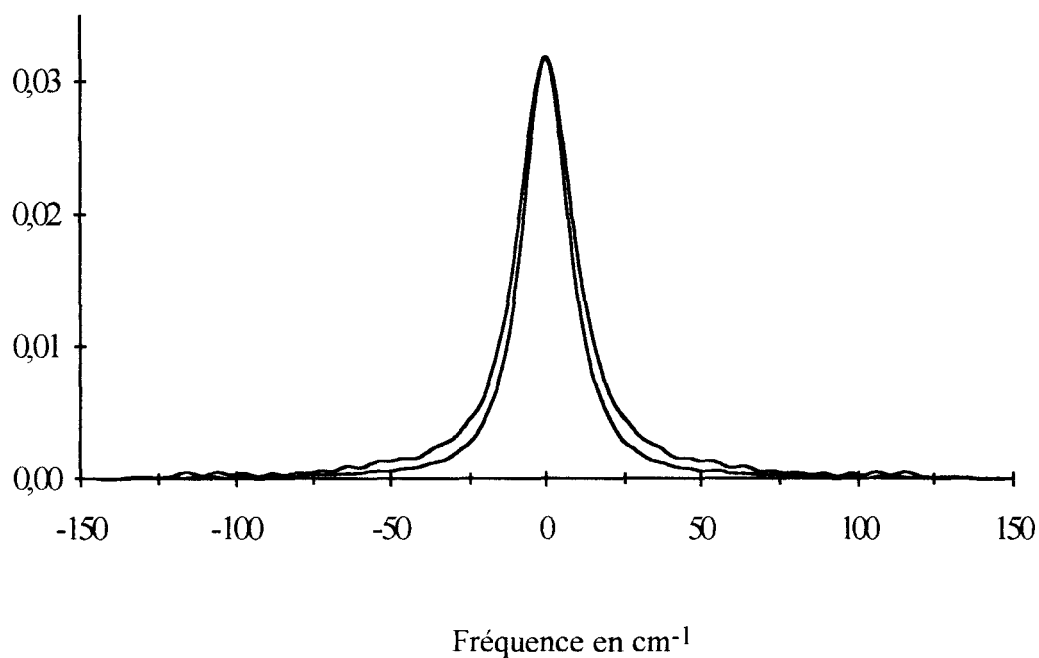


Figure 18: Comparaison des largeurs à mi-hauteur des bandes isotrope et anisotrope à 20°C. Fraction molaire 1/20

2.3.2. Profils isotrope et anisotrope en fonction de la température

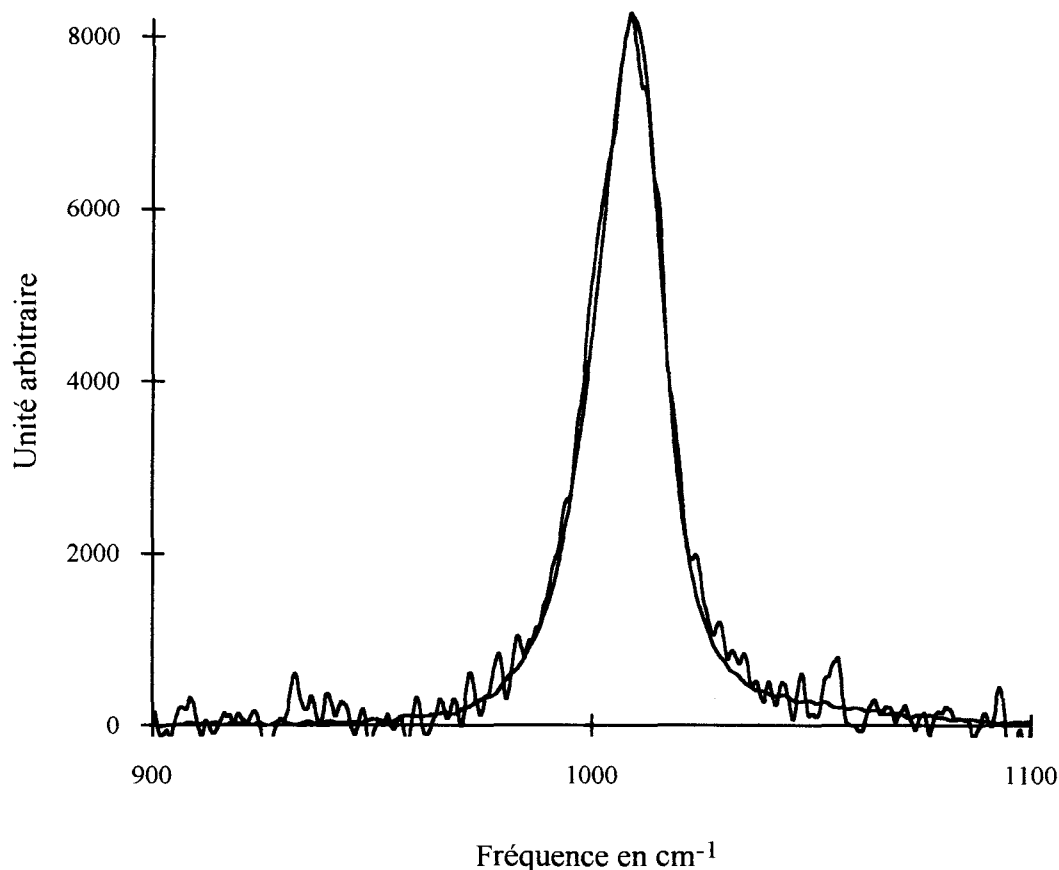


Figure 19: Bandes VV et VH à -4°C. Fraction molaire 1/10

La figure 19 montre les bandes isotrope et anisotrope pour la fraction molaire 1/10 à une température de -4°C. Les profils isotrope et anisotrope sont identiques à cette température. Ceci confirme que la différence de largeur à mi-hauteur entre le spectre isotrope et anisotrope à température plus élevée est due à un processus de réorientation de la molécule d'urée (Figures 21 et 22). En effet, lorsqu'on est proche de la température de cristallisation de la solution, les mouvements de réorientation au sein de la solution sont extrêmement lents et les profils isotrope et anisotrope sont indentiques. Enfin, il est surprenant que dès 0°C, pour la fraction molaire 1/10, on obtienne une différence de profil entre les bandes isotrope et anisotrope (Figure 20).

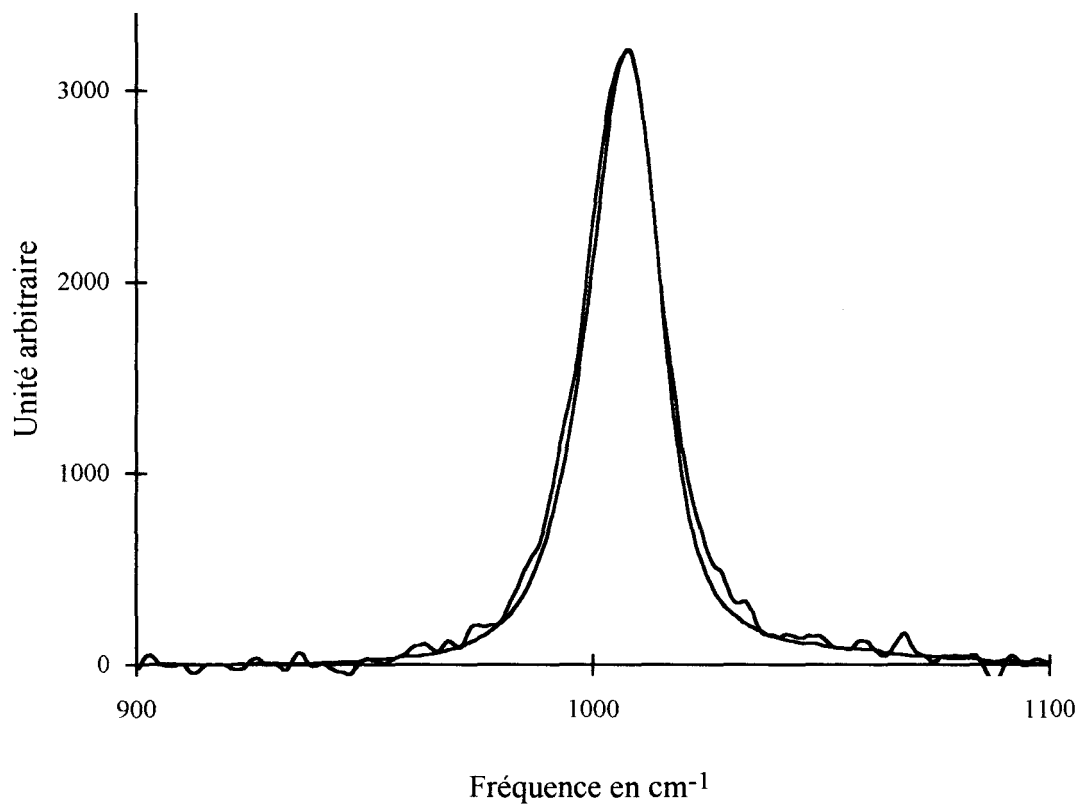


Figure 20: Bandes VV et VH à 0°C. Fraction molaire 1/10

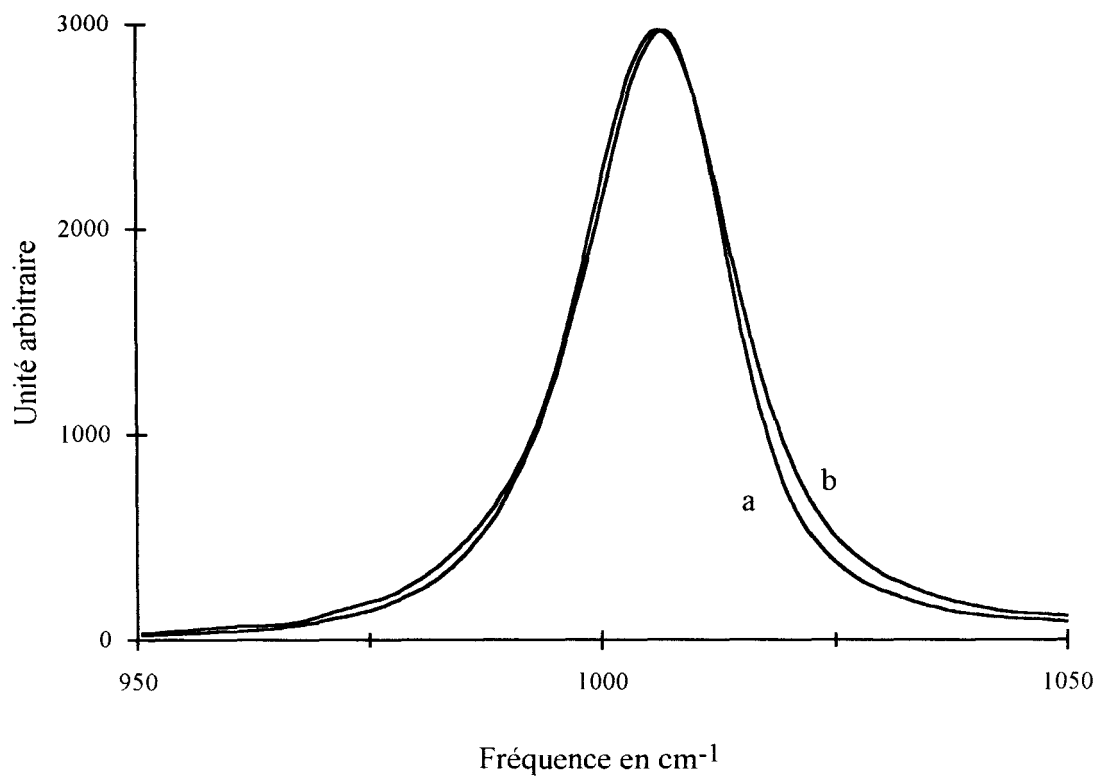


Figure 21: Largeur des bandes VV à 0°C(a) et 50°C(b)

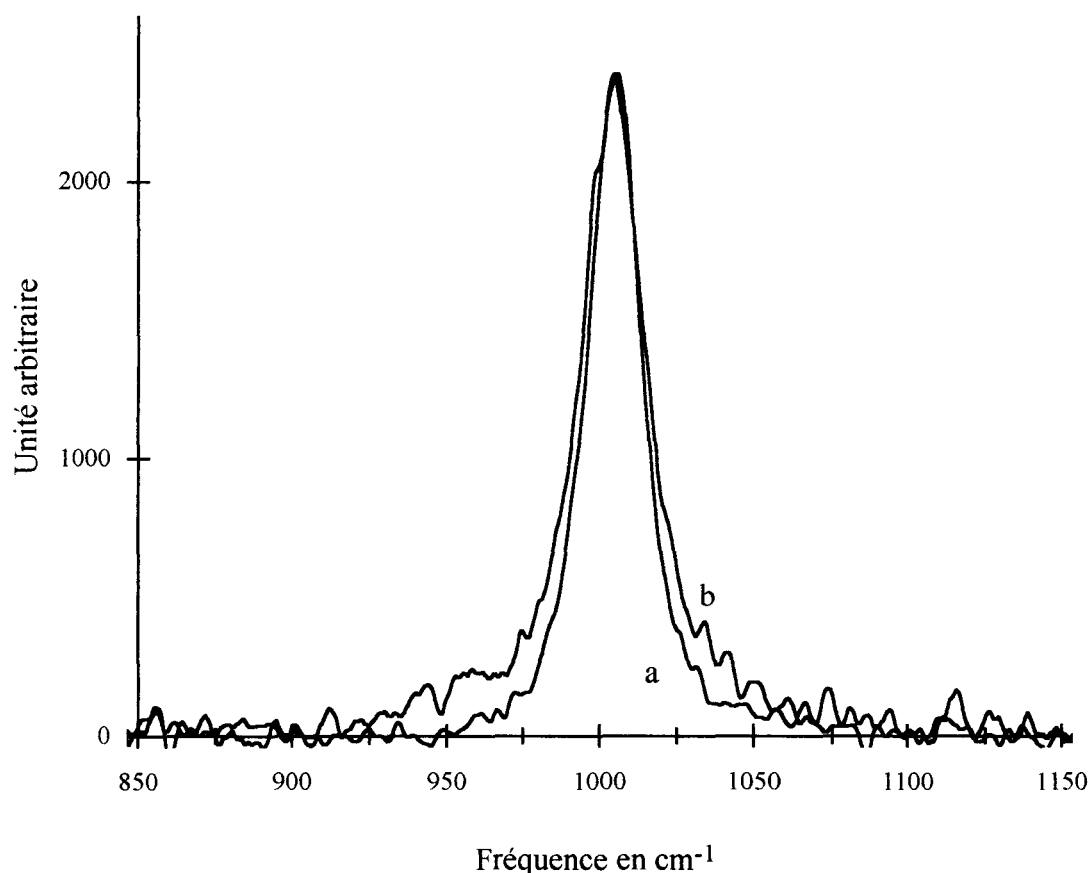


Figure 22: Largeur des bandes VH à 0°C(a) et 50°C(b). Fraction molaire 1/20

2.3.3. La bande à 1065 cm⁻¹.

La bande de vibration à 1065 cm⁻¹ attribuée au mode B₂ et correspondant à la rotation plane des NH₂ est bien visible en composante VH. En composante VV, cette bande est ajustée vers 1090 cm⁻¹ quelle que soit la température et la concentration. Le programme "Curvefit" utilisé pour la décomposition spectrale détermine les meilleurs paramètres pour chaque bande de façon à ce que la différence entre le profil du spectre expérimental et le profil ajusté résultant de la somme des trois fonctions lorentz-gauss soit la plus faible. Ce programme utilise la méthode des moindres carrés.

Comme cette bande est attribuée au mode B₂, elle ne devrait pas être visible en composante isotrope. En raison du rapport de dépolarisation de la bande $\nu_4(A_1)$, nous avons supposé que l'intensité isotrope correspondait à l'intensité de la composante VV.

La bande large dont le maximum apparaît vers 1090 cm^{-1} sur le spectre VV correspond donc à l'intensité non soustraite $\frac{4}{3}I_{\text{VH}}$. Comme il s'agit de la même bande en composantes VV et VH, nous avons imposé à la bande VV les mêmes caractéristiques qu'en composante VH: la fréquence du maximum à 1065 cm^{-1} , une largeur à mi-hauteur de 75 cm^{-1} et un profil gaussien. Nous avons refait la décomposition spectrale en permettant seulement à l'intensité de varier.

La comparaison des deux résultats montrent que le profil de la bande $\nu_4(A_1)$ reste le même dans la partie basse fréquence. A haute fréquence, les différences sont du même ordre de grandeur que le bruit de fond (Figure 23).

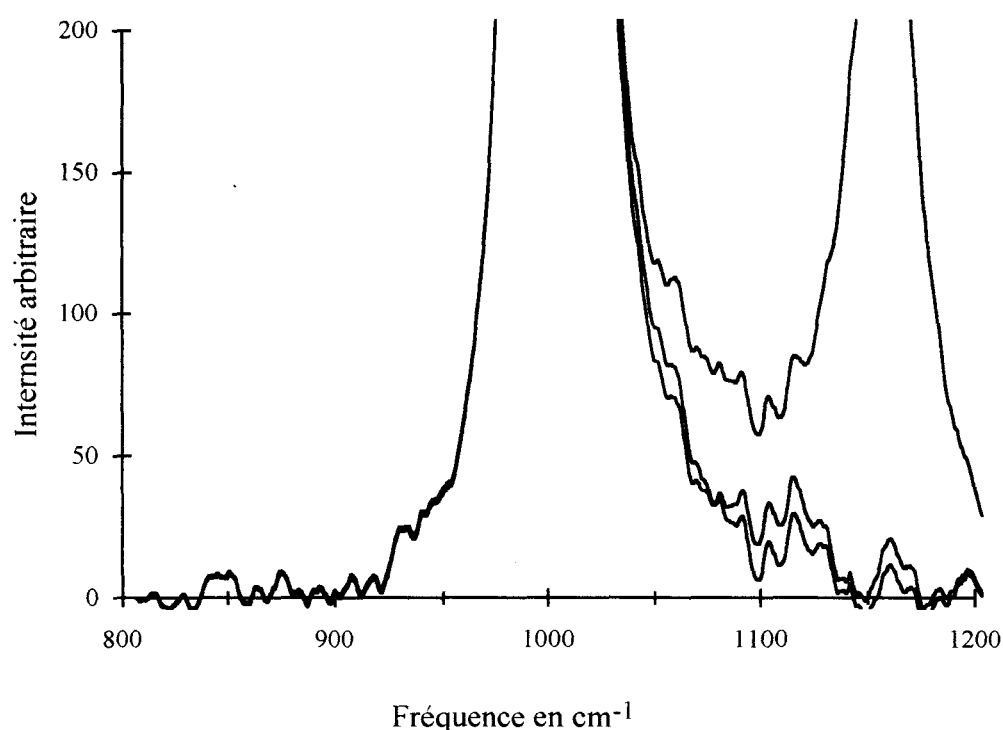


Figure 23: Profil isotrope de la bande $\nu_4(A_1)$ à 20°C .

Fraction molaire 1/20

3. LES ETUDES EXPERIMENTALES SUR L'UREE EN SOLUTION AQUEUSE

3.1. Les données thermodynamiques

L'urée est très soluble dans l'eau[5] et les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses d'urée sont bien connues aujourd'hui; les chaleurs de dilution[6], [7], les capacités calorifiques[8], les coefficients d'activités[9], [10], [11], [12], les densités[13], les viscosités[14] et les coefficients d'auto-diffusion[15] ont été déterminés avec précision en fonction de la température et de la concentration.

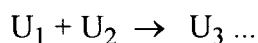
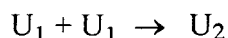
Lors de la préparation des solutions aqueuses d'urée, nous avons constaté que la réaction de dissolution est fortement endothermique. En effet, l'enthalpie de solubilisation est de $3734 \pm 15 \text{ cal.mol}^{-1}$ à 25°C . Pour qu'il y ait dissolution, il faut aussi que l'enthalpie libre $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ soit négative; ceci implique une forte variation d'entropie positive au cours de cette réaction. Cette variation montre une augmentation du désordre lorsque les cristaux d'urée sont dissous dans l'eau.

Les solutions aqueuses d'urée possèdent certaines propriétés particulières encore mal expliquées du point de vue de la thermodynamique. Wetlaufer *et al*[16] ont montré qu'à l'exception du méthane, les hydrocarbures étaient davantage solubles en solution aqueuse d'urée que dans l'eau pure. L'urée a également la propriété de dénaturer les protéines[17]. Comme les interactions hydrophobes jouent un rôle important dans la conformation des protéines et des acides nucléiques, Wetlaufer *et al* ont expliqué la dénaturation des protéines par un affaiblissement de ces interactions mais les mécanismes qui gouvernent ces réactions sont encore mal connus. Plusieurs modèles ont été proposés afin d'expliquer les propriétés de l'urée en solution aqueuse.

3.1.1. Modèle de Stokes

Le modèle proposé par Schellman[18], Kreschek, Scheraga[19] et affiné par Stokes[20] prévoit à partir des données thermodynamiques la formation d'une grande

quantité de "dimères" urée-urée. Ce modèle suppose une série d'équilibres où les molécules d'urée s'associent entre elles, ce qui s'écrit comme:



où U_1 est l'urée monomère, U_2 l'urée dimère, U_3 un trimère...

Stokes conclue que l'urée se trouve principalement sous deux formes monomère et dimère en solution aqueuse bien que selon lui, on ne puisse pas vraiment parler de véritable liaison chimique entre molécules d'urée mais plutôt de fortes interactions dipole-dipole.

Le modèle de Stokes a été vérifié par Van Hook[21] avec des données thermodynamiques plus précises. Van Hook montre que ce modèle n'est plus valable lorsqu'on est proche de la saturation bien que, jusqu'à une concentration de 20 *m* (nombre de mole de soluté/kg de solvant), les différences entre le modèle et les résultats expérimentaux sont faibles.

3.1.2. Modèle de Frank et Franks

Frank et Franks[22] ont expliqué les propriétés thermodynamiques de l'urée en solution aqueuse à l'aide d'un modèle à deux paramètres physiques faisant intervenir l'enthalpie de solubilisation ΔH_{sol} et l'enthalpie libre ΔG_{sol} . Ce modèle se base sur une modification de la structure de l'eau.

Ces auteurs supposent que l'urée, à cause de sa géométrie, ne peut se solubiliser qu'en détruisant les liaisons hydrogènes entre molécules d'eau. En supposant un équilibre entre deux phases où dans l'une les molécules d'eau sont organisées en agrégats et dans l'autre les molécules d'eau sont plus "libres", ils montrent que l'urée déplace l'équilibre en faveur de l'eau "libre". Ce modèle ne fait intervenir ni la polymérisation de l'urée en solution aqueuse ni des interactions spécifiques eau-urée.

G. Walrafen[23] a comparé les intensités des bandes de stretching de la liaison hydrogène vers 150-175 cm^{-1} pour des solutions d'eau pure et d'urée aqueuse. L'intensité de la bande de stretching plus faible dans la solution d'urée que dans l'eau pure montre

que le nombre de liaisons hydrogènes entre molécules d'eau a diminué et Walrafen conclue que l'urée détruit la structure de l'eau.

3.1.3. Conclusion

Les modèles de Stokes et de Franks ne tiennent pas compte des interactions eau-urée. Ces deux modèles montrent qu'il est possible, à partir des données thermodynamiques, d'expliquer différemment la structure microscopique des solutions aqueuses d'urée. Les données thermodynamiques, caractéristiques de l'état macroscopique, ne permettent pas de déduire de façon certaine la nature des interactions à l'échelle microscopique. D'autre part, Holtzer *et al*[24] ont montré qu'il était toujours possible d'expliquer les variations d'enthalpie et d'entropie par un changement de la structure de l'eau, quel que soit le sens de ces variations.

Enfin, puisque l'urée est une molécule polaire, il paraît évident que la diminution du nombre de liaisons hydrogènes entre molécules d'eau, montré par Walrafen[23], est la conséquence d'une compétition entre la formation de liaisons hydrogènes entre molécules d'eau et entre l'eau et l'urée.

3.2. Les données de la RMN

Finer *et al*[25] ont étudié les propriétés des solutions aqueuses d'urée par la RMN du proton et des isotopes ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O de l'eau et de l'urée. Ils discutent de la structure du solvant, de l'existence du dimère de l'urée et de la nature des interactions eau-urée.

3.2.1. Déplacement chimique du proton

Les déplacements chimiques des protons des deux espèces eau et urée en fonction de la température et dans la gamme de concentration 0-8M (8M correspond à une fraction molaire de 1/4,4) ont été interprétés par une réduction du nombre de liaisons hydrogènes entre molécules d'eau. Cette étude montre que les atomes d'hydrogène de l'urée deviennent moins blindés lorsque la concentration augmente tandis que les hydrogènes de l'eau deviennent plus blindés. Ceci montre qu'il y a formation de liaisons hydrogènes entre l'eau et l'urée.

Les faibles variations du déplacement chimique du proton de l'urée ($\delta_{\text{urée}}$ varie de 5,6 à 5,75) ont été interprétées par le fait qu'il n'y a pas d'auto-association entre molécules d'urée.

3.2.2. Temps de corrélation

Le temps de corrélation rotationnel de l'azote noté τ_c a été calculé à partir du temps de relaxation spin-réseau T_1^N :

$$(T_1^N)^{-1} = (3/8)(1 + \eta^2/3)(2\pi e^2 qQ/h)\tau_c$$

où $e^2 qQ/h$ est la constante de couplage quadrupolaire, η est le paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique. Ce temps est trouvé relativement faible jusqu'à la solution la plus concentrée (à 8M, $\tau_c = 6,5$ ps et à 2M, $\tau_c = 3,5$ ps) et a été interprété par le fait que, même en solution concentrée, il n'y a pas d'association urée-urée. L'argument majeur de *Finer et al*[25] est que si l'urée s'auto-associait abondamment en solution concentrée, τ_c devrait être beaucoup plus élevé. Enfin, *Finer et al* ont conclu que les associations eau-urée sont de faibles durées de vie et ne retardent que légèrement la réorientation de la molécule d'urée. Les échanges de protons assez lents confirment également que les liaisons hydrogènes eau-urée sont de courtes durées de vie.

Enfin, le temps de corrélation τ_c de l'azote a été interprété par *Finer et al* comme le temps de réorientation de la molécule à cause du caractère de double liaison partielle de la liaison C-N.

3.2.3. La barrière rotationnelle C(O)-N.

L'énergie d'activation de la rotation de la liaison C(O)-N a été évaluée expérimentalement à partir des spectres RMN à $13,5 \pm 0,25$ kcal/mol[26]; Cette étude confirme l'existence d'une barrière rotationnelle importante due au caractère de double liaison partielle C(O)-N résultant de la délocalisation électronique de la liaison C=O et des doublets non liants des atomes d'azote. Cette délocalisation n'est possible que si les hydrogènes sont dans le plan contenant les atomes lourds O,C,N ou très proches de ce

plan. En effet, si on suppose que dans un état de transition, les hydrogènes sont dans un plan perpendiculaire au plan N_2CO (le plus éloignés possible du plan N_2CO), la délocalisation du doublet de l'azote serait compromise car ce doublet occuperait une orbitale perpendiculaire à l'orbitale π du carbonyle.

Cette étude[26] montre également que l'addition d'eau au solvant initial (diméthylformamide-diméthylsulfoxyde) a pour effet de diminuer de moitié le taux de rotation de la liaison C(O)-N. Les liaisons hydrogènes entre l'eau et l'urée augmentent l'énergie de résonance de la molécule d'urée et empêche la rotation de la liaison C-N.

3.2.4. Conclusion

Les expériences de RMN montrent qu'en solutions concentrées, il n'y a pas d'auto-association entre molécules d'urée et qu'il y a prédominance des liaisons hydrogènes eau-urée au détriment des liaisons hydrogènes entre molécules d'eau et entre molécules d'urée. La grande solubilité de l'urée est en bon accord avec ce résultat[5]. Les résultats de la RMN sont en bon accord avec le modèle de Frank et Franks qui proposent que l'urée déplace l'équilibre entre molécules d'eau "libres" et constituées en agrégats.

Les expériences d'atténuation ultrasonique[27] sont en bon accord avec les résultats de la RMN. Elles confirment que les agrégats de molécules d'eau ont disparu en solution d'urée concentrée et qu'il n'y a pas d'auto-association entre molécules d'urée.

3.3. Déplacement de la bande $\nu_4(A_1)$ avec la concentration

Les déplacements de fréquence de la bande $\nu_4(A_1)$ ont été étudiés en fonction de la concentration par Nakanishi *et al*[28].

3.3.1. Les résultats expérimentaux

Cette étude[28] montre que la variation de fréquence $\Delta\nu_{C-N}$ de la bande $\nu_4(A_1)$ est inférieure à 1 cm^{-1} dans une gamme de concentration allant de la solution infiniment diluée et la fraction molaire 1/5. La fréquence de la bande $\nu_4(A_1)$ est donc très peu sensible à l'effet de concentration. Pour les solutions de fraction molaire

inférieure à 1/20, aucune variation de fréquence n'est observée, même très faible. Pour les fractions molaires plus élevées, $\Delta\nu_{C-N}$ varie linéairement.

3.3.2. Interprétation

La faible variation observée pour $\Delta\nu_{C-N}$ jusqu'à la fraction molaire 1/20 puis la décroissance linéaire ont été interprétées par la présence d'une coquille de solvation relativement stable autour de l'urée. A faible concentration, il n'y a pas de déplacement de fréquence car l'environnement de la molécule d'urée reste le même; la dilution ne fait varier que le nombre de molécules d'eau entre les coquilles de solvation. En solution plus concentrée, le déplacement de la bande $\nu_4(A_1)$ est dû à l'apparition d'interaction entre molécules d'urée.

3.3.3. Solvatation de l'urée

Le nombre de molécules minimal à partir duquel les coquilles de solvation peuvent être considérées comme isolées les unes des autres a été déduit des modèles de dynamiques moléculaires[31], [32] et des expériences calorimétriques[29]. Orita *et al*[30] ont montré par un calcul *ab-initio* que l'urée pouvait former jusqu'à 5 liaisons hydrogènes avec l'eau (Figure 24). Ces résultats ont ensuite été confirmés par Tanaka *et al*[31] qui prévoit 5 molécules d'eau dans la coquille de solvation de l'urée. Åstrand *et al*[32] ont trouvé en moyenne 5,7 molécules d'eau dans la première sphère de solvation de l'urée. D'autre part, les expériences calorimétriques[29] prévoient en moyenne 5 molécules d'eau dans la première sphère de solvation. Ces études suggèrent donc qu'il faut environ 15 molécules d'eau entre chaque coquille de solvation pour que l'urée soit entièrement solvatée et d'après Nakanishi[28], jusqu'à la fraction molaire 1/20, les interactions entre molécules d'urée sont négligeables.

4. CALCULS *AB-INITIO* SUR L'UREE ET SUR LES COMPLEXES EAU-UREE ET UREE-UREE

4.1. La molécule isolée

La structure de la molécule d'urée a été calculée de façon *ab-initio* par Van Alsenoy *et al*[33], Meier et Coussens[34], Ramondo *et al*[35] et par Åstrand *et al*[32], [36]. Ces études montrent que l'urée n'est pas plane à l'état isolé et appartient au groupe de symétrie C_2 . Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Brown *et al*[37] et de King[38].

Van Alsenoy *et al* ont calculé l'énergie de 4 configurations de l'urée dont 3 non planes en prenant une base 4-21G. Ils montrent que la délocalisation de la liaison π entraîne une diminution de la longueur de la liaison CN et un allongement de la liaison CO. Les calculs de Van Alsenoy ont été refaits par Meier et Coussens avec un jeu de bases plus élevé 6-31G*. Meier et Coussens ont trouvé des angles de torsion plus faible. Åstrand *et al*[36] ont conclu que la symétrie C_2 de l'urée à l'état isolé est le résultat d'une compétition entre la double liaison π délocalisée sur l'ensemble de la molécule qui tend à imposer la structure plane et la répulsion des atomes d'hydrogènes *trans*.

Comme Meier et Coussens, Ramondo *et al* ont trouvé que le squelette de l'urée N_2CO est toujours plan dans la configuration la plus stable quelle que soit la base utilisée. Ramondo *et al* montrent aussi que l'orientation des groupes NH_2 influence fortement la stabilité de la molécule et que la rotation des groupes NH_2 autour de la liaison C-N est fortement empêchée par la délocalisation électronique de la liaison π .

Tableau 8: Moment dipolaire de la molécule d'urée

symétrie	Meier et Coussens[34]	Åstrand <i>et al</i> [32]	expérimental
C_{2v}	4.6 D	4.67 D	en solution: 4.2 D [39]
C_2	3.85 D	3.99 D	gazeux: 3,83 D [38]

Tableau 9: Structures plane et tordue de l'urée isolée

Auteurs	Meier et Coussens.[34]		Van Alsenoy <i>et al</i> [33]		Åstrand <i>et al</i> [36]	
Bases	6-31G*	6-31G*	MP2	MP2		
Structures	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
C=O (Å)	1.228	1.225	1.228	1.225	1.197	1.192
C-N (Å)	1.374	1.389	1.374	1.389	1.358	1.372
N-H (Å)	1.007	1.013	1.007	1.013	.988	.992
(NCN) (°)	114.4	113.0	114.4	113.0	115.3	114.26
(HNH) (°)	118.9	113.4	118.9	113.4	119.5	114.71
(NCO) (°)	122.8	123.5	122.8	123.5	122.36	122.87
H _{trans} NCO (°)		63.60		13.4		25
H _{cis} NCO (°)		116.4		145.8		166

(1) structure plane imposée à la molécule

(2) pas de contrainte imposée à la structure.

4.2. Les complexes eau-urée et urée-urée

4.2.1. les études *ab-initio*

La possibilité de la formation d'un complexe eau-urée et urée-urée a été étudié par Orita et Pullman[40], Tanaka *et al*[41], [31], Åstrand *et al*[32], [36], Cristinziano *et al*[42], Hernández-Cobos *et al*[43].

Orita et Pullman ont calculé l'énergie d'interaction eau-urée avec une base ($7s$, $3p$, $3s$) pour une molécule d'eau se trouvant dans trois régions possibles: autour de l'atome d'oxygène, de l'atome d'hydrogène *cis* et de l'atome d'hydrogène *trans*. Dans la région du carbonyle, l'énergie d'interaction est la plus basse. Lorsque la molécule d'eau est impliquée dans les liaisons hydrogène O-H_{trans} et O-H_{cis}, les énergies d'interaction sont du même ordre de grandeur. Cette étude montre cinq sites assez équivalents favorables à la formation d'une liaison hydrogène; l'urée peut ainsi former jusqu'à cinq

liaisons hydrogènes en solution. Ces auteurs ont ensuite calculé la structure de la coquille de solvation de l'urée. Les résultats sont en bon accord avec ceux de Cristinziano *et al*[42] (Figure 24). Ils ont également remarqué que les structures électroniques de la molécule d'urée isolée et située dans sa coquille de solvation sont peu différentes car les attractions électrostatiques des molécules d'eau se compensent.

Cristinziano *et al* ont trouvé que les configurations les plus stables pour les complexes eau-urée et urée-urée étaient cycliques. Ils ont ensuite étudié la molécule d'urée en présence de 5 molécules d'eau afin de déterminer la structure de la première sphère de solvation. Ils concluent que les molécules d'eau sont fortement liées à l'urée par liaisons hydrogènes mais ils soulignent que, vue le niveau de précision employé pour le calcul, ce résultat ne peut être que qualitatif et ne rend pas forcément compte de la structure réelle de la coquille de solvation de l'urée.

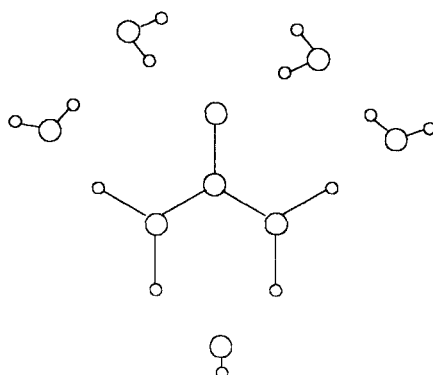


Figure 24: Coquille de solvation de l'urée

Tanaka *et al*[31] ont calculé plus de 800 configurations différentes pour le complexe eau-urée en prenant une base STO-3G. Deux configurations sont trouvées particulièrement stables: une configuration linéaire où la molécule d'eau est suivant l'axe du carbonyle près des atomes d'hydrogène *trans* et une configuration cyclique où la molécule d'eau est impliquée dans deux liaisons hydrogènes avec l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène *cis* de l'urée (Figures 25 et 26). Les régions en dehors du plan de la molécule ne sont pas trouvées favorables à la formation de liaisons hydrogènes.

Tanaka *et al*[41] ont également calculé plus de 750 configurations différentes pour le dimère de l'urée en prenant une base STO-3G. Le dimère cyclique est trouvé plus stable que le dimère linéaire (Figures 27 et 28). Tanaka *et al* ont montré en prenant plusieurs jeux de bases que celle-ci influençait fortement l'énergie d'interaction. Ils remettent donc en question la validité du choix d'une base trop faible telle que STO-3G (Tableau 10).

Tableau 10: Influence de la base sur l'énergie d'une configuration particulière

Base	STO-3G	4-31G	3-21G
Energie (kJ.mol ⁻¹)	-73,8	-47,6	-80,3

Comme Tanaka, Åstrand *et al* ont trouvé que la configuration la plus stable pour le complexe eau-urée est celle où la molécule d'eau est impliquée dans deux liaisons hydrogènes, le tout en une configuration cyclique. Cette étude a été réalisée avec un potentiel très sophistiqué mais les résultats sont peu différents de ceux de Tanaka *et al* (Tableau 11).

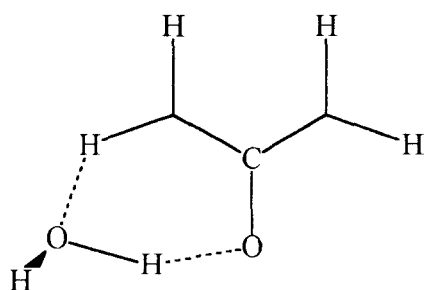


Figure 25

Dimère cyclique eau-urée

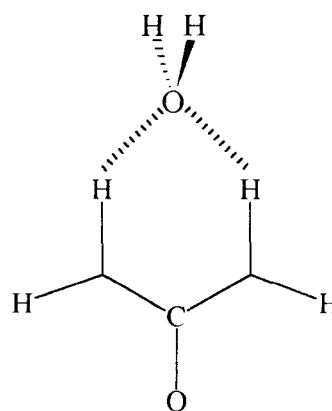


Figure 26

Dimère linéaire eau-urée

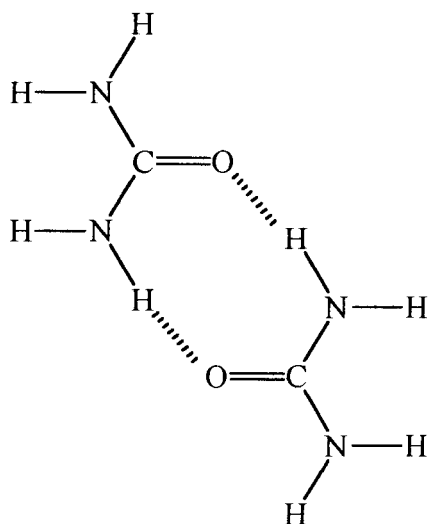


Figure 27

Dimère cyclique urée-urée

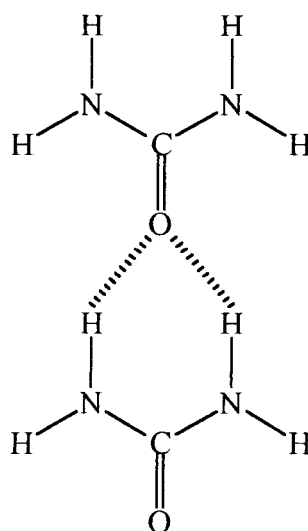


Figure 28

Dimère linéaire urée-urée

Ramondo *et al* montrent que la liaison hydrogène contribue à une augmentation de la longueur de la liaison C=O et à une diminution de la liaison C-N; les constantes de forces varient de façon inverse aux longueurs des liaisons. Ils montrent aussi que, lorsque la structure plane n'est pas imposée à la molécule d'urée et que la polarisabilité est prise en compte, le complexe eau-urée est plus stable lorsque l'urée a une symétrie C_2 . Cette étude remet donc en cause la structure de l'urée en solution aqueuse. A notre connaissance, la structure plane de la molécule d'urée en solution aqueuse n'a pas été prouvée; l'état liquide plus désordonné que l'état cristallin devrait permettre aux atomes d'hydrogène de se trouver en dehors du plan N_2CO . A priori, il n'y a pas de raison pour que la liaison hydrogène eau-urée impose une structure rigoureusement plane comme à l'état cristallin. Cependant, les calculs *ab-initio* montrent que la liaison C-N a plus un caractère de double liaison dans les complexes eau-urée qu'à l'état isolé. Comme la complexation avec l'eau augmente encore la barrière de rotation autour de la liaison C-N et favorise la délocalisation électronique de la liaison π sur l'ensemble de la molécule, ceci nous permet d'affirmer que les angles de torsions à l'état liquide sont certainement plus faibles qu'à l'état isolé.

Tableau 11: Energies d'interaction des complexes de l'urée (kJ.mol⁻¹)

Auteurs	Tanaka [31], [41]	Cristinziano [42]	Åstrand [32], [36]	Hernández-Cobos [43]
complexe eau-urée linéaire	-26	-	-20	-
complexe eau-urée cyclique	-43	-33,9	-45	-32,2
complexe urée-urée linéaire	-30,1	-	-	-
complexe urée-urée cyclique	-82,7	-43,1	-91,5	-74,6

4.2.2. Conclusion

De ces calculs, il apparaît que les liaisons hydrogènes dans le cristal forcent les atomes d'hydrogène de l'urée à être dans le plan OCN_2 . Lorsque l'on passe de l'état isolé à l'état solide, le groupe de symétrie ponctuel de la molécule auparavant C_2 devient C_{2v} . Il n'y a pas abaissement du degré de symétrie comme on pourrait s'y attendre[44] mais augmentation de la symétrie. A l'état liquide, la structure plane de la molécule d'urée n'est pas prouvée. Cet état de la matière permet certainement à la molécule d'urée d'effectuer des mouvements de torsion qui déplacent les atomes d'hydrogènes en dehors du plan N_2CO . Pour le système eau-formamide (H_2NCOH), des calculs de chimie quantique ont montré que la molécule d'eau stabilise la configuration plane par rapport à la structure tordue[45] et il est possible que l'eau stabilise également la structure plane de l'urée. Enfin, les études RMN[25] montrent en accord avec les résultats des calculs *ab-initio* que l'eau augmente la barrière de rotation C-N.

5. AUTRE DECOMPOSITION SPECTRALE

En supposant que les deux formes monomère et dimère de l'urée existent en solution aqueuse, nous avons essayé d'interpréter la légère asymétrie de la bande $\nu_4(A_1)$ et de mettre en évidence le dimère de l'urée par une nouvelle décomposition spectrale. Nous avons supposé que le profil la bande $\nu_4(A_1)$ était la résultante de deux bandes

attribuées respectivement au monomère et au dimère et nous avons laissé le programme "Curvefit" ajuster les paramètres de ces deux bandes. Le profil spectral entre 800-1300 cm^{-1} est alors reproduit avec non plus trois mais quatre fonctions lorentz-gauss.

Le profil de la bande $\nu_4(A_1)$ varie très peu en fonction de la température et de la concentration; en conséquence, les caractéristiques des deux bandes sont attendues varier faiblement. L'intensité relative des deux bandes donne le pourcentage relatif d'urée monomère et dimère. Quelle que soit la température et la concentration, nous avons trouvé les rapports 75%-25% $\pm 10\%$ (Figures 29 et 30). Ainsi, nous n'avons pas constaté de variations significatives des paramètres ajustés (Tableaux 12 à 14) et la présence du dimère de l'urée n'a pu être confirmée par cette décomposition.

Tableau 12: Décomposition des spectres de fraction molaire 1/40

température (°C)	fréquences des bandes (cm^{-1})			
20	1000,8	1005,0	1062,7	1157,7
30	999,75	1004,9	1064,56	1158,9
40	999,51	1004,5	1066,5	1157,6

température (°C)	largeur à mi-hauteur des bandes (cm^{-1})			
20	32,0	19,4	132,2	44,8
30	29,2	19,6	162,0	40,1
40	26,9	19,8	154,1	43,7

température (°C)	% Lorentzienne			
20	0	59,9	0	50,9
30	0	66,8	0	54,9
40	0	75,4	0	54,7

Tableau 13: Décomposition des spectres de fraction molaire 1/10

Température (°C)	Fréquences des bandes (cm ⁻¹)			
20	999,1	1006,4	1065,9	1159,0
30	998,9	1005,6	1062,0	1159,0
40	1001,3	1004,4	1060,5	1159,6
50	1000,2	1003,4	1067,5	1159,8

Température (°C)	Largeur à mi-hauteur des bandes (cm-1)			
20	27,6	19,7	138,6	41,3
30	28,6	19,8	130,7	41,3
40	33,8	19,2	134,8	40,3
50	33,9	19,2	139,9	42,9

Température (°C)	Caractère lorentzienne en %			
20	0	59,0	0	75,0
30	0	61,9	0	79,6
40	0	58,5	0	72,1
50	0	63,8	0	70,0

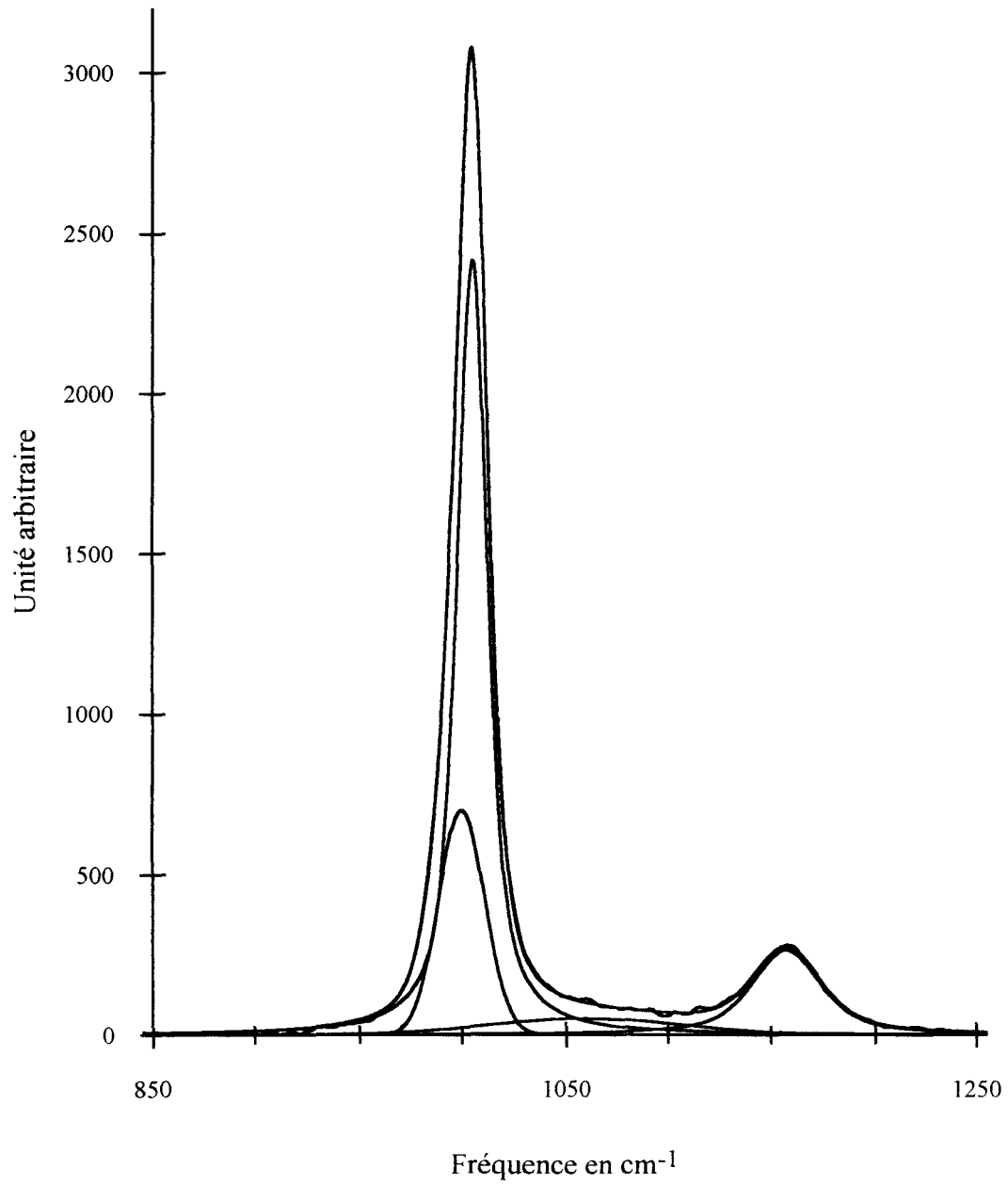


Figure 29: Décomposition spectrale du spectre VV à 20°C avec 4 courbes.

Fraction molaire 1/20



Tableau 14: Décomposition des spectres de fraction molaire 1/20

température (°C)	fréquences des bandes (cm-1)			
0	1001,9	1008,2	1058,2	1157,5
20	998,6	1005,2	1063,3	1157,8
30	999,2	1004,5	1066,3	1158,5
40	1001,0	1004,7	1065,3	1159,3
50	1000,9	1003,3	1046,3	1159,2

température (°C)	largeur à mi-hauteur (cm-1)			
0	28,0	18,1	124,2	45,2
20	29,6	19,3	128	43,6
30	30,6	19,9	141,3	44,3
40	32	19,5	145,0	43,7
50	37,5	19,8	135,6	45,6

température (°C)	Caractère lorentzien en %			
0	0	57,5	0	37,7
20	0	61,0	0	61,5
30	0	61,0	0	42,3
40	0	66,3	0	44,1
50	0	48,8	0	57,0

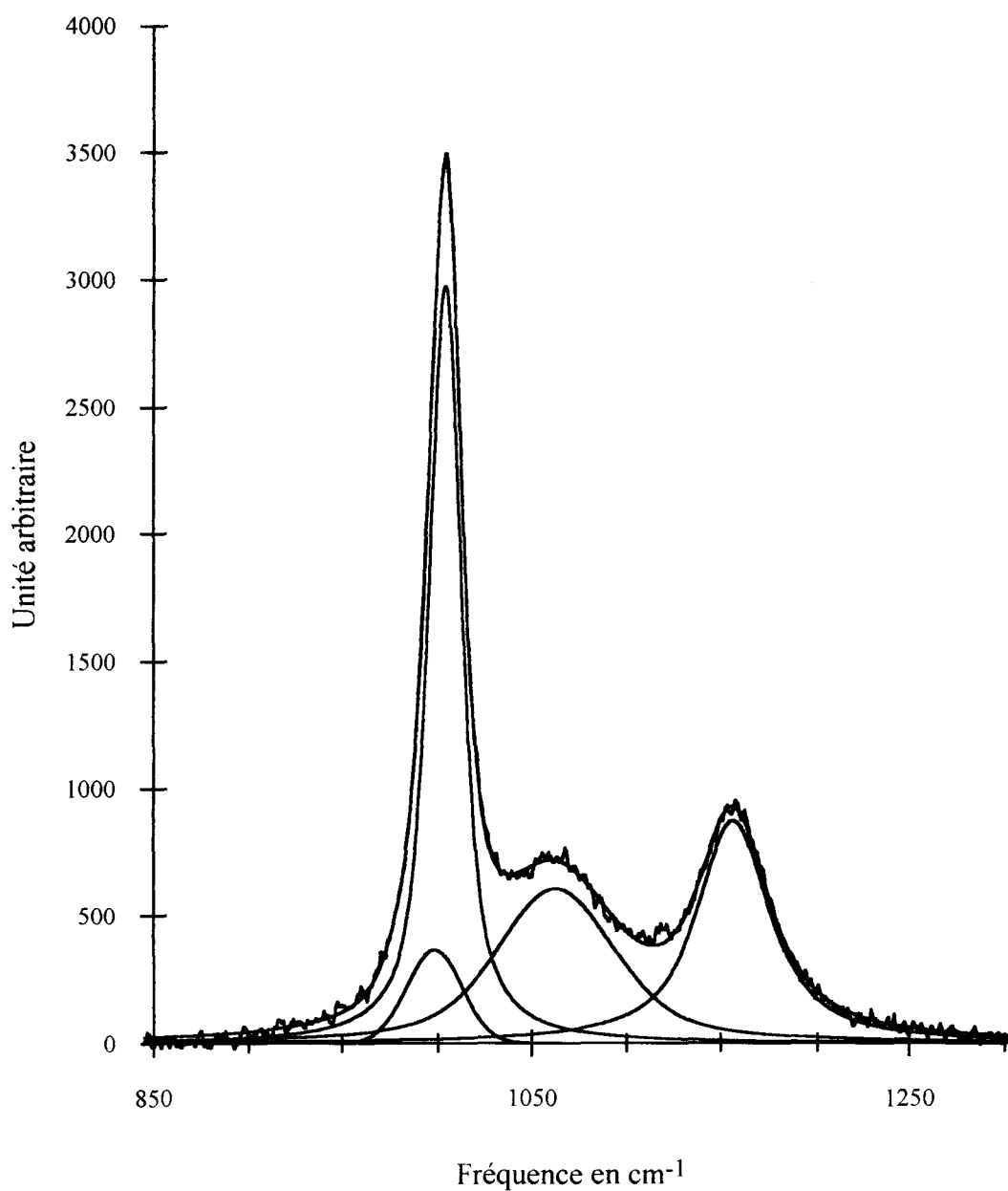


Figure 30: Décomposition spectrale du spectre VH à 20°C avec 4 courbes.

Fraction molaire 1/20



Tableau 14: Décomposition des spectres anisotropes de l'urée

fraction molaire	température (°C)	fréquences (cm ⁻¹)			
		1/10	20	999,0	1005,6
1/20	0	1002,8	1007,2	1065,4	1157,4
1/20	20	998,0	1004,0	1062,7	1156,5
1/40	20	988,2	1004,1	1064,9	1156,3
1/40	40	996,7	1003,8	1066,7	1158,2

Fraction molaire	Température (°C)	Largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)			
		1/10	20	34,1	22,4
1/20	0	35,1	20,4	67,9	38,3
1/20	20	41,2	22,6	83,7	46,5
1/40	20	29,8	22,7	70,6	50,2
1/40	40	76,5	25,6	80,9	50,6

Fraction molaire	Température (°C)	Caractère lorentzien en %			
		1/10	20	gauss	68,0
1/20	0	0	57,4	22,7	84,4
1/20	20	gauss	63,0	44,9	87,1
1/40	20	gauss	88,1	100	67,7
1/40	40	gauss	56,3	1,6	100

Une étude similaire avec l'acétonitrile

Une étude similaire a été réalisée par Rowlen et Harris[46] sur l'acétonitrile en solution aqueuse. Ces auteurs ont utilisé le même programme "Curvefit" et ont décomposé la bande de vibration ν_{CN} à 2250 cm⁻¹ en deux bandes attribuées respectivement au monomère et au dimère de l'acétonitrile (Figure 31). Pour cette

étude, l'évolution du rapport des intensités des bandes en fonction de la concentration a permis de conclure sur l'existence du dimère en solution concentrée.

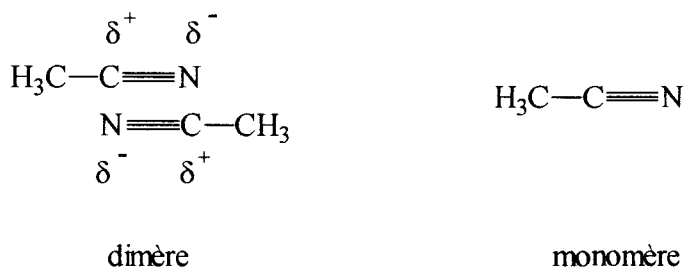


Figure 31

-
- [1] R. C. Warner, *J. Biol. Chem.* **142**, 709 (1942)
 - [2] W. H. R. Shaw et J. J. Bordeaux, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4729 (1955)
 - [3] K. Tanabe et J. Hiraishi, *Spectrochim. Acta.* **36A**, 665 (1980)
 - [4] A. Savitsky et M. Golay, *J. Anal. Chem.* **36**, 1627 (1964)
 - [5] Solubilité pour 100 ml: 78 g à 5°C et 119 g à 25°C.
 - [6] E. P. Egan, et B. B. Luff, *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 192 (1966)
 - [7] F. T. Gucker et H. B. Pickard, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1464 (1940)
 - [8] F. T. Gucker et F. D. Ayres, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1937 (1937)
 - [9] H. D. Ellerton et P. J. Dunlop, *J. Phys. Chem.* **70**, 1831 (1966)
 - [10] G. Scatchard, W. J. Hamer, et S. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 3061 (1938)
 - [11] V. E. Bower et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.* **67**, 1524 (1963)
 - [12] R. H. Stokes, *J. Phys. Chem.* **70**, 1199 (1966)
 - [13] F. T. Gucker, F. W. Gage et C. E. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2582 (1938)
 - [14] L. J. Gosting et D. F. Akeley, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2058 (1952)
 - [15] J. G. Albright et R. Mills, *J. Phys. Chem.* **69**, 3120 (1965)
 - [16] D. B. Wetlaufer, S. K. Malik, L. Stoller et R. I. Coffin, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 508 (1964)

-
- [17] J. Brandts et L. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4826 (1967)
- [18] J. A. Schellman, *C. R. Trav. Lab Carlsberg, Ser Chim.* **29**, 223 (1955)
- [19] G. C. Kreschek et H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **69**, 1704 (1965)
- [20] R. H. Stokes, *Aust. J. Chem.* **20**, 2087 (1967)
- [21] J. Gy et A. Van Hook, *J. Chem. Phys.* **85**, 3480 (1981)
- [22] H. S. Frank et F. Franks, *J. Chem. Phys.* **48**, 4768 (1968)
- [23] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **44**, 3726 (1966)
- [24] A. Holtzer, M. F. Emerson, *J. Phys. Chem.* **73**, 26 (1969)
- [25] E. G. Finer, F. Franks et M. J. Tait, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4424 (1972)
- [26] Y. Zhao, M. K. Raymond, H. Tsai and J. D. Roberts, *J. Phys. Chem.* **97**, 2910 (1993)
- [27] G. G. Hammes et P.R. Scimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 442 (1967)
- [28] Y. Mizutani, K. Kamogawa, K. Nakanishi, *J. Phys. Chem.* **93**, 5650 (1989)
- [29] J. N. Spencer et J. W. Hovick, *Can. J. Chem.* **66**, 562 (1988)
- [30] Y. Orita, A. Pullman, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* **45**, 257 (1977)
- [31] H. Tanaka, H. Touhara, K. Nakanishi, N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **80**, 5170 (1984)
- [32] P.-O. Åstrand, A. Wallqvist, G. Karlström et P. Linse, *J. Chem. Phys.* **95**, 8419 (1991)
- [33] C. Van Alsenoy, J. O. Williams et L. Schäfer, *J. Mol. Struct.* **76**, 179 (1981)
- [34] R. J. Meier et B. Coussens, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **253**, 25 (1992)
- [35] F. Ramondo, L. Bencivenni, V. Rossi et R. Caminiti, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **227**, 185 (1992)
- [36] P.-O. Åstrand, A. Wallqvist et G. Karlström, *J. Chem. Phys.* **100**, 1262 (1994)
- [37] R. D. Brown, P. D. Godfrey et J. Storey, *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 445 (1975)
- [38] S. T. King, *Spectrochim. Acta*, **28A**, 165 (1972)
- [39] W. Gilkerson et K. Srivastava, *J. Chem. Phys.* **64**, 1485 (1960)
- [40] Y. Orita et A. Pullman, *Theor. Chim. Acta*, **45**, 257 (1977)

- [41] H. Tanaka, H. Touhara, K. Nakanishi et N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **80**, 5184 (1984)
- [42] P. Cristinziano, F. Lej, P. Amodeo, G. Barone et V. Barone, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **85**, 621 (1989)
- [43] J. Hernández-Cobos, I. Ortega-Blake, M. Bonilla-Marín et M. Moreno-Bello, *J. Chem. Phys.* **99**, 9122 (1993)
- [44] G. Turrell, Infrared and Raman Spectra of crystals, Academic Press, London (1972) p 99.
- [45] A. Johansson, P. Kollman, S. Rothenberg et J. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3794 (1974)
- [46] K. L. Rowlen et J. M. Harris, *Anal. Chem.* **63**, 954 (1991)

CHAPITRE IV

BANDES ISOTROPES ET ANISOTROPES

1. BANDES ISOTROPE ET ANISOTROPE DE L'UREE

1.1. Déformation due à la fonction d'appareil

Après avoir soustrait les deux bandes à 1065 et 1150 cm^{-1} , on obtient le profil de la bande $\nu_4(A_1)$ avec la déformation provenant de la fonction d'appareil. Comme nous avons utilisé des fentes d'entrée larges pour le spectromètre (600 μm), il est nécessaire d'effectuer une déconvolution de la fonction d'appareil afin d'obtenir le profil "réel" de la bande. Le profil observé est le produit de convolution du profil "réel" par le profil de la fonction d'appareil, ce qui s'écrit comme:

$$I_{\text{obs}}(\omega') = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) \cdot I_A(\omega' - \omega) d\omega \quad (1)$$

Cette expression peut également s'écrire sous la forme

$$I_{\text{obs}}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) \cdot G_A(t) \exp(i\omega t) dt$$

où les fonctions $G(t)$ et $G_A(t)$ sont les transformées de Fourier des fonctions $I(\omega)$ et $I_A(\omega)$.

Par transformation de Fourier inverse, on obtient

$$G(t) \cdot G_A(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{obs}}(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \equiv G_{\text{obs}}(t) \quad (2)$$

Le profil réel de la bande est obtenu par une double transformation de Fourier (Figures 1 et 2).

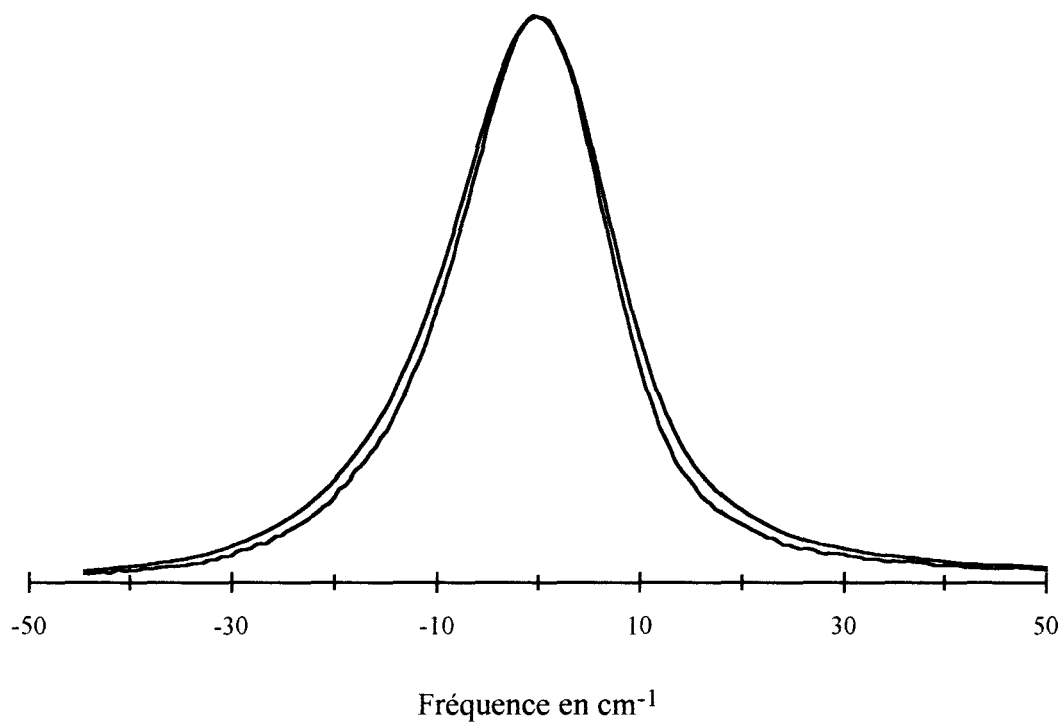


Figure 1: Déconvolution de la bande VV. Fraction molaire 1/20 à 20°C

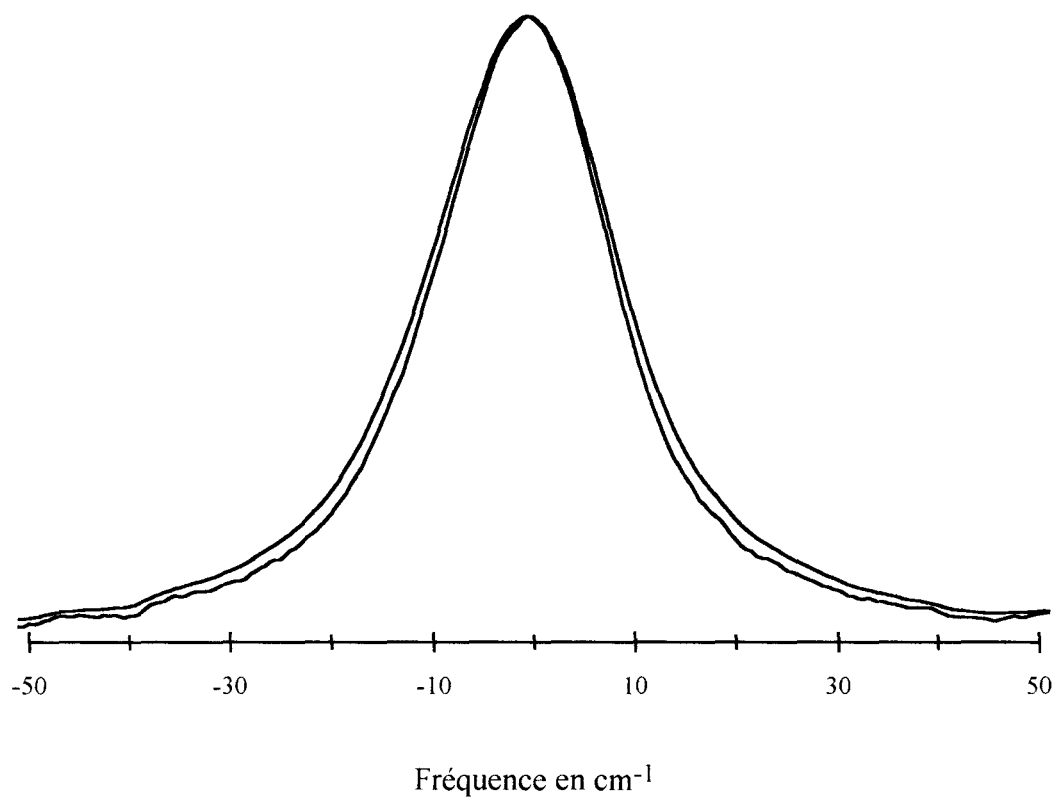


Figure 2: Déconvolution de la bande VH. Fraction molaire 1/20 à 20°C



1.2. Calcul des moments

1.2.1. Définition

Le moment d'ordre n noté $M(n)$ est par définition

$$M(n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{I}(\omega) (\omega - \omega_0)^n d\omega \quad (3)$$

où $\hat{I}(\omega)$ est l'intensité de la bande normalisée et ω_0 la fréquence du barycentre de la bande. Comme la bande $\nu_4(A_1)$ est pratiquement symétrique, la fréquence ω_0 correspond au maximum d'intensité de la bande.

1.2.2. Calcul des moments d'ordre 2

La double transformation de Fourier sur un intervalle fini introduit une oscillation dans les ailes de la bande. Ceci constitue une source d'erreur appréciable dans le calcul du moment d'ordre 2 car celui-ci est très sensible au choix de la ligne de base. Il est cependant possible de calculer la valeur du moment d'ordre 2 sans passer par la déconvolution du profil observé. Dans l'espace réciproque de Fourier, la fonction de corrélation $G_{\text{obs}}(t)$ s'écrit comme le produit des fonctions de corrélation $G_{\text{réel}}(t)$ par $G_A(t)$. Les fonctions de corrélation isotrope et anisotrope observées s'écrivent:

$$G_{\text{iso}}(t) = G_{\text{iso}}^{\text{réel}}(t) \cdot G_A(t) \quad (5)$$

$$G_{\text{aniso}}(t) = G_{\text{iso}}^{\text{réel}}(t) \cdot G_{2R}(t) \cdot G_A(t) \quad (6)$$

Par transformation de Fourier des fonctions $G_{\text{iso}}(t)$, $G_{\text{aniso}}(t)$ et $G_A(t)$, on obtient les intensités $I_{\text{iso}}^{\text{réel}}(\omega)$, $I_{\text{aniso}}^{\text{réel}}(\omega)$, $I_A(\omega)$ dont les moments d'ordre deux sont

$$M_{\text{iso}}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{iso}}(\omega) \omega^2 d\omega \quad (7)$$

$$M_{\text{aniso}}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{aniso}}(\omega) \omega^2 d\omega \quad (8)$$

$$M_A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_A(\omega) \omega^2 d\omega \quad (9)$$

On en déduit que:

$$M_{\text{iso}}(2) = M_{\text{iso}}^{\text{réel}}(2) + M_A(2) \quad (10)$$

$$M_{\text{aniso}}(2) = M_{\text{iso}}^{\text{réel}}(2) + M_{\text{rot}}(2) + M_A(2) \quad (11)$$

La fonction d'appareil du spectromètre CODERG-T800 monocanal peut être assimilée à une fonction triangulaire dont la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ donne la résolution spectrale. Pour une ouverture de fentes du spectromètre de $600 \mu\text{m}$, $\Delta\nu$ est égale à $5,1 \text{ cm}^{-1}$ et correspond à une valeur du moment de la fonction d'appareil: $M_A(2) = 88 \text{ cm}^{-2}$. Pour chaque bande isotrope et anisotrope, la valeur du moment $M(2)$ a été déterminée à partir des profils spectraux non déconvolués et ensuite, le moment $M_A(2)$ de la fonction d'appareil a été soustrait.

1.2.3. Comportement du moment d'ordre 2 en fonction de la ligne de base

Il convient de s'assurer que le moment d'ordre 2 converge vers une valeur finie lorsque l'on prend plusieurs intervalles centrés $[-\omega, +\omega]$ de plus en plus grands; ceci confirme que la ligne de base a été correctement choisie[1]. Lorsque la ligne de base est trop haute ou trop basse, le moment d'ordre 2 diverge (Figure 3).

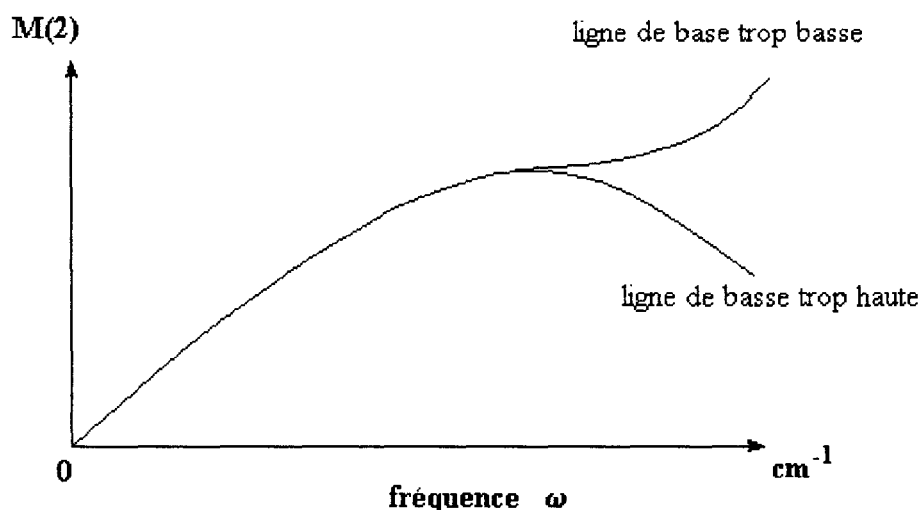


Figure 3: Evolution de $M(2)$ en fonction de la ligne de base

1.2.4. Détermination des moments $M(2)$ des bandes isotrope et anisotrope

La figure 4 montre la convergence du moment isotrope $M(2)$ pour deux lignes de base très voisines. La courbe (b) est la conséquence d'un rehaussement de la ligne de base de 1 unité arbitraire de la bande isotrope (Figure 5). Le moment $M(2)$ est donc très sensible au choix de la ligne de base.

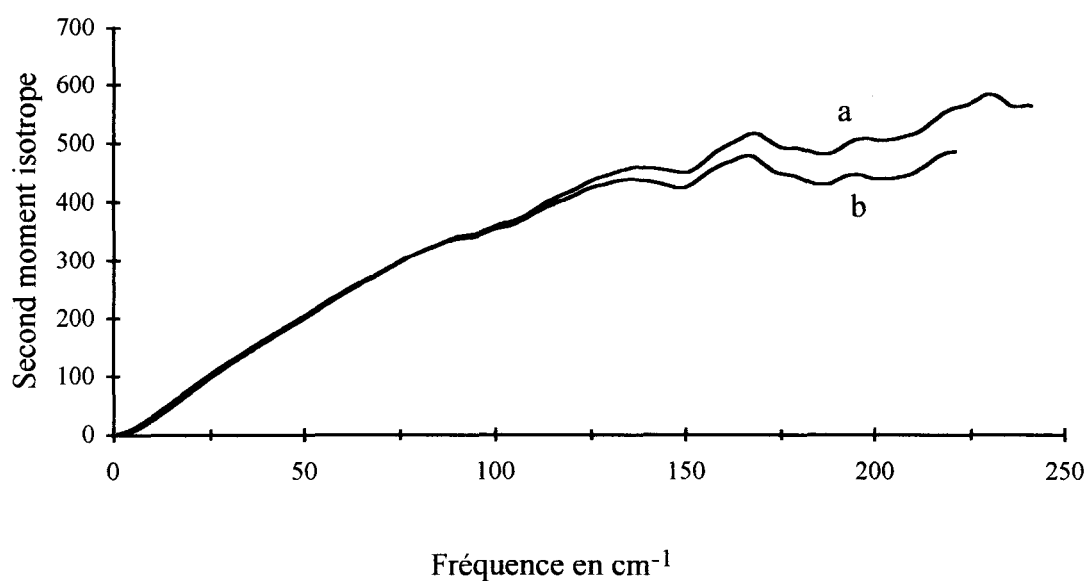


Figure 4: Convergence du moment d'ordre 2 isotrope. Fraction molaire 1/20 à 20°C

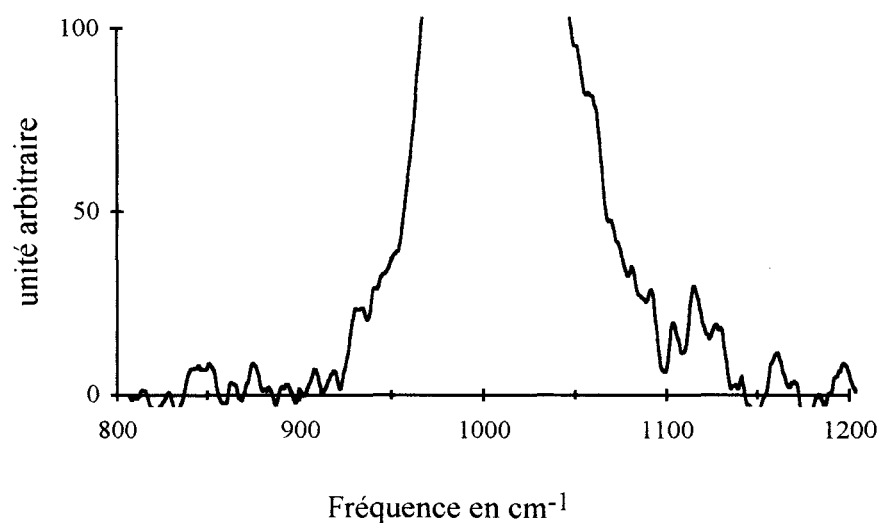


Figure 5: Bande isotrope à 20°C. Fraction molaire 1/20

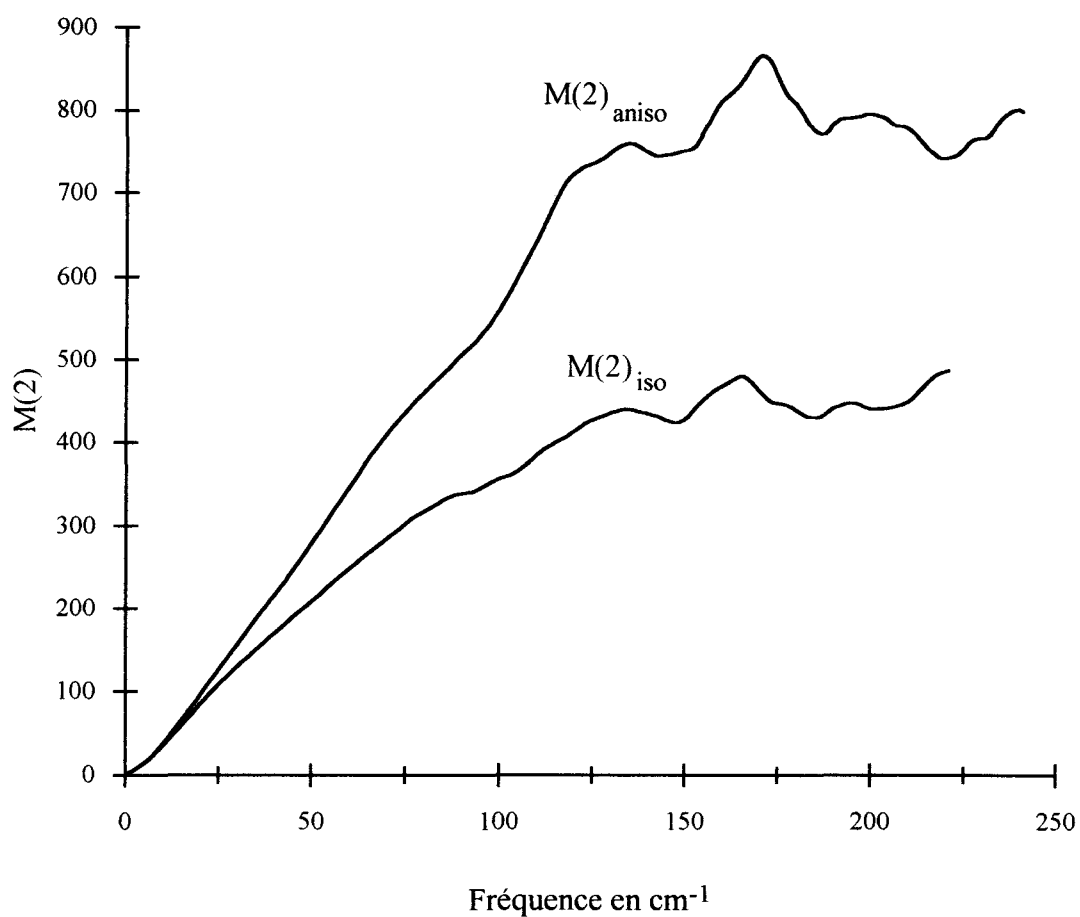


Figure 6: Moment $M(2)$ isotrope et anisotrope en fonction de la fréquence
Fraction molaire 1/20 à 20°C

Tableau 1: Moment d'ordre 2 isotrope en fonction de la température

Température	Fraction molaire 1/10	Fraction molaire 1/20	Fraction molaire 1/40
0°C	-	400	-
20°C	430	420	450
30°C	440	-	-
40°C	460	430	450
50°C	460	440	-

La convergence du moment d'ordre 2 n'a pas toujours été obtenue pour les spectres isotrope et anisotrope à cause de l'incertitude provenant du bruit de fond qui se superpose au signal, de l'erreur sur la ligne de base, et surtout de l'erreur sur la soustraction des bandes de plus hautes fréquences (Tableaux 1 et 2).

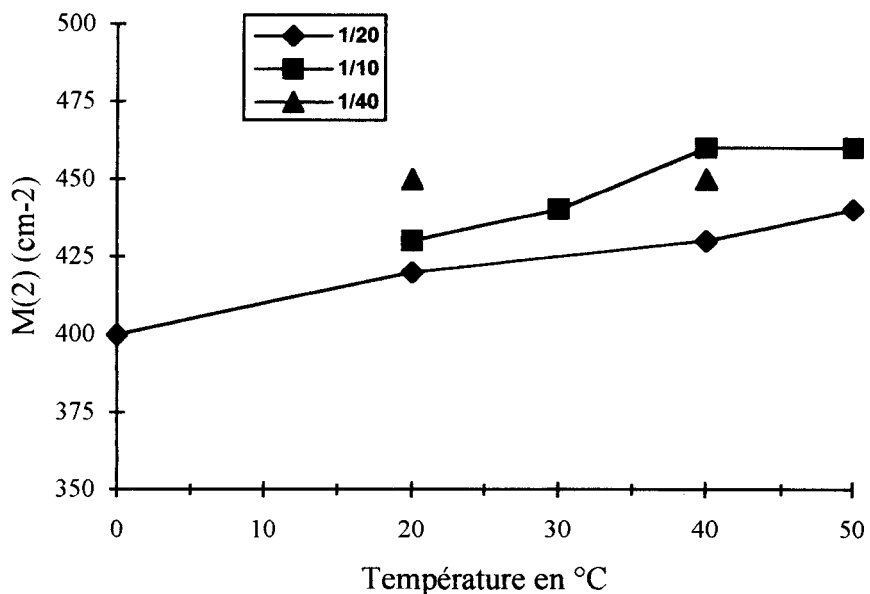


Figure 7: Moment d'ordre 2 isotrope en fonction de la température

Tableau 2: Moments d'ordre 2 anisotrope en fonction de la température

Température	Fraction molaire 1/10	Fraction molaire 1/20	Fraction molaire 1/40
20 $^{\circ}\text{C}$	720	700	800
30 $^{\circ}\text{C}$	-	790	-
40 $^{\circ}\text{C}$	750	880	775

Dans le cas de l'urée, il est difficile de déterminer avec précision l'évolution de $M(2)$ en fonction de la température à cause de l'incertitude sur les valeurs des moments $M(2)_{\text{iso}}$ et $M(2)_{\text{aniso}}$. On constate cependant que les moments $M(2)_{\text{iso}}$ et $M(2)_{\text{aniso}}$

augmentent légèrement avec la température. Ceci est en bon accord avec l'augmentation des largeurs à mi-hauteur des bandes avec la température.

2. FONCTIONS DE CORRELATION ISOTROPE ET ANISOTROPE

2.1. Influence de la troncature dans la transformation de Fourier

La fonction $I(\omega)$ ne peut être enregistrée que sur un intervalle spectral limité $[\omega_1, \omega_2]$ ou, si l'origine des fréquences est prise par rapport au maximum de la bande, sur un intervalle centré $[-\omega, +\omega]$. Ceci peut s'écrire sous la forme $I'(\omega) = I(\omega) \cdot R(\omega)$ avec $R(\omega) = 1$ sur $[-\omega, +\omega]$ et $R(\omega) = 0$ en dehors de cet intervalle.

La fonction de corrélation expérimentale est le produit de convolution[2] de la fonction de corrélation réelle par une fonction $\frac{\sin(\omega t)}{t}$. Pour cette raison, la fonction de corrélation est déformée aux temps longs par des oscillations.

$$G_{\text{exp}}(t) = \int_{-\omega}^{+\omega} I(\omega) \exp(i\omega t) d\omega = G_{\text{réel}}(t) * \frac{2 \sin(\omega t)}{t}$$

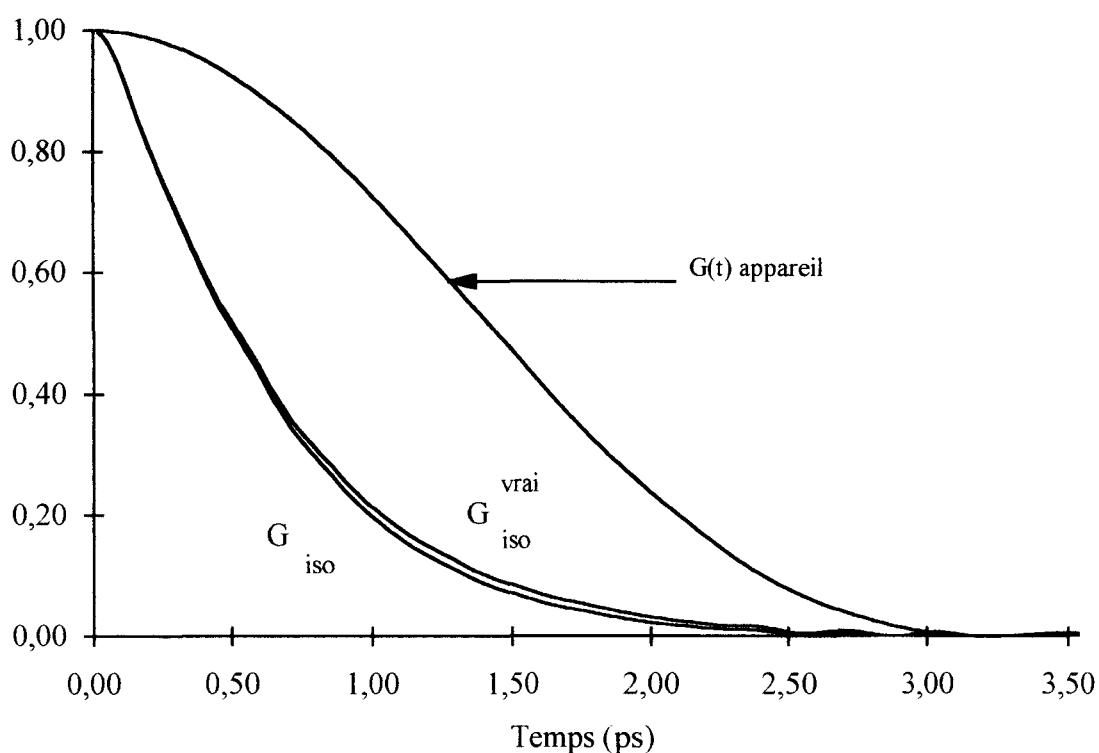
Nous avons étudié le profil de la bande $\nu_4(A_1)$ sur un domaine de fréquences centré allant de -150 à $+150 \text{ cm}^{-1}$, la fonction de corrélation est alors déterminée sur un intervalle temporel fini compris entre 0 et $t_{\text{max}} = \frac{1}{2\pi c d\omega}$ où $d\omega$ est le pas en cm^{-1} et où t_{max} est en seconde[3]. La résolution de la fonction de corrélation est donnée par le rapport $\frac{\pi}{\omega}$.

Pour $\omega = 150 \text{ cm}^{-1}$ et $d\omega = 0,5 \text{ cm}^{-1}$, le temps durant lequel la fonction de corrélation $G(t)$ garde un sens physique est de 10,6 ps et la résolution est de 0,1 ps. Le pas temporel de la fonction de corrélation dépend de l'avance spectrale $d\omega$; l'incrément " δt " de la fonction de corrélation a été déterminé par le rapport t_{max}/N_s où N_s est le nombre de points du spectre (Tableau 3).

Tableau 3: Paramètres pour la transformation de Fourier

nombre de points N du spectre	600
$\delta\omega$ (cm ⁻¹)	0,5
t_{\max} (ps)	10,6
δt (ps)	0,02

Le profil spectral réel est déformé par la fonction d'appareil. La figure 8 montre que même si les fonctions de corrélation gardent un sens physique jusqu'à 10 ps, la détermination de la fonction $G(t)$ n'est pas possible au-delà de 3 ps en raison de la décroissance de la fonction de corrélation d'appareil.

**Figure 8: Influence de la fonction d'appareil sur la fonction de corrélation isotrope.**

Fraction molaire 1/20 à 20°C

2.2. Incertitude sur la décomposition spectrale

Au chapitre III, nous avons décomposé le spectre de l'urée entre 800 et 1300 cm^{-1} avec 3 ou 4 bandes de paramètres ajustables. Comme le sens physique de la 4^{ème} bande attribuée au dimère de l'urée est discutable, nous n'avons pas exploité les résultats de la décomposition avec 4 courbes. Cependant, afin d'apprécier l'incertitude sur la décomposition spectrale, nous avons comparé (Figures 9 et 11) les fonctions de corrélation isotrope et anisotrope de la bande $\nu_4(A_1)$ obtenues par les deux décompositions. Les figures 10 et 12 montrent les bandes isotrope et anisotrope provenant des décompositions spectrales avec 3 et 4 courbes.

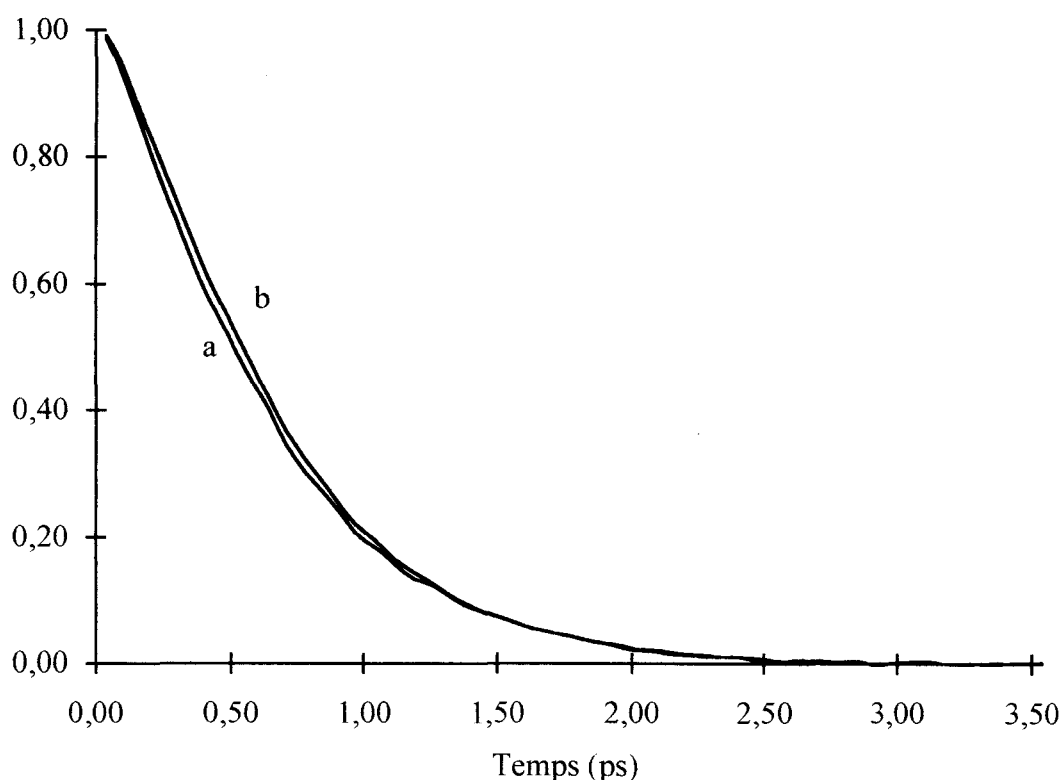


Figure 9: Fonction de corrélation isotropes. Fraction molaire 1/20 à 20° C
Décompositions avec 3 courbes (a) et 4 courbes (b)

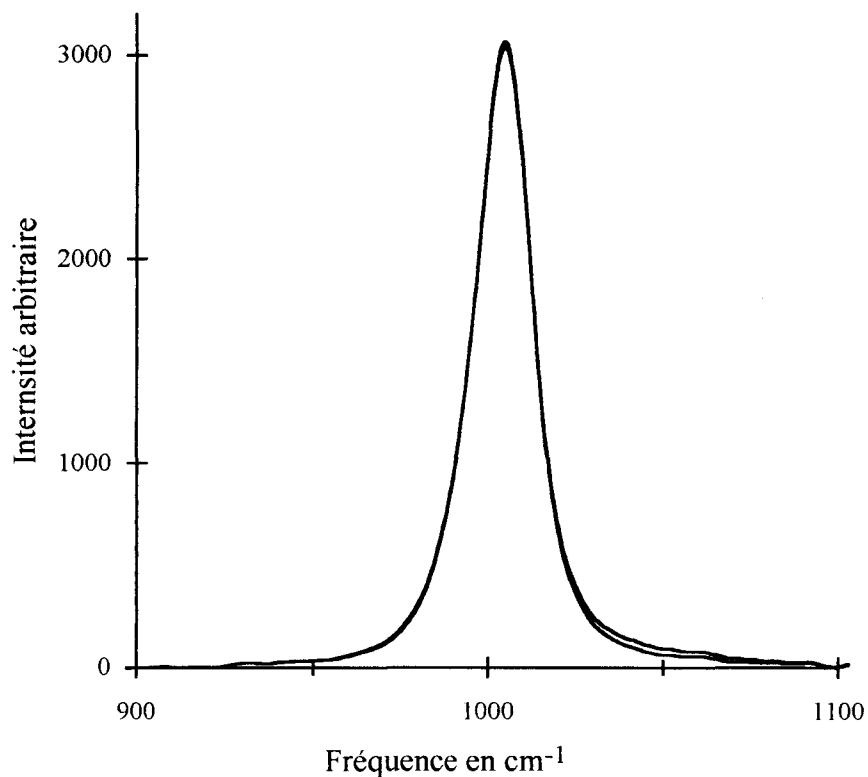


Figure 10: Bandes isotropes obtenues avec 3 et 4 courbes ajustées.

Fraction molaire 1/20 à 20°C

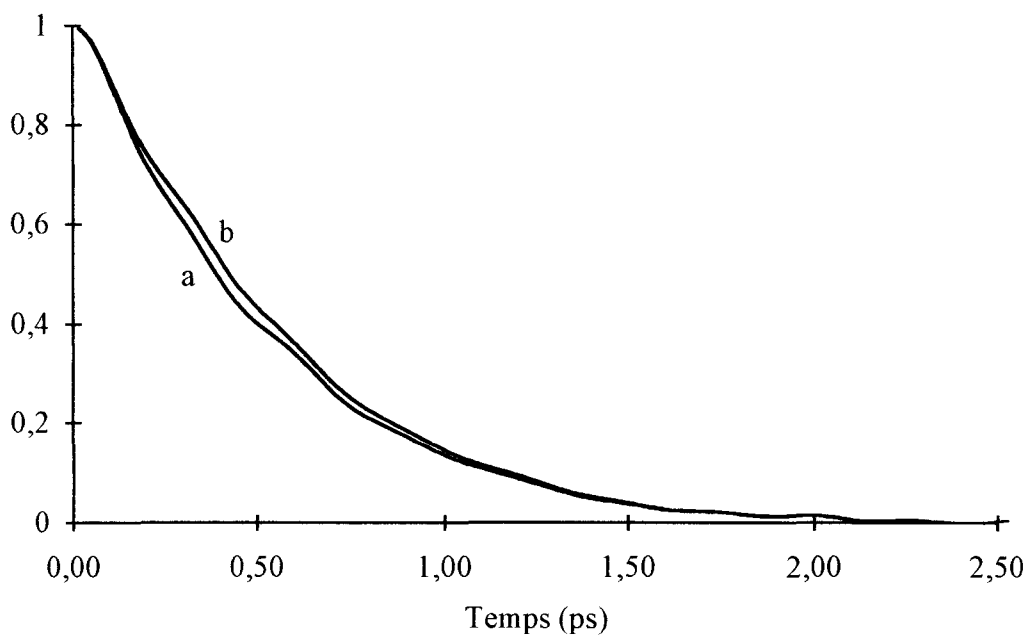


Figure 11: Fonctions de corrélation anisotropes. Fraction molaire 1/20 à 20°C.

Décompositions avec 3 courbes (a) et 4 courbes (b)

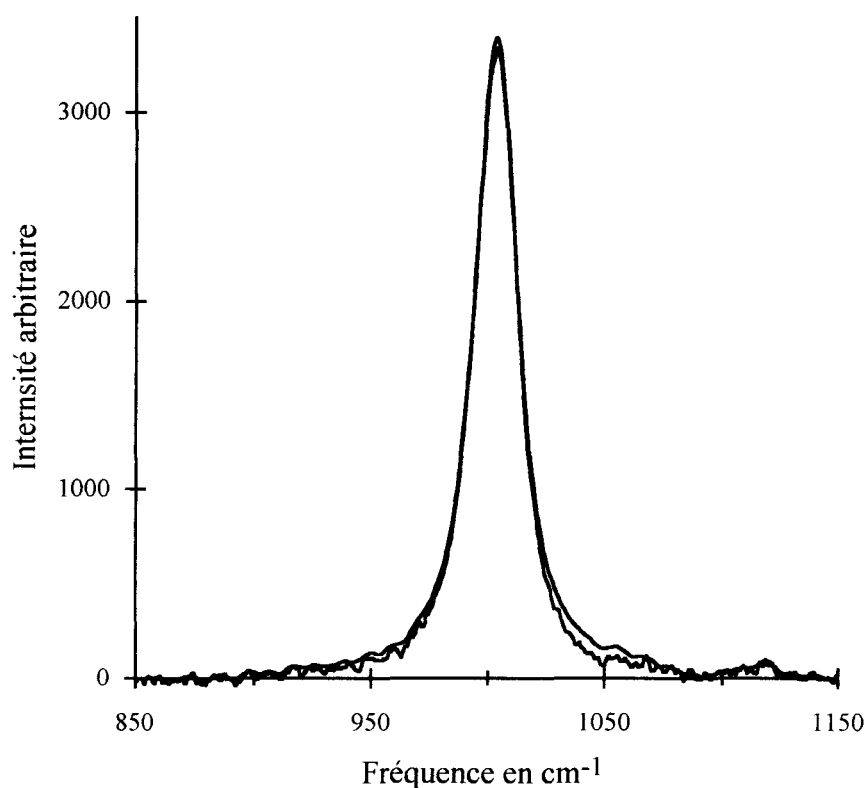


Figure 12: Bandes anisotrope obtenues avec 3 et 4 courbes ajustées.

Fraction molaire 1/20 à 20°C

2.3. Fonctions de corrélation isotrope en fonction de la concentration.

Les figures 13 et 14 montrent les fonctions de corrélation isotropes à 20°C et 40°C pour les solutions de fraction molaire 1/60 et 1/10. Ces fonctions se superposent parfaitement et montrent qu'il n'y a pas de variation du profil avec la concentration. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la RMN qui montrent que même aux concentrations élevées, il n'y a pas d'auto-associations entre molécules d'urée.

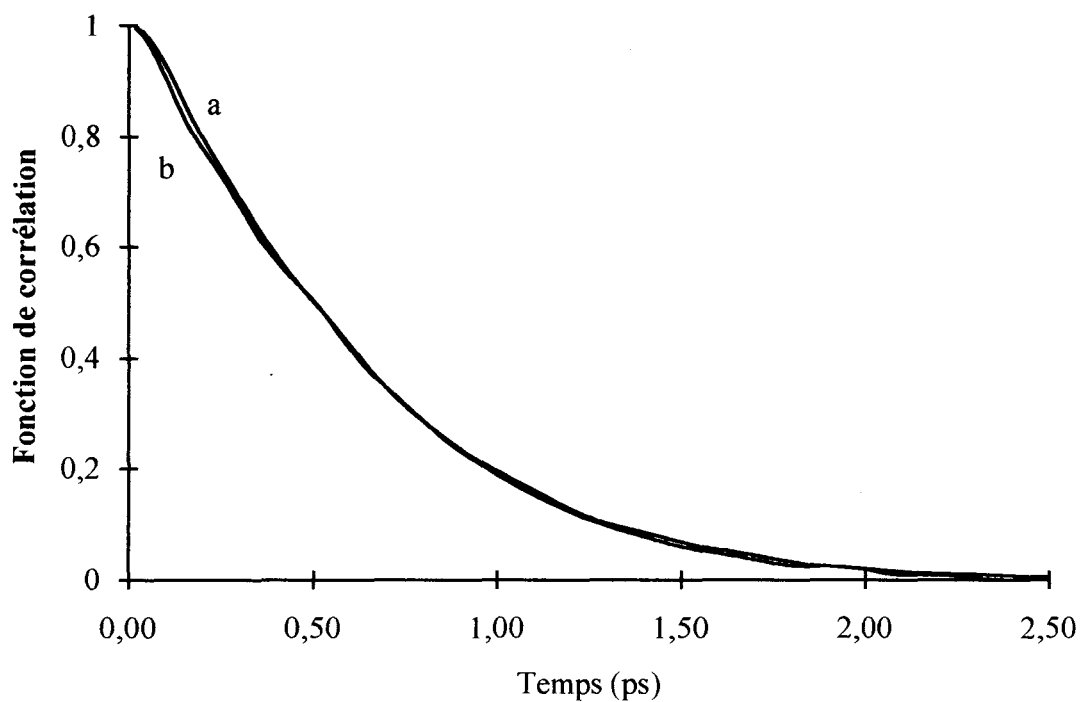


Figure 13: Fonctions de corrélation isotrope.
Fraction molaire 1/60 (b) et 1/10 (a) à 20°C

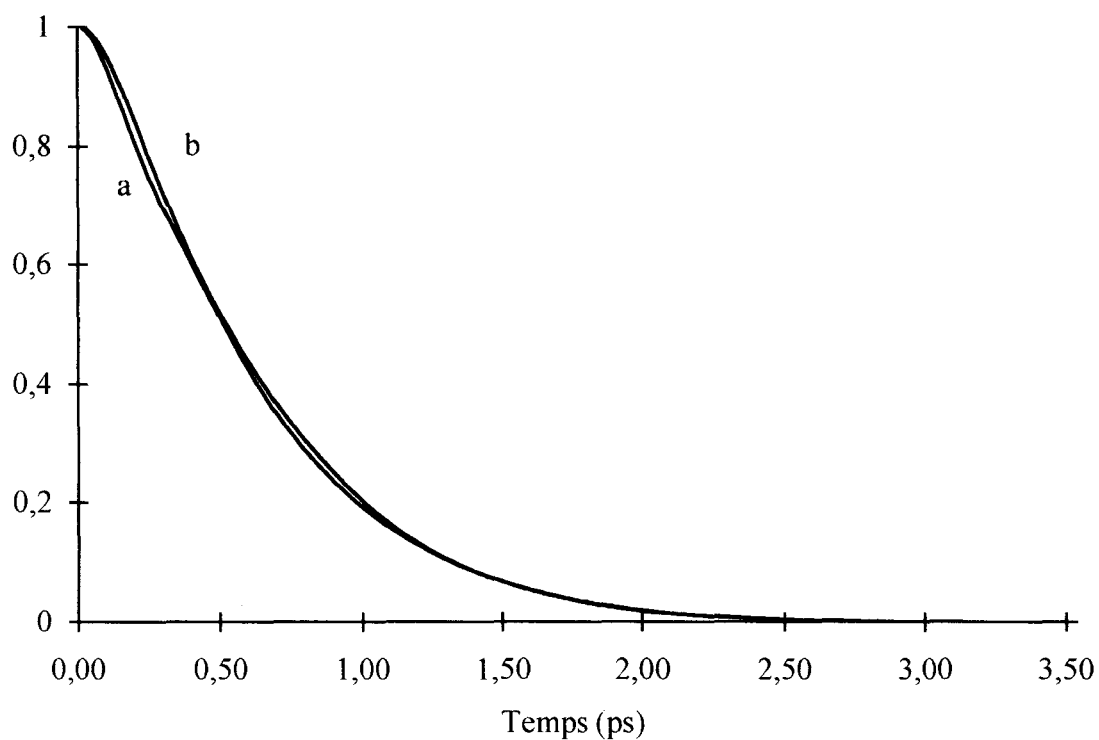


Figure 14: Fonction de corrélation isotropes.
Fraction molaire 1/60 et 1/10 à 40°C



2.4. Modèle pour la fonction de corrélation isotrope

2.4.1. Modèle de gauss-Markov

La fonction mémoire exponentielle $F(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_\omega}\right)$

conduit à l'expression de la fonction de corrélation vibrationnelle (chapitre I):

$$G_{\text{vib}}(t) \cong \exp\left\{-\langle|\omega_1(0)|^2\rangle\left(\tau_\omega^2\left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_\omega}\right)-1\right]+\tau_\omega t\right)\right\}$$

où $\langle|\omega_1(0)|^2\rangle$ est le second moment de la bande isotrope dont les valeurs ont été données précédemment. Le temps de corrélation τ_ω est une mesure de la perturbation. Ce paramètre est déterminé en ajustant le profil de la courbe expérimentale à la fonction ci-dessus (Figure 15).

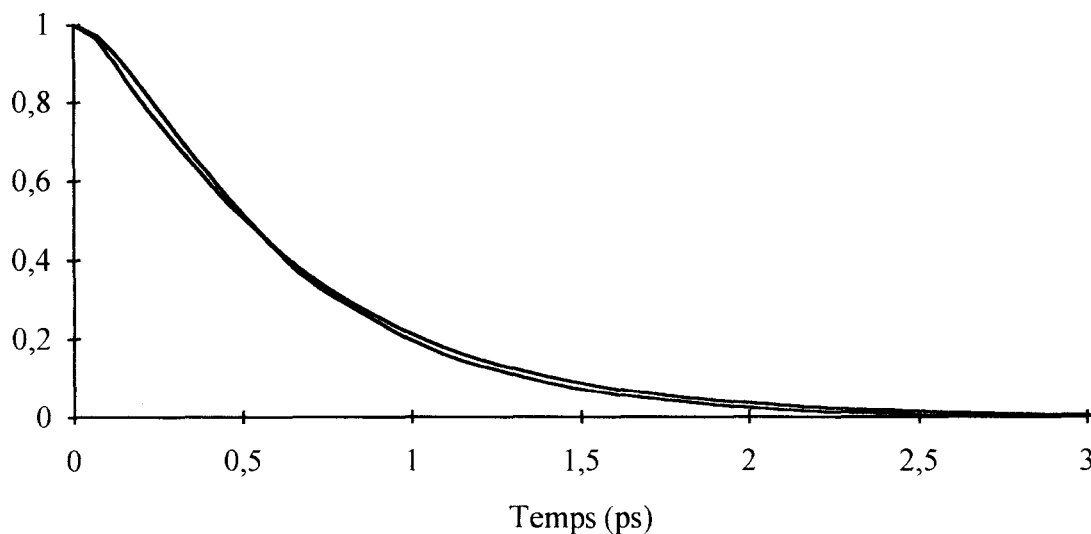


Figure 15: Fonctions de corrélation isotrope expérimentale et ajustée.

Fraction molaire 1/20 à 20°C

2.4.2. Paramètres τ_v et τ_ω

Le comportement de τ_v et de τ_ω en fonction de la température et de la concentration est difficile à déterminer en raison de l'incertitude sur les fonctions de corrélation (Figures 16 et 17). De plus, les domaines de concentration et de température pour les lesquels nous avons obtenus des résultats exploitables sont restreints. Il semble cependant que τ_v et τ_ω diminuent légèrement avec l'augmentation de la température.

Tableau 4: Temps de corrélation vibrationnelle

Fraction molaire	Température (°C)	temps de corrélation vibrationnel τ_v (ps)	τ_ω (ps)
1/20	0	0,722	0,250
1/20	20	0,691	0,148
1/20	30	0,671	0,118
1/20	40	0,668	0,148
1/20	50	0,669	0,140

1/40	0	0,678	0,142
1/40	20	0,675	0,142
1/40	30	0,677	0,128
1/40	40	0,671	0,131

1/10	0	0,681	0,131
1/10	20	0,636	0,087
1/10	30	0,653	0,142
1/10	40	0,653	0,143

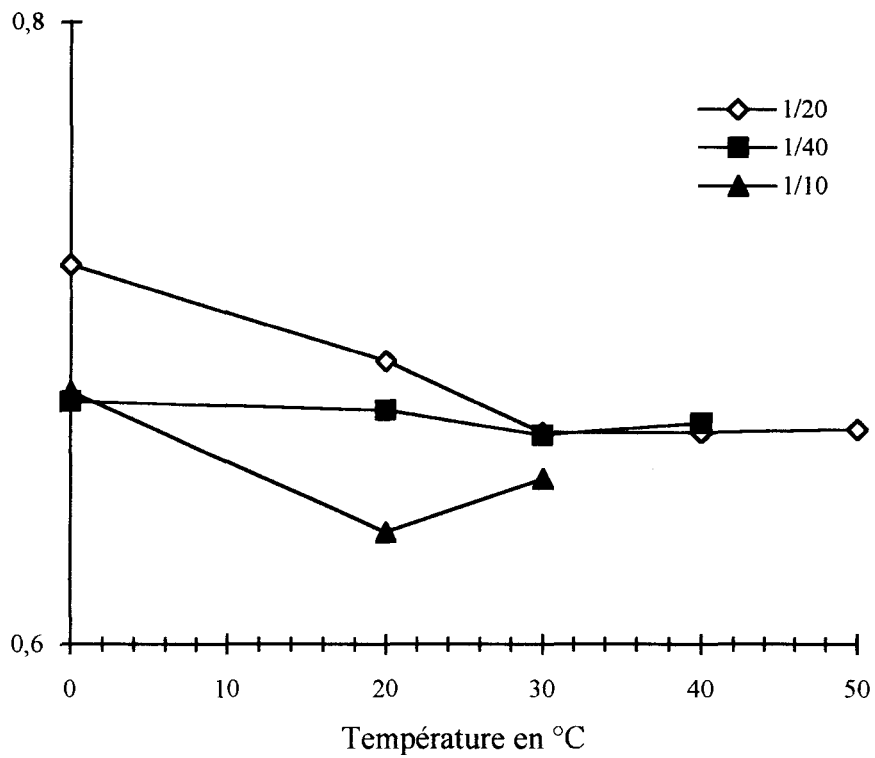


Figure 16: Temps de corrélation vibrationnelle en fonction de la température

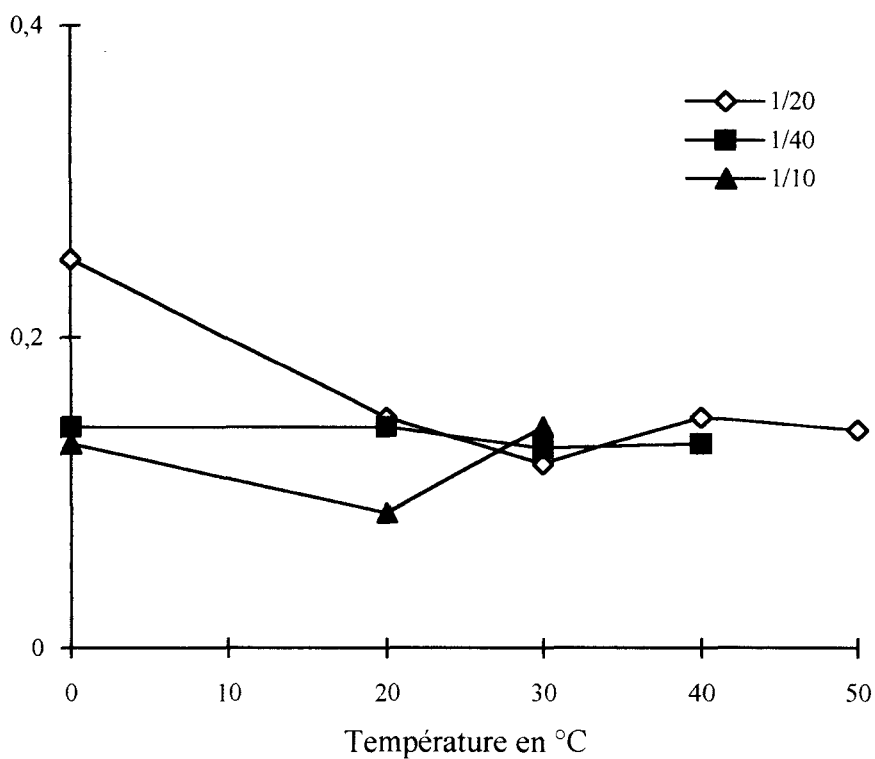


Figure 17: Temps de corrélation de la perturbation en fonction de la température



2.4.3. Type de modulation pour l'urée en solution aqueuse

La bande $\nu_4(A_1)$ présente un caractère mixte lorentz-gauss et montre que pour la relaxation vibrationnelle, le type de modulation de l'urée en solution aqueuse est intermédiaire. Le rapport $\sigma = \left\langle |\omega_1(0)|^2 \right\rangle^{\frac{1}{2}} \tau_\omega \cong 0,5$ confirme que le type de modulation est intermédiaire.

[1] G. Turrell, D. Leclerc, M. Aubin et E. Mushayakarara, *J. Mol. Liquids*, **27**, 37 (1983)

[2] J. Lascombe et M. Perrot. Proceedings of the 6th international conference on Raman Spectroscopy-Bangalore, India. p193 (1978)

[3] K. Venkata Ramana et Surjit Singh. *Spectrochimica Acta*, **A44**, 3, 277 (1988)

CHAPITRE V

LA RELAXATION ORIENTATIONNELLE

1. ORIGINE DE LA RELAXATION ORIENTATIONNELLE.

1.1. Introduction

Pour observer un processus de relaxation orientationnel, il faut que les mouvements de réorientation soient suffisamment importants en solution et contribuent de façon visible à l'élargissement de la bande anisotrope par rapport à la bande isotrope. Pour les solutions aqueuses d'urée, lorsqu'on est proche de la température de cristallisation, les profils isotrope et anisotrope sont identiques. Lorsque la température est supérieure à 0°C, la bande anisotrope est plus large que la bande isotrope et montre qu'il y a un processus de relaxation orientationnelle. Cependant, les profils isotrope et anisotrope de la bande $\nu_4(A_1)$ sont peu différents même à 50°C. En effet, l'urée en solution aqueuse n'est pas un système idéal pour la mise en évidence d'un processus de relaxation orientationnelle: l'urée a un moment d'inertie élevé; c'est une molécule très polaire, susceptible de s'auto-associer à l'eau par liaisons hydrogènes. En solution concentrée, ils peut y avoir interaction entre molécules d'urée.

1.2. Le moment orientationnel d'ordre 2

A partir des moments d'ordre 2 isotropes et anisotropes, Gordon a montré que[1] dans l'hypothèse où les interactions solvant-soluté étaient faibles, le moment orientationnel d'ordre 2 obtenu expérimentalement par la différence:

$$M(2)_{\text{rot}} = M(2)_{\text{aniso}} - M(2)_{\text{iso}}$$

peut être comparé à la valeur théorique de Gordon: $M(2)_{\text{rot}} = \frac{j(j+1)kT}{I_{\perp}}$

En infrarouge:

$$M(2) = \frac{2kT}{I_{\perp}}$$

En Raman:

$$M(2) = \frac{6kT}{I_{\perp}}$$

Les valeurs Raman de $M(2)_{\text{rot}}$ calculées par cette formule sont données dans le tableau 1 en fonction de la température. Expérimentalement, $M(2)_{\text{rot}}$ est estimé à $300 \pm 150 \text{ cm}^{-2}$ à une température de 20°C . Cette valeur est très inférieure à la valeur théorique.

Tableau 1: Moments d'ordre 2 orientationnels

Température (°C)	Valeurs théoriques pour l'urée (cm^{-2})
0°C	830
20°C	891
40°C	952
60°C	1012

2. LES SIMULATIONS

2.1. Introduction

Depuis une dizaine d'années, les simulations de dynamique moléculaire et Monte Carlo se sont considérablement développées et occupent désormais une place importante dans la physique et la chimie moderne. Ces simulations constituent souvent une troisième voie entre l'expérience et la théorie. Celle-ci ne peut pas toujours être développée lorsque les expressions mathématiques deviennent trop complexes. Ces simulations permettent de reproduire les grandeurs thermodynamiques du système, les fonctions de distributions radiales entre paires d'atomes et les propriétés dynamiques dans le cas des simulations de dynamique moléculaire. Elles permettent de vérifier la

validité de certaines approximations difficiles à prouver expérimentalement de même qu'elles permettent de changer des paramètres difficiles à faire varier d'un point de vue expérimental.

L'urée en solution aqueuse est un système important du point de vue biologique et plusieurs simulations ont été publiées. A ce jour, les principales grandeurs thermodynamiques des solutions aqueuses d'urée ont été déterminées ainsi que la fonction de distribution radiale obtenue par la diffraction de neutron[2]. En comparaison avec les données expérimentales, il est donc possible de tester la validité des potentiels intermoléculaires et de discuter de l'existence et de la stabilité d'un complexe de l'urée en solution aqueuse, de même que de l'influence de cette molécule sur la structure de l'eau.

2.2. Simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire

Dans les simulations de type Monte Carlo (MC), des positions successives sont générées à partir d'une configuration initiale par une série de petits déplacements aléatoires. L'énergie du système et les fonctions de distribution radiales des particules peuvent être calculées en prenant la moyenne sur les configurations retenues. Cette méthode ne prend pas en compte la dynamique du système et ne donne pas d'information sur l'évolution du système dans le temps.

Les simulations de dynamique moléculaire (MD) considèrent explicitement l'évolution du système en fonction du temps. Une configuration de départ est choisie en assignant à chaque particule une position et une vitesse initiale. Les positions successives sont ensuite obtenues en résolvant les équations du mouvement. La dynamique moléculaire permet ainsi d'obtenir des informations sur la dynamique du système.

2.3. Les simulations

Les simulations avec une seule molécule d'urée et un certain nombre de molécules d'eau ont été réalisées par Kuharsky et Rossky[3],[4], Tanaka *et al*[5], [6]

Åstrand *et al*[7]. Les simulations faisant intervenir au moins deux molécules d'urée ont été réalisées par Tanaka *et al*[6], Cristinziano *et al*[8] Boek et Briels[9], Hernández-Cobos *et al*[10]. Seul le potentiel de Kuharsky et Rossky[3] est semi-empirique, tous les autres ont été construits de façon *ab-initio*.

2.3.1. Les simulations de Tanaka *et al*

Les fonctions de distribution radiales montrent la présence d'une coquille de solvation autour de l'urée. Les fonctions de distributions radiales de l'eau pure et de la solution d'urée sont pratiquement identiques et montrent que la structure du solvant n'est pas détruite par l'urée. Les résultats de Tanaka *et al* s'opposent donc au modèle de Frank et Franks[11] (voir chapitre III).

Les fonctions d'auto-corrélation des vitesses montrent que l'effet d'inertie de l'urée est important. Cette inertie est due à la masse de la molécule et aux interactions avec les molécules d'eau avoisinantes. Le temps de corrélation de la fonction du moment dipolaire est très long (± 20 ps) comparé aux temps de relaxation RMN et Raman (3-5 ps). De plus, les coefficients de diffusion de l'eau et de l'urée sont inférieurs aux coefficients expérimentaux. Il semble donc que le potentiel de Tanaka *et al* soit trop attractif.

2.3.2. La simulation de Åstrand *et al*

Åstrand *et al* ont employé une fonction potentielle sophistiquée. Comme Tanaka *et al*, ils trouvent que l'urée ne perturbe pas la structure du solvant et s'opposent au modèle de Frank et Franks[11]. La fonction de corrélation du moment dipolaire a une décroissance très lente avec un temps de relaxation très long estimé à 81 ps. Les coefficients de diffusion trop faibles comparés aux résultats expérimentaux montrent que ce potentiel est trop attractif (Tableau 2). Les fonctions de distribution radiales de Åstrand *et al* ne sont pas en bon accord avec les fonctions de distribution radiales expérimentales.

Tableau 2: Coefficients de diffusion

coefficient de diffusion $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Åstrand[7]	Tanaka [5] (1)	Tanaka [6] (2)	expérimentale
eau en solution	0,98	2,02	2,00	-2,6
eau dans la coquille de solvation	0,65	1,83	1,86	-
urée	0,5	1,0	0,86	1,38

(1) simulation à dilution infinie.

(2) simulation dans une solution 8% molaire.

2.3.3. La simulation de Boek et Briels

En partant de la structure cristalline, Boek et Briels[9] ont calculé plusieurs configurations de complexes urée-urée dont les deux plus stables sont les configurations linéaire et cyclique (voir chapitre III). Dans une première simulation, ils placent 8 molécules d'urée de façon à ce qu'elles soient le plus éloignées les unes des autres. Dans la deuxième simulation, 4 complexes, les plus stables énergétiquement, sont placés dans 208 molécules d'eau. Les fonctions de distribution radiales montrent que même en veillant à ce que les complexes ne soient pas détruits pendant de temps d'équilibration du système, ceux-ci disparaissent au cours de la simulation. Boek et Briels concluent que le complexe de l'urée est instable en solution aqueuse. Ils estiment à 4,4 le nombre de molécules d'eau dans la coquille de solvation tandis que Åstrand *et al* trouvent 5,7. La simulation de Boek et Briels ne reproduit pas complètement la fonction de distribution radiale expérimentale provenant de la diffraction de neutron; Boek et Briels ont attribué les différences à la troncature de la fonction dans la transformation de Fourier.

2.3.4. La simulation de Cristinziano *et al*

Cristinziano *et al*[12] se sont plus particulièrement intéressés à la stabilité du complexe de l'urée en solution aqueuse. En mettant le complexe cyclique de l'urée au milieu d'un agrégat constitué de 40 molécules d'eau et en prenant des conditions aux

limites périodiques octaédriques, ils réalisent une simulation de dynamique moléculaire NpT. Cette simulation montre que le complexe de l'urée est partiellement stable. Ce résultat a été critiqué par Boek et Briels qui montrent en prenant plusieurs tailles pour la boîte de simulation que la stabilité partielle du complexe est un artefact dû à la taille limitée du système et à la symétrie imposée.

2.3.5. La simulation de Hernández-Cobos *et al*

Cette dernière simulation de type Monte Carlo est en bon accord avec les fonctions de distribution radiales expérimentales provenant de la diffraction de neutron de Finney et Turner[2]. Hernández-Cobos *et al*[10] ont souligné que des mécanismes moléculaires relativement différents peuvent se produire suivant que l'urée est concentrée ou diluée en solution aqueuse. En effet, la dénaturation des protéines ne se produit qu'à des concentrations élevées. Ces auteurs ont réalisé des simulations de type Monte Carlo pour quatre concentrations différentes. Un grand nombre de configurations ($\sim 10^6$) a été pris pour l'obtention des moyennes statistiques. En comparant les énergies et les fonctions de distributions radiales aux différentes concentrations, ces auteurs ont montré que le nombre de liaisons hydrogènes entre molécules d'eau diminuait au profit d'une association eau-urée. De plus, ces simulations montrent que la stabilité du complexe de l'urée augmente avec la concentration. Les simulations précédentes n'ont pas supposé que la stabilité du complexe pouvait varier en fonction de la concentration. Hernández-Cobos *et al* concluent à l'existence de complexes dans les solutions de fraction molaire 1/20 et 1/10 et que les interactions eau-urée sont en concurrence avec les interactions urée-urée.

3. LA FONCTION DE CORRELATION ORIENTATIONNELLE

3.1. Symétrie de l'urée

Les seules molécules dont on puisse obtenir expérimentalement la fonction de corrélation orientationnelle sont linéaires ou toupies symétriques. La fonction de

corrélation orientationnelle décrit alors la réorientation de l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé de la molécule supposée entièrement rigide.

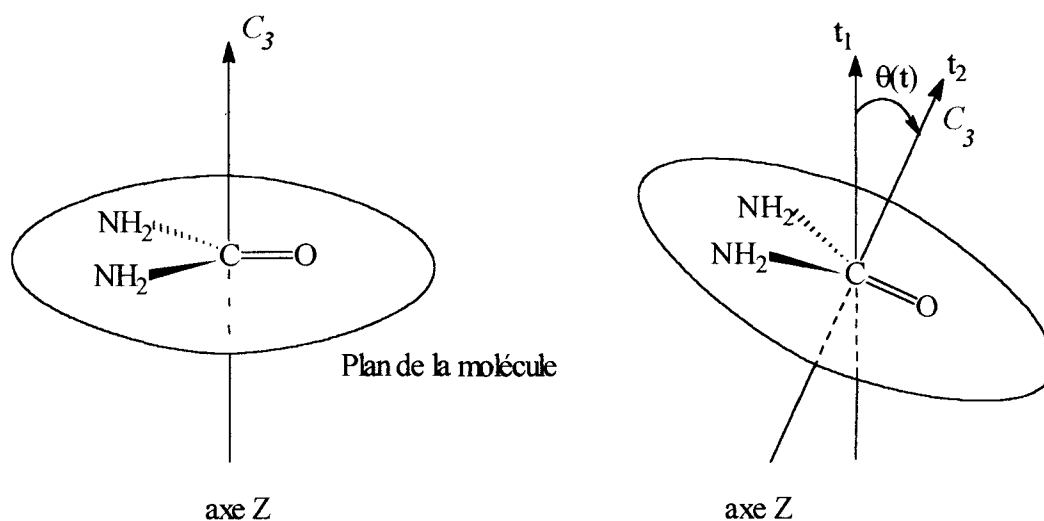


Figure 1: Molécule d'urée dans l'approximation toupie symétrique

En considérant la molécule d'urée comme une molécule pseudo-toupie symétrique, il est possible de décrire la réorientation de cette molécule par un vecteur unitaire $\mathbf{u}(t)$ colinéaire à un pseudo-axe de symétrie C_3 (Figure 1). On suppose ainsi que la molécule appartient au groupe de symétrie ponctuel D_{3h} . Le moment dipolaire permanent de l'urée est suivant l'axe C=O mais le moment dipolaire induit dans l'élongation en phase des liaisons C=O et C-N est suivant l'axe C_3 . En Raman, la fonction de corrélation orientationnelle s'écrit en fonction du polynôme de Legendre d'ordre 2:

$$G_{2R}(t) = \langle P_2[\cos\theta(t)] \rangle = \frac{1}{2} \langle 3(\mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t))^2 - 1 \rangle \quad \text{avec } \theta(t) = \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t)$$

3.2. Obtention de la fonction de corrélation orientationnelle G_{2R}

3.2.1. La fonction G_{2R}

La fonction G_{2R} s'obtient expérimentalement par le rapport $G_{2R} = \frac{G_{\text{aniso}}}{G_{\text{iso}}}$. Nous avons déterminé cette fonction à partir des fonctions $G_{\text{iso}}(t)$ et $G_{\text{aniso}}(t)$ sans correction

de la fonction d'appareil car celle-ci n'est pas nécessaire.

Les fonctions de corrélation G_{2R} présentent des oscillations (Figure 3) que nous avons attribuées au bruit de fond dans les pieds des bandes isotrope et anisotrope (Figure 2). Comme un lissage trop fort déforme les profils de bandes, nous avons reproduit les profils isotrope et anisotrope avec plusieurs gaussiennes. Ces gaussiennes n'ont pas de signification physique mais servent seulement à reproduire les profils de bandes expérimentaux (Figure 2). La transformation de Fourier des bandes ajustées permet d'obtenir les fonctions de corrélation isotrope et anisotrope sans les oscillations et la fonction de corrélation G_{2R} peut être déterminée à des temps plus longs (Figure 4).

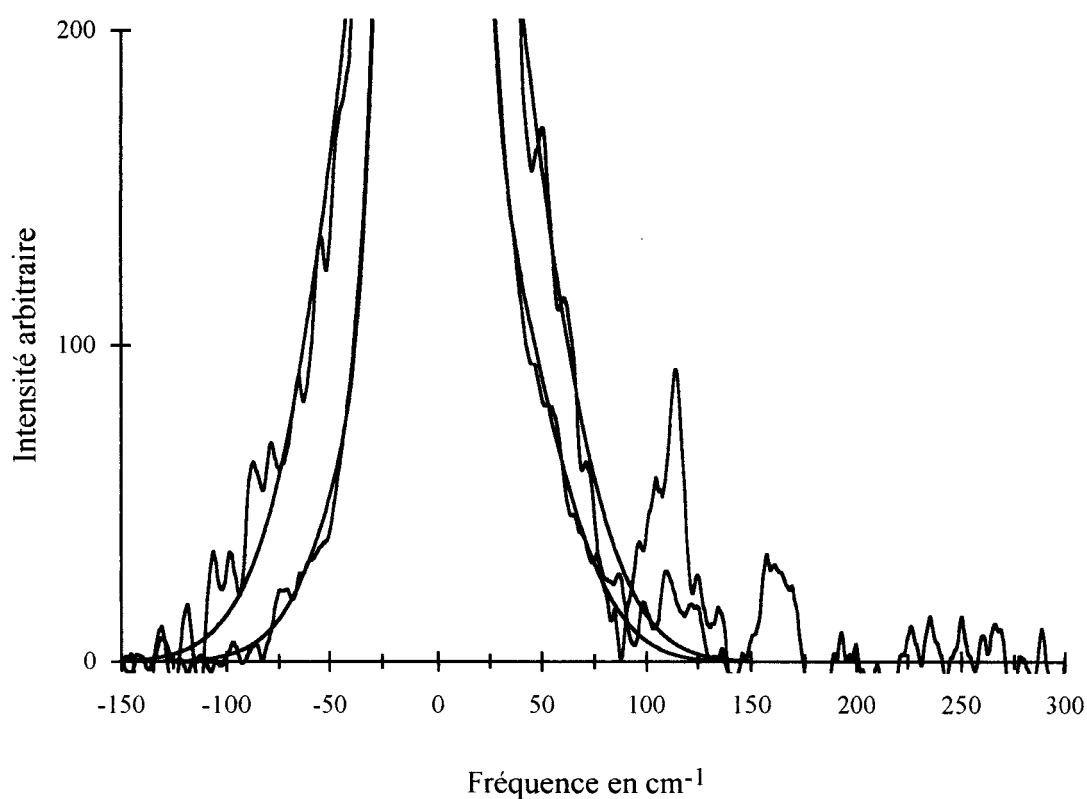


Figure 2: Lissage des bandes isotrope et anisotrope. Fraction molaire 1/20 à 20°C

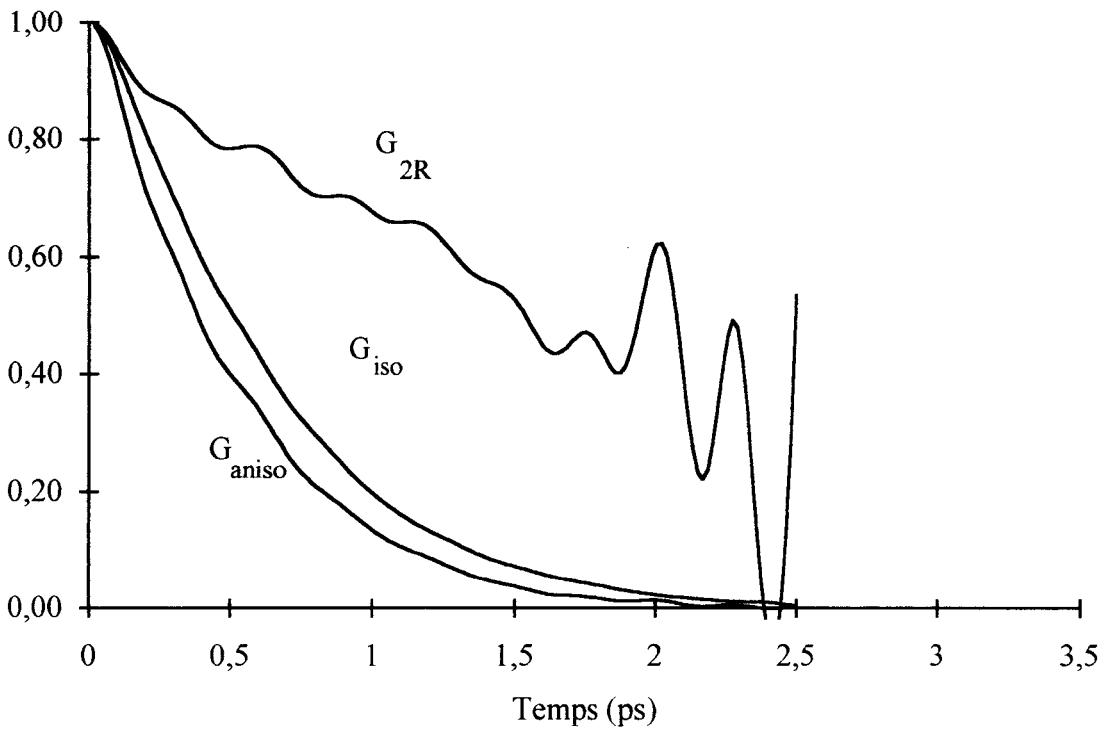


Figure 3: Fonctions de corrélation isotrope, anisotrope et orientationnelle
Fraction molaire 1/20 à 20°C

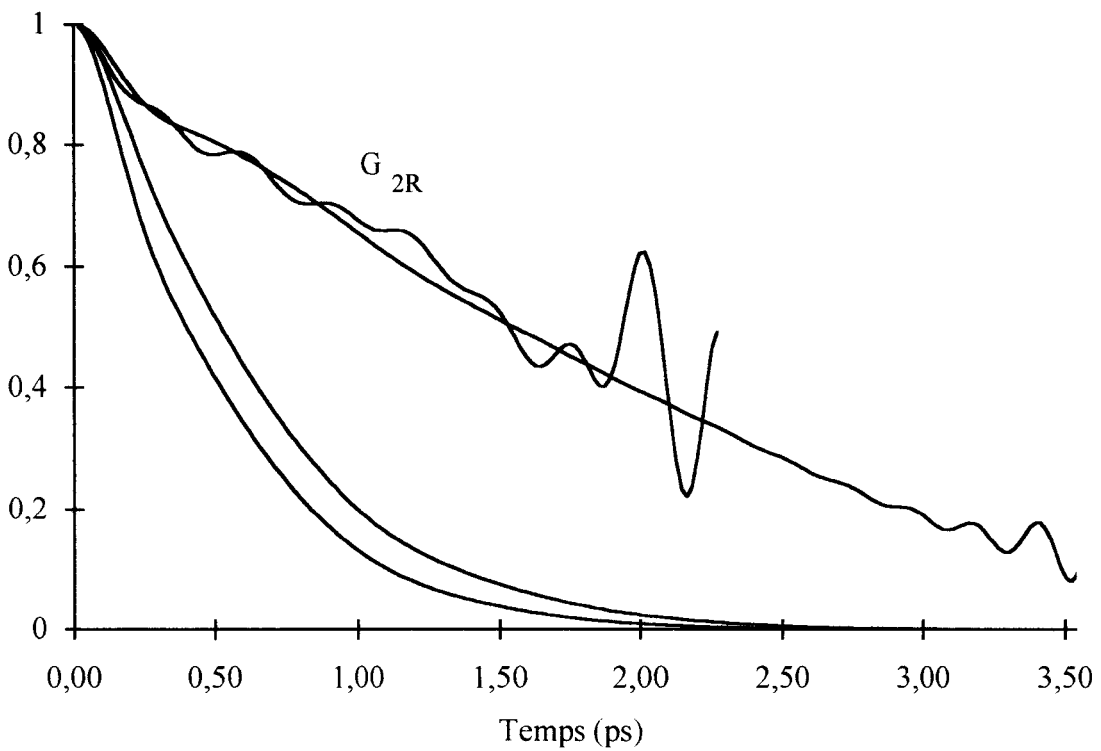


Figure 4: Fonctions de corrélation isotrope et anisotrope lissées. Fonctions de corrélation orientationnelles. Fraction molaire 1/20 à 20°C

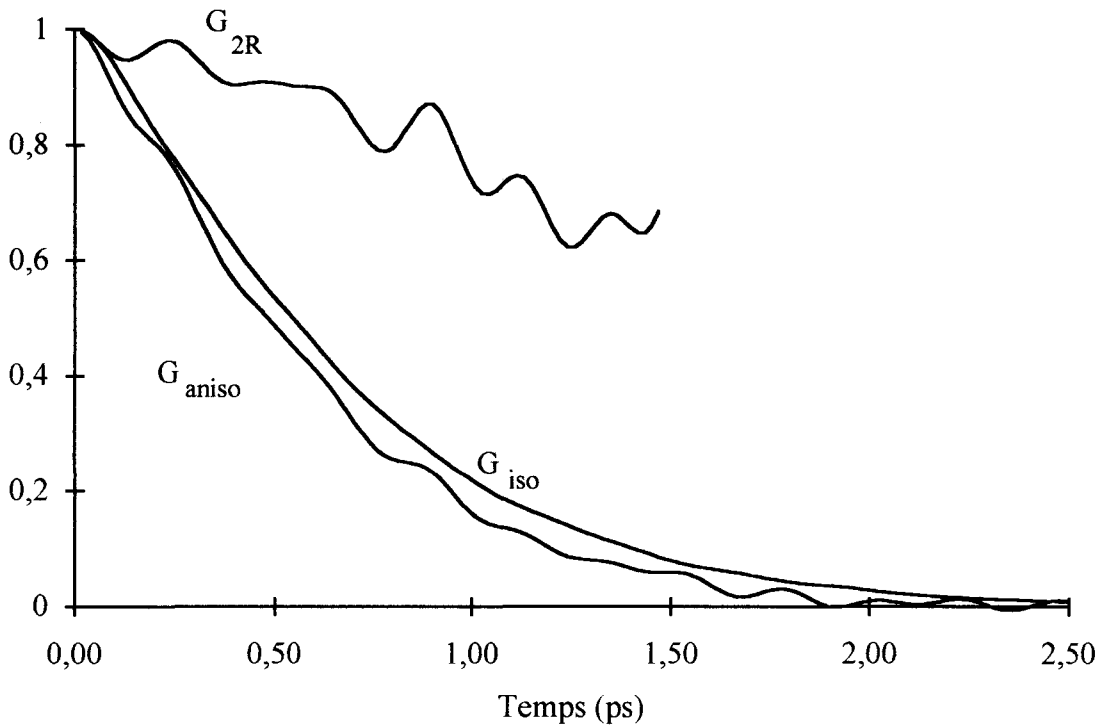


Figure 5: Fonctions de corrélation isotrope, anisotrope et orientationnelle.

Fraction molaire 1/20 à 0°C

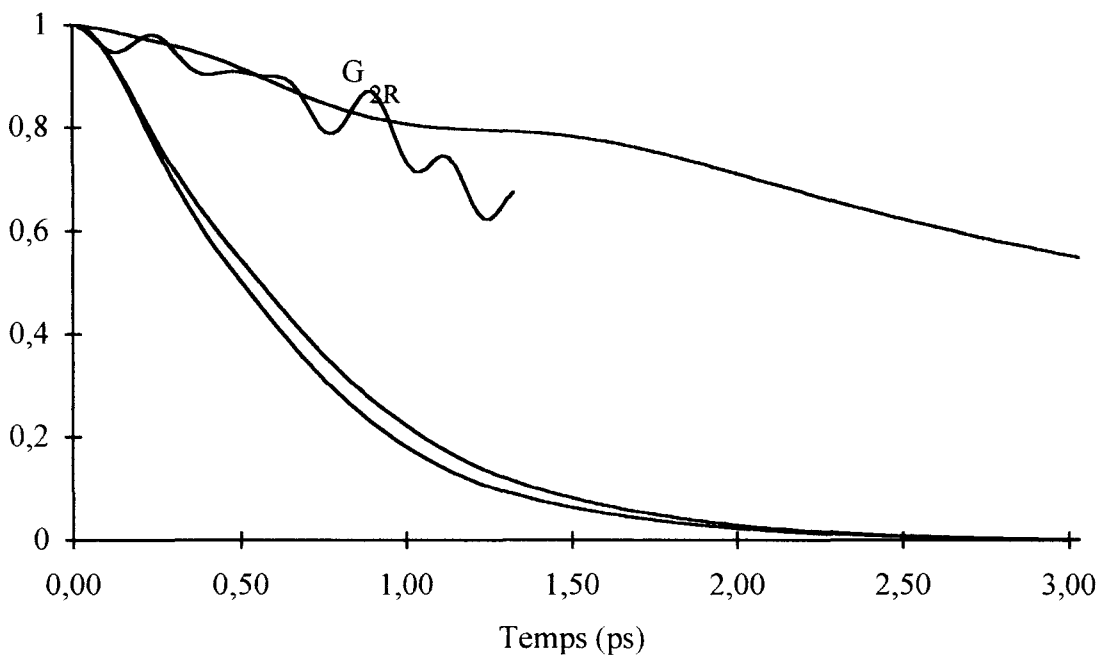


Figure 6: Fonctions de corrélation isotrope et anisotrope lissées. Fonctions de corrélation orientationnelles. Fraction molaire 1/20 à 0°C



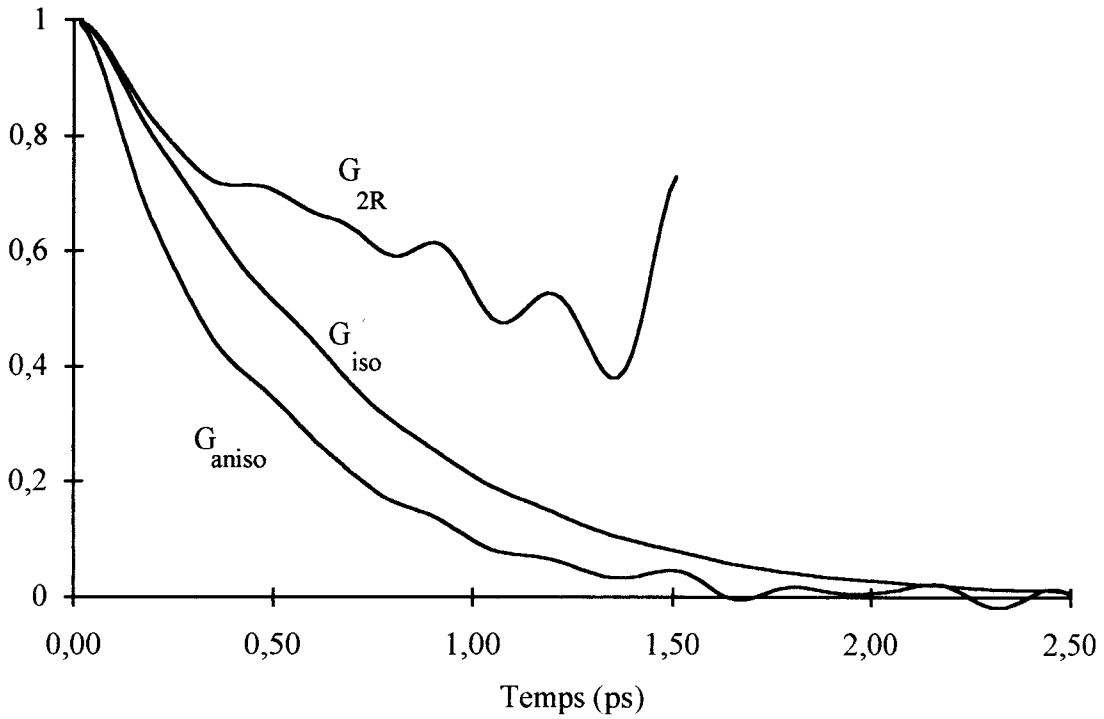


Figure 7: Fonctions de corrélation isotrope, anisotrope et orientationnelle
Fraction molaire 1/20 à 40°C

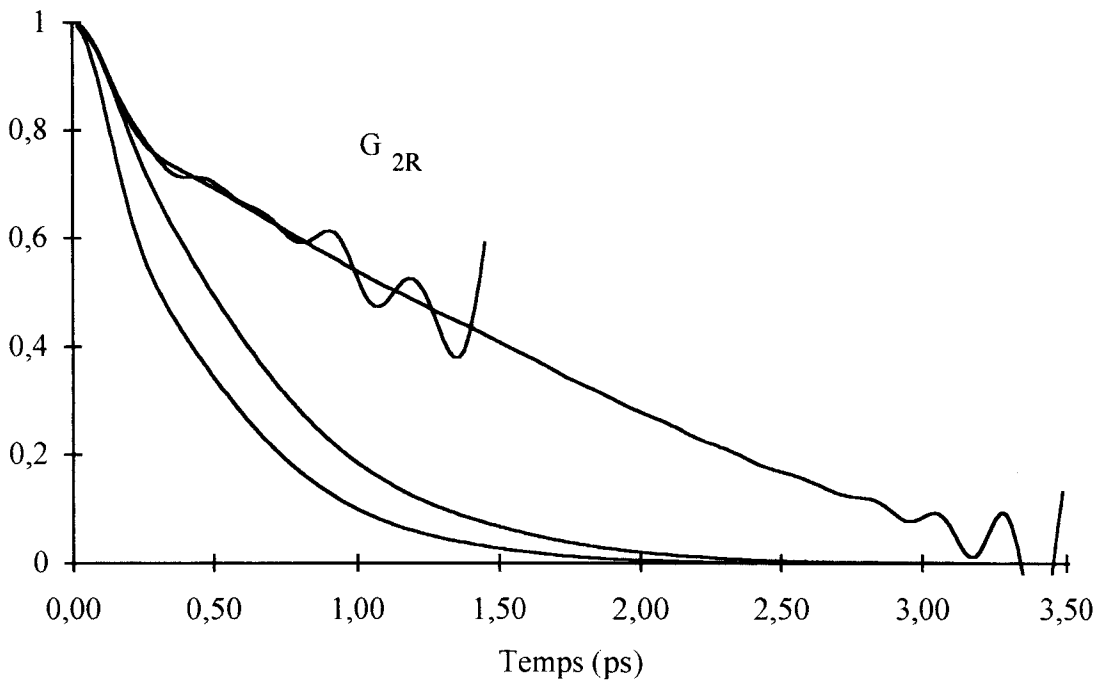


Figure 8: Fonctions de corrélation isotrope et anisotrope lissées. Fonctions de corrélation orientationnelles. Fraction molaire 1/20 à 40°C



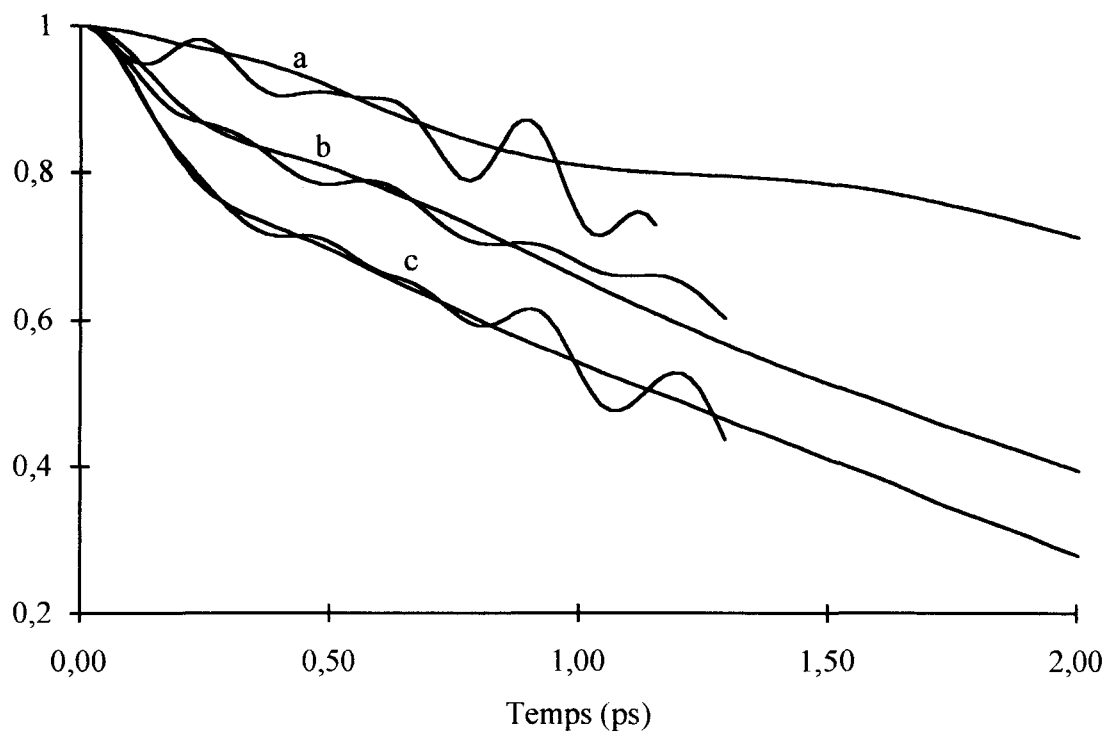


Figure 9: Fonctions de corrélation orientationnelles.
Fraction molaire 1/20 à 0°C(a), 20°C(b) et 40°C(c)

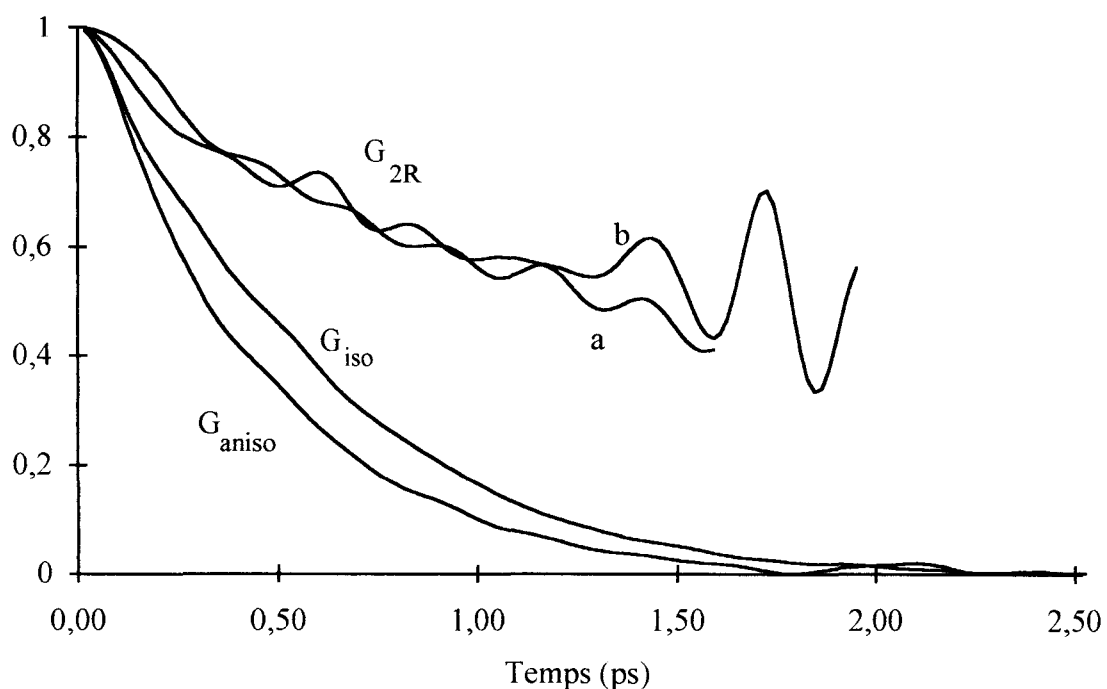


Figure 10: Fonctions de corrélation isotrope, anisotrope et orientationnelle.
Fraction molaire 1/40 à 20°C (a) et à 40°C(b)



La comparaison de la fonction G_{2R} avec celle du rotateur libre $G_{2R}^{\text{rot.lib}}(t)$ montre que le solvant retarde la perte de cohérence orientationnelle en "freinant" la réorientation de la molécule d'urée (Figure 11). La fonction de corrélation du rotateur libre[13] a été calculée avec la fonction donnée en annexe 1. En Raman, la fonction de corrélation du rotateur libre s'écrit:

$$G_{2R}^{\text{rot.lib}}(t) = \frac{3}{4} \langle \cos 2\theta(t) \rangle + \frac{1}{4}$$

et cette fonction tend vers 1/4 aux temps longs[14].

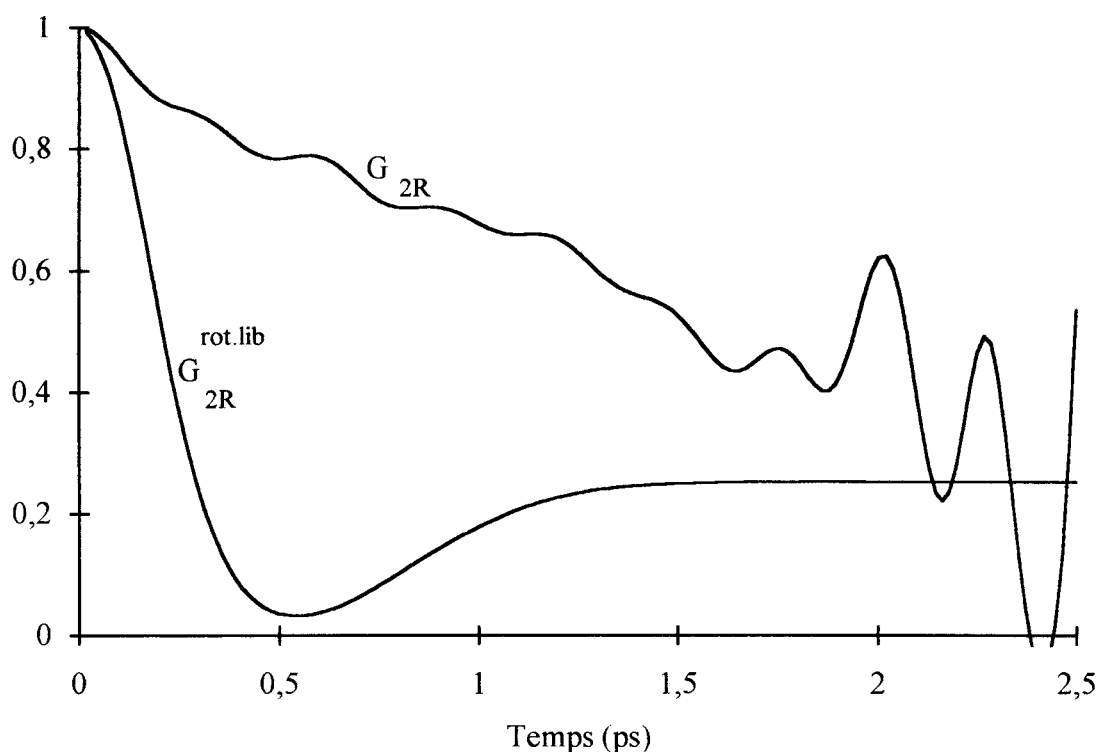


Figure 11: Fonctions de corrélation orientationnelle et du rotateur libre.

Fraction molaire 1/20 à 20°C

3.2.2. Incertitude sur le temps de corrélation orientationnel

Les différences des largeurs à mi-hauteur des spectres isotrope et anisotrope de l'urée en solution aqueuse sont faibles. Ainsi, la fonction de corrélation isotrope est proche de la fonction de corrélation anisotrope et les incertitudes sur $G_{2R}(t)$ sont grandes. Pour l'urée en solution aqueuse, il est impossible de déterminer $G_{2R}(t)$ au-delà

de 2 à 3 ps.

3.3. Autre méthode pour obtenir la fonction de corrélation G_{2R}

Nous avons calculé le produit de convolution de la fonction $I_{iso}(\omega)$ expérimentale par une fonction théorique $I_{rot,th}(\omega)$ et nous avons ajusté la fonction:

$$I_{aniso,th}(\omega) = \int_{-a}^{+a} I_{iso}(\omega') I_{rot,th}(\omega - \omega') d\omega'$$

à la fonction $I_{aniso}(\omega)$ expérimentale (Figure 12).

La fonction de corrélation $G_{2R}(t)$ est déterminée ensuite par la transformation de Fourier de la fonction $I_{rot,th}(\omega)$. Cette méthode évite le calcul des transformations de Fourier de $I_{iso}(\omega)$ et $I_{aniso}(\omega)$. La fonction $I_{rot,th}(\omega)$ peut être déterminée sans qu'il soit nécessaire de déconvoluer les fonctions isotrope et anisotrope expérimentales. Des profils gaussiens et lorentziens ont été testés pour la fonction $I_{rot,th}(\omega)$ et la meilleure solution a été obtenue pour un profil lorentzien. La transformée de Fourier d'une lorentzienne est simplement une fonction exponentielle:

$$G(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{2R}}\right) \quad \text{avec} \quad \tau_{2R} = 1/\omega_{1,2}$$

où $\omega_{1,2}$ est la demi largeur à mi-hauteur de la bande (annexe 2). Le temps τ_{2R} est le temps de corrélation orientationnel durant lequel la cohérence orientationnelle est gardée (Figures 13 à 17). Les temps de corrélation τ_{2R} (Tableau 3) sont inversement proportionnels à la demi largeur à mi-hauteur de la bande.

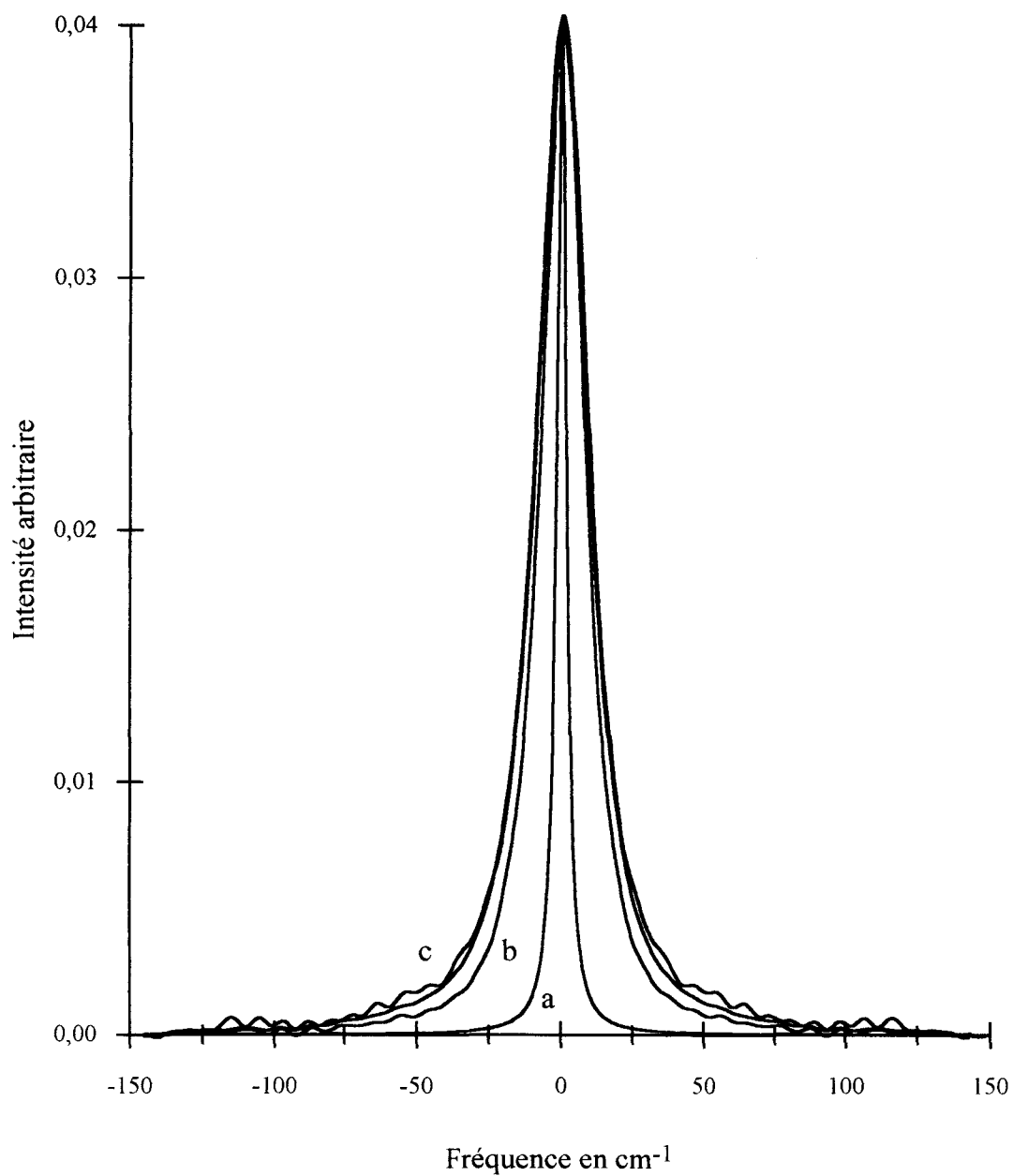


Figure 12: Convolution de la bande isotrope avec une lorentzienne de largeur à mi-hauteur = 4 cm^{-1} . Fraction molaire 1/20 à 20°C

- (a): bande rotationnelle
- (b): bande isotrope
- (c): bandes anisotropes ajustée et expérimentale



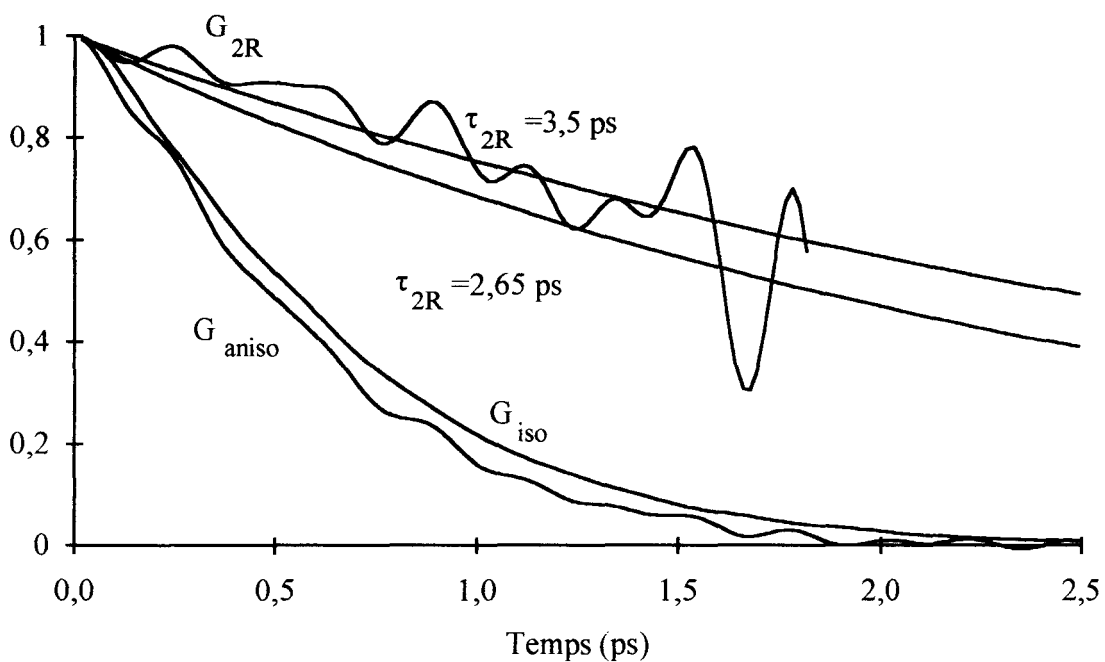


Figure 13: Fonctions de corrélation orientationnelles. Fraction molaire 1/20 à 0°C

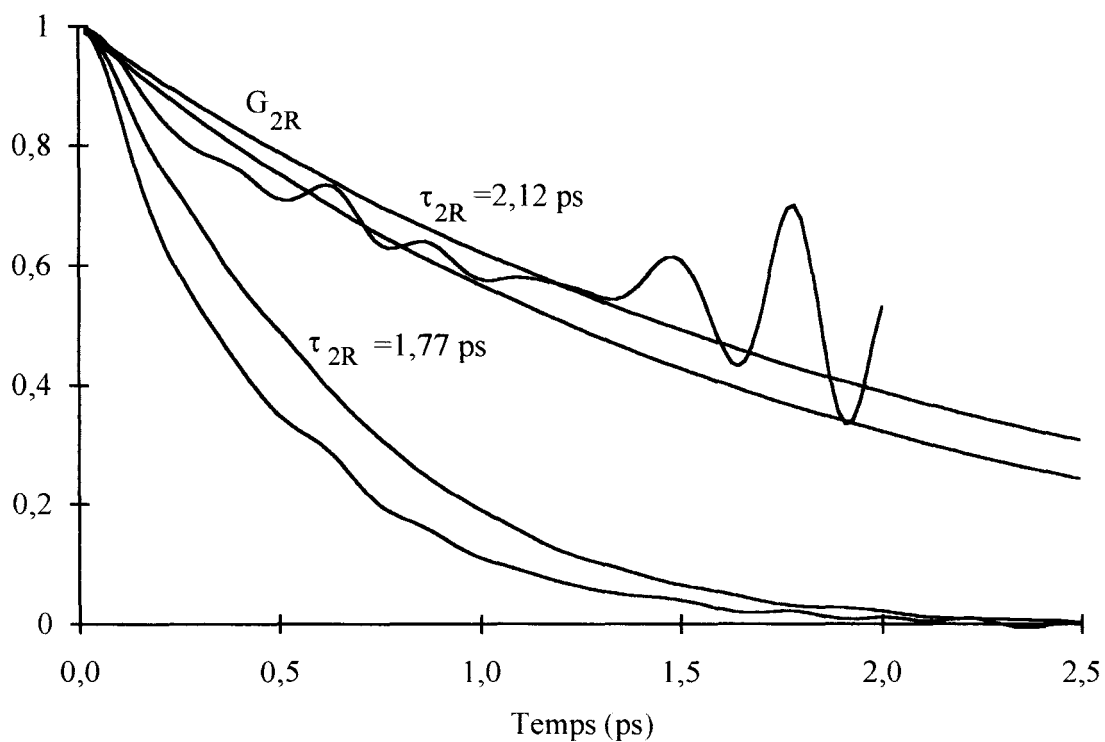


Figure 14: Fonctions de corrélation orientationnelles. Fraction molaire 1/40 à 20°C

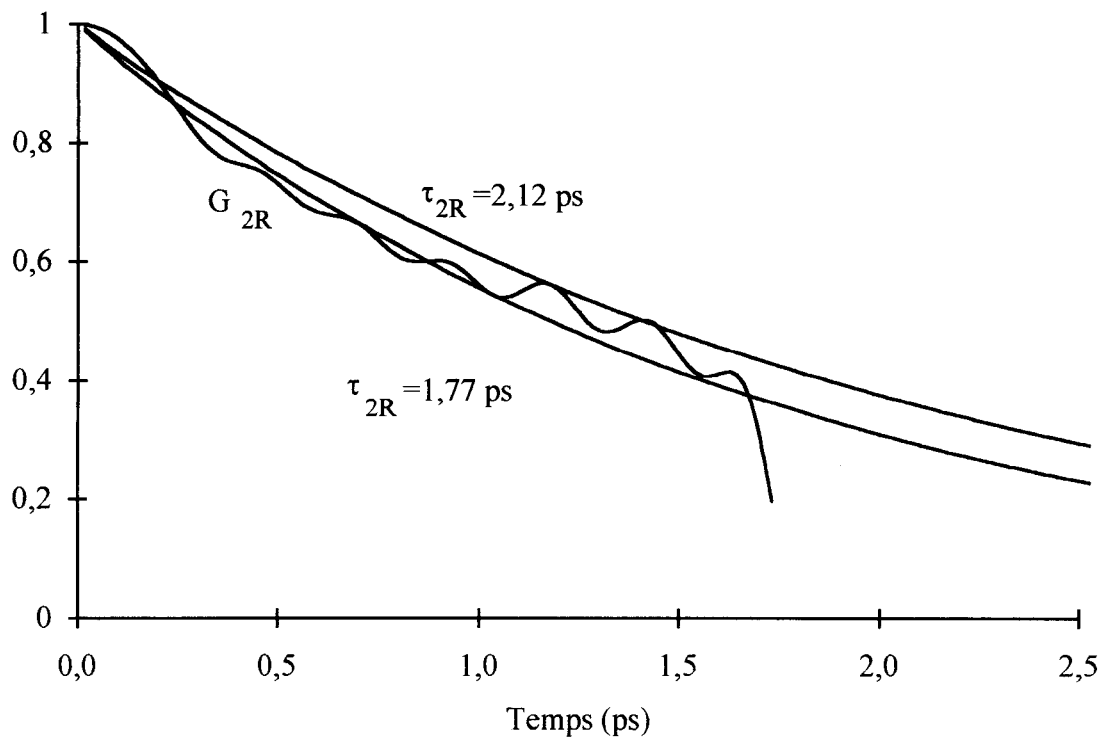


Figure 15: Fonctions de corrélation orientationnelles. Fraction molaire 1/40 à 40°C

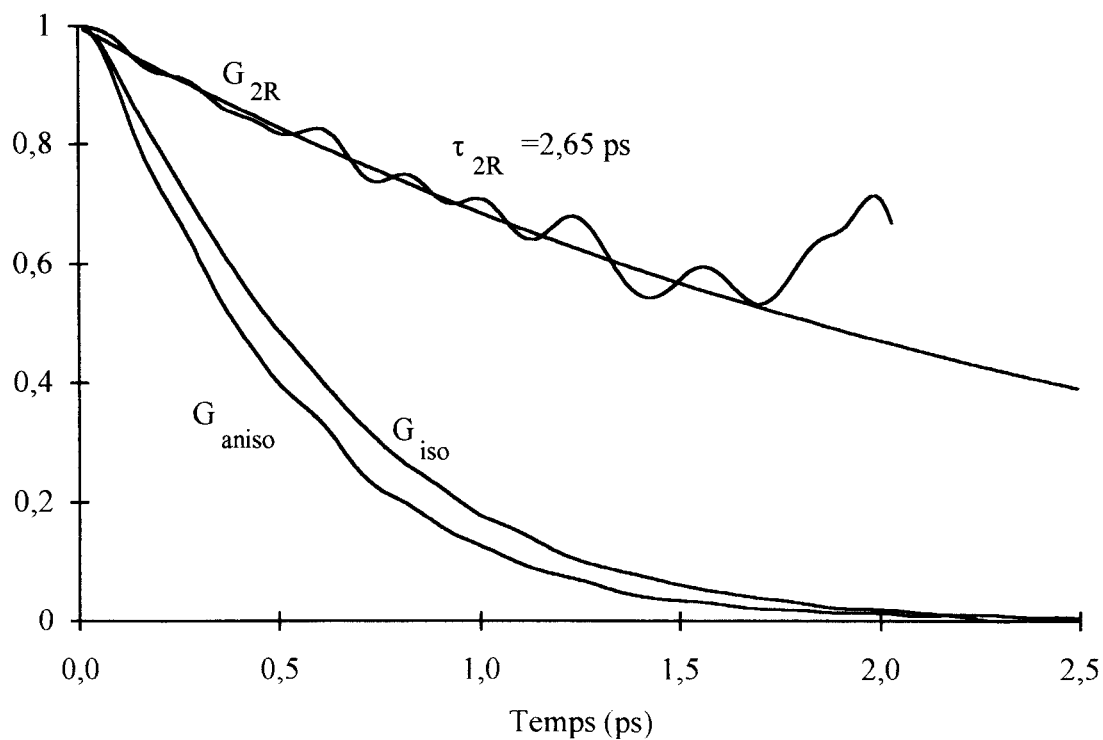


Figure 16: Fonctions de corrélation orientationnelles. Fraction molaire 1/10 à 20°C



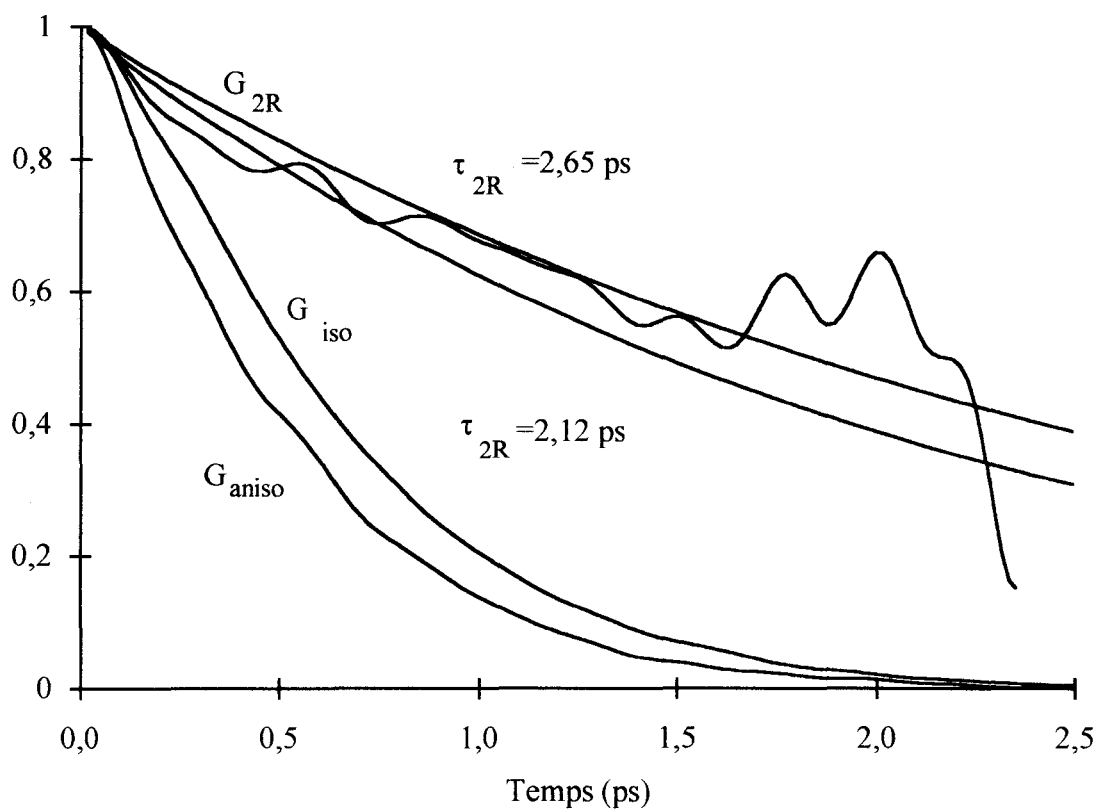


Figure 17: Fonctions de corrélation orientationnelles. Fraction molaire 1/10 à 40°C

Tableau 3: Temps de corrélation en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande

τ_{2R} (ps)	Largeur à mi-hauteur de $I_{rot}(\omega)$ (cm^{-1})
3,54	3
2,65	4
2,12	5
1,77	6

**Tableau 4: Temps de corrélation orientationnelle
en fonction de la température et de la concentration**

Température	Fraction molaire		
	1/10	1/20	1/40
0°C	3,5	3,5	
20°C	2,6	2,6	2,1
40°C	2,6	2,1	1,7

Nous avons évalué le temps de corrélation orientationnel avec une fonction exponentielle. Il est toutefois possible que la décroissance de la fonction G_{2R} ne soit pas exponentielle surtout à basse température. G_{2R} pourrait décroître d'abord assez rapidement puis après une rupture de pente décroître plus lentement (Figure 9). L'incertitude sur les valeurs des temps de corrélation orientationnels est élevée.

3.3.1. Convergence du moment orientationnel d'ordre 2

La valeur du moment d'ordre 2 ne converge pas dans le cas d'un profil lorentzien; $M(2)$ dépend du domaine d'intégration $[-\omega, +\omega]$:

$$M(2) = \frac{2\omega}{\pi} \Delta v$$

Pour l'intervalle $[-150, 150] \text{ cm}^{-1}$, il est possible d'estimer la valeur de $M(2)$ en fonction de la largeur à mi-hauteur.

Tableau 5: Temps de corrélation orientationnel et moment d'ordre 2 orientationnel

τ_{2R}	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	$M(2)_{rot}$ (cm ⁻²)
3,5	3	286
2,6	4	381
2,1	5	477
1,8	6	572

Le tableau 5 permet de retrouver la valeur expérimentale du moment orientationnel d'ordre 2 estimé précédemment à 300 ± 150 cm⁻² à 20°C.

3.3.2. Comparaison avec d'autres études

Les temps de corrélation Raman que nous avons obtenus sont plus faibles mais du même ordre de grandeur que les temps de corrélation τ_c de la RMN[15]. Le temps de corrélation τ_c varie entre 2,5 et 6 ps suivant la concentration à 17°C. Les résultats que nous avons obtenus ne permettent pas de déduire un comportement de τ_{2R} en fonction de la concentration. En Raman, τ_{2R} diminue lorsque la température augmente. Les temps de corrélation obtenus par la spectroscopie Raman montrent que la perte de cohérence orientationnelle de l'urée est rapide, ce qui est surprenant puisque l'urée forme des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau avoisinantes.

Nous avons comparé les résultats obtenus pour la molécule d'urée avec ceux du carbonate et du nitrate en solution aqueuse[16], [17], [18]. Le carbonate a un moment d'inertie proche de celui de l'urée mais sa structure électronique est différente puisqu'il est chargé deux fois négativement. Il faut donc plutôt interpréter les différences entre ces résultats en fonction de la structure électronique. Le temps de corrélation du carbonate est plus élevé que celui de l'urée et a été interprété comme le temps de relaxation du complexe NaCO_3^- . Les temps de corrélation orientationnels de l'urée pourraient ainsi s'expliquer par le fait que l'urée ne forme pas de complexes avec l'eau.

Tableau 6: Comparaison avec le carbonate et le nitrate

	temp °C	$\Delta\nu$ iso (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ aniso (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	$M(2)_{\text{aniso}}$ (cm ⁻²)	$M(2)_{\text{iso}}$ (cm ⁻²)	τ_v (ps)	τ_m (ps)	τ_{2R} (ps)
NO ₃ ⁻	22	7,5	14,5	1049,0	675	65	1,6	0,33	1,3
	50	6,9	17,0	1048,7	712	75	1,7	0,31	1,0
CO ₃ ²⁻	22	9,7	11,5	1066,0	-	-	1,1	0,37	4,8
	50	9,4	12,0	1065,2	-	-	1,2	0,30	3,3
urée (1/20)	20	21,7	24,2	1005	700±100	420±50	0,69	0,15	2,5
	50	22,1	25,8	1004	~850± 100	440±50	0,67	0,14	1,7

3.4. Conclusion

Comme le temps τ_{2R} Raman est plus court que le temps τ_{2R} RMN, nos résultats sont en bon accord avec l'interprétation physique faite par Finer *et al*[15]. L'urée ne semble pas être "gênée" par les molécules d'eau avoisinantes car la relaxation orientationnelle est rapide. Ceci montre que les liaisons hydrogènes sont faiblement énergétiques et de courtes durées de vie et qu'il n'y a pas de dimère stable urée-urée, même en solution concentrée.

[1] R. G. Gordon, J. Chem. Phys. **40**, 1973 (1964); **42**, 3658 (1965)

[2] J. L. Finney et J. Turner, Electrochim. Acta. **9**, 1183 (1988)

[3] R. A. Kuharski, P. J. Rossky, J. Am. Chem. Soc. **106**, 5786 (1984)

[4] R. A. Kuharski, P. J. Rossky, J. Am. Chem. Soc. **106**, 5794 (1984)

[5] H. Tanaka, H. Touhara, K. Nakanishi, N. Watanabe, J. Chem. Phys. **80**, 5170 (1984)

[6] H. Tanaka, H. Touhara, K. Nakanishi et N. Watanabe, J. Chem. Phys. **80**, 5184 (1984)

[7] P.-O. Åstrand, A. Wallqvist, G. Karlström et P. Linse, J. Chem. Phys. **95**, 8419

(1991)

[8] P Cristinziano, F. Lelj, P. Amodeo, G. Barone et V. Barone, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **85**, 621 (1989)

[9] E. S. Boek et W. J. Briels, *J. Chem. Phys.* **98**, 1422 (1993)

[10] J. Hernández-Cobos, I. Ortega-Blake, M. Bonilla-Marín et M. Moreno-Bello, *J. Chem. Phys.* **99**, 9122 (1993)

[11] H. S. Frank et F. Franks, *J. Chem. Phys.* **48**, 4768 (1968)

[12] P. Cristinziano, F. Lelj, P. Amodeo et V. Barone, *Chem. Phys. Letters* **140**, 401 (1987)

[13] W. G. Rothschild, *Dynamics of molecular liquids*, John Wiley & Sons, New York (1984)

[14] R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1830 (1966)

[15] E. G. Finer, F. Franks et M. J. Tait, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4424 (1972)

[16] M. Perrot and W.G. Rothschild, *J. Mol. Struct.* **80**, 367 (1982)

[17] M. Perrot and F. Guillaume, *Journal de Physique* **C7**, 161 (1984)

[18] J. Lascombe and M. Perrot, *Proceedings of the 6th International Conference on Raman spectroscopy- Bangalore, India*, p 696 (1978).

CONCLUSION

Nous avons étudié le profil de la bande polarisée $\nu_4(A_1)$ à 1005 cm^{-1} du spectre Raman de l'urée en solution aqueuse. Les deux composantes VV et VH ont été enregistrées entre 800 et 1300 cm^{-1} et le profil de la bande $\nu_4(A_1)$ a été obtenu après soustraction des bandes à 1065 et 1150 cm^{-1} . Ce travail nous a permis d'obtenir des informations quantitatives sur la relaxation vibrationnelle et orientationnelle de l'urée en solution aqueuse.

Nous avons montré que la bande $\nu_4(A_1)$ est caractéristique de l'élongation en phase du squelette N_2CO de l'urée. Nous avons également supposé que l'urée pouvait être assimilée à une molécule pseudo-toupie symétrique plane. Les spectres infrarouges ATR en solution aqueuse confirment la validité de cette approximation. Nous avons vérifié cette hypothèse avec les données cristallographiques, les données spectroscopiques et les récents calculs *ab-initio* sur la molécule isolée.

La transformation de Fourier de la bande isotrope $\nu_4(A_1)$ permet d'obtenir la fonction de corrélation vibrationnelle qui décrit sur un domaine temporel la perte de cohérence de l'amplitude vibrationnelle. Nous avons trouvé que le profil de cette bande est peu sensible à la variation de la température et ne varie pas en fonction de la concentration. Le temps de corrélation vibrationnel τ_v décroît légèrement lorsque la température augmente. Le type de modulation trouvé pour la vibration est intermédiaire.

Nous avons montré que la différence entre les largeurs à mi-hauteur des bandes isotrope et anisotrope était due à la réorientation de la molécule en solution aqueuse. La réorientation est "gelée" à une température proche de la température de cristallisation du système. Le rapport des fonctions de corrélation isotrope et anisotrope a permis d'obtenir la fonction de corrélation orientationnelle G_{2R} . Nous avons estimé le temps de corrélation orientationnel τ_{2R} en supposant une décroissance exponentielle pour cette fonction. Entre 0°C et 40°C , τ_{2R} varie entre 4 ps et $1,5\text{ ps}$. Aucune variation n'a été visible en fonction de la concentration. Ces temps sont du même ordre de grandeur que les temps de corrélation obtenus par la RMN et montrent que la molécule d'urée se réoriente assez rapidement. Nous en avons déduit que les liaisons hydrogènes sont

faiblement énergétiques, de courtes durées de vie et qu'en solution concentrée, il n'y a pas de dimères stables de l'urée.

Enfin, nous avons présenté les différents modèles élaborés à partir des données thermodynamiques et les simulations de dynamique moléculaire et de Monte Carlo. Les résultats que nous avons obtenus s'opposent aux modèles thermodynamiques et aux simulations qui prévoient la formation de complexes stables de l'urée en solution aqueuse.

ANNEXE 1

La fonction de corrélation du rotateur libre s'écrit en fonction des polynomes de

Legendre comme

$$G_{\text{rotlib}}(t) = \int_0^{\infty} P_n[\cos(\omega t)] \omega \exp\left(-\frac{\omega^2}{2}\right) d\omega = \langle P_n[\cos(\omega t)] \rangle$$

où P_n est le polynome de Legendre d'ordre n .

En infrarouge, $n=1$ et $G_{\text{rotlib}}(t) = \langle \cos(\omega t) \rangle$

En Raman, $n=2$ et $G_{\text{rotlib}}(t) = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2(\omega t) - 1 \rangle$

Au temps long, cette fonction ne tend pas vers zéro mais vers 1/4.

La fonction de corrélation du rotateur classique $G^{(j,k)}$ d'ordre j et de composante k s'exprime en fonction du moment cinétique et du moment d'inertie comme[1]:

$$G^{(j,k)}(t^*) = \int_0^{\infty} dL \int_{-1}^{+1} dx \left(\frac{1+\xi}{2\pi} \right)^{1/2} L^2 \exp\left[-\frac{1}{2}L^2(1+\xi x^2)\right] \times \sum_{a=-j}^{+j} [d_{ka}^{(j)}(x)]^2 \exp[-iL(a+k\xi x)t^*]$$

avec $t^* = \frac{t}{(I_x/kT)^{1/2}}$, $\xi = \frac{I_x}{I_z} - 1$, $L = J / (I_x kT)^{1/2}$

l'axe principal de symétrie étant l'axe z .

En Raman, pour les molécules toupies symétriques: $j=2$ et $k=0$.

Les éléments non nuls de la matrice de rotation $D_{mm'}^{(j)}(x)$ sont

$$d_{0,2}^{(2)} = d_{0,-2}^{(2)} = \frac{\sqrt{6}}{4}(1-x^2) \quad d_{0,1}^{(2)} = d_{0,-1}^{(2)} = \frac{\sqrt{6}}{4}x\sqrt{1-x^2} \quad d_{0,0}^{(2)} = \frac{1}{2}\sqrt{3x^2-1}$$

La fonction de corrélation du rotateur libre a été programmée en fortran.

[1] W. G. Rothschild, "Dynamics of molecular liquids", John Wiley & Sons, New York (1984)

ANNEXE 2

CONVERGENCE DU MOMENT D'ORDRE 2

La transformation de Fourier d'une fonction de corrélation exponentielle est:

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \xrightarrow{\text{FT}} \frac{2\tau}{1+\omega^2\tau^2} = I(\omega)$$

Soit $\omega_{1/2}$ la demi largeur à mi-hauteur de la bande.

$$I(\omega_{1/2}) = \frac{2\tau}{1+\omega_{1/2}^2\tau^2} = \frac{I(0)}{2} = \tau$$

et

$$\tau = 1/\omega_{1/2}$$

L'intensité normalisée de la bande lorentzienne s'écrit:

$$\hat{I}(\omega) = \frac{I(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) d\omega} = \frac{\omega_{1/2}}{\pi(\omega^2 + \omega_{1/2}^2)}$$

D'après la définition du second moment: $M(2) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega)(\omega - \omega_0)^2 d\omega$,

on voit qu'il n'y a pas de convergence pour le deuxième moment lorsque la bande est lorentzienne. c'est pourquoi, il faut imposer une limite pour calculer cette intégrale.

En prenant un intervalle centré sur ω_0 de la forme $[-a, +a]$

$$M(2) = \int_{-a}^{+a} I(\omega)\omega^2 d\omega = 2 \int_0^{+a} I(\omega)\omega^2 d\omega = 2 \frac{\omega_{1/2}}{\pi} [a - \arctan(a)]$$

et quand a tend vers l'infini, $M(2) = 2a \frac{\omega_{1/2}}{\pi}$

RESUME

Les solutions aqueuses d'urée ont jusqu'à ce jour largement été étudiées en raison de leur importance pour les systèmes biologiques mais la dynamique de ces solutions est encore mal comprise. Nous nous sommes intéressés dans ce travail au profil de la bande la plus intense du spectre Raman de l'urée. Cette bande est fortement polarisée et apparaît vers 1005 cm^{-1} . En utilisant le formalisme des fonctions de corrélation, obtenues par la transformation de Fourier des profils de bandes, il est possible d'accéder à des informations quantitatives sur la dynamique du système de même qu'à partir du calcul des moments de la bande, il est possible d'obtenir des informations sur le potentiel intermoléculaire.

En infrarouge, la forte absorption de l'eau ne permet pas d'obtenir facilement le profil d'une bande fondamentale. En spectroscopie Raman, l'utilisation de l'eau comme solvant ne pose pas de problème dans la région spectrale $800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ et de plus, les contributions vibrationnelles et orientationnelles peuvent être séparées par combinaison linéaire des intensités polarisées VV et VH obtenues pour deux géométries de montage particulières. Les profils isotrope et anisotrope de la bande à 1005 cm^{-1} ont été obtenus en prenant deux géométries de montage différentes et après soustraction de deux bandes de plus hautes fréquences pour des solutions de concentration en fraction molaire comprises entre 1/10 et 1/60 et pour des températures comprises entre -4°C et 50°C .

La fonction de corrélation isotrope décrit sur un domaine temporel la perte de cohérence vibrationnelle de l'ensemble des molécules actives. La fonction de corrélation orientationnelle obtenue par le rapport des fonctions isotrope et anisotrope décrit la perte de cohérence orientationnelle des molécules actives en solution.

En raison de la délocalisation électronique de la double liaison du carbonyle et de l'équivalence de masses de l'atome d'oxygène et des groupes NH_2 , la bande polarisée à 1005 cm^{-1} du spectre Raman de l'urée en solution aqueuse a été attribuée à la vibration en phase des liaisons $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{N}$, c'est à dire à la respiration du squelette de la molécule. En infrarouge, cette bande est de très faible intensité et confirme qu'il n'y a pas de variation du

moment dipolaire induit pour cette vibration. L'urée est ainsi considérée comme une molécule pseudo-toupie symétrique appartenant au groupe de symétrie ponctuel D_{3h} . En solution aqueuse, cette délocalisation serait favorisée par la présence de la liaison hydrogène et augmenterait encore l'énergie de la barrière de rotation C(O)-N.

La réorientation de la molécule d'urée a été étudiée par l'intermédiaire du pseudo-axe C_3 passant par l'atome de carbone et perpendiculaire au plan de la molécule supposée rigide. Ces fonctions permettent d'obtenir des renseignements sur la nature des interactions solvant-soluté, en particulier sur la nature des interactions.

Le temps de corrélation de l'amplitude vibrationnel décroît légèrement avec l'augmentation de température. Le temps de corrélation de la perturbation a été trouvé voisin de 1,5 ps. Le type de modulation pour la vibration est intermédiaire.

Nous avons trouvé que le profil des bandes isotrope et anisotrope ne variait pas avec la concentration. A -4°C , les bandes isotrope et anisotrope ont même profil et montrent qu'à cette température, il n'y a pas de réorientation. Mais dès 0°C , on peut voir une différence de largeur à mi-hauteur entre les composantes isotrope et anisotrope. Le temps de corrélation orientationnel a été estimé en supposant une décroissance exponentielle pour la fonction de corrélation orientationnelle. Ce temps est de l'ordre de 4 ps à 0°C et diminue jusqu'à 1,5 ps à 50°C . Les temps trouvés sont légèrement plus courts que les temps de la RMN et montrent que malgré les interactions dipole-dipole et la présence "supposée" de nombreuses liaisons hydrogènes, l'urée se réoriente assez librement. Ceci n'est possible que si les "liaisons hydrogènes" entre l'eau et l'urée sont faiblement énergétiques et de courtes durées de vie. En solution concentrée, on peut également en déduire qu'il n'y a pas formation de complexes stables de l'urée. La valeur expérimentale du moment orientationnel d'ordre 2 a été estimée à $300 \pm 150 \text{ cm}^{-2}$. Les résultats trouvés s'opposent ainsi aux modèles thermodynamiques basés sur la formation d'une grande quantité de dimère de l'urée et sont en bon accord avec les modèles qui prévoient une modification importante de la structure de l'eau. Ces résultats montrent que

les potentiels intermoléculaires proposés dans les simulations de dynamiques moléculaires sont trop attractifs.

