

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم

Faculté Des Sciences

DEPARTEMENT : SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique de appliquée

Présenté par:
M^{elle} Nouai Karima

THEME

Etude et analyse des spectres infrarouge de quelques matériaux

Jury :

Mr. Saidat Boubakeur
M^{elle} Batana Fatima Zohra
Mr Benarroudj Abdelkrim
Mr Abdenacer Guibadj

Pr
MCA
MCA
Pr

Président
Examinateur
Examinateur
Rapporteur

Année Universitaire: 2017/2018

Dédicace

J'ai l'honneur et le plaisir de dédier ce travail à:

Ma très chère mère et mon père La miséricorde de Dieu.

Mes frères et mes sœurs.

Toute Ma famille.

Tous mes amis.

Et tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout premièrement Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il m'a donné durant toutes ces longues années.

*Mon premier remerciement et toute ma gratitude vont :
A mon promoteur **Mr. GUIBADJ ABDENACER** pour sa disponibilité, ses conseils et ses orientations.*

*Mon remerciement au président et les membres de jury,
d'avoir traiter ce travail.*

*Mes remerciements sont destinés aussi à toute ma famille, et tous mes amis pour leur aide et leur soutien, et spécialement
Mon frère fathi
pour son soutien matériel et moral.*

Enfin, je remercie toute personne qui a participé de près ou de loin, à la réussite de cette recherche

Merci

Introduction générale

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure (-1)	Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique [01]	04
Figure (-2)	Valeurs respectives des contributions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles d'une molécule	05
Figure (-3)	Le diagramme de Jablonski	06
Figure (-4)	Molécule diatomique lié à un ressort	06
Figure (-5)	Modes des vibrations	09
Figure (-6)	Modes d'élongation	09
Figure (-7)	Mode torsion et cisaillement	10
Figure (-8)	Mode de balancement et rotation pure	10
Figure (-9)	Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	12
Figure (-10)	Interféromètre de Michelson	13
Figure (-11)	Schéma illustrant le principe de l'ATR (réflectance totale atténuée)	15
Figure (II-1)	Spectre infra rouge de l'éthylhexanoate de cérium	23
Figure (II-2)	Mode de coordination bidenté chélatant (a) et pontant (b) du ligand 2-éthylhexanoate avec le cérium dans le complexe Ce(EH) ₃	24
Figure (II-3)	Représentation des bandes IR des fonctions carboxylates des composés Ce(EH) ₃ frais (a) et vieilli (b)	25
Figure (II-4)	Molécule de l'iodate de sodium.	27
Figure (II-5)	Spectre FTIR du composé Iodate de sodium (NaIO ₃).	27
Figure (II-6)	Molécule de méthanol	28
Figure (II-7)	Spectre FTIR du composé méthanol (CH ₃ OH).	29
Figure (II-8)	Molécule de propanol	29
Figure (II-9)	Spectre FTIR du composé propanol (C ₃ H ₈ O).	30

Liste des symboles

Symbole	Désignation	Unité
A	L'absorption.	
C	La vitesse de la lumière	[m.s ⁻¹].
E _t	L'énergie totale.	[J]
E _e	L'énergie des électrons.	
E _v	L'énergie vibrationnelle.	
E _r	L'énergie rotationnel.	
F	La fréquence.	
H	La constante de Planck	[J.s].
I	L'intensité transmise.	
I ₀	L'intensité incidente.	
K	Constante de force	
R _e	Distance entre deux masses.	
V	Le nombre quantique de vibration.	
T	Le temps.	
T	Transmittance.	
x(t)	Le signal dans le domaine temporel.	
X(f)	Le signal dans le domaine fréquentiel.	
D	L'épaisseur de l'échantillon .	[cm].
	La fréquence	[Hz ,s ⁻¹].
	La longueur d'onde	[m].
$\bar{\nu}$	Le nombre d'onde	[m ⁻¹].
comb	La fréquence de la bande de combinaison.	
	Nombre entier, le coefficient d'absorption de l'échantillon, la polarisabilité.	[cm ⁻¹]
	Nombre entier.	
IR	Infrarouge.	
FT-IR	Infrarouge à Transformée de Fourier.	

Sommaire

Introduction général	1
-----------------------------	----------

Chapitre 1- Spectroscopie infrarouge (IR)

I-1. Introduction	3
I-2. Le rayonnement électromagnétique	3
I-3. Niveaux d'énergie d'une molécule	4
I-4. Principe de la spectroscopie infrarouge	5
I-5. Molécule diatomique	6
I-6. Molécules polyatomiques	8
I-7. Modes vibrationnels	9
I -7-1. Mode d'élongation (stretching)	9
I-7-2. Mode de torsion ou cisaillement (Bending)	10
I-7-3. Mode de rotation ou balancement (Rocking)	10
I-8. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	11
I-8.1. Principe de la technique	11
I-8.2. Interféromètre de Michelson	12
I-8.3. Transformée de Fourier	13
I-8.4. Spectre FT- IR	14
I -9. Le spectromètre ATR-IR	15
I-10. Principe de l'ATR	15
I-11. Préparation de l'échantillon	16
I-12. conclusion	16
I- 13. Références	17

Chapitre 2- Analyses et discussions des spectres FTIR

II-1. Introduction	20
II-2. Les carboxylates métalliques : généralités	20
II-3. Propriétés des carboxylates métalliques	20
II-4. Introduction bibliographique : les éthylhexanoates.	21
II-5. Caractérisation de la solution d'éthylhexanoate de cérium.	21
II-6. Caractérisation par infrarouge	23
II-7. Méthode d'étude d'un spectre IR	26
II-8. Les Spectres FTIR des composés Iodate de sodium, Méthanol et Propanol.	27
II-9. Conclusion	31
II-10. Références	32
Conclusion générale	34
Résumé	36

Introduction générale

L'interprétation des spectres de bande infrarouges des molécules polyatomiques est l'un des moyens capables de nous fournir des renseignements sur les constantes caractéristiques d'une molécule et sur sa structure, c'est-à-dire ses dimensions et sa forme. Les spectres infrarouges sont, dans l'ensemble, de deux sortes : ceux du proche infrarouge qui s'étendent de 1μ à, disons, 20μ , et ceux de l'infrarouge lointain, qui commencent en gros vers 20μ et s'étendent sans limite vers les longueurs d'onde supérieures. Les spectres des micro-ondes courtes appartiennent à cette dernière catégorie, dont ils constituent l'extrémité de grande longueur d'onde, ou de basse fréquence. Les deux techniques de la spectroscopie infrarouge et des microondes sont maintenant si développées que les deux domaines arrivent à se recouvrir.

En général, les spectres de l'infrarouge lointain sont caractéristiques des molécules, lorsqu'elles exécutent des rotations, et non des vibrations. Il faut qu'une molécule possède un moment électrique permanent pour avoir un spectre de rotation pure : c'est le cas, par exemple des molécules comme HCl, H₂O, NH₃, CH₃C', etc..., qui montrent des spectres de rotation pure dans l'infrarouge lointain. Au contraire, les molécules comme H₂, CO₂, CH₄ etc... n'ont pas de moment électrique permanent, et, par suite, aucun spectre de rotation. Les positions des raies de rotation pure dans son spectre sont intimement liées à la forme et aux dimensions de la molécule.

Cette mémoire est présentée, en plus d'une introduction général, de deux chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons des notions théoriques sur le principe des spectroscopies IR. En premier nous avons présenté le principe du rayonnement électromagnétique ainsi la notion des niveaux d'énergie d'une molécule dans le principe de la spectroscopie infrarouge d'une molécule diatomique et polyatomiques. Nous avons aussi vu Modes vibrationnels comme le mode d'élongation (stretching) et le mode de rotation ou balancement (Rocking). Nous clôturant ce chapitre par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), technique et le spectre FT- IR.

Le deuxième chapitre est consacré essentiellement sur Analyses et discussions des spectres FTIR d'uncarboxylates métalliques d'éthylhexanoate de cérium afin de voir sa stabilité dans le temps lorsque est dissout dans dissolvant. Et nous terminons par les Spectres FTIR des composés Iodate de sodium, Méthanol et Propanol. Ce mémoire est terminé par une conclusion générale.

Chapitre I Spectroscopie infrarouge (IR)

I-1. Introduction

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de **0,8 μm à 1000 μm** . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (**0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}**), le moyen infrarouge (**2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}**) et le lointain infrarouge (**25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}**)[18]

I-2. Le rayonnement électromagnétique

Les rayonnements électromagnétiques constituent une forme de transport d'énergie. Ces rayonnements correspondent à un faisceau de particules de masse nulle appelées photons. Un photon est assimilable à un petit "paquet" d'énergie (appelé quantum d'énergie) auquel est associé une onde électromagnétique [01]. Ce rayonnement présente une double nature, la première nature est ondulatoire caractérisée par son paramètre principal : la fréquence, exprimée en Hertz. La longueur d'onde d'un rayonnement est la distance parcourue pendant un cycle complet. Elle est reliée à la fréquence par la formule suivante :

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

Avec c la vitesse de la lumière (**$3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$**).

La deuxième nature de ce rayonnement est quantique, elle permet la description des interactions énergétiques avec la matière au niveau moléculaire. Une radiation lumineuse se comporte comme si elle était composée de corpuscules appelés photons [02]. Ces photons possèdent la propriété de transporter une quantité d'énergie finie, liée à la fréquence du rayonnement par l'équation fondamentale de Planck :

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

Avec : h la constante de Planck (**$h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$**).

E = quantum d'énergie en **J**.

ν = fréquence de l'onde en s^{-1} ou **Hz** et $\lambda = c / \nu$ (c en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et λ en **m**) [03].

Le spectre électromagnétique est généralement divisé comme indiqué sur la figure (-1) en diverses régions en fonction de la longueur d'onde des radiations. Le domaine spectral de l'infrarouge est subdivisé en proche, moyen et lointain infrarouge. Le domaine du moyen infrarouge, allant de **4000 à 400 cm^{-1}** représente le domaine de la spectroscopie infrarouge [04].

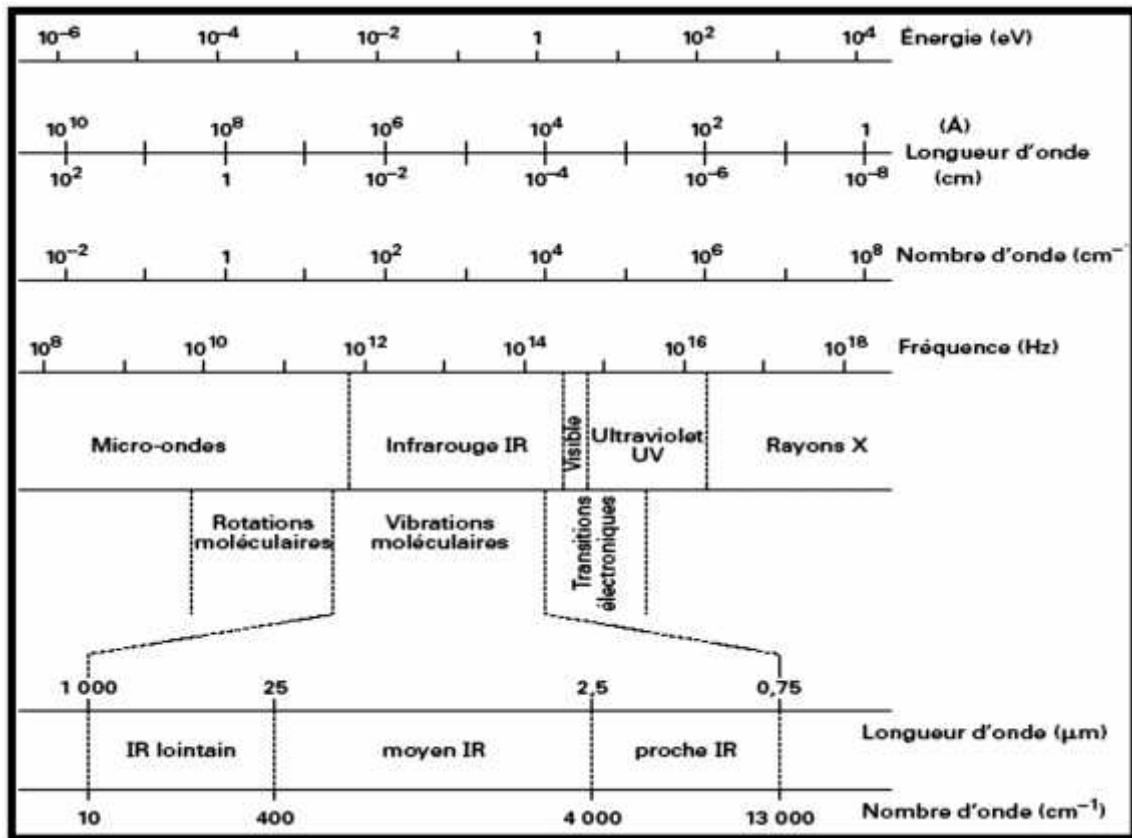


Figure (-1): Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique [01].

I-3. Niveaux d'énergie d'une molécule

D'après la mécanique quantique, l'énergie E d'une molécule (à l'exception de son énergie cinétique) est quantifiée (c'est-à-dire qu'elle ne peut pas prendre n'importe quelle valeur) et dépend de la molécule cette molécule peut schématiquement être considérée comme formée d'atomes dont les électrons assurent la liaison chimique (covalente) [01]. Chaque deux atome situé aux deux extrémités d'une liaison chimique sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre, avec une fréquence d'oscillation donnée. S'ils sont différents, ils forment un dipôle électrique oscillant à cette même fréquence. L'approximation de Born-Oppenheimer revient à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, bien plus légers, et donc à découpler leurs énergies respectives.

En première approximation, E_{totale} donné par la formule (.3) peut s'écrire comme la somme d'un terme électronique E_e dû à l'énergie des électrons, d'un terme E_v dû à l'énergie vibrationnelle des noyaux et d'un terme rotationnel E_r dû à la rotation de la molécule :

$$E_{\text{totale}} \approx E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}} \quad (.3)$$

Avec : $E_e \gg E_v \gg E_r$

La figure (-2) donne schématiquement les gammes d'énergie correspondant à ces différentes contributions [05]. L'énergie électronique E_e dépend du nombre d'électrons et de la forme de la molécule. L'énergie E_v est due aux vibrations des noyaux de la molécule : elle dépend de leurs masses (m et M), et de leur arrangement. Ces vibrations peuvent être appréhendées à partir du modèle de l'oscillateur harmonique, dans lequel deux masses réunies par un ressort représentent de manière satisfaisante une liaison covalente.

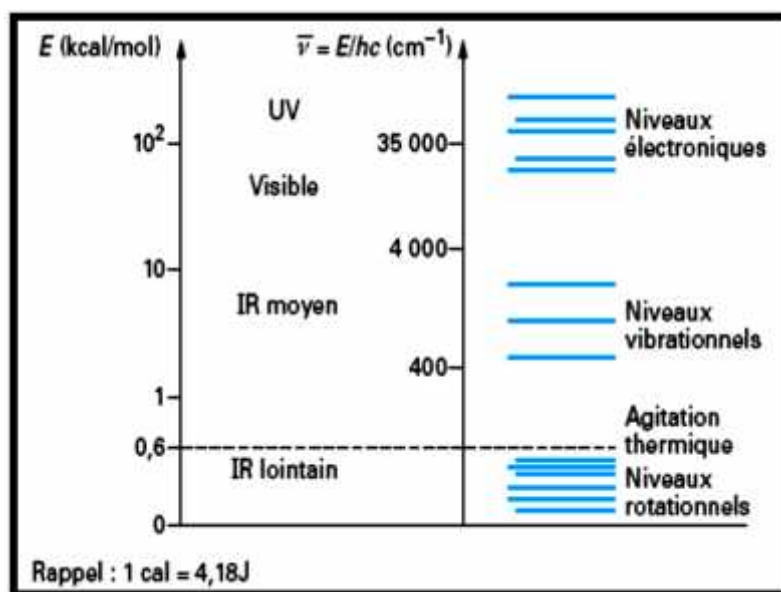


Figure (-2): Valeurs respectives des contributions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles d'une molécule [01].

I-4. Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité.

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski { **Figure (-3)** }

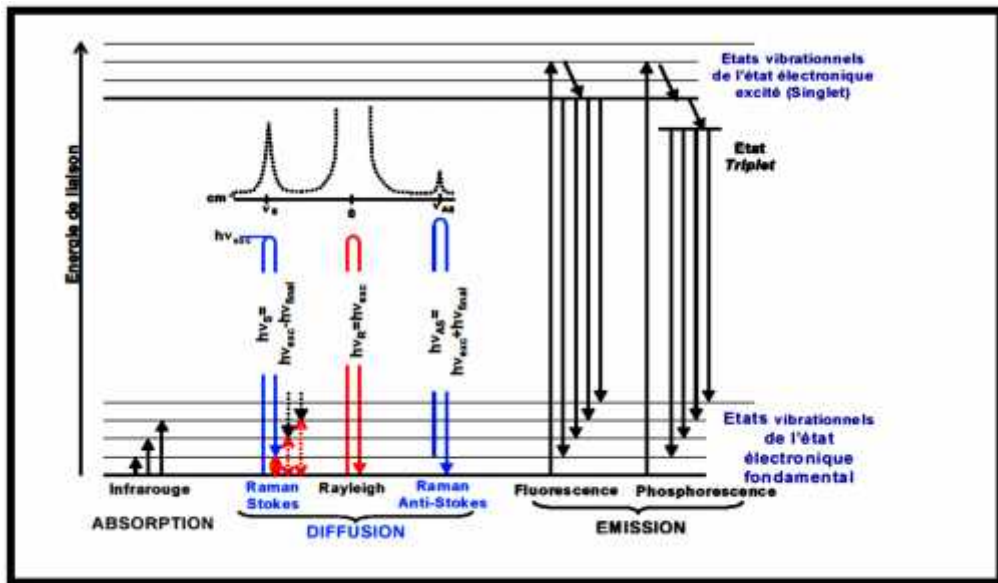


Figure (-3): Le diagramme de Jablonski [06].

I-5. Molécule diatomique

Les molécules diatomiques (H-H, H-Cl, C=O,...), ne vibrent que d'une seule façon, ils se déplacent, comme s'ils étaient attachés par un ressort, en se rapprochant et s'éloignant l'un de l'autre : c'est la vibration de valence. On peut donc représenter une molécule diatomique comme étant constituée de deux masses (m_A et m_B) reliées par un ressort de constante de force k et de longueur r , qui se tend et se détend à une certaine fréquence. Le modèle mathématique employé est alors celui du vibreur harmonique. Il se compose de deux masses en équilibre à une certaine distance r_e , toute variation de cette distance x

($x = r - r_e$) génère une force F de rappel proportionnelle à x . (boule accrochée à un ressort)

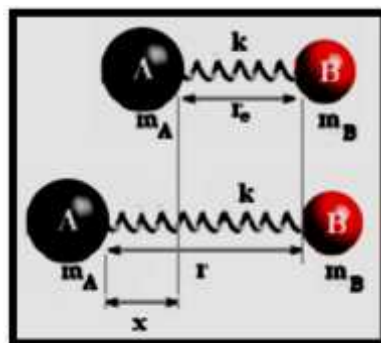


Figure (-4): Molécule diatomique liée à un ressort [06].

$$F = -kx \quad (.4)$$

$$F = m \ddot{x} = m (d^2x/dt^2) \quad (.5)$$

$$kx = -m (d^2x/dt^2) \quad (.6)$$

C'est l'équation différentielle d'un mouvement en cos(t), en posant : $x = A \cos(2\pi t)$

On a donc :

$$-\frac{k}{m} A \cos(2\pi t) = -4\pi^2 A \cos(2\pi t) \quad (.7)$$

$$\frac{k}{m} = 4\pi^2 \quad (.8)$$

d'où :

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (.9)$$

La fréquence de vibration ne dépend que des propriétés du système k et m . Il n'y a qu'une fréquence caractéristique d'un système. Avec deux masses m_1 et m_2 reliées entre elles par un ressort, le calcul équivalent, fait apparaître la masse réduite:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad (.10)$$

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (.11)$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (.12)$$

Le nombre d'onde est donné par la relation :

$$\lambda = \frac{v}{f} \quad (.13)$$

D'où la Loi de Hooke :

$$F = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (.14)$$

$$F = \frac{1}{v} \quad (.15)$$

: est la fréquence exprimée en nombre d'ondes cm^{-1}

La fréquence d'élongation dépend à la fois de la masse des atomes et de la force de la liaison. Avec la quantification, l'énergie du vibreur se trouve quantifiée selon:

$$E_v = N h \nu \left(v < \frac{1}{2} \right) \quad (.16)$$

v est le nombre quantique de vibration et ν est la fréquence du vibreur qui reste inchangée.

D'où :

$$E_v = N \frac{h}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v < \frac{1}{2} \right) \quad (.17)$$

I-6. Molécules polyatomiques.

Dans le cas de molécules polyatomiques, le nombre de liaisons augmente et la géométrie des liaisons se complexifie. D'après la théorie vibrationnelle, une molécule contenant N atomes a $3N-6$ degrés de liberté de vibration et $3N-5$ pour les molécules linéaires. Cependant, toutes les liaisons inter-atomiques ne sont pas capables d'absorber de l'énergie lumineuse infrarouge, même dans le cas où la fréquence de la lumière est la même que la fréquence propre de la liaison. Seules les liaisons qui présentent un moment électrique dipolaire oscillant sont actives dans l'infrarouge. A chaque mode correspond une fréquence propre fondamentale et plusieurs autres fréquences associées aux harmoniques. De plus, on observe souvent des interactions entre les modes d'une liaison particulière et ceux d'autres liaisons. Ces interactions se traduisent par l'apparition de bandes combinaison.

De telles bandes apparaissent à des fréquences qui sont elles mêmes des combinaisons linéaires des fréquences des bandes fondamentales. Par exemple, si les fréquences de deux modes formant une combinaison sont représentées par ν_1 et ν_2 , la fréquence de la bande de combinaison ν_{comb} est donnée par :

$$\nu_{\text{comb}} = N \nu_1 < \nu_2 \quad (.18)$$

Où N et ν_1 sont des nombres entiers (généralement 1, 2 ou 3).

Ainsi, comme pour les harmoniques, les bandes de combinaison apparaissent à des fréquences plus élevées (c'est-à-dire à des longueurs d'onde inférieures) que les bandes fondamentales [06].

I-7. Modes vibrationnels

L'absorption de la radiation infrarouge par la molécule met en jeu deux catégories principales de modes de vibration les modes d'élongation ou étirement et les modes de déformations dans et hors du plan. Les groupes d'atomes ou au moins de deux atomes qui sont identiques ont deux modes d'élongation et deux modes de déformation angulaire: symétrique et asymétrique. De plus, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan. Dans le cas du groupement méthylène (CH_2), par exemple, ces différents modes vibrationnels sont illustrés par les configurations atomiques suivantes [07]:

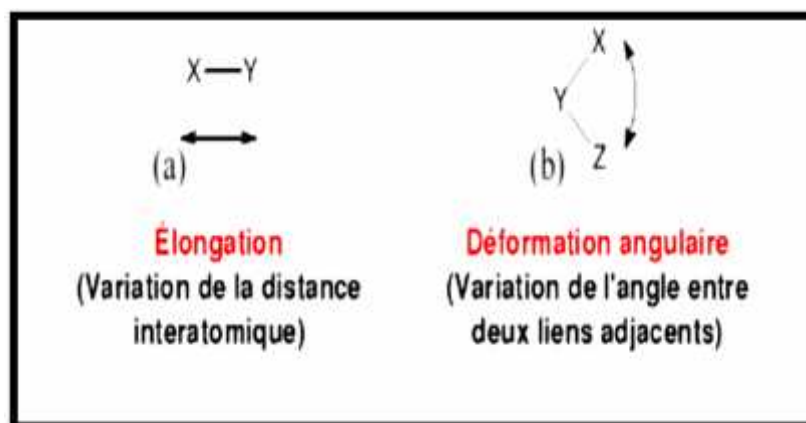


Figure (-5): Modes des vibrations [07].

I-7-1. Mode d'élongation (stretching)

Ce mode de vibration correspond à un déplacement des atomes selon l'axe de la liaison, néanmoins les angles qui forment ces liaisons restent constants. Ce mode est appelé aussi les vibrations de valence, la figure (-6) représente les deux types (symétrique et antisymétrique) de ce mode.

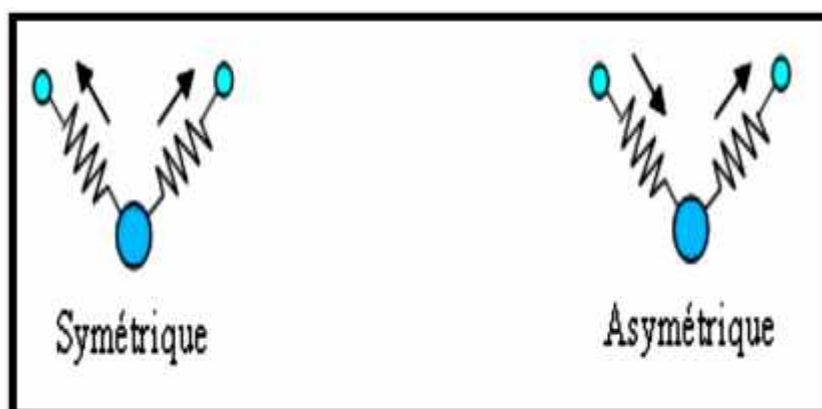


Figure (-6): Modes d'élongation [08]

I-7-2. Mode de torsion ou cisaillement (Bending)

Ce mode de vibration correspond à un changement de direction des liaisons, induisant une déformation de l'angle qu'elles font entre elles. La figure (-7) représente les deux types (torsion et cisaillement) de ce mode.

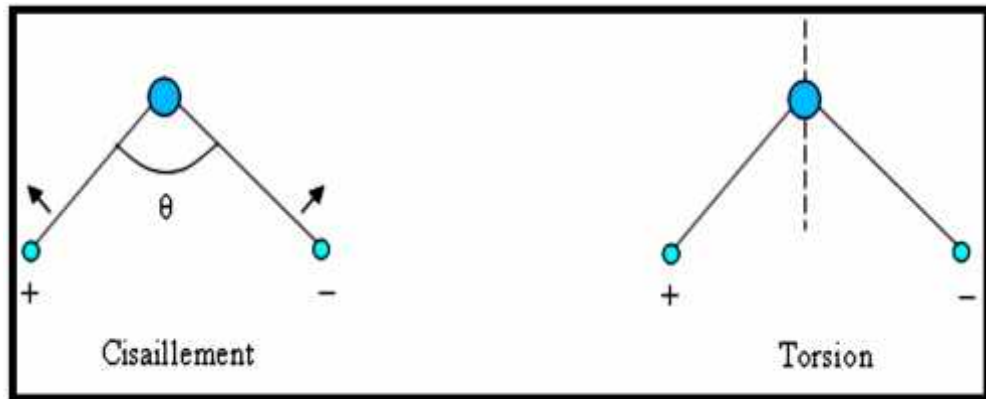


Figure (-7): Mode torsion et cisaillement [07].

I-7-3. Mode de rotation ou balancement (Rocking).

Ce mode de vibration correspond à une oscillation des liaisons autour d'un axe sans déformation de l'angle. La figure (-8) représente les deux types (balancement et rotation pure) de ce mode.

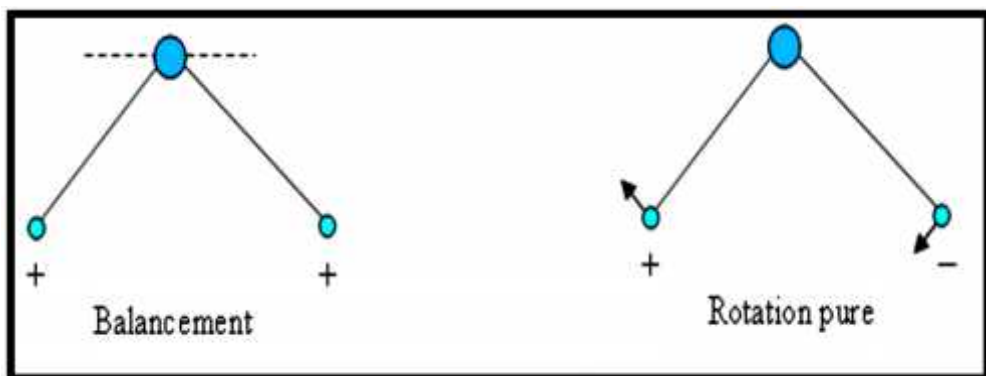


Figure (-8): Mode de balancement et rotation pure [01].

I-8. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge (FT-IR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corrélérer les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration. Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme **400 - 4000 cm^{-1}** [09]. La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en oeuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique [10].

I-8.1. Principe de la technique

Le principe de base de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier {Figure (- 9)} est relativement simple : Le rayonnement électromagnétique provenant d'une source infrarouge est focalisé sur l'interféromètre de Michelson au niveau de la séparatrice, il est converti en un faisceau dont l'énergie est modulée en fonction du temps. Cette modulation est caractéristique du spectre de fréquence initial de la source. Après l'absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé, le signal enregistré par le détecteur se présente sous la forme d'un interférogramme. Ce dernier est reconverti numériquement par la transformée de Fourier en un spectre de fréquences. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette molécule va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise pour les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe [11]. Le domaine infrarouge pour les nombres d'ondes compris entre **4000 cm^{-1}** et **400 cm^{-1}** (soit des longueurs d'ondes comprises entre **2.5** et **25 μm** ou des fréquences comprises entre **120** et **12 THz**) correspond au domaine de vibration des molécules. Les bandes du spectre obtenu correspondent aux différents modes vibrationnels des groupements chimiques (élongations et déformations). Le spectre permet de déduire le type de groupement chimique (longueur d'onde) et leur concentration qui est reliée à l'intensité de l'absorption.

Toutes les vibrations des molécules ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et de ses symétries. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Pour interpréter les bandes observées, il faut se référer aux différents modes de vibration donnant lieu à une résonance [12].

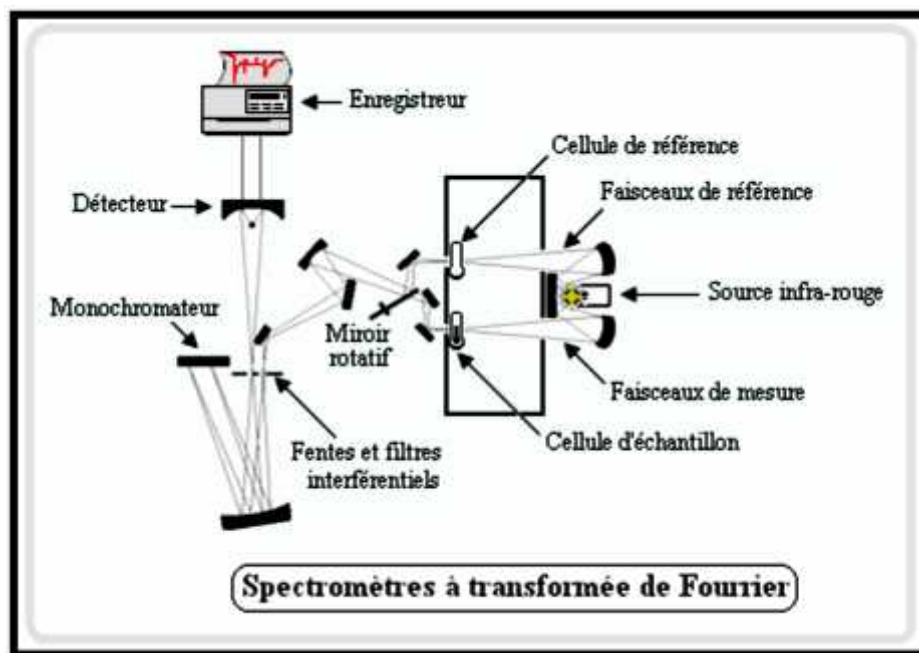


Figure (-9): Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier [06].

I-8.2. Interféromètre de Michelson

L'interféromètre de Michelson qui est au cœur de la plupart des appareils à infrarouge à transformée de Fourier cet équipement remplace maintenant trèsavantageusement le spectromètre traditionnel à monochromateur pour le domaine infrarouge lointain (jusqu'à 10 cm^{-1}), bien qu'il ne soit généralement pas conçu pour permettre directement une étude en double faisceau. Les études sont possibles en transmission et en réflexion, mais imposent une mise sous vide préalable de l'optique. Comme le point important est de produire une différence de marche entre les deux faisceaux, bien des variantes ont été adoptées pour la spectrométrie Infrarouge [13].

L'interféromètre de Michelson {Figure (-10)} est constitué de deux miroirs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Un miroir est mobile alors que l'autre miroir est fixe. Les miroirs sont séparés par une séparatrice (lame semi-réfléchissante) inclinée de 45° par rapport à la direction de propagation du faisceau incident est placée au centre du montage. Dans le domaine spectral MIR (moyen infrarouge), la séparatrice est constituée d'une lame support en KBr et d'un film mince en germanium. Car les matériaux optiques habituellement utilisés dans le visible sont opaques dans le moyen infrarouge [01].

Lorsque la radiation atteint la séparatrice à partir d'une source ponctuelle, **50%** de cette radiation est réfléchi sur la séparatrice en direction du miroir fixe et **50%** est transmise [14]. Les deux faisceaux sont ensuite réfléchis à la surface des deux miroirs et repartent vers la séparatrice où ils se recombinent et interfèrent.

On crée une différence de chemin optique entre les deux faisceaux, ce qui induit une apparition d'interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe [15]. C'est ce déplacement du miroir mobile qui permet de balayer toute la gamme de longueur d'onde [03]. Le faisceau résultant traverse ensuite l'échantillon pour atteindre finalement le détecteur pour être transformé en signal électrique.

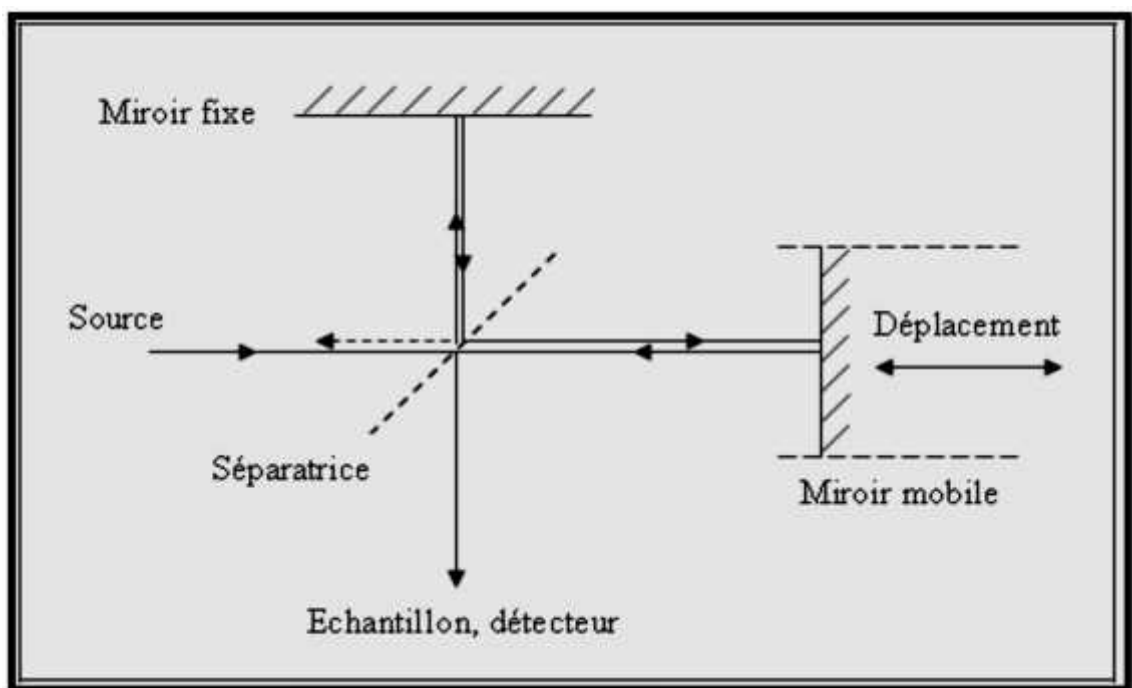


Figure (-10): Interféromètre de Michelson [11].

I-8.3. Transformée de Fourier

La transformation de Fourier est un processus mathématique permettant de décomposer un interférogramme (signal complexe, fonction de temps mais pas forcément périodique) en une somme de signaux simple de fréquences connue donc périodique. La fréquence et l'amplitude de ces signaux sont calculées à partir des données de l'interférogramme. En quelques secondes, l'interférogramme est recueilli par le spectromètre, traité par le calcul de transformation de Fourier et converti pour donner le spectre entier de l'échantillon.

La transformée de Fourier est représentée par la fonction suivante :

$$X(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{-i2\pi ft} dt \quad (.19)$$

Où : t représente le temps, f la fréquence, $x(t)$ le signal dans le domaine temporel, $X(f)$ le signal dans le domaine fréquentiel [01].

I-8.4. Spectre FT- IR

En spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT- IR), l'échantillon soumis à un balayage par un spectre infrarouge. L'intensité absorbée par celui-ci variera donc en fonction de la nature des éléments et des liaisons chimiques qui le composent. Les spectres obtenus représentent pour chaque longueur d'onde, le rapport des intensités transmises. Ce rapport est appelé transmittance T . à partir de la transmittance on détermine l'absorbance A puis l'absorption. L'intensité transmise à travers l'échantillon est définie par la formule suivante:

$$I = I_0 \exp(-k d) \quad (.20)$$

Avec : I l'intensité transmise, I_0 l'intensité incidente, k le coefficient d'absorption de l'échantillon cm^{-1} , d l'épaisseur de l'échantillon (cm).

La transmittance T est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (.21)$$

L'absorbance A est définie par la relation ci-dessous :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (.22)$$

En abscisse, la position de l'absorption IR est en générale présentée en nombre d'onde ($\tilde{\nu}$) qui est relié à la longueur d'onde (λ) de la radiation par :

$$(\text{cm}^{-1}) = 10^4 / (\mu\text{m}) \quad (.23)$$

A cause des perturbations dues aux interactions dipôle/dipôle, les spectres obtenus présentent des pics élargis, appelés bandes d'absorption. Pour interpréter un tel spectre qui est caractérisé par la variation de l'intensité transmise/absorbée en fonction du nombre d'onde, on utilise des tables indiquant les plages d'absorption caractéristiques des différentes fonctions chimiques [01].

I -9. Le spectromètre ATR-IR (réflectance totale atténuée)

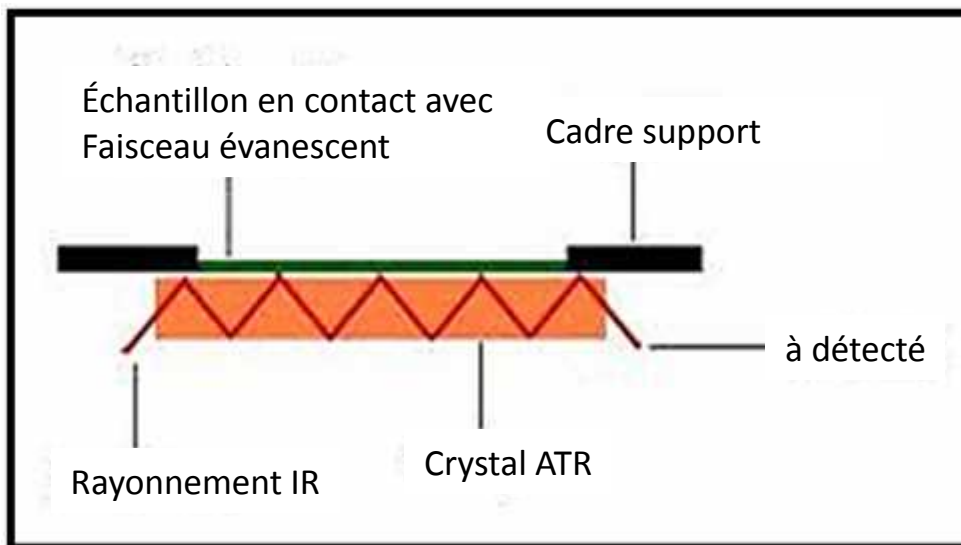


Figure (-11): Schéma illustrant le principe de l'ATR

La réflectance totale atténuée (ATR de l'anglais Attenuated Total Reflectance) est une technique en spectroscopie infrarouge[17], ou plus précisément spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. Elle est basée sur le principe optique de la réflectance, phénomène optique bien connu. Cette méthode ne nécessite que très peu de préparation de l'échantillon, et permet d'analyser aussi bien les liquides que les solides.

I-10 .Principe de l'ATR

Dans la méthode ATR, le faisceau infrarouge est dirigé vers un cristal transparent en IR et avec un indice de réfraction n_2 élevé (diamant, Ge,...). Le principe de l'ATR se base sur une approximation de la loi de Descartes-Snell. Le faisceau IR est réfléchi à l'interface échantillon-cristal puis dirigé vers le détecteur. Afin le détecteur reçoive un signal, il faut que l'échantillon soit en contact intime avec le cristal. Du fait des conditions de continuité du champ électrique, la réflexion n'est pas totale et est perturbée par la formation d'une onde progressive appelée onde évanescente. A chaque réflexion, le faisceau pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon, ce qui provoque des absorptions partielles : c'est la réflectance totale atténuée. Les ondes évanescentes se désintègrent rapidement lorsqu'elles se déplacent à travers l'échantillon.

I- 11. Préparation de l'échantillon

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

- Si le corps est solide, il est broyé avec du bromure de potassium KBr et comprimé en pastille par une presse hydraulique. Il peut aussi être étudié en suspension dans le nujol (mélange d'hydrocarbures paraffiniques de grandes masses molaires).
- Si le corps est à l'état liquide, un film est déposé entre deux pastilles de KBr ou de NaCl (attention : il ne faut pas les laver à l'eau !).
- Si le corps est à l'état gazeux, on utilise des cellules spéciales, jamais en verre car le verre est opaque aux radiations infrarouges.
- Les solvants utilisés pour les solutions doivent très peu absorber dans l'infrarouge. On utilise en général : CCl_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 .

I- 12. Conclusion

Les fréquences de vibration de la plupart des groupes d'atomes caractéristiques des molécules dépendent peu du reste de la molécule : ainsi, les nombres d'onde d'absorption permettent alors simplement la reconnaissance de certaines liaisons ou groupes caractéristiques et donc de certaines fonctions chimiques. Les spectres infrarouges peuvent parfois être très complexes à cause de l'apparition de bandes supplémentaires dues à des harmoniques des fréquences fondamentales d'absorption ou à des combinaisons de certaines fréquences. Mais il n'est pas nécessaire d'être capable d'analyser toutes les bandes apparaissant sur un spectre pour en extraire les informations essentielles et utiles

I- 13. Références

- [01]M. DALIBART, L. SERVANT, “Spectroscopie dans l’infrarouge”,Techniques de l’Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, PP. P 2 845.
- [02]Y. ROGGO, “Détermination de la qualité de la betterave sucrière parspectroscopie proche infrarouge et chimiométrie”, Thèse de doctorat, Universitédes Sciences et Technologies de Lille, 2003.
- [03]C. NAGAMOUTTOU, “Traitement thermique et caractérisation physicochimiquede matériau carbonés”, Rapport de stage, Centre de recherche sur lamatière divisé, Université d’Orléans, 2006.
- [04]U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques. / M9 / Cours de SpectroscopieInfrarouge / A. EL HAJJI & S.ZAYDOUN.
- [05]J-F. LELIEVRE, “Elaboration de SiNx: H par PECVD : optimisation despropriétésptiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques
- [06]Dr. Lotfi Mouni, Maitres de conférences classe A, Cours de spectroscopieInfrarouge, Directeur du laboratoire de recherche LGVRNAQ. “ , Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [07]FouziBouanaka, ” Spectroscopie d’émission optique (SEO) par analyseuoptique multicanaux d’un plasma basse pression ”, mémoire de Magister,UniversitéMentouri - Constantine, 2008.
- [08]J. UBRIG, “Encapsulation de dispositifs sensibles à l’atmosphère par desdépôts couches minces élaborés par PECVD”, Thèse de Doctorat, EcolePolytechnique de France, 2007.
- [09]M.COTTE, J.SUSINI, P.DUMAS « les nouveaux développements en microspectroscopieinfrarouge utilisant le rayonnement synchrotron » Colloque SFμ-2007Grenoble.
- [10]L. Martinez, F. Agnely, J. Siepmann, B. Leclerc , M. Cotte, S. Geiger ET G. Couarraze « Cross-linking of chitosan and chitosan /poly (ethylene oxide) beads: Atheoretical treatment » J. Contr . Release, 02 septembre (2007) -vol 67, p (339-348).
- [11]F.M. BOROUMAND, “Spectroscopie FTIR quantitative de réflectance ettransmittance diffuses”, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale deLausanne, 1991.
- [12]M. DARNON, “Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l’Intégration desMatériauxSiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique”, Thèse de Doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier, 2007
- [13]Bruno Lucas, Thèse de doctorat, Université PARIS XIII, 2004.
- [14]WILSON & WILSON‘S, “Modern Fourier transform infrared spectroscopy”,Edited by d. Barcelo.

- [15] G. FREIMAN, "Dépôt séquentiel d'oxydes par voie humide pour lamicroélectronique",
Thèse de doctorat , Ecole Polytechnique de France, 2006.
- [16] Shigeyuki Tanaka, "Sekigai-Raman Bunseki (Infrared and Raman Analysis)," Kyoritsu
Shuppan Co., Ltd. (1978).
- [17] M., Appliedspectroscopyreviews, 2004, vol.39 no 3, p. 365-384
- [18] W.S. Lau, Infrared characterization for microelectronics, World Scientific, 1999

Chapitre II

Analyses et discussions des spectres FTIR

II - 1. Introduction.

Le précurseur 2-éthylhexanoate de cérium est utilisé dans le procédé de la chimie douce pour synthétiser des solutions afin l'élaboration des films minces CeO₂ par la méthode Métallo-organique (MOD). Dans ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques des carboxylates métalliques. Par la suite nous donnerons en analysant les spectres FTIR des composés Iodate de sodium du méthanol et du propanol.

II – 2. Les carboxylates métalliques : généralités

Les éthylhexanoates métalliques, de formule $M(EH)_m$ avec $EH = Me(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2$, appartiennent à la famille des carboxylates. Ils combinent une longue chaîne organique hydrophobe et une fonction carboxylique ; cette dernière leur confère des propriétés spécifiques en terme de liaison au métal. Ce sont des liquides, incolores à jaunes, miscibles avec les hydrocarbures comme le toluène, le xylène, le styrène.

Ils appartiennent à la famille des savons métalliques qui sont des produits de la réaction entre un métal alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition avec un monoacide carboxylique contenant 6 à 30 atomes de carbones.

D'un point de vue composition, on distingue :

- 🚩 les carboxylates neutres où m est égal à la valence du métal M .
- 🚩 les carboxylates acides dont la formule contient des molécules d'acide lié.
- 🚩 les carboxylates basiques caractérisés par un rapport métal/acide plus grand que dans le cas du savon neutre. Des propriétés particulières peuvent être mises en avant en ajustant la basicité.

Les propriétés des savons métalliques sont déterminées par la nature de l'acide organique, sa concentration ainsi que le type de métal et le solvant.

II -3. Propriétés des carboxylates métalliques.

Les savons métalliques sont très utilisés dans l'industrie des peintures parce qu'ils accélèrent la transformation du liquide "huileux" en un solide élastique. Il est admis depuis longtemps que le métal du carboxylate est le principe actif qui accélère les réactions d'oxydation et de polymérisation associées au séchage. De ce fait, ces carboxylates sont utilisés dans les formulations des vernis. Ils sont également de bons précurseurs pour le dépôt de films par des techniques chimiques en solution (spin-coating, dip-coating). De plus, leur transformation en oxydes est relativement facile. Les propriétés desséchantes des savons métalliques nous ont amenés à nous intéresser à l'éthylhexanoate issu de la réaction d'un métal avec l'acide 2-éthylhexanoïque ($H_3C(CH_2)_3CH(Et)COOH$). Nous parlerons d'abord, dans un paragraphe

bibliographique des applications des éthylhexanoates avant d'exposer leurs propriétés physicochimiques.

II.4. Introduction bibliographique : les éthylhexanoates.

Les éthylhexanoates métalliques présentent des applications diverses en chimie organique et inorganique. L'utilisation la plus fréquente de $[M(EH)_m]$ ($M = Sn, Ni, Zn...$) concerne la catalyse de polymérisation d'oléfines. $[1,2].Ni(EH)_2$ est le meilleur précurseur pour la préparation des catalyseurs Ziegler à base de nickel [3]. Plusieurs articles mentionnent également l'utilisation de ces composés dans le procédé MétalOrganiqueDécomposition (MOD). Cette voie utilise par exemple l'éthylhexanoate de plomb $Pb(EH)_2$ comme source de plomb dans le dépôt de films minces fortement orientés (111) de la céramique ferroélectrique $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT)[4]. Yamaguchi et al [5] ont décrit le dépôt d'une solution de $Fe(EH)_2$ par spin coating sur des substrats de saphir pour former des films épitaxiés de Fe_2O_3 . Par ailleurs, plusieurs études [6-9] ont montré que les éthylhexanoates de bismuth et de strontium peuvent être mélangés pour préparer par voie chimique des films minces ferroélectriques.

La zircone yttriée a été préparée en utilisant le 2-éthylhexanoate d'yttrium avec le propionate de Zr [10]. La phase $BaPbO_3$ a également été déposée à partir d'une solution d'éthylhexanoates de Ba et Pb sur un substrat Pt/Ti/SiO₂/Si [11].

Enfin, les éthylhexanoates ont été utilisés comme précurseurs dans la préparation de films de cuprates supraconducteurs à haute température critique (HTS) par spin coating suivi d'une pyrolyse : c'est le cas de $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ déposé sur substrats monocristallins de saphir [12], BSCCO [13] et YBCO sur substrats d'Ag [14-15].

II.5 Caractérisation de la solution d'éthylhexanoate de cérium.

Les solutions d'éthylhexanoate de cérium dans le toluène, à des concentrations de 0.1 et 0.05M, stockées sous atmosphère inerte, qui ont fait l'objet de notre étude, ont été fournies par la société Epichem. Elles sont relativement visqueuses. La solution de concentration 0.1M a tout d'abord été caractérisée par une réaction de précipitation par un alcool simple, comme le méthanol. En effet, l'ajout de méthanol à la solution initiale provoque la formation d'un précipité blanc dont l'analyse élémentaire (carbone et hydrogène) conduit à la formule $Ce(EH)_3(MeOH)_2$. Ceci montre que dans l'éthylhexanoate de cérium, le métal est bien au degré d'oxydation (III). En outre, il s'agit bien de l'éthylhexanoate neutre.

Les éthylhexanoates métalliques sont des carboxylates qui font partie de la famille des "savons" métalliques. Leur longue chaîne hydrocarbonée augmente la solubilité dans les solvants organiques. Le 2-éthylhexanoate de cérium, $Ce(EH)_3$, a été choisi comme précurseur pour

déposer l'oxyde de cérium CeO_2 servant ainsi de couche tampon sur divers substrats. Nous avons étudié la réactivité de $\text{M}(\text{EH})_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Gd}$) vis-à-vis d'un ligand O-donneur polydente, le triglyme et d'alcools simples (méthanol, éthanol, isopropanol). L'éthylhexanoate d'yttrium en solution dans l'octane ($\text{C} = 0.2\text{M}$) est mis à réagir avec un équivalent de triglyme dans le THF, à température ambiante. Le solide (**15**) obtenu après évaporation à sec est stable à l'air pendant une heure environ. Son spectre IR présente des bandes relatives à EH et triglyme. On suggère une formule $\text{Y}_2(\text{EH})_6(\text{triglyme})$. La nature bidente (pontante et chélatante) des ligands a été déterminée par IR ($\nu = 120 \text{ cm}^{-1}$).

La précipitation de $\text{Ce}(\text{EH})_3$ par le méthanol en excès, à température ambiante, conduit à un composé jaune pâle collant (**16**). L'analyse élémentaire indique la présence de deux molécules de méthanol. On suggère donc la formule $\text{Ce}(\text{EH})_3(\text{MeOH})_2$.

Par ailleurs, nous avons observé que la solution de $\text{Ce}(\text{EH})_3$ dans le toluène, conservée à l'air et à la lumière, subit au cours du temps, des modifications de couleur et de rhéologie. Une exposition à la lumière durant 2-3 jours rend la solution plus liquide et de couleur jaune plus intense. Nous avons cherché à quantifier et expliquer ce phénomène de vieillissement par des mesures infra rouge et de viscosité.

II - 6. Caractérisation par infra rouge

La caractérisation infra rouge du composé $\text{Ce}(\text{EH})_3$ isolé a été réalisée. Le toluène a été éliminé par évaporation sous vide pendant 10 heures pour obtenir un produit pâteux. Le spectre infra rouge (figure II - 1) a été comparé avec le spectre IR de l'acide éthylhexanoïque[16].

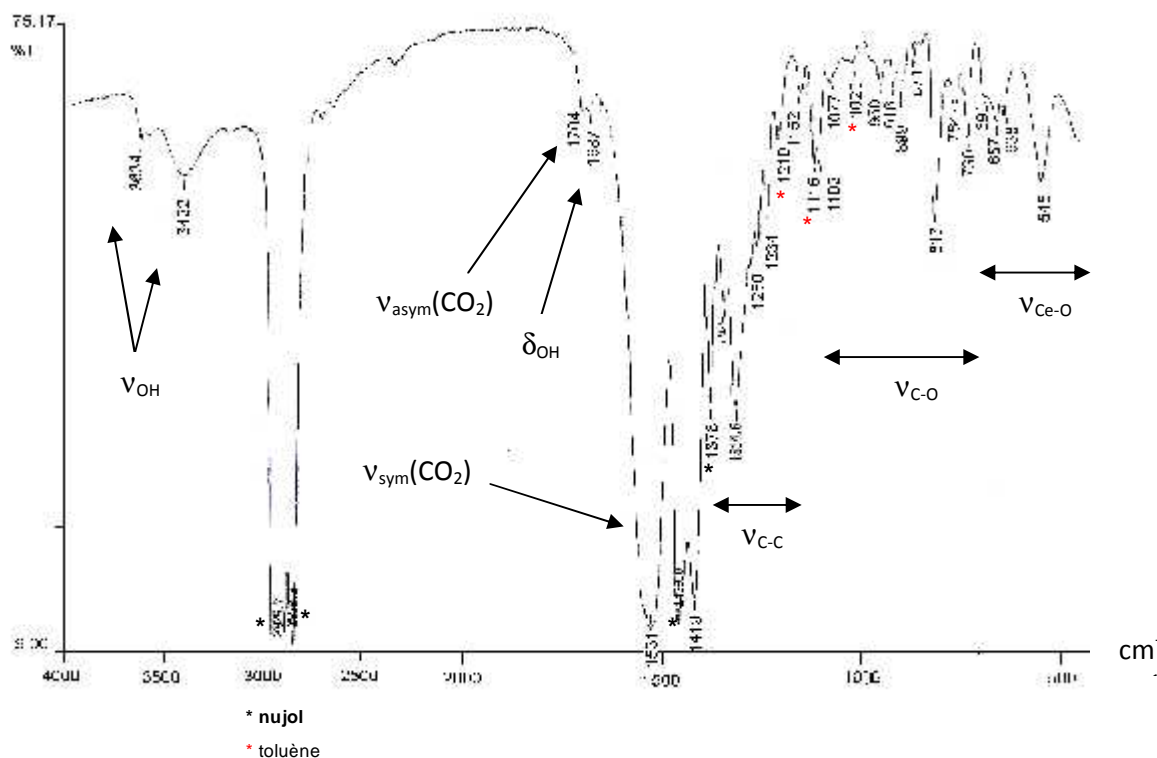


Figure II-1. Spectre infra rouge de l'éthylhexanoate de cérium

Les bandes d'absorption à 3422 et 3634 cm^{-1} ont été attribuées au groupement OH de l'eau (cellules de KBr) et non pas à l'acide éthylhexanoïque caractérisé par une bande d'absorption beaucoup plus large et intense dans la région $2870\text{-}2970 \text{ cm}^{-1}$. La bande d'absorption de la fonction carbonyle $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2) = 1704 \text{ cm}^{-1}$ est peu déplacée par rapport à l'acide libre ($1700\text{-}1730 \text{ cm}^{-1}$). La bande d'absorption à 1531 cm^{-1} est assignée à $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$. La différence de fréquence entre les bandes d'élongation asymétrique et symétrique, $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$, est utilisée pour déterminer le mode de coordination d'un carboxylate avec un métal. Cette valeur décroît lorsque l'on passe du mode monodente au mode ionique puis pontant et enfin bidentate[17]. Dans notre cas, la valeur $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2) = 1704 - 1531 = 173 \text{ cm}^{-1}$, suggère une coordination bidentepontante. De plus, les bandes relatives aux vibrations C-C ($\nu_{\text{C-C}}$) $1102, 1210, 1234, 1260, 1294$ et 1314 cm^{-1}), C-O ($\nu_{\text{C-O}}$) à $730, 950, 1077 \text{ cm}^{-1}$), et les bandes de vibrations métal-oxygène Ce-O ($\nu_{\text{Ce-O}}$) aux faibles nombres d'onde $545, 638, 657 \text{ cm}^{-1}$) sont identifiées et

caractéristiques de $\text{Ce}(\text{EH})_3$. Il subsiste néanmoins une contamination par le toluène à cause de la difficulté à éliminer totalement ce solvant sous vide.

Nous avons observé un vieillissement de la solution qui se traduit aussi sur sa viscosité. Nous allons tenter de discuter cette observation par analogie avec l'éthylhexanoate de Mn [18]. L'étude par spectroscopie infra rouge des films de ce précurseur suggère qu'ils existent sous forme de chaînes ou clusters, le centre métallique étant lié par des ligands éthylhexanoatepontants (figure II - 2). Cette étude met en avant le caractère assembleur du ligand EH, expliquant ainsi la viscosité de la solution d'éthylhexanoate de cérium.

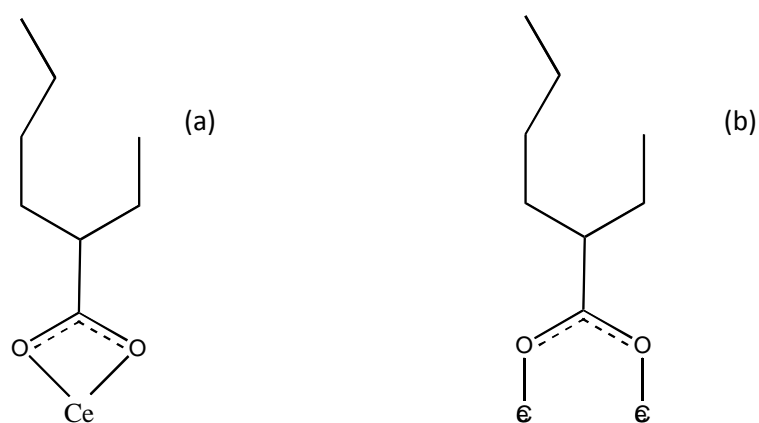


Figure II-2. Mode de coordination bidentchélatant (a) et pontant (b) du ligand 2-éthylhexanoate avec le cérium dans le complexe $\text{Ce}(\text{EH})_3$

Sur la figure II - 3, on a représenté la région carbonyle des spectres IR des deux solutions, polymérique (fraîche) et vieillie 2 semaines. La valeur de $\Delta\nu$ décroît lorsque l'on passe de la solution fraîche à la solution vieillie. Ceci se traduit par une diminution du nombre de ligands pontants par rapport aux ligands chélatant du à l'irradiation UV.

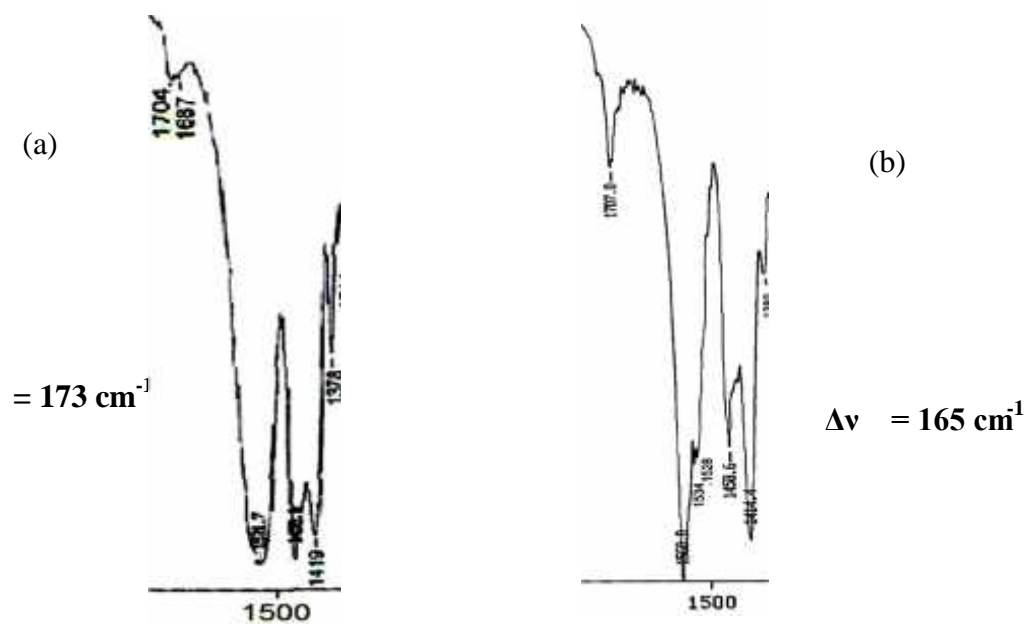


Figure II - 3 Représentation des bandes IR des fonctions carboxylates des composés $\text{Ce}(\text{EH})_3$ frais (a) et

II-7.Méthode d'étude d'un spectre IR :

Il est aussi souvent inutile d'analyser de façon très détaillée, les absorptions C-H vers 3000 cm^{-1} puisque presque tous les composés organiques absorbent dans cette région.

(>1500 cm^{-1}) : La présence ou l'absence des bandes pour les liens C=O, O-H, N-H, C=C, C C C N et NO est généralement évidente et procure des informations structurales importantes.

Essayer de trouver d'autres bandes caractéristiques des fonctions comprenant un C=O :

- doublet $\nu_{\text{C-H}}$ des aldéhydes entre 2650 et 2800 cm^{-1} .
- bande large et forte $\nu_{\text{O-H}}$ des acides entre 2500 et 3300 cm^{-1}
- bande très forte $\nu_{\text{C-O}}$ des esters à 1200 cm^{-1}

Vérifier la fréquence d'absorption du $\nu_{\text{C=O}}$ en fonction des autres bandes trouvées :

- 1660-1685 cm^{-1} pour les amides
- 1700 cm^{-1} pour les acides
- 1715 cm^{-1} pour les cétones
- 1720-1725 cm^{-1} pour les aldéhydes
- 1740-1755 cm^{-1} pour les esters
- 1780-1850 cm^{-1} pour les lactones

Si C=O est absent, recherchez la présence des fonctions suivantes:

Alcool: recherchez la large bande OH vers 3600-3300 cm^{-1} .

Phénol: pour les phénols, confirmez aussi la présence d'un cycle aromatique ?

Confirmation de la présence d'un cycle aromatique

- Des doubles liaisons C=C génèrent une bande faible vers 1650 cm^{-1} , des bandes, moyennes à fortes, dans la région de 1650 à 1450 cm^{-1} indiquent souvent la présence d'un cycle aromatique.

La présence de bandes CH à la gauche de 3000 cm^{-1} (=C-H) confirme la présence d'une ou plusieurs insaturations.

II-8. Les Spectres FTIR des composés Iodate de sodium, Méthanol et Propanol.

Dans les figures II – 4, II – 5 et II – 6 représentées ci-dessous nous donnons des bandes IR des composés NaIO_3 , méthanol et propanol

- ✚ L'**iodate de sodium** est un composé chimique de formule NaIO_3 . C'est un sel de l'acide iodique HIO_3 . C'est un agent oxydant et donc un comburant responsable d'incendies lorsqu'il est en contact avec des matériaux combustibles ou des agents réducteurs.

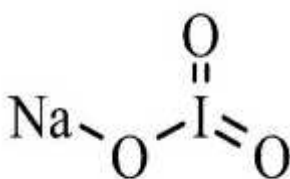


Figure II-4: Molécule de l'iodate de sodium.

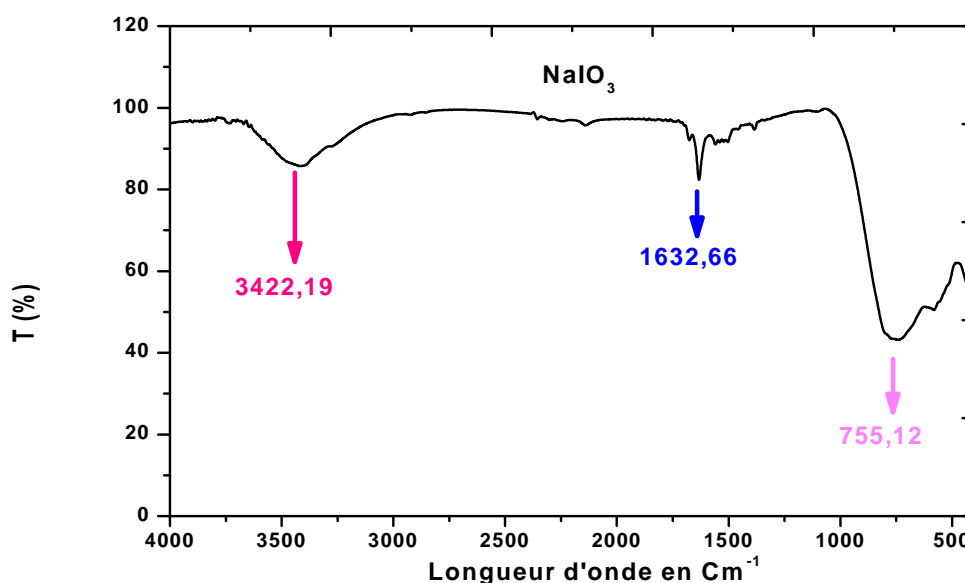


Figure II-5. Spectre FTIR du composé Iodate de sodium (NaIO_3).

Les bandes d'absorption observées sur les spectres obtenus ne peuvent pas être interprétées après 650 cm^{-1} (14.4 mm) du fait de la technique utilisée (ATR). Les bandes d'absorption présentes autour de 750 cm^{-1} sont dues aux vibrations des liaisons I-O du groupement IO_3^- .

Et bandes des nombre d'onde 3422.19 cm^{-1} est vibrations des liaisons OH

Ils existent quatre modes principaux de vibration pour l'anion iodate qui sont actives en infrarouge et en Raman :

- (a) 1 : élongation symétrique O-IO₂ à 630-7800 cm⁻¹ (12.8-15.9 mm)
- (b) 2 : déformation symétrique -O.IO₂ à 350-400 cm⁻¹ (25-28.6 mm)
- (c) 3 : élongation antisymétrique à 730-820 cm⁻¹ (12.2-13.7 mm)
- (d) 4 : déformation asymétrique à 330 cm⁻¹ (30.3 mm)

Dans les composés iodates, les bandes d'absorption dominantes se trouvent entre 700 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹, les modes de vibration correspondants sont : 1, 2, 2, 3, 2, 4 et 2 + 4. Des travaux ont montré que le mode 3 pouvait se fragmenter en deux sous modes 3a et 3b.

Les bandes de vibration de liaison M-O dans les structures iodates se situent généralement entre 400 cm⁻¹ et 500 cm⁻¹. Les absorptions IR les plus fortes sont souvent dues à des groupes très polaires tels que C=O, N-O, O-H. Un composé est considéré comme transparent lorsque la transmittance est supérieure à 50%.

- ✚ Le **méthanol** (ou **alcool méthylique**, **carbinol**, **alcool de bois**, **naphte de bois** ou **esprit de bois**) est un composé chimique de formule : CH₃OH (souvent abrégé en MeOH). C'est le plus simple des alcools. C'est un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (alcool éthylique).

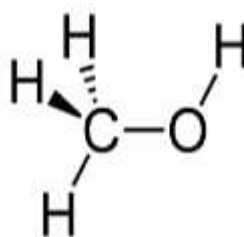


Figure II-6: Molécule de méthanol

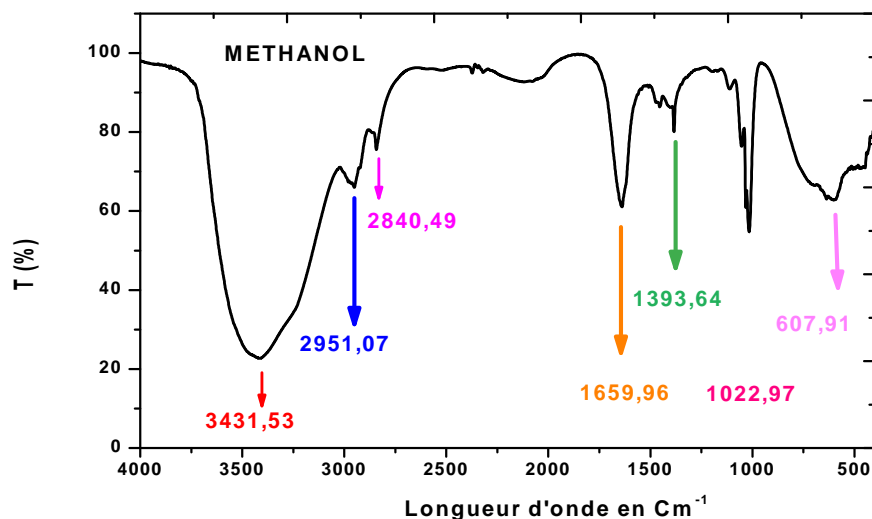
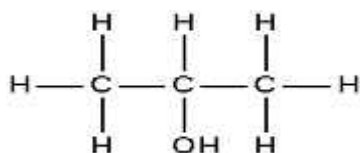


Figure II-7. Spectre FTIR du composé méthanol (CH_3OH).

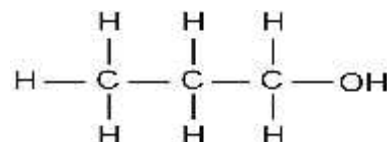
- (1) La bande large entre 3100 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} est attribuable à la vibration de valence OH d'un vibreur OH engagé dans une liaison hydrogène.
- (2) On trouve principalement les vibrations d'élongation de la liaison C–H asymétrique dans le nombre d'onde $2951,07\text{ cm}^{-1}$. elle-même étant dans 2840 cm^{-1} symétrique
- (3) Un alcool primaire présente une élongation C-O entre 1000 et 1075 cm^{-1} fréquence plus faible que celle d'un alcool secondaire.

Le terme **propanol** est le nom de deux alcools de formule brute $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$:

- propan-1-ol ou **n-propanol** ou alcoolpropylique, isomère appelé parfois « propanol », $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
- propan-2-ol ou **isopropanol** ou alcool isopropylique ou IPA, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$.



propan-2-ol



propan-1-ol

Figure II-8: Molécule de propanol

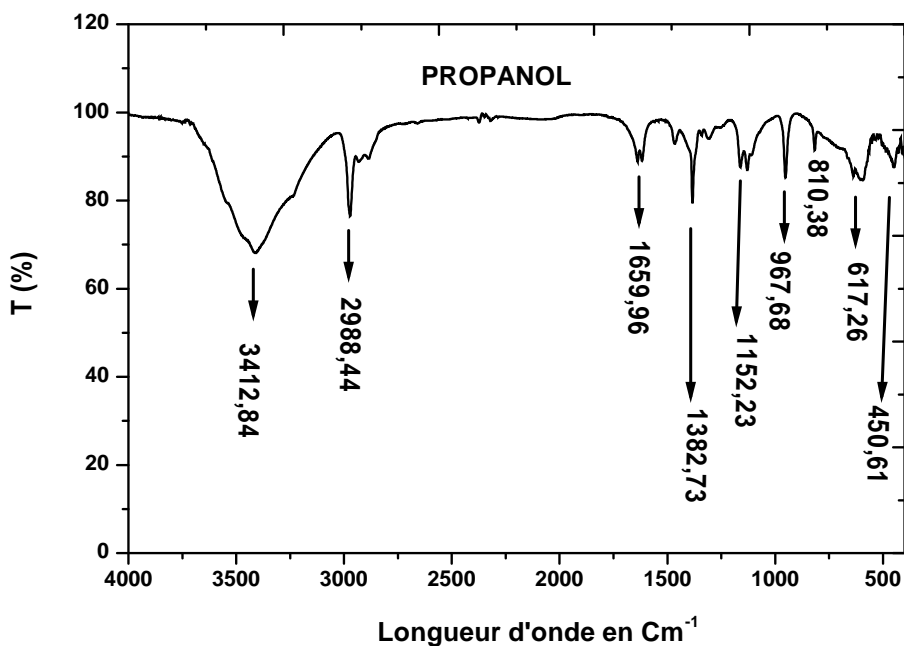


Figure II-9. Spectre FTIR du composé propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$).

- (1) Les bandes d'absorption entre 3500 et 3100 cm^{-1} est vibrations d'élongation de groupement OH (simple pont).
- (2) Les bandes d'absorption présentes entre 2850 et 3000 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons C-H de groupement CH_3
- (3) On trouve principalement les vibrations d'élongation de la liaison C-O entre (1150 et 1300 cm^{-1}).

II – 9. Conclusión.

Le précurseur qui a retenu notre attention, l'éthylhexanoate de cérium $\text{Ce}(\text{EH})_3$, appartient à la famille des savons métalliques. Ces composés sont très largement utilisés dans la composition des peintures pour leurs propriétés vernissantes. La solution de $\text{Ce}(\text{EH})_3$ dans le toluène, avec une viscosité adaptée et des conditions de stabilité désormais connues, offre d'excellentes propriétés pour des dépôts de couches minces. Sa transformation en oxyde à relativement basse température (750°C) et en atmosphère dépourvue d'oxygène, ce qui est un avantage pour la formation de films sur substrats sensibles à l'oxydation, comme le nickel.

II - 10. Références.

- [1]M. Mizutani., S. C. Arnold, T. Matsuda, *Biomacromolecules* 2002, **3**, 668
- [2]K. Aoi, H. Aoi, M. Okada, *Macromolecular Chemistry and Physics* 2002, **203**, 1018
- [3]S. Sabata, J. Hetflejs, *Journal of Applied Polymer Science* 2002, **85**, 1185
- [4]M. H. M. Zai, A. Akiba, H. Goto, M. Matsumoto, E. M. Yeatman, *Thin Solid Films* 2001, **394**, 97
- [5]I. Yamaguchi, T. Terayama, S. Ohnishi, T. Manabe, T. Shimizu, T. Kumagai, S. Mizuta, *Thin Solid Films* 2001, **391**, 157
- [6]J. P. Mercurio, J. H. Yi, P. Thomas, M. Manier, *Journal of the European Ceramic Society* 1999, **19**, 1439
- [7]L. Nibou, A. Aftati, M. El-Farissi, J. P. Mercurio, *Journal of the European Ceramic Society* 1999, **19**, 1383
- [8]J. H. Yi, P. Thomas, M. Manier, J. P. Mercurio, I. Auberteau, R. Guinegretiere, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1998, **13**, 885.
- [9]J. H. Yi, P. Thomas, M. Manier, J. P. Mercurio, I. Auberteau, B. Frit, *Journal de Physique IV* 1998, **8**, 225
- [10]J. A. Cairns, G. J. Berry, G. J. Callon, R. D. Smith, *PCT Int. Appl.* (2003), 33 pp. CODEN: PIXXD2 WO 0321004.
- [11]C. L. Sun, H. W. Wang, M. C. Chang, M. S. Lin, S. Y. Chen, *Materials Chemistry and Physics* (2003), **78**, 507
- [12]B. T. Collins, J. A. Ladd, J. R. Matey, *Journal of Applied Physics* 1991, **70**, 2458
- [13]S. J. Golden, T. E. Bloomer, F. F. Lange, M. Segadaes, K. J. Vaidya, A. K. Cheetham, *Journal of the American Ceramic Society* 1991; **74**, 123
- [14]H. Nasu, T. Nakamoto, T. Hasegawa, H. Kobayashi, M. Fukushima, T. Shiono-T, *Showa Wire and Cable Review* 1989 ;**39**, 140
- [15]M. E. Gross, P. K. Gallagher, W. L. Brown-W.L., *Solid State Ionic* 1989, **32-33**, 1051
- [16]Aldrich Library of Infrared Spectra by C. J. Pouchert. 1970, Aldrich Chemical Company, INC
- [17]K. Nakamoto, *InfraRed and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed. Jhon Wiley, New York, 1986
- [18]H. J. Zhu, R. H. Hill, *Journal of Non Cryst. Solids* 2002, **311**, 174

Conclusion générale

Conclusion générale.

Le but du travail présenté dans ce mémoire est l'étude d'analyse de spectre infrarouge de quelque matériau.

Cette étude montre que :

Un spectre IR d'un échantillon indique la transmittance fonction du nombre d'onde. Le nombre d'onde est inverse de la longueur d'onde. L'interprétation de ce spectre consiste à faire correspondre les bandes d'absorption avec les liaisons chimiques correspondantes, et par extension les groupes caractéristiques de la molécule.

La spectroscopie IR permet d'identifier des molécules, de tester la présence de molécules dans un échantillon, ou servir dans le cadre d'un dosage.

Lorsqu'un échantillon est traversé par un faisceau lumineux IR, une partie de la lumière est absorbée. C'est grâce à cette absorption que nous allons pouvoir détecter la présence de groupements d'atomes caractéristiques. Les molécules, au passage du rayonnement IR, subissent des mouvements de vibration internes (d'élongation et de déformation). Ces vibrations sont à l'origine des pics et des bandes d'absorption.

Un spectre IR est constitué par la représentation des variations du pourcentage de transmission (rapport entre l'intensité transmise et l'intensité incidente) en fonction du nombre d'onde, exprimé en cm^{-1} . En abscisse est représenté, de droite à gauche, le nombre d'onde noté $\nu = 1 \text{ en } \text{cm}^{-1}$. En général, le spectre s'étend de $600 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$ (équivalent à des énergies absorbées de $7 \text{ à } 48 \text{ kJ.mol}^{-1}$), ce qui permet un changement de niveau vibrationnel s'accompagnant en général d'un changement de niveau rotationnel). En ordonnée, la transmittance exprimée en %. Une transmittance de 100% signifie qu'il n'y a pas d'absorption. Les bandes d'absorption d'un spectre IR pointent donc vers le bas. Sur un spectre IR, on visualise des bandes ou des pics d'absorption. Les bandes d'absorption sont donc dirigées vers le bas. On distingue deux grandes régions : la région (à gauche du spectre) contient les bandes de vibration d'élongation des principaux groupes caractéristiques. Des tables fournissent le nombre d'onde correspondant aux différentes fonctions et permettent leur identification ; la région (à droite du spectre) contient les bandes de vibrations d'énergie plus faible (élongation des liaisons simples et déformation). Cette zone, généralement complexe et difficile à interpréter, est appelée empreinte digitale de la molécule (qui caractérise la molécule); mais il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis. Dans ce travail on a choisi d'étudier et d'analyser et discuter des spectres FTIR d'un carboxylate métallique d'éthylhexanoate de

cérium afin de voir sa stabilité dans le temps lorsqu'est dissout dans dissolvant. Et nous terminons par les Spectres FTIR des composés Iodate de sodium, Méthanol et Propanol.

في هذا البحث نقدم مفاهيم نظرية على مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء. في البداية قدمنا مبدأ الإشعاع الكهرومغناطيسي وكذلك فكرة مستويات الطاقة لجزيء في مبدأ التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لجزيء ثنائي الذرة ومتعدد الذرات. لقد رأينا أيضاً أوضاع الاهتزاز مثل وضع التمدد ووضع التآرجح أو الدوران ، ودرسنا التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لكاربوكسيلات معدنية من FTIR بعد ذلك ، ناقشنا تحليلات أطياف (FT-IR) (التقنية وطيف FT-IR) للتحويل من فورييه السيريوم لرؤية استقرارها مع مرور الوقت عند إذابة في المذيب. وننتهي مع أطياف من مركبات اليود ethylhexanoate الصوديوم والميثانول والبروبانول.

الكلمات المفتاحية : - FTIR - $Ce(EH)_3$ - اليود الصوديوم - الميثانول البروبانول

Résumé

Dans cette recherche nous présentons des notions théoriques sur le principe des spectroscopies IR. En premier nous avons présenté le principe du rayonnement électromagnétique ainsi la notion des niveaux d'énergie d'une molécule dans le principe de la spectroscopie infrarouge d'une molécule diatomique et polyatomiques. Nous avons aussi vu Modes vibrationnels comme le mode d'élongation (stretching) et le mode de rotation ou balancement, et nous avons étudié la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), technique et le spectre FT-IR. Ensuite, nous avons abordé Sur Analyses et discussions des spectres FTIR d'un carboxylates métalliques d'éthylhexanoate de cérium afin de voir sa stabilité dans le temps lorsqu'est dissout dans dissolvant. Et nous terminons par les Spectres FTIR des composés Iodate de sodium, Méthanol et Propanol.

Mots clés : FTIR – $Ce(EH)_3$ – Iodate de sodium –Méthanol - propanol

Summary

In this research we present theoretical notions on the principle of IR spectroscopies. First we presented the principle of electromagnetic radiation as well the notion of the energy levels of a molecule in the principle of infrared spectroscopy of a diatomic and polyatomic molecule. Vibrational modes such as the stretching mode and the rotation or swing mode were also studied, and we studied the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) technique and the FT-IR spectrum. Next, we discussed analyzes of FTIR spectra of a metal carboxylates of cerium ethylhexanoate to see its stability over time when dissolved in solvent. And we end with the FTIR spectra of sodium iodate compounds, methanol and propanol.

Key words: FTIR- $Ce(EH)_3$ - sodium iodate- methanol- propanol.