

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de
Master II

Filière Physique
Spécialité : Physique des Matériaux

Présenté par :

M^{elle} BOUCIF Nemra

Thème :

Etude expérimentale et théorique des propriétés vibrationnelles et diélectriques du 1-éthyle-3-méthylimidazolium-thiocyanate

Date de Soutenance : 11 /07/2021

Devant le jury :

M. DEBDAB Mansour	Professeur	Président
M. MOUMENE Taqyieddine	MCA	Examineur
M. BELARBI El Habib	Professeur	Encadrant
Mme DRISSI Mokhtaria	MCA	Invitée

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2020/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي جَعَلَ مِنَ
النَّارِ سَمُوكًا
وَالَّذِي جَعَلَ
لِلنَّجْمِ كُتُبًا
وَالَّذِي جَعَلَ
لِلْقَمَرِ نُجُومًا
وَالَّذِي جَعَلَ
لِلشَّمْسِ كُرْسِيًّا
مُجِيدًا
وَالَّذِي جَعَلَ
لِلنَّجْمِ كُتُبًا
وَالَّذِي جَعَلَ
لِلْقَمَرِ نُجُومًا
وَالَّذِي جَعَلَ
لِلشَّمْسِ كُرْسِيًّا
مُجِيدًا



Je dédie ce modeste travail
A mes chers parents pour leur soutien,
leur patience, leur encouragement
durant mon parcours scolaire.

A mes sœurs et mon frère ainsi à toute
ma famille.

A tous mes amis, et à l'ensemble des
étudiants de la promotion.

Boucif Nemra



Remerciements

*Tout d'abord, je tiens à remercier **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage la patience et la santé durant toutes ces années d'études et que grâce à lui ce travail a pu être réalisé.*


Ce travail a été réalisé au laboratoire de Synthèse et Catalyse à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret.

*Au terme de ce mémoire, je tiens particulièrement à remercier mon encadreur Monsieur le Professeur **BALARBI El-Habib** pour le soutien, l'aide et les conseils précieux qu'il m'a apportés tout au long de ce travail, je lui exprime toute ma gratitude.*

*Je voudrais remercier Monsieur le Professeur **DEBDAB Mansour** Professeur au département de chimie et Chef d'équipe au laboratoire Synthèse et Catalyse, qui a bien voulu présider ce jury. Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour être toujours disponible pour répondre aux besoins des étudiants. Et je remercie vivement **M. MOUMENE Taqyieddine** Maitre de Conférence A au département de chimie et membre du laboratoire Synthèse et Catalyse de l'université **IBN Khaldoune** Tiaret qui ont bien voulu examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier **Mme DRISSI Mokhtaria** Maitre de conférence A au département de chimie et membre du laboratoire Synthèse et Catalyse de l'université **IBN Khaldoune** Tiaret. J'adresse mes plus sincères remerciements aussi à **Mr CHAKER YACINE** pour son précieux aide au cours de mon travail*

Enfin, je tiens à remercier tous les enseignants du département de physique pour leur disponibilité et surtout leur patience, durant notre cursus universitaire.



Sommaire

Sommaire

Dédicaces

Remerciements

Liste des figures I

Liste des tableaux III

Liste des abréviations IV

Introduction générale 01

Chapitre I : généralités sur les liquides ioniques

I. Introduction 02

I.1. Définition et structures des liquides ioniques 02

I.2. Historique des liquides ioniques 03

I.3. Synthèses des liquides ioniques 05

I.3.1. Réaction de quaternisation 06

I.3.2. Réaction d'échange de l'anion 07

I.4. propriétés physico-chimiques des liquides ioniques 09

I.4.1. Point de fusion 09

I.4.2. Densité 09

I.4.3. Viscosité 10

I.4.4. Solubilité	10
I.4.5. Stabilité thermique	10
I.5. Propriétés électro-chimiques des liquides ioniques	11
I.5.1. Conductivité	11
I.5.2. Stabilité électro-chimique	11
I.6. Propriétés de 1-éthyle-3-methylimidazolium-thiocyanate	12
I.6.1. Imidazolium	12
I.6.2. 1-éthyle-3-methylimidazolium-thiocyanate	12
I.7. Application des liquides ioniques	12
I. Conclusion	14
Références	15

Chapitre II : Spectroscopies vibrationnelles

II. Introduction	19
II.1. Spectroscopie IR	19
II.1.1. Définition de spectroscopie IR	19
II.1.2. Principe de la spectroscopie IR	19
II.1.3. Vibrations moléculaires	20
II.1.3.1. Molécule diatomique	20

II.1.4.2. Modes vibrationnels	22
II.1.5. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	23
II.1.5.1. Spectromètre FTIR	23
II.1.5.2. Avantages de la spectroscopie FTIR	26
II.1.5.3. Domaines d'application de la spectroscopie FTIR	27
II.2.Spectroscopie Raman	27
II.2.1. Définition de spectroscopie Raman	27
II.2.2. Principe de spectroscopie Raman	27
II.2.3. Modes de vibration (phonons)	28
II.2.4. Domaines d'applications de la spectroscopie Raman	29
II.2.5. Avantage de la spectroscopie RAMAN	29
II.2.6. Inconvénients du spectre RAMAN	30
II. Conclusion	31
Références	32

Chapitre III : Propriétés diélectriques des liquides

III.1.Matériaux diélectriques	33
III.2.Relaxation diélectrique	33
III.2.1. Mécanismes de la polarisation	33
III.2.1.a. La polarisation électronique P_e	34

III.2.1.b. La polarisation atomique ou ionique P_{at}	34
III.2.1.c. La polarisation d'orientation ou dipolaire P_{or}	34
III.2.1.d. La polarisation interfaciale P_{int}	34
III.3. Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques	35
III.3.1. Permittivité et facteur de dissipation (pertes) diélectrique	35
III.3.2. Constante diélectrique et permittivité relative	37
III.3.3. Permittivité relative complexe et perte diélectrique	38
III.3.4. La conductivité électrique	39
III.4. Facteurs influençant la polarisation	40
III.4.1. Influence de la fréquence	40
III.4.2. Influence de la température	41
III.5. Relaxations du type Debye	41
III.6. Distribution des temps de relaxation	41
III.6.1. Relation de Cole-Cole	42
III.6.2. Relation de Davidson-Cole	42
III.6.3. Relation de Havriliak-Negami	42
III.7. Variation du temps de relaxation en fonction de la température	42
III.7.1. Comportement de type Arrhenius	42
III.7.2. Comportement de type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)	43
III.8. Energie d'activation	43
III. Conclusion	44
Références	45

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV. Introduction	47
IV.A.1. Méthodes de calcul des propriétés vibrationnelles	47
IV.A.2. Logiciel Gaussian	47
IV.A.2.1. Description du logiciel	47
IV.A.2.2. Méthodes de calculs accessibles sur Gaussian	47
IV.A.3. Calcul des spectres théoriques	48
IV.A.3.1. Méthode de calcul	48
IV.A.3.1.1 Choix de la fonctionnelle	48
IV.A.3.2. Spectre IR	48
IV.B.1. Mesures diélectriques	50
IV.B.1.1. Principe de la mesure par spectroscopie diélectrique	50
IV.C. Résultats et discussions	51
IV.C.1. Etude en spectroscopies vibrationnelles à température ambiante	51
IV.C.1.1. Etude expérimentale par spectroscopie FTIR-ATR du liquide ionique ([EMIM⁺][SNC⁻]) à température ambiante	51
IV.C.1.1.1. Région 1200-650 cm⁻¹	52
IV.C.1.1.2. Région 2000-1200 cm⁻¹	53

IV.C.1.1.3. Région 4000-2000 cm⁻¹	53
IV.C.2. Étude des modes de vibration par logiciel Gaussian	54
IV.C.2.1. Etude en spectroscopie IR du liquide ionique ([EMIM⁺][SNC⁻])	54
IV.C.2.1.1. Région 1300-650 cm⁻¹	55
IV.C.2.1.2. Région 2400-1300 cm⁻¹	55
IV.C.2.1.3. Région 3500-2400 cm⁻¹	56
IV.C.3. mesure diélectrique du 1-éthyle-3-methylimidazolium-thiocyanate ([EMIM⁺][SNC⁻]) :	59
IV.C.3.1. Variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence à température ambiante	59
IV.C.3.2. L'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence à température ambiante	59
IV.C.3.3. Variation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle d'impédance à température ambiante	60
IV. Conclusion	62
Références	63
Conclusion générale	64

Listes des figures

Figure. I.1	Structure chimique des cations des LIs.	03
Figure. I.2	Le sel d'heptachloroaluminate	04
Figure. I.3	Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques	05
Figure. I.4	Différentes voies de synthèse des sels ioniques.	06
Figure. I.5	Réaction de protonation de l'imidazole.	06
Figure. I.6	Réaction de substitution nucléophile d'halogénure d'alcanes par l'imidazole.	07
Figure. I.7	Traitement direct du sel imidazole par l'acide de Lewis.	08
Figure. I.8	Réaction d'échange de l'anion.	08
Figure. I.9	Application des liquides ioniques	13
Figure II.1	Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.	20
Figure II.2	Modèle mécanique de la molécule diatomique.	20
Figure II.3	Influence de la force de liaison sur la fréquence de vibration	21
Figure II.4	Influence de la masse réduite sur la fréquence de vibration	21
Figure II.5	modes de vibration	22
Figure II.6	Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre FTIR.	24
Figure II.7	Schéma d'un interféromètre de Michelson.	25
Figure II.8	Schéma simplifié des modes d'acquisition spectrales en spectroscopie IR.	26
Figure II.9	Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécule.	28
Figure III.1	Les différents types de polarisation	35
Figure III.2	Répartition des charges dans un condensateur plan comportant entre ses électrodes (a) du vide et (b) un matériau diélectrique	37
Figure III.3	(a) Condensateur contenant un matériau soumis à un champ électrique sinusoïdal, (b) Diagramme de Fresnel d'un diélectrique imparfait	39
Figure III.4	Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance	40
Figure III.5	Détermination de l'énergie d'activation relative aux pics de la relaxation pour [MPrPPI ⁺][BF ₄ ⁻] et [MBPPI ⁺][BF ₄ ⁻] selon le modèle de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT).	43
Figure IV.1	Représentation de la molécule ([EMIM ⁺][SNC ⁻]).	49
Figure IV.2	spectre d'IR théorique de ([EMIM ⁺][SNC ⁻]).	49
Figure IV.3	Montage de l'échantillon entre les électrodes.	50
Figure IV.4	Spectre FTIR-ATR du ([EMIM ⁺][SNC ⁻]) dans la zone spectrale 4000-650 cm ⁻¹ .	51
Figure IV.5	Spectre FTIR-ATR du ([EMIM ⁺][SNC ⁻]) dans la zone spectrale 1200-650cm ⁻¹ .	52

Figure IV.6	Spectre FTIR-ATR du ([EMIM ⁺][SNC ⁻]) dans la zone spectrale 2000-1200 cm ⁻¹ .	53
Figure IV.7	Spectre FTIR-ATR du ([EMIM ⁺][SNC ⁻]) dans la zone spectrale 4000-2000 cm ⁻¹ .	54
Figure IV.8	Spectre IR du ([EMIM ⁺][SNC ⁻]) dans la zone spectrale 4000- 650cm ⁻¹ .	54
Figure IV.9	Spectre IR du ([EMIM ⁺][SNC ⁻]) dans la zone spectrale 1300-650 cm ⁻¹ .	55
Figure IV.10	Spectre IR du ([EMIM ⁺][SNC ⁻]) dans la zone spectrale 2400-1300 cm ⁻¹ .	55
Figure IV.11	Spectre IR du ([EMIM ⁺][SNC ⁻]) dans la zone spectrale 3500-2400 cm ⁻¹ .	56
Figure IV.12	Spectre FTIR-ATR et IR par Gaussian du ([EMIM ⁺][SNC ⁻]) dans la zone spectrale 4000- 650 cm ⁻¹ .	58
Figure IV.13	la variation de la partie réelle en fonction de la fréquence.	59
Figure IV.14	la variation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence.	60
Figure IV.15	Variation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle d'impédance.	60
Figure IV.16	Le circuit équivalent de l'échantillon ([EMIM ⁺][SNC ⁻]).	61
Figure IV.17	Diagramme de Nyquist du circuit équivalent comparé à celui obtenu à partir des résultats expérimentaux.	61

Liste des Tableaux

Tableau .I.1	Exemple d'anions de LIs	03
Tableau .I.2	Propriétés du liquide ionique imidazolium.	12
Tableau .I.3	Propriétés du liquide ionique 1-éthyle-3-méthylimidazolium-thiocyanate.	12
Tableau.IV.1	Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour l'échantillon ([EMIM ⁺][SNC ⁻]).	51
Tableau.IV.2	Les bandes FTIR-ATR et IR par Gaussian observées et leur assignation pour l'échantillon ([EMIM ⁺][SNC ⁻]).	56

Liste des abréviations

RTILS: Room temperature ionic liquids.

LI: Liquide ionique

LIS: Liquides ioniques.

IR: Infrarouge

RMN: Résonance magnétique nucléaire

FTIR: Fourier Transform Infrared

ATR: Réflectance totale atténuée

Cations

[EMIM]: 1-éthyl-3-méthylimidazolium

[EMMIM]: 1-éthyl-2, 3-diméthylimidazolium

[MBPPI]: tétraméthylène bis méthyl pipéridinium

[MPrPPI]: triméthylène bis méthyl pipéridinium

Anions

[Cl]: Chlorure

[Br]: Bromure

[I]: Iodure

[BF₄]: Tétrafluoroborate

[PF₆]: Hexafluorophosphate

[CF₃SO₂⁻]: Trifluoromethanesulfonate

[NaOTf]: Sodium Trifluoromethanesulfonate

[SCN]: Thiocyanates

Unité

°C: Degré Celsius.

cP: Centi Poise

V: Volt

S: Second

m: Metre

g: Gram

Mol: Mole

Hz: Hertz

Symboles

ϵ_0 : Permittivité du vide

ϵ_r : Permittivité relative

ϵ : Permittivité absolue

C_0 : Capacité à vide

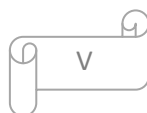
c : Capacité

J : Densité de courant

Tan δ : Angle de perte

T_V : Température de Vogel

τ : Temps de relaxation



Fonctionnelles

CAM-B3LYP: Handy and coworkers' long-range-corrected version of B3LYP using the Coulomb-attenuating method [[Yanai04](#)].

WB97XD: The latest functional from Head-Gordon and coworkers, which includes empirical dispersion. The **wB97** and **wB97X** variations are also available. These functionals also include long-range corrections.

B3P86 Specifies the same functional with the non-local correlation provided by Perdew 86, and **B3PW91** specifies this functional with the non-local correlation provided by Perdew/Wang 91.

Introduction

Générale

Introduction générale

Les liquides ioniques sont utilisés pour le remplacement des solvants organiques volatils (SOV) dans le cadre du développement durable. Ils représentent une nouvelle génération des solvants aux propriétés physico-chimiques remarquables parmi lesquelles leurs très faibles tensions de vapeur, leur grande stabilité thermique, température de fusion ($T_f < 100$), et une conductivité très élevée. Ces caractéristiques sont modifiables à souhait en faisant varier la structure de l'anion et du cation.

Dans le cadre de ce travail nous allons étudier les propriétés vibrationnelles et diélectriques du 1-ethyle-3-methylimidazolium-thiocyanate.

Dans le premier chapitre on présente une recherche bibliographique sur les liquides ioniques, leurs différentes propriétés et leurs applications.

Dans le deuxième chapitre, l'étude de comportement vibrationnelles des liquides ioniques, nous avons utilisé dans ce cas les spectroscopies IR et Raman, nous avons expliquerons le principe, vibrations moléculaires, les modes des vibrations et spectromètre FTIR.

Le troisième chapitre est consacré à la théorie relative aux propriétés diélectriques des liquides ioniques.

Le quatrième chapitre, l'étude de comportement vibrationnelles des liquides ioniques par spectroscopie FTIR et par logiciel Gaussian et les propriétés diélectrique.

A la fin de ce travail, une conclusion générale soulignant l'essentiel de ce travail de recherche.

Chapitre I :

Généralités sur les liquides ioniques

I. Introduction

Les liquides ioniques à température ambiante (RTILs) ont plusieurs propriétés très intéressantes aussi bien dans le domaine académique qu'industriel. Parmi ces propriétés nous pouvons citer leurs très faibles tensions de vaporisation (faiblement inflammable), leurs stabilités thermiques et chimiques et leurs grandes solubilités [1,2]. C'est pour cela, les LI ont été classés comme des solvants organiques et analytiques dans les procédés de réaction et de séparation [3,4], et sont considérés potentiellement non dangereux pour l'environnement [5]. Les liquides ioniques les plus étudiés sont ceux basés sur un cation alkyl-méthylimidazolium jumelé avec une grande variété d'anions organiques ou inorganiques. Un avantage principal des liquides ioniques est que la sélection des cations et des anions peut être adaptée pour atteindre les propriétés physiques et chimiques désirées.

I.1. Définition et structures des liquides ioniques

Les LI sont constitués d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. [6,7] Chaque combinaison d'un couple [cation-anion] amène à un nouveau produit avec de nouvelles propriétés et applications. En général les cations utilisés sont volumineux et dissymétriques, les plus classiques étant à base de systèmes aromatiques comme les alkylpyrrolidiniums, les alkylpyridiniums et l'imidazolium. (Figure I.1) Par contre la plupart des anions mis en œuvre sont des anions atomiques inorganiques comme le Fluor $[F]^-$, le Chlore $[Cl]^-$, l'Iode $[I]^-$ et le Brome $[Br]^-$, ainsi que des anions moléculaires inorganiques comme le tétrafluoroborate $[BF_4]^-$ et l'hexafluorophosphate $[PF_6]^-$. On trouve aussi des anions organiques surtout des anions fluorés et sulfoniques comme $[CF_3 CO_2]^-$, $[CF_3 SO_3]^-$, $[C_4 F_9 SO_3]^-$, $[(CF_3 SO_2)_2 N]^-$ et $[(CF_3 SO_2)_3 C]^-$.

Signalons que tout un domaine de recherche a été récemment dédié pour développer des séries de cations et d'anions fonctionnalisés. Des cations portant des groupements différents d'amine d'alcool et d'éther [8,9], des anions portant des groupements de nitriles et d'hydroxyborates [10,11], ainsi que des cations [12,13] et des anions [14,15] chiraux ont également été synthétisés.

D'une façon générale, les liquides ioniques les plus répandus présentent des cations de type sulfonium, phosphonium, ammonium, pyrrolidinium, pyrazolinium

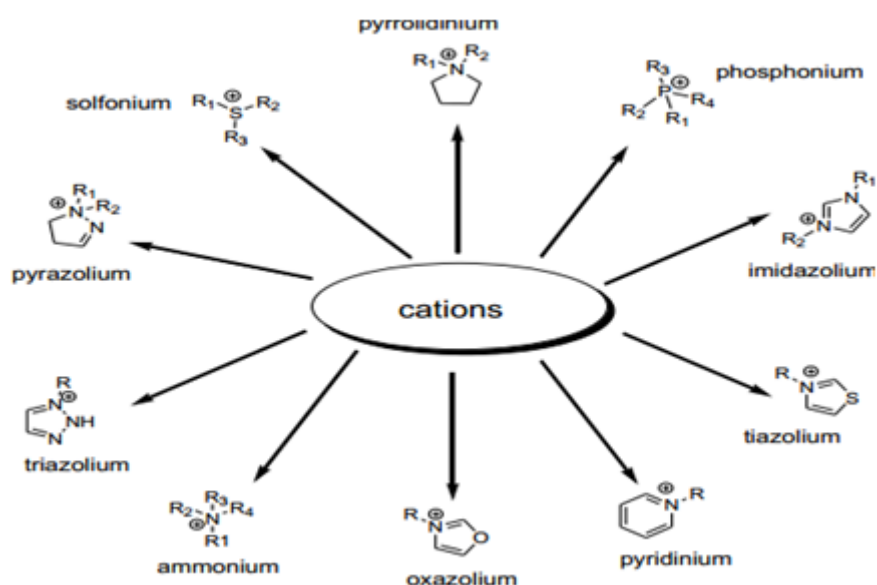


Figure I.1 : Structure chimique des cations des Lis.

Anions organiques	Anions inorganiques
CH_3CO_2^- , CH_3SO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (=OTs) CH_3CO_2^- , $\text{C}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3^-$ CH_3SO_2^- (=OTf) $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (=NTf ₂) BR_4^- , R_3BOH^-	F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- AsF_6^- , NO_3^- , ClO_4^- $\text{Al}_x\text{Cl}_{(3x+1)}^-$, $\text{Al}_x\text{Et}_x\text{Cl}_{(2x+1)}^-$ CuCl_2^- , AuCl_4^- , ZuCl_3^- , SnCl_3^-

Tableau. I.1.Exemple d'anions de Lis

I.2. Historique des liquides ioniques :

Les liquides ioniques représentent une nouvelle classe de composés qui sont constitués entièrement d'ions appelés aussi sels fondus (moltensalts), bien que ce terme soit archaïque et attribué en général aux sels métalliques tels que le chlorure de sodium NaCl. La description du premier LI date du milieu du 19^{ème} siècle. Lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, AlCl₃, une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ». La structure de ce composé sera identifiée plus

tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire [16], jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate.

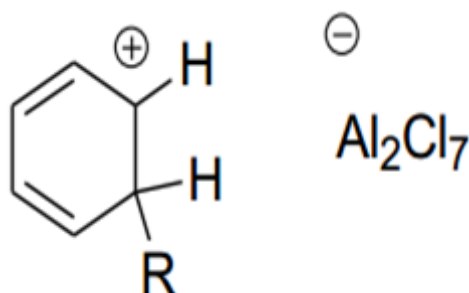


Figure I.2 : Le sel d'heptachloroaluminate

En 1914 durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs, un sel liquide de nitrate d'éthylammonium fut synthétisé par Walden et al. Dont le point de fusion est de 12°C . En 1951, Hurley et al. ont mis au point la première synthèse des liquides ioniques à base d'anions chloroaluminate dans le développement d'électrodéposition de l'aluminium à basse température. Durant les années 1970 et 1980, les liquides ioniques ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Au milieu des années 1980, ce nouveau type de composés a été mis en œuvre comme solvant pour des synthèses organiques. Depuis les années 1990 et jusqu'à maintenant, les liquides ioniques (LIs) sont devenus des composés incontournables dans des domaines variés tels que :

- L'électrochimie notamment pour le dépôt électrolytique de métaux et les électrolytes de batteries.
- Le génie des procédés avec des utilisations en tant que thermo-fluides ou comme solvants de séparation ou d'extraction.
- En synthèse et catalyse en tant que solvants des réactions organiques, catalytique ou biochimique.

Pendant la dernière décennie, les liquides ioniques ont suscité un intérêt spectaculaire auprès de la communauté scientifique. Actuellement encore, le nombre de publications et de brevets traitant des LIs est en forte croissance et augmentent de façon exponentielle.

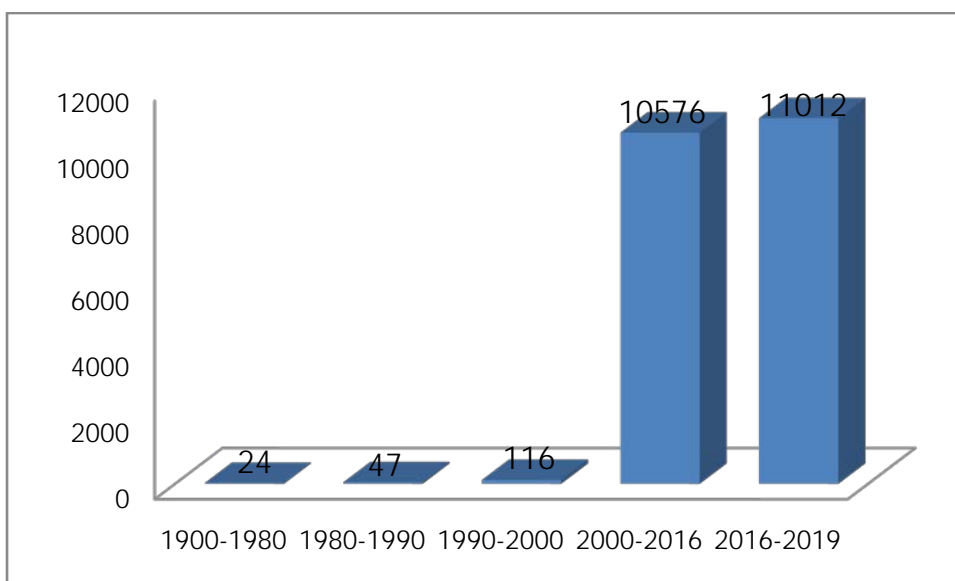


Figure I.3 : Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques

En 2007, Yannis François mentionne dans sa thèse de doctorat qu'il existe à peu près cinquante liquides ioniques, mais Seddon et al [17], ont estimé que le nombre total de ces nouveaux solvants pourrait atteindre un million.

I.3. Synthèses de liquide ionique :

Les premiers résultats publiés sur la synthèse des liquides ioniques sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que Varma, Atkins et al. [18,19], en utilisant l'imidazole et la pyridine ont montré que la synthèse des liquides ioniques est généralement réalisée en deux étapes (figure I.4).

La première, est une réaction de quaternarisation afin d'obtenir le cation souhaité et la seconde correspond à une réaction d'échange d'anions. Dans la plupart des cas, il est possible d'obtenir commercialement et à faible coût le cation souhaité sous forme d'halogénure. De ce fait, la synthèse des LI se résume à la réaction d'échange d'anions.

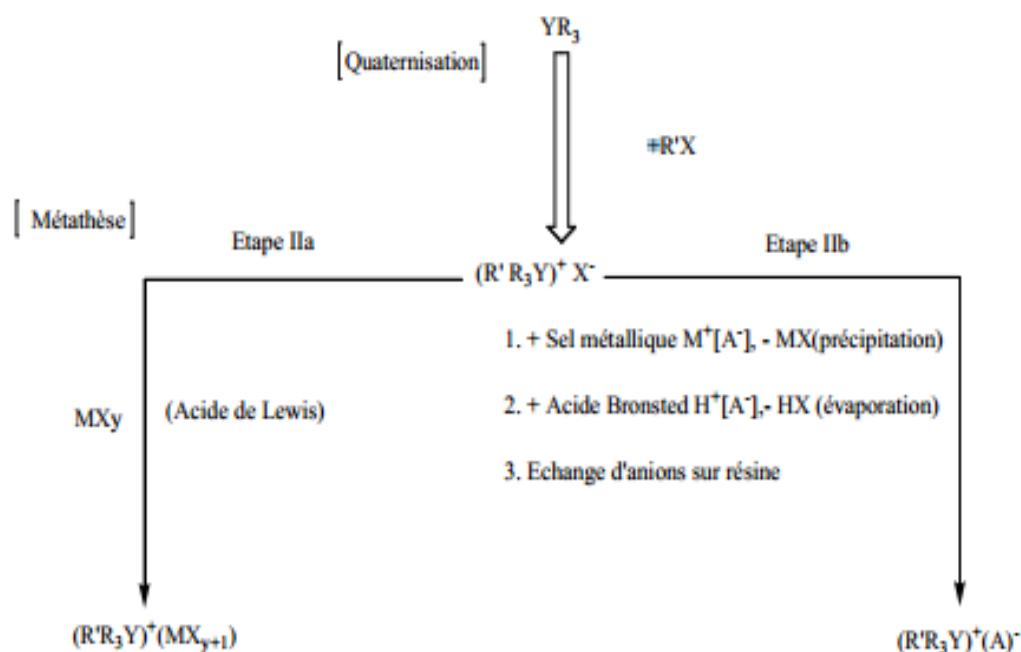


Figure I.4 : Différentes voies de synthèse des sels ioniques.

I.3.1. Réaction de quaternarisation cas de l'imidazolium

D'après la littérature organique, la préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane. La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkyles en position 3. [20,21]

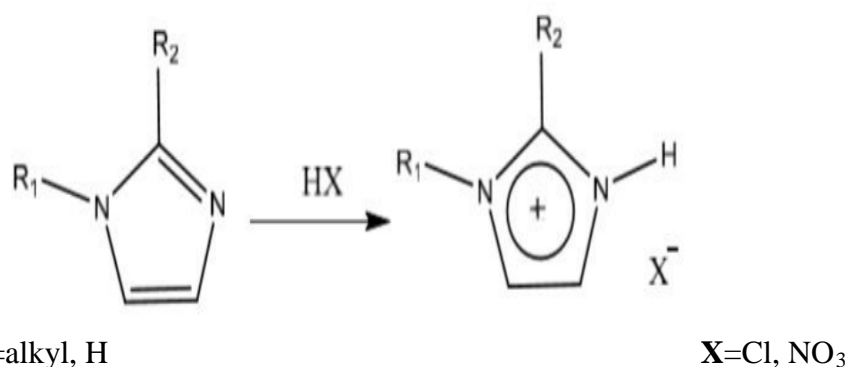


Figure I.5: Réaction de protonation de l'imidazole.

La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [20,21]. Cette méthode a

l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcane) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [22,23], des ultrasons [23] ou en opérant sous pression.

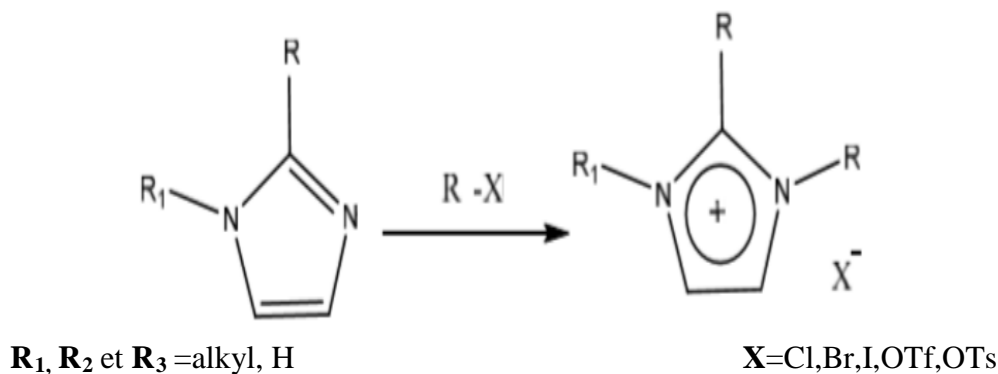
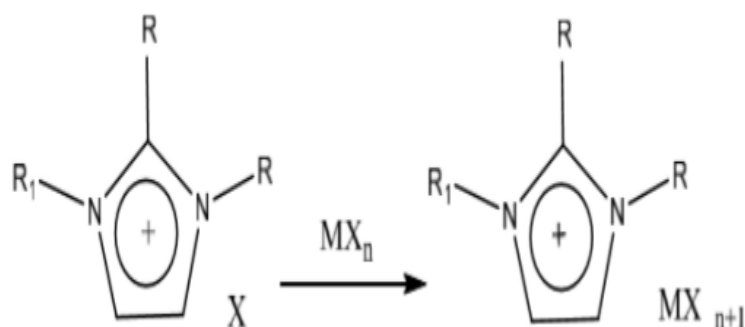


Figure I.6 : Réaction de substitution nucléophile d'halogénure d'alcane par l'imidazole.

La réactivité des halogénures d'alcane croit dans l'ordre : $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. La réaction de quaternisation d'amine par des riflates ou des tosylates est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant mais dans tous les cas, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits. En fin de réaction, on procède à une décantation afin d'éliminer l'excès de solvant et de réactifs, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, le produit est généralement traité sous vide avant usage pour éviter toutes traces d'eau ou de produits volatils. Le cation préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible [20,21].

I.3.2. Réaction d'échange de l'anion :

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories : traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis ou réaction d'échange par métathèse d'anions. Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis conduit à la formation d'un contre-ion métallique [20, 21, 24,25].



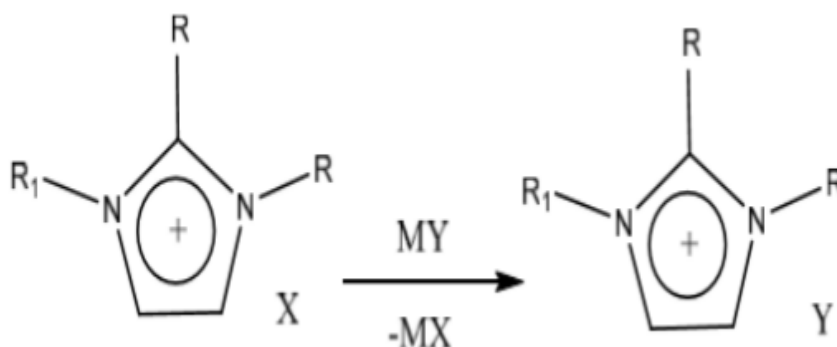
R 1, R2 et R3 = alkyl

X = Cl, Br, I

M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn

Figure I.7: Traitement direct du sel imidazole par l'acide de Lewis.

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres. Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre Sel inorganique [20,21].



R1, R2 et R3 = alkyl **X** = Cl, Br, **MY** = LiNTF₂, NaOTF, NaPF₆, NaBF₄

Figure I.8: Réaction d'échange de l'anion.

Cette réaction conduit aux LI avec de hauts rendements et une très bonne pureté. L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du LI. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du LI.

Les ILs obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de ou puissent présenter une légère coloration jaune. Il est

indispensable de caractériser la pureté de ces composés et il est parfois nécessaire de les purifier avant usage.

I.4. Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques :

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation est un atout majeur. Les premiers travaux sur les propriétés des LIs purs se sont d'abord concentrés sur la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés physicochimiques [26,27]. La pureté du liquide ionique est apparue comme un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés [28].

I.4.1.le point de fusion :

La température de fusion est influencée par la répartition des charges sur les ions, la formation éventuelle de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van Der Waals. Il est néanmoins difficile d'établir des corrélations précises entre la structure du liquide ionique et le point de fusion dans la mesure où de nombreux points de fusion de liquides ioniques issus de la littérature sont déterminés avec une incertitude importante. Ceci est en partie dû à l'existence d'un phénomène de surfusion, mis en évidence par Ngo et collaborateurs sur de nombreux liquides ioniques contenant le cation imidazolium. Quelques tendances sont néanmoins observées : plus l'asymétrie du cation est importante, plus la valeur du point de fusion diminue.

L'effet de la nature de l'anion sur la température de fusion est plus difficile à expliquer. On note tout fois qu'avec les liquides ioniques de type alkylimidazolium associé aux anions triflates (TFO^-) ou bis (trifluorométhylsulfonyl) imide (NTf_2^-), les faibles valeurs des points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation des charges sur l'anion et à une faible interaction par liaisons hydrogène [29].

I.4.2. Densité

La densité à température ambiante des liquides ioniques de la classe 1,3dialkylimidazolium est en général plus grande que celle de l'eau (0,9 à 1,6 g.cm⁻³). Aussi bien pour les liquides ioniques hydrophiles qu'hydrophobes, elle diminue presque linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation[30]. De plus, il est à noter que l'augmentation de la teneur en eau provoque une diminution de la densité [31].

I.4.3. La viscosité

La viscosité d'un LI augmente avec l'allongement de la chaîne alkyle et ce pour un même anion.

Si les solvants traditionnels ont des viscosités autour de 1cP, les LI présentent des valeurs allant de 20 à plus de 600 cP. Il a été constaté que, tout comme pour les températures de fusion, la viscosité des LI est fortement dépendante de la nature des deux ions. Les viscosités élevées sont attribuées à la petite taille de l'anion, pour lequel les interactions électrostatiques et les liaisons d'hydrogène sont plus fortes [32,33]. En plus, la symétrie de l'anion inorganique a été considérée comme un paramètre additionnel. La viscosité diminue dans l'ordre suivante : $(\text{Cl}^-) > (\text{PF}_6^-) > (\text{BF}_4^-) > [\text{TFSI}]$ pour les anions et pyrroldinium > imidazolium pour les cations [34]. D'autre part, l'augmentation des interactions de Van Der Waals entraîne la diminution des interactions Coulombiennes provoquant ainsi la diminution de la fluidité (l'inverse de la viscosité) [35].

I.4.4. Solubilité

Les propriétés des LI peuvent changer de manière significative en faisant varier la longueur des groupes alkyle qui sont incorporés dans le cation et les types d'anions. Par exemple, pour le cation 1-alkyl-3-alkylimidazolium, le remplacement de l'anion (PF_6^-) par (BF_4^-) augmente considérablement la solubilité du LI dans l'eau, alors que le remplacement de l'anion par l'ion (Tf_2N^-) diminue cette résultante [36].

Les liquides ioniques, qui sont des solvants polaires, sont inoffensifs pour l'environnement, non volatils, ininflammables; la plupart d'entre eux ont une bonne solubilité dans l'eau et sont stables dans l'air [37].

I.4.5. Stabilité thermique

La température maximale d'utilisation des LIs est fixée par sa température de décomposition. Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C [38]. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre : $\text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ [39]. La présence des impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition.

I.5. Les propriétés électrochimiques des liquides ioniques :

I.5.1. Conductivité

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de 10^{-1} S.m^{-1} [40]. Elle est fortement modifiée en présence d'impuretés ou d'eau, ce qui explique que des valeurs différentes soient publiées dans la littérature pour un même liquide ionique.

D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros [40] : Imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

I.5.2. Stabilité électrochimique

Les liquides ioniques possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris entre 3V et 5,4V et peuvent atteindre 6V pour des tétraalkylammoniums, qui sont de ce point de vue bien supérieurs aux imidazoliums. Comme cela est bien connu, les valeurs limites, tant anodiques que cathodiques, dépendent fortement du type d'électrode employée. La limite cathodique est due à la réduction du cation organique et la limite anodique à l'oxydation du contre-anion. Cependant, Bonhôte en 1996 ainsi que MacFarlane et al [41,42] en 1998 montrent également que cette limite des imidazoliums, le proton en position 2 étant le plus facilement réductible selon Dias. [43] Selon cette interprétation, lorsque cette position est substituée par un groupement alkyle non réductible, la limite cathodique est considérablement reculée, ce qui est vérifié expérimentalement : $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$: 4,1V et $[\text{EMMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$: 4,7V. La limite anodique, quant à elle, évolue dans le sens correspondant à une oxydation de plus en plus difficile : halogénures $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{Tf}_2\text{N}^-$, mais les différences d'un anion à l'autre peuvent être minimes. Enfin, notons que l'ordre de stabilité anodique obtenu pour des tétraalkylammoniums (qui sont essentiellement des composés ioniques plutôt que des liquides ioniques) ne recoupe que partiellement l'ordre précédent.

I.6. Propriétés de 1-éthyle-3-méthylimidazolium-thiocyanate

I.6.1. Imidazolium

Les propriétés du cation imidazolium sont résumées dans le tableau I.2 suivant :

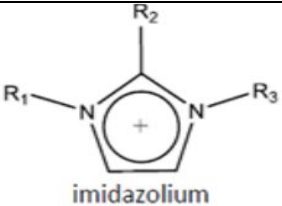
Structure	Formule brute	Densité	Point de fusion	Masse molaire
	$C_3H_4N_2$	1.23 g/cm ³	256 °C	68.077 g/mol

Tableau. I.2. Propriétés du cation imidazolium.

I.6.2. 1-éthyle-3-méthylimidazolium-thiocyanate

Les propriétés du 1-éthyle-3-méthylimidazolium-thiocyanate sont résumées dans le tableau I.3 suivant :

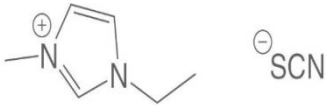
Structure	Formule brute	Densité	Point de fusion	Masse molaire
	$C_7H_{11}N_3S$	1.11 g/cm ³	-6°C	169.24g/mol

Tableau .I.3 . Propriétés du liquide ionique 1-éthyle-3-méthylimidazolium-thiocyanate.

I.7. Applications des liquides ioniques

Le fait de pouvoir adapter les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques en fonction du couple cation/anion est un excellent avantage. Si les premières applications des liquides ioniques concernaient le domaine de l'électrochimie organique ou les procédés d'extraction liquide-liquide, c'est en tant que solvants que ces composés ont fait leurs preuves avec les travaux précurseurs d'Yves Chauvin [44]. Depuis, les liquides ioniques sont utilisés comme solvants dans de nombreuses réactions en synthèse et en catalyse (les réactions catalytiques

d'hydrogénation, d'oxydation, de couplages pallado-catalysées et aussi des réactions d'acylation de Friedel-Craft, de cycloaddition de type Diels-Alder, etc). [45] L'exploitation de ces nouveaux solvants ont permis dans de nombreux cas, d'augmenter les vitesses, les sélectivités et les rendements de réaction. Les liquides ioniques se sont révélés avantageux dans d'autres domaines tels que les techniques séparatives, [46,47] les matériaux, [48] l'analyse (Figure I.9). [49]

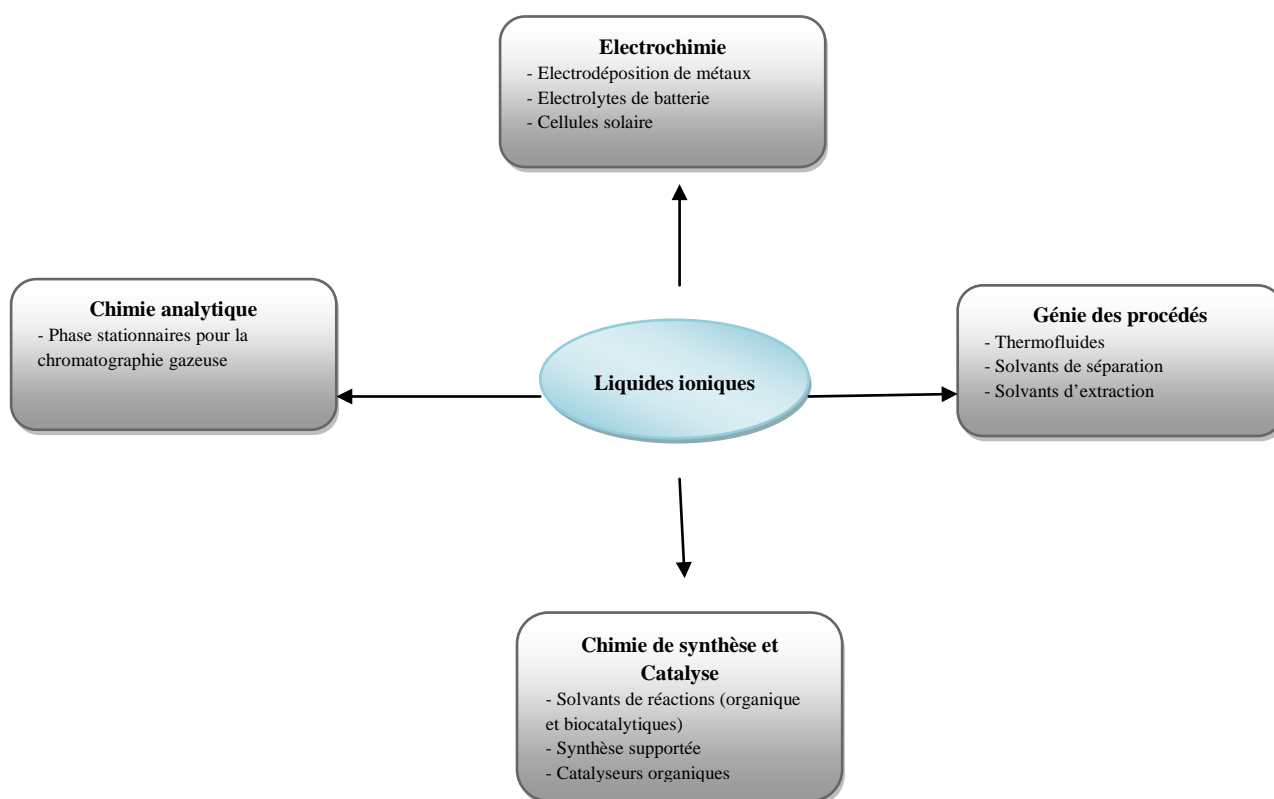


Figure. I.9. Application des liquides ioniques

I. Conclusion

Les liquides ioniques sont des liquides formés généralement par un cation organique et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100°C , leurs propriétés remarquables ont éveillé un grand intérêt du à leurs applications dans des nombreux domaines.

Références bibliographiques

- [1] .T. Welton, Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chemical reviews, 99(1999) 2071-2084.
- [2].S.Mallakpour, & M. Dinari,. Ionic liquids as green solvents: progress and prospects. In Green Solvents II. Springer Netherlands (2012) 1-32.
- [3].K.R.Seddon, & R. D. Rogers,. Ionic liquids III: fundamentals, progress, challenges, and opportunities. American Chemical Society (2005).
- [4].X. Han & D. W. Armstrong. Ionic liquids in separations. Accounts of Chemical Research, 40(2007) 1079-1086.
- [5].J.Ranke, S. Stolte, R. Störmann, , J. Arning, , & B. Jastorff. Design of sustainable chemical,(2007).
- [6]Wasserscheid, P.; Welton, T(2007). Ionic Liquids in Synthesis; Wiley-VCH: Weinheim, (2003).
- [7]R. D. Rogers (2002); Nature 447, pp 917 - 918.
- [8]W. A. Herrmann, C. Koecher, L. J. Goossen, G. R. Artus (1996); J. Chem. Eur. J. 2, pp 1627 - 1636.
- [9]A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. Rasheed(2004). ; Inorg. Chem. 43, pp 3447 – 3452
- [10]Y. Yoshida, O. Baba, G. Saito (2007).; J. Phys. Chem. B 111, pp 4742 - 4749
- [11]C. Bibal, C. C. Santini, Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, H. Vall´ee(2007). ; C. In PCT Int. Appl. IFP : France, 04, 935 pp 20.
- [12]W. Bao, Z. Wang, Y. Li(2003) ; J. Org. Chem. 68, pp 591 – 593.
- [13]C. Baudequin, D. Bregeon, J. Levillain, F. Guillen, J. C. Plaquevent, A. C. Gaumont (2005) ; Tetrahedron Asym 16, pp 3921 – 3945
- [14]K. Fukumoto, H. Ohno(2006) ; Chem. Comm. pp 3081 – 3083
- [15]K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H., Ohno(2005) ; J. Am. Chem. Soc. 127, pp 2398 – 2399.
- [16] Wasserscheid, P., and T. Welton. "Ionic liquids in synthesis. Willey." (2003).
- [17] Rogers, Robin D., and Kenneth R. Seddon, eds. "Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry." (2002).
- [18].R. S. Varma, V. V. Namboodiri, Chem. Commun., 2001, 643.

- [19] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627
- [20] M. Deetlefs, & K. R. Seddon. "Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation." *Green Chemistry* *5.2*, 181-186, (2003).
- [21] V.V. Namboodiri, and R. S. Varma. "An improved preparation of 1, 3 dialkylimidazoliumtetrafluoroborate ionic liquids using microwaves." *Tetrahedron letters* *43.31*, 5381-5383, (2002).
- [22] J. M. Lévêque, J.L. Luche, C. Pétrier, R. Roux, & W. Bonrath. — An improved preparation of ionic liquids by ultrasound. *Green Chemistry*, *4(4)*, 357-360, (2002).
- [23] J. S. Wilkes & M.J. Zaworotko, — Air and water stable 1-ethyl 3methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), p.965-967, (1992).
- [24] R. D. Rogers & K. R. Seddon, — Ionic liquids--solvents of the future. *Science*, *302(5646)*, 792-793.
- [25] V. Lecocq, A. Graille, C.C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J.M. Basset, ... & B. Fenet, — Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2, 3dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂. *New journal of chemistry*, *29(5)*, 700-706 ?, (2005).
- [26] A. Abbott, "Electrochemistry in media of low dielectric constant." *Chemical Society Reviews* *22.6*, 435-440, (1993).
- [27] Bonhôte, P. ; Dias, A.P. ; Papageorgiou, N. ; Kalyanasundaram, K. ; Grätzel, M., 'Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts'. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, *5*, 1168–1178.
- [28] Huddleston, J. ; Visser, A. ; Reichert, W. ; Willauer, H. ; Broker, G. ; Rogers, R., 'Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation'. *Green Chem.* **2001**, *3*, *4*, 156–164.
- [29] Seddon, K. ; Stark, A. ; Torres, M.J., 'Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids'. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, *12*, 2275–2287.
- [30] A. Messadi, Thèse de doctorat: Coordination du Cu(II) et Ni(II) avec un ligand polydenté azoté et Synthèse de liquides ioniques dérivés de la bétaine : Application à l'extraction liquide-liquide de métaux, 2013, Université de Reims champagneardenne, France.

- [31] C. Chiappe, D. Pieraccini, Ionic liquids : solvent properties and organic reactivity, *J. Phys. Org. Chem.*, 18, (2005), 275-297.
- [32] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, C. A. M. Afonso, Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids, *Chem. Eur. J.* 8, (2002), 3671 - 3677.
- [33] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green chemistry*, 3, (2001), 156-164.
- [34] C. A. Angell, N. Byrne, J. P. Belieres, Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids : Physical Chemistry and Applications, *Accounts of chemical Research*, 40, (2007), 1228-1236.
- [35] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenhaler, *Fluid Phase Equilibria*, 219 (2004) 93.
- [36] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* 3 (2001) 156.
- [37] Han, D., & Row, K. H. (2010). Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules*, 15(4), 2405-2426.
- [38] Xiaohua, X., Liang, Z., Xia, L., & Shengxiang, J. (2004). Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography: Analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids. *Analytica Chimica Acta*, 519(2), 207-211.
- [39] Bonhôte, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., 'Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts'. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 5, 1168-1178.
- [40] Ngo, H.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A., 'Thermal properties of imidazolium ionic liquids'. *Thermochim. Acta.* 2000, 357-358, 97-102.
- [41] R. Hagiwara, Y. Ito, *Journal of Fluorine Chemistry*, 105 (2000) 221.
- [42] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, & S. M. S. Chauhan, Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 61 (2005) 1015-1060.
- [43] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, & M. Grätzel, (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*,
- [44] J. J. Golding, D. R. MacFarlane, L. Spiccia, M. Forsyth, B. W. Skelton, & A. H. White, (1998). Weak intermolecular interactions in sulfonamide salts: structure of 1-

ethyl-2-methyl-3-benzyl imidazoliumbis [(trifluoromethyl) sulfonyl] amide. Chemical communications

[45].Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996, 34, 2698-2700.

[46].C. E. Song, *Chem. Comm.* 2004, 1033-1043.

[47].T. Predel, E. Schlücker, P. Wasserscheid, D. Gerhard, W. Arlt, *Chem. Eng. Technol.* 2007, 30, 1475-1480.

[48].P. Wasserscheid, A. Jess, *Green Chem.* 2004, 6, 316-322.

[49].R. Kawano, H. Matsui, C. Matsuyama, A. Sato, M. A. B. H. Susan, N. Tanabe, M. Watanabe, *J. Photochem. Photobiol. A*2004, 164, 87-92.

Chapitre II

Spectroscopie

vibrationnelle

II. Introduction

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

II.1. Spectroscopie IR

II.1.1. Définition de spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui étudie les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs systèmes. Cette méthode permet un accès direct aux informations moléculaire, à la nature chimique, l'organisation et à la structure des matériaux analysés. Sous l'influence du rayonnement infrarouge, les molécules de l'échantillon analysé subiront des changements d'état oscillatoire aux fréquences de vibrations caractéristiques de chaque groupe moléculaire [1].

II.1.2. Principe de la spectroscopie IR

Lorsque l'énergie (longueur d'onde) fournie par le faisceau est proche de l'énergie vibrationnelle de la molécule, la molécule absorbera le rayonnement et enregistrera la diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. La gamme infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond à la gamme d'énergie des vibrations moléculaires (figure ((II.1))).

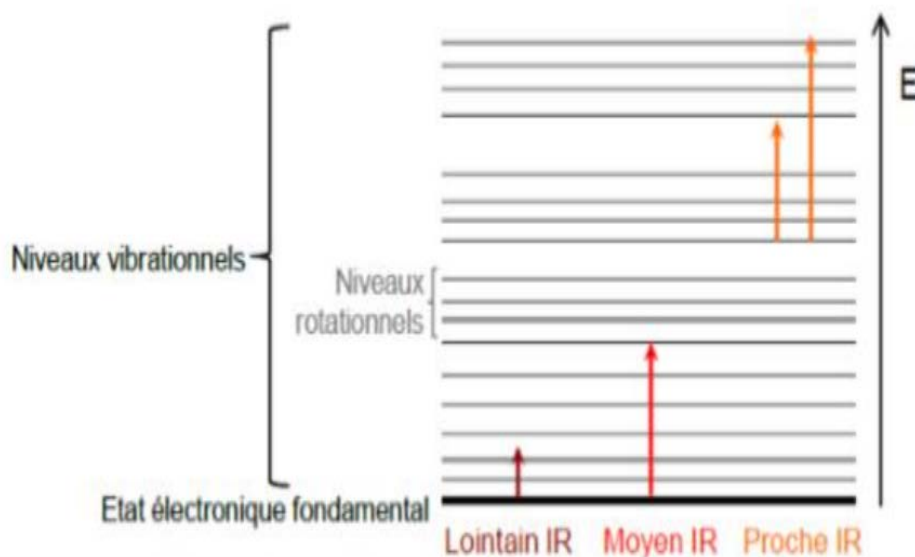


Figure II.1 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.

Toutes les vibrations ne provoqueront pas une absorption, qui dépendra également de la géométrie de la molécule, en particulier de sa symétrie. Pour une forme géométrique donnée, à l'aide de la théorie des groupes, nous pouvons déterminer le mode actif de vibration infrarouge. La position de ces bandes d'absorption dépendra notamment de l'électronégativité des atomes et de la différence de leurs masses.

II.1.3. vibration molécule

II.1.3.1. Molécule diatomique

On peut comparer la vibration de deux atomes liés par une liaison chimique à celle de deux boules de masses m_A et m_B reliés par un ressort de raideur k .

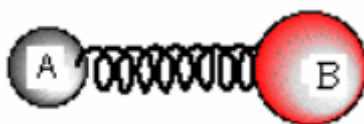


Figure II.2 : Modèle mécanique de la molécule diatomique.

Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la fréquence fondamentale de vibration ν est donnée par la relation (loi de Hooke) :

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

$$\text{Avec : } \mu = \frac{m_A * m_B}{m_A + m_B}$$

ν : Fréquence de la vibration

μ : Masse réduite

k : Constante de force de la liaison

m_A Et m_B : masses des atomes A et B respectivement

Cette fréquence dépend de k et de μ .

Effet de k : La fréquence de vibration est proportionnelle à la constante de force k .

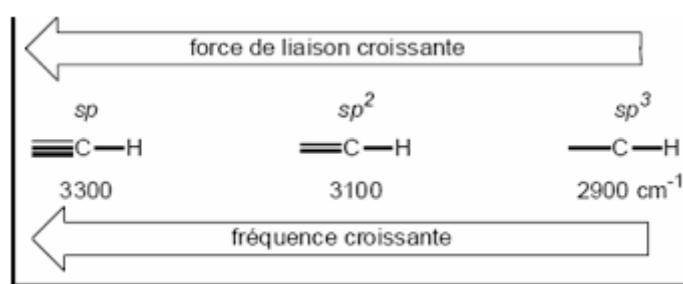


Figure II.3 : Influence de la force de liaison sur la fréquence de vibration

Effet de μ : La fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse réduite μ .

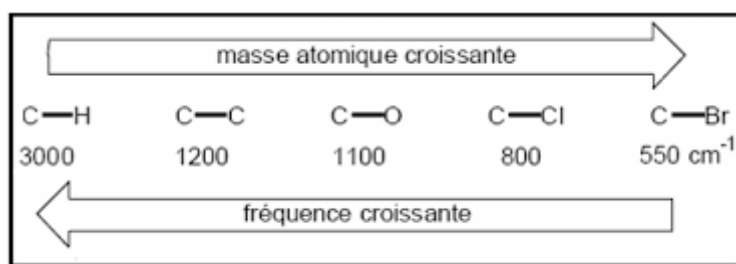


Figure II.4 : Influence de la masse réduite sur la fréquence de vibration

Lorsqu'une onde électromagnétique est en interaction avec la molécule diatomique, de l'énergie est absorbée. L'oscillateur est excité et les atomes vibrent avec la même fréquence autour de leur position d'équilibre. La molécule est en vibration d'élongation (étirement de la liaison A-B). Cette vibration de la molécule est appelée mode normal de vibration. La fréquence du quantum d'énergie absorbée est donnée par la loi de Hooke. Ce qui permet de déterminer la longueur d'onde de la radiation absorbée [2] :

Longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (\text{II.2})$$

Avec : c vitesse de la lumière

En spectroscopie, plutôt que d'utiliser la longueur d'onde ou la fréquence, on préfère utiliser

L'inverse de la longueur d'onde appelé nombre d'onde et exprimé en cm^{-1}

Nombre d'onde :

$$\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II.3})$$

La grandeur pratique en spectroscopie vibrationnelle est le nombre d'onde

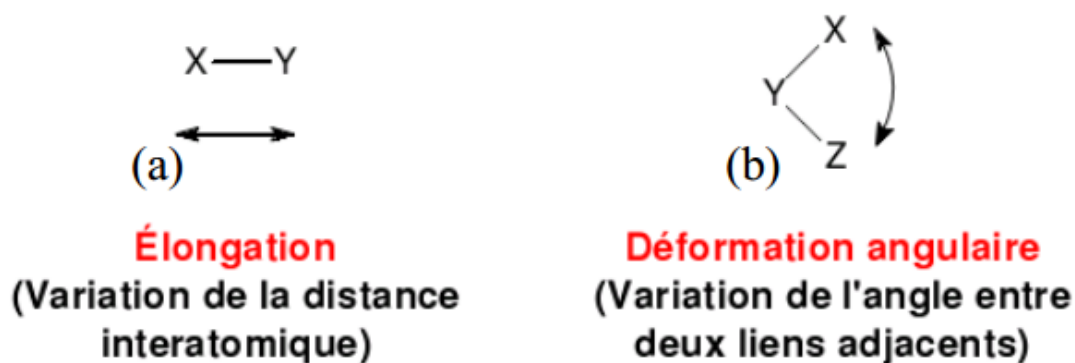
Il dépend de :

- La masse réduite μ du système A-B
- La constante de force de la liaison

Ces grandeurs étant caractéristiques de la molécule, en analysant des radiations absorbées par l'échantillon on peut donc identifier les transitions entre niveaux d'énergie et en déduire des informations sur la structure de cette molécule [2].

II.1.4.2. Modes vibrationnels

L'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules divise les modes de vibration en deux grandes catégories : les modes d'allongement ou d'étirement et les modes de déformation dans et hors du plan [3].

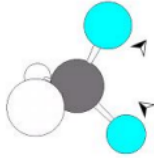


Figures II.5 : (a, b) : modes de vibration.

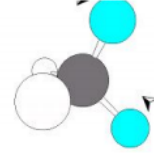
Un groupe d'atomes ou au moins deux atomes identiques a deux modes d'allongement et deux modes de déformation angulaire : symétrique et asymétrique. De plus, la déformation angulaire peut être dans le plan ou hors du plan.

Par exemple, dans le cas du méthylène(CH₂), ces différents modes de vibration sont représentés par les configurations atomiques suivantes :

a) Les élongations (stretching)



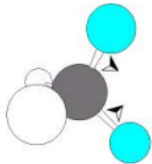
Elongation symétrique à 2853cm⁻¹



Elongation asymétrique à 2926cm⁻¹

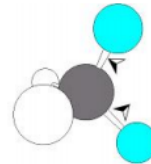
Les élongations requièrent généralement des énergies plus hautes (fréquences plus hautes) que les déformations angulaires

b) Les déformations angulaires dans le plan



Cisaillement (symétrique) à 1465 cm⁻¹

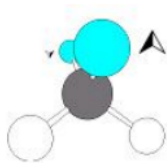
(scissoring)



balancement (asymétrique) à 720 cm⁻¹

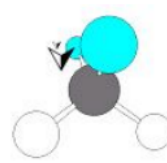
(Roking)

c) Les déformations angulaires hors du plan



Torsion (symétrique) à 1150-1350cm⁻¹

(wagging)



hochement (asymétrique) à 1150-1350cm⁻¹

(twisting)

II.1.5. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

II.1.5.1. Spectromètre FTIR

Un spectromètre FTIR comporte essentiellement 5 parties comme montré dans la Figure II.6:

- Une source lumineuse polychromatique
- Un interféromètre, un dispositif permettant de moduler le signal et générer les interférences

- Un compartiment échantillon
- Un détecteur ou capteur photosensible
- Un convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

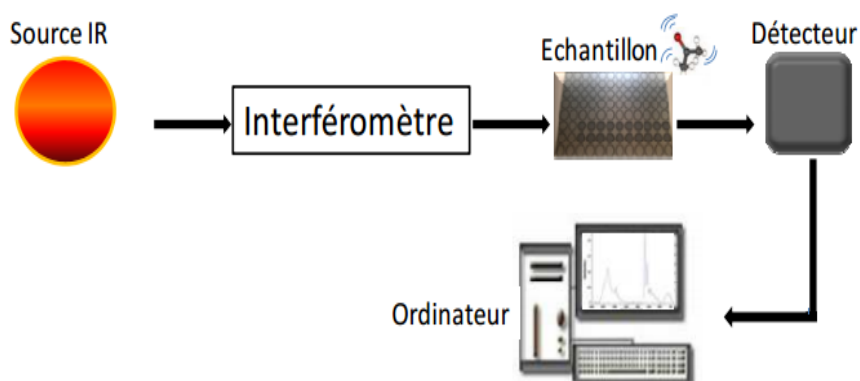


Figure II.6 : Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre FTIR.

L'interféromètre est l'élément essentiel d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Il permet de mesurer toutes les fréquences simultanément. L'interféromètre le plus connu est l'interféromètre de Michelson qui se compose de deux plans perpendiculaires à l'axe optique (Figure 7). Ce dispositif est composé d'un miroir fixe et d'un miroir mobile qui peut se déplacer le long de l'axe optique. Une source émet un faisceau de lumière infrarouge qui est divisée en deux parties grâce à une lame séparatrice comportant une face semi-réfléchissante. La moitié du faisceau est réfléchi et l'autre moitié est transmise. Chacun de ces deux faisceaux est ensuite réfléchi par les miroirs puis retombe sur la séparatrice où les deux faisceaux se recombinaient, mais les différences de chemin optique créent des interférences constructives et destructives formant l'interférogramme. Le faisceau recombinaé traverse l'échantillon qui absorbe à différentes longueurs d'onde, caractéristiques de son spectre et qui sont soustraites de l'interférogramme. Le faisceau est recueilli par un détecteur qui voit une variation de l'énergie en fonction du temps pour toutes les longueurs d'onde simultanément. Un faisceau laser (He:Ne) y est superposé et sert de référence pour le fonctionnement de l'appareil, c'est-à-dire pour la conversion analogique-numérique. L'interférogramme, qui représente l'intensité en fonction du temps (ou distance), est ensuite converti en un spectre infrarouge, représenté par l'intensité en fonction de la fréquence, par une transformation mathématique appelée transformée de Fourier (TF),

d'où la dénomination « Infrarouge à transformée de Fourier ».

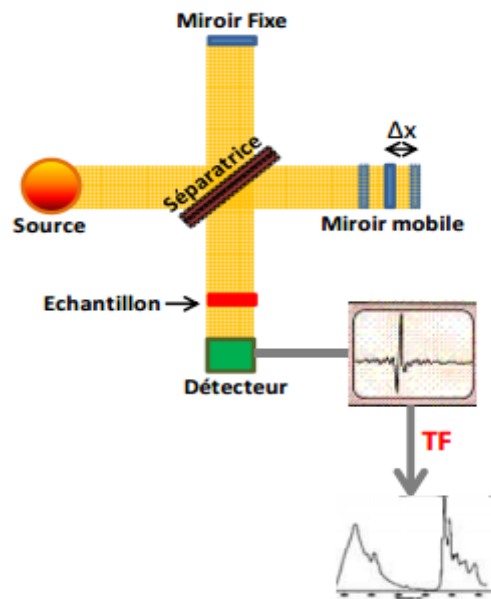


Figure II.7 : Schéma d'un interféromètre de Michelson.

Deux modes de mesure sont généralement possibles en spectroscopie IR : la transmission et la réflexion (Figure II.8).

- En mode « transmission », le faisceau infrarouge passe à travers l'échantillon et l'énergie provenant de ce dernier est mesurée. Le signal est recueilli et envoyé au détecteur.

En effet, avant l'échantillon, l'intensité de la lumière est I_0 . Elle est égale à I après avoir traversé l'échantillon. On obtient alors une transmission $T = \frac{I}{I_0}$. L'absorbance est donc :

$$A = -\log T = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.4})$$

Ce mode de mesure nécessite l'utilisation de supports dans l'infrarouge moyen et qui ne sera très absorbant tels que le fluorure de calcium (CaF_2), bromure de potassium (KBr), séléniure de zinc (ZnSe), fluorure de baryum (BaF_2) et Germanium (Ge).

Avant toute mesure, la référence doit être enregistrée sur le support vide.

- En mode réflexion, la lumière infrarouge est réfléchiée par l'échantillon. Le rayonnement incident est collecté par la même optique et ensuite acheminé vers le détecteur. Dans cette configuration, le signal est alors exprimé en % de réflexion par

rapport au "100% de réflexion" obtenu en présentant un échantillon de "référence" considéré comme réfléchissant à 100% (par exemple : miroir en or ou en argent). Sur des échantillons de surface non homogène ou rugueuse, ou de poudres, il s'agit alors de réflexion "diffuse". Sur des échantillons polis ou de surface très plane, la réflexion "spéculaire" est largement prépondérante (comportement miroir), le faisceau réfléchi est monodirectionnel (Figure II.8).

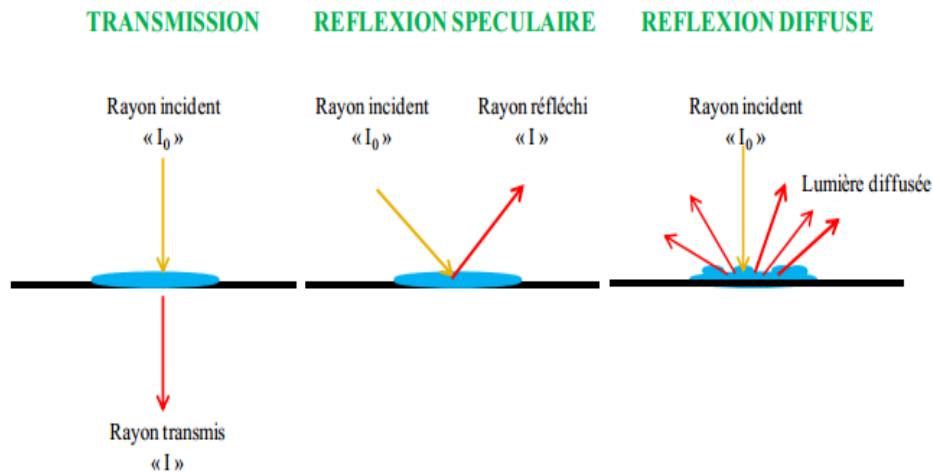


Figure II.8 : Schéma simplifié des modes d'acquisition spectrales en spectroscopie IR.

II.1.5.2. Avantages de la spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge offre plusieurs avantages d'analyse en comparaison avec les méthodes dispersives :

- **Avantage de Jacquinot** : Cela résulte du fait que, dans un instrument dispersif, le monochromateur dispose des fentes d'entrée et de sortie qui limitent la quantité de lumière qui passe à travers elles. La quantité de lumière entrant dans ou sortant de l'interféromètre est déterminée par le diamètre du faisceau collimaté issu de la source. Il en résulte un très bon rapport signal/bruit.
- **Avantage de Fellgett (ou multiplexe)**: Ceci provient du fait que l'information de toutes les longueurs d'onde sont collectées simultanément. Il en résulte un rapport signal bruit élevé pour un temps d'acquisition équivalent.
- **Avantage de Connes** : donné par la grande précision de l'échelle des fréquences ; ce qui facilite les opérations mathématiques simples comme la correction de ligne de base, la somme et la différence des spectres, ou encore le calcul des moyennes.

- Rapide et à haut débit : l'utilisation d'une plaque multipuits permet d'analyser plusieurs échantillons en même temps.
- Auto-calibration interne automatique.
- Bonne résolution spectrale.

II.1.5.3 Domaines d'application de la spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge est très répandue dans la recherche académique et dans l'industrie en tant que technique simple et sûre, de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est, par exemple, utilisée en :

- Médecine légale : identification des composés.
- Industrie de la micro-électronique : pour la caractérisation des matériaux et/ou quantification du stress subi lors de leur fonctionnement.
- Environnement : pour la caractérisation de polluants ou de contaminants.
- Pharmacie : pour la caractérisation des composés et notamment la répartition du principe actif.
- Géologie : pour l'analyse de minéraux par micro-spectrométrie infrarouge.
- Agroalimentaire : pour l'identification de contaminants (champignons, bactéries...).

II.2.Spectroscopie Raman

II.2.1. Définition de spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration.

II.2.2. Principe de spectroscopie Raman

Lorsqu'une molécule est irradiée avec une lumière monochromatique, la majeure partie de cette lumière est absorbée, réfléchiée ou passée travers la molécule. Une petite fraction, environ 0,1% de cette lumière, est dispersée élastiquement à la même fréquence que la lumière incidente, il s'agit de la « diffusion Rayleigh » où l'énergie de la molécule reste pratiquement constante [4]. Une proportion encore plus petite de la lumière incidente, peut-être 1 photon sur 10^6 OU 10^7 , est dispersée de manière inélastique, ce qui peut amener la

molécule à atteindre un niveau d'énergie plus élevé et le photon diffusé perd de l'énergie. « Stokes diffusion ». Si la molécule est déjà dans un existé, elle peut descendre à l'état fondamental et la photon diffusé gagne de l'énergie de « diffusion anti-Stokes ». Ce processus d'échange d'énergie entre les molécules diffusantes et lumière incidente est appelé effet Raman ou diffusion [5 ; 6].

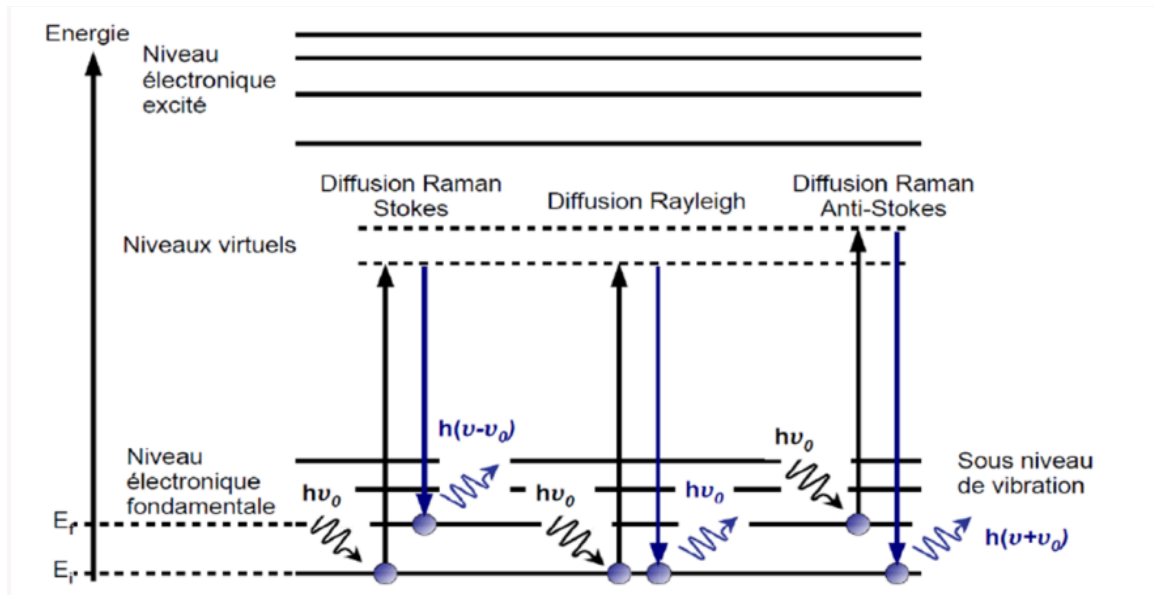


Figure II.9 : Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécule.

II.2.3. Modes de vibration (phonon)

Une application de la spectroscopie Raman est la mesure des fréquences de vibration d'un réseau cristallin ou d'une molécule (phonons). Les modes de vibration qu'il est possible de mesurer par spectroscopie Raman sont :

- les modes de vibration dont le vecteur d'onde est quasi nul (ou la longueur d'onde quasi infinie). Ceci est imposé par la conservation de la quantité de mouvement dans le processus de diffusion. Dans les solides, on ne peut donc avoir accès qu'au centre de la première zone de Brillouin ;
- les modes de vibration qui provoquent une variation de la polarisabilité du milieu.

Ces modes de vibration sont dits « actifs ».

De plus, parmi les modes actifs, certains ne sont détectables que dans une géométrie de diffusion donnée. Une analyse des symétries du cristal ou de la molécule permet de prédire quels modes de vibration seront détectables [7].

II.2.4. Domaines d'applications de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique appliquée dans de nombreux domaines notamment [8] :

- Matériaux (Céramiques, Polymères, Microélectronique)
- La Détermination de la cristallinité et de l'épaisseur lamellaire (modes à basse fréquences) des polymères.
- Détermination de la structure chimique (C=O, C=C, O-H, C-O, C-C, C-S, ... etc.).
- Etude de l'orientation des molécules (polarisation).
- Etude des forces intramoléculaires et intermoléculaires (liaison hydrogène).
- Biologie et médecine

II.2.5. Avantage de la spectroscopie RAMAN

- Méthode non-destructive et non intrusive applicable à des systèmes réels [5].
- Utilisable quel que soit l'état physique du matériau : solide amorphe ou cristallisé, liquide ou gazeux. De plus, elle ne requiert qu'une faible quantité d'échantillons (1 μ g) [5].
- Facile à mettre en œuvre [5].
- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à 1 μ m³) [5].
- Elle permet de travailler en milieu hostile, notamment à haute température, en présence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée [5].
- Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques et offre la possibilité de mesures in situ [5].
- Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser) [5].
- L'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, décomposition des substances colorées...) en choisissant une longueur d'onde adéquate [5].
- Les spectres Raman peuvent être enregistrés à partir de solides, de liquides et de gaz, directement ou dans des récipients ou des tubes de verre, généralement sans préparations ou dilution préalable de l'échantillon [5].
- La présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman (l'eau peut Ainsi être utilisée comme solvant) [5].

II.2.6. Inconvénients du spectre RAMAN

Apriori, toutes les molécules sont sensibles à l'effet Raman. Cependant, les limites de sensibilité (liées à la diffusion des spectrographes utilisés dans le visible) et la précision des observations associées à cet effet conduisent à moins d'applications.

Expérimentalement, on observe de grandes difficultés dans la mesure de l'intensité de la ligne. Dans la mesure où ils donnent accès à des informations sur les concentrations d'espèces, il faut comprendre que l'effet Raman n'est pas une approche généralisée de cet objectif.

Structure en rotation difficile à obtenir en raison de la présence d'une forte diffusion Rayleigh des caractéristiques des sources lumineuses, bien que l'introduction de sources laser monochromes ait considérablement augmenté l'efficacité des dispositifs Raman.

II. Conclusion

Dans ce chapitre, nous introduisons en détail la spectroscopie Infrarouge et Raman.

La première partie concerne la spectroscopie infrarouge, les principes, les vibrations moléculaires, les modes de vibration, les spectromètres IRTF, les avantages et les domaines d'application.

La deuxième partie présente spécifiquement la spectroscopie Raman, les principes, les domaines d'application, les avantages et les inconvénients.

Ces techniques permettent de caractériser le matériau étudié.

Références bibliographiques

[1] B. Schrader *Infrared and Raman Spectroscopy. Method and Applications*, (1995), VCH, Weinheim.

[04] http://www.uel.education.fr/consultation/reference/chimie/spectro/infra_rouge/index.htm

[3] : « Modes de vibration » [http : www.IRTutorial.htm](http://www.IRTutorial.htm).

[4] D.R. BROWNING. *Méthodes spectroscopiques*. Masson et C^{ie} Editeurs, Paris : 1974, p49.

[5] K.S. KRISHNAM, A. ANDERSON .*The Raman Effect*. Marcel Dekker. New York. 1971.

[6] René POILBLANC, François CRANSIER. *Spectroscopies Infrarouge et Raman*. EDP sciences, 2006, p317.

[7] John R. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy*, United Kingdom 2003.

[8] Jacques BARBILLAT, Daniel BOUGERARD, Guy BUNTNX, et al. *Spectrométrie Raman*. Techniques de l'ingénieur. 1999. p2865.

Chapitre III

Propriétés diélectriques des liquides ioniques

III.1. Matériaux diélectriques

Dans le domaine électrique, un matériau diélectrique est défini par une fonction isolante qui s'exerce dans tout matériel soumis à une tension électrique, exception faite pour certains matériaux très polaires ou auto-dissociables comme l'eau. Les propriétés diélectriques d'un matériau sont vues comme les réponses du système au champ électrique appliqué aux niveaux macroscopiques et microscopiques [1]. Ces réponses sont dues au déplacement des charges liées, faisant apparaître ainsi des moments dipolaires électriques microscopiques, conduisant à la notion macroscopique de polarisation du matériau. Cette dernière est définie comme la densité volumique de moments dipolaires électriques ou moment dipolaire électrique par unité de volume [2].

Le déplacement électrique ou la densité de flux électrique \vec{D} représente le déplacement. D'une charge lorsqu'elle est soumise à une force de coulomb induite par un champ électrique \vec{E} . Dans le vide, les deux grandeurs sont proportionnelles et reliées par la permittivité du vide. En présence d'un matériau diélectrique, il faut rajouter la polarisation du matériau \vec{P} .

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{III.1})$$

Les variations locales de la polarisation sont alors issues d'une densité de charge dipolaire. La relation entre le déplacement électrique \vec{D} et le champ électrique \vec{E} est souvent linéaire et peut être exprimée avec un simple coefficient de proportionnalité $\epsilon_0 \epsilon_r$:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (\text{III.2})$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{III.3})$$

Avec : $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$

La constante ϵ_r est appelée permittivité relative. Elle décrit les propriétés diélectriques du milieu (entre les plaques du condensateur). En insérant (III.2) dans (III.1), nous obtenons :

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} \quad (\text{III.4})$$

La quantité χ est appelée coefficient de polarisation du matériau ou susceptibilité électrique. On note que dans le vide $\epsilon_r = 1$, il n'y a pas de polarisation et $\chi = 0$ [1].

III.2. Relaxation diélectrique

III.2.1. Mécanismes de la polarisation

La polarisation totale \mathbf{P} d'un matériau peut survenir à plusieurs échelles, elle résulte de la polarisation électronique \mathbf{P}_e , atomique \mathbf{P}_{at} , d'orientation \mathbf{P}_{or} et interfaciale \mathbf{P}_{int} .

$$P = P_e + P_{at} + P_{or} + P_{int} \quad (\text{III.5})$$

III.2.1.a. polarisation électronique P_e :

Elle est due au déplacement et à la déformation du nuage électronique d'un atome ou d'un ion, résultant en la formation d'un dipôle induit figure (I.2).

Lorsque le champ électrique appliqué est sinusoïdal de pulsation ω , le nuage électronique se comporte comme un oscillateur forcé ayant une pulsation propre située dans le domaine du visible et de l'ultraviolet.

III.2.1.b. La polarisation atomique ou ionique P_{at} :

Cette polarisation concerne les déplacements des atomes ou des ions par rapport à leurs positions d'équilibre dans le milieu auquel ils appartiennent (molécule ou réseau cristallin).

Elle est d'autant plus marquée que la liaison présente un caractère ionique. La distance inter-ionique change et un dipôle induit apparaît. C'est pour cette raison qu'elle est absente dans les liaisons covalentes.

III.2.1.c. La polarisation d'orientation ou dipolaire P_{or} :

Elle concerne les structures atomiques ou moléculaires possédant un moment dipolaire permanent, comme H_2O ou HCl . Elle est due à l'alignement des dipôles permanents existants suivant la direction du champ appliqué (figure (I.2)).

III.2.1.d. La polarisation interfaciale P_{int} :

Un matériau hétérogène est généralement constitué par des zones ayant des Propriétés diélectriques et de conduction différentes. Les interfaces entre ces zones sont des lieux de concentrations de charges et de défauts (impuretés, lacunes, ...).

En absence de champ électrique, les charges sont dispersées uniformément dans chaque région. Lorsqu'on applique un champ électrique, une accumulation de ces charges peut se produire aux interfaces et donner lieu à une polarisation interfaciale.

Ce type de polarisation a été étudié pour la 1ère fois par Maxwell en étudiant un système formé par deux couches de deux matériaux différents. Ensuite, il a été étudié par Wagner en considérant des sphères conductrices dispersées dans un milieu isolant. Et enfin, par Sillars qui a généralisé l'étude et a démontré l'effet de la forme des inclusions.

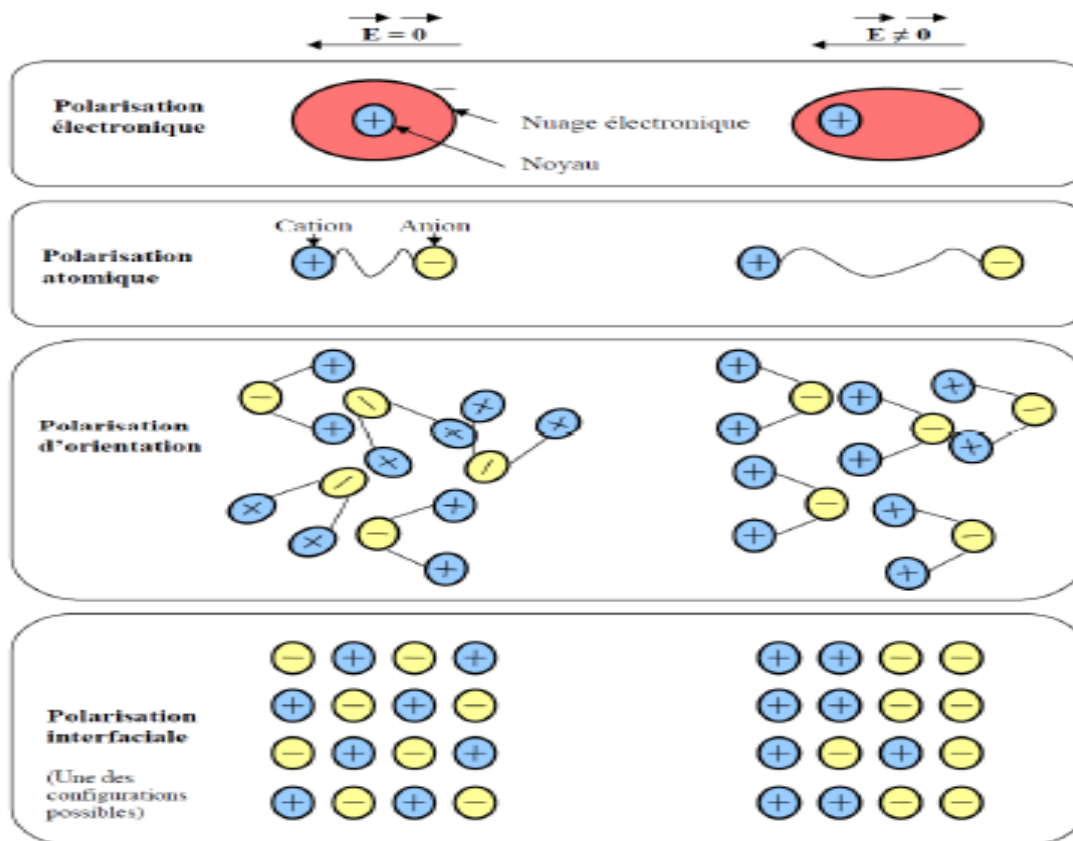


Figure III.1. Les différents types de polarisation [3].

Chacun de ces mécanismes de polarisation peut être associée une constante de temps traduisant le temps de réponse à l'alignement des dipôles. Ainsi, l'absorption d'énergie liée a un mécanisme particulier de polarisation, varie en fonction de la fréquence dorénavant du champ électrique appliqué. Autour d'une certaine fréquence spécifique au type de polarisation considère, le milieu absorbe le maximum de l'énergie électrique de l'excitation et la restitue généralement sous forme de chaleur (pertes par frottements). On parle alors de phénomène de relaxation.

III.3. Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques

III.3.1. permittivité et facteur de dissipation (perte) diélectrique

L'étude diélectrique est un modèle physique se concentrant sur l'interaction entre le champ électrique et les atomes/molécules du matériau. Ce modèle peut être illustré par l'exemple d'un condensateur plan (Figure III.3.3). Le condensateur dans le vide (Figure III.3.3.a) est construit de deux électrodes métalliques parallèles d'une surface A séparées par la distance d. L'application d'une différence de potentiel V aux bornes du condensateur permet l'accumulation des charges de surface $+A\sigma$ et $-A\sigma$ sur les plaques opposées. La capacité est

exprimée comme un rapport de la charge à la surface sur la différence de potentiel [4] :

$$C_0 = \frac{A\sigma}{V} \quad (\text{III.6})$$

Une densité de flux électrique uniforme \vec{D}_0 résultante de la densité de charge $+\sigma$ est directement proportionnelle au champ électrique appliqué \vec{E} :

$$\vec{D}_0 = \epsilon_0 \vec{E} \quad (\text{III.7})$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \text{ pF/m}$).

Comme $\vec{E} = \frac{V}{d}$ la formule (III.6) peut être écrite comme :

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (\text{III.8})$$

En remplaçant l'espace vide entre les deux électrodes par un matériau diélectrique (Figure III.3.3.b), la densité de charge totale au niveau de chaque électrode devient $(\sigma+P)$, en raison de la polarisation des dipôles du matériau. La capacité du nouveau système peut être déduite à partir de (III.6)

$$C = \frac{A(\sigma+P)}{V} = \frac{\epsilon A}{d} \quad (\text{III.9})$$

L'augmentation de la densité de charge totale conduira à une augmentation de la densité de flux D (ou Vecteur de déplacement électrique) :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{III.10})$$

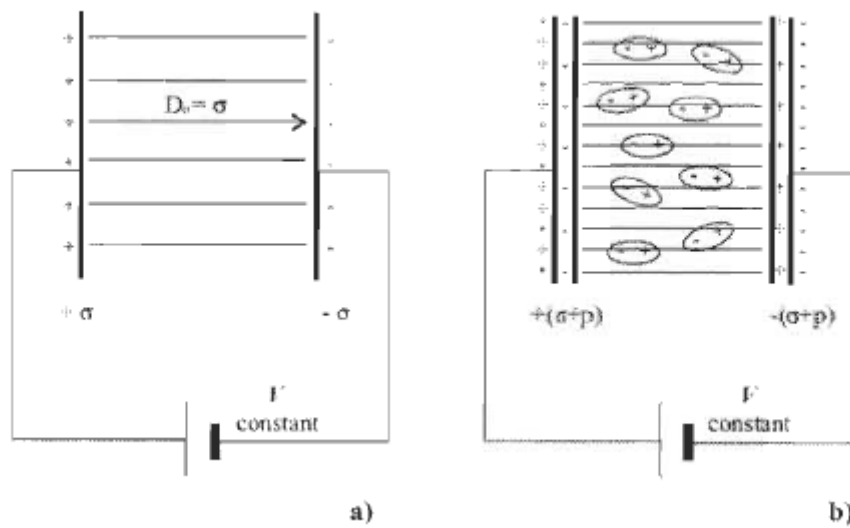


Figure III.2. Répartition des charges dans un condensateur plan comportant entre ses électrodes (a) du vide et (b) un matériau diélectrique [4].

III.3.2. Constante diélectrique et permittivité relative

La constante diélectrique ϵ , aussi connue par la permittivité absolue, est un paramètre sans dimension, permettant de mesurer la capacité d'un matériau à se polariser sous l'action du champ électrique [5], aussi ce paramètre reflète la possibilité du matériau d'être traversé par un courant électrique [6].

Dans un champ électrique statique le constant diélectrique relatif (Réel) peut être défini comme le rapport entre la densité de flux dans le diélectrique et dans le vide, ou le rapport des constantes diélectriques correspondantes, la relation est donnée à partir des équations (III.7) et (III.10) [7]:

$$\epsilon_r = \epsilon' = \frac{D}{D_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \tag{III.11}$$

Où ϵ est la constante diélectrique du matériau.

Aussi, la constante (permittivité) diélectrique relative peut être déduite à partir du quotient de la capacité C du matériau par la capacité C_0 de la même configuration d'électrodes dans le vide (Figure III.3.3), la relation est déduite à partir des équations (III.8) et (III.9) [4]:

$$\epsilon_r = \epsilon' = \frac{C}{C_0} \tag{III.12}$$

III.3.3. Permittivité relative complexe et perte diélectrique

Dans un condensateur plan, comme celui de la Figure (III.3.4.a) la densité de courant traversant le matériau diélectrique en présence d'un champ électrique sinusoïdal est [8] :

$$J(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} \quad (\text{III.13})$$

En passant par la transformée de Fourier, on aura:

$$J(\omega) = \sigma E(\omega) + j\omega D(\omega) \quad (\text{III.14})$$

$$J(\omega) = [\sigma + j\omega\epsilon_0(1 + \chi'(\omega) - j\chi''(\omega))]E(\omega) \quad (\text{III.15})$$

Ou encore

$$J(\omega) = [\sigma_c + \omega\epsilon''(\omega) + j\omega\epsilon'(\omega)]E(\omega) \quad (\text{III.16})$$

Où

$$\epsilon_0(1 + \chi'(\omega) - j\chi''(\omega)) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) = \epsilon^*(\omega) \quad (\text{III.17})$$

ω est la pulsation. χ' et χ'' sont les composantes réelle et imaginaire de la susceptibilité électrique χ du milieu. ϵ' et ϵ'' sont les composantes réelle et imaginaire de la permittivité électrique complexe ϵ^* du milieu.

La permittivité relative complexe traduit l'interaction entre les dipôles électriques élémentaires d'un matériau sous l'action du champ électrique. Elle dépend de la fréquence et s'écrit selon l'équation (III.3.12) sous la forme:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (\text{III.18})$$

$\epsilon'(\omega)$: Permittivité diélectrique réelle (relative), elle représente le comportement du condensateur idéal.

$\epsilon''(\omega)$: Permittivité diélectrique imaginaire, elle traduit les pertes dans le diélectrique dues à tous les types de défauts.

En général, dans un matériau subissant un champ électrique alternatif, la polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée, causant ainsi un retard lors de la relaxation diélectrique ce qui induit une perte d'énergie. Ces pertes peuvent être par absorption et/ou par diffusion aussi elles sont dues à la conduction ohmique résiduelle (J_e du diélectrique). La quantité d'énergie perdue comparée à celle stockée dans le diélectrique est exprimée par le facteur de dissipation, qui est en relation avec la composante en phase que représente la densité de courant J avec le champ électrique E (Figure III.3.3.b). L'angle complémentaire δ du déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte est surnommé l'angle de perte. La tangente de l'angle de perte ($\tan\delta$) est égale au facteur de dissipation qui est généralement exprimé comme étant le quotient: $\frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ [9,10]:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \tag{III.19}$$

Comme exposé auparavant, ce facteur de dissipation (ou pertes diélectriques) traduit l'absorption d'énergie par le matériau. Aussi il reflète l'écart que présente ce matériau par rapport à un isolant parfait.

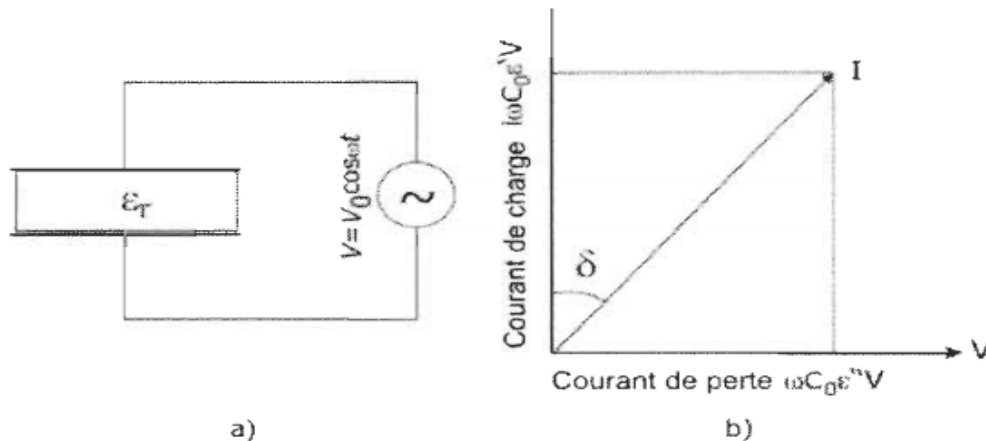


Figure III.3. (a) Condensateur contenant un matériau soumis à un champ électrique sinusoïdal, (b) Diagramme de Fresnel d'un diélectrique imparfait [4]

III .3.4. La conductivité électrique

La conductivité électrique est une grandeur physique liée aux courants de conduction créés par le mouvement des charges libres. Elle traduit l'aptitude du matériau à laisser ces charges circuler sous l'effet d'un champ électrique. Ce déplacement est accompagné par des pertes d'énergie responsables de l'atténuation des ondes électromagnétiques dans le milieu de propagation [11]. La conductivité électrique, notée, est une grandeur complexe mesurée en Siemens par mètre [S/m]. Elle est donnée par la formule suivante :

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \tag{III.20}$$

Avec

σ' est la partie réelle de la conductivité. Elle représente le transfert d'énergie par migration des charges.

σ'' est la partie imaginaire de la conductivité. Elle représente la dissipation d'énergie due au déplacement des porteurs de charges.

La conductivité électrique est définie par rapport à la permittivité complexe par la relation (III .22) :

$$\sigma^* = i\omega \epsilon_0 \epsilon_r^* \tag{III.21}$$

Par superposition des expressions (III .18), (III .20), (III .21) on obtient

$$\sigma' = \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' \tag{III.22}$$

$$\sigma'' = \omega \epsilon_0 \epsilon_r' \tag{III.23}$$

Avec $\omega = 2\pi f$ la pulsation

III.4. Facteurs influençant la polarisation

III.4.1. Influence de la fréquence

La caractérisation du phénomène de relaxation diélectrique grâce à des mesures de capacité en fonction de la fréquence, est certainement la méthode la plus simple et la plus reportée dans la littérature [12]. Comme nous l'avons défini dans les paragraphes précédents, la constante diélectrique est une fonction complexe ϵ^* de la permittivité réelle ϵ' et des pertes diélectriques ϵ'' .

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \tag{III.24}$$

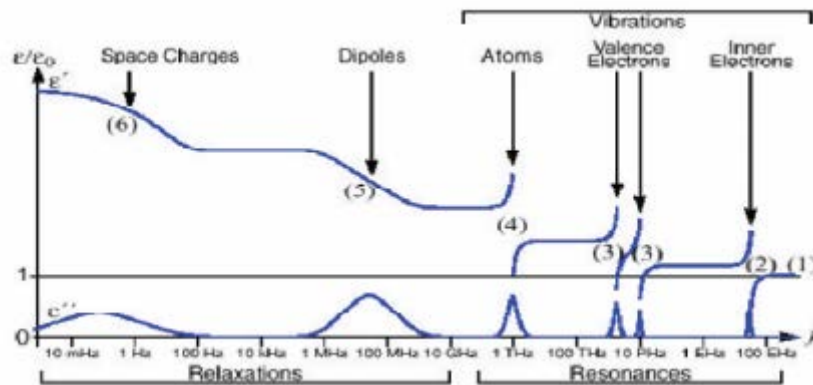


Figure III.4. Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance [13].

Sur la figure III.2.4, on peut voir que la variation de permittivité réelle induit un pic sur les pertes diélectriques. On retrouve sur cette figure le fait que la permittivité dans les fréquences supérieures aux fréquences optiques est égale à 1 (contribution du vide). Puis en suivant les fréquences décroissantes: les polarisations électroniques et atomiques qui sont des phénomènes de résonance et les polarisations dipolaire et charge d'espace qui sont des phénomènes de relaxation. Ces polarisations ont déjà été présentées précédemment. La compréhension des phénomènes de relaxation est un point important pour optimiser les performances de ces systèmes, donc, nous nous concentrerons sur la gamme de fréquences

« Basses » allant du 12 Hz à 10^{+6} Hz. Après avoir introduit le contexte et les principales grandeurs physiques nécessaires à cette étude, ce chapitre est consacré à la description du phénomène de relaxation diélectrique. Pour cela, la façon de caractériser ce phénomène va être décrite en détail:

La première est basée sur la mesure des variations de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence. Cette partie nous permettra de présenter les différents modèles de relaxation diélectrique reportés dans la littérature [14].

III.4.2. Influence de la température

La température est un autre facteur important qui a des effets significatifs sur le comportement diélectrique des matériaux. Le coefficient de température de la capacité (CTC) est employé souvent pour décrire le changement de la constante diélectrique ou de la capacité avec la température. (CTC) est exprimé en J/K et peut être défini par l'équation suivante [15] :

$$CTC = \frac{dC}{CdT} = \frac{\Delta C}{C\Delta T} \quad (\text{III.25})$$

Avec C est la capacité à la température T.

La polarisation électronique est faiblement affectée par la température. Cependant, la polarisation atomique est affectée puisque les forces de liaison entre les ions et les électrons changent avec la température. L'habilité d'un dipôle de tourner sous un champ appliqué dépend également de la température et ainsi, la polarisation d'orientation sera affectée. Enfin, puisque la mobilité des charges dépend de la température, la polarisation interfaciale sera également affectée par la température.

III.5. Relaxations du type Debye

Comme nous l'avons mentionné dans la première partie de ce chapitre, la permittivité est due à des dipôles présents dans le diélectrique, qui sous l'action d'un champ électrique vont s'orienter. Au début du XXème siècle, en s'inspirant de diélectriques liquides, Debye a constaté que si tous les dipôles ont le même temps de relaxation τ et n'interagissent pas entre eux [16], la permittivité complexe ε^* en fonction de la fréquence suit la loi suivante :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i\omega\tau)} \quad (\text{III.26})$$

III.6. Distribution des temps de relaxation

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un pic de relaxation est visible, on parle de distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Il existe plusieurs modèles empiriques permettant de décrire correctement ces types de relaxation. Ces modèles sont tous dérivés de l'équation de Debye.

III.6.1. Relation de Cole-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i\omega\tau)^\alpha} \quad (\text{III.27})$$

Avec $0 < \alpha \leq 1$

Cette relation empirique permet une réponse en fréquence symétrique, mais aplatie que la réponse Debye. Il est principalement utilisé dans les diélectriques solides amorphes [17].

III.6.2. Relation de Davidson-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+i\omega\tau)^\beta} \quad (\text{III.28})$$

Avec $0 < \beta \leq 1$

Cette relation empirique permet une réponse en fréquence asymétrique qui suit la courbe de Debye aux basses fréquences et a une pente plus faible aux hautes fréquences. Elle est assez souvent utilisée dans les diélectriques liquides [18].

III.6.3. Relation de Havriliak-Negami

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (\text{III.29})$$

Avec $0 < \alpha \leq 1$ et $\alpha \beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, α et β permettant de régler les pentes en haute et basse fréquences. On peut remarquer que pour $\alpha=\beta=1$ on retrouve une réponse du type Debye [19].

III.7. Variation du temps de relaxation en fonction de la température

La dépendance en température des temps de relaxation est généralement étudiée par le biais du diagramme d'Arrhenius.

Il est obtenu en traçant la variation de τ dans une échelle semi-logarithmique en fonction de l'inverse de la température

$$\left(\text{Log}(\tau) = f\left(\frac{1}{T}\right)\right) \quad (\text{III.30})$$

On observe généralement deux types de comportements:

III.7.1. Comportement de type Arrhenius

La loi d'Arrhenius s'écrit sous la forme de l'expression :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_\alpha}{k_B T}\right) \tag{III.31}$$

k_B : Constante de Boltzmann,

τ_0 : Temps de relaxation a tres haute temperature

E_α : L'énergie d'activation du processus

Cette loi est décrite par une droite dans le diagramme d'Arrhenius.

E_α et τ_0 sont déterminés à partir et de la valeur à l'origine.

III.7.2. Comportement de type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) :

L'expression de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) décrit une dépendance non linéaire

Dans le diagramme d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_\alpha}{k_B(T - T_V)}\right) \tag{III.32}$$

T_V : La température de Vogel.

III.8. Energie d'activation

L'énergie d'activation pour les processus de relaxation dans les ILs à base de $[BF_4^-]$ est calculée à partir de l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) précédemment défini par la relation (III.32), en utilisant le modèle empirique d'Havriliak-Negami (H-N) précédemment défini par la relation (III.31).

On tracé sur les figures III.5 dans un repère logarithmique la variation de $\log\left(\frac{1}{\tau_{HN}}\right)$ en fonction de $\frac{1000}{T}$

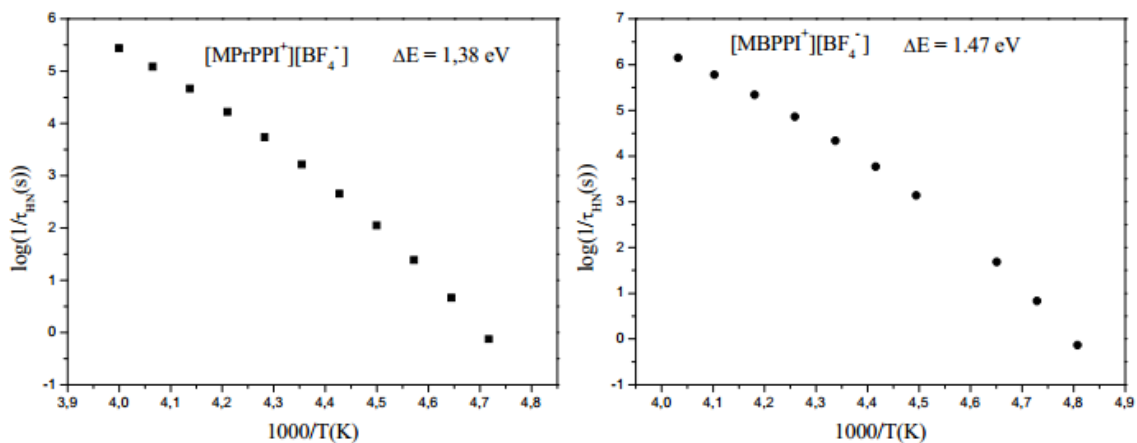


Figure III.5. Détermination de l'énergie d'activation relative aux pics de la relaxation pour $[MPrPPI^+][BF_4^-]$ et $[MBPPI^+][BF_4^-]$ selon le modèle de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT).

les énergies d'activations calculées sont 1.38, 1.47 pour $[MPrPPI^+][BF_4^-]$, $[MBPPI^+][BF_4^-]$ respectivement.

III. Conclusion

Ce chapitre explique le comportement diélectrique des liquides ioniques. Les paramètres principaux étudiés dans le matériau diélectrique sont la constante diélectrique ou permittivité réelle, les pertes diélectrique et permittivité imaginaire et la conductivité électrique. D'autre part, nous avons utilisé différents modèles pour expliquer les propriétés diélectriques telles que le modèle de Cole-Cole, la relation de Davidson-Cole et la loi d'Arrhenius et Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) pour déterminer les énergies d'activation.

Références bibliographiques

- [1] M. Ambid, Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique: étude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques, phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007. <http://thesesups.ups-tlse.fr/795/> (accessedSeptember 9, 2015).
- [2] L. Houf, Développement de nanocomposites à propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires, phdthesis, Université de Grenoble, 2011. <https://tel.archivesouvertes.fr/tel-00686925/document> (accessedSeptember 9, 2015).
- [3] Orłowska, S. (2003). "Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale". Thèse de doctorat, Ecolecentrale de Lyon.134 p.
- [4] H. Stoyanov, Soft nanocomposites with enhanced electromechanical response for Dielectric elastomer actuators, Elastomer-Nanokompositemit erh6hter elektro-mechanischer Sensitivitat fur dielektrische Elastomer Aktoren,(2011). <https://publishup.uni-potsdam.de/opus4-ubp/frontdoor/index/index/year/2011/docId/4864> (accessedOctober 23, 2015).
- [5] Z. Bao, I. Locklin, Organic Field-Effect Transistors, CRC Press, 2007.
- [6] S. Orłowska, Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, phdthesis, Ecole Centrale de Lyon, 2003. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00144550/document> (accessedSeptember 9, 2015).
- [7] G. Kofod, Dielectricelastomeractuators, phdthesis, The TechnicalUniversityofDenmark, 2001.
- [8] Fournié Robert, Coelho Roland, Diélectriques Bases théoriques, Tech. Ing. Matér.Isolants En Électrotechnique. base documentaire: TIB255DUO (2000). <http://www.techniquesingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/materiaux-iso-lantsen-electrotechnique-42255210/dielectriques-d2300/>.
- [9] R. Coelho, A. Bernard, Les diélectriques propriétés diélectriques des matériaux isolants, Hermes, Paris, 1993.
- [10] J.C. Mage, Origine des pertes dans les matériaux, Rev. Générale Lélectricité. (1991) 24-31.

- [11] Filali, B., Rhazi, J. E. et Ballivy, G. (2006). "Mesure des propriétés diélectriques du béton par une large sonde coaxiale à terminaison ouverte." *Canadian journal of physics*, 84 (5), 365-379.
- [12] C. G. Garton, *J. IEE.*, **1941**, 88, 103.
- [13] A. K. Jonscher, «Dielectric Relaxation in Solids », London: Chelsea Dielectric., **1983**.
- [14] L. A. Dissado, R. M. Hill, *J. ChemSoc Faraday TransactionsII.*,**1984**, 80, 291
- [15] A. Boudefel, Propriétés diélectriques de polymères composites et leurs applications en microélectronique, phdthesis, Université Badji Mokhtar Annaba, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, 2009.
- [16] P. Debye, *Polar Molecules*, New York: Dover., **1929**.
- [17] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phy.*, **1941**, 9, 341.
- [18] D. W. Davidson, R. H. Cole, *J. Chem. Phy.*, **1951**, 19, 1484.
- [19] S. Havriliak, S. Negami, *J. Polymer Science: Part C.*, **1966**, 14, 99.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les caractéristiques vibrationnelles du liquide ionique par spectroscopie FTIR qui ont été enregistrées et analysées dans la gamme spectrale de 4000-650 cm^{-1} , puis le spectre IR du liquide ionique qui a été calculé par le logiciel Gaussian. Enfin, on compare les résultats expérimentaux et théoriques et on détermine les propriétés diélectriques du 1-éthyle-3-méthylimidazolium-thiocyanate telles que la conductivité et la permittivité en fonction de la fréquence et de la température.

IV.A.1. Méthodes de calcul des propriétés vibrationnelles :

Les simulations moléculaires jouent un rôle croissant dans le développement d'une compréhension de la chimie physique des liquides ioniques. Contrairement aux liquides organiques conventionnels qui ont été étudiés pendant des décennies, le domaine de la recherche sur les liquides ioniques est encore jeune et beaucoup de choses sont encore inconnues sur leurs propriétés et leur comportement, et, à cet égard, les simulations sont sur un pied d'égalité avec des investigations expérimentales [1]. Cela signifie que la simulation moléculaire sera utilisée à la fois pour la prédiction des propriétés et pour fournir un aperçu qualitatif de la nature de ces substances. Les prédictions de propriété sont de la même importance dans les conditions où les expériences sont difficiles à conduire et à maîtriser et ne peuvent pas déterminer les propriétés structurelles et dynamiques du système étudié.

IV.A.2. Logiciel Gaussian :**IV.A.2.1. Description du logiciel :**

Gaussian est un programme de structure électronique, utilisée par les chimistes, biochimistes, physiciens et autres scientifiques à travers le monde. A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian prévoit les énergies, structures moléculaires, les fréquences de vibration et propriétés moléculaires des molécules et des réactions dans une grande variété d'environnements chimiques.

Le logiciel Gaussian offre des fonctionnalités de modélisation les plus avancées disponibles aujourd'hui, et comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités et améliorations qui étendent considérablement le champ des problèmes et des systèmes qui peuvent être étudiés. Avec Gaussian, nous pouvons modéliser des systèmes plus importants et des problèmes plus complexes que jamais, même sur du matériel informatique modeste.

IV.A.2.2. Méthodes de calculs accessibles sur Gaussian :

Molécules et réactions sont étudiées dans une gamme étendue de conditions, non seulement pour des espèces stables, ou des composés complexes mais également pour des composés

impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition. Par ailleurs **Gaussian** permet de calculer :

- Les propriétés magnétiques
- Des rotations optiques de la molécule chirale
- Les énergies, les fréquences.
- Les spectres de vibrations, Optimisation de la géométrie.

Le logiciel **Gaussian** à travers son interface Gaussview 05 offre une palette de méthodes de solvation à savoir, que toutes les abréviations sont des modèles et des équations de chimie quantique appliquée.

IV.A.3. Calcul des spectres théoriques :

IV.A.3.1. Méthode de calcul :

Nous avons appliqué la méthode DFT pour optimiser et calculer les propriétés moléculaires du 1-éthyle-3-méthylimidazolium-thiocyanate. Tous les calculs ont été effectués en utilisant les programmes Gaussian. Pour la DFT, la fonction d'échange à trois paramètres de Becke a été utilisée en combinaison avec la fonctionnelle de corrélation Lee – Yang – Parr (B3LYP). Nous avons testé aussi les fonctions suivantes : (BPV86), (CAM B3LYB), (B3PW91) et (WB97XD) avec un ensemble de base (3-21G) et (6-31G) respectivement. Après les procédures d'optimisation, des calculs de fréquence ont été effectués pour extraire les modes vibrationnels. Nous avons choisi le résultat le plus proche de l'expérience.

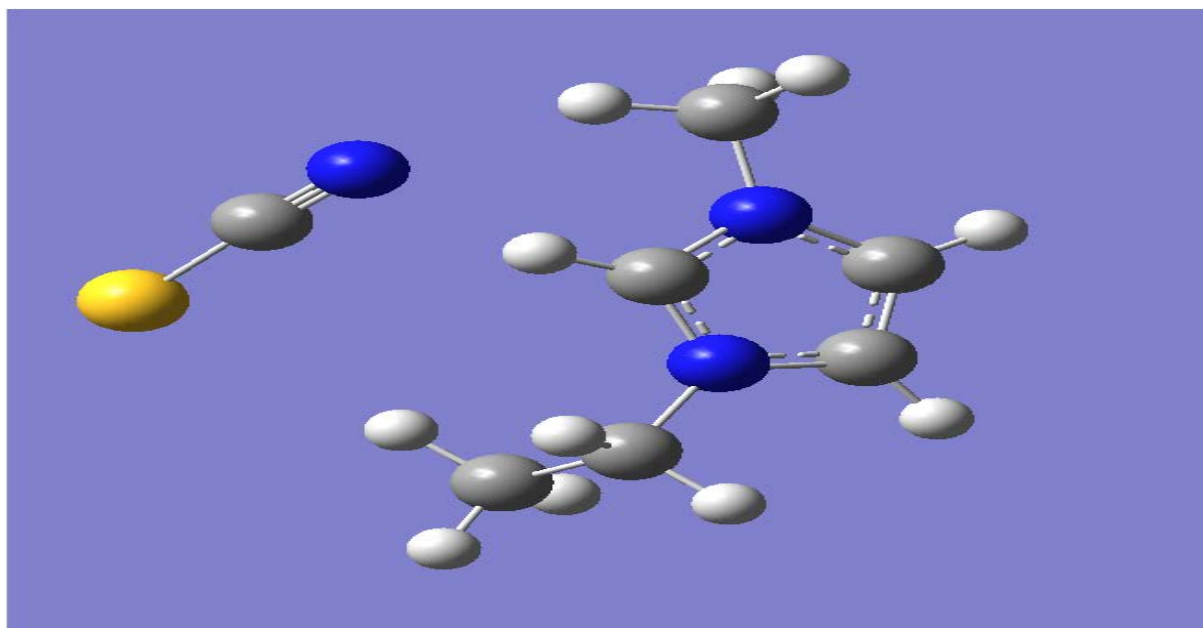
IV.A.3.1.1 Choix de la fonctionnelle :

Les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes métalliques, ioniques, organométalliques...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...). Après plusieurs tests nous avons choisi la fonctionnelle (B3LYP) car c'est la fonctionnelle qui donne les résultats proches de l'expérience.

IV.A.3.2. Spectre IR :

L'étude théorique DFT des modes des vibrations de ([EMIM⁺][SNC⁻]) a été réalisée avec la fonctionnelle B3LYP et la base 3-21G. La molécule possède 22 atomes ce qui nous mène à calculer 60 modes ($22 \times 3 - 6 = 60$). Le calcul des fréquences des modes de vibration a été précédé par une optimisation de la géométrie moléculaire. Ce calcul est impératif dans l'ensemble des calculs quantiques et a pour but de positionner la molécule au minimum

d'énergie dans son potentiel moléculaire. L'optimisation de la géométrie moléculaire, de ce liquide ionique a été réalisés par la fonctionnelle B3LYP avec la base 3-21G.



Les atomes (**Hydrogen** :en blanc, **Carbon** :gris, **Azote** :bleu, **Sulfur** :jaune).

Figure IV.1: Représentation de la molécule ([EMIM⁺][SNC⁻]).

Dans la figure (IV.2), on présente les spectres IR de l'échantillon ([EMIM⁺][SNC⁻]) obtenu par le logiciel Gaussian dans les régions spectrales 3500-650 cm⁻¹.

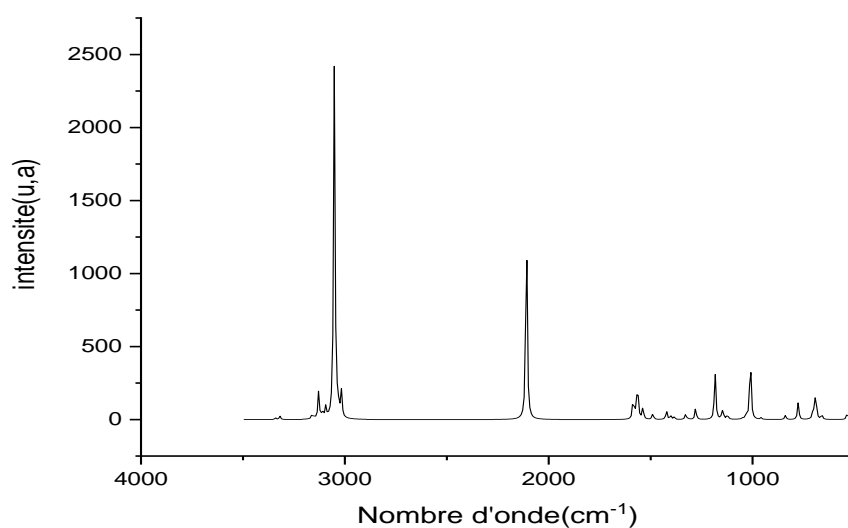


Figure IV.2: spectre d'IR théorique de ([EMIM⁺][SNC⁻]).

IV.B.1. Mesures diélectriques

La caractérisation diélectrique est une méthode de spectroscopie d'impédance qui permet de mesurer les propriétés diélectriques d'un système en fonction de la fréquence, elle est couramment employée dans différents domaines de recherche tels que le génie électrique, l'électrochimie et aussi largement utilisée dans l'étude des surfaces, des couches et même pour la mesure de la relaxation diélectrique, la conductivité, l'inductance, la capacité (Cp) et permittivité (réelle (ϵ') /imaginaire (ϵ'')) des liquides, polymères, céramiques, etc.

IV.B.1.1. Principe de la mesure par spectroscopie diélectrique :

Quand un isolant est soumis à un champ électrique $E(t)$ dépendant du temps, un courant $I(t)$ traverse le matériau. Ce courant est une image de la polarisation mais également de la conduction du matériau. La densité de courant $J(t)$ est la somme des densités du courant de conduction $\sigma_0 E(t)$ et du courant de déplacement [2], le courant de diffusion est négligeable devant les autres courants :

$$J(t) = \sigma_0 E(t) + \frac{dD(t)}{dt} \quad (\text{IV.1})$$

σ_0 : Représente la conductivité qui correspond au courant de conduction. Aux basses fréquences, la conductivité résulte de la contribution de plusieurs mécanismes de conduction. Dans de nombreux matériaux isolants, la conduction est dominée par le transport des ions libres. La conduction ne provoque pas d'accumulation de charge ni de stockage d'énergie dans le matériau. Aux basses fréquences, l'effet de la conductivité ionique se traduit par une variation de ϵ'' proportionnelle à $1/f$.

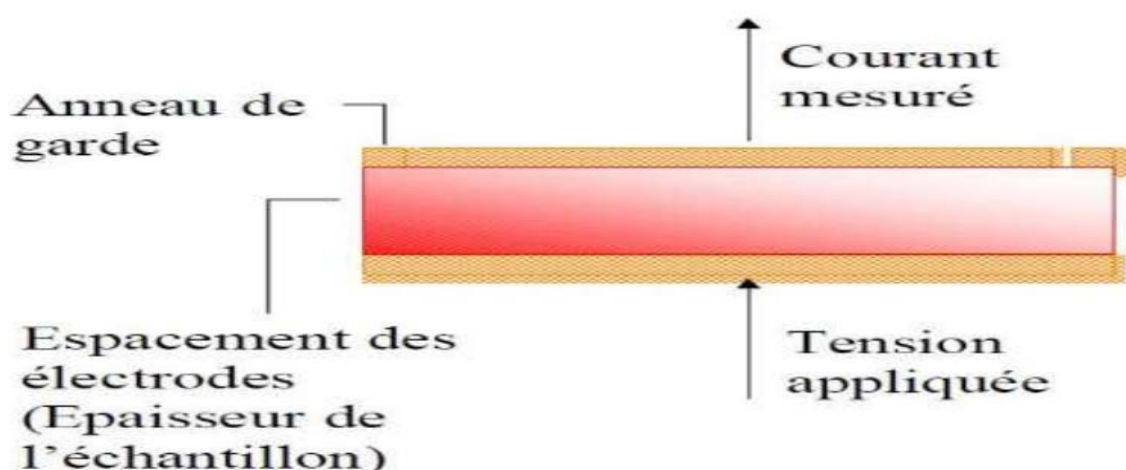


Figure IV.3: Montage de l'échantillon entre les électrodes [3].

Les mesures diélectriques ont été effectuées à température ambiante avec un impédance-mètre de marque Agilent 4285 dans une gamme de fréquence allant de 75KHz à 30MHz.

IV.C. Résultats et discussions :

IV.C.1. Etude en spectroscopies vibrationnelles à température ambiante :

IV.C.1.1. Etude expérimentale par spectroscopie FTIR du liquide ionique ([EMIM⁺][SNC⁻]) à température ambiante :

Dans les figures (IV.1), (IV.2), (IV.3) et (IV.4) on présente les spectres de FTIR de l'échantillon ([EMIM⁺][SNC⁻]) dans les régions spectrales 4000-650 cm⁻¹, 1200-650, cm⁻¹ 2000-1200 cm⁻¹ et 4000-2000 cm⁻¹ respectivement, et dans le tableau (IV.1) Les bandes FTIR-ATR observées et leur assignation pour ([EMIM⁺][SNC⁻]).

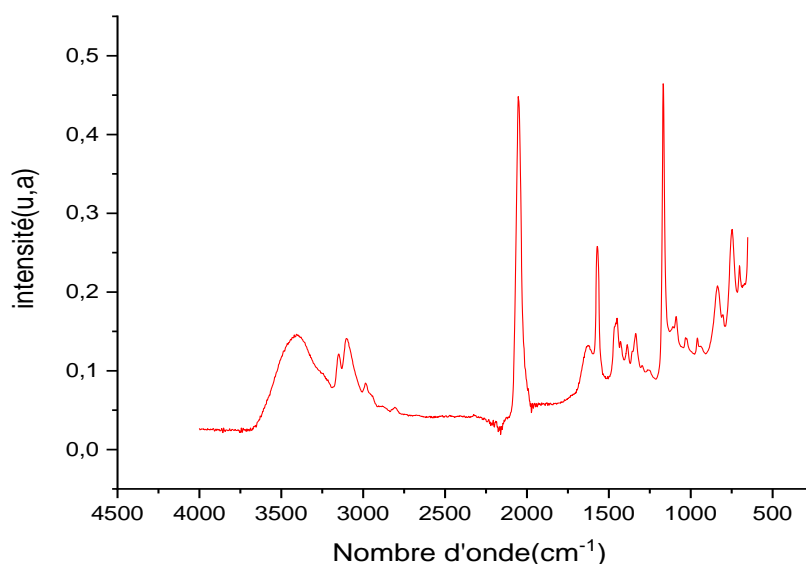


Figure IV.4 : Spectre FTIR-ATR du ([EMIM⁺][SNC⁻]) dans la zone spectrale 4000- 650 cm⁻¹.

Tableau (IV.1) FTIR : Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour l'échantillon ([EMIM⁺][SNC⁻]). (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

[EMIM ⁺][SNC ⁻]	ASSIGNEMENT	Réf.
660 (vw)	CH ₃ (N)CN Str	[4]
689 (m)	ω(C-H)	[5]

711 (vw)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN str	[6]
732(vw)	anion interaction	[7]
750(w)	ω(C-H)	[5]
778(m)	ν(N-C)	[5]
840(vw)	ρ _{as} (CH ₂)	[4]
1018	ν(C-C)	[5]
1036(m)	CH ₃ N Str/CH ₂ N Str	[6]
1086(sh)	CC Str	[6]
1166(s)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN Str/CC Str	[6]
1297	ν(C-C)	[5]
1330(w)	CH ₂ (N),CH ₃ (N) CN str	[6]
1455(vw)	ν(N=C)	[5]
1575(vw)	asym Str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[6]
1618(w)	asym Str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[6]
2860(vw)	ν _s (CH ₂)	[8]
2986(vw)	CH ₃ (N) asym Str	[6]
3092(w)	ν(C-H)	[5]
3155(vw)	C-H Str / ν(C-H)	[8]

IV.C.1.1.1. Région 1200-650 cm⁻¹ :

Dans la région spectrale 1200-950cm⁻¹, on observe un pic bien résolu à 1198 cm⁻¹ assigné à l'étirement antisymétrique de C=C.

Dans la zone 885-700 cm⁻¹, on observe un large triplet avec un pic prédominant à 840 cm⁻¹, et on note une intensité plus importante pour le mode à 780 cm⁻¹.

Puis dans la zone 1100-940 cm⁻¹, on notera un triplet non résolue à 975,1060 et 1100 cm⁻¹.

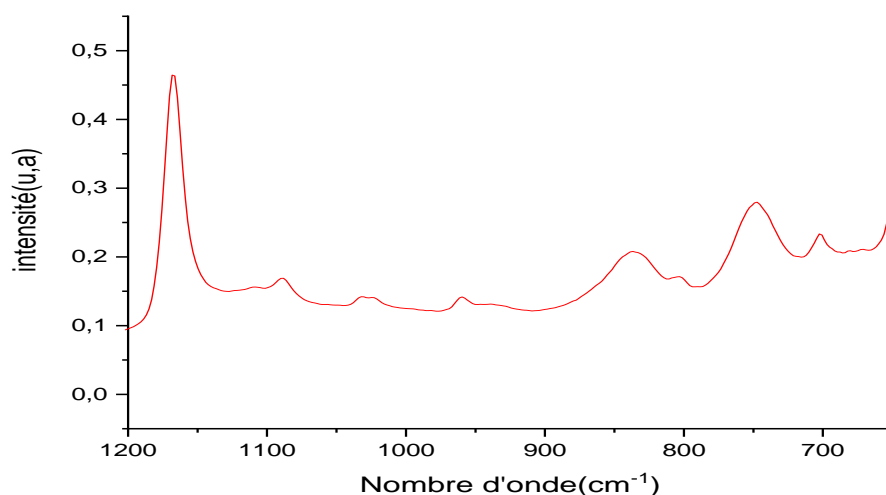


Figure IV.5: Spectre FTIR-ATR du ([EMIM⁺][SNC⁻]) dans la zone spectrale 1200-650 cm⁻¹.

IV.C.1.1.2. Région 2000-1200 cm^{-1} :

Dans cette zone spectrale a été particulièrement caractérisée par les modes aux vibrations des liaisons N-C. on note un pic à fortes intensité à 1600 cm^{-1} .

Dans la région spectrale $1500\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$, au lieu d'un pic résolu à 1460 cm^{-1} dans le cation, un doublet non résolu dans les fréquences FTIR-ATR à 1370 et 1485 .

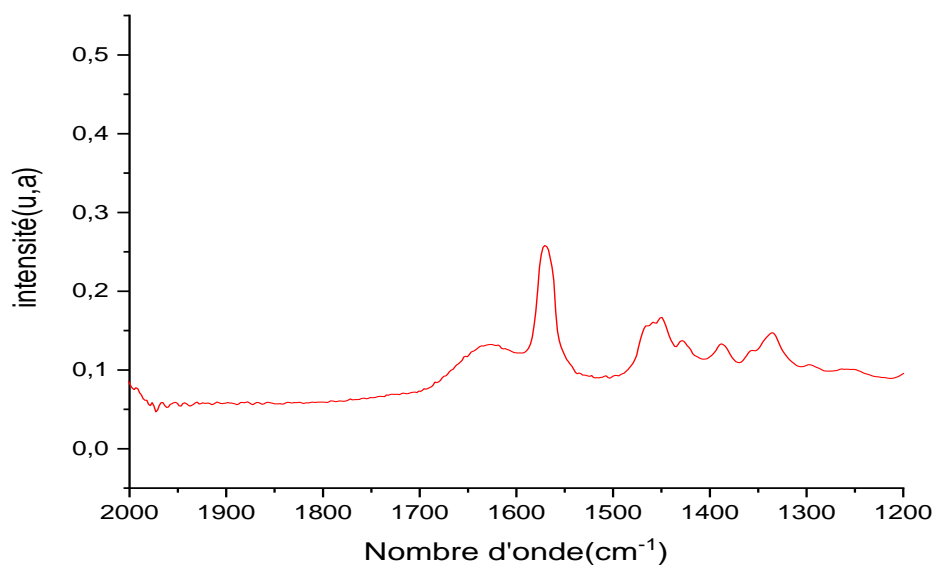


Figure IV.6: Spectre FTIR-ATR du $([\text{EMIM}^+][\text{SNC}^-])$ dans la zone spectrale $2000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$.

IV.C.1.1.3. Région 4000-2000 cm^{-1} :

Dans cette zone spectrale, nous observons les modes assignés aux vibrations de valences des liaisons C-H. on note des pics à fortes intensités dans la zone $2200\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$. Les $\nu(\text{C-H})$ sont les plus intenses dans cette zone spectrale.

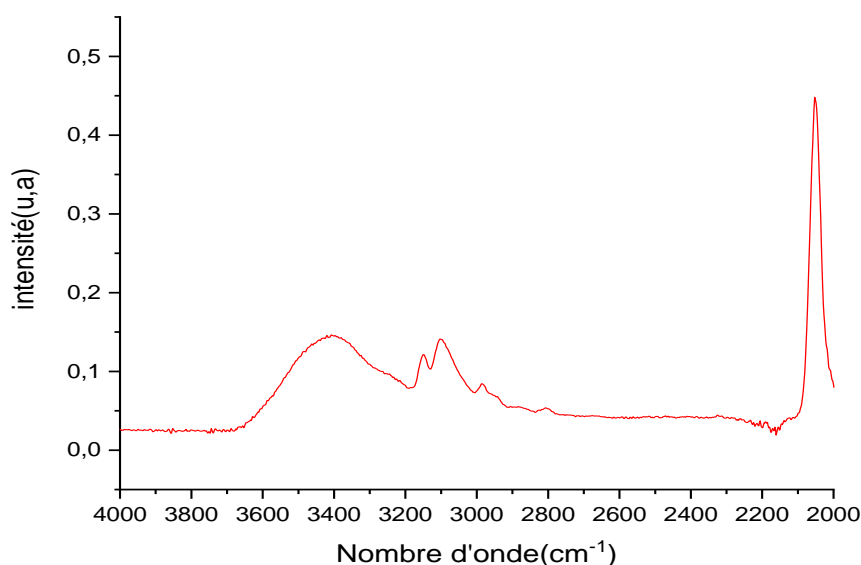


Figure IV.7: Spectre FTIR-ATR du ([EMIM⁺][SNC⁻]) dans la zone spectrale 4000-2000cm⁻¹.

IV.C.2. Étude des modes de vibration par logiciel Gaussian :

IV.C.2.1. Étude en spectroscopie IR du liquide ionique ([EMIM⁺][SNC⁻]) :

Dans les figures (IV.8), (IV.9), (IV.10) et (IV.11) on présente les spectres de IR de échantillon ([EMIM⁺][SNC⁻]) dans les régions spectrales 3500-650 cm⁻¹, 1300-650, cm⁻¹ 2400-1300 cm⁻¹ et 3500-2400 cm⁻¹ respectivement, et dans le tableau IV.2 Les bandes FTIR observées et leur assignation pour ([EMIM⁺][SNC⁻]).

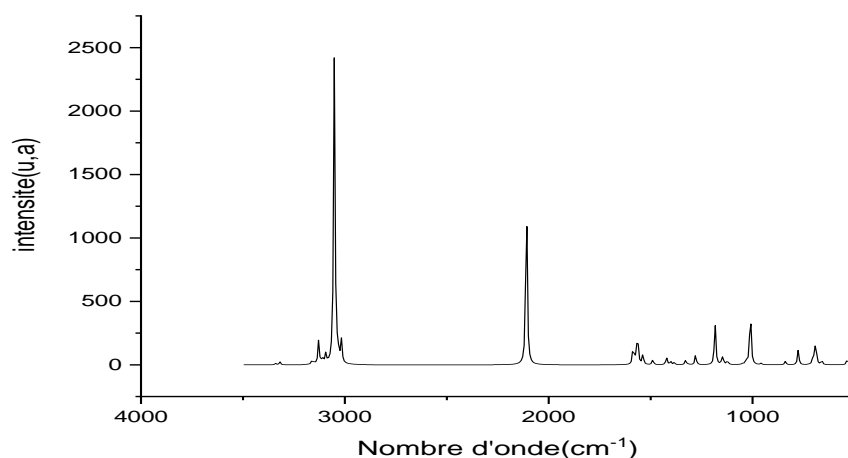


Figure IV.8 : Spectre FTIR du ([EMIM⁺][SNC⁻]) dans la zone spectrale 3500- 650cm⁻¹.

IV.C.2.1.1. Région 1300-650 cm^{-1} :

Dans la zone 800-650 cm^{-1} , les comportements de vibration de l'interaction d'anions cations ont été observés. on observe un double bien défini dans la zone 1200-1000 cm^{-1} , et on note une intensité importante pour le mode à 1010 cm^{-1} .

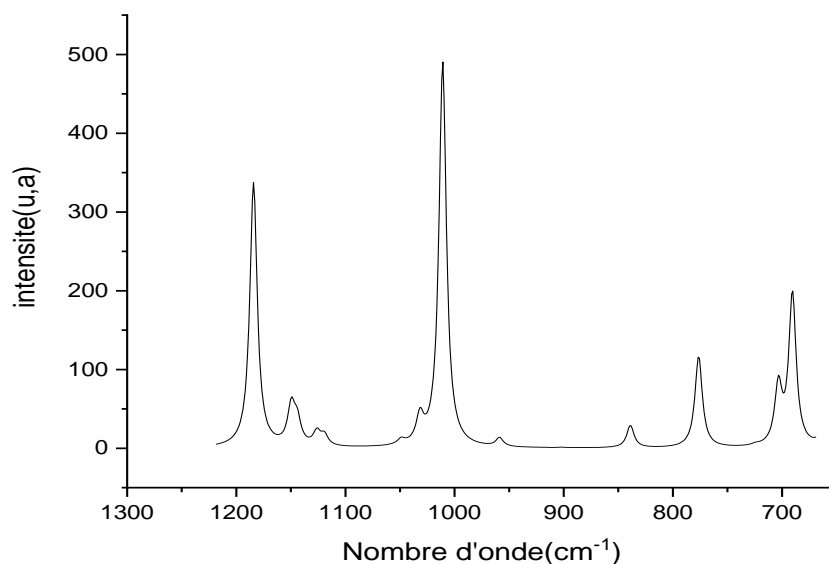


Figure IV.9: Spectre FTIR du ([EMIM⁺][SNC⁻]) dans la zone spectrale 1300-650 cm^{-1} .

IV.C.2.1.2. Région 2400-1300 cm^{-1} :

Dans la zone 1600-1050 cm^{-1} , on observe les modes assignés aux contributions de $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, et on note une intensité importante pour le mode à 2109 cm^{-1} .

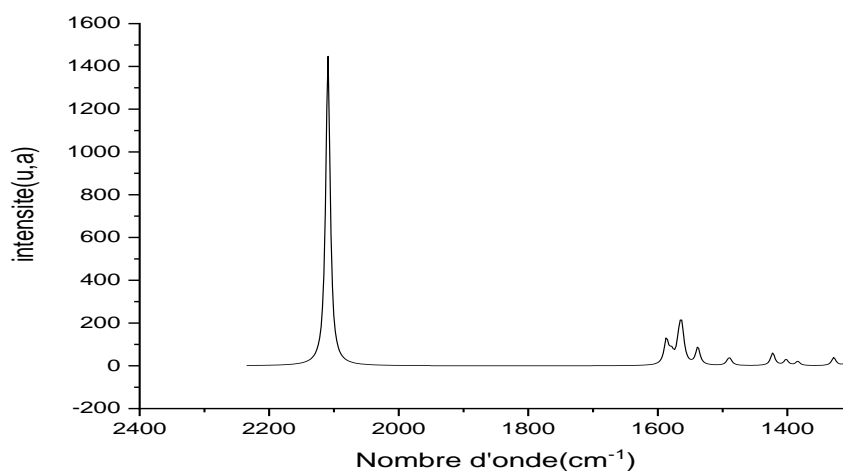


Figure IV.10: Spectre FTIR du ([EMIM⁺][SNC⁻]) dans la zone spectrale 2400-1300 cm^{-1} .

IV.C.2.1.3. Région 3500-2400 cm^{-1} :

Cette région, nommée la région CH, se caractérise notamment par les vibrations d'élongation des liaisons CH qui se situent dans une gamme allant de 3500 à 2700 cm^{-1} . On note un pic à forte intensité à 3050 cm^{-1} . Les $\nu(\text{C-H})$ sont les plus intenses dans cette zone spectrale.

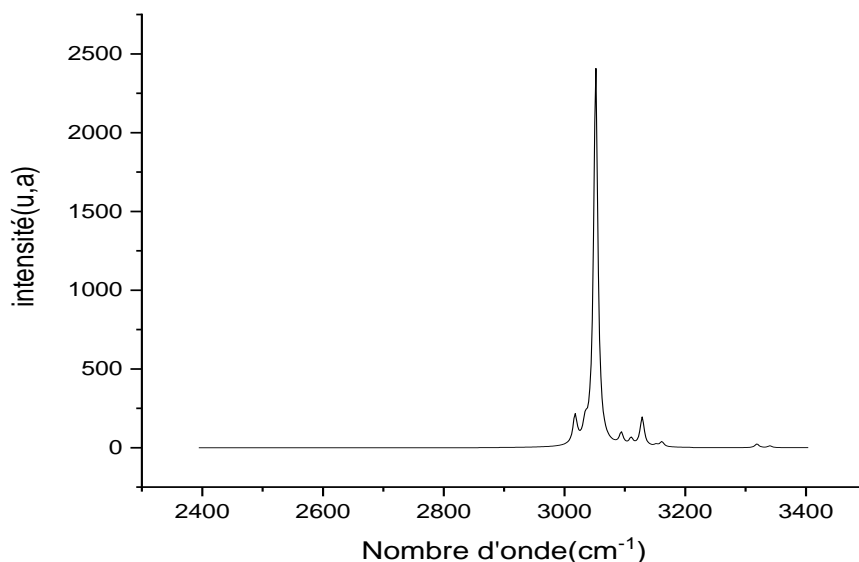


Figure IV.11: Spectre FTIR du ($[\text{EMIM}^+][\text{SNC}^-]$) dans la zone spectrale 3500-2400 cm^{-1} .

Tableau IV.2: Les bandes FTIR-ATR et IR par Gaussian observées et leur assignation pour l'échantillon ($[\text{EMIM}^+][\text{SNC}^-]$). (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; ν = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

$[\text{EMIM}^+][\text{SNC}^-]$	ASSIGNEMENT	Réf	Par Gaussian	ASSIGNEMENT
663 (vw)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str	[4]	660 (vw)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str
689 (m)	$\omega(\text{C-H})$	[5]	690 (m)	$\omega(\text{C-H})$
711 (vw)	$\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str	[6]	703 (vw)	$\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ str
730(vw)	anion interaction	[7]	724(vw)	anion interaction
750(w)	$\omega(\text{C-H})$	[5]		
778(m)	$\nu(\text{N-C})$	[5]	776(m)	$\nu(\text{N-C})$
840(vw)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	[4]	838(vw)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
			958(w)	CC str

1018(m)	v(C-C)	[5]	1010(m)	v(C-C)
1036(m)	CH ₃ N Str/CH ₂ N Str	[6]	1031(m)	CH ₃ N Str/CH ₂ N Str
1086(sh)	CC Str	[4]		
1166(s)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN Str/CC Str	[6]		
1297(m)	v(C-C)	[5]		
1330(w)	CH ₂ (N),CH ₃ (N) CN Str	[6]	1328(w)	CH ₂ (N),CH ₃ (N) CN Str
			1422(m)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN bend
1455(vw)	v(N=C)	[5]		
			1491(vw)	ρ(CH ₃)
			1561(vw)+1567(vw)	asym Str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str
1575(vw)	asym Str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[6]	1578(vw)	asym Str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str
1618(w)	asym Str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[6]		
			2109(w)	v(N ≡ C)
2860(w)	v _s (CH ₂)	[8]		
2986(vw)	CH ₃ (N) asym Str	[6]		
			3034(vw)	v(C-H)
			3051(vw)	v(C-H)
3092(w)	v(C-H)	[5]		
			3110(w)	v(C-H)
3155(vw)	C-H Str	[8]	3152(w)	C-H Str
			3318(vw)	C-H Str
			3340(vw)	C-H Str

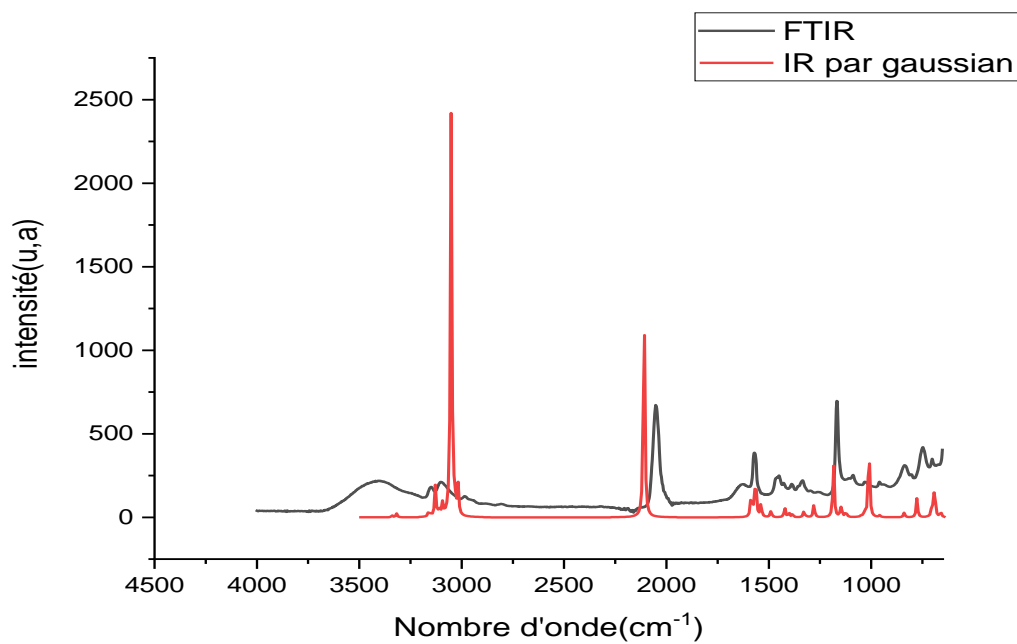


Figure IV.12: Spectre FTIR-ATR et IR par Gaussien du ([EMIM⁺][SNC⁻]) dans la zone spectrale 4000- 650 cm⁻¹ et 3500-650 cm⁻¹ respectivement.

IV.C.3. mesure diélectrique du 1-éthyle-3-methylimidazolium-thiocyanate ([EMIM⁺][SNC⁻]) :

IV.C.3.1. Variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence à température ambiante :

La permittivité, plus précisément permittivité diélectrique, est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué [3] Dans cette partie nous présentons les courbes de l'évolution de la permittivité réelle et imaginaire en fonction de la fréquence à température ambiante d'un échantillon de ([EMIM⁺][SNC⁻]).

IV.C.3.2. L'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence à température ambiante :

L'évolution de la permittivité réelle en fonction de la fréquence est obtenue par le rapport entre la capacité C et la capacité à vide C₀ figure IV.13, et la permittivité imaginaire est liée avec la conductance par la relation suivante :

$$\epsilon''_r = \frac{1}{R_p \omega C_0} \tag{IV.2}$$

Avec : $\omega = 2\pi f$ et $G = \frac{1}{R_p}$

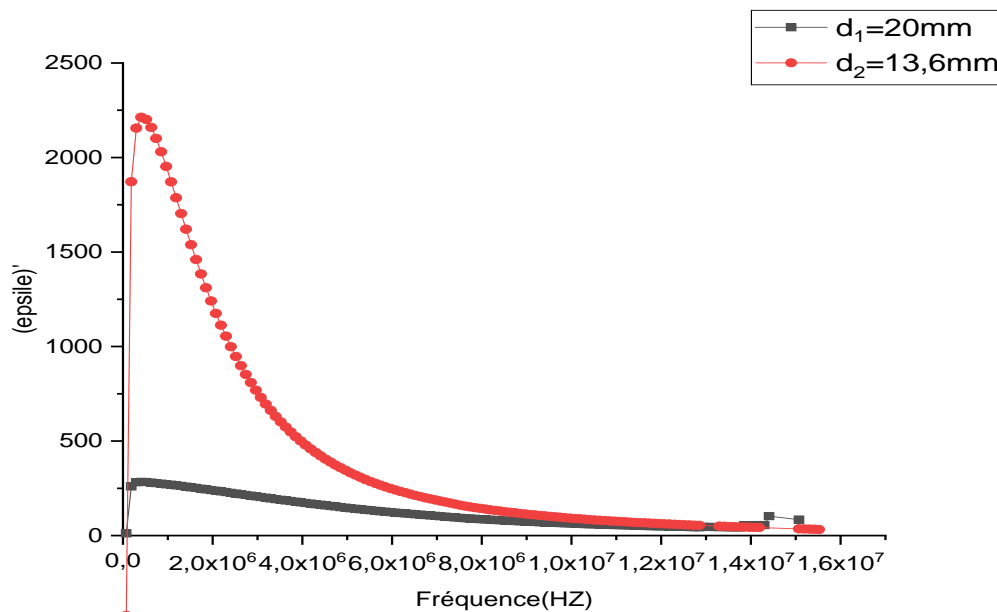


Figure IV.13 : la variation de la partie réelle en fonction de la fréquence.

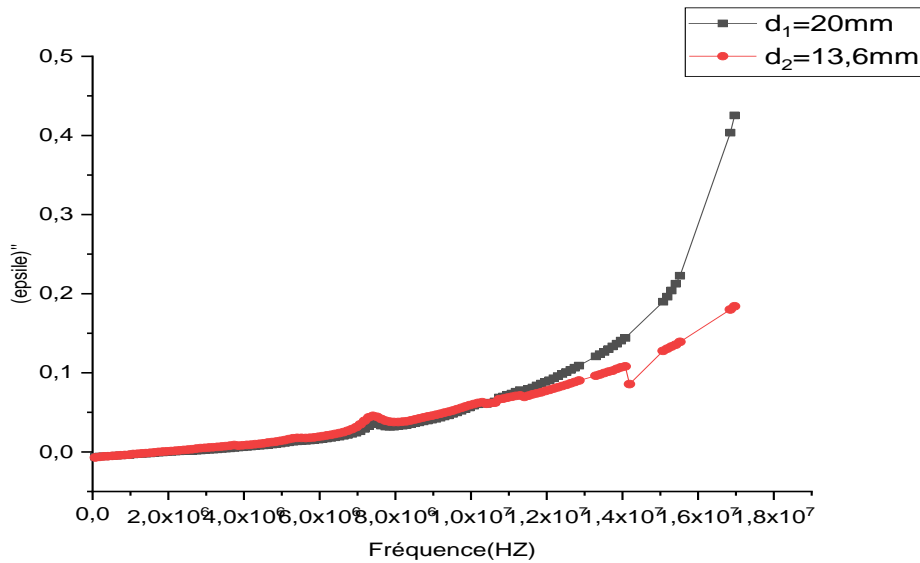


Figure IV.14 : la variation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence.

A partir des deux courbes de la permittivité en fonction de la fréquence nous remarquons une augmentation importante des permittivités imaginaires par contre les permittivités réelles décroissent rapidement lorsque la fréquence augmente.

IV.C.3.3. Variation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle d'impédance à température ambiante :

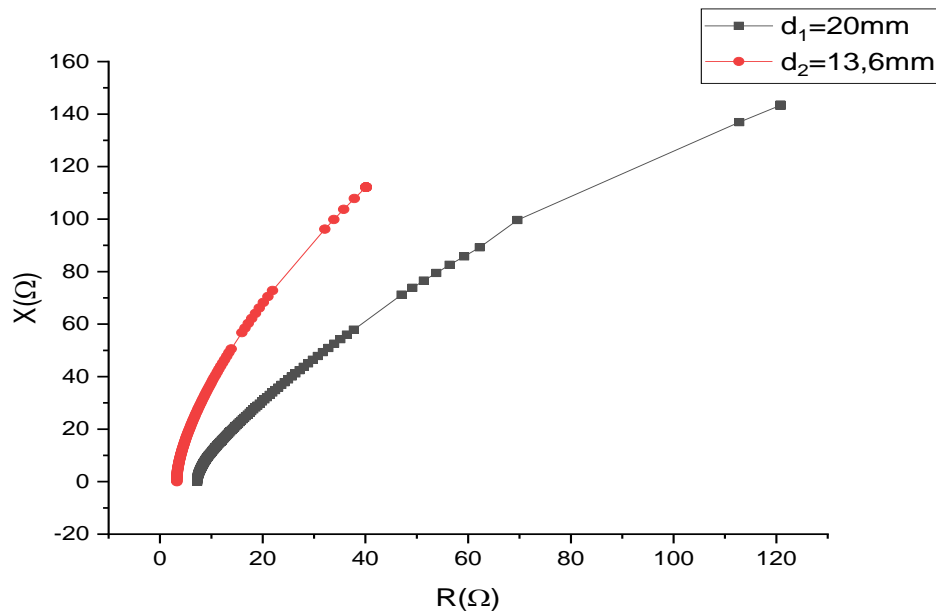


Figure IV.15 : Variation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle d'impédance.

On remarque que la variation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle est une partie d'un demi-cercle représenté par le diagramme de Nyquist. Il peut être traduit par le modèle électrique de la figure IV.16. qui consiste à un circuit RC parallèle.

Ce circuit RC est composé d'une capacité en parallèle avec une résistance dont les valeurs sont environ $C=3.10^{-8}$ F et $R=280 \Omega$.

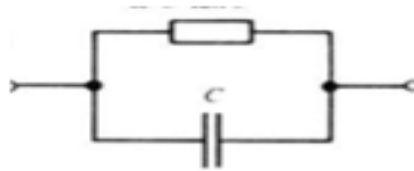


Figure IV.16 : Le circuit équivalent de l'échantillon ([EMIM⁺][SNC⁻]).

On remarque aussi sur la figure IV.15 que le diamètre des électrodes a une influence sur la variation de X en fonction de R ce qui influe sur les valeurs des paramètres du circuit équivalent qui reste de même type c-à-d un circuit RC parallèle avec des valeurs plus importantes de R et de C ce qui est tout à fait normal.

La modélisation de ce circuit équivalent nous a permis de tracer le diagramme de Nyquist de la figure Figure IV.17

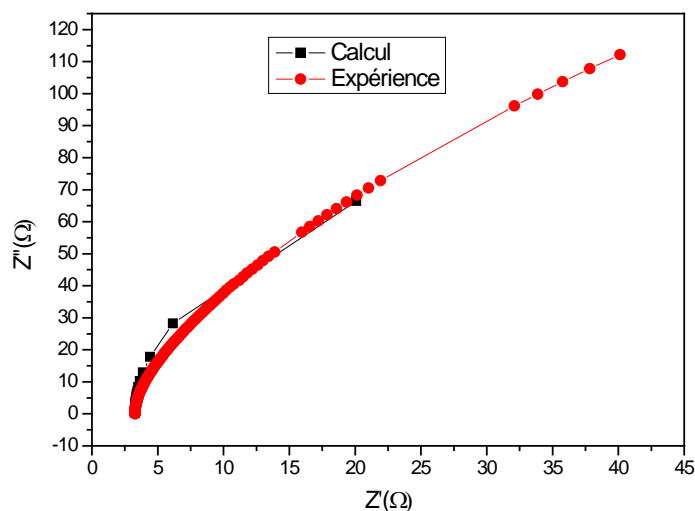


Figure IV.17 : Diagramme de Nyquist du circuit équivalent comparé à celui obtenu à partir des résultats expérimentaux.

Ce circuit est constitué d'une capacité en parallèle avec une résistance dont les valeurs sont : $C=3.10^{-8}$ F et $R= 280\Omega$.

IV. Conclusion

Ce travail a porté sur l'étude des propriétés vibrationnelles et diélectriques du liquide ionique 1-éthyle-3-méthylimidazolium-thiocyanate.

La première partie de ce travail, nous a permis d'étudier les modes vibrationnels obtenus par spectroscopie IR dans la gamme de fréquence [4000-650 cm^{-1}]. Une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés théoriquement a été effectuée. Une concordance de plus de 60% a été obtenue. Ceci nous a permis d'assigner les modes de vibrations communs de façon sûre.

Dans la deuxième partie, l'étude des mesures diélectriques nous a permis de montrer l'évolution de la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité et de la conductivité en fonction de la fréquence. Le circuit équivalent de l'échantillon a été obtenu par une modélisation théorique. Ce circuit est constitué d'une capacité en parallèle avec une résistance dont les valeurs sont : $C=3.10^{-8}\text{F}$ et $R= 280\Omega$.

References

- [1] K. B. Lipkowitz, R. Larter, & T. Cundari, Atomistic simulations of ionic liquids, Hoboken, (eds) (2009).
- [2] Z. Li, W.-T. Jiang, P.-H. Chang, G. Lv, et S. Xu, «Modification of a Camontmorillonite with ionic liquids and its application for chromate removal», *Journal of hazardous materials*, vol. 270, p. 169–175, 2014.
- [3] Courtney, W. E. (1970). Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability microwave insulators. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 18(8), 476-485.
- [4] J. Kiefer, J. Fries, et A. Leipertz, « Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate », *Applied spectroscopy*, vol. 61, n° 12, p. 1306–1311, 2007.
- [5] K. Malek, A. Puc, G. Schroeder, V. I. Rybachenko, et L. M. Proniewicz, « FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modelling of benzimidazolium salts », *Chemical physics*, vol. 327, n° 2, p. 439–451, 2006.
- [6] K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, et A. Leipertz, « The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, n° 42, p. 14153–14161, 2010.
- [7] T.C. Penna, , L. F.O. Faria, J. R. Matos, M.C.C. Ribiero, « Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids », *J. Chem. Phys.*, vol. 138, p 104503 , 2013.
- [8] S. Bresson, D. Rousseau, S. Ghosh, M. E. Marssi, et V. Faivre, « Raman spectroscopy of the polymorphic forms and liquid state of cocoa butter », *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 113, no 8, p 992–1004), (2011).

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Les liquides ioniques sont des composés qui possèdent des propriétés physico-chimiques exceptionnelles (bonne conductivité, bonne stabilité thermique et chimique), ce qui leur donne une très grande importance dans le domaine de l'électrochimie et la catalyse.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la caractérisation d'un liquide ionique à base d'imidazolium qui est le 1-éthyle-3-méthylimidazolium-tiocyanate, par les spectroscopies Infrarouge et Raman permettant de le caractériser du point de vue vibrationnel, ceci d'une part, et d'autre part par spectroscopie diélectrique qui permettra d'étudier son comportement diélectrique et montrer l'évolution des propriétés diélectriques telles que la conductivité et la permittivité en fonction de la fréquence et de la température. Par ailleurs, nous avons énuméré différents modèles pour expliquer les propriétés diélectriques et mettre en évidence les paramètres spectroscopiques tels que l'énergie d'activation mise en jeu lors du processus de relaxation.

Un calcul théorique basé sur la méthode DFT implémenté dans le code GAUSSIAN est envisagée dans le cadre de cette étude afin de modéliser le comportement vibrationnel du liquide ionique étudié.

المخلص

تتمثل أهداف هذه الأطروحة لنيل شهادة الماستر في دراسة الخصائص الاهتزازية والكهربائية لـ 1-إيثيل-3-ميثيل إيميدازوليوم-ثيوسيانات [EMIM⁺][SNC⁻]. في الجزء الأول تم قياس الأساليب الاهتزازية لهذا السائل الأيوني بواسطة التحليل الطيفي FTIR-ATR وقد تم إعادة حساب طيف الأشعة تحت الحمراء بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام برمجيات Gaussian. ولقد استخدمنا القاعدة الوظيفية (B3LYP) مقترنة بالقاعدة G 3-21 التي تعطي الطيف النظري الأقرب إلى التجربة (تم العثور على أكثر من 60% من أساليب الاهتزاز). وفي الجزء الثاني، أجريت القياسات الكهرو عازلة على نفس العينة. تم قياس السماحية الكهربائية النسبية الحقيقية والخيالية وفقا للتردد. أحد نماذج مخطط Nyquist حدد الدارة الكهربائية المكافئة التي تتكون من دائرة RC متوازية.

الكلمات المفتاحية: سائل أيوني، Gaussian، FTIR-ATR، الممانعة المركبة

Résumé

Ce travail de mémoire de master a pour objectif l'étude des propriétés vibrationnelles et diélectriques du 1-éthyle-3-methylimidazolium-thiocyanate ([EMIM⁺][SNC⁻]). Dans une première partie les modes vibrationnel de ce liquide ionique ont été mesuré par spectroscopie FTIR-ATR. Le spectre Infrarouge a été recalculé par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le logiciel Gaussian. Nous avons utilisé la fonctionnelle (B3LYP) combinée à la base 21-3 G qui donne le spectre théorique le plus proche de l'expérience (Plus de 60% des modes vibrationnels ont été retrouvés). Dans une deuxième partie, des mesures diélectriques ont été effectuées sur le même échantillon. Les permittivités relatives réelle et imaginaire ont été mesurées en fonction de la fréquence. La modélisation du diagramme de Nyquist a permis de déterminer le circuit équivalent qui consiste à un circuit RC parallèle.

Mots-clés : liquide ionique, FTIR-ATR, Gaussian, impédance complexe.

Abstract

The objective of this master thesis is to study the vibrational and dielectric properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium-thiocyanate ([EMIM⁺][SNC⁻]). In one part the vibrational modes of this ionic liquid were measured by FTIR-ATR spectroscopy. The Infrared spectrum has been recalculated by the Density Functional Theory (DFT) using the Gaussian software. We used the functional (B3LYP) combined with the basis set 21-3 G which gives the theoretical spectrum closest to the experimental one (More than 60% of vibrational modes were identified). In a second part dielectric measurements were made on the same sample. Real and imaginary relative permittivities were measured versus the frequency. The modeling of the Nyquist diagram determined the equivalent circuit consisting of a parallel RC circuit.

Key words: Ionic Liquid, FTIR-ATR, Gaussian, Complex Impedance