

N° d'ordre : 1537

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Joseph GNADO

Analyse par spectrométrie vibrationnelle de quelques composés Alkoxysilanes. Application à la caractérisation structurale de films minces anticorrosion élaborés par procédé Sol-Gel et appliqués sur acier poli.

Soutenue le 7 Juin 1995 devant la commission d'Examen

Membres du Jury : MM.

J. C. Merlin, Professeur Lille I	Président
A. Burneau, Professeur Nancy I	Rapporteur
J. Dumas, Professeur Lyon I	Rapporteur
P. Dhamelincourt, Professeur Lille I	Examineur
J. M. Leroy, Professeur ENSCL	Examineur
S. Turrell, Maître de Conférences Lille I	Examineur



A mon père André,

En témoignage de son affection.

A Amélie,

En témoignage de son soutien et de son affection.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), UPR 2631 A du CNRS, dirigé par Monsieur Jacques CORSET, Directeur de Recherches au CNRS. Je tiens à le remercier pour m'avoir accepté dans son laboratoire.

La direction scientifique de ce travail a été assurée par Monsieur Paul DHAMELINCOURT, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude non seulement pour m'avoir proposé un sujet passionnant mais également, pour m'avoir initié à la recherche. Je voudrais sincèrement lui exprimer ma profonde reconnaissance à la fois pour cette marque de confiance et pour la patience qu'il n'a cessée de manifester à mon égard.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Jean Claude MERLIN, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le Jury de cette Thèse.

Monsieur Jean DUMAS, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon a bien voulu juger ce travail. Je l'en remercie pour l'honneur qu'il me fait.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur André BURNEAU, Professeur à l'Université de Nancy I, pour avoir également accepté de juger ce travail.

L'aboutissement de ce travail résulte en partie d'une étroite collaboration entre le LASIR et le Laboratoire de physicochimie des solides de l'ENSCL, dirigé par Monsieur le Professeur Jean-Marie LEROY. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour avoir permis à la fois le déroulement de cette collaboration dans d'excellentes conditions mais également d'avoir accepté d'examiner ce ce travail.

Cette collaboration s'est traduite par un large travail en commun et de nombreuses discussions avec Mademoiselle Christine PELLEGRIS, étudiante en Thèse au Laboratoire de physicochimie des solides du Professeur J.M. LEROY qui se sont avérées très fructueuses. Qu'elle en soit vivement remerciée.

Madame Sylvia TURRELL, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille m'a permis d'utiliser l'équipement IR de son équipe et accepte également d'examiner cette Thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Monsieur Daniel BOUGEARD, Directeur de Recherches au CNRS, pour m'avoir initié aux techniques de calculs des modes normaux des édifices moléculaires et notamment à l'usage du support informatique associé à ces analyses.

Je ne saurais oublier Jacky LAUREYNS, Ingénieur de Recherches, Responsable de l'instrumentation de Microspectrométrie Raman du Laboratoire, pour son aide technique remarquable.

Je remercie également Madame Marie-Claire DHAMELIN COURT, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille pour l'expérience, le support moral et les conseils dont elle m'a fait bénéficier tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame Marie-France LAUTIE, Directeur de Recherches au CNRS (LASIR, Section de Thiais) pour sa contribution à ce travail en acceptant d'effectuer la synthèse du Tétraéthoxysilane liquide deutéré.

J'associe à ces remerciements tous mes collègues du LASIR pour leur sympathie à mon égard et notamment Jean Jacques VACHON pour ses encouragements.

Enfin, je ne saurais oublier l'ensemble du personnel administratif et technique du Laboratoire, en particulier Mesdames Chantal DESCAMPS, Guislaine PETIT, Brigitte LAYOUS, Mesdemoiselles Marie LEFRANC, Nathalie WAYOLLE, Monsieur Jean-Pierre LABAEYE pour la sympathie et la disponibilité dont ils ont constamment fait preuve à mon égard.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

Références bibliographiques	6
--	----------

Chapitre I. Systèmes Silicium-Alkoxyde/Eau : procédé Sol-Gel

I Procédé Sol-Gel : mécanisme réactionnel	8
II Applications industrielles	10
Références bibliographiques	11

Chapitre II. Analyse préliminaire des spectres de vibration de quelques polyorganosilanes

I Introduction	13
II Composés analysés	14
III Attribution des bandes : discussion	16
IV Conclusion	21
Références bibliographiques	22

Chapitre III. Modélisation Moléculaire : Brefs rappels théoriques

I Introduction	24
II Formalisme général	25
II.1 Problème de la séparation des mouvements	25
II.2 Etude théorique des vibrations moléculaires	26
II.2.1 Analyse en coordonnées cartésiennes pondérées	26
II.2.2 Principaux systèmes de coordonnées moléculaires	28
II.2.3 Principaux modèles de champs de forces moléculaires	29
II.2.4 Analyse vibrationnelle en coordonnées internes	33
III Conclusion : principales étapes de calcul des modes normaux d'une molécule	38
III.1 Données initiales	38
III.2 Calculs	39
III.3 Exploitation des résultats	39
III.4 Discussion: validité de la matrice F	40
Références bibliographiques.....	42

**Chapitre IV. Applications de la Modélisation Moléculaire
à l'étude de quelques organosiloxanes**

A .	Analyse vibrationnelle du Tetraméthylidisiloxane	45
I	Introduction	45
II	Partie expérimentale	46
III	Géométrie moléculaire	46
IV	Analyse en coordonnées normales	50
V	Résultats	52
VI	Attribution des bandes : discussion	56
VII	Conclusion	64
B .	Analyse vibrationnelle du Tetraéthoxysilane	65
I	Introduction	65
II	Partie expérimentale	66
III	Modèle et paramètres structuraux	68
IV	Elaboration d'un logiciel adapté au calcul des des modes normaux des molécules de grande taille : Sysvib	71
IV.1	Présentation du programme Sysvib	71
IV.2	Tests de Validation	73
α)	Analyse en coordonnées normales de l'éthanol	73
β)	Calcul des modes normaux du Tétraméthylidisiloxane à l'aide de Sysvib	84
V	Utilisation de Sysvib pour le calcul des modes normaux du Tétraéthoxysilane	85
V.1	Champ de Force de Valence Interne	85
V.2	Modes calculés	88
V.3	Attribution des bandes : discussion	90
VI	Conclusion	96

C .	Analyse par spectrométrie vibrationnelle de composés organosiloxanes polymères linéaires $R_n(\text{SiOSi})_x$; (R= H, CH₃ . n = 2 , 3 ,8 ,10 . x = 1à 4)	97
I	Introduction	97
II	Partie expérimentale	97
III	Attribution des bandes : discussion	100
IV	Conclusion	104
	Références bibliographiques.....	105

Chapitre V. Hydrolyse et polycondensation du Tétrahéoxysilane : analyse des phases liquides (préhydrolysats)

I	Introduction	109
II	Préparation des échantillons	112
III	Analyse des spectres Raman des phases liquides	115
III.1	Rappels : bandes caractéristiques du Tétrahéoxysilane et du co-solvant alcool (éthanol)	115
III.2	Evolution des réactions d'hydrolyse et de polycondensation	118
III.2.1	Influence du rapport molaire R=H ₂ O/EtOH	118
III.2.2	Influence l'apport d'éthanol aux mélanges initiaux TEOS-H ₂ O	124
IV	Discussion	126
IV.1	Phases liquides A _x	127
IV.2	Phases liquides B _x	132
V	Conclusion	135
	Références bibliographiques.....	137

Chapitre VI. Hydrolyse et Polycondensation du Tétrahéoxysilane : analyse des phases gels

I	Introduction	139
II	Analyse des spectres des phases gels	142
II.1	Remarques	142
II.2	Commentaire des spectres	144
II.3	Attribution des bandes	147
III.	Discussion	152
IV.	Conclusion	158
	Références bibliographiques.....	160

**Chapitre VII. Analyse structurale des films réalisés
à partir de préhydrolysats du Tétraéthoxysilane**

I	Introduction	162
II	Conditions d'obtention des revêtements	162
II.1	Mode opératoire	162
II.2	Influence de la nature du préhydrolysate	162
II.3	Discussion	164
III	Caractérisation structurale des revêtements	166
III.1	Examens macroscopiques et microscopiques des films avant et après vieillissement naturel (16 mois en atmosphère ambiante)	166
III.2	Discussion	168
III.2.1	Analyse par spectrométrie vibrationnelle du préhydrolysate commercial (PSEt)	169
III.2.2	Analyse par spectrométrie vibrationnelle du film PSEt	172
III.2.3	Hypothèses sur la nature de la structure polymérique du film A ₈ ..	173
III.2.4	Altération du film PSEt	176
III.2-5	Pourrait-on envisager d'utiliser un préhydrolysate de composition différente ?	181
III.3	Solutions préconisées pour inhiber l'altération des films en milieu ambiant	184
III.3.1	Cas du film commercial	184
III.3.2	Cas du film A ₈	186
III.3.3	Interprétations:	186
III.4	Analyse par spectrométrie vibrationnelle du film C ₈ - Comparaison avec le film PSEt	192
III.4.1	Discussion	193
III.4.2	Description de la structure du film C ₈	195
IV	Conclusion	197
	Références bibliographiques.....	199

Chapitre VIII. Interphase Métal/Film

I	Introduction	201
II	Interphase Métal/Film : approche de sa caractérisation	203
II.1	Reflexion Diffuse	203
II.2	Reflexion Totale Atténuée	208
II.3	Analyse par Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)	210
II.3.1	Situation du problème	210
II.3.2	Mesures effectuées en SDL	210
II.3.3	Analyse des résultats : discussion	213
III	Conclusion	217
	Références bibliographiques.....	218
	CONCLUSION GENERALE	219

ANNEXES

A	: Techniques expérimentales	224
B	: Optimisation de géométrie moléculaire	231

**INTRODUCTION
GENERALE**

Les interactions entre deux matériaux (métal, verre, plastique), ou d'une façon générale entre un matériau et le milieu environnant s'effectuent le plus souvent par l'intermédiaire de la surface d'échange offerte par le matériau. Les différentes utilisations industrielles ou non d'un matériau dépendent notablement des propriétés de sa surface. Les traitements ainsi que la caractérisation de surfaces des solides correspondent donc à un grand besoin dans divers domaines industriels : adsorption, corrosion, usure, frottement, revêtements protecteurs

Pour les tôles ferreuses par exemple, le dépôt en surface d'un revêtement organique principalement constitué d'alkoxide (e.g. silicate d'alkyle) et de poussière de zinc permet de les protéger contre la corrosion, lorsque celles-ci doivent être utilisées en milieu humide ou en milieu plus agressif (e.g. milieu marin) [1-2-3] .

Dans ce type de peintures, aussi appelées primaires riches en zinc (PRZ), la solution à base de silicate d'alkyle représente le liant. Celle-ci assure notamment la cohésion des divers constituants de la peinture, le zinc jouant le rôle d'anode sacrifiée [4].

Les mécanismes à l'origine de la formation de ces revêtements ont rarement fait l'objet d'études d'ensemble approfondies. Or, les problèmes d'adhésion mais également de cohésion liés à l'emploi de ces peintures limitent pratiquement leur utilisation à des supports métalliques présentant initialement un certain taux de grenailage, celui-ci assurant essentiellement un ancrage mécanique du support.

Ces dix dernières années, l'industrie chimique des peintures s'est intéressée à la compréhension des phénomènes responsables de l'altération des PRZ afin d'y remédier et ainsi permettre l'extension de leur domaine d'application, par exemple aux supports métalliques polis.

Ainsi en 1984, la société Ripolin (groupe Atochem) en partenariat avec l'université Claude Bernard de Lyon a confié à M. Ecuyer une étude plus approfondie des PRZ, en particulier sur les liants à base de silicate d'alkyle [5] .

Utilisant un liant à base de polysilicate d'éthyle et une charge en zinc équivalent à 40/60 en volume, M. Ecuyer a pu réaliser des revêtements d'épaisseur variant entre 35 et 100 μm sur des tôles ferreuses grenillées. Ces films présentent d'excellentes propriétés anti-corrosion. Cependant, la non homogénéité de la couche appliquée et la faible adhésion au support restreignent leur domaine d'application aux supports grenillés. Même sur ces derniers, l'adhésion et la cohésion restent souvent faibles et rendent mal aisés la plupart des tests mécaniques.

En 1990, la société Norsolor du groupe ORKEM en collaboration avec le laboratoire de physico-chimie des solides du Professeur J.M. Leroy d'une part et avec le LASIR d'autre part s'est également intéressée à l'application et à la caractérisation de ces peintures réalisées à température ambiante à partir du liant de polysilicate d'éthyle.

Les essais nécessaires pour cette caractérisation ont été menés par A. Mayot [6-7-8-9] . Les différentes techniques d'analyse employées ont notamment permis de mettre en évidence que :

- le film réalisé à température ambiante sur support métallique poli ou grenillé est essentiellement constitué de silice amorphe partiellement hydroxylée.
- le substrat ferreux grenillé contribue à la polymérisation du film appliqué
- l'obtention d'un film adhérent ($\Gamma_c > 1 \text{ MPa}$) et cohérent (épaisseur $\sim 50 \mu\text{m}$) sur support poli n'est possible que si celui-ci a préalablement subi une phosphatation amorphe superficielle [10-11] . Ce traitement de surface crée une interphase métal/film qui n'a pu être rigoureusement caractérisée en raison de son épaisseur probablement très faible.
- les films chargés en zinc (charge $> 90 \%$) résistent à des chocs thermiques très importants (100 - 400°C).
- la charge en zinc n'est pas passive dans le processus de polymérisation du film élaboré.

Le grenailage est en outre une technique très lourde et délicate à mettre en oeuvre. De plus, la charge importante en zinc est onéreuse. Malheureusement, en dépit des avantages liés à l'emploi du liant de polysilicate, ce dernier ne présente aucune adhérence ni de caractère filmogène lorsqu'il n'est pas chargé. Aussi, les films réalisés offrent très peu de résistance aux sollicitations mécaniques en raison de leur forte épaisseur ($e \geq 50 \mu\text{m}$). Enfin, ils polymérisent très lentement; ce qui ne permet pas leur élaboration rapide, celle-ci étant souvent nécessaire pour une utilisation industrielle.

Ainsi, le travail que nous avons réalisé a pour but principal de caractériser les films silicatés de très faibles épaisseurs ($e < 10 \mu\text{m}$) qui, appliqués sur acier poli après traitement superficiel par phosphatation amorphe présentent de bonnes qualités mécaniques et de protection (anti-corrosion).

Les préhydrolysats que nous avons employés pour l'élaboration des films ont été obtenus à partir d'un autre composé Alkoxide : le tétraéthoxysilane. Les mécanismes réactionnels généralement mis en jeu dans les systèmes Alkoxyde/ H_2O et conduisant à l'obtention de solutions utilisées comme préhydrolysats sont étudiés dans le premier chapitre.

En vue de mieux caractériser ces préhydrolysats issus de diverses formulations à base de Tétraéthoxysilane, une analyse par spectrométrie vibrationnelle de ce composé ainsi que de quelques alkoxides monomères a été entreprise. Ces analyses font l'objet du second chapitre.

En complément à ces dernières, nous avons entrepris une étude vibrationnelle complète du tétraméthylidisiloxane et du tétraéthoxysilane appuyée par des calculs de champ de forces. Cette étude fait l'objet du quatrième chapitre, le formalisme de base de la modélisation moléculaire ayant été brièvement rappelé dans le troisième chapitre.

Le cinquième chapitre est consacré à la caractérisation proprement dite des diverses phases liquides ou préhydrolysats obtenues selon les processus réactionnels présentés dans le premier chapitre. Outre ces solutions, une phase plus condensée est également obtenue à travers ces processus sous forme de gels dont l'analyse des différents états de condensation fait l'objet du sixième chapitre.

liant sans charge minérale.

Le septième chapitre est consacré à l'étude structurale par micro-spectrométrie [12-13-14-15] des films appliqués sur le support poli dès leur élaboration puis après vieillissement en milieu ambiant. Celle-ci a permis de préciser la nature des réseaux polymériques qui s'établissent au sein des films et ainsi de déterminer ceux qui conduisent à une protection du substrat métallique.

Enfin des analyses relatives à l'interphase métal/film ont également été entreprises. Les résultats essentiels sont discutés dans le huitième chapitre.

Références bibliographiques

- [1] M. JOLY et Y. BALLEET, Peintures et vernis, Techniques de l'Ingenieur, A 7650.
- [2] M. RAISON, Revêtement des métaux par peinture, Techniques de l'Ingenieur, M 1550.
- [3] M.ECUYER, Etude de la formation d'un revêtement de polysilicate d'éthyle en vue de son utilisation dans des peintures primaires à la poussière de zinc appliquées sur tôles ferreuses grenillées, compte rendu, octobre 1986.
- [4] T. GINSBERG, J. Coating Technol. , 93, 23, (1981).
- [5] M. ECUYER, Thèse, Lyon (1987).
- [6] A. MAYOT, Thèse, Lille I n° 499 (1990).
- [7] A.MAYOT, P. DHAMELINCOURT, D. LE MAGUER, M. ECUYER et D. LALART, Procédé de Greffage de Silice Amorphe sur Substrat Ferreux, Fr. Demande, N° 89/08510, 27 Juin 1989.
- [8] D. LALART, J. CORSET, P. DHAMELINCOURT, A.MAYOT, M. ECUYER, D. LE MAGUER, et J. M. LEROY, Matériaux-Science et Industrie, Colloque National I. D. Mat., Paris 1989, J. Castaing ed., M.R.T. pub., Paris, 426, (1989).
- [9] A.MAYOT, P. DHAMELINCOURT, D. LE MAGUER, M. ECUYER et D. LALART, Eurocoat 89 XVIII congrès A. F. T. P. V. Peintures, Nice, 1989, EREC ed., Puteaux, 257, (1989).
- [10] T. GUEGUEN, Traitements de surface des métaux avant l'application de vernis, peintures et revêtements plastiques, Techniques de l'Ingenieur, M 1500.
- [11] T. GUEGUEN, phosphatation, Techniques de l'Ingenieur, M 1575.
- [12] M. DELHAYE and P. DHAMELINCOURT, J. Raman Spectros., 3, 33 (1975).
- [13] G.J. ROSASCO, E. ROEDDER and J.H. SIMMONS, Science, 196,5557 (1975).
- [14] P.V. HUONG, Vibrational Spectra and Structure, J.R. Durig ed., Elsevier, New York (1981).
- [15] P.V. HUONG, Lasers and Applications, H.D. Bist and J.S. Goela, eds., Tata McGraw-Hill, Bombay, 272 (1984).

Chapitre I

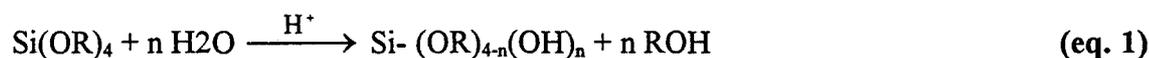
Systèmes Silicium-Alkoxyde/Eau : procédé Sol-Gel.

I. Procédé Sol-Gel : mécanisme réactionnel

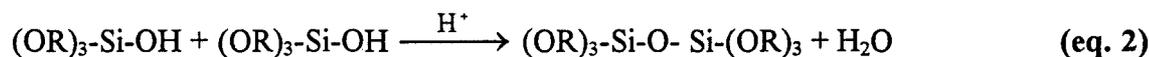
En raison de leur très grande réactivité avec l'eau, les composés silicium-alkoxydes et plus particulièrement les alkoxydes $\text{Si}(\text{OR})_x$ sont souvent employés dans les applications industrielles basées sur le procédé Sol-Gel [1-2-3-4].

En présence d'un acide minéral ou d'une base (e.g. HCl , HNO_3 , NH_4OH ,), les réactions mises en jeu dans ce procédé concernent notamment l'hydrolyse du monomère alkoxyde suivie de la condensation des espèces intermédiaires partiellement hydrolysées[5-6]. Ces réactions s'effectuent selon le schéma suivant: ($x = 4$)

(1): Hydrolyse



(2): Condensation



puis



(3): Hydrolyse complète



R représente un groupement alkyl : CH_3 , C_2H_5 , Pour des raisons de toxicité [7], les alkoxydes pour lesquels R correspond à un éthyle (C_2H_5) sont préférés quoique, ceux ayant des substituants méthyles (CH_3) réagissent plus facilement avec l'eau. Cela explique en partie le choix porté sur le polysilicate d'éthyle - $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n]$ - dans l'industrie et également celui du tétraéthoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ pour cette étude.

Toutefois, un alcool est généralement employé comme co-solvant pour obtenir une meilleure homogénéisation des systèmes $\text{Si}(\text{OR})_x / \text{H}_2\text{O}$ pour lesquels $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$. L'éthanol étant l'alcool approprié, les systèmes utilisés sont finalement de la forme $\text{Si}(\text{OR})_x / \text{H}_2\text{O} / \text{EtOH}$.

II. Applications industrielles

Les réactions mises en jeu dans le procédé Sol-Gel permettent généralement d'obtenir deux phases : l'une encore liquide et la seconde phase, constituée d'espèces plus condensées se présente sous forme de gel. Ces deux phases sont notamment à l'origine des diverses applications industrielles [8] utilisant le procédé Sol-Gel.

En effet, des traitements thermiques [9] importants (> 400 °C) appliqués aux gels permettent par exemple l'obtention de verres de silice amorphe.

Les phases liquides sont nécessairement constituées d'espèces polymériques d'ordre dimère ou supérieur et certainement des traces du monomère partiellement hydrolysées selon le degré d'avancement des réactions. Dans le domaine industriel, ces phases sont employées comme liants de peintures [1-2-3] lorsqu'elles contiennent une charge minérale : e.g. le zinc dans les PRZ.. Cette solution assure notamment la cohésion des différents constituants de la peinture. Elle représente ainsi le principal constituant des films minces réalisés à l'aide du procédé Sol-Gel et appliqués sur divers substrats (métal, verre ..). La connaissance de sa composition en espèces oligomériques s'avère donc indispensable; celles-ci pouvant notablement influencer les qualités attendues du film .

Or, le schéma réactionnel ci-dessus présenté et conduisant à l'obtention de ces différentes phases met clairement en évidence l'existence de réactions d'échanges permanentes entre celles-ci et le milieu ambiant. Ces échanges peuvent se manifester soit sous forme d'absorption d'humidité atmosphérique (hydrolyse) ou par dégagement d'eau et d'éthanol lors de la condensation des espèces partiellement hydrolysées. Cela rend à priori fort complexe la caractérisation de ces phases liquides et gels et donc des structures internes des films; leur composition pouvant subir des modifications au cours du temps en fonction du milieu ambiant.

La procédure expérimentale choisie et décrite dans le cinquième chapitre consiste en l'analyse systématique des phases obtenues après des temps réactionnels T_R fixés pour différents rapports molaires $H_2O/Alkoxide$. Cette procédure peut toutefois permettre une meilleure connaissance des espèces constituant les phases liquides et en outre la détermination du degré de polycondensation atteint dans les gels.

Références bibliographiques

- [1] The Physics. and Chemistry of Sol-Gel Processing (à completer).
- [2] R. K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley, New York (1979).
- [3] D. C. BRADLEY, R. C. MEHROTRA and D. P. GAUR, Metal Alkoxides, Academic Press, New York (1978).
- [4] K. A. ANDRIANOV, Organic Silicon Compounds, State Scientific Publi. House for Chem. Lit., Moscow (1955), Translation 59-11239, U.S. Dept. of Commerce, Washington D. C.
- [5] C. EABORN, Organosilicon compounds, Butterworth, London (1960).
- [6] M. G. VORONKOV, V. P. MILESHKEV and Y.A. YUZHELEVSKI, The Siloxane Bond, Consultants Bureau, New York (1978).
- [7] B. ARKLES, Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 20, Wiley Intersci. Pub. New York , 919 (1982).
- [8] L. C. KLEIN, Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers Performs, Electronics and Speciality Shapes, ed. Noyes, Park Ridge, N. J., (1988).
- [9] M. E. BROWN, Introduction to Thermal Analysis, Chapman and Hall, New York (1988).

Chapitre II

**Analyse préliminaire des spectres de vibration
de quelques polyorganosilanes.**

I. INTRODUCTION

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, l'hydrolyse du Tétraéthoxysilane conduit à des espèces monomères partiellement hydrolysés qui, très instables se condensent et forment des macromolécules plus complexes comprenant des unités polymériques (Si-O)_n .

La nature mais également la taille de ces espèces polymériques sont en partie responsables des qualités physico-chimiques et mécaniques des films élaborés par procédé sol-gel à base de systèmes TEOS-H₂O. Ainsi, une analyse par spectrométrie de vibration de la structure interne des films nécessite la connaissance des fréquences associées aux modes de vibration de ces différents oligomères. Cependant, étant donné que ces oligomères ne peuvent pour la plus part être isolés et surtout le plus souvent sont instables, une telle analyse s'avère difficile à mener.

Toutefois, si l'on suppose en première approximation que les principaux groupements chimiques constituant ces oligomères vibrent de façon relativement indépendante, il est possible d'envisager une caractérisation en groupes fonctionnels. Se plaçant dans cette hypothèse de faibles couplages vibrationnels, nous proposons dans ce chapitre une interprétation du spectre Raman du monomère isolé: Le Tétraéthoxysilane.

Compte tenu du fait que la formation de ces espèces oligomères induent des modifications de l'environnement du silicium lors des réactions d'hydrolyse et de polycondensation, l'analyse des spectres de vibration de quelques polyorgano-silanes monomères a été également menée parallèlement à celle envisagée pour le Tétraéthoxysilane .

Ces deux analyses complémentaires doivent permettre de localiser les fréquences caractéristiques des conformations différentes du silicium dans ces composés. Elles constituent en outre une étape préliminaire indispensable pour le suivi des mécanismes réactionnels conduisant à la formation des oligomères.

II. COMPOSES ANALYSES

Les composés polyorgano-silanes analysés sont reportés dans le tableau 1 ci-dessous; le Tétraéthoxysilane étant choisi comme monomère de référence

Composé	Formule brute	Désignation	Spectre Raman
Tétraéthoxysilane	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	TEOS	Ref.
Triéthylsilane	$\text{H-Si}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	TrES	A
Triéthoxysilane	$\text{H-Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	TrEOS	B
Triéthoxyéthylsilane	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	TrEOES	C
Triéthylsilanol	$\text{OH-Si}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	TrESL	D

Tableau 1. Composés Polyorganosilanes monomères.

Les différents échantillons analysés en micro-spectrométrie Raman (cf annexe A : Techniques expérimentales) sont des produits commerciaux liquides dont la pureté est au moins 99,9 % . Les spectres Raman en polarisation VV (perpendiculaire/perpendiculaire) correspondant à ces échantillons sont présentés sur les figures 1 (Ref) ; 2 (A, D) et 3 (B, C).

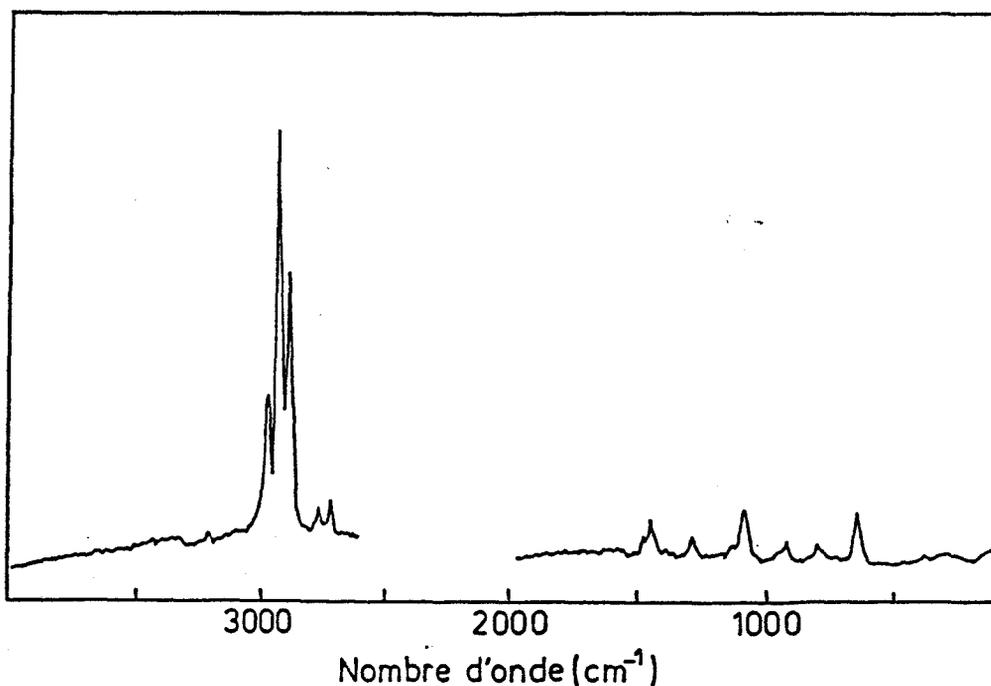


Figure 1. Spectre Raman du Tétraéthoxysilane [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] (Ref).

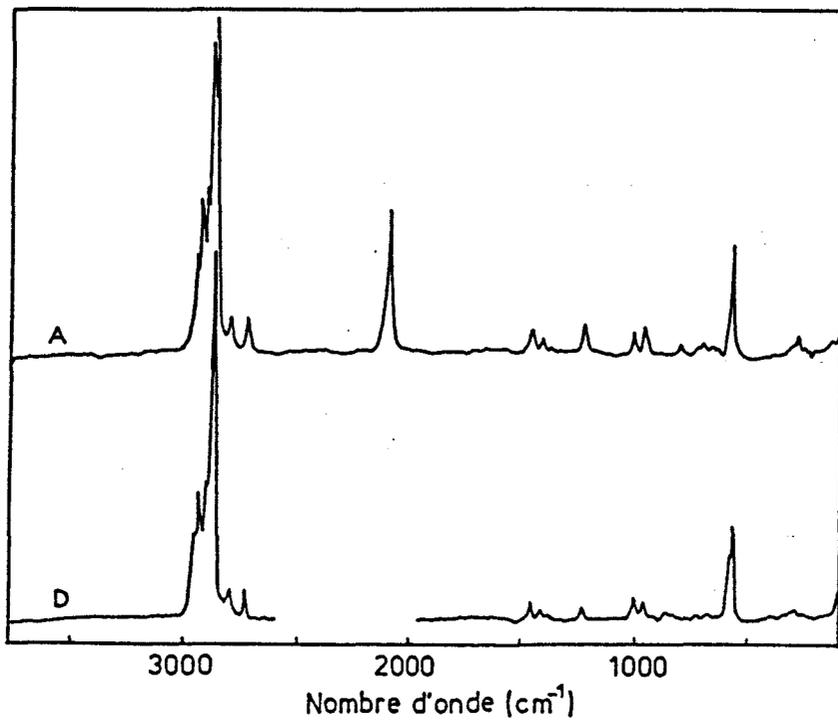


Figure 2. Spectres Raman du Triéthylsilane [H-Si-(C₂H₅)₃] (A) et du Triéthylsilanol [OH-Si-(C₂H₅)₃] (D).

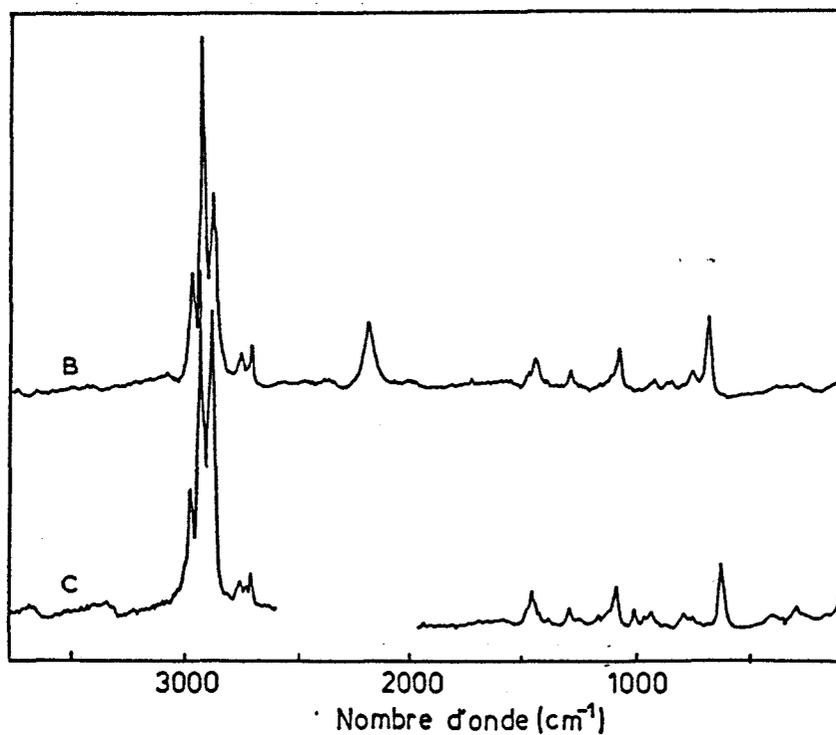


Figure 3. Spectres Raman du Triéthoxysilane [H-Si-(OC₂H₅)₃] (B) et du Triéthoxyéthylsilane [C₂H₅-Si-(OC₂H₅)₃] (C).

III. Attribution des bandes : Discussion

Les principales bandes Raman apparaissant sur chacun des spectres, de même que les attributions relevées pour certaines bandes dans la littérature [1-2-3] sont consignées dans le tableau 2 ci dessous . Ce tableau permet par comparaison, de localiser grossièrement les fréquences caractéristiques respectivement des vibrations Si-Et , Si-O-Et , Si-H , et Si-OH.

Ref.	A	B	C	D	Attribution
Si-(OEt) ₄	HSi-(Et) ₃	HSi-(OEt) ₃	C ₂ H ₅ Si-(OEt) ₃	OHSi-(Et) ₃	
2971	2954	2972	2972	2954	ν_a CH ₃
2927	2935	2926	2926	2937	ν_a CH ₂
....	2909	2910	ν_s (CH ₃ +CH ₂)
2886	2888	2881	2881	2881	ν_s CH ₃
....	2874	2877	ν_s CH ₂
....	2099	2191	ν_s Si-H
1480	1482	1480	δ HCH
1453	1462	1456	1456	1462	δ HCH
....	1415	1415	δ HCH
1291	1231	1290	1290	1233	torsion CH ₂
1086	1087	1087	ν Si-O-Et
....	1017	1012	1011	Doublet Si- C ₂ H ₅
....	970	973	971	
930	933	939	ν CC
....	863	868	867	865	Rotation CH ₃
....	833	854	854	842	
....	831	829	
810	813	810	790	?
....	...	759	735	Rotation CH ₂
....	706	693	681	ν_a Si-C ₂ H ₅
....	681	
....	665	
654					?
....	644	625	ν_s Si-C ₂ H ₅
....	580	584	?
....	426	425	δ CCX
....	400	402	δ CSiX
308	296	292	299	300	δ XSiX

Tableau 2. Attributions des bandes Raman observées pour quelques polyorganosilanes monomères (X = O ou C)

- Vibrations Si-Et

Les raies très intenses apparaissant dans les composés A [$\text{HSi}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3$] et D [$\text{OHSi}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3$] entre 2955 - 2930 et 2890 - 2870 cm^{-1} décrivent les modes d'élongation antisymétriques et symétriques des liaisons C-H (CH_3 et CH_2).

Les déformations antisymétriques des angles HCH sont quant à elles associées à la bande située autour de 1465 cm^{-1} dans les deux composés . La vibration de torsion du groupement CH_2 (twist CH_2) apparaissant dans les alcanes autour de 1290 cm^{-1} correspond dans les composés A et D à la raie d'intensité moyenne observée autour de 1230 cm^{-1} .

Deux raies ayant approximativement la même intensité et de fréquences respectives 1017 et 971 cm^{-1} apparaissent systématiquement dans les spectres des monomères A et D sous forme d'un doublet pour lequel aucune attribution précise n'est trouvée dans la littérature. Ce doublet apparaît comme étant associé à des modes propres au groupement Si-Et .

En effet, précisons qu'en dépit de la présence d'un groupement Si-Et dans le monomère C [$\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$], les bandes précédemment observées dans les composés A et D et attribuées aux élongations et déformations CH_3 et CH_2 sont absentes pour ce composé. Cela semble lié à l'électronégativité de l'atome d'oxygène du groupement alkoxy. Toutefois, la présence des bandes à 1017 et 971 cm^{-1} dans ce composé C sous forme d'un doublet comme pour les composés A et D confirme bien que ces raies sont caractéristiques des vibrations Si-Et

De même, les bandes observées entre 706 et 620 cm^{-1} semblent également être associées aux vibrations Si-Et. S'appuyant en effet sur les attributions proposées dans cette région spectrale par D. Fisher et al [4] pour le Tétraméthylsilane $\text{Si}-(\text{CH}_3)_4$, ces bandes sont vraisemblablement associées aux mouvements d'élongation antisymétriques ($\sim 706 - 681 \text{ cm}^{-1}$) et symétriques ($\sim 665 - 625 \text{ cm}^{-1}$) des liaisons Si-C du groupement $\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$.

- Vibrations Si-O-Et

Les bandes Raman attribuables aux vibrations Si-O-Et sont spécifiquement observées sur le spectre du TEOS (cf figure 1) et sur celui des monomères B et C (figure 3). Contrairement aux vibrations Si-Et, les bandes associées aux élongations antisymétriques des liaisons C-H se situent comme pour les alcanes vers les hautes fréquences (entre 2972 et 2926 cm^{-1}). De même, le mode de torsion CH_2 dont la fréquence a précédemment été observée autour de 1230 cm^{-1} retrouve la même valeur dans le TEOS et les composés B et C que celle observée dans les alcanes ($\sim 1290 \text{ cm}^{-1}$) (cf tableau 2).

Pour les deux groupements Si-Et et Si-O-Et, seules les modes d'élongations symétriques C-H et déformations HCH apparaissent approximativement aux mêmes fréquences; respectivement autour de 2880 et 1460 cm^{-1} .

Selon les données de la littérature, c'est la bande qui apparaît autour de 1090 cm^{-1} qui est l'une des bandes caractéristiques des vibrations Si-O Et. Elle est attribuée aux élongations des liaisons Si-O-R. Cette bande apparaît clairement autour de 1088 cm^{-1} sur les spectres du TEOS et des composés B et C. Dans ces derniers composés, la position de cette bande est très peu sensible aux autres substituants du silicium.

Deux bandes apparaissent autour de 813 et 810 cm^{-1} dans les composés A et B. Ces bandes ont des profils totalement différents et ne pourraient en conséquence pas être associées aux mêmes vibrateurs. En effet, la bande observée à 813 cm^{-1} (cf spectre A, figure 2) est bien plus intense et parfaitement symétrique comparée à celle apparaissant autour de 810 cm^{-1} dans le monomère B. Le profil de cette bande dans ce dernier composé est d'avantage comparable à celui de la bande du TEOS située autour de 808 cm^{-1} .

Cette bande apparaît également sur les spectres deux autres composés organosilanes monomères: Le Triéthoxyméthylsilane [$\text{CH}_3\text{-Si-(OEt)}_3$] et le Diéthoxydiméthylsilane [$(\text{CH}_3)_2\text{-Si-(OEt)}_2$] (cf. figure 4) autour de 800 cm^{-1} . Ces observations permettent de conclure que cette raie proche de 800 cm^{-1} est également liée aux vibrations du groupement Si-O-Et. Contrairement à la bande observée autour de 1090 cm^{-1} , celle-ci glisse très faiblement vers les basses fréquences, puis fait place à un doublet centré autour de 810 et 790 cm^{-1} pour le composé C [$\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$] et le Triéthoxyméthylsilane.

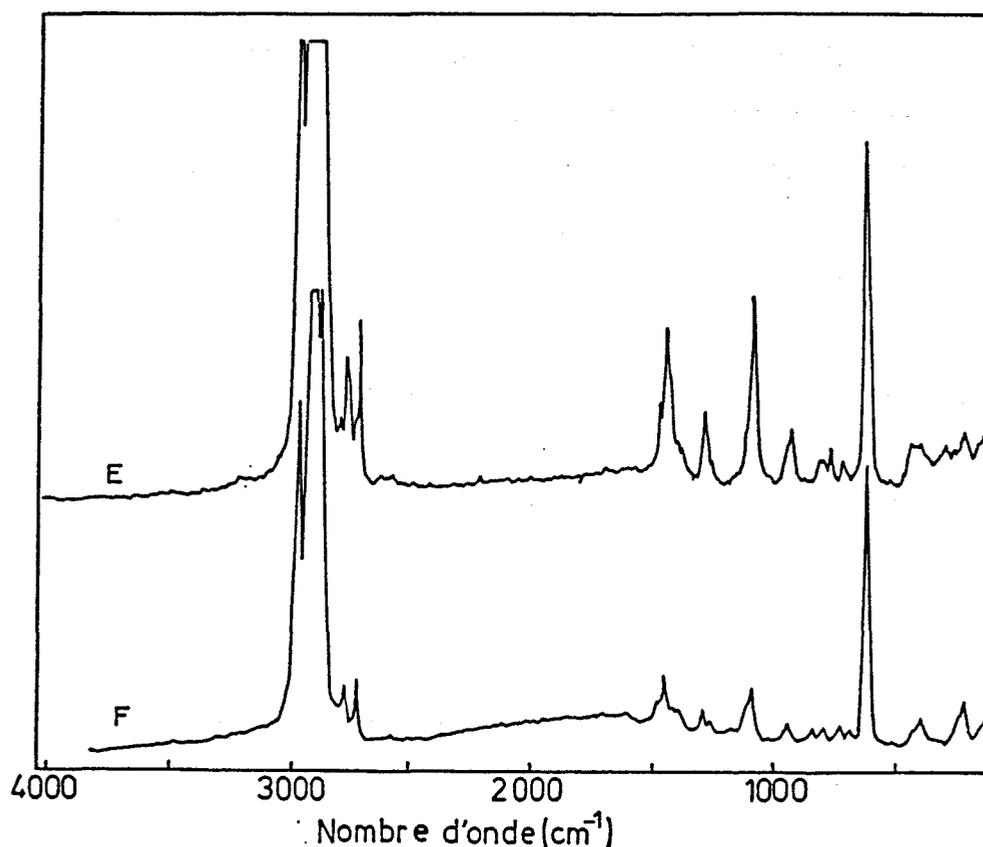


Figure 4. Spectres Raman du Triéthoxyméthylsilane [$\text{CH}_3\text{-Si-(OEt)}_3$] (E) et du Diéthoxydiméthylsilane [$(\text{CH}_3)_2\text{-Si-(OEt)}_2$] (F).

En dépit de ce faible glissement qui est lié au nombre de groupements éthoxy attachés à l'atome de silicium, cette bande peut être considérée comme correspondant à une vibration caractéristique des unités Si-O-Et tout comme celle observée à 1090 cm^{-1} .

Quand aux bandes autour de 425 cm^{-1} qui sont uniquement observées dans les composés B et C, elles décrivent les déformations d'angles CCO des groupements Alkoxy ($\text{O-C}_2\text{H}_5$), en accord avec les attributions relatives aux spectres d'alcools éthyliques.

- Vibrations Si-H

Le mode décrivant l'élongation symétrique Si-H₃ correspond selon la littérature à une bande très intense située entre 2260 et 2100 cm⁻¹; le mode de déformation δ SiH₃ apparaissant entre 960 et 800 cm⁻¹. Dans les composés organosilanes analysés, la bande d'élongation de la liaison Si-H est décrite par les raies situées autour de 2100 et 2191 cm⁻¹ respectivement pour les monomères A [H-Si-(C₂H₅)₃] et B [H-Si-(OC₂H₅)₃]. En raison de la présence du groupement alkoxy, la fréquence de ce mode dans le composé B est très comparable à celle observée dans le disiloxane (-O-SiH₃) autour de 2194 cm⁻¹.

- Vibrations Si-O-(H)

Ces vibrations correspondent en I.R. aux bandes situées entre 970 et 830 cm⁻¹ [2-3-5]. Dans le spectre Raman du composé D [OH-Si-(C₂H₅)₃], aucune bande ne peut être attribuée aux vibrations Si-OH, celles-ci étant masquées par la présence du doublet 1017 - 970 cm⁻¹ caractéristique des vibrations Si-Et.

- Vibrations SiO₄

Deux bandes apparaissent dans le spectre du TEOS autour de 654 et 310 cm⁻¹. Des bandes similaires de fréquences respectives 648 et 309 cm⁻¹ apparaissent également dans les spectres Raman et I.R. du Tétraméthoxysilane [Si-(OCH₃)₄] (TMOS). Les analyses en coordonnées normales menées pour ce composé par I.S. Ignatev et al [6] ont permis d'attribuer ces bandes respectivement aux élongations et déformations du groupement SiO₄. S'appuyant sur ces analyses du TMOS, M.G.M. Van der Vis et al [7] ont également proposé les mêmes attributions pour ces bandes dans les spectres du TEOS gazeux. Cette étude nous a permis de confirmer ces résultats. Toutefois, étant donné qu'elles sont absentes sur les spectres des autres monomères analysés quoique ceux-ci possèdent des unités Si-Alkoxy, elles pourraient être essentiellement liées aux vibrations des unités tétraédriques SiO₄ dans le TEOS pur.

De même, dans la région des basses fréquences, ($< 500 \text{ cm}^{-1}$), aucune attribution précise n'a pu être proposée pour les bandes observées autour de 400 cm^{-1} (composés A et D) et 300 cm^{-1} pour les 4 monomères A, B, C, et D. Ces bandes pourraient être associées aux mouvements de déformations d'angles CSiX ($\text{X} = \text{O}$ ou C).

IV CONCLUSION

Cette première étude nous a permis de localiser approximativement les fréquences qui caractérisent les vibreurs Si-Et et Si-O-Et dans les organosilanes monomères analysés. Elle a notamment révélé que, outre le mode de fréquence 1090 cm^{-1} , celui associée à la raie observée autour de 810 cm^{-1} est également lié aux vibrations Si-O-Et.

En revanche, cette analyse spectrale ne nous a pas permis

- à part les bandes à 654 et 310 cm^{-1} de situer celles qui sont liées aux vibrations des unités SiO_4
- d'estimer les contributions des vibreurs Si-O et O-R pour les mouvements Si-O-R auxquelles correspondent les bandes situées autour de 1090 et 800 cm^{-1} .

La détermination de ces contributions ainsi que la confirmation des différentes attributions proposées pour les bandes observées ne peuvent être obtenues qu'en envisageant une analyse en coordonnées normales pour quelques uns de ces composés.

Références bibliographiques

- [1] J. H. SCHACHTSCHNEIDER and R. G. SNYDER, *Spectrochimica Acta*, 19, 117 (1963).
- [2] A. LEE SMITH, *Spectrochimica Acta*, 16, 87 (1960).
- [3] A. LEE SMITH, *The Coblenz Society Desk Book of Infrared Spectra*, ed. C.D. Craker, The Coblenz Society, Inc. (1977).
- [4] D. FISCHER, K. KLOSTERMANN and K. L. OEHME, *J. Raman Spectrosc.*, 22, 19 (1990).
- [5] Y. I. RYSKIN, M.G. VORONKOV and Z.I. SHABAROV, *Izv. Akad. SSSR*, 1019 (1959)
- [6] I. S. IGNATYEV, A. N. LAZAREV, T. F. TENISHEVA and B. F. SHCHEGOLEV, *J. Mol. Struct.*, 244, 193 (1991).
- [7] M.G.M. VAN DER VIS, R.J.M. KONINGS, A. OSKAM and T.L. SNOEK, *J. Mol. Struct.*, 274, 47 (1992).

Chapitre III

Modélisation Moléculaire : Brefs rappels théoriques.

I. INTRODUCTION

Une structure moléculaire est un ensemble de particules (noyaux, électrons) présentant certaines propriétés de symétrie. Cette structure effectue des mouvements permanents y compris au zéro absolu. Parmi ces mouvements, certains sont spécifiquement internes à l'édifice moléculaire et engendrent des modifications des paramètres structuraux de la molécule. Ces mouvements internes qui apparaissent assez complexes s'effectuent en réalité en conservant les propriétés de symétrie de la molécule : Ce sont les vibrations normales ou modes normaux de la molécule [1] . La connaissance des modes normaux apparaît donc essentielle dans la validation d'un modèle supposé décrire une structure moléculaire donnée.

En effet, à chaque mode normal est associé une fréquence caractéristique appelée fréquence de vibration et pour laquelle les atomes impliqués sont tous ensemble déplacés de leur position d'équilibre. Ces fréquences sont expérimentalement accessibles grâce aux techniques de spectroscopie vibrationnelle (Raman et infra-rouge) et constituent le spectre de vibration de la molécule.

La modélisation moléculaire consiste à prédire celles-ci en effectuant le calcul des modes normaux à partir du modèle censé représenter la molécule. Si l'accord entre les valeurs expérimentales et les prévisions théoriques est satisfaisant le modèle est simplement validé, dans le cas contraire, on doit reconsidérer celui-ci.

Pour les molécules de tailles réduites ($\sim 4 - 5$ atomes), les calculs théoriques quantiques Ab initio sont possibles [2] . Ils permettent d'obtenir des résultats rigoureusement satisfaisants.

Pour les molécules de grandes tailles, ces calculs assez complexes. Ils requièrent l'utilisation d'ordinateurs puissants et des temps de calcul importants. Fort heureusement, les progrès enregistrés ces dix dernières années dans la technologie des processeurs et co-processeurs mathématiques permettent la modélisation de molécules de taille moyenne à l'aide d'ordinateurs de type AT. Les résultats sont certes moins satisfaisants en raison de l'emploi d'un formalisme basé sur les concepts de la mécanique classique; toutefois, ils rendent possible une interprétation raisonnable des bandes observées parfois complexes pour certains composés.

Dans tous les cas, les données de la modélisation moléculaire permettent une meilleure approche de la compréhension des propriétés physico-chimiques d'un composé.

II. FORMALISME GENERAL

Etant donnée la quantité d'ouvrages [3-4-5-6] traitant de ce sujet, nous ne présenterons que les principales étapes.

II.1 Problème de la séparation des mouvements

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [7-8] ; l'énergie E_{mol} d'une molécule peut s'écrire :

$$E_{\text{mol}} = E_{\text{el}} + E_{\text{nucl}} \quad (1)$$

E_{el} est l'énergie associée aux mouvements des électrons tandis que E_{nucl} ne dépend que des mouvements des noyaux.

Si on suppose la molécule isolée (i.e. gaz à température ordinaire), l'énergie E_{nucl} peut s'écrire :

$$E_{\text{nucl}} = E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} + E_{\text{v}} \quad (2)$$

Les énergies E_{rot} et E_{trans} décrivent les mouvements d'ensemble de la molécule (rotation et translation) alors que E_{v} est liée aux modifications des paramètres structuraux de la molécule et donc caractérise les vibrations moléculaires.

Pour étudier ces vibrations, il convient de se placer dans un repère lié à la molécule et satisfaisant aux conditions d'Eckart-Sayvetz [9-10] :

- Immobilité du centre de gravité de la molécule
- Moment angulaire total nul à l'équilibre

Dans ces conditions, E_{nucl} se réduit à l'énergie vibrationnelle E_{v} de la molécule.

II.2 Etude théorique des vibrations moléculaires

II.2-1 Analyse en coordonnées cartésiennes pondérées

Le mouvement d'une molécule à N atomes α (masse m_α) peut être décrit par $3N$ coordonnées cartésiennes X_i , composantes du vecteur de déplacement X par rapport à la position d'équilibre. Pour simplifier les écritures, on préfère utiliser les coordonnées cartésiennes pondérées par la masse(q_i) .

Elles sont données par la relation

$$q_i = m_i^{1/2} x_i \quad (3)$$

($i = 1$ à $3N$)

- Energies Cinétique et potentielle

L'énergie de vibration E_v de la molécule est la somme des énergies cinétique (T) et potentielle (V)

$$E_v = T + V \quad (4)$$

De (3), on obtient : $2 T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2$ (5)

Au voisinage de la position d'équilibre (faibles déplacements), on peut développer l'énergie potentielle en série de Taylor des déplacements pondérés q_i

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + T_{\geq 3}^* \quad (6)$$

($T_{\text{ordre} \geq 3}^*$ = Termes d'ordre égal ou supérieur à 3)

Si on choisit la position d'équilibre comme origine, V_0 est nul, de même le terme d'ordre 1 car cette position correspond à un minimum. Dans l'approximation harmonique (vibrations de faibles amplitudes) , $T_{\text{ordre} \geq 3}$ n'est pas pris en compte et la relation (6) devient alors

$$2V = \sum_{i,j} f_{i,j} q_i q_j \quad (7)$$

en posant $f_{i,j} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$

Les coefficients $f_{i,j}$ sont appelés constantes de force.

- Equation séculaire

La molécule considérée comme modèle mécanique obéit à l'équation de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (8)$$

En remplaçant (5) et (7) dans l'équation (8), on obtient

$$\ddot{q}_i + \sum_j f_{i,j} q_j = 0 \quad (9)$$

C'est un ensemble de $3N$ équations différentielles admettant des solutions de type

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \alpha) \quad (10)$$

En tenant compte de (10), les équations (9) conduisent à l'équation séculaire

$$(f - \lambda E) A_k = 0 \quad (13)$$

pour lesquelles le déterminant $|f - \lambda E|$ doit être nul, la solution triviale $A_k \equiv 0$ étant physiquement inacceptable.

Les valeurs propres $\lambda_k = 4 \pi^2 \bar{\nu}_k^2$ permettent d'obtenir les nombres d'ondes $\bar{\nu}_k$ qui représentent les fréquences des modes normaux calculés.

Le problème vibrationnel que nous venons de traiter dans la base des coordonnées cartésiennes pondérées peut également être résolu dans d'autres systèmes de coordonnées moléculaires dont les principaux sont rappelés dans le paragraphe ci-après.

II.2-2 Principaux systèmes de coordonnées moléculaires [3-4-11]

- Coordonnées internes

Les coordonnées internes (ΔR) représentent directement les paramètres géométriques (liaison ; angle ; torsion) de la molécule. Elles sont reliées aux coordonnées cartésiennes X par la relation

$$R = B X$$

où B représente la matrice des coefficients reliant linéairement R et X .

- Coordonnées normales.

Ces coordonnées sont certainement les mieux adaptées à la description des vibrations moléculaires. Seulement, elles ne sont connues qu'une fois le problème vibrationnel résolu. Les coordonnées normales Q sont reliées aux coordonnées internes par la relation

$$R = L Q$$

L étant la matrice des amplitudes de vibration normalisées.

- Coordonnées de symétrie

Les coordonnées de symétrie sont définies en tenant compte des éléments de symétrie de toute la molécule. Il est cependant possible de les définir pour un groupement au sein d'une molécule; elles représentent dans ce cas les coordonnées de symétrie locale. La relation

$$S = U R$$

lie les coordonnées de symétrie S aux coordonnées internes R .

U représente la matrice des coefficients de décomposition des coordonnées de symétrie en fonction des coordonnées internes

Précisons que, le choix d'une base de coordonnées conduit à de nouvelles expressions de l'énergie cinétique et potentielle nécessaires pour résoudre le problème vibrationnel. Nous avons consigné ces relations dans le tableau ci-dessous en fonction des différents systèmes de coordonnées.

Expressions de T et V

SYSTEMES DE COORDONNEES				
	Cartésiennes	Internes	Normales	Symétrie
ENERGIES	X	R = B X	R = L Q	S = U R
T	$\tilde{X} M \dot{X}$	$\tilde{R} G_R^{-1} \dot{R}$	$\tilde{Q} \dot{Q}$	$\tilde{S} G_S^{-1} \dot{S}$
V	$\tilde{X} f_x X$	$\tilde{R} F_R R$	$\tilde{Q} \Lambda Q$	$\tilde{S} F_S S$

Ces expressions montrent que l'énergie cinétique ne dépend que des paramètres structuraux de la molécule alors que l'énergie potentielle est essentiellement liée aux interactions atomiques, c'est-à-dire aux constantes de force associées aux différents vibrateurs de la molécule. L'ensemble des constantes de force qui permettent d'exprimer l'énergie potentielle constituent le champ de forces de la molécule.

Comme pour les systèmes de coordonnées, il existe également différents modèles de champ de forces moléculaires.

II-2-3 Principaux modèles de champ de forces moléculaires [3-4]

- Champ de forces quadratique.

Dans l'approximation harmonique (cf § II.2-1), l'énergie potentielle du système s'écrit

$$2V = \sum_{i,j} f_{ij} S_i S_j$$

S_i étant une coordonnée moléculaire quelconque.

Ce potentiel décrit le modèle quadratique général de champ de forces [12-13]. Outre le cas des molécules de petites tailles, ce champ requiert en général un nombre de constantes de force bien supérieur à celui des fréquences observées.

Ainsi, à partir de ce modèle général, diverses approximations sont effectuées en vue de diminuer le nombre de constantes de force nécessaires. Celles-ci conduisent aux différents modèles de champ de forces suivants.

1 - Champ de forces Central (CFC)

Ce modèle est le plus simple possible [14] . Il ne tient compte que des modifications de longueurs de liaisons (Δr) et des distances inter-atomiques (Δq) entre atomes non liés. Le potentiel correspondant à ce modèle est donné par

$$2V = \sum_{i,j} K_{i,j} (\Delta r_{i,j})^2 + \sum_{i,j} F_{i,j} (\Delta q_{i,j})^2$$

2- Champ de forces de Valence (CFV)

Le potentiel utilisé dans ce modèle [14] ne dépend que des variations de coordonnées internes : liaisons (r), angles (α) et torsions (τ)

$$2V = \sum_i K_i \Delta r_i^2 + \sum_j H_j \Delta \alpha_j^2 + \sum_l Y_l \Delta \tau_l^2$$

Comme le montre l'expression du potentiel V , ce champ ne contient que des termes diagonaux (constantes principales). En fait, on suppose dans ce modèle que les atomes se déplacent de façon isolée; cela suppose que les variations des coordonnées internes sont indépendantes. Cette hypothèse est en contradiction avec la déformation des nuages électroniques de liaison. Ce champ est donc moins réaliste et par conséquent assez peu utilisé.

3- Champ de forces de Valence Généralisé (CFVG)

Ce champ de forces apparaît comme un complément du modèle CFV [15] . En effet outre les termes diagonaux, le potentiel CFVG tient compte des termes liés aux interactions atomiques. Il contient certes un nombre relativement important de constantes de force mais ce champ fournit en général un meilleur accord entre les fréquences calculées et observées. De plus il est plus facilement transférable à des structures moléculaires comparables.

4- Champ de forces Valence généralisé Simplifié (CFVGS)

Ce champ est un modèle [15-16] simplifié du potentiel CFVG . Il comporte un nombre assez raisonnable de constantes de force. Dans ce modèle, on ne se limite en effet qu'aux interactions entre premiers voisins. Les interactions susceptibles de n'influencer que légèrement les fréquences de vibrations ne sont pas prises en compte; cela suppose en pratique que les constantes de force correspondant à ces interactions ont de faibles valeurs numériques. Ce champ est en général suffisant pour des modèles ne comportant que des liaisons locales. De nombreuses analyses vibrationnelles sont effectuées sur la base du modèle CFVGS

5 - Champ de forces d'Urey Braadley

Selon Urey et Bradley [17-18] , les termes non diagonaux du champ de forces de valence généralisé s'expriment en fonction des interactions entre atomes non liés. Le potentiel UBFF (Urey Braadley Force Field) peut être considéré comme la somme des potentiels VFF et CFF

$$2V = \sum_i K_i \Delta r_i^2 + \sum_j H_j \Delta \alpha_j^2 + \sum_l Y_l \Delta \tau_l^2 + \sum_{i < j} F_{i,j} \Delta q_{i,j}^2$$

Les résultats fournis par le modèle UBFF sont souvent comparables à ceux issus de CFVGS comme le montre les travaux développés par Schimanochi et al [19] . Le champ de forces UBFF peut être utilisé pour des molécules de grandes tailles. Cependant, la difficulté d'accéder aux constantes de force d'interactions entre atomes non liés rend moins aisée l'utilisation de ce modèle. Le modèle UBFF peut être amélioré en y ajoutant certaines constantes d'interactions issues du potentiel CFVG . Cette variante du potentiel UBFF est connue sous le nom de MUBFF (UBFF modifié) [20]

Dans les paragraphes précédents, nous avons brièvement rappelé le traitement classique des vibrations normales. De même, les principaux systèmes de coordonnées et modèles de champs de forces moléculaires ont également été introduits.

On peut retenir de ces rappels que :

- Pour envisager le calcul des modes normaux d'une molécule, il est indispensable d'exprimer les deux formes d'énergie (potentielle et cinétique), caractéristiques des vibrations en fonction d'un même système de coordonnées. Un choix adéquat de ce système et de celui du modèle de champ de forces peut non seulement simplifier l'analyse vibrationnelle mais également donner un sens physique aux différentes données (constantes de force et fréquences calculées) du problème. Le jeu précis de constantes de force pour lequel l'accord entre les fréquences observées et calculées est le meilleur sera adopté comme champ de forces de la molécule et permettra ainsi de représenter l'énergie potentielle du système.

- En pratique, pour des molécules de symétrie élevée [21] (cas de petites molécules), le choix des coordonnées de symétrie est idéal car il permet de construire la matrice de champ de forces sous forme de blocs diagonaux, chaque bloc décrivant les modes de vibrations correspondant à une représentation irréductible du groupe ponctuel de la molécule. Pour des molécules de grande taille pour lesquelles n'existent souvent que très peu d'éléments de symétrie, l'élaboration d'un système de coordonnées de symétrie présente beaucoup moins d'intérêt.

L'utilisation des coordonnées cartésiennes est rarement envisagée étant donné qu'elles dépendent non seulement du choix du trièdre référence mais conduisent à une équation aux amplitudes de vibration de degré $3N$ alors que, seulement $3N-6$ solutions représentent les vibrations moléculaires. Enfin, les coordonnées internes (Δr , $\Delta \alpha$, $\Delta \tau$...) sont souvent préférées car elles relient l'énergie potentielle aux paramètres structuraux de la molécule. Un tel choix de coordonnées donne aux constantes de force une signification physique. De plus, en dépit des problèmes de redondances souvent inévitables, la résolution du problème conduit à l'obtention de $3N-6$ solutions correspondant aux vibrations réelles de la molécule.

**II.2-4 Analyse vibrationnelle en coordonnées internes :
Méthode de Wilson [3-4-22]**

- Energies cinétique et potentielle

Les coordonnées internes sont reliées aux coordonnées cartésiennes par la relation

$$R = B X \quad (1)$$

D'après l'analyse classique, T et V sont donnés par les relations

$$2 T = \tilde{q} \dot{q} \quad (2)$$

$$2 V = \tilde{q} f q \quad (3)$$

avec $q = m^{1/2} x$

Si l'on tient compte de (1), les relations (2) et (3) deviennent

$$2 T = \tilde{R} \tilde{B}^{-1} M B^{-1} \dot{R} \quad (5)$$

$$2 V = \tilde{X} M^{1/2} f M^{1/2} X \quad (6)$$

Si nous posons $G^{-1} = \tilde{B}^{-1} M B^{-1} \quad (7)$

$$f_x = M^{1/2} f M^{1/2} \quad (8)$$

Les relations (5) et (6) peuvent s'écrire simplement

$$2 T = \tilde{R} G^{-1} \dot{R} \quad (9)$$

$$2 V = \tilde{X} f_x X \quad (10)$$

Tenant compte de (1), $\tilde{X} = \tilde{R} \tilde{B}^{-1}$

Soit $2 V = \tilde{R} F R \quad (11)$

en posant $F = \tilde{B}^{-1} f_x B^{-1} \quad (12)$

Les relations (9) et (11) sont les expressions de T et V en coordonnées internes
(cf Tableau § II.2-2)

- Significations des matrices B ; F ; G

- Matrice B

Dans la relation (1), B représente la matrice des coefficients de passage des coordonnées internes aux coordonnées cartésiennes. Cette matrice est de dimension $(3N-6) \times 3N$. Les éléments matriciels B_{ij} sont calculés par la méthode du vecteur S de Wilson [3-4]

- Matrice F

La matrice F est donnée par la relation

$$F = \tilde{B}^{-1} f_x B^{-1} \quad (12)$$

Elle représente la matrice des constantes de force dans la base des coordonnées internes, f_x étant la matrice correspondante en coordonnées cartésiennes pondérées par la masse des atomes. F est une matrice symétrique carrée de dimension égale au nombre de coordonnées internes.

- Matrice G

En inversant [23] la relation matricielle (7), on obtient

$$G = B M^{-1} \tilde{B} \quad (7')$$

La matrice G ne dépend que de l'inverse des masses et de B qui contient les paramètres structuraux de la molécule. Comme la matrice F, G est également symétrique et réelle. Les éléments matriciels G_{ij} sont tabulés et peuvent être trouvés dans différents ouvrages [3-4-24]

Cependant, ces transformations supposent que la matrice B soit inversible. Or B n'étant pas une matrice carrée (dimension : $3N-6 \times 3N$), le calcul de son inverse n'est pas possible. Théoriquement pour que les expressions précédentes aient un sens, il faut rajouter aux $3N-6$ coordonnées internes les six autres degrés de liberté correspondant aux invariants de rotation et de translation de la molécule. Ceci permet de définir une matrice B carrée $3N \times 3N$, donc inversible.

En pratique, il n'est pas nécessaire d'en tenir compte pour résoudre le problème étant donné que ces mouvements ne constituent pas des vibrations moléculaires. Ainsi l'équation séculaire que nous allons définir ci-après ne conduit qu'à $3N-6$ solutions.

- Equation séculaire en coordonnées internes

Les coordonnées internes sont reliées aux coordonnées normales par la relation

$$R = L Q \quad (13)$$

Tenant compte de (13), les relations (9) et (10) peuvent s'écrire

$$2 T = \tilde{Q} \tilde{L} G^{-1} L \dot{Q} \quad (14)$$

$$2 V = \tilde{Q} \tilde{L} F L Q \quad (15)$$

Soit en posant

$$E = \tilde{L} G^{-1} L \quad (16)$$

et

$$\Lambda = \tilde{L} F L \quad (17)$$

E étant une matrice unitaire et Λ une matrice à définir ,

$$2 T = \tilde{Q} E \dot{Q} \quad (18)$$

et

$$2 V = \tilde{Q} \Lambda Q \quad (19)$$

De (16) on obtient

$$\tilde{L} = G L^{-1} \quad (20)$$

(car E est unitaire)

Soit $L \tilde{L} = G \quad (21)$

La multiplication de (17) par L donne

$$L \tilde{L} F L = L \Lambda \quad (22)$$

Soit, compte tenu de (21)

$$G F L = L \Lambda \quad (23)$$

Ou

$$(GF - \Lambda E) L = 0 \quad (24)$$

(24) est l'équation séculaire en coordonnées internes. Λ est la matrice diagonale d'éléments $\lambda_k = 4 \pi^2 \bar{v}_k^2$, valeurs propres de la matrice GF . L est la matrice des vecteurs propres correspondants. Le nombre d'onde \bar{v}_k (k entier variant de 1 à $3N-6$) correspond à la fréquence de vibration du k -ième mode.

La résolution du problème en coordonnées internes revient donc à chercher les valeurs et vecteurs propres d'une matrice $H = GF$. Ainsi cette méthode est appelée: Méthode de la matrice GF ou simplement méthode de Wilson.

- Recherche des solutions de l'équation séculaire

Dans l'hypothèse des vibrations de faibles amplitudes (approximation harmonique), l'équation séculaire en coordonnées internes est donnée par

$$(GF - \Lambda E) L = 0 \quad (24)$$

Quoique F et G soient des matrices symétriques, le produit GF est non symétrique. Il s'avère donc impossible d'utiliser les méthodes itératives classiques de diagonalisation de matrices symétriques (e.g. Jacobi) [25] .

En pratique, on utilise la méthode initialement développée par Myazawa [26] , celle-ci consiste à diagonaliser deux matrices symétriques.

- Méthode de Myazawa

G étant une matrice symétrique, on la diagonalise dans une première phase de calcul par la méthode de Jacobi. Soit Γ la matrice des valeurs propres de G et D celle des vecteurs propres correspondants, on a

$$G D = D \Gamma \quad (25)$$

Etant donné que G est une matrice symétrique réelle, D est orthogonale et $\tilde{D} = D^{-1}$
Soit

$$\tilde{D} G D = \Gamma \quad (26)$$

On définit une matrice

$$W = D \Gamma^{1/2} \quad \text{telle que} \quad \tilde{W} = \Gamma^{1/2} \tilde{D}$$

D'où

$$W \tilde{W} = D \Gamma^{1/2} \Gamma^{1/2} D^t \quad \text{soit} \quad W \tilde{W} = D \Gamma \tilde{D} \quad (27)$$

Or d'après (26)

$$\begin{aligned} D \Gamma &= D \tilde{D} G D = G D \\ D \Gamma &= G D \end{aligned} \quad (28)$$

En multipliant (28) à droite par \tilde{D} , on obtient

$$D \Gamma \tilde{D} = G D \tilde{D} = G \quad (29) \quad \text{car} \quad \tilde{D} = D^{-1}$$

En comparant (28) et (29) on a

$$G = W \tilde{W} \quad (30)$$

A partir de la matrice F, on construit la matrice H telle que

$$H = W F \tilde{W} \quad (31)$$

Cette transformation consiste à symétriser F dans la base des vecteurs propres de G
La diagonalisation de cette nouvelle matrice symétrique H conduit aux valeurs et vecteurs propres C et Λ' tels que

$$H C = C \Lambda' \quad (32)$$

Or d'après (31),

$$H C = \tilde{W} F W C \quad (33)$$

$$\text{Soit} \quad \tilde{W} F W C = C \Lambda' \quad (34)$$

En multipliant (36) à gauche par W, on obtient

$$W\tilde{W} F W C = WC \Lambda'$$

Soit d'après (30)

$$GF W C = WC \Lambda' \quad (35)$$

En comparant (35) avec

$$GFL = L \Lambda \quad (11)$$

On en déduit après identification les égalités

$$L = WC \quad (36)$$

et

$$\Lambda = \Lambda' \quad (37)$$

Ainsi, les valeurs et vecteurs propres de G sont égales à celles de la matrice H. Le calcul des vecteurs propres est immédiat à partir de la relation (36). De plus, ces vecteurs propres sont à priori normalisés étant donné que W et C sont orthogonales.

Théoriquement, le passage par la diagonalisation de la matrice $H = GF$ peut apparaître compliqué., toutefois, il est utilisé dans plusieurs programmes [27-28-29-30] de modélisation car il permet de diminuer considérablement les temps de calculs.

III. CONCLUSION : Principales étapes de calcul des modes normaux d'une molécule

A quelques variantes près, parfois liées aux techniques de calculs ou aux données initiales, ces étapes sont quasiment identiques pour la plupart des programmes disponibles et utilisant le principe de la méthode GF. En conséquence, les analyses et discussions que nous allons ci-dessous aborder ne sont pas spécifiquement attachées à un type de calcul particulier.

III.1 Données initiales

Le choix ou la connaissance du modèle moléculaire est indispensable. De ce dernier, découle les paramètres structuraux (liaisons, angles de valence ou dièdre, torsions, ...).

La construction de la matrice F est également effectuée à partir de ces paramètres et dépend du modèle de champ de forces adopté.

III.2 Calculs

- Matrices G et H - Diagonalisation de H

$$G = \tilde{B} M^{-1} B \quad \text{avec}$$

$$R = BX$$

$$H = GF;$$

F étant construite à partir des données

initiales. Il s'en suit la diagonalisation de la matrice $H = GF$

- Type de modes de vibration

Le type de chaque mode de vibration est décrit par la matrice des amplitudes de vibration L. Les éléments de cette matrice sont les déplacements cartésiens des atomes correspondant à chaque coordonnée normale.

- Matrice Jacobienne

Les éléments de la matrice jacobienne J relient les variations de fréquences $\Delta \nu$ aux variations ΔF supposées faibles de constantes de force [3] . $\Delta \nu = J \Delta F$

- Matrice Distribution d'Énergie Potentielle (DEP)

La matrice DEP donne une répartition de l'énergie potentielle sur les différentes constantes de force; c'est à dire sur chacune des coordonnées internes de la molécule. Si on tient pour négligeable la contribution des termes non diagonaux, la DEP est donnée en pourcentage par la relation

$$(DEP)_{ij} = L_{ij} / \lambda_j \times 100$$

III.3 Exploitation des résultats

En pratique, on recherche le jeu de constantes de force pour lequel $\nu_{obs} - \nu_{cal}$ est le plus faible possible [3-31] . On est donc amené à effectuer un raffinement des constantes de force pour obtenir le meilleur accord. La matrice jacobienne est à ce propos utile car elle indique précisément les variations de fréquences induites par de faibles modifications du champ de forces.

Ainsi souvent, pour alléger les calculs, la matrice F est introduite sous la forme

$$F = \sum_{i=1}^{n \geq 3n-6} F_i \times f_i \quad \text{avec}$$

$$f_i = \text{constante de force } i$$

$$F_i = \text{matrice } 3N \times 3N \text{ partout nulle sauf en } f_i \neq 0$$

de sorte que le produit matriciel

$$GF_i \text{ de } H = \sum_i GF_i \times f_i$$

ne soit pas systématiquement recalculé après chaque modification des constantes de force f_i

Les trois matrices L, J et DEP sont fort utiles pour l'interprétation des résultats, plus précisément pour l'attribution des modes normaux aux différents types de mouvements (élongation des liaisons, déformations angulaires, torsions) de la molécule.

III.4 Discussion : validité de la matrice F

Il convient de préciser que l'une des difficultés des calculs de modélisation moléculaire est que le jeu de constantes de force assurant l'égalité entre les fréquences observées et calculées n'est pas unique. En effet, pour une molécule à N atomes, il existe 2^N jeux de constantes de force [32-33] susceptibles de conduire aux mêmes fréquences de vibration de la molécule.

Heureusement, ces 2^N solutions mathématiques du problème n'ont pas toutes une signification physique. Il est donc parfois indispensable pour valider au sens physique un champ de forces, d'effectuer par exemple des substitutions isotopiques ou d'utiliser ce champ de forces pour recalculer les intensités des bandes observées [34-35].

En pratique, avant de commencer tout calcul de champ de forces pour un composé, il est nécessaire d'effectuer une recherche bibliographique concernant celui-ci et ses dérivés substitués. Cette analyse préalable a pour but de définir un champ de forces initial. Ce qui permet de diminuer fortement le nombre de constantes de force à raffiner pour obtenir le meilleur ajustement avec les fréquences observées.

Au sens mathématique, l'idéal serait de disposer d'autant de fréquences observées que de constantes de force à déterminer. Une telle approche permettrait d'obtenir un champ de forces fiable. Malheureusement le nombre de fréquences observées est très souvent inférieur aux constantes de force mises en jeu.

Après ces rappels théoriques, nous allons modéliser quelques composés de base organosiliciés

Références bibliographiques

- [1] F. A. COTTON, De la Théorie des Groupes à la Chimie, Dunod, Paris (1968).
- [2] G. FOGORASSI and P. PULAY, Ab initio calculation of Force Fields and Vibrational Spectra in : Vibrational Spectra and Structure, Vol 14, J. R. Durig Ed., Elsevier, (1985).
- [3] S. CALIFANO, Vibrational States, John Willey and Sons, New York (1976).
- [4] EB. Jr., Wilson, JC. Decius and PC. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York (1955).
- [5] N. B. COLTHUP, L. N. DALY and S. E. WIBERLY, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd. ed., Academic Press, Inc., San Diego, CA92101 (1990).
- [6] B. WOJTKOWIAK et M. CHABANEL, Spectrochimie moléculaire, Technique et documentation, Paris (1977).
- [7] M. BORN and J.R. OPPENHEIMER, Ann., physik, 84, 457 (1927).
- [8] L. PAULING and EB. Jr. WILSON, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York (1935).
- [9] C. ECKART, Phys. Rev., 45, 552 (1935).
- [10] A. SAYVETZ, J. Chem. Phys., 7, 583 (1939).
- [11] P. BARCHEWITZ, Spectroscopie Infrarouge, Gauthiers-villars, Paris, (1967).
- [12] L. H. JONES, coordination chem. Rev., 1, 351 (1966).
- [13] R.R. HART, in: Developments in applied spectroscopy, vol 4, E.N. Davis Plenum press, New-York, 171 (1965).
- [14] J.W. LINNETT, Quarterly Review, 1, 73 (1947).
- [15] T. SHIMANOUCI, Physical Chemistry in advanced treatise, Vol 4 London, Academic Press, 1970).
- [16] R.G. SNYDER and JH. SCHACHTSCHNEIDER, Spectrochim.Acta., 19, 117 (1963).
- [17] T. SHIMANOUCI, J; Chem. Phys., 17, 245, 734 (1949).
- [18] H. UREY, and C. BRADLEY, Phys. Rev., 38, 1969, (1931).
- [19] K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, wiley, New York (1963).
- [20] T. SHIMANOUCI, Pure Appl. Chem., 7, 131 (1963).
- [21] J. R. FERRARO and J. S. ZIOMEK, Introductory Group Theory and its application to Molecular Structure, Plenum Press, New York (1969).

- [22] JC. DECIUS, J. Chem. Phys., 17, 1315 (1949).
- [23] J. A. BOATZ and M. S. GORDON, J. Phys. Chem., 93, 1819 (1989).
- [24] JC. DECIUS, J. Chem. Phys., 29, 246 (1958).
- [25] J. H. WILKINSON. The algebraic eigenvalue problem. Oxford University Press, P266 (1965).
- [26] T. MYAZAWA, J. Chem. phys., 29,246 (1958).
- [27] DF. McInTosh, MR. PETERSON, QCPE, 11, 342 (1977).
- [28] JH. SCHACHTSCHNEIDER, Report 231/64 and 57/65 Shell Development Co, west Hollow Research Center, POB 1380 Houston Texas 77001.
- [29] HL. SELLERS, LB. SIMS, L. SCHAEFER, DE. LEWIS, QCPE, 11, 339 (1977).
- [30] T. SHIMANOUCI, Computer Programs for The Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules, University of Tokyo later developed as NCTB2 and MVIB.
- [31] G. TURRELL, Infrared and Raman Spectra of Crystals, London, Academic Press (1972).
- [32] IUPAC, Appl. Spectr., 31,569 (1977).
- [33] IUPAC, Pure Appl.Chem., 57, 121 (1985).
- [34] P. DERREUMAUX, P. LEGRAND and G. VERGOTEN, J. Mol. Struct., 295, 223 (1993).
- [35] H. JOBIC and H. J. LAUTER, J. Chem. Phys., 88, 5450 (1988).

Chapitre IV

**Applications de la Modélisation Moléculaire
à l'étude de quelques organosiloxanes.**

A: Analyse vibrationnelle du Tétraméthylidisiloxane.

I. INTRODUCTION

En raison des applications industrielles variées des organo-polysilanes [1], nous avons précédemment entrepris l'analyse des spectres de vibration de quelques uns de ces composés (cf chap. II) . Cette étude nous a permis entre autre de situer approximativement les modes de vibrations qui sont liés à la présence des différents substituants organiques dans ces composés.

Cependant, à cause d'une part de l'insuffisance de données bibliographiques et d'autre part des couplages vibrationnels des différents modes, quelques bandes observées dans la région spectrale $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ n'ont pas été attribuées.

En vue de proposer une interprétation raisonnable des bandes apparaissant dans ce domaine spectral, nous avons jugé nécessaire d'utiliser les techniques de modélisation moléculaire pour quelques composés organosiliciés dont le 1,1,3,3 Tétraméthylidisiloxane est le premier de la série [2].

Le Tétraméthylidisiloxane (TMDSI) est un composé de la famille des alkyl-polysiloxanes. Outre la présence d'un oxygène pontant deux atomes de silicium, (-Si-O-Si) le choix de cette molécule comme modèle de base pour l'analyse en coordonnées normales des modes de vibration des composés organosiliciés a également été motivé par sa taille relativement moyenne puisqu'elle n'est constituée que de 21 atomes; ce nombre d'atomes satisfaisant les conditions limites d'utilisation du logiciel de modélisation moléculaire existant au laboratoire.

Etant donnée que la géométrie moléculaire et les paramètres structuraux qui en découlent n'étaient pas disponibles pour la molécule de TMDSI, nous avons procédé dans une première partie à leurs déterminations par des méthodes de calculs fondées sur les principes de la mécanique moléculaire.

Le calcul proprement dit des modes normaux a été ensuite abordé sur la base d'un modèle de champ de forces de valence généralisé simplifié (SGVFF) (cf chapitre 3, § II.2-3) . Un tel choix permet d'une part une analyse moins complexe des différents modes calculés et assure d'autre part la transférabilité de certaines constantes de force à des molécules voisines du TMDSI.

Enfin, à partir des résultats de la Distribution d'Energie Potentielle (DEP), une interprétation raisonnable des couplages vibrationnels entre les différents modes, et plus précisément entre ceux correspondant aux bandes du domaine spectral 100 - 1000 cm^{-1} a pu être proposée .

II. Partie expérimentale

Le TMDSI liquide (pureté > 98 %) utilisé dans cette étude est un produit commercial (Fluka) tout comme les autres composés dont l'analyse spectrale a été effectuée dans le chapitre précédent.

De même, l'instrument et les techniques d'échantillonnage précédemment employés pour l'obtention des différents spectres Raman ont également été utilisés pour le TMDSI. Toutefois, pour faciliter les attributions des différentes bandes observées, les spectres Raman correspondants aux deux types de polarisation perpendiculaire/perpendiculaire (VV) et perpendiculaire/parallèle (VH) ont été enregistrés dans la gamme 100 - 3500 cm^{-1} . En complément du spectre Raman, nous avons également enregistré le spectre d'absorption infrarouge¹ du TMDSI entre 400-3500 cm^{-1} .

III Géométrie moléculaire

Plusieurs méthodes expérimentales et théoriques (diffraction de rayons X, diffraction d'électrons, calculs ab initio,) [3-4] permettent de déterminer les conformations les plus stables des molécules ainsi que les paramètres géométriques correspondants. Concernant la molécule de TMDSI, une détermination de ceux-ci a été effectuée par des calculs de mécanique moléculaire (cf annexe B :optimisation de géométrie moléculaire).

Compte tenu de la forme de la fonction énergie potentielle utilisée en mécanique moléculaire [5-6], les logiciels correspondants sont plus adaptés pour la détermination des géométries et paramètres moléculaires. Les plus connus sont ceux écrits initialement par Alliger (MM2 et MM3) [7-8-9] pour le calcul des paramètres moléculaires des hydrocarbures et CCF de Lifson, QCFF/ π de Warshel [10].

Le programme MMX que nous avons utilisé pour optimiser la géométrie de la molécule de TMDSI est une version modifiée par Gajewski et al [11-12] du logiciel MM2. MMX qui permet l'optimisation et la détermination des paramètres structuraux des molécules comportant des groupements fonctionnels telles les alkoxy-silanes.

Pour la molécule de TMDSI, les deux géométries les plus probables correspondant aux symétries C_{2v} et C_s ont été respectivement utilisées comme base de départ. Après optimisation d'énergie pour chaque modèle, deux conformères ont été obtenus. Le conformère obtenu à partir de C_{2v} présente strictement une symétrie C_2 . Par contre, le second conformère initialement supposé de symétrie C_s conserve effectivement cette symétrie mais légèrement déformée.

En effet, pour ce second conformère, les deux atomes d'hydrogène de la chaîne H - Si - O - Si - H sont légèrement décalés par rapport au plan Si - O - Si. Les deux conformères du TMDSI sont représentés sur la figure 1 (figures 1A et 1B). Les énergies de conformation correspondantes sont respectivement de 2,52 et 2,29 Kcal/mole. Finalement, le conformère C_2 supposé le plus stable a été retenu pour l'analyse en coordonnées normales du TMDSI.

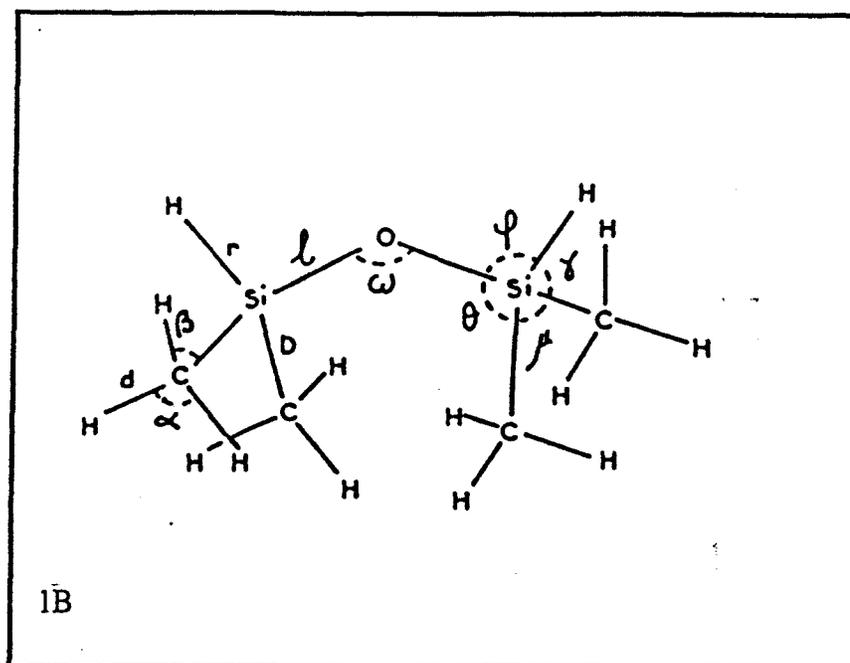
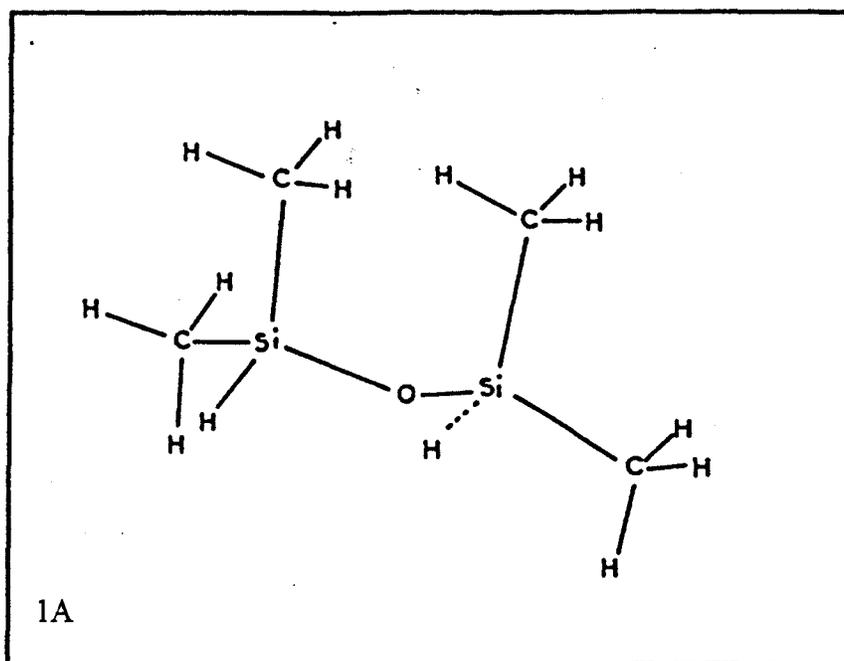


Figure 1. Conformères de la molécule de Tétraméthylsiloxane.
 1A : Conformère de symétrie $\sim C_s$.
 1B : Conformère de symétrie C_2 .

Les paramètres moléculaires découlant de cette structure sont reportés sur le tableau 1 et comparés avec ceux trouvés dans la littérature pour quelques organosiloxanes tels le disiloxane [13] et l'hexaméthylidisiloxane (HMDSI) [14] .

Paramètre*	TMDSI $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSiH}(\text{CH}_3)_2$	HMDSI $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	Disiloxane $(\text{H}_3\text{SiOSiH}_3)$
Si-O	1,65	1,66	1,63
Si-H	1,49	-----	1,48
Si-C	1,88	1,88	-----
C-H	1,11	-----	-----
HCH	109,80	-----	-----
HSiC	108,77	-----	-----
CSiO	108,99	-----	-----
HSiO	110,63	-----	-----
CSiC	109,38	111	109,9
HCSi	108,35	-----	-----
SiOSi	129,17	130	144

Tableau 1. Paramètres structuraux du Tétraméthylidisiloxane (TMDSI) Comparés à ceux du Disiloxane et de l'Hexaméthylidisiloxane (HMDSI). (*Les longueurs de liaisons sont angströms et les angles en degré).

L'accord est assez bon entre les paramètres calculés pour le TMDSI et ceux déterminés expérimentalement (diffraction d'électrons) pour la molécule de HMDSI (cf tableau 1) De plus, la forte diminution de la valeur de l'angle SiOSi quand on passe du disiloxane au TMDSI puis à HMDSI confirme d'avantage la corrélation qui existe entre l'angle SiOSi et la longueur de la liaison Si-O [15-16] . Celle-ci augmente d'environ 0,03A° dans les composés substitués TMDSI et HMDSI.

IV Analyse en coordonnées normales

Le calcul des modes normaux du TMDSI a été effectué à l'aide du programme de simulation de spectres moléculaires SPSIM [17-18] sur un ordinateur IBM PC 286. Rappelons brièvement que SPSIM est basée à la fois sur le modèle de champ de forces généralisé (GVFF) et la méthode matricielle GF de WILSON dont les grandes lignes ont été précédemment présentées (cf chap. III § II.2-4).

La géométrie optimisée du TMDSI (cf figure 1B) nous a permis de définir au total 63 coordonnées internes de valence qui se répartissent en 13 coordonnées différentes dont 4 liaisons, 7 angles et 2 torsions. Ces 13 coordonnées sont consignées dans le tableau 2 et représentées sur le schéma de la figure 1B.

Coordonnée n°	Description	Symbole
1	Si-O	l
2	Si-H	r
3	Si-C	D
4	C-H	d
5	H-C-H	α
6	H-C-Si	β
7	H-Si-C	γ
8	C-Si-O	θ
9	H-Si-O	ϕ
10	C-Si-C	μ
11	Si-O-Si	ω
12	tor Si-C	π
13	tor Si-O	z

Tableau 2. Coordonnées internes du Tétraméthylidisiloxane.

S'appuyant sur la symétrie de type C_2 , les 57 modes normaux du TMDSI se répartissent selon: $\Gamma = 28A + 29B$. Cependant, en raison des dégénérescences accidentelles, seulement 16 modes sont observés. Ces modes sont à la fois actifs en Raman et en infra-rouge à l'exception du mode autour de 880 cm^{-1} qui n'apparaît que sur le spectre infrarouge. Ce point sera débattu ultérieurement.

Dans l'hypothèse de l'approximation harmonique, l'énergie potentielle a été exprimée selon un modèle de champ de forces de valence généralisé simplifié (SGVFF). Comme cela a déjà été mentionné (cf chap. III, § II.2-3), ce modèle est la forme simplifiée du champ GVFF. Il tient pour négligeable les constantes d'interaction qui n'influencent que très faiblement les vibrations de la molécule.

Pour le TMDSI, nous n'avons par exemple pas tenu compte des constantes d'interaction entre les élongations des liaisons C-H et les déformations d'angles valenciels HCH (C-H / HCH) des groupements CH₃. Une telle approximation se justifie par l'écart en fréquence important entre les élongations C-H situées autour de 2970 cm⁻¹ et les déformations d'angles HCH qui apparaissent vers 1460 cm⁻¹. De même, les interactions entre groupements CH₃ attachés à différents atomes de silicium n'ont pas été prises en compte.

Finalement, pour la matrice F, nous avons utilisé 31 constantes de force dont 13 sont les constantes de force principales (termes diagonaux) et 18 sont les constantes d'interaction (termes non diagonaux). Les valeurs initiales des constantes de force associées aux liaisons SiO, SiC et aux groupements CH₃ ont été obtenues à partir des données bibliographiques [19-20-21]. La procédure de raffinement utilisée pour obtenir un meilleur accord entre les fréquences calculées et observées a été basée sur l'analyse des éléments de la matrice jacobienne (cf chap. III, § II.3).

En effet, seules les valeurs des constantes de force principales ont été initialement introduites dans la matrice F du champ de forces. Ensuite, en analysant les contributions des différentes constantes de force; (y compris celles des constantes d'interaction), aux fréquences calculées, nous avons introduit de façon progressive les termes non diagonaux en commençant par ceux qui présentaient une contribution significative à la fréquence calculée.

Cette méthode d'ajustement nous a permis d'obtenir une bonne analyse des différents couplages entre les modes normaux du TMDSI. Après raffinements, la plupart des fréquences calculées sont très comparables à celles observées. Cet accord est plus particulièrement satisfaisant ($\Delta \bar{\nu} = \pm 4 \text{ cm}^{-1}$) dans la région des hautes fréquences (3500 - 1800 cm⁻¹).

V Résultats

Les constantes de force du TDMSI définies en fonction des coordonnées internes ont été consignées dans le tableau 3 . Les spectres Raman (polarisations VV et VH) et infrarouge ont été représentés sur les figures 2 et 3 pour les régions spectrales 3500-1800 et 1500-100 cm^{-1} respectivement.

Constante de force	Description	Valeur ^a
f ₁	Si-O élong.	6,000
f ₂	Si-H élong.	2,600
f ₃	Si-C élong.	2,990
f ₄	C-H élong.	4,730
f ₅	H-C-H déf.	0,540
f ₆	H-C-Si déf.	0,420
f ₇	H-Si-C déf.	0,500
f ₈	C-Si-O déf.	0,550
f ₉	H-Si-O déf.	0,600
f ₁₀	C-Si-C déf.	0,610
f ₁₁	Si-O-Si déf.	0,160
f ₁₂	Si-C tors.	0,025
f ₁₃	Si-O tors.	0,022
f ₁₄	Si-O./Si-O.	0,898
f ₁₅	Si-O / C-Si-O	-0,025
f ₁₆	Si-O / H-Si-O	-0,060
f ₁₇	Si-O / Si-O-Si	-0,025
f ₁₈	Si-C /Si-C	-0,020
f ₁₉	Si-C /C-H	-0,020
f ₂₀	Si-C / Si-O-Si	0,060
f ₂₁	Si-C / C-Si-O	0,018
f ₂₂	C-H / C-H	0,056
f ₂₃	C-Si-O / Si-O-Si	-0,740
f ₂₄	H-C-H / H-C-H	0,015
f ₂₅	H-C-H / H-C-Si	0,022
f ₂₆	H-C-Si / H-C-Si	-0,030
f ₂₇	H-Si-C / H-Si-C	0,010
f ₂₈	H-Si-C / H-Si-O	0,020
f ₂₉	H-Si-C / C-Si-O	-0,015
f ₃₀	H-Si-C / C-Si-C	0,020
f ₃₁	H-Si-O / Si-O-Si	-0,030

Tableau 3. Champ de Forces de Valence Interne (CFVI) du Tétraméthylidisiloxane.
^aConstantes d'élongations en $\text{mdy}/\text{Å}^\circ$, déformations en $\text{mdy}.\text{Å}^\circ / \text{rad}^2$
et élong./ déf. en mdy / rad ; torsion en mdy).

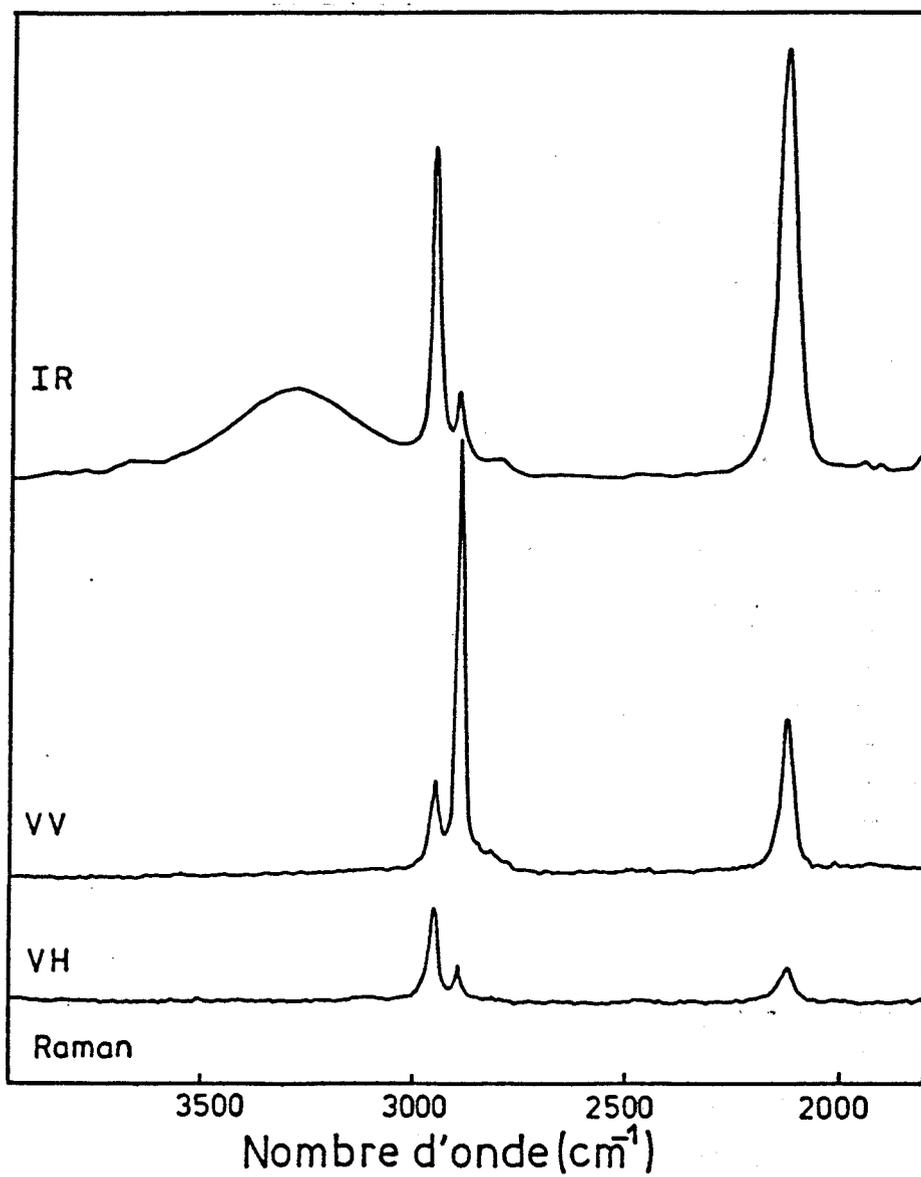


Figure 2. Spectres Raman (VVet VH) et infrarouge (IR) du Tétraméthylsiloxane liquide pur enregistrés entre 3500 et 1800 cm^{-1} .

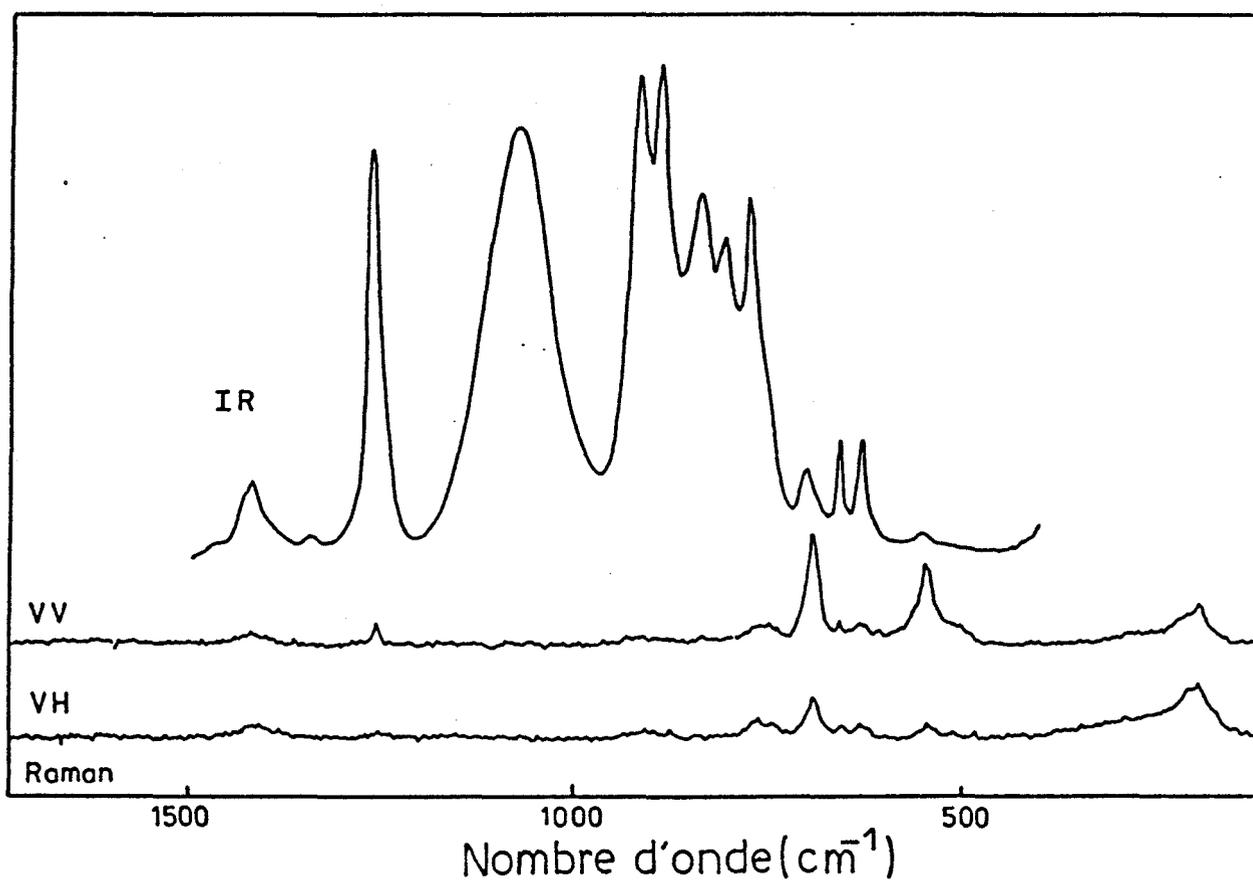


Figure 3. Spectres Raman (V/Vet V/H) et infrarouge du Tétraméthylsiloxane liquide pur enregistrés entre 1500 -100 cm^{-1} (Raman) et 1500-400 cm^{-1} (IR).

Les fréquences calculées comparées à celles observées (Raman et infra-rouge), les distributions d'énergie potentielle et le type de symétrie pour chaque mode calculé sont consignés dans le tableau 4.

Fréq. obs.		Fréq. cal.	symetrie	DEP (%)		
Raman	I.R.					
2964 ^{dp}	2966	2964 x 6	3A, 3B	98 f ₄ , 2 f ₂₂		
		2963 x 2	2B	98 f ₄ , 2 f ₂₂		
2905 ^p	2902	2902 x 4	4A	97 f ₄ , 3 f ₂₂		
2131	2134	2133	A	100 f ₂		
...	...	2132	B	100 f ₂		
1417 ^{dp}	1420	1416 x 2	2B	97 f ₅ , 3 f ₆		
		1414 x 4	2A, 2B	97 f ₅ , 3 f ₆
		1413 x 2	2B	97 f ₅ , 3 f ₆
...	...	1303	A	42 f ₉ , 27 f ₇ , 9 f ₅ , 7 f ₆ , 7 f ₁ , 6 f ₃		
...	...	1284	A	28 f ₉ , 21 f ₇ , 20 f ₅ , 15 f ₆ , 8 f ₁ , 8 f ₃		
1258	1257	1259	A	58 f ₅ , 32 f ₆ , 10 f ₃		
		1257	A	58 f ₅ , 32 f ₆ , 10 f ₃		
		1247	A	49 f ₅ , 37 f ₆ , 5 f ₃		
		1241	A	38 f ₅ , 28 f ₆ , 17 f ₇ , 3 f ₃		
1086	1063	1082	B	96 f ₁ , 2 f ₃		
910	916	920	B	89 f ₇ , 7 f ₆ , 4 f ₃		
		918	B	89 f ₇ , 7 f ₆ , 4 f ₃		
---	880	901	B	49 f ₁ , 12 f ₃ , 10 f ₇ , 9 f ₆ , 7 f ₁₄		
840	840	851	A	78 f ₆ , 6 f ₂₆ , 3 f ₈		
		828	A	78 f ₆ , 6 f ₂₆		
		822 x 2	2A	78 f ₆ , 6 f ₂₆		
		817 x 2	2A	81 f ₆ , 6 f ₂₆		
---	802	804 x 2	A, B	85 f ₆ , 6 f ₂₆		
765	770	---	B	---		
692	695	686	B	85 f ₃ , 8 f ₆ , 6 f ₅		
		685	A	85 f ₃ , 8 f ₆ , 6 f ₅		
656	654	645	A	85 f ₃ , 5 f ₁ , 5 f ₅ , 6 f ₆		
630	629	635	A	56 f ₃ , 22 f ₂₃ , 9 f ₆ , 4 f ₅ , 4 f ₁₁		
550	552	547	A	24 f ₁ , 30 f ₂₃ , 20 f ₃ , 7 f ₆ , 4 f ₉		
		331	A	93 f ₈		
		228	B	50 f ₈ , 23 f ₁₀ , 11 f ₇ , 10 f ₉		
		219	B	64 f ₁₀ , 20 f ₇ , 11 f ₉		
200		199	B	94 f ₁₀ , 6 f ₇		
196		197	B	96 f ₈		
116		117 x 2	2B	98 f ₁₂		
		116 x 2	2B	99 f ₁₃		

Tableau 4. Fréquences observées et calculées, DEP du Tétraméthylidisiloxane liquide. (dp : dépolarisé ; p : partiellement polarisé ; tp : totalement polarisé).

VI. Attribution des bandes

L'ensemble des modes normaux calculés sont attribués en s'appuyant à la fois sur les résultats de la DEP et les déplacements atomiques cartésiens. Les spectres Raman correspondant aux polarisations VV et VH ont également été utilisés pour déterminer les attributions des différentes bandes observées. Les régions spectrales 3500-1800 et 1500-100 cm^{-1} ont été successivement examinées.

- Région Des hautes fréquences : 3500-1800 cm^{-1}

- Modes d'élongations CH_3 et Si-H

Dans cette région sont attendus les modes d'élongations C-H des unités CH_3 et Si-H. En accord avec les résultats de la DEP (cf tableau 4), les nombres d'onde calculés à 2964; 2902 et 2133 cm^{-1} correspondent respectivement aux bandes observées autour de 2964, 2905 et 2134 cm^{-1} à la fois sur les spectres Raman et infrarouge.

La raie totalement dépolarisée et située autour de 2964 cm^{-1} correspond au mode d'élongation antisymétrique de la liaison C-H. Le mode symétrique correspondant est quant à lui associé à la bande apparaissant autour de 2905 cm^{-1} .

Quant aux bandes observées autour de 2134 cm^{-1} (infrarouge) et 2131 cm^{-1} (Raman), elles décrivent les élongations des liaisons Si-H. Les spectres Raman correspondant aux polarisations VV et VH montrent que la raie liée au mode d'élongation symétrique C-H est totalement polarisée alors que celle correspondant à l'élongation de la liaison Si-H ne l'est que partiellement.

L'analyse des déplacements atomiques met en évidence que les 4 modes calculés correspondant à l'élongation symétrique de la liaison C-H (97 % f_{CH}) sont de type A. En revanche, les modes calculés à 2133 et 2132 cm^{-1} et décrivant l'élongation Si-H sont de type A et B respectivement. Ceci explique que la bande unique observée autour de 2131 cm^{-1} résultant de la combinaison de ces modes soit partiellement polarisée.

Ces résultats sont en très bon accord avec les données bibliographiques relatives aux analyses spectrales de quelques composés organosiliciés. En effet, d'après les calculs développés par D. Fisher et al pour le Tétraméthylsilane [20] et ses composés isotopomères, les fréquences associées aux modes d'élongations C-H apparaissent respectivement à 2960 et 2900 cm^{-1} .

Selon ces mêmes données de la littérature [22-23], le mode d'élongation de la liaison Si-H qui n'est que très peu couplé avec les autres modes de vibrations se situe entre 2100 et 2200 cm^{-1} . Sa position dépend du caractère inductif des autres substituants attachés à l'atome de silicium. Ainsi, pour le disiloxane pur ($-\text{Si}-\text{H}_3$), ce mode est calculé autour de 2194 cm^{-1} alors qu'il n'est observé qu'à 2134 cm^{-1} pour la molécule de TMDSI ($\text{H}-\text{Si}-\text{CH}_3$). Rappelons par ailleurs que le caractère partiellement polarisé du mode d'élongation Si-H avait également été évoqué par J. Koput lors de l'analyse des coordonnées normales du Disiloxane pur [24]. Considérant une symétrie C_{2v} , il avait calculé pour ce vibreur deux modes à 2187 et 2181 cm^{-1} respectivement de type A_1 et A_2 .

Comme tous les composés organosiliciés, le TMDSI est très hygroscopique. Ceci explique la présence de la large bande centrée autour de 3300 cm^{-1} sur le spectre infrarouge (cf figure 2). Elle est due à une hydrolyse partielle du composé lors de son transfert dans la cellule I R. Cependant, étant donné que le TMDSI comporte des groupements $\text{Si}-\text{CH}_3$ difficilement hydrolysables, cette hydrolyse partielle est très faible.

Enfin comme prévu, les modes associés aux bandes situées aux hautes fréquences sont très peu couplés avec les autres vibrations ($\text{DEP} > 96\%$). Ce faible couplage explique le meilleur accord obtenu pour ces modes entre les fréquences observées et calculées.

- Région des moyennes et basses fréquences. (1500 - 100 cm^{-1})

L'analyse spectrale des modes de vibration apparaissant dans cette région est plus complexe en raison des couplages existant entre les différents mouvements. Toutefois, les modes attendus dans cette région sont ceux correspondant aux mouvements d'élongation et de déformation des groupements $-\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{H}-\text{Si}-\text{X}$ et $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$.

- Vibrations -Si - CH₃ :

- Modes de cisaillement CH₃

D'après les résultats de la DEP (cf tableau 4), les modes calculés entre 1420-1410 et 1260-1245 cm⁻¹ correspondent aux déformations de l'angle HCH (δ CH₃). Les deux bandes observées respectivement autour de 1420 et 1260 cm⁻¹ correspondent aux modes calculés dans ces régions. La raie observée en infrarouge autour 1420 cm⁻¹ est très intense alors qu'elle apparaît sur le spectre Raman sous forme d'une bande très large, totalement dépolarisée et centrée sur 1417 cm⁻¹. Nous l'avons attribuée au mode de déformation antisymétrique CH₃ (δ_a HCH). De même, la bande observée autour de 1258 cm⁻¹ est très intense en infrarouge. Cette bande qui est très polarisée sur le spectre Raman décrit le mode de déformation symétrique CH₃ (δ_s HCH)

Comme le montre les résultats de la DEP. (97 % f_{HCH}), le mode de déformation antisymétrique (δ_a HCH) est très peu couplé aux autres vibrations Si-CH₃. En revanche, le mode de déformation symétrique (δ_s HCH) l'est davantage; en particulier avec les élongations des liaisons Si-C et le mode de déformation δ HCSi de l'angle HCSi (32 % f_{HCSi}). De tels couplages avaient également été observés par D.Fisher et al [20] lors de l'analyse des modes normaux du Tétraméthylsilane. Selon leurs travaux, le mode associé à la déformation symétrique de l'angle HCH dépend à environ 40 % de f_{HCH} et à 41 % des constantes correspondant aux autres vibrations de Si-CH₃.

Selon la majorité des données bibliographiques [25-26-27] , le mode de déformation symétrique HCH est très sensible à l'électronégativité de l'élément X du groupement X-CH₃. Ceci explique que la fréquence associée à ce mode varie en général entre 1282 et 1250 cm⁻¹. Enfin le mode antisymétrique (δ_a HCH) n'est quasiment pas couplé aux autres vibrations de X-CH₃ comme cela a déjà été mis en évidence pour la molécule de TMDSI.

- Mode de rotation dans le plan CH₃

Le mode décrivant la rotation dans le plan du groupement CH₃ dépend très spécifiquement de la constante de force XCH du groupement X-CH₃. De plus, comme pour la déformation symétrique de l'angle HCH (δ_s HCH), ce mode est également fonction de l'électronégativité de l'atome X. Ainsi, plus l'élément X est électronégatif, plus la fréquence correspondant à ce mode augmente. Typiquement, sa fréquence est observée en absorption infrarouge entre 855-765 cm⁻¹ et au voisinage de 1016 cm⁻¹ lorsque X correspond respectivement au silicium et au chlore [26-27].

Concernant la molécule de TMDSI, nous avons attribué la fréquence calculée à 851 cm⁻¹ au mode de rotation plane du groupement -Si-CH₃. Les raies correspondantes sont observées autour de 840 et 832 cm⁻¹ respectivement en Raman et infrarouge et dépendant essentiellement de la constante de force SiCH (88 % f_{SiCH})

- Modes d'élongation de la liaison Si-C

Les modes attribuables aux vibrations d'élongation des liaisons Si-C du groupement Si-CH₃ sont ceux calculés respectivement à 686, 645 et 635 cm⁻¹. Les bandes observées associées à ces modes apparaissent respectivement autour de 692, 656 et 630 cm⁻¹ et autour de 686, 645 et 638 cm⁻¹ sur les spectres Raman et infrarouge. Sur les spectres Raman, la bande apparaissant autour de 692 cm⁻¹ est partiellement polarisée. Elle correspond à l'élongation antisymétrique de la liaison Si -C (vs Si-CH₃).

La polarisation partielle observée est due au fait que cette bande est la somme de deux bandes calculées à 686 et 685 cm⁻¹, respectivement d'espèce B et A. En revanche, les deux modes calculés à 645 et 635 cm⁻¹ sont d'espèce A. Ils décrivent les élongations symétriques de la liaison Si-C (vs Si-CH₃). Contrairement au mode antisymétrique qui n'est que faiblement couplé aux autres vibrations Si-CH₃ (85% f_{SiC} ; 8% f_{SiCH}), les modes symétriques sont partiellement couplés aux vibrations liées au pont siloxane -Si-O-Si- .

Selon la littérature plus on tend vers la fréquence caractéristique des élongations symétriques -Si-O-Si- ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$), plus cette contribution devient importante. Ainsi, le mode calculé à 645 cm^{-1} ne dépend que d'environ 5 % de $f_{\text{Si-O}}$ alors que celui calculé à 635 cm^{-1} est très dépendant des interactions entre les déformations des angles CSiO et SiOSi ($\sim 22 \%$). La mise en évidence de telles corrélations entre les vibrations Si-CH₃ et celles attachées au pont -Si-O-Si- apparaît essentielle.

En effet, en s'appuyant sur l'existence de ces corrélations, il est possible de proposer interprétation correcte des changements de profil des bandes caractéristiques des groupements siloxanes dans les composés polyorganosiliciés lorsque ces derniers sont utilisés soit à l'état pur ou lorsqu'ils interviennent dans des composés plus complexes.

- Déformation de l'angle CSiC et torsion Si-C

Dans la région des basses fréquences ($\nu < 500 \text{ cm}^{-1}$), le mode calculé à 197 cm^{-1} ne dépend que de la constante de force associée à la déformation δCSiC de l'angle CSiC (94% f_{CSiC}). Ce mode correspond à la large bande totalement dépolarisée observée sur le spectre Raman et centrée autour de 196 cm^{-1} .

Enfin, quoique difficilement détectables en raison de leur proximité avec la raie excitatrice, les bandes calculées respectivement à 117 et 116 cm^{-1} (98 % $\tau\text{Si-C}$) correspondent aux vibrations de torsions Si-CH₃ ($\tau\text{Si-CH}_3$).

- Vibration de déformation $\delta\text{H-SiX}$ (X = C ou O)

Les bandes correspondant aux modes de déformation des angles H-SiO et H-SiC ne sont pas observées. Toutefois, les modes calculés autour de 1320 et 920 cm^{-1} sont associés à ces vibrations : 1320 cm^{-1} (41 % f_{HSiO}) et 920 (89 % f_{HSiC}). Ces modes sont respectivement d'espèce A et B. Comme le montre la DEP, le mode de déformation δHSiO est très couplé aux autres modes de la molécule ; en particulier à la déformation δHSiC ($\sim 28 \%$). Cette dernière est couplée au mode de déformation $\delta\text{Si-CH}_3$. Enfin, ces deux modes présentent de faibles couplages avec respectivement les modes d'élongation Si-O (8%) et Si-C (4%).

- Vibrations liées au pont Si-O-Si

Selon la littérature, les modes de vibration caractéristiques du pont Si-O-Si correspondent aux bandes observées autour de 1100 et 600 cm^{-1} [23]. Ces deux bandes sont attribuées respectivement aux élongations antisymétrique et symétrique de la liaison Si-O.

Concernant la molécule de TMDSI, le mode attendu autour de 1100 cm^{-1} correspond à la raie très intense apparaissant à 1063 cm^{-1} en absorption infrarouge. La raie équivalente apparaît sur le spectre Raman sous forme d'une bande large d'intensité moyenne, totalement dépolarisée et centrée autour de 1086 cm^{-1} . Ce mode quasiment pur (96 % f_{SiO}) correspond au mode d'élongation antisymétrique va SiO, en accord avec les données de la littérature.

Au mode d'élongation symétrique correspondent autour de 550 cm^{-1} une bande très polarisée sur le spectre Raman et une bande de plus faible intensité sur le spectre I R (cf fig.3). Contrairement au mode antisymétrique, le mode symétrique est fortement couplé aux vibrations Si-CH₃ (~30%) et partiellement à l'élongation symétrique Si-C (~20%). Ces résultats confirment bien nos observations précédentes relatives aux couplages entre les vibrations Si-CH₃ et celles faisant intervenir le pont Si-O-Si; ces couplages deviennent en effet importants lorsque les nombres d'ondes calculés, caractéristiques des élongations symétriques de la liaison Si-C, s'approchent de 600 cm^{-1} .

Le mode de déformation de l'angle Si-O-Si a été peu discuté dans la littérature. Koput et al ont effectué l'analyse en coordonnées normales du disiloxane en considérant le squelette Si-O-Si successivement linéaire (D_{3h}) et plié (C_{2v}). Ils ont en outre mis en évidence la corrélation entre le mode d'élongation antisymétrique Si-O et la valeur de l'angle Si-O-Si pour les deux types de symétries considérés. Cependant, ils n'ont pas proposé une valeur de fréquence attribuable au mode déformation de l'angle Si-O-Si.

Peu avant les travaux de J. Koput et al, J.R. Durig et al [28] avaient également proposé le potentiel responsable de la déformation de l'angle Si-O-Si pour cette même molécule. D'après leur travaux, la fréquence de vibration correspondant à ce mode doit se situer aux très basses fréquences autour de 75 et 67 cm^{-1} respectivement pour le disiloxane et son isotopomère complètement deutéré

Pour les autres composés comportant des ponts -Si-O-Si- partiellement ou totalement substitués, ce mode a rarement fait l'objet d'une discussion d'une part, parce que sa fréquence estimée très basse est difficilement observée et d'autre part, en raison de l'insuffisance de données bibliographiques relatives aux analyses en coordonnées normales pour ces composés.

Toutefois, pour la molécule de TMDSI, le nombre d'ondes calculé à 52 cm^{-1} et dépendant à environ 89 % de la constante de force f_{SiOSi} pourrait correspondre au mode de déformation SiOSi

Cependant, ce mode n'apparaît clairement dans nos calculs que, lorsque seules les constantes de force principales (termes diagonaux) sont introduites dans la matrice F. Cependant, à ce stade précis du calcul, les valeurs des nombres d'ondes caractéristiques des élongations du pont SiOSi sont très éloignées des fréquences observées. L'introduction progressive dans le champ de forces des termes non diagonaux, en particulier de ceux faisant intervenir le pont Si-O-Si, conduisent à des fréquences calculées pour les élongations Si-O-Si proches de celles observées. Cependant, comme conséquence de l'ajustement des modes d'élongation Si-O-Si, il n'apparaît plus dans nos calculs de mode lié spécifiquement à la déformation Si-O-Si . Ces observations nous ont amené à conclure, en accord avec les travaux menés par Koput et al, qu'un mode spécifique de la déformation Si-O-Si n'apparaît à cause des couplages entre les mouvements du pont Si-O-Si et ceux des autres unités. Ces conclusions doivent cependant être appuyées par des études plus approfondies incluant notamment l'analyse du TMDSI ^{18}O substitué.

Quoique non observé, le mode calculé à 197 cm^{-1} correspond à la déformation δCSiO de l'angle CSiO . Ce mode est couplé aux vibrations de déformation δCSiC et δHSiX des groupements Si-CH₃ et H-SiX.

Les modes de torsion Si-O calculés respectivement à 41 et 20 cm^{-1} ne peuvent être observés dans nos conditions expérimentales. Ces modes sont très peu couplés (94 et 95 % τ SiO).

Enfin, une autre bande apparaît sur le spectre infrarouge autour de 880 cm^{-1} . Cette bande correspond au nombre d'ondes calculé autour de 900 cm^{-1} . Ce mode est spécifique d'un couplage entre les mouvements d'élongations Si-O et Si-CH₃. Pour la molécule de TMDSI Cette bande n'est pas détectée sur le spectre Raman. Cependant, elle apparaît systématiquement sur les spectres Raman des composés polysiloxanes pour lesquels 3 groupements CH₃ sont liés au même atome de silicium (CH₃)₃-Si-O-Si- tels l'hexaméthylidisiloxane (890 cm^{-1}) et le décaméthylidisiloxane (880 cm^{-1}) (cf chapitre 4, application C).

Nous avons résumé dans le tableau 5 les attributions proposées pour les différentes bandes observées sur les spectres Raman et infrarouge de la molécule de TMDSI. Les principaux couplages vibrationnels entre les modes Si-CH₃ et Si-O-Si ont également été reportés dans ce tableau.

Position des bandes (cm^{-1})		Attribution
Raman	Infrarouge	
2964	2966	vas CH ₃
2905	2902	vs CH ₃
2131	2134	vs Si-H
1417	1420	δ as CH ₃
1258	1257	δ s CH ₃
1086	1063	vas SiOSi
....	880	ν SiO* + ν SiC
840	832	δ HCSi
765	770	vas SiC
692	695	vas SiC
656	654	vs SiC
630	629	vs SiC* + ν SiO
550	552	vs SiO* + ν SiC
200	δ CSiC
116	tors. SiC

Tableau 5. Attributions des bandes observées du Tétraméthylidisiloxane liquide (300°K).
(*): contribution principale.

VII Conclusion

En résumé, l'analyse en coordonnées normales menée pour le TMDSI nous a permis de proposer une attribution complète des bandes Raman et infrarouge observées. Nous avons mis en évidence les couplages vibrationnels entre les modes apparaissant aux moyennes fréquences ($1500-500\text{ cm}^{-1}$). Plus particulièrement, nous avons montré que les bandes situées autour de 600 et 880 cm^{-1} sont associées à des modes spécifiques du couplage entre les vibrations Si-CH₃ et Si-O-Si.

Cette analyse va nous aider pour attribuer complètement les spectres de vibration de quelques composés organométalliques (-Si-C-). Cependant, les composés impliqués directement ou sous forme de produits réactionnels dans les processus industriels de formation des revêtements auxquels nous nous intéressons sont ceux comportant plutôt des groupements alkoxy: métal-alkoxide (Si-O-R).

Ainsi, en complément à l'étude des modes normaux du TMDSI, il nous est apparu indispensable d'entreprendre l'analyse vibrationnelle d'un composé Alkoxide: le Tétraéthoxysilane qui est le monomère employé dans les processus industriels. Cette analyse supplémentaire permettra en effet une interprétation plus complète des spectres de vibration de toute une série de composés alkyl et alkoxy siliciés, ce qui n'est pas sans intérêt en vue d'une utilisation industrielle éventuelle de l'un de ces composés.

B: Analyse vibrationnelle du Tétraéthoxysilane

I. Introduction

L'attribution complète des modes de vibration du Tétraéthoxysilane liquide [29] est en effet indispensable pour le suivi des mécanismes mis en jeu dans les processus sol-gel conduisant à l'élaboration de films protecteurs de silice (cf chapitre 5). Quelques travaux relatifs aux spectres de vibration (IR et Raman) du Tétraéthoxysilane (TEOS) ont été publiés [30-31]. Cependant, les attributions les plus complètes proposées pour ce composé ne concernent que la région des déformations C-H [32] . Les attributions relatives notamment aux vibrations des unités tétraédriques SiO_4 s'averant malheureusement encore trop incomplètes.

De même que pour la molécule de Tétraméthylidisiloxane (TMDSI) aucune donnée spécifique à la structure moléculaire du TEOS n'est disponible. Récemment, M.G.M. Van der Vis et al [33] ont proposé une attribution des différentes bandes observées (IR et Raman) du TEOS aussi bien à l'état liquide que gazeux; les fréquences observées sur les spectres de ce composé dans ces deux états étant approximativement identiques.

Cependant, étant donné que ces auteurs n'ont effectué aucun calcul des modes théoriques, les couplages vibrationnels qui existent très certainement d'une part au sein des unités SiO_4 , et d'autre part entre celles-ci et les groupements alkoxy $-\text{OC}_2\text{H}_5$ n'ont pu être discutés. Or, la connaissance de tels couplages apparaît essentielle pour suivre l'évolution de ce composé lors de son utilisation à des fins industrielles. Par ailleurs, le calcul des modes théoriques aurait également permis de connaître les nombres d'ondes de très basses fréquences associés aux modes de déformations des angles SiOC et aux torsions C-O et Si-O ; ceux -ci étant indispensables pour le calcul des fonctions thermodynamiques que M.G.M. van der Vis et al ont également mené pour le TEOS gazeux. Le calcul des fonctions qu'ils proposent n'a été possible que parcequ'ils ont fait l'hypothèse que les fréquences des vibrations δSiOC étaient égales à celles déterminées par calculs ab initio pour le TMOS et son isotopomère complètement deutéré (321, 226, 172 et 114) [34]; les fréquences des torsions C-O et Si-O ayant été fixées respectivement à 27 et 13 cm^{-1} .

De même, compte tenu de l'inexistence de la structure moléculaire, les paramètres structuraux également nécessaires pour le calcul des fonctions thermodynamiques ont été estimés à partir des structures obtenues expérimentalement (diffraction d'électrons) pour le TMOS [35] ainsi que pour le Tétraméthoxyméthane (TMOM) [36] gazeux. Ces estimations étant principalement fondées sur l'hypothèse de structures moléculaires approximativement de symétrie S_4 , comparables pour ces 3 composés (TEOS, TMOS et TMOM).

La présente étude est donc un complément aux analyses vibrationnelles précédemment développées par M.G.M. van der Vis et al pour le TEOS liquide (et gazeux). Elle a pour principaux objectifs:

- la détermination d'une géométrie moléculaire optimisée à l'aide du logiciel de mécanique moléculaire MMX déjà utilisé pour la molécule de TMDSI.
- le calcul des différents modes normaux du TEOS à partir de la structure précédemment optimisée.
- de proposer une attribution des modes fondamentaux et, s'appuyant sur les résultats de ces calculs, mettre en évidence les principaux couplages vibrationnels.

Le calcul des modes normaux a été mené de façon concomitante pour le composé complètement deutéré $\text{Si}-(\text{OC}_2\text{D}_5)_4$. Ce qui nous a permis d'une part d'obtenir un champ de forces physiquement acceptable et d'autre part d'effectuer une meilleure analyse des vibrations plus particulièrement liées aux unités $\text{Si}-(\text{OC})_4$.

II Partie expérimentale

Les spectres Raman enregistrés dans les configurations de polarisation VV et VH dans la gamme $100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ et ceux enregistrés en infrarouge entre 400 et 3500 cm^{-1} pour le Tétraoéthoxysilane liquide sont reportés sur les figures 1 et 2.

Pour l'isotopomère complètement deutéré $\text{Si}-(\text{OC}_2\text{D}_5)_4$ (TEOD), seul le spectre Raman de polarisation VV est comparé (figure 3) à celui du composé pur (TEOS).

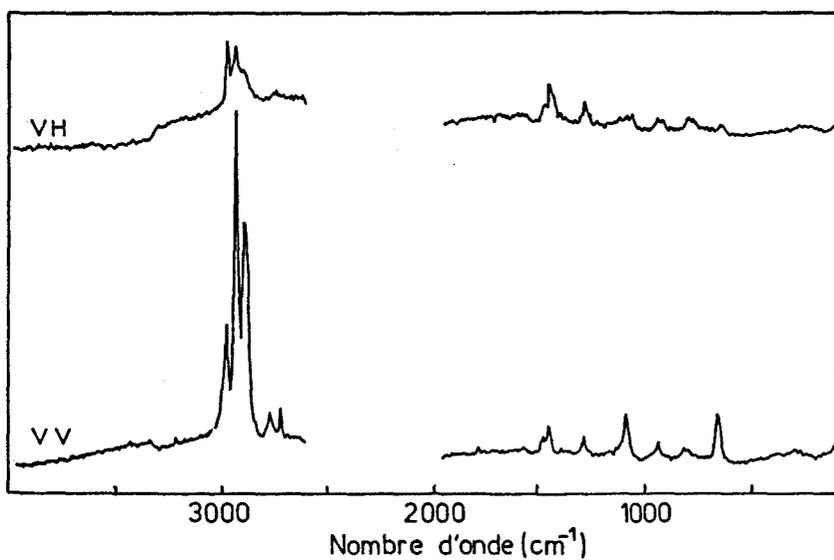


Figure 1. Spectres Raman (Polarisation VV et VH) du Tétréthoxysilane liquide ($100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$).

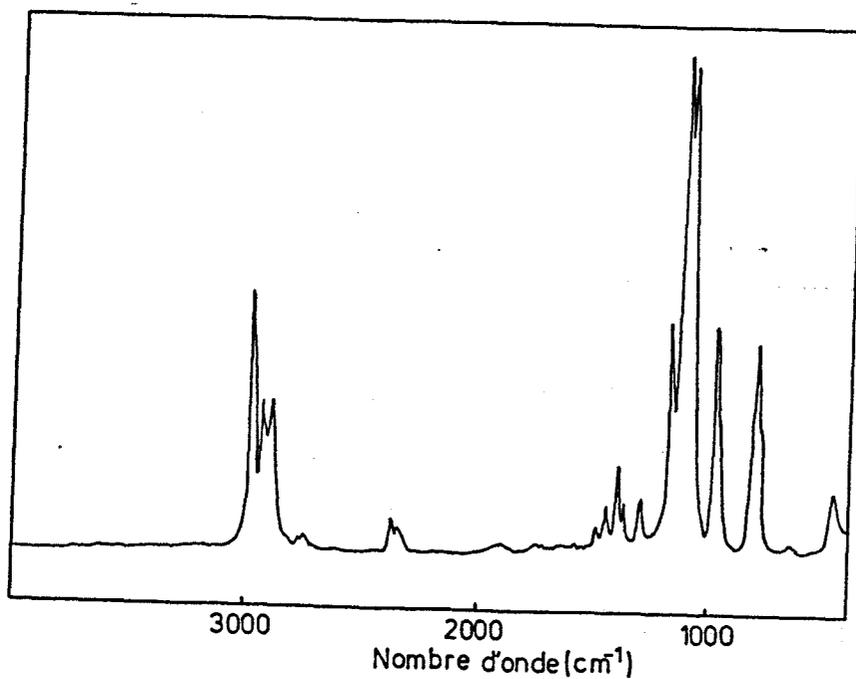


Figure 2. Spectre infrarouge du Tétréthoxysilane liquide ($400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$).

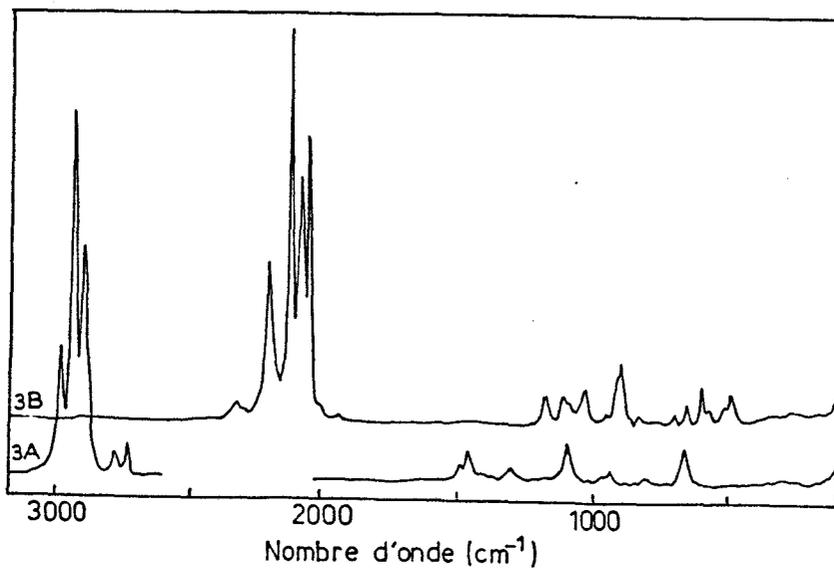


Figure 3. Spectres Raman du Tétraéthoxysilane liquide (100-3500 cm^{-1}).
 3A : Composé monomère $[\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$.
 3B : Isotopomère deutéré $[\text{Si}-(\text{OC}_2\text{D}_5)_4]$.

III Modèle et paramètres structuraux

La structure moléculaire optimisée du TEOS est représentée sur la figure 4 ci-dessous. Les paramètres moléculaires correspondants sont consignés dans le tableau 1. Ceux-ci sont comparés aux données équivalentes pour les molécules de TMOS [35] et d'éthanol (EtOH) [37].

Paramètre	TEOS	TMOS		EtOH
		r ^e	r ^g	
Si-O	1,640	1,646	1,613	...
C-O	1,430	1,435	1,414	1,430
C-C	1,540	1,534
C-H ₂	1,120	1,093
C-H ₃	1,110	1,082	1,120	1,093
O-Si-O	115,30	107,4	106,0	...
SiOC	120	131,9	122,3	...
COH	108,53
CCO	108,37	107,33
OCH	109,9	107,4	111	...
H ₂ CC	109,31	110,30
H ₃ CC	111,05	110,30
H ₂ CH	109,47	109,08
H ₃ CH	107,84	108,6 3	108,63	107,63

Tableau 1 . Paramètres structuraux du Tétrahéoxysilane (TEOS) Comparés à ceux du Tétraméthoxysilane (TMOS) et de l'Ethanol (EtOH) gazeux.
(*Les longueurs de liaisons sont angströms et les angles en degré).

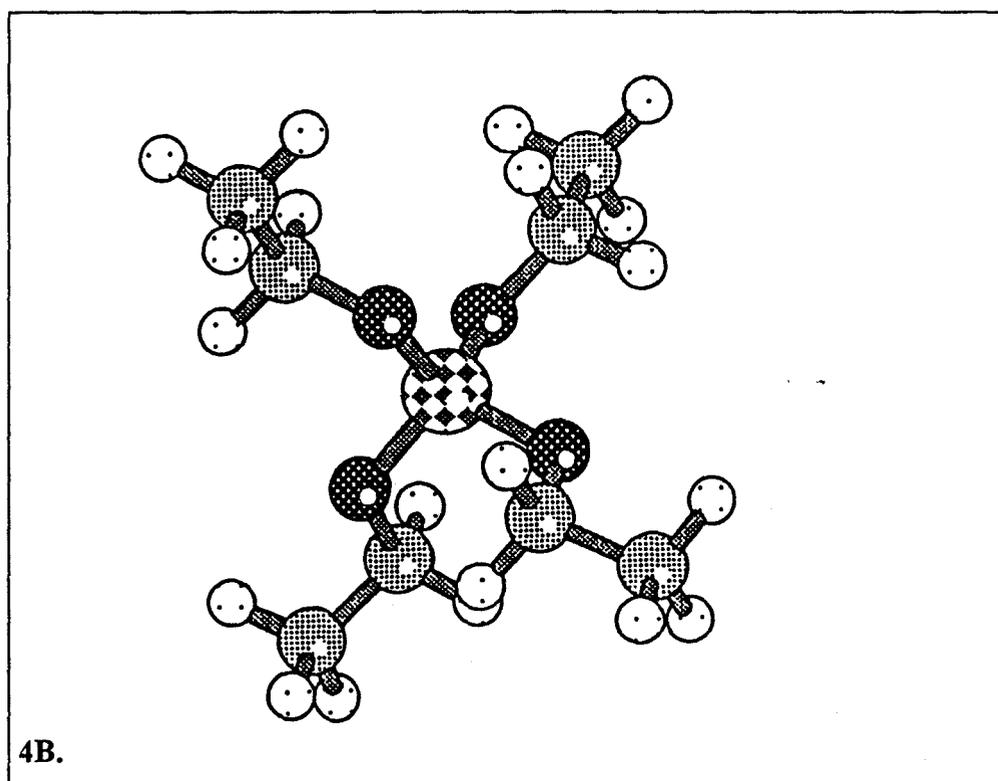
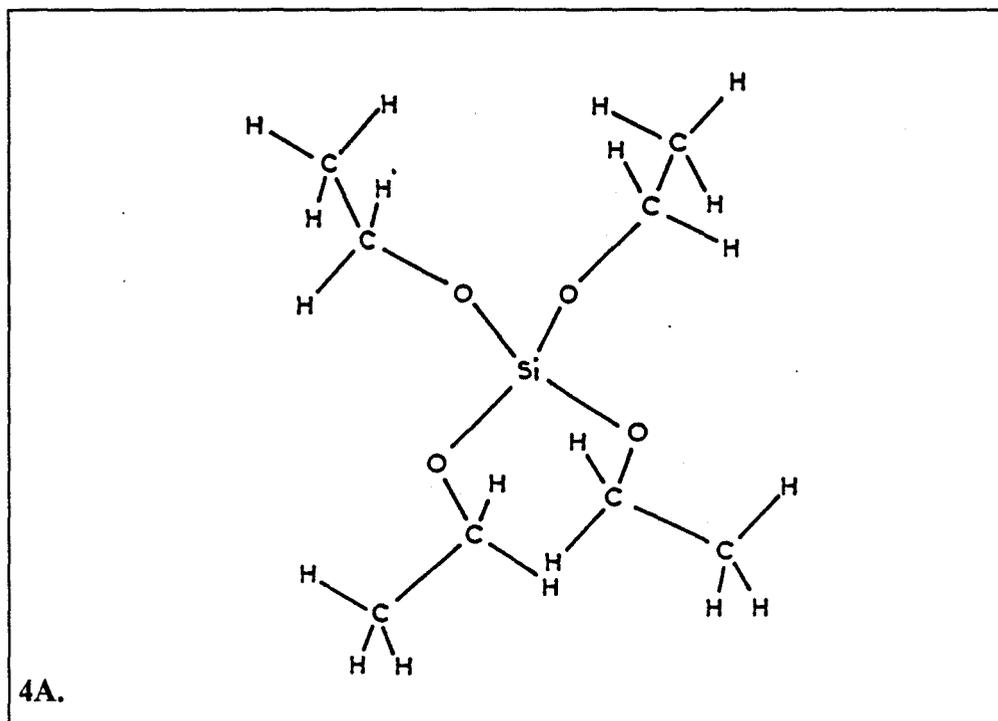


Figure 4. Structure moléculaire optimisée du Tétréthoxysilane : $\Delta E = 9,67$ kcal/mole ; $\Delta H_f = -124,76$ kcal/mole.

- 4A. Schématisation des liaisons atomiques.
 4B. Schématisation des Sphères atomiques.

Nous constatons que pour le groupement alkoxy $O-C_2H_5$, les paramètres structuraux ont quasiment les mêmes valeurs aussi bien pour le TEOS que pour l'éthanol ; ce qui permet de supposer que les fréquences de vibration de ces unités doivent être voisines pour ces unités dans les deux composés. La plupart des paramètres optimisés par calculs de mécanique moléculaire (MMX) sont en bon accord avec les données expérimentales existantes (diffractions d'électrons) pour le TMOS.

IV. Elaboration d'un logiciel adapté au calcul des modes normaux des molécules de grande taille : Sysvib

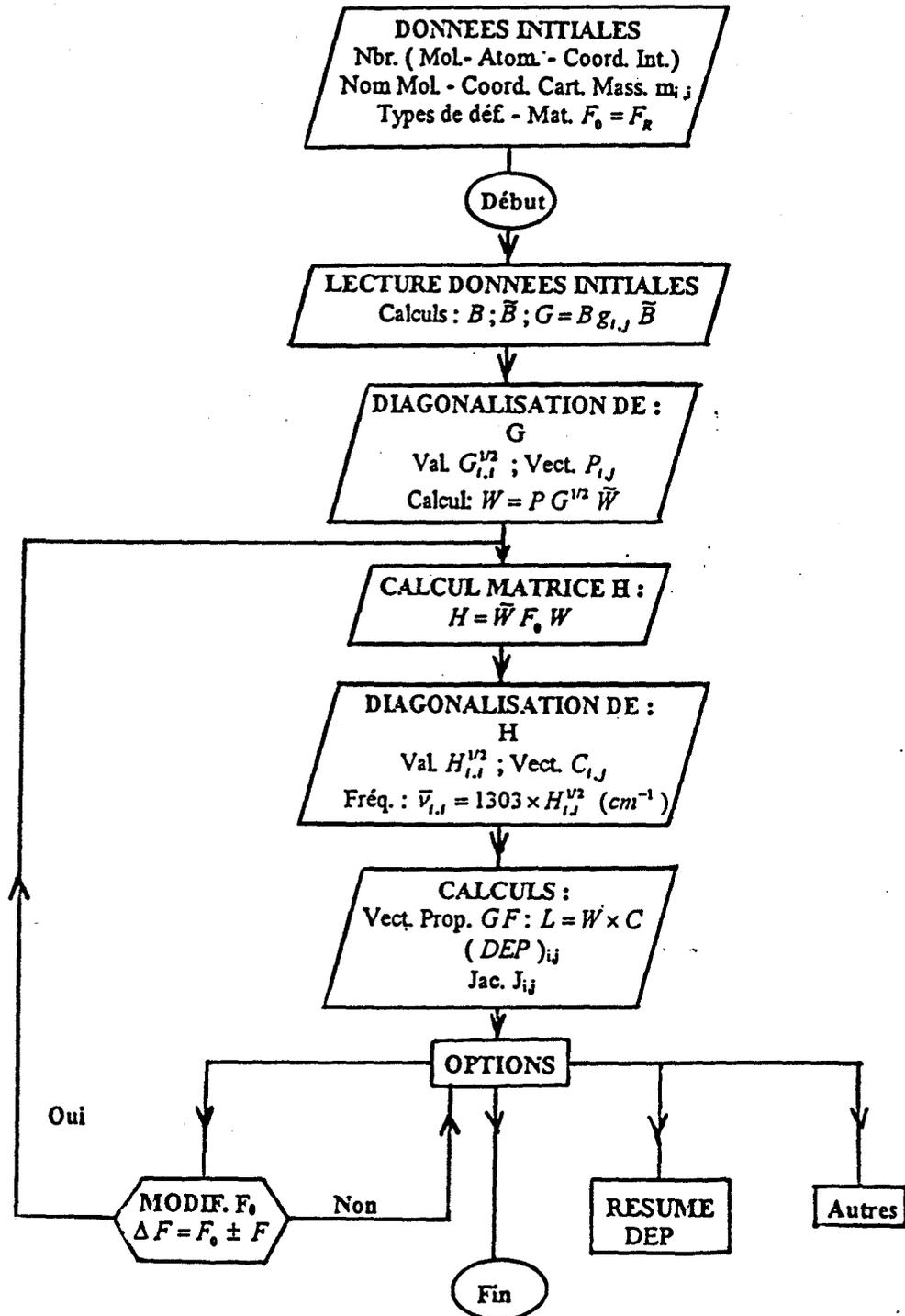
Etant donnée que la version du programme Spsim précédemment utilisée pour le TMDSI ne permet que le calcul des modes normaux de molécules ayant au maximum 23 atomes, nous n'avons pu nous en servir pour la molécule de TEOS qui en possède 33. Ainsi, à partir du programme Climax initialement écrit par D.J Kearly [38] pour le calcul des intensités de diffusions neutroniques et des modes normaux de molécules de tailles réduites (~15 atomes), nous avons élaboré un logiciel de modélisation Sysvib (Simulation de Systèmes Vibratoires moléculaires).

IV.1 Présentation du programme Sysvib

Comme Climax, le programme Sysvib est basé sur la méthode classique GF de Wilson. Il utilise également la méthode suggérée par Myazawa (cf chapitre 3, § II.2.4) pour la diagonalisation du produit matriciel GF qui est non symétrique.

Les modifications essentielles apportées dans l'élaboration de Sysvib par rapport au programme Climax résident essentiellement dans sa compacité; Sysvib ne se limitant qu'au calcul des modes normaux de modèles moléculaires. Cependant, ce programme utilisant à la fois le principe de l'allocation dynamique de mémoire et les instructions de co-processeurs numériques du type 287 ou supérieur rend possible le calcul des modes normaux rapide pour des modèles de tailles relativement importantes (57 atomes dans sa version actuelle). Nous avons ci-après reporté les différentes étapes de calcul du programme Sysvib.

- Organigramme de Sysvib :



IV.2 Tests de validation

En vue d'utiliser Sysvib pour le calcul des modes normaux du Tétraéthoxysilane, plusieurs tests de validation ont été effectués. Ceux-ci ont principalement consisté en la comparaison des modes calculés à l'aide de ce logiciel à partir de quelques modèles moléculaires avec ceux obtenus à l'aide de logiciels déjà existants tels que Spsim et Climax. A titre d'exemple, nous présentons les résultats de deux essais respectivement menés sur les molécules d'éthanol et de Tétraméthylidisiloxane.

L'éthanol ($\text{H}-\text{OC}_2\text{H}_5$) a été retenu comme exemple de molécules de petites tailles pour lesquelles l'analyse en coordonnées normales peut aisément être menée en utilisant aussi bien Sysvib que les programmes de calculs Spsim ou Climax. De plus, ce choix présente un double avantage :

Cette analyse peut d'une part permettre d'obtenir un jeu de constantes de forces adéquat pour le groupement éthoxy $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$; celles-ci pouvant être utilisées ultérieurement comme constantes de forces de départ pour les vibreurs des unités éthoxy dans la molécule de TEOS [$\text{Si}-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$].

D'autre part, l'éthanol jouant le rôle d'agent homogénéisant des systèmes TEOS/ H_2O utilisés pour l'élaboration des préhydrolysats (cf chapitre 5), l'analyse en coordonnées normales de ce composé présente beaucoup d'intérêts.

Quant au second modèle, à savoir le TMDSI pour lequel les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel Spsim (cf chapitre 4, application A), il devrait nous permettre de conclure quant à l'utilisation de Sysvib pour l'étude de modèles plus élaborés tels les poly-alkoxysilanes.

IV.2 α Analyse en coordonnées normales de l'éthanol

Jusqu'en 1960, seuls le méthanol et les espèces isotopiques correspondants avaient fait l'objet d'analyses vibrationnelles complètes grâce aux travaux de M. Falk et E. Whalley [39]. L'interprétation des différentes bandes IR qu'ils avaient fait ont été plus tard confirmées par les calculs de champ de forces relatifs aux espèces monomères de Margotti-Maclou [40] et de G. Zerbi [41].

En effet, la plupart des travaux se rapportant aux alcools primaires ont été souvent limités au domaine spectral des vibrations de valence νOH . Les principaux résultats de ces analyses sont consignés dans les ouvrages de C.G. Pimental [42] et de L.J. Bellamy [43].

Ainsi, outre la première monographie reportée par M. Chizuko et al [44] sur la molécule d'éthanol, M.L. Josien et J. P. Perchard se sont consacrés à l'analyse vibrationnelle complète de l'éthanol aussi bien à l'état liquide (pur et dilué) que gazeux. Ils ont effectué les attributions des différentes bandes observées (IR et Raman) à partir de substitutions isotopiques des espèces monomères. Les discussions correspondantes sont résumées dans les références [45] et [46] et présentées en détails dans la thèse de J. P. Perchard [47]

Dans cette étude, nous proposons une attribution des différentes bandes observées de l'éthanol en phase liquide après avoir effectué le calcul des modes normaux correspondant à la fois au monomère ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$) et à l'espèce complètement deutérée ($\text{C}_2\text{D}_5\text{-OD}$).

- Spectres de vibration

Les spectres Raman ($100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$) et infrarouge ($400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$) de l'éthanol liquide pur $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ (ETOH) sont représentés sur les figures 5 et 6. Le spectre Raman de l'espèce deutérée $\text{C}_2\text{D}_5\text{-OD}$ (ETOD) est consigné sur la figure 7.

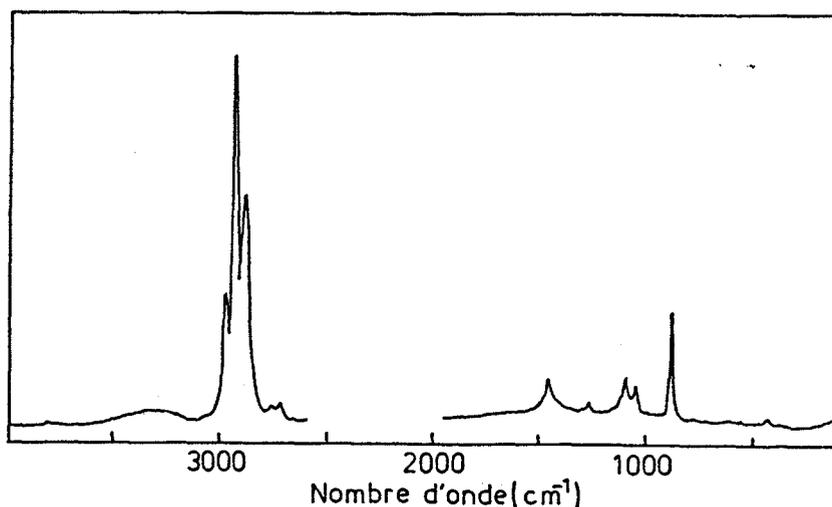


Figure 5. Spectres Raman (Polarisation VV) de l'éthanol liquide. ($100\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$).

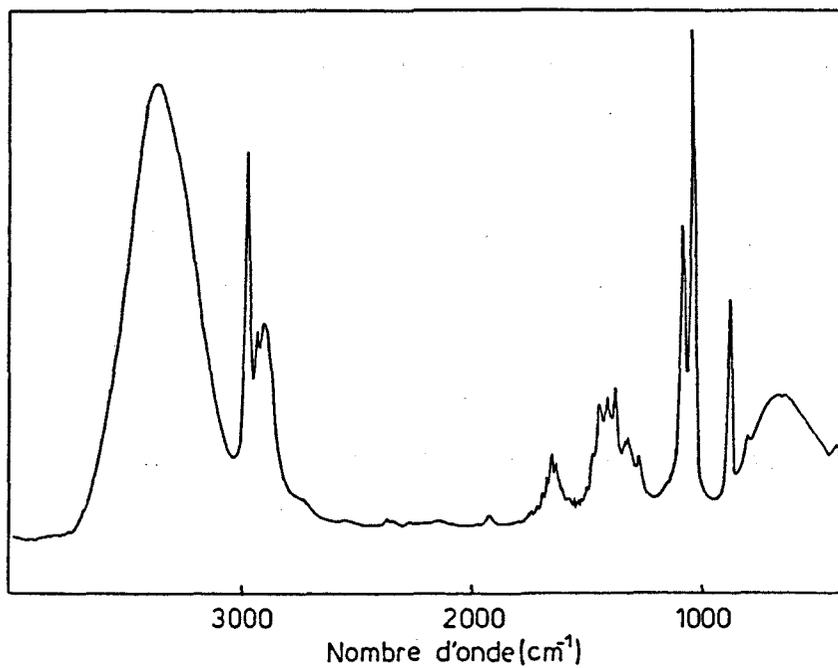


Figure 6. Spectres infrarouge de l'éthanol liquide.
(400-3500 cm^{-1}).

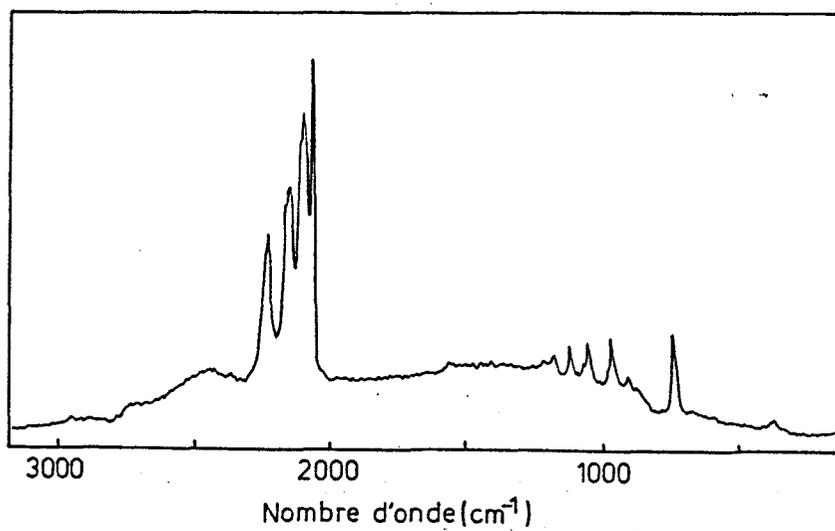


Figure 7. Spectres Raman (Polarisation VV) de l'éthanol deutéré
[$\text{C}_2\text{D}_5\text{-OD}$] (100-3500 cm^{-1}).

- Analyse en coordonnées normales

L'analyse conformationnelle des alcools primaires a fait l'objet de plusieurs publications. Les travaux d'Allinger et Chung [48] fondés sur des calculs de mécanique moléculaire sont les plus complets. Les paramètres structuraux nécessaires pour le calcul des modes normaux de l'éthanol ont été tirés de ces travaux.

Si on considère la géométrie pour laquelle l'hydrogène de la fonction alcool est situé dans le plan du squelette CCO, la molécule d'éthanol possède une symétrie de type C_s et les 21 vibrations se répartissent selon :

$$\Gamma_v = 13 A' + 8 A''$$

A partir de cette structure, 23 coordonnées internes dont 8 liaisons, 13 angles de valence et 2 torsions ont été définies pour construire la matrice F du champ de forces.

Considérant le modèle de champ de forces de valence généralisé simplifié (CFVGS), la matrice F comporte 30 constantes de forces dont 14 principales et 16 termes liés aux interactions atomiques.

Nous avons dans un premier temps, effectué le calcul des modes normaux du composé EtOH en utilisant le logiciel Spsim. Les valeurs initiales de constantes de forces nécessaires pour le groupement $-C_2H_5$ ont été tirées du champ de forces de valence interne résultant des différents calculs de modes normaux développés par J.H. Schachtschneider pour une série d'alcane [49]. Les constantes de forces obtenues après raffinement ont ensuite été transférées dans le logiciel Sysvib ; ce qui a permis une comparaison raisonnable des résultats fournis par les deux programmes.

- Résultats

Les différentes constantes de forces utilisées pour ces calculs sont consignées dans le tableau 2. Celles-ci sont comparées aux constantes de forces des alcanes pour le groupement CH_3CH_2- et aux constantes principales du champ UBFF publié par G. Zerbi et al [50] pour le méthanol.

Composés :→	EtOH (CFVI)	Alcane (CFVI)	Méthanol (UBFF)
Const. principales			
- élongations (ν)	(mdy/Å)		
C-C	4,750	4,750	--
C-O	5,000	---	--
C-H ₃	4,703	4,703	4,312
C-H ₂	4,545	4,545	--
O-H	6,330	---	7,545
- déf. d'angles (δ)	(mdy.Å.rd ⁻²)		
CCO	1,030	0,944 (CCC)	--
CC-H ₃	0,606	0,606	--
CC-H ₂	0,665	0,665	--
OC-H ₂	0,600	--	--
COH	0,470	--	0,772
H ₃ CH	0,520	0,520	0,474
H ₂ CH	0,519	0,519	--
- torsions (τ)	mdy		
HCCH	0,022	0,022	--
HCOH	0,018	0,018	--
Const. d'interactions	mdy/Å		
CH ₃ /C-H ₃	0,038	0,038	--
C-H ₂ / C-H ₂	0,015	0,015	--
C-C / C-O	0,130	--	--
CC / H ₃ CC	0,120	0,120	--
CC / H ₂ CC	0,120	0,120	--
CO / COH	0,034	--	--
CCO / H ₂ CC	-0,078	--	--
CCO / H ₂ CO	-0,074	--	--
CCO / COH	-0,075	--	--
CCO / H ₃ CC'	0,080	--	--
H ₃ CC / H ₃ CC	-0,051	--	--
H ₂ CO / H ₂ CO	-0,014	--	--
H ₃ CC / H ₂ CC	0,063	0,063	--
H ₃ CC / H ₂ CC'	-0,062	-0,062	--
H ₂ CO / COH	-0,0009	--	--

Tableau 2. Champ de force de valence interne (CFVI) de l'éthanol (EtOH) liquide.

Les fréquences observées et calculées pour le monomère EtOH, de même la distribution d'énergie potentielle sur les différentes constantes de forces sont reportées dans les tableaux 3A et 3B respectivement pour les logiciels Spsim et Sysvib.

Fréq. Obs. (cm ⁻¹)		Fréq. Cal. (cm ⁻¹)	DEP (%)
I.R.	Raman		
3300	3300	3300	100 ν OH
2969	2975	2969 2968	99 ν CH ₃ 100 ν CH ₃
2926	2926	2928	99 ν CH ₂
2875	2877	2874 2868	72 ν CH ₃ , 26 ν CH ₂ 73 ν CH ₂ , 26 ν CH ₃
1484	1480	1470	42 δ HCH ¹ , 28 δ (X*CH ₂) , 22 ν CCO , 8 δ CCH ₃
1453	1457	1453 1451	94 δ HCH ¹ , 6 δ CCH ₃ 70 δ HCH ² , 20 δ CCH ₂ , 10 ν CC
---	---	1435	59 δ HCH ² , 24 δ (OCH ₂) , 13 ν CO
---	---	1318	50 δ CCH ₃ , 35 δ HCH ¹ , 15 ν CC
1274	1274	1274	66 δ (X*CH ₂) , 15 δ (CCH ₃)
1096	1090	1100	30 ν CCO , 36 δ COH , 17 δ CCH ₃ , 6 δ CCO , 7 δ OCH ₂
1050	1049	1048	56 δ COH , 36 δ CCH ₃
---	---	997	48 δ CCH ₃ , 24 δ COH , 20 ν CCO
---	---	938	36 ν CCO , 41 δ (X*CH ₂) , 12 δ COH , 12 δ CCH ₃
882	880	878	40 ν CCO , 27 δ COH , 21 δ CCH ₃ ,
---	---	796	65 δ (X*CH ₂) , 35 δ CCH ₃
432	433	430	74 δ CCO , 15 ν CCO
		200	98 τ CO
		116	97 τ CC

Tableau 3A Fréquences observées et calculées , DEP pour l'éthanol liquide (300°K)
(Résultats obtenus à l'aide du logiciel Spsim).

$$(\text{HCH}^1 = \text{HCH}_3 \quad \text{HCH}^2 = \text{HCH}_3 + \text{HCH}_2 \quad \delta(\text{X}^*\text{CH}_2) = \delta(\text{CCH}_2) + \delta(\text{OCH}_2))$$

Fréq. Obs. (cm ⁻¹)		Freq. Cal. (cm ⁻¹)	DEP (%)
I.R.	Raman		
3300	3300	3290	100 ν OH
2969	2975	2969 2968	98 ν CH ₃ 99 ν CH ₃
2926	2926	2927	98 ν CH ₂
2875	2877	2873 2867	73 ν CH ₃ , 25 ν CH ₂ 74 ν CH ₂ , 25 ν CH ₃
1484	1480	1469	40 δ HCH ¹ , 27 δ (X*CH ₂), 21 ν CCO , 8 δ CCH ₃
1453	1457	1452 1450	94 δ HCH ¹ , 5 CCH ₃ 64 δ HCH ² , 21 δ CCH ₂ , 9 ν CC
---	---	1434	57 δ HCH ² , 23 δ (OCH ₂), 13 ν CO
---	---	1316	51 δ CCH ₃ , 27 δ HCH ¹ , 12 ν CC
1274	1274	1273	67 δ (X*CH ₂), 14 δ (CCH ₃)
1096	1090	1098	36 ν CCO , 33 δ COH , 14 δ CCH ₃ , 5 δ CCO , 6 δ OCH ₂
1050	1049	1048	58 δ COH , 35 δ CCH ₃
---	---	995	47 δ CCH ₃ , 21 δ COH , 20 ν CCO
---	---	938	32 ν CCO , 37 δ (X*CH ₂), 11 δ COH , 10 δ CCH ₃
882	880	878	39 ν CCO , 27 δ COH , 20 δ CCH ₃ ,
---	---	795	61 δ (X*CH ₂), 33 δ CCH ₃
432	433	430	74 δ CCO , 16 ν CCO
		200	97 τ CO
		116	98 τ CC

Tableau 3B Fréquences observées et calculées , DEP pour l'éthanol liquide (300°K)
(Résultats obtenus à l'aide du logiciel Sysvib).

$$(\text{HCH}^1 = \text{HCH}_3 \quad \text{HCH}^2 = \text{HCH}_3 + \text{HCH}_2 \quad \delta(\text{X}^*\text{CH}_2) = \delta(\text{CCH}_2) + \delta(\text{OCH}_2).$$

Les données correspondantes pour l'espèce deutérée (EtOD) ont été consignées dans le tableau 4 ci-contre. Précisons que pour ce composé, compte tenue de la faible différence entre les valeurs des modes calculés pour EtOH à l'aide des deux logiciels ($\sim \pm 2 \text{ cm}^{-1}$), seul le programme Sysvib a été utilisé pour le calcul des vibrations normales. Le champ de forces précédemment optimisé pour EtOH a permis ce calcul ; ce dernier étant censé décrire les vibrations des deux composés.

Fréq. Obs. (cm ⁻¹)		Fréq. Cal. (cm ⁻¹)	DEP (%)
I.R.	Raman		
2491	2451	2454	100 ν OD
2231	2228	2223 2230	94 ν CD ₃ 96 ν CD ₃
2144	2147	2149	94CD ₂ , 3CD ₃
2102	2101	2105	88 ν CD ₂ , 6 ν CD ₃
2074	2070	2062	91 ν CD ₃ , 6 ν CD ₂
---	---	1349	60 ν CCO, 14 δ CCD ₂ , 13 δ D ₂ CO , 4 δ CCD ₃
1184	1190	1182	44 ν CCO, 26 δ DCD ² , 10 δ CCD ₃
1050	1053	1053 1050	93 δ DCD ² 93 δ DCD ¹
---	---	1022	51 δ DCD ² , 18 δ CCD ₃ , 14 δ CCD ₂ , 3 ν CC
967	971	961	45 δ COD ₂ , 30 δ CCD ₃
902	903	892	20 δ D ₂ CO , 20 δ DCD ² , 17 ν CO , 11 δ CCD ₃
---	---	799	74 δ COD , 14 δ CCD ₃
735	735	740	52 δ CCD ₃ , 15 ν CCO , 8 δ DCD ¹ , 5 δ CCD ₂
---	---	689	39 δ X*CD ₂ , 24 δ CCD ₃ , 10 δ COD , 9 ν CO , 4 δ CD ₃
---	---	665	60 δ COD , 20 ν CCO , 15 δ CCD ₃ ,
---	---	589	43 δ X*CD ₂ , 37 δ CCD ₃ ,
---	380	381	70 δ CCO , 8 ν CCO
---	---	147	98 τ CO
---	---	86	98 τ CC

Tableau 4. Fréquences observées et calculées , DEP pour l'éthanol deutéré.
 $(\text{DCD}^1 = \text{DCD}_3 \text{ DCD}^2 = \text{DCD}_3 + \text{DCD}_2 \quad \delta (\text{X}^*\text{CD}_2) = \delta (\text{CCD}_2) + \delta (\text{OCD}_2).$

- Attribution des bandes: Discussion.

-Vibration de valence ν OH

Dans les alcools, la position des bandes caractéristiques des vibrations ν OH , ν CO et δ COH dépend généralement de la force des liaisons hydrogène [51-52-53-54]. En effet, selon la plupart des données bibliographiques, les alcools primaires en solution très diluée ou à l'état gazeux présentent une bande d'absorption infrarouge très intense située entre 3650 - 3600 cm⁻¹ et décrivant les élongations symétriques de la liaison O-H de groupements OH libres. Lorsque ces alcools sont à l'état liquide pur ou solide, les groupements OH sont associés par liaisons hydrogène et la bande correspondante n'est observée qu'entre 3400 et 3200 cm⁻¹.

Pour l'éthanol liquide pur, la bande attribuable à la vibration de valence ν_{OH} apparaît en Raman sous forme d'une large raie de faible intensité, centrée autour de 3290 cm^{-1} . La bande équivalente pour l'espèce deutérée EtOD n'est observée qu'autour de 2454 cm^{-1} . En absorption infrarouge, les bandes associées à ν_{OH} sont très intenses et situées autour de 3280 et 2490 cm^{-1} respectivement pour les espèces EtOH et EtOD.

L'écart en fréquence important entre les deux bandes associées à ν_{OD} ($\Delta\nu = 36\text{ cm}^{-1}$) semble spécifiquement lié à l'existence de fortes liaisons hydrogène. Cela rend plus difficile le transfert de la constante de force f_{OH} ($6,08\text{ mdy}/\text{\AA}$) à l'espèce deutérée EtOD. Le calcul de la vibration de valence ν_{OD} nécessite en effet une valeur moyenne de constante de force f_{OD} égale à $6,40\text{ my}/\text{\AA}$ pour les deux bandes observées respectivement à 2454 (Raman) et à 2490 (IR) cm^{-1} . Enfin, la vibration ν_{OH} est totalement découplée des mouvements liés au groupement alkyl C_2H_5 et au squelette CCO (100% f_{OH} et f_{OD}).

-Vibrations des groupements CH_3 et CH_2

En accord avec la DEP, les bandes caractéristiques des vibrations CH_3 et CH_2 apparaissent aux :

- hautes fréquences entre 2969 et 2868 cm^{-1}
- fréquences moyennes entre 1470 et 1270 cm^{-1}

Elles correspondent aux bandes classiques décrivant respectivement les élongations des liaisons C-H (ν_aCH_3 et CH_2 , ν_sCH_3), déformations d'angles valenciels HCH (δHCH^2) et enfin les torsions CH_2 (twist CH_2). On peut toutefois remarquer que ces bandes sont très peu déplacées par rapport à leurs positions observées dans les alcanes. Cela semble dû à la présence de l'oxygène qui entraîne un découplage entre les vibrations spécifiques au groupement alkyl (ν_aCH_3 et CH_2 , ν_sCH_3 et δHCH^2) et celles impliquant notamment les déformations δCOH caractéristiques de l'alcool.

De telles observations avaient également été faites lors de l'analyse spectrale des composés organosiliciés (cf chapitre 2). En effet, se référant aux alcanes, les vibrations propres aux différents groupements alkyls sont peu modifiées dans les composés alcoxysiliciés (R-O-Si) par rapport aux alkylsiliciés (R-Si).

Dans le composé deutéré, les bandes décrivant les élongations CD (ν_a et ν_s CD) et les déformations DCD (δ DCD) sont calculées respectivement entre 2231- 2070 et à 1053 cm^{-1} . Ce qui correspond à des glissements en fréquence de l'ordre 25% pour ν CH et 28 % pour δ HCH.

Ces pourcentages sont très comparables aux données théoriques qui, pour des modes relativement peu couplés, prévoient une diminution de la fréquence d'un facteur $1/\sqrt{2}$ lors de substitutions isotopiques de H par D.

Les bandes observées en infrarouge (2231, 2144, 2102, 2074 et 1050 cm^{-1}) et en Raman (2228, 2147, 2101, 2070 et 1053 cm^{-1}) correspondent aux modes calculés ci-dessus.

Le découplage entre ces modes et les vibrations CCO explique que les constantes de forces (principales et d'interactions) utilisées soient d'une part aisément transférables du composé EtOH à son espèce deutérée EtOD et d'autre part, identiques à celles trouvées dans la littérature pour le propane [49]. Ces résultats montrent bien que le spectre d'un alcool primaire est proche de celui de l'alcane dans lequel un groupement CH_3 est remplacé par OH

- Vibrations du squelette CCO

D'après nos calculs, la plupart des modes correspondant aux fréquences situées entre 1100 - 100 cm^{-1} sont liés aux vibrations du squelette CCO. Parmi ces modes, seulement 4 dont les fréquences sont calculées à 1100, 1048, 878 et 430 cm^{-1} sont observées autour de 1095, 1050, 880 et 430 cm^{-1} respectivement en Raman et en infrarouge.

Outre les modes de plus basses fréquences (200 et 116 cm^{-1}) dont les bandes associées ne sont d'ailleurs pas observées, la plupart des vibrations faisant intervenir le squelette CCO sont fortement couplées aux modes de rotations, de balancement et enfin de torsions des groupements CH_3 et CH_2 (cf tableau 3A et 3B).

Les bandes apparaissant à 1095 et 880 cm^{-1} décrivent respectivement les élongations assymétriques et symétriques des liaisons C-C-O . ($\nu_{\text{CC}} + \nu_{\text{CO}}$) . Ces vibrations sont très couplées à la déformation OH (δ_{COH}) et au mode de rotation plane CH_3 (r_{CH_3}) ; la contribution de ce dernier étant plus importante pour le mode de fréquence 882 cm^{-1}

Le mode de déformation de l'angle CCO (δ_{CCO}) est associé à la bande observée à 430 cm^{-1} . Ce mode symétrique est relativement pur (74 % δ_{CCO}) et n'est spécifiquement couplé qu'aux élongations CC et CO (16 % $\nu_{\text{C-C-O}}$).

Les fréquences calculées à 200 et 116 cm^{-1} sont respectivement associées aux modes de torsions CO (98 % ν_{CO}) et CC (97 % ν_{CC}) .

Les attributions que nous donnons pour les différentes bandes observées sont en accord avec celles de M.L. Josien et J.P. Perchard [45-46] sauf pour la bande apparaissant à 1050 cm^{-1}

En effet, selon leurs travaux, le mode de fréquence 1050 cm^{-1} correspondrait spécifiquement à l'élongation assymétrique des liaisons CCO. D'après nos calculs, cette raie située autour de 1050 cm^{-1} décrit plutôt le mode de déformation de l'angle COH (58 % δ_{COH}) avec une forte contribution du mode de rotation plane de CH_3 (36 % δ_{CCH_3}). Il ne présente aucune contribution des élongations liées au squelette CCO. Ce mode et ceux associés aux bandes situées autour de 882 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C-O}}$) et 430 cm^{-1} (δ_{CCO}) peuvent être considérés comme des vibrations caractéristiques de l'éthanol.

En raison de leurs couplages avec les vibrations r_{CH_3} , r_{CH_2} et t_{CH_2} , les vibrations du squelette CCO sont moins bien rendues dans le calcul des modes normaux du composé deutéré à l'exception de la raie apparaissant à 380 cm^{-1} (Raman et IR). Cette raie correspond au mode de déformation δ_{CCO} dont la fréquence est calculé à 381 cm^{-1} (70 % δ_{CCO}) et qui, dans le spectre de EtOH s'élève autour de 430 cm^{-1} .

Les bandes observées à 967 cm^{-1} (IR) et 971 cm^{-1} (Raman) sont associées au mode calculé à 961 cm^{-1} . Elles décrivent les déformations des angles COD (45 %) et r_{CD_3} (30 %) et correspondent à la bande située à 1050 cm^{-1} sur les spectres de l'espèce EtOH .

Enfin, Après ajustement des constantes de forces liées notamment aux interactions CCO, le mode calculé à 750 cm^{-1} correspond à la fréquence observée autour de 735 cm^{-1} à la fois sur les spectres Raman et infrarouge du composé deutéré.

IV.2 β Calcul des normaux du Tétraméthylsiloxane à l'aide de Sysvib

En conservant le jeu de constantes de force que nous avons optimisé avec le programme Spsim, nous avons entrepris le calcul des vibrations normales de la molécule de Tétraméthylsiloxane (TMDSI) en utilisant le logiciel Sysvib précédemment testé. Cela nous permettra de comparer rigoureusement les résultats fournis par les deux programmes et donc de pouvoir conclure quant à leur compatibilité dans le traitement de modèles moléculaires relativement complexes telles que le TMDSI. Nous avons reporté dans le tableau 5 ci-après les valeurs des modes normaux calculés en utilisant successivement les deux logiciels.

Fréq. Observées		Fréq. Calculées	
I.R.	Raman	Spsim	Sysvib
2966	2964	2964 x 6 2963 x 2	2966 x 6 2964 x 2
2902	2905	2902 x 4	2902 x 4
2134	2131	2133 2132	2134 2132
1420	1417	1416 x 2 1414 x 4 1413 x 2	1418 x2 1416 x2 145 x2
1257	1258	1257	1256
1063	1086	1082	1086
916	910	920 918	921 918
...	880	901	901
840	840	851	851
770	765	---	---
695	692	686 685	685 684
654	656	645	650
629	630	635	636
552	550	547	548
...	200	199	198
...	196	197	197
...	116	116 x 2	116 x 2

Tableau 5 Modes normaux du Tétraméthylsiloxane : Comparaison des résultats obtenus à l'aide des logiciels Spsim et Sysvib.

L'accord satisfaisant entre les différents résultats obtenus (Matrices Jacobienne , DEP , Amplitudes de Vibration) pour cette molécule de TMDSI corrobore ceux précédemment obtenus pour l'éthanol liquide et confirme ainsi la validité du logiciel Sysvib pour l'analyse en coordonnées normales.

V. Utilisation de Sysvib pour le calcul des modes normaux du Tétraéthoxysilane

V.1 Champ de forces de Valence Interne.

Comme pour l'analyse en coordonnées normales des molécules de Tétraméthylidisiloxane et d'éthanol, c'est le modèle de champ de forces de valence généralisé simplifié qui a également été retenu pour la molécule de Tétraéthoxysilane.

Les 102 coordonnées internes (32 liaisons , 58 déformations d'angles et 12 torsions) définies à partir de la structure (cf figure 4) ont été pris en compte pour construire un champ de forces comportant initialement 47 termes. Toutefois, à l'issue des premiers calculs, certaines constantes d'interactions se sont avérées peu significatives d'une part en raison de l'environnement parfaitement symétrique de l'atome de silicium dans le TEOS et d'autre part, des interactions probablement très faibles entre les différents groupements éthoxy $O-C_2H_5$. Nous les avons donc éliminées en ne conservant que les interactions faisant intervenir l'unité SiO_4 . Finalement, nous avons obtenu un jeu de 32 constantes de forces dont 16 termes d'interactions qui a permis d'obtenir un excellent accord entre les fréquences observées et celles calculées pour le TEOS liquide.

Etant donné que les paramètres structuraux associés au groupement éthoxy sont pratiquement identiques pour les composés TEOS et EtOH et, que la vibration de valence de OH dans l'éthanol est totalement découplée des autres vibrations $O-C_2H_5$, nous avons pris comme constantes de force initiales des groupements éthoxy dans le TEOS celles que nous avons précédemment optimisées pour l'éthanol.

Après ajustement des fréquences calculées avec celles observées, nous n'avons observé pour ces constantes de force que de légères variations (de l'ordre de $\pm 0,02$ mdy/Å) par rapport aux valeurs qu'elles avaient pour l'éthanol.

Quant aux valeurs initiales de constantes des forces affectées au groupement siloxy $\text{Si}(\text{OC})_4$, seules les constantes d'élongation Si-O et d'interaction Si-O/Si-O et Si-O/C-O adjacents ont été transférées à partir des champ de forces de valence interne du disiloxane (Disilox) [24] et du TMDSI.

Pour fixer les valeurs initiales de ces constantes de force, nous nous sommes également appuyés sur le champ de forces du Tétraméthoxysilane (TMOS) [34] construit en fonction des coordonnées de symétrie.

Ces valeurs sont ci-dessous reportées et comparées à celles raffinées pour le TEOS.

Const. de force	Composés			
	Disilox	TMDSI	TMOS	TEOS
Si-O	6,100	6,100	6,100	6,100
Si-O /Si-O	1,220	0,898	0,906	0,840
Si-O/C-O adj.	0,131	0,131
Si-O/C-O n. adj.	-0,138	...

L'ensemble des constantes de force du Tétraméthoxysilane sont consignées dans le tableau 6. L'analyse des 93 fréquences fondamentales du TEOS a été réalisée en considérant une symétrie locale de type C_s pour chaque groupement $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$. Pour la molécule entière, une symétrie approximativement S_4 a été adoptée ; ceci en accord avec la géométrie optimisée (cf figure 4).

Composés :→	TEOS	EtOH
Const. principales		
- Elongations (v)	(mdy/Å)	
Si-O	6,100	---
C-O	4,600	5,00
C-C	4,700	4,750
C-H ₂	4,570	4,545
C-H ₃	4,703	4,703
- Déf. d'angles (δ)	(mdy.Å.rd ⁻²)	
OSiO	0,906	---
SiOC	0,406	---
CCO	0,944	1,030
OCH ₂	0,480	0,600
CCH ₂	0,580	0,665
CCH ₃	0,606	0,606
H ₂ CH	0,540	0,519
H ₃ CH	0,566	0,520
- Torsions (τ)	mdy	
HCOH	0,030	0,018
HCCH	0,025	0,022
tSi-O	0,040	---
Const. d'interactions	mdy/Å	
SiO/SiO	0,840	---
SiO/CO	0,132	---
CO/CC	0,120	0,130
CO/CCO	0,260	---
CO/SiOC	0,178	---
CO/HCO	0,240	---
CC/CCO	0,2790	---
CC/H ₂ CC	0,160	0,120
CC/H ₃ CC	0,166	0,120
CH ₂ /CH ₂	0,025	0,015
CH ₃ /CH ₃	0,038	0,038
OSiO/OSiO	0,065	---
OSiO/SiOC	-0,070	---
SiOC/SiOC	0,064	---
SiOC/CCO	0,050	---
H ₃ CC/H ₃ CC	-0,051	-0,051

Tableau 6 . Champ de forces de valence interne du Tétraéthoxysilane (TEOS) liquide comparé à celui de l'éthanol pour le groupement alkoxy -OC₂H₅ .

V.2 Modes Calculés.

Les modes de vibration calculés sont ci-dessous comparés aux fréquences observées (I.R et Raman). Les différents groupements O-C₂H₅ et Si-(OC)₄ sont successivement analysés pour une meilleure clarté de la discussion.

Fréquences observées et calculées du Tétraéthoxysilane liquide

I. Groupement Alkoxy O-C₂H₅

A. Région 2980 - 2870 cm⁻¹

Fréq. obs. (cm ⁻¹)		Fréq. Cal. (cm ⁻¹)	DEP (%)
I.R.	Raman		
2976	2971	2970 x 4 2969 x 4	} 98 CH ₃
2929	2927	2934 x 4	
...	...	2900 x 4	96 CH ₃
2890	2885	2876 x 4	97 CH ₂

B. Région 1480 - 1270 cm⁻¹

Fréq. obs. (cm ⁻¹)		Fréq. Cal. (cm ⁻¹)	DEP (%)
I.R.	Raman		
1474	1485	1471 x 2 1468 1465 1458 x 2	} 88 HCH ¹ , 8 HCC ¹
1456	1454	1456 1453	
...	...	1429 1409 1400	58 HCH ² , 22 HCC ² , 8 CC 60 HCH ² , 24 HCC ² , 10 CC 40 HCH ² , 30 HCC ¹ , 14 CC
		1395 1394	} 50 HCH ² , 35 HCC ¹ , 10 CC
		1391 1362	
1291	1296	1298 1297 1295 1293	} 56 XCH ₂ , 24 CO, 20 CC

C. Région 1100 - 100 cm⁻¹

Fréq. obs. (cm ⁻¹)		Fréq. Cal. (cm ⁻¹)	DEP (%)
I.R.	Raman		
...	...	1068 x 3	73 XCH ₂ , 24 HCC ¹
		1040 x 4	44 HCC ¹ , 12 CC, 10 SiO, 15CCO
		1010	56 HCC ¹ , 14 CC, 10 HCO, 6 HCC ¹
...	...	988 x 3	50 HCC ¹ , 47 XCH ₂
		984	32 XCH ₂ , 30 CC, 11 SiO, 9 HCC ¹ , 6 CO
		980 x 2	31 CC, 30 XCH ₂ , 12 Si-O, 5 HCC ¹
965	931	934	47 CC, 25 XCH ₂ , 10 Si-O, 7 HCC ¹
...	...	875	} 34 CO, 26 HCC ¹ , 10 Si-O, 7 CC, 6 SiOC
		872	
		862	
...	...	756	82 XCH ₂ , 10 HCC ¹
		750x2	81 XCH ₂ , 11 HCC ¹
		746	83 XCH ₂ , 11 HCC ¹
...	...	437	40 CCO, 30 OSiO, 10 SiOC
		428	42 CCO, 34OSiO, 9 SiOC
...	...	144	} 37 tCC, 30 SiOC, 14 tSiO, 5 OSiO, 4 CCO
		138	
...	...	122 x 2	75 tCC, 8 SiOC
		118	} 45 tCC, 31 SiOC, 6 tCO, 8 OSiO
		113	
...	...	97	36 tCC, 15 XCH ₂ , 5 OSiO, 5 SiOC, 23 HCC ²
...	...	42	72 tCO, 11 tSiO, 6 OSiO
		33	65 tCO, 23 tSiO, 4 OSiO
		27	57 tCO, 33 tSiO, 5 OSiO

II. Groupement Si (OC)₄

Région 1100 - 100 cm⁻¹.

Fréq. obs. (cm ⁻¹)		Fréq. Cal. (cm ⁻¹)	DEP (%)
I.R.	Raman		
1083	1093	1082 1079 1078 1070	} 43 vSiO ₄ , 30 vCCO, 25 XCH ₂
794	810	816	35 SiO ₄ , 34 CO, 22 HCC ¹ , 5 CC,
668	654	648	56 vSiO ₄ , 36 CO
...	...	450	40 OSiO, 26 CCO, 15 SiOC
...	310	309	62 δSiO ₄ , 30 CCO
...	...	294 280 270	47 δSiO ₄ , 34 CCO, 6 SiO 50 δSiO ₄ , 17 CCO, 6 SiOC, 4 CO 62 δSiO ₄ , 12 SiOC 4 CCO, , 3 SiO, 2 CO
...	...	269 261 172	} 30 OSiO, 35 CCO, 13 SiO, 12 SiOC, 3 CO 72 SiOC, 14 OSiO, 7 CCO
...	...	58 57 55 54	70 tSiO, 13 tCO, 8 SiOC 38 SiOC, 20 tSiO, 13 OSiO, 11 tCO 60 tSiO, 35 tCO 37 tSiO, 25 SiOC, 11 OSiO, 14 tCO
...	...	47	60 tSiO, 15 tCO, 11 SiOC, 8 OSiO

V.3 Attribution des bandes: Discussion

Vibrations O-C₂H₅

Pour chaque groupement éthoxy O-C₂H₅, les modes calculés et observés sont comparables à ceux déterminés pour l'éthanol liquide. Cela est en accord avec les faibles écarts observés pour les paramètres moléculaires de ce groupement dans les deux composés et valide en outre les différentes constantes de force utilisées pour les groupements éthoxy du TEOS.

S'appuyant sur ces observations, l'attribution des différentes bandes observées est immédiate .

- Aux hautes fréquences (2980 - 2870 cm^{-1}) :

Les modes calculés dans cette région décrivent les élongations des liaisons C-H ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ et CH_2 ; $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ et CH_2) . Pour chaque groupement éthyl $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, 5 modes ($2 \times \nu_{\text{as}}\text{CH}_3$, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ et $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) sont attendus, soit 20 modes pour les 4 unités $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ de la molécule de TEOS. Ces 20 modes de vibrations sont bien calculés à la fois pour le monomère TEOS et son isotopomère TEOD. Ces modes sont associées aux bandes observées autour de 2975 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2929 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) et 2890 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) sur les spectres Raman et infrarouge du TEOS. Les raies observées pour ces modes d'élongation dans le composé deutéré sont celles situées autour de 2230 ($\nu_{\text{as}}\text{CD}_3$) 2141 ($\nu_{\text{as}}\text{CD}_2$) 2068 ($\nu_{\text{s}}\text{CD}_2$) cm^{-1} et calculées respectivement à 2215 (94% CD_3), 2180 (93 % CD_2 , 6 % CD_3) et 2080 (66 % CD_3 , 31 % CD_2) cm^{-1} .

- Entre 1480 et 1270 cm^{-1} , apparaissent les modes de déformations d'angles CH_3 et CH_2 avec les mêmes couplages vibrationnels que pour l'éthanol à l'exception du mode de torsion de CH_2 (twist CH_2) qui correspond aux modes calculés entre 1298 et 1293 cm^{-1} . Ce mode de type A (raie polarisée) est principalement couplé aux élongations CCO (~ 44 %) dans le TEOS alors qu'il fait plutôt intervenir la vibration de rotation plane de CH_3 dans l'éthanol.

- Dans la région spectrale 1100-100 cm^{-1} , la plupart des modes attachés spécifiquement au groupement alkoxy - $\text{O-C}_2\text{H}_5$, ne corespondent à aucune bande observée à l'exception du mode calculé à 934 cm^{-1} pour le TEOS et à 811 cm^{-1} pour le TEOD . Cette bande apparaît à la fois sur les spectres Raman (931 cm^{-1}) et infrarouge (965 cm^{-1}) du TEOS. Le mode associé à cette bande (931 cm^{-1}) décrit principalement les élongations des 4 liaisons symétriques C-C (~ 47 % f_{cc}) des groupements alkoxy - $\text{O-C}_2\text{H}_5$ dans le TEOS avec un couplage des torsions CH_2 (25 % twist CH_2).

Les autres modes (1068; 1040; 1010; 980 ;870 et 750 cm^{-1}) dont les fréquences correspondantes ne sont pas détectées apparaissent également dans nos calculs comme vibrations spécifiques du groupement - O-C₂H₅ . Ils décrivent les modes de rotation et de torsion des groupements alkyls CH₃ et CH₂ .

Les couplages entre les vibrations O-C₂H₅ et celles liées à l'unité SiO₄ sont très faibles pour les modes calculés autour de 980 et 930 cm^{-1} . Celles-ci n'impliquent en effet que très faiblement la constante d'élongation f_{SiO} (10 %). Il en est de même pour le mode décrivant les rotations de CH₃ et calculées autour de 870 cm^{-1} (~ 15 % f_{SiO}).

Enfin, les modes asymétriques décrivant les déformations du squelette CCO (δCCO) sont associés aux nombres d'ondes calculés autour 428 cm^{-1} (42 % δCCO) comme pour l'éthanol mais fort couplés aux déformations δSiO_4 (~ 40 %).

- Vibrations Si(OC)₄

Modes d'élongations des liaisons Si-O (SiO₄)

Le mode précédemment observé autour de 1090 cm^{-1} sur les différents spectres de l'éthanol liquide apparaît également pour le TEOS autour de 1093 (Raman) et 1083 cm^{-1} (infrarouge).

Pour l'éthanol, ce mode totalement dépolarisé(A') décrit les élongations asymétriques des liaisons CCO (30 % νCCO) . Il est spécifiquement couplé au mode de déformation de l'angle COH (36 % δCOH) caractéristique de l'alcool et à la torsion de CH₂ (17 % twist CH_2)

Pour la molécule de TEOS, ce mode est certes lié aux élongations du squelette CCO (20 % νCCO) mais décrit plus spécifiquement les élongations des liaisons SiO₄ (43 % νSiO). Les torsions de CH₂ participent également à ce mouvement (~ 25 %) comme pour l'éthanol.

Deux autres modes calculés à 816 et 650 cm^{-1} décrivent également les élongations des liaisons Si-O. Le mode calculé à 816 cm^{-1} correspond à la bande d'intensité moyenne observée autour 794 et 810 cm^{-1} respectivement en infrarouge et en Raman. Ce mode couple fortement les mouvements O-C₂H₅ et SiO₄ comme le montre la répartition de l'énergie potentielle sur les différentes coordonnées internes (35% f_{SiO} , 34% f_{CO} , 5% f_{CC} et 22 % f_{CCH}). La bande équivalente dans le composé deutéré se situe autour de 780 cm^{-1} .

La raie de fréquence 654 cm^{-1} est très polarisée (type A). Elle correspond à un mode qui couple aussi fortement les mouvements O-C₂H₅ et SiO₄. En revanche, contrairement au mode calculé à 816 cm^{-1} , ce dernier calculé à 648 cm^{-1} est moins distribué car il ne dépend que des élongations Si-O et CO (52 % f_{SiO} , 36 % f_{CO}). Le léger glissement de sa fréquence (646 cm^{-1}) dans le composé deutéré semble parfaitement en accord avec cette répartition de DEP et confirme en outre son attribution à l'unité tétraédrique SiO₄. Dans ce dernier composé, ce mode apparaît dans nos calculs à 660 cm^{-1} (48 % f_{SiO} , 38 % f_{CO}).

- Modes de déformations et de torsions Si-(OC)₄

Dans la région des basses fréquences (< 500 cm^{-1}), la plupart des modes calculés et dont les raies correspondantes ne sont pas observées dépendent également des mouvements liés à la fois aux unités O-C₂H₅ et SiO₄. Cependant, comme le montre la DEP, aucune contribution pour ces modes n'est principalement localisée sur un des vibrateurs de ces unités. Les différentes contributions d'énergie potentielle sont plutôt très distribuées sur plusieurs coordonnées internes. En conséquence, on ne peut les attribuer en propre à l'une ou l'autre unité.

Toutefois, le mode de fréquence 310 cm^{-1} (Raman) correspond à celui qui est calculé à 309 cm^{-1} . Il décrit les déformations d'angles SiO₄ (62 % δOSiO) encore couplées aux mouvements du squelette CCO à environ 30 %. Le mode correspondant pour le composé TEOD est associé à la raie situé autour de 273 cm^{-1} sur le spectre Raman et calculé à 287 cm^{-1} (64 % δOSiO).

De même, les modes calculés respectivement à 269, 261 et 172 cm^{-1} font intervenir les déformations des angles SiOC (δSiOC). Plus précisément, celui à 172 cm^{-1} en dépend fortement (72 %) ; les contributions de δSiOC pour les deux autres modes étant de 30 %. ces modes sont plus particulièrement couplés aux déformations d'angles CCO (7 %) et OSiO (14 %). Les analyses menées pour le TMOS [34] prévoyaient également les déformations d'angles SiOC autour de 172 cm^{-1} (59 % de δSiOC) avec une faible contribution des déformations δOSiO (19 %) et de la torsion C-O (17%).

Quant aux fréquences calculées respectivement à 58, 57 , 55 et 54 cm^{-1} , ils sont associés aux mouvements de torsions des liaisons Si-O. De très légers couplages avec les torsions CO (~ 14 %) sont également observés pour ces modes.

Enfin, les torsions C-O correspondent aux modes apparaissant dans nos calculs respectivement à 42, 33 et 27 cm^{-1} . Ces valeurs sont en accord avec les estimations proposées par M.G.M. Van der Vis et al [33] pour le calcul des paramètres thermodynamiques du TEOS gazeux.

Les attributions proposées pour les différentes bandes observées et la symétrie de chaque vibration sont reportées respectivement pour le Tétraéthoxysilane et pour l'éthanol liquides purs.

. Attribution des bandes observées du Tétraéthoxysilane liquide

A. Vibrations du groupement Alkoxy O-C₂H₅

I.R.	Raman	Symétrie	Attribution
2976	2971	A''	$\nu_{as} CH_3$
2929	2927	A''	$\nu_{as} CH_2$
2890	2885	A'	$\nu_s CH_2$
1474	1485	A''	$\delta_{as} HCH$
1456	1454	A''	$\delta_{as} HCH$
1291	1296	A'	twist CH ₂
965	934	A''	$\nu_s CC$

B. Vibrations du groupement Si (OC)₄

I.R.	Raman	Symétrie	Attribution
1083	1093	B	$\nu_{as} SiO^* + \nu CCO$
794	810	B, E	$\nu SiO + \nu CO$
668	654	A	$\nu_s SiO_4$
...	310	B, E	δSiO_4

. Attribution des bandes observées de l'éthanol liquide

A. Vibrations du groupement Alkyl CH₃ - CH₂ -

I.R.	Raman	Symétrie	Attribution
2969	2972	A''	$\nu_{as} CH_3$
2926	2921	A''	$\nu_s CH_2$
2875	2874	A'	$\nu_s CH_3$
1453	1457	A''	$\delta_{as} HCH^2$
1274	1274	A''	$CH_2 \text{twist } (\delta CH_2-X) + \delta CCH_3$

B. Vibrations du Squelette C-C-O

IR	Raman	Symétrie	Attribution
1096	1090	A''	$\nu_{as} CCO^{(*)} + \delta COH + \delta CCH_3 + \delta OCH_2$
1050	1049	A''	$\delta_{as} COH^{(*)} + \delta CCH_3$
882	880	A'	$\nu_s CCO^{(*)} + \delta COH + \delta CCH_3$
432	433	A'	$\delta_{as} CCO^{(*)} + \nu CCO$

(*) = Contribution principale

VIII. CONCLUSION

Les analyses en coordonnées normales menées successivement pour les molécules de Tétraméthylsiloxane (TMDSI) et Tétrahéoxysilane (TEOS) liquides nous ont permis de localiser les bandes caractéristiques des vibrations du pont Si-O-Si dans le TMDSI (~ 1086 et 550 cm^{-1}) et celles liées spécifiquement aux unités tétraédriques SiO_4 (810 , 654 et 310 cm^{-1}) dans le monomère TEOS ($\nu\text{Si-O}$ et δSiO_4).

L'étude du TMDSI a notamment montré que la position des bandes caractéristiques du pont Si-O-Si dépend de la nature des substituants attachés à l'atome de silicium. Cela est particulièrement vrai pour le mode de basse fréquence (550 cm^{-1}) qui est fort couplé aux vibrations Si-CH₃ ($\sim 31\%$).

Quant au mode à 1086 cm^{-1} , il dépend spécifiquement des élongations des liaisons Si-O du pont dimérique Si-O-Si ($96\% f_{\text{SiO}}$).

Une telle bande est également observée pour le monomère TEOS (SiO_4) autour de 1090 cm^{-1} . Les calculs de modes normaux ont permis de mettre en évidence qu'elle décrit les élongations Si-O fort couplées avec les mouvements Alkoxy (νCCO).

L'analyse complémentaire des spectres de composés monomères (Si-O) et polymères ayant un ou plusieurs ponts Si-O-Si (cf Applic C) va nous permettre d'apprécier l'influence de différents substituants (alkyl ou alkoxy) sur la position de ces bandes (~ 1100 et 600 cm^{-1}) qui, selon la littérature sont caractéristiques de composés organosiloxanes.

C. Analyse par spectrométrie vibrationnelle de composés organosiloxanes
Polymères Linéaires $R_n(\text{SiOSi})_x$; (R= H, CH₃ . n = 2 , 3 , 8 , 10 . x = 1 à 4).

I. INTRODUCTION

Les analyses en coordonnées normales du Tétrahéoxysilane (monomère) [29] et du Tétraméthylidisiloxane (dimère) [2] confirment bien les attributions proposées pour les bandes Raman observées de composés organosilanes monomères (cf chapitre 2); plus particulièrement celles des raies se situant autour de 1090 et 800 cm⁻¹. S'appuyant sur les résultats de ces calculs, nous envisageons ci-après l'analyse par spectrométrie vibrationnelle de quelques polymères comportant des chaînes Si-O-Si linéaires [55].

II. PARTIE EXPERIMENTALE

Etant donné que les polymères Si-O-Si n'ayant que des éthoxy terminaux sont peu stables, nous avons analysé des composés comportant plutôt des méthyl terminaux. Ceux-ci sont mentionnés ci-dessous (cf tableau 1).

Composé	Formule	Désignation	Spectre Raman
Tétraméthylidisiloxane	$[\text{H}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Si-O-Si}$	TMDSI	E
Hexaméthylidisiloxane	$(\text{CH}_3)_6\text{Si-O-Si}$	HMDSI	F
Octaméthyltrisiloxane	$(\text{CH}_3)_8(\text{Si-O-Si})_2$	OMTrSI	G
Décaméthyltétrasiloxane	$(\text{CH}_3)_{10}(\text{Si-O-Si})_3$	DMTSI	H
Polyméthyl H Siloxane	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OSiHCH}_3)_4$	PMHSI	I

Tableau 1 Composés organosiloxanes polymères de formule générale $R_n(\text{Si-O-Si})_x$ analysés

Les spectres Raman correspondant (Polarisation V/V) sont représentés sur les figures 1 (spectre E) et 2 (spectres F, G, H et I) respectivement.

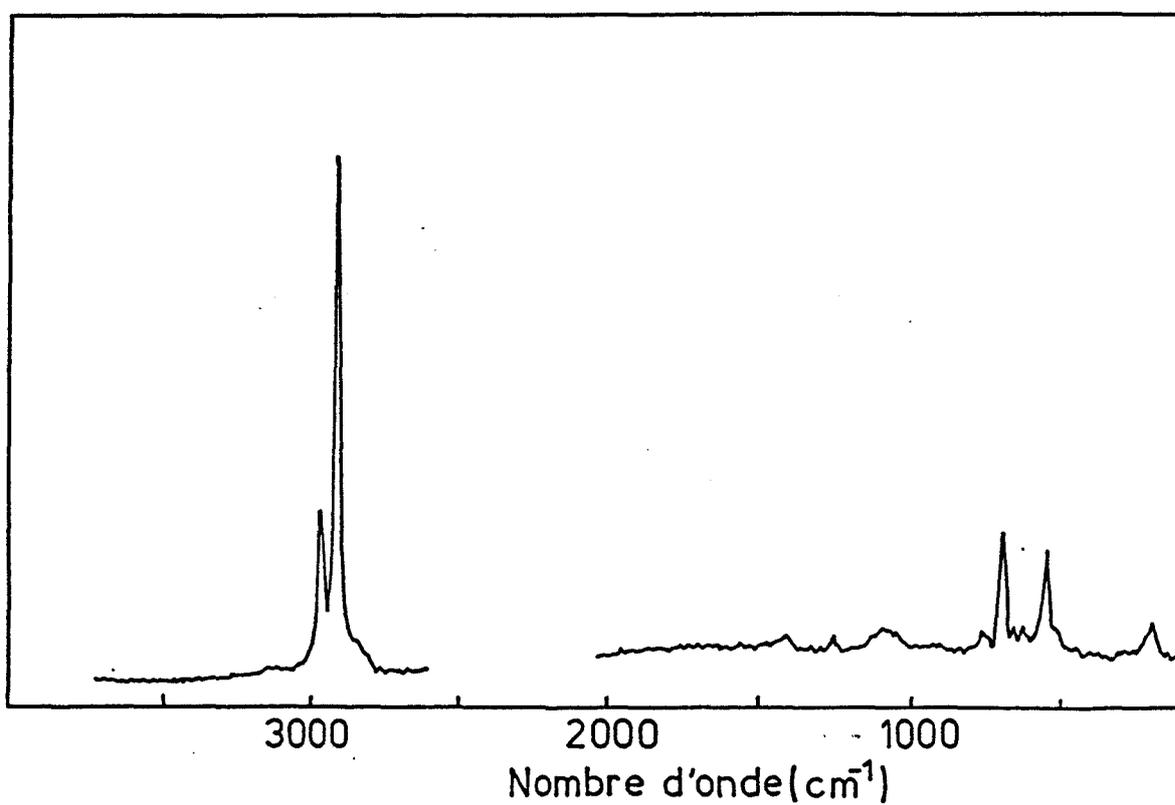


Figure 1.
Spectres Raman (3500 -100 cm^{-1})
du Tétraméthylsiloxane liquide (spectre E).

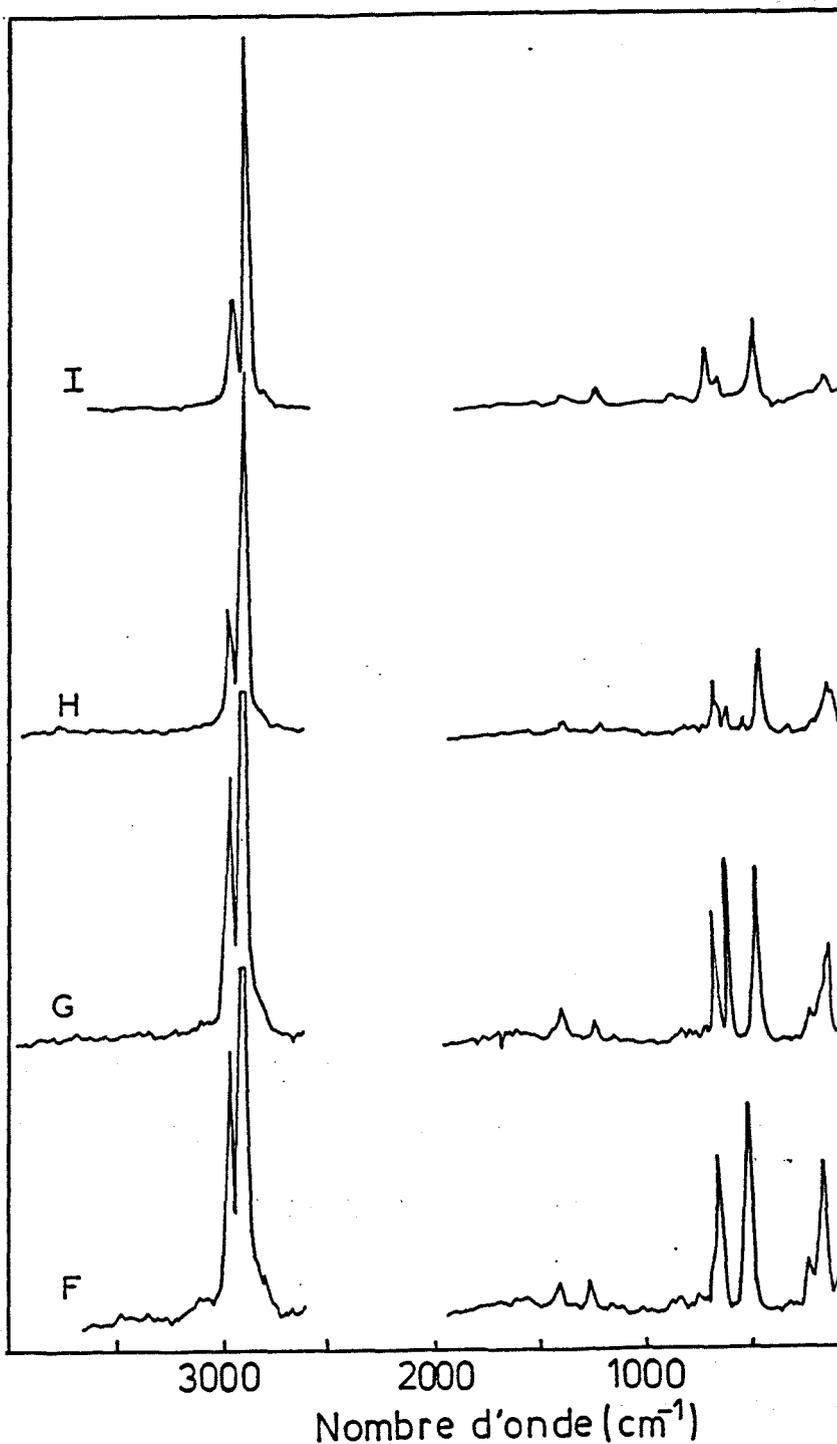


Figure 2.

Spectres Raman ($3500 - 100 \text{ cm}^{-1}$) de composés organosiloxanes polymères liquide de formule générale $R_n(\text{Si-O-Si})_x$.

F: Hexaméthylsiloxane $(\text{CH}_3)_6\text{Si-O-Si}$; G: Octaméthyltrisiloxane $(\text{CH}_3)_8(\text{Si-O-Si})_2$
 H: Décaméthyltétrasiloxane $(\text{CH}_3)_{10}(\text{Si-O-Si})_3$; I: Polyméthyl H Siloxane $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OSiHCH}_3)_4$

III. ATTRIBUTION DES BANDES : DISCUSSION

- Vibrations Si-CH₃

Le calcul des modes normaux du TMDSI (Spectre E) permettent de déterminer et d'attribuer aisément les bandes qui sont spécifiquement liées aux vibrations Si-CH₃ (cf spectres F, G, H, et I ; figure 2). Ces attributions sont consignées dans le tableau 2.

POSITION DES BANDES :					ATTRIBUTION
E	F	G	H	I	
TMDSI	HMDSI	OMTrSI	DMTSI	PMHSI	
2964	2964	2961	2962	2970	élong. antisym. CH ₃
2905	2904	2902	2903	2907	élong. sym. CH ₃
1417	1412	1410	1409	1411	déf.. antisym. CH ₃
1258	1264	1259	1257	1261	déf.. sym. CH ₃
920	927	déf.. H-Si-CH ₃
....	890	880	880	890	élong. Si-O + Si-C
840	841	842	840	842	Rotation de CH ₃
690	680	693	701	706	élong. antisym. Si-CH ₃ (v _a Si-C)
654	653	élong. sym. Si-CH ₃ (v _s Si-C)
200	210	254	254	déf. Si-CH ₃ (δCSiC)

Tableau 2. Attribution des bandes observées sur les spectres Raman de quelques organosiloxanes polymères.

- Vibrations Si-O-Si

Bande observée autour de 1090 cm^{-1}

- Dans les composés monomères ayant des substituants alkoxy, la bande située autour de 1090 cm^{-1} a été attribuée au mode d'élongation antisymétrique des liaisons Si-O fortement couplé aux mouvements alkoxy; en particulier à l'élongation C-C-O comme cela a été mis en évidence pour le monomère TEOS (43 % SiO_4 , 30 % CCO).

- En revanche, l'analyse du TMDSI qui est un composé oligomère a révélé que le mode associé à cette bande dépend principalement des élongations antisymétriques des liaisons Si-O (96 % $f_{\text{Si-O}}$, 3% $f_{\text{Si-C}}$). S'appuyant sur ces résultats, on pourrait supposer que dans les composés polymères, le mode de fréquence 1090 cm^{-1} ne décrit essentiellement que les vibrations de la chaîne Si-O-Si ($\nu_s\text{Si-O-Si}$).

Il faut cependant préciser que, pour ces composés oligomères comme le TMDSI qui ne possèdent que des méthyl terminaux, la bande à 1090 cm^{-1} est réduite à un massif large de très faible intensité centré autour de 1100 cm^{-1} (cf figure 2; spectres F, G, H, et I) contrairement au profil de la bande observée pour les monomères comportant des alkoxy tels le TEOS (cf figure 1, chapitre 2). On retrouve en revanche un même profil de bande que pour le TEOS sur le spectre de la figure 3 (spectre J) qui est celui d'un oligomère comportant deux groupements alkoxy terminaux : Le Tétraméthyl-diéthoxydisiloxane $[(\text{CH}_3)_4(\text{OEt})_2 \text{Si-O-Si}]$ (TMDEODSI)

Ces observations montrent bien que l'attribution d'une telle bande aux seules vibrations Si-O-Si n'est certainement réaliste que pour les oligomères à chaînes linéaires ne présentant que des méthyl terminaux.

Pour les autres oligomères qui comportent des groupements alkoxy, ce mode décrit bien les élongations des liaisons Si-O très couplées aux mouvements alkoxy comme cela a été mis en évidence pour les composés monomères.

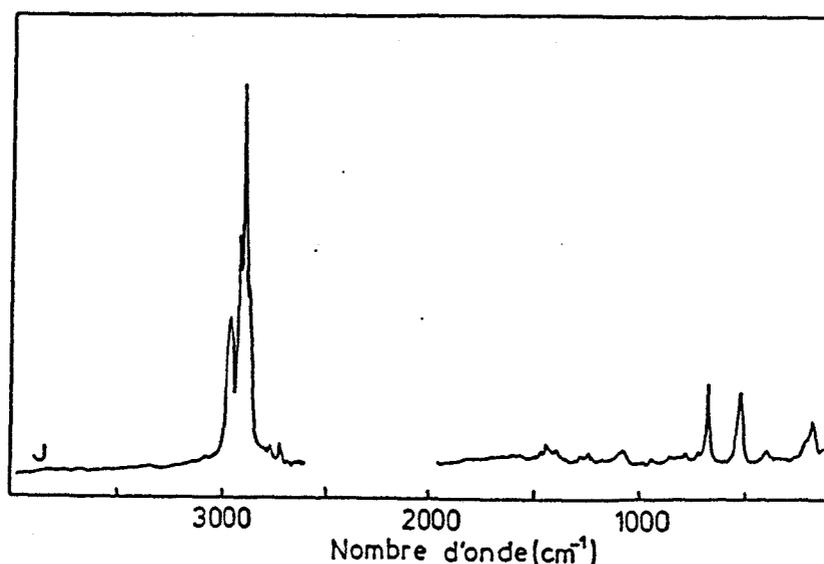


Figure 3.

Spectres Raman (3500 - 100 cm^{-1}) du Tétraméthyl-diéthoxydisiloxane liquide $[(\text{CH}_3)_4(\text{OEt})_2 \text{Si-O-Si}]$ (spectre J).

Bande observée autour de 800 cm^{-1}

En ce qui concerne les spectres des composés à chaînes polymériques Si-O-Si linéaires (cf figure 1 et 2), nous avons résumé ci-dessous, les observations concernant la bande autour de 800 cm^{-1} .

Composé	Spectre	Position et profil de la bande à 800 cm^{-1}
TMDSI	E	non observée
HMDSI	F	non observée
OMTrSI	G	788 cm^{-1} : très faible
DMTSI	H	788 cm^{-1} , très faible
PMHSI	I	780
TMDEODSI	J	797 cm^{-1} , moyenne et fine

Ces observations suggèrent comme pour les monomères d'attribuer cette bande aux vibrations des liaisons Si-O couplées avec les vibreurs C-O de l'alkoxy. Cette attribution est en parfait accord avec les résultats de l'analyse en coordonnées normales du TEOS correspondant à ce mode (35% SiO₄, 34% CO, 22% CCH).

Sa très faible intensité observée sur les spectres G et H correspondant à des composés ayant respectivement 2 et 3 ponts Si-O-Si, avec uniquement des méthyles terminaux, confirme en outre que cette bande est spécifique de vibreurs Si-O-Si pour lesquels des atomes de silicium sont nécessairement liés à un ou plusieurs alkoxy (-OCH₃, -OC₂H₅).

La bande de fréquence voisine 813 cm⁻¹ observée sur le spectre du monomère Triéthylsilane (cf chap II, figure 2, spectre A) est quant à elle attribuée aux vibrations de déformation du type H-C-Si (δ HCSi) en accord avec le calcul développé pour le TMDSI.

Bande observée autour de 600 cm⁻¹

L'absence de la bande située autour de 600 cm⁻¹ dans les spectres Raman de composés monomères analysés confirme bien son attribution aux vibrations liées essentiellement à la présence d'un pont dimérique Si-O-Si.

Dans les composés oligomères, la raie autour de 600 cm⁻¹ attribuée aux vibrations Si-O-Si est très étroite, intense et totalement polarisée comme le montrent les spectres Raman VV et VH du TMDSI (cf. figure 3, chapitre 4, Application A). Sa position est fortement influencée par les substituants organiques qui sont attachés au silicium et par le nombre d'unités Si-O-Si.

Les différentes positions de cette bande relevées sur les spectres des figures 1, 2 et 3 pour les composés analysés et pour le Disiloxane pur sont reportées ci-dessous.

Composé	Spectre	Position (cm ⁻¹) et profil
Disiloxane	[24]	599
TMDSI	E	550
HMDSI	F	530
OMTrSI	G	500
DMTSI	H	496
PMHSI	I	529
TMDEODS	J	536

Positions de la bande observée autour de 600 cm⁻¹
dans les polymères R_n(Si-O-Si)_x

Enfin, les bandes de très basses fréquences situées entre 200 et 180 cm⁻¹ pour les différents oligomères étudiés correspondent aux déformations d'angles CSiO (δCSiO).

IV. CONCLUSION

Les différentes analyses spectrales menées pour quelques organosiloxanes aussi bien monomères que polymères ont notamment permis de mettre en évidence les bandes Raman caractéristiques des unités Si-O-C₂H₅, SiO₄ et du pont dimérique Si-O-Si.

Ces résultats constituent un meilleur support pour la caractérisation vibrationnelle des espèces oligomériques liées aux réactions d'hydrolyse et de polycondensation de systèmes TEOS/H₂O.

Références bibliographiques

- [1] L.C. KLEIN, Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers Performs, Electronics and Speciality Shapes, ed. Noyes, Park Ridge, N. J., (1988).
- [2] J. GNADO and P. DHAMELINCOURT, J. Raman Spectrosc., 24, 63 (1993).
- [3] J.L. RIVAIL, Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes, ed. du CNRS, Paris (1989).
- [4] N.H. MARCH and J.F. MUCCI, Chem. Physics of Free Molecules, ed. Plenum Press, New York (1993).
- [5] K. RASMUSSEN, Potential Energy Function in Conformation Analysis, Lecture Notes in Chemistry, vol. 37, Springer-Verlag (1985).
- [6] U. BUKERT and N.L. ALLINGER, Molecular Mechanics, ACS Monograph, 177 Washington DC (1982).
- [7] U. BUKERT and N.L. ALLINGER, Molecular Mechanics, Amer. Chem. Soc., Washington DC (1982).
- [8] N.L. ALLINGER, J. Amer. Chem. Soc. 99, 8127 (1977). [The MM2 (77) original version is available from Quatum Chemistry Program Exchange (QCPE), University of Indiana, Bloomington, IN, USA, Program n°395; The MM2 (85) is available from QCPE and also from Molecular Design Limited, San Leandro, CA, USA].
- [9] N.L. ALLINGER, Y.H. YUH and J. LII, J. Amer. Chem. Soc., 111, 8551 (1989).
- [10] A. WARSHEL, Computers and Chemistry, 1, 195 (1977).
- [11] J.J. GAJEWSKI, [The MMX Program is available from CADCOM International Package, Gennevilliers, France].
- [12] J.J. GAJEWSKI, E.G. KEVIN and J. MCKELVEY, Advances in Molecular Modeling, Vol. 2, ed. JAI Press Inc., 65 (1990).
- [13] A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN, V. EWING, H. KENNETH and M. TRAETTEBERG, Acta Chem. Scand., 17,2455 (1963).
- [14] K. YAMASAKI, A. KOTERA, M. YOKOI and Y. UEDA, J. Chem. Physics, 18, 1414 (1950).
- [15] M.D. NEWTON, M. O'KEEFFE and G.V. GIBBS, Phy. chem. minerals, 6, 305 (1980).
- [16] M. O'KEEFFE and B. G. HYBE, Acta Cryst., B 34, 27 (1978).

- [17] P. FISHER, D. BOUGEARD and B. SCHRADER, in *Softavan-Euturchlang in der Chimie*, ed. Gauglitz, Springer, Heidelberg (1989).
- [18] T. SHIMANOUCI, *Computer Programs for The Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules*, University of Tokyo, Tokyo (1968).
- [19] I. S. IGNATYEV, A. N. LAZAREV, T. F. TENISHEVA and B. F. SHCHEGOLEV, *J. Mol. Struct.*, 244, 193 (1991).
- [20] D. FISCHER, K. KLOSTERMANN and K. L. OEHME, *J. Raman Spectrosc.*, 22, 19 (1990).
- [21] J. H. SCHACHTSCHNEIDER and R. G. SNYDER, *Spectrochim. Acta*, 19, 117 (1963).
- [22] A. LEE SMITH and D.R. ANDERSON, *Appl. Spectrosc.*, 38, 822 (1984).
- [23] A. LEE SMITH, *Spectrochim. Acta*, 16, 87 (1960).
- [24] J. KOPUT and J. KONARSKI, *Spectrochim. Acta*, Part A35, 1107 (1978).
- [25] N. SHEPARD and D.M. SIMPSON, *Quart. Rev., chem. soc.*, 7, 19 (1953).
- [26] L.J. BELLAMY and R.L. WILLIAMS, *J. Chem. Soc., London*, 2753 (1958).
- [27] J.K. WILMSHURT, *J. chem. phys.*, 26, 426 (1957).
- [28] J.R. DURIG, M.J. FLAMAGAN and V.F. KALASINSKY, *J. Chem. Phys.*, vol.66, 7, 2775 (1977).
- [29] J. GNADO, P. DHAMELINCOURT and C. PELEGRIS, XIVth International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS), Hong Kong (1994).
- [30] H. Kriegsmann and K. Licht, *Z. Electrochem.*, 62, 1163 (1985).
- [31] J.W. Ypenburg, Ph. D. Thesis, University of Amsterdam (1971).
- [32] J.W. Ypenburg and H. Gerding, *Recl. Trav. Chim., Pays Bas*, 91, 1245 (1972).
- [33] M.G.M. VAN DER VIS, R.J.M. KONINGS, A. OSKAM and T.L. SNOEK, *J. Mol. Struct.*, 274, 47 (1992).
- [34] I. S. IGNATYEV, A. N. LAZAREV, T. F. TENISHEVA and B. F. SHCHEGOLEV, *J. Mol. Struct.*, 244, 193 (1991).
- [35] F.C. Mijlkoff, H.J. Geise and E.J.M. van Schaick, *J. Mol. Struct.*, 20, 393 (1973).
- [36] L.H. Boonstra, F.C. Mijlkoff, G. Renes, A. Spelbos and I. Hargittai, *J. Mol. Struct.*, 20, 129 (1975).

- [37] L.V. Gurvich, I.V. Veyts and C.B. ALcock (eds;), Thermodynamic properties of individual substances, vol II , Hémisphère, New York (1991).
- [38] D.J. Kearly, Climax Progam, Institut Laue Langevin, Grenoble (année).
- [39] M. FALK and E. WHALLEY, J. Chem. Phys., 34, 1554 (1961).
- [40] M. Margottin-Maclou, J. Phys. Rad., 21,634 (1960).
- [41] G. Zerby and R. G. SNYDER, Spectrochim. Acta, 23 391 (1967).
- [42] C.G. PIMENTEL and A.L. Mc CLELLAN, The Hydrogen Bond, W.H. Freeman and Co., San Francisco (1960).
- [43] L.J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen and Co Ltd, London (1964).
- [44] M. CHIZUKO and J. TANAKA, Nippon Kagaku Zasshi, 83, 792 (1962).
- [45] J.P. Perchard et M.L. JOSIEN, J. Chim. Phys., 199, 1834 (1968).
- [46] J.P. Perchard et M.L. JOSIEN, J. Chim. Phys., 200, 1856 (1968).
- [47] J.P. Perchard, Thèse N° A.O. 1871, CNRS, 15, Quai Anatole France, Paris VII° (1968).
- [48] N.L. ALLINGER, S.H.M. CHANG, D.H. GLASSER and D. HOMIG, Israel J. Chem., 20, 51 (1980).
- [49] J. H. SCHACHTSCHNEIDER and R. G. SNYDER, Spectrochimica Acta, 19, 117 (1963).
- [50] G. ZERBI, J. OVERAND and B. CRAWFORD, J. Chem. Physics, vol 38, n°1, 122 (1962).
- [51] A.V. STUART and G.B.B.M. SUTHERLAND, J. Chem. Phys., 24, 559 (1956).
- [52] A.R.H. COLE, P.R. JEFFRIES and G.T.A. MULLER, J. Chem. Soc., London 1222 (1959).
- [53] H. ZEISS and M. TSUTSUI, J. Amer. Chem. Soc., 75, 897 (1953).
- [54] D.M.W. ANDERSON, L.J. BELLAMY and R.L. WILLIAMS, Spectrochim. Acta, 12 223 (1958).
- [55] J. GNADO and P. DHAMELINCOURT, J. Raman Spectrosc., 24, 63 (1993).

Chapitre V

**Hydrolyse et polycondensation du Tétraéthoxysilane :
Analyse des phases liquides (préhydrolysats).**

I. INTRODUCTION

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, les processus sol-gel basés sur l'hydrolyse et la polycondensation d'alkoxydes $\text{Si}(\text{OR})_x$ présentent de nombreuses applications techniques et industrielles dont la fabrication de verre de silice, de revêtements minces sur verre, sur substrat métallique... Les alkoxydes les plus utilisés pour ce type d'applications étant ceux comportant des groupements ethyles tels que le Polysilicate d'éthyle (PSEt), le Tétraéthoxysilane (TEOS). Les formulations utilisées dans cette étude [1] sont à base de TEOS. Celles-ci sont principalement des mélanges TEOS/ H_2O /Alcool en présence d'un catalyseur acide minéral (e.g. HCl ou HNO_3) ou d'une base.

Le rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ représente l'un des paramètres expérimentaux souvent étudiés car il influence considérablement les différentes réactions mises en jeu. En effet, en fonction de la valeur de R, mais aussi de la température et de la nature du catalyseur employé, ces réactions permettent généralement d'obtenir deux phases: l'une liquide et l'autre sous forme d'un gel.

Certains chercheurs tels A. Bertoluzza et al [2-3-4] se sont attachés à l'évolution de ces gels, obtenus en milieu HCl et pour des valeurs élevées de R, vers des états proches de la silice amorphe en réalisant des traitements thermiques. Cette étude leur a permis, entre autres, de proposer une interprétation raisonnable des bandes Raman dites de "défaut" et situées autour de 495 et 600 cm^{-1} dans la silice amorphe.

D'autres par contre, comme C. A. M. Mulder et al [5] se sont intéressés au suivi des différentes étapes des réactions d'hydrolyse et de polycondensation. Ils ont ainsi pu caractériser les espèces oligomériques formées lors des transitions sol-gel. En effet, à partir du mélange TEOS- H_2O -ETOH (rapport molaire $R = 0.5$), C. A. M. Mulder et al ont d'abord isolé par distillation fractionnée les différentes phases liquides enrichies en chacune des espèces oligomériques.

Les spectres Raman et RMN du ^{29}Si obtenus pour chacune des fractions leur ont permis de relever les bandes Raman caractéristiques des oligomères à chaîne $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ linéaire présents dans le mélange initial:

Dimère	$-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$	$\sim 600 \text{ cm}^{-1}$
trimère	$-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$	$\sim 576 \text{ cm}^{-1}$
téramère	$-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$	$\sim 545 \text{ cm}^{-1}$

Parallèlement, ils ont étudié à partir du mélange de rapport molaire $R = 1$, l'évolution des différentes réactions d'hydrolyse et de polycondensation en fonction du temps. Les spectres Raman enregistrés pour chaque étape leurs ont également permis de mettre en évidence les bandes caractéristiques des espèces pré-citées.

En fait, l'intérêt de la caractérisation complète de ces phases liquides réside dans leur utilisation possible comme liants pour l'élaboration des primaires riches en zinc (PRZ) utilisés pour la protection des supports ferreux contre la corrosion [6].

Initialement, la solution commerciale employée dans l'industrie pour de telles applications est obtenue à partir du polysilicate d'éthyle qui est un oligomère linéaire (40 % en équivalent SiO_2) de formule brute $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{-}[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_n\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ avec $n = 2-3$, et de masse moléculaire moyenne 610 . Cependant le revêtement non chargé en zinc obtenu à partir de ce préhydrolysate ne présente aucun caractère filmogène. En conséquence, nous avons pensé que les propriétés physico-chimiques et mécaniques du revêtement final obtenu par ces processus devraient très certainement dépendre de la nature du préhydrolysate initial (constitution en espèces oligomériques). Ainsi, l'idée d'optimiser la préparation d'un nouveau préhydrolysate nous est apparue indispensable. Les diverses études menées dans ce but ont d'abord consisté en :

- L'identification des bandes Raman associées aux espèces oligomériques formées au cours des processus d'hydrolyse et de polycondensation pour quelques formulations TEOS- H_2O -Alcool.

- La détermination des conditions expérimentales favorables à la formation de ces espèces.

L'étape ultime a consisté à les tester comme préhydrolysats pour élaborer des films protecteurs une fois les compositions en espèces oligomériques des différentes formulations connues. Cette approche nous a permis d'apprécier l'influence de la nature du préhydrolysat sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du revêtement qui en est issu.

Précisons que ces différentes études ont été effectuées en collaboration avec le laboratoire de physico-chimie des solides dirigé par le professeur J. M. . Leroy [7].

Les différentes formulations à base du système H₂O/TEOS ainsi que les essais d'application des films correspondants ont été réalisés dans ce laboratoire par C. Pelegris [8].

Lors de ces études, nous nous sommes plus particulièrement chargés de la réalisation des analyses structurales de ces échantillons. Celles-ci nous ont permis de caractériser les différentes étapes réactionnelles (Hydrolyse - Polycondensation) du point de vue espèces oligomériques formées et ainsi de déterminer les paramètres expérimentaux (e.g. R = H₂O/TEOS) nécessaires pour la réalisation de certains essais.

Ces analyses ont pu être menées grâce essentiellement à la spectroscopie Raman. Les données obtenues précédemment relatives à l'attribution des spectres de vibration des composés organosiliciés : Monomère TEOS et Polymères (Si-O-Si)_n y ont fortement contribué. Elles nous ont en effet permis de proposer une interprétation des processus réactionnels qui sont d'avantage favorisés selon les conditions expérimentales initiales et en conséquence de modéliser les états finals de polymérisation les plus probables ayant été atteints lors des différents essais d'application des films.

II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

A partir de Tétrahéoxysilane commercial pur (Fluka), les mélanges TEOS-H₂O ont été préparés pour différentes valeurs de rapports molaires R ($0,5 \leq R \leq 2$). L'éthanol (EtOH) est généralement employé comme co-solvant alcool; l'eau et le TEOS étant initialement immiscibles. Toutefois, étant donné que l'hydrolyse et la condensation des espèces partiellement hydrolysées génèrent de l'éthanol selon les réactions résumées dans le chapitre I, nous avons dans une première partie de l'étude, utilisé des échantillons sans apport extérieur d'éthanol; l'éthanol généré provoquant une auto-homogénéisation plus ou moins importante. Ces échantillons sont désignés par A_x, et correspondent aux valeurs de rapport molaire comprises entre 0,5 et 2.

Ensuite, afin d'apprécier l'effet de l'apport initial d'éthanol sur le degré d'avancement des réactions, quelques moles d'éthanol pur ont été incorporées à certaines solutions A_x testées précédemment sans éthanol. Ces nouvelles solutions désignées par B_x ont été préparées seulement pour R = 1 (0,013 et 0,277 moles d'éthanol), et pour R = 0,5 (0,137 moles d'éthanol).

Pour ces solutions A_x et B_x, la phase aqueuse a été acidifiée par de l'acide chlorhydrique (0,03 M en HCl).

Cette procédure expérimentale a dû être adoptée car les spectres de vibration (Raman ou infrarouge) de préhydrolysats issus de formulations TEOS-H₂O-EtOH correspondant aux conditions stoechiométriques (1 mole de TEOS pour 2 moles d'eau) ne présentent essentiellement que les bandes caractéristiques du spectre de l'éthanol pur (cf figure 1). Ces spectres étaient donc difficilement exploitables pour pouvoir déterminer la composition en espèces oligomériques de ces préhydrolysats.

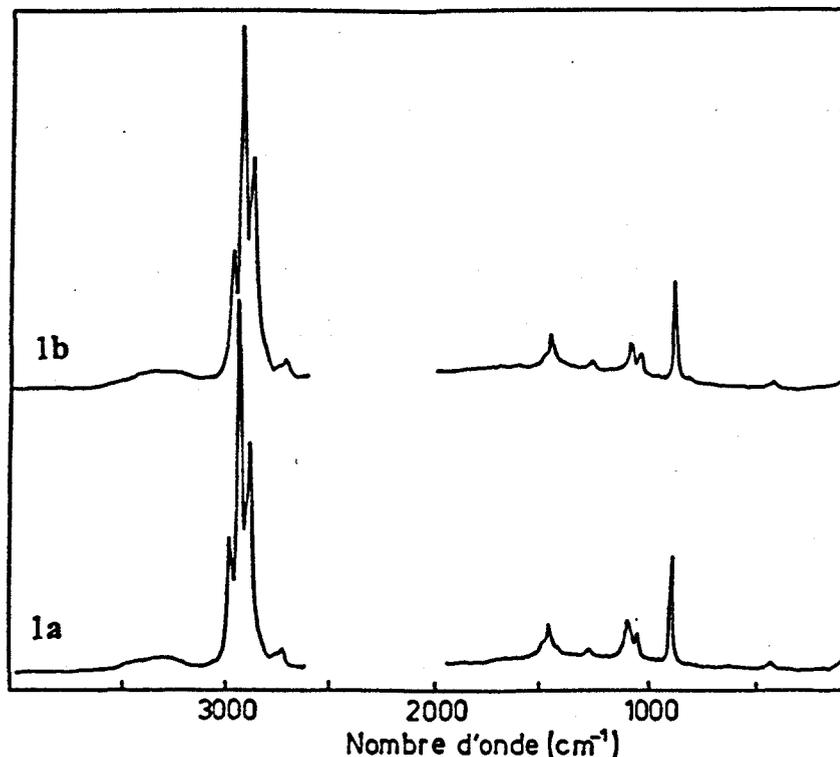


Figure 1. Spectres Raman du Préhydrolysats réalisé dans les conditions stoechiométriques ($R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 2$) et de l'éthanol. 1A: Préhydrolysats (Prehy.) ; 1B: Ethanol (EtOH).

Cette nouvelle méthode de travail ainsi adoptée doit permettre de suivre:

- Les réactions d'hydrolyse et de polycondensation après divers temps réactionnels T_R fixés pour chacune des formulations,
- L'influence du co-solvant éthanol sur ces réactions
- L'évolution des bandes associées aux différentes espèces oligomériques formées.

L'effet d'un autre catalyseur acide a également été testé en substituant HCl par HNO_3 [$\text{HNO}_3 = 0,03 \text{ M}$] dans trois des solutions A_X renommées C_X .

Enfin, les différents systèmes expérimentés A_X , B_X et C_X (consignés dans les tableaux 1A, 1B et 1C) ont été mis sous reflux ($T = 85^\circ\text{C}$) pendant les temps réactionnels T_R fixés.

Tableaux 1: Formulations des différentes solutions A_x, B_x (catalyse HCl), et C_x (catalyse HNO₃).

Solutions	Compositions mol. TEOS-H ₂ O	Rapports mol. R = H ₂ O/TEOS	T _R (en H)
A ₁	0,089-0,044	0,5	24
A ₂	0,089-0,044	0,5	65
A ₃	0,089-0,044	0,5	123
A ₄	0,089-0,067	0,75	24
A ₅	0,089-0,089	1	24
A ₆	0,089-0,011	1,25	24
A ₇	0,089-0,133	1,5	24
A ₈	0,089-0,155	1,75	24
A ₉	0,089-0,177	2	24

Tableau 1A. Solutions A_x : catalyseur HCl

Solutions	Compositions mol. TEOS-H ₂ O	Rapports mol. R = H ₂ O/TEOS	T _R (en H)
B ₁	0,089-0,089-0,013	1	24
B ₂	0,089-0,089-0,277	1	24
B ₃	0,089-0,044-0,137	0,5	3

Tableau 1B. Solutions B_x : Catalyseur HCl

Solutions	Compositions mol. TEOS-H ₂ O	Rapports mol. R = H ₂ O/TEOS	T _R (en H)
C ₆	0,089-0,011	1,25	24
C ₈	0,089-0,155	1,75	24
C ₉	0,089-0,177	2	24

Tableau 1C. Solutions C_x : Catalyseur HNO₃

En accord avec les données bibliographiques [9], les différentes formulations élaborées ont permis l'obtention de 2 phases: liquide et solide; la phase solide apparaissant sous forme d'un gel très condensé et adhérent aux parois du ballon.

III.1 Rappels: bandes caractéristiques du tétraéthoxysilane et du co-solvant alcool (éthanol)

La comparaison des spectres Raman et infrarouge du monomère TEOS et du co-solvant éthanol (cf figure 2 et 3) laissent apparaître clairement des modifications dans la région 1200 - 100 cm^{-1} . Si ces modifications permettent de mieux localiser les vibrations propres à l'alkoxy de l'éthanol, elles suggèrent également l'existence d'éventuels couplages vibrationnels entre les modes de groupements -OEt et SiO_4 dans le TEOS pur. En conséquence, les modifications de structure moléculaire induites par les réactions d'hydrolyse et de polycondensation du TEOS sont plus particulièrement attendues dans cette zone spectrale.

Ces couplages vibrationnels entre les modes -OEt et SiO_4 ont été mis en évidence par les calculs de champ de forces de valence généralisé Simplifié (CFVGS) développés d'une part pour le TEOS et l'éthanol liquide, et d'autre part pour leurs isotopomères complètement deutérés $\text{Si}(\text{OC}_2\text{D}_5)_4$ et $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$ (cf Chap IV).

De ces analyses vibrationnelles, il ressort que:

- les bandes situées autour de 1050, 882 et 432 cm^{-1} sont typiquement caractéristiques des vibrations C-C-O dans l'éthanol.

- Les bandes autour de 310, 650 et 930 cm^{-1} peuvent également être considérées comme la signature à la fois des unités SiO_4 et des 4 liaisons C-C dans le TEOS pur.

- la bande située autour de 1090 cm^{-1} a probablement une double origine: elle décrit en partie les élongations des liaisons C-O de l'alkoxy à la fois dans l'éthanol et dans le TEOS.

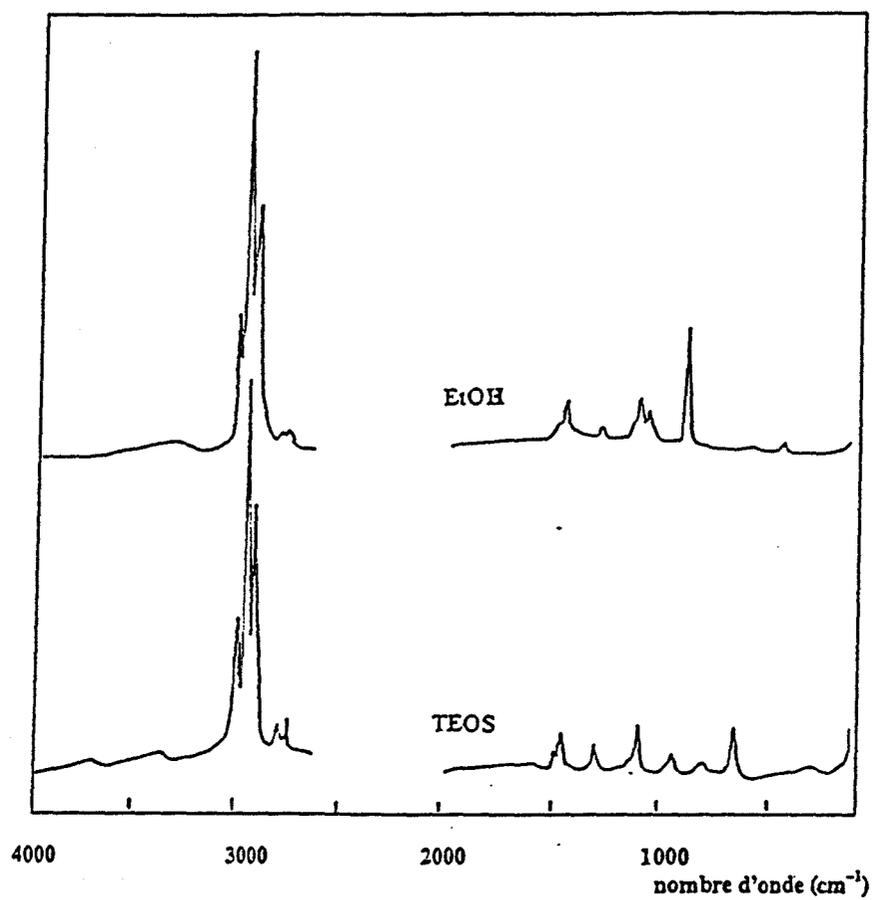


Figure 2. Spectres Raman du Tétrahéoxysilane (TEOS) et de l'Ethanol (EtOH) liquides purs.

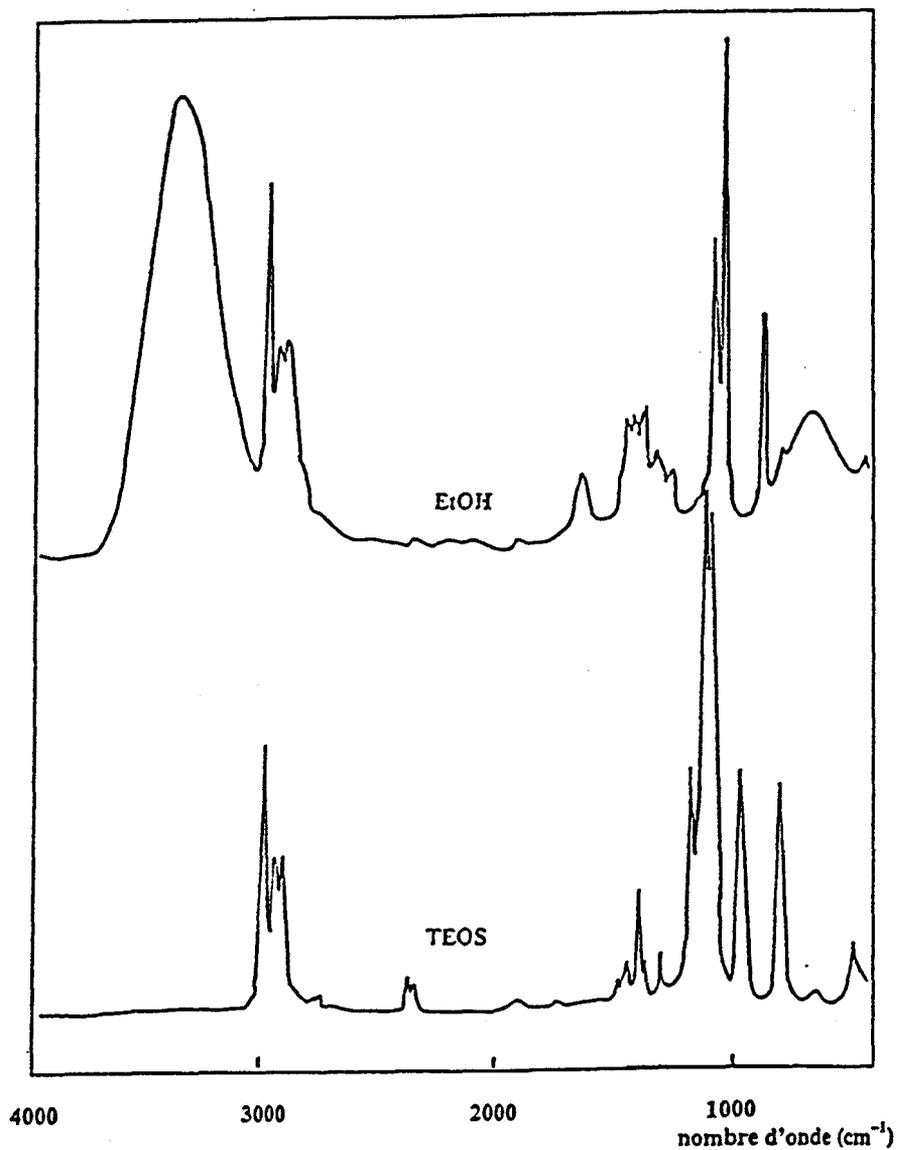


Figure 3. Spectres infrarouge du Tétrahéoxysilane (TEOS) et de l'Ethanol (EtOH) liquides purs.

III.2 Evolution des réactions d'hydrolyse et de polycondensation

III.2-1 Influence du rapport molaire $R=H_2O/EtOH$

- Cas des phases liquides obtenues en catalyse HCl :

Les spectres Raman des différentes formulations (A_x et B_x) avec ou sans apport initial d'éthanol montrent que l'intensité de la bande située autour de 1090 cm^{-1} varie très peu. En effet, compte tenu des vibreurs associés à cette bande, son évolution décrit à la fois la consommation progressive du TEOS et la formation simultanée d'éthanol par hydrolyse et condensation. Cette compensation du nombre de groupements alkoxy est responsable du maintien de son intensité pour des valeurs de R comprises entre 0,5 et 2.

En conséquence, étant donné le taux d'éthanol encore important dans les phases liquides, nous ne pouvons obtenir que peu d'informations quant à l'évolution des processus d'hydrolyse si l'on suit l'évolution de la bande autour de 1090 cm^{-1} pour les différentes solutions A_x et B_x . Par contre, l'évolution des bandes situées autour de 650 et 930 cm^{-1} pour le TEOS, et 430 , 882 et 1050 cm^{-1} pour l'éthanol, sera d'un grand intérêt pour l'interprétation des différentes étapes d'hydrolyse et de condensation atteintes après divers temps réactionnels T_R .

Nous avons fixé le paramètre T_R à 24 heures pour des valeurs de rapport molaire R comprises entre 0,5 et 1,75. Les spectres Raman correspondants sont portés sur les figures 4 et 5. Ces spectres montrent que les bandes caractéristiques de la formation d'éthanol (882 , 1050 cm^{-1}) deviennent très intenses lorsque R augmente.

Sur le spectre correspondant à la formulation A_1 ($R = 0,5$), les bandes associées à la présence du TEOS sont toujours clairement observées (650 , 930 cm^{-1}) au fur et à mesure que R augmente. Cependant, ces bandes diminuent progressivement d'intensité (cf les spectres 4a, 4b et 4c); en particulier, la diminution de l'intensité de la bande à 650 cm^{-1} est due à la présence d'une nouvelle bande autour de 600 cm^{-1} . Cette bande qui apparaît d'abord en épaulement de celle à 650 cm^{-1} , voit son intensité augmenter progressivement lorsque R passe de 0,5 à 0,75. Pour $R = 1$ (cf figure 4c), son intensité est quasiment comparable à celle de la bande à 650 cm^{-1} .

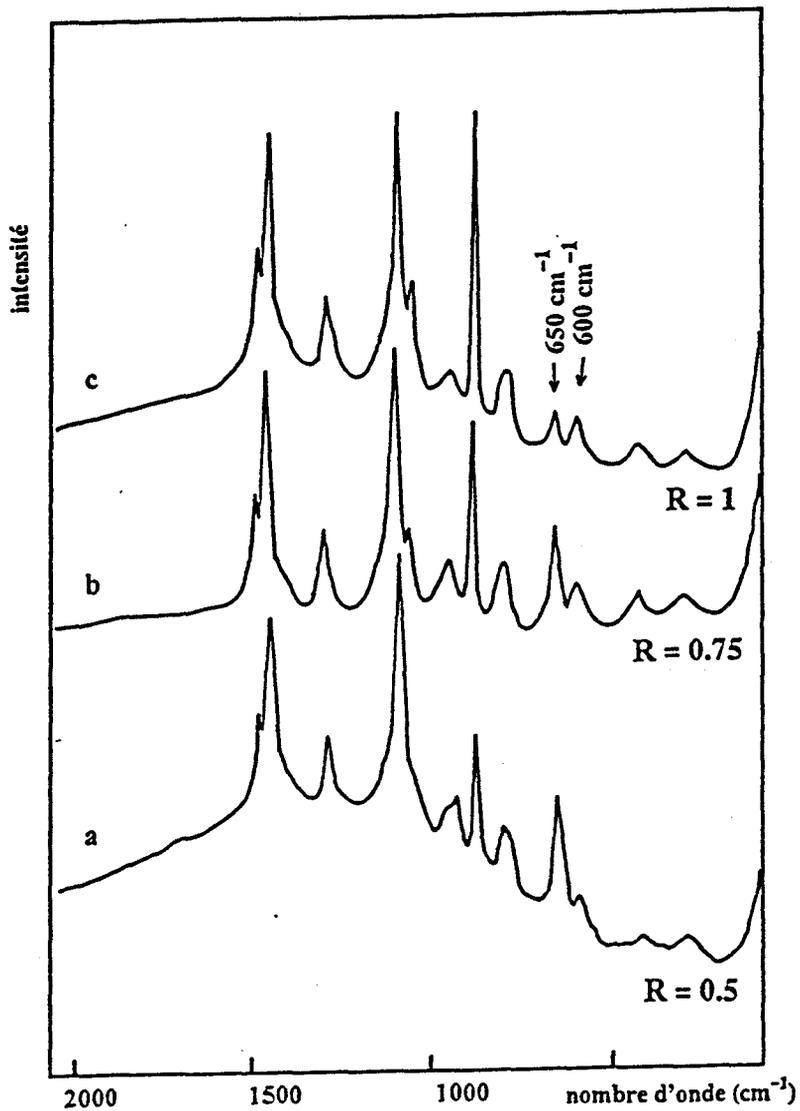


Figure 4. Influence du rapport molaire R sur l'hydrolyse et la polycondensation du TEOS en milieu acide ($[HCl] = 0,03 M$). Spectres Raman des solutions $A_x : A_1 : R = 0,5$ (a) ; $A_4 : R = 0,75$ (b) ; $A_5 : R = 1$ (c).

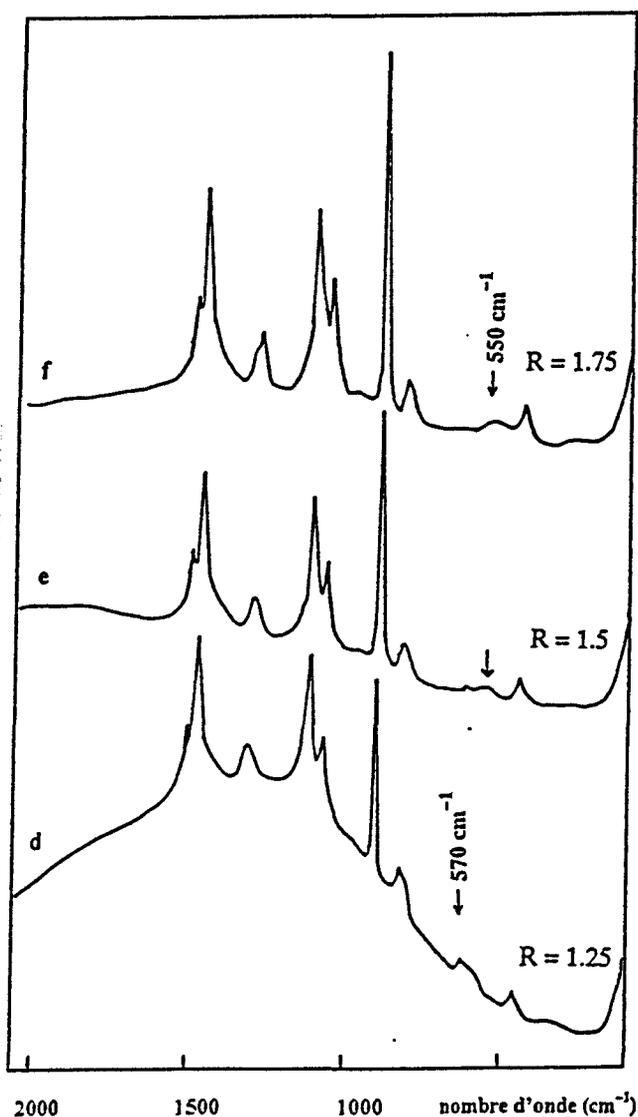


Figure 5. Influence du rapport molaire R sur l'hydrolyse et la polycondensation du TEOS en milieu acide ($[HCl] = 0,03 \text{ M}$). Spectres Raman des solutions A_X : A_6 : $R = 1,25$ (d); A_7 : $R = 1,5$ (e); A_8 : $R = 1,75$ (f).

Pour $R = 1,25$, seule la bande à 600 cm^{-1} est présente, celle à 650 cm^{-1} ayant totalement disparue. Comme le montre la figure 5d, la bande autour de 600 cm^{-1} apparaît sous forme d'une enveloppe très large et dissymétrique plutôt centrée autour de 570 cm^{-1} . Cette bande large disparaît ensuite sur le spectre correspondant à la formulation $R = 1,5$, et laisse place à une autre bande large située autour de 550 cm^{-1} (cf figure 5e). Enfin, pour $R = 1,75$ la bande autour de 550 cm^{-1} glisse vers les basses fréquences pour se situer autour de 530 cm^{-1} (cf figure 5f).

L'évolution en fonction du temps des réactions d'hydrolyse et de polycondensation a été suivie avec les échantillons A_X pour une valeur de R égale à 0,5. Les temps réactionnels ont été fixés respectivement à 65 et 123 h. Les spectres correspondants sont reportés sur la figure 6, et comparés avec le spectre précédemment enregistré pour la même valeur de R mais après un temps réactionnel de 24 h.

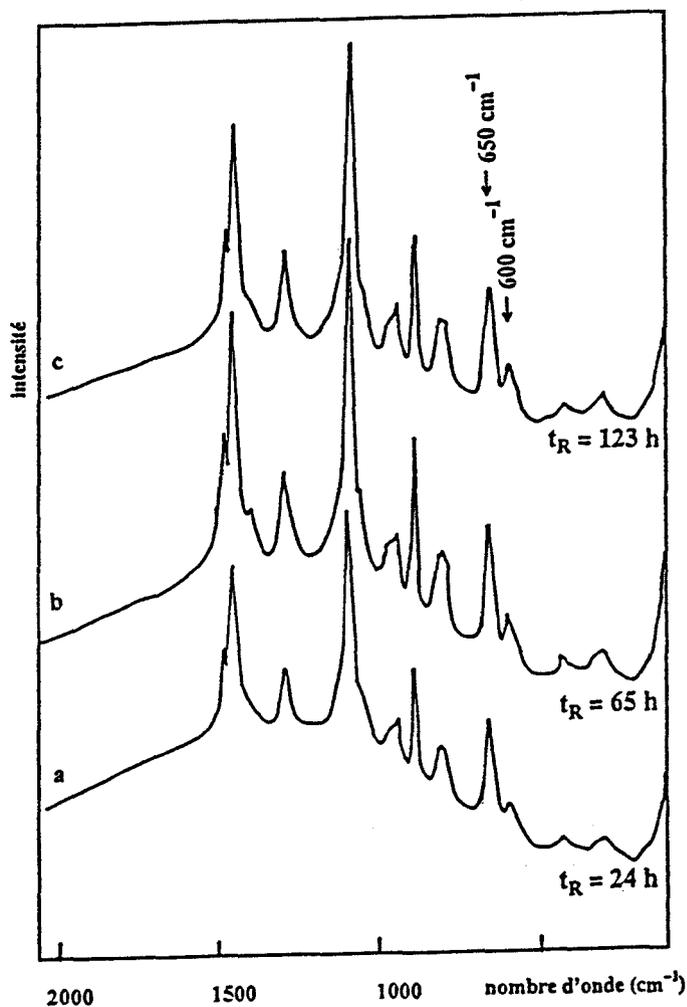


Figure 6. Evolution en fonction du temps des réactions d'hydrolyse et de polycondensation du TEOS. Spectres Raman de solutions A_X expérimentées avec $R = 0,5$ et différentes valeurs de T_R . A_1 : $T_R = 24$ h (a) ; A_2 : $T_R = 65$ h (b) ; A_3 : $T_R = 123$ h (c)

On observe sur ces spectres que l'intensité de la bande autour de 650 cm^{-1} , caractéristique de la présence de TEOS dans le milieu réactionnel, est très peu modifiée lorsque l'on passe de $R = 24\text{ h}$ à 65 h , et n'évolue plus lorsque le temps réactionnel est prolongé jusque 123 h . De plus, la bande autour de 600 cm^{-1} précédemment observée pour $R = 0,5$ sous forme d'épaule de celle à 650 cm^{-1} , conserve strictement la même allure lorsque R varie de 24 à 123 h . Ces observations nous ont conduit à choisir un temps réactionnel égal à 24 heures pour les autres formulations A_x , et d'une façon générale pour la suite de l'étude; ce qui permettra de faire des comparaisons raisonnables.

- Cas des phases liquides obtenues en catalyse HNO_3 :

Deux formulations A_x de rapports molaires $R = 1,25$ et $1,75$ ont été étudiées en catalyse HNO_3 ; le spectre correspondant à celle élaborée pour $R = 2$ étant difficilement exploitable en raison du taux d'éthanol encore important dans cette phase comme cela fut observé en catalyse HCl (cf figure 1). Les spectres Raman correspondant à ces deux formulations, en comparaison avec celles obtenues avec HCl et ayant les mêmes rapports R , sont présentés sur les figures 7 et 8 respectivement.

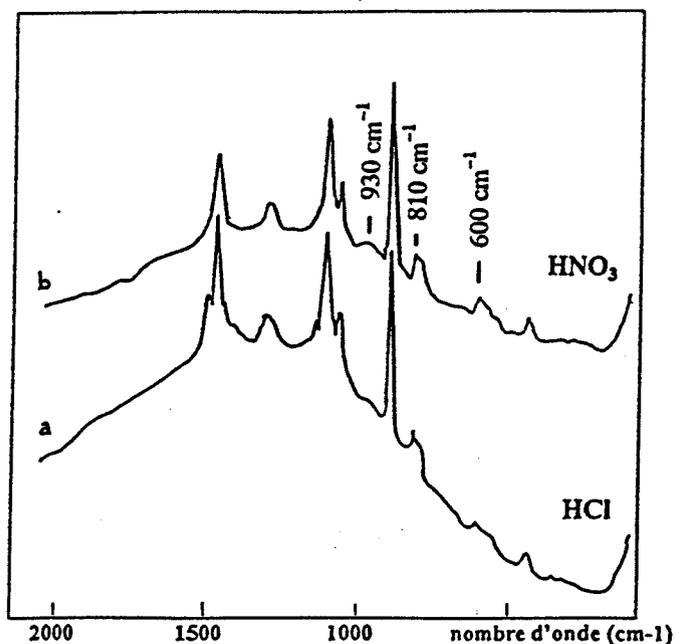


Figure 7. Influence de la nature du catalyseur acide (HCl et HNO_3) dans les systèmes $\text{TEOS-H}_2\text{O}$ pour $R = 1,25$; Spectres Raman des solutions: A_6 : milieu HCl (a) ; C_6 : milieu HNO_3 (b).

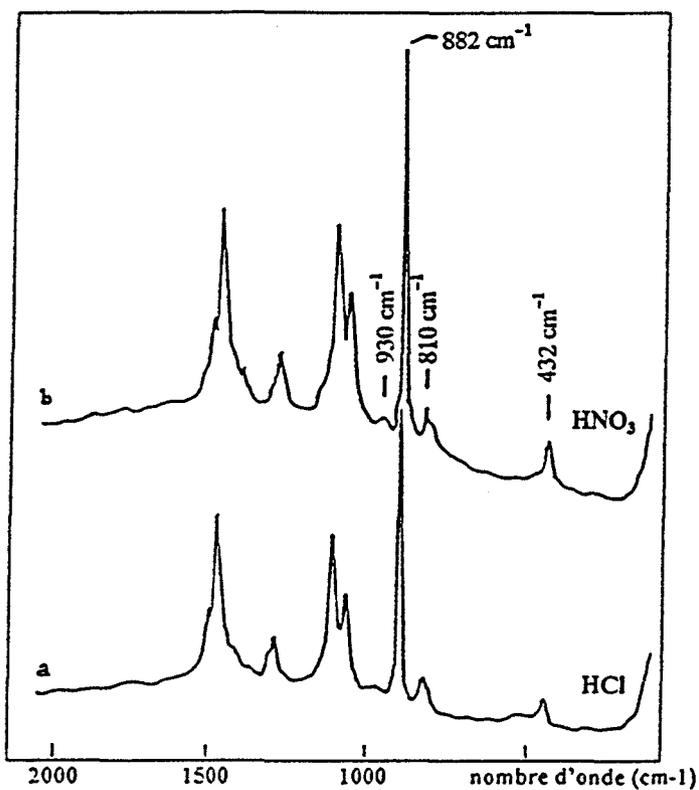


Figure 8. Influence de la nature du catalyseur acide (HCl et HNO₃) dans les systèmes TEOS-H₂O pour R = 1,75; Spectres Raman des solutions: A₈: milieu HCl (a) ; C₈: milieu HNO₃ (b).

Pour R = 1,25 (cf figure 7), les deux spectres enregistrés tant en milieu HCl que HNO₃ semblent avoir des allures identiques. Cependant, une étude plus approfondie montre que cela n'est vrai que pour certaines bandes. En effet, la bande autour de 930 cm⁻¹ est d'intensité plus faible en milieu HCl que HNO₃. De même, la bande située autour de 800 cm⁻¹ est bien plus intense en milieu HNO₃, tout comme sur le spectre de la formulation R = 0,5 en présence de HCl (cf figure 4).

Enfin, le glissement vers les basses fréquences de la bande autour de 600 cm^{-1} , caractéristique de la formation d'espèces oligomériques linéaires plus condensées, est moins nette en présence de HNO_3 que de HCl . Cette bande reste large comme cela a déjà été observé en présence de HCl , mais elle est relativement intense. Pour $R = 1,75$, les différences notables entre les deux spectres (cf figure 8) concernent la région spectrale $1000 - 200\text{ cm}^{-1}$.

En effet, les bandes situées autour de 810 cm^{-1} présentent des allures totalement différentes. Sur le spectre de la solution obtenue en milieu HCl , cette bande apparaît symétrique avec une largeur à mi-hauteur supérieure à celle de la bande correspondante en milieu HNO_3 .

De plus, en milieu HCl , une faible bande très large apparaît autour de 600 cm^{-1} . En milieu HNO_3 , l'allure du spectre autour de 600 cm^{-1} est assez comparable à celle observée pour celui de l'éthanol pur. D'ailleurs, les bandes situées autour de 1050 , 882 , et 432 cm^{-1} , devenues très intenses pour cette valeur de R , confirment bien cette évolution vers le spectre Raman de l'éthanol.

III.2-2 Influence l'apport d'éthanol aux mélanges initiaux $\text{TEOS-H}_2\text{O}$

Les effets de l'apport initial d'éthanol sur les réactions d'hydrolyse et de polycondensation ont été étudiés en prenant comme paramètres expérimentaux C_{et} (concentration en éthanol) et T_R . Nous avons d'abord examiné les effets de l'apport de quantités croissantes d'éthanol. Ainsi, deux échantillons B_1 et B_2 contenant respectivement $0,013$ et $0,277$ moles d'éthanol ont été préparés à partir de la formulation initiale A_5 ($R = 1$). Le temps T_R a été fixé à 24 h pour chacune de ces formulations. Cette procédure permet de comparer directement les résultats obtenus avec ceux précédemment obtenus pour la formulation A_5 . Les spectres Raman correspondant à ces solutions A_5 , B_1 et B_2 sont reportés sur la figure 9.

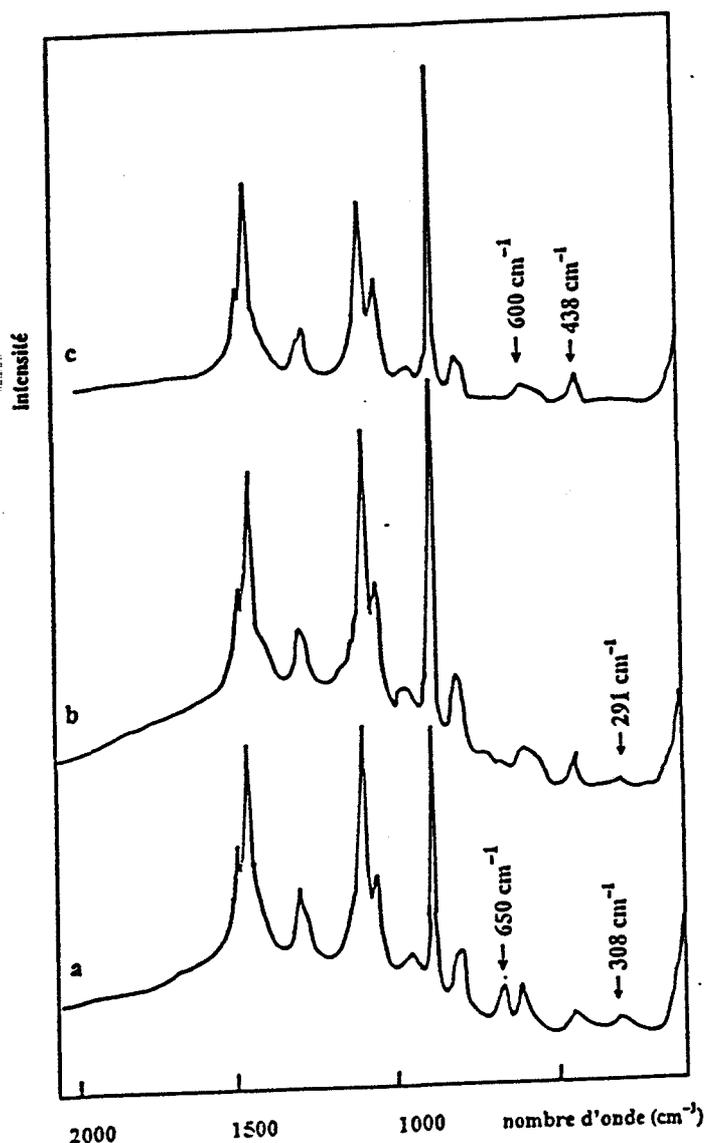


Figure 9. Effets d'une quantité croissante en EtOH dans les systèmes TEOS-H₂O (R = 1). Spectre Raman A₅ (a) comparé aux spectres des solutions B_x (TEOS-H₂O-EtOH): B₁ : 0,089-0,089-0,013 (b) ; B₂: 0,089-0,089-0,0277 (c).

Contrairement au spectre Raman de la solution A₅ pour lequel les bandes à 650 et 600 cm⁻¹ présentent la même intensité, nous constatons que sur les spectres des solutions B₁ et B₂ la bande caractéristique du TEOS située autour de 650 cm⁻¹ a totalement disparu; celle-ci laissant place à une large bande autour de 597 cm⁻¹ présentant une dissymétrie vers les basses fréquences. L'allure de ces deux spectres, bien qu'obtenus à partir de solutions contenant des taux différents d'éthanol, est assez comparable à celle du spectre enregistré pour la formulation A₆ (figure 5d).

L'étude en fonction du second paramètre T_R a été effectuée en ajoutant 0,137 moles d'éthanol à la formulation initiale A_1 ($R = 0,5$). Le spectre de la solution ainsi renommée B_3 et enregistré après seulement un temps réactionnel de 3 h, est présenté sur la figure 10. Il est surprenant de constater que sur ce spectre, les bandes apparaissant autour de 650 et 600 cm^{-1} présentent les mêmes allure et intensité, comme cela a déjà été observé sur le spectre de la formulation A_5 ($R = 1$), enregistré après un temps réactionnel de 24 h.

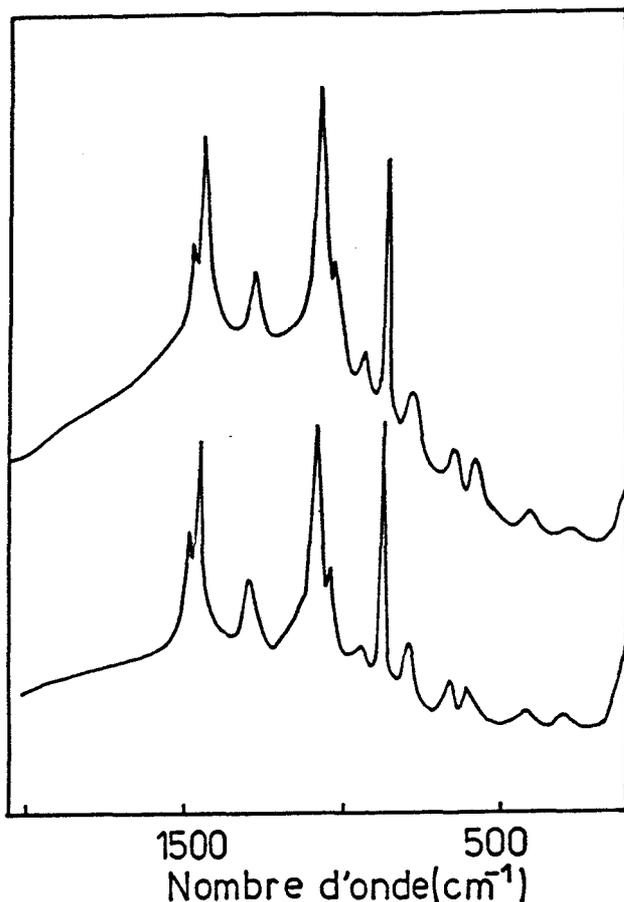


Figure 10. Influence de EtOH sur l'évolution des réactions d'hydrolyse et de condensation du TEOS. Spectres Raman des solutions: A_5 : 0,089-0,089 , $R = 1$, $T_R = 24\text{h}$ (a) et B_3 : 0,089-0,044-0,137 , $R = 0,5$, $T_R = 3\text{h}$, (b).

IV. DISCUSSION

La première partie de la discussion ne concernera que les résultats relatifs aux formulations A_X élaborées sans apport du co-solvant éthanol. L'interprétation des résultats obtenus avec les formulations B_X sera présentée dans la seconde partie, en comparaison avec ceux obtenus pour les solutions A_X .

IV.1 Phases liquides A_x

Catalyse acide chlorhydrique :

Lorsque R varie de 0,5 à 1, la diminution progressive de l'intensité de la bande située autour de 650 cm⁻¹ (cf figure4) correspond naturellement à l'évolution des réactions d'hydrolyse et de condensation par l'apport de quantités croissantes de H₂O dans les différentes formulations. L'absence de cette bande sur le spectre de la formulation A₆ (R = 1,25) (cf figure 5d) est indicative d'un processus très avancé mais non forcément achevé.

En effet, les valeurs croissantes du rapport molaire R entraînent obligatoirement pour les solutions correspondantes une diminution par hydrolyse des unités tétraédriques SiO₄ caractérisées par l'évolution de l'intensité de la bande Raman située autour de 650 cm⁻¹ pour le monomère TEOS.

Ces unités sont progressivement substituées par des espèces intermédiaires partiellement hydrolysées qui sont concomitamment impliquées dans les réactions de condensation. Ces dernières conduisent pour les premières étapes à la formation d'oligomères comportant un pont -Si—O—Si- et ainsi appelés espèces dimériques.

Ces hypothèses sont en parfait accord avec l'apparition dès R = 0,5 (cf figure 4a) d'une raie nouvelle autour de 600 cm⁻¹ et dont l'intensité croît progressivement avec R. Elle devient quasiment d'intensité identique à la bande située à 650 cm⁻¹ sur le spectre de la formulation correspondant aux conditions mi-stoechiométriques (R = 1, cf figure4c).

L'attribution de la bande située autour de 600 cm⁻¹ à la présence de composés à chaînes (-Si—O—Si-) linéaires dans le milieu réactionnel s'appuie à la fois sur l'analyse du spectre Raman de l'hexaéthoxydisiloxane et sur plusieurs données bibliographiques [9-10-11].

L'hexaéthoxydisiloxane (HEDS) est un composé non commercial. Toutefois, à partir de la formulation R = 0,5, nous avons réalisé une distillation fractionnée. D'après les résultats obtenus par spectrométrie de masse, l'une des fractions s'est avérée riche en ce composé.

Le spectre Raman correspondant est présenté sur la figure 11. Ce spectre met bien en évidence la présence de la bande à 600 cm^{-1} dont l'allure est comparable à celle observée dans les phases liquides A_1 à A_5 .

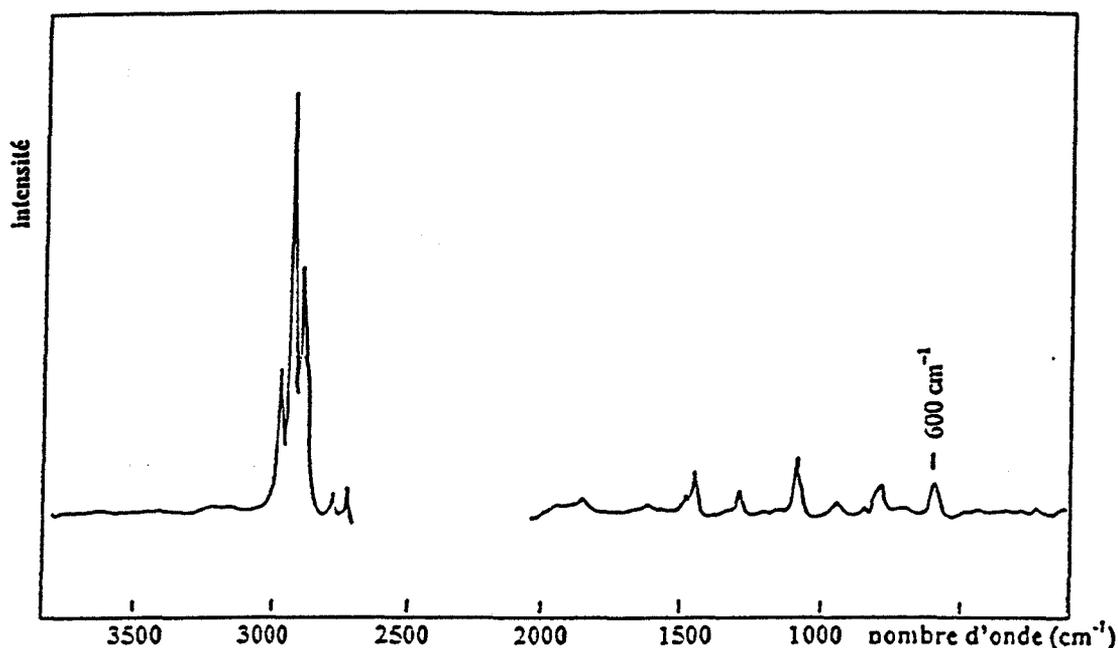


Figure 11. Spectre Raman de l'Hexaéthoxydisiloxane (HEDS).

Par ailleurs, les calculs de champ de forces développés pour le disiloxane [11] montrent que la constante de force Si-O estimée à $6,1\text{ mdyn/\AA}$, contribue pour 76 % à la distribution d'énergie potentielle du mode qui correspond à cette bande. Ce mode peut parfois se déplacer vers les basses fréquences de façon importante ($\sim 525\text{ cm}^{-1}$) dans les composés comportant un pont -Si—O—Si- mais avec des alkyles terminaux tels que le Tétraméthylidisiloxane [9].

Sur le spectre de la formulation A_6 ($R = 1,25$), seule cette bande autour de 600 cm^{-1} reste visible. Cependant, elle tend à devenir large, dissymétrique, et centrée autour de 570 cm^{-1} (cf figure 5d). Ceci est l'indication d'une transition des espèces dimériques vers la formation d'autres espèces plus condensées.

Les différents glissements observés pour la bande centrée à 570 cm^{-1} , vers d'abord 550 cm^{-1} puis ensuite vers 535 cm^{-1} , lorsque R varie de 1,5 à 1,75, sont bien en faveur de la formation d'espèces oligomériques plus condensées (cf figures 5e et 5f).

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, C. A. M. Mulder et al [5] ont attribué ces bandes qui apparaissent autour de 550 et 530 cm^{-1} à des espèces oligomériques trimères et tétramères linéaires formées au cours des différentes étapes du processus de polycondensation.

Bien que les procédures expérimentales utilisées dans notre étude soient différentes de celles employées par ces chercheurs, nous pouvons nous appuyer sur leurs travaux pour attribuer les bandes précédemment citées à la présence d'espèces oligomériques linéaires Si—O—Si ayant 2, 3 ou 4 atomes de silicium. Cependant les différentes réactions d'hydrolyse et de polycondensation étant encore susceptibles d'évoluer, il n'est pas possible de déterminer avec précision la nature des groupements attachés aux atomes de silicium.

Afin de mieux préciser l'environnement de l'atome de silicium, nous avons entrepris une étude complémentaire en RMN du ^{29}Si . Celle-ci a plus précisément consisté en l'analyse des solutions A_5 , A_6 , A_7 et A_8 dont les spectres correspondants sont reportés sur la figure 12.

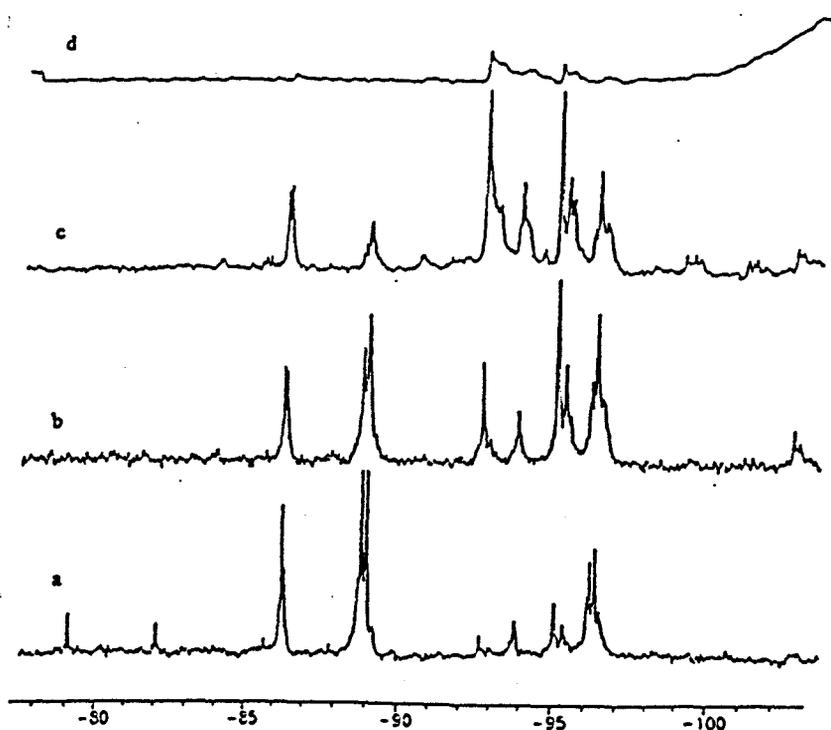


Figure 12. Spectre RMN ^{29}Si des solutions AX :
 A_5 : R = 1 (a) ; A_6 : R = 1,25 (b) ; A_7 : R = 1,5 (c) ; A_8 : R = 1,75 (d).

Toutes les données obtenues par RMN sont rassemblées dans le tableau 2, en parallèle avec les mesures Raman correspondantes.

A ₅ R = 1	A ₆ R = 1,25	A ₇ R = 1,5	A ₈ R = 1,75	Attributions ^a	Bandes Raman (cm ⁻¹)
-79,08	---	---	---	Si*(OEt) ₃ OH	} 650
-82,03	---	---	---	Si*(OEt) ₄	
-86,30	-86,28	-86,30	-86,40	Si*(OEt) ₃ OSi(OEt) ₂ (OH)	} 600
-88,87	-88,86	-88,87	---	Si*(OEt) ₃ OSi(OEt) ₃	
-89,04	-89,03	-89,02	---	Si*(OEt) ₃ OSi(OEt) ₂ OSi*(OEt) ₃	} 570 à 550
-96,20	-96,21	-96,22	---	Si(OEt) ₃ OSi*(OEt) ₂ OSi(OEt) ₃	

Tableau 2. Déplacements chimiques du ²⁹Si en ppm par rapport au TMS, relevés sur les spectres de solutions A_X (1 ≤ R = H₂O/TEOS ≤ 1,75) en comparaison avec les données Raman. (^aLes attributions des déplacements chimiques concernent les atomes de silicium marqués par un astérisx).

Les déplacements chimiques égaux à -82,03 ppm et -79,08 ppm sur le spectre de la solution A₅ sont respectivement associés au monomère Si*(OEt)₄ et à son dérivé monohydroxylé Si*(OEt)₃OH. Ces espèces monomériques correspondent à une seule bande Raman située autour de 650 cm⁻¹. Cette bande diminue progressivement d'intensité au profit de celle située à 600 cm⁻¹ attribuée à la présence d'espèces dimériques (-Si—O—Si-).

Comme cela a été mis en évidence sur les spectres Raman, la dimérisation a lieu dès R = 1 (sol. A₅), et devient davantage prononcée lorsque l'on R varie de 1,25 (A₆) à 1,5 (A₇). Ainsi, un déplacement chimique égal à -86,30 ppm indique la présence des espèces intermédiaires (OEt)₃—Si*-O-Si—(OEt)₂(OH), alors que celui égal à -88,87 ppm est associé à ces mêmes espèces dimériques mais non hydroxylées (OEt)₃—Si*-O-Si—(OEt)₃.

Un glissement des déplacements chimiques est observé de -88,87 ppm vers -96,19 ppm avec l'augmentation du nombre des oxygènes pontants.

L'existence d'espèces trimères, précédemment caractérisées par la large bande Raman située entre 570 et 550 cm^{-1} est confirmée par la présence d'un pic à -89,00 ppm caractéristique selon la littérature [12-13]. du trimère $(\text{OEt})_3\text{-Si}^*\text{-O-Si-(OEt)}_2\text{-O-Si-(OEt)}_3$

Les déplacements chimiques autour de -102,72 ppm n'ont pu être attribués convenablement en raison d'un manque d'informations dans la littérature. Cependant, les espèces responsables de telles résonances correspondent probablement à des composés ayant au moins trois oxygènes pontants [14].

Dans la région des déplacements chimiques inférieurs à -102,72 ppm, les signaux qui pourraient correspondre à des espèces plus condensées $(\equiv\text{Si-O-Si}\equiv)_n$ sont masqués par le signal correspondant au réseau silicaté du tube en verre RMN.

Il est important de souligner que tous les résultats RMN présentés ci-dessus sont en parfait accord avec ceux fournis par la spectrométrie Raman. En particulier, la disparition du monomère, partiellement hydrolysé ou non, caractérisée par l'absence de la bande à 650 cm^{-1} sur les spectres Raman (cf figure 5), correspond parfaitement aux résultats de la RMN pour les rapports molaires $R \geq 1,25$ (cf tableau 2).

De plus, les mesures RMN expliquent très bien la dissymétrie observée du côté des basses fréquences pour la bande Raman autour de 600 cm^{-1} , avec la formation progressive de composés à un et deux oxygènes pontants (cf le tableau 2).

Finalement, le degré de condensation atteint dans la solution A_8 ($R = 1,75$) correspond à la formation d'espèces ayant au moins trois oxygènes pontants. On peut également penser que des espèces oligomériques plus condensées, telles que des tétramères ramifiés ou des structures polymériques, sont présentes dans le système A_8 . Malheureusement, comme nous l'avons déjà signalé, l'interprétation rigoureuse du spectre RMN dans cette région est rendue très difficile par le signal du verre correspondant au tube RMN.

Catalyse acide nitrique:

L'absence de la bande située autour de 650 cm^{-1} dans le spectre de la formulation $R=1,25$, confirme comme pour la catalyse HCl une hydrolyse avancée du monomère. Cependant, les degrés d'avancement des réactions d'hydrolyse semblent différents pour l'un ou l'autre catalyseur.

En effet, les espèces intermédiaires partiellement hydrolysées semblent exister en concentration plus importante dans le milieu réactionnel catalysé par HNO_3 . Cette hypothèse est appuyée par l'intensité relativement forte des bandes autour de 930 et 810 cm^{-1} caractéristiques des vibreurs associés à ces espèces (cf § III 1).

Pour cette valeur de R (1,25), les espèces condensées formées en catalyse HNO_3 seraient principalement du type dimère car le glissement vers les basses fréquences ($\sim 570\text{ cm}^{-1}$) de la bande autour de 600 cm^{-1} est nettement moins prononcé (cf figure 7). L'allure très comparable du spectre enregistré pour la formulation $R = 1,75$ avec celui de l'éthanol pur, en particulier dans la région autour de 600 cm^{-1} par rapport aux raies situées à 1050 , 882 et 432 cm^{-1} (cf figure 8), indique très certainement un appauvrissement en espèces oligomériques de cette phase liquide au profit de la phase gel correspondante. Cette hypothèse reste cependant à confirmer lors de l'étude des phases gels.

IV.2 Phases liquides B_x

La comparaison des spectres des solutions B_1 , B_2 et A_5 , montre qu'un apport initial d'éthanol dans les systèmes biphasés TEOS- H_2O ($[\text{HCl}]=0.03\text{ M}$) influe considérablement sur le processus d'hydrolyse et de polycondensation du TEOS.

D'après le mécanisme réactionnel impliqué dans ce processus (cf chap. I), la présence initiale d'éthanol peut engendrer les réactions d'estérification et d'alcoololyse qui ont tendance à diminuer la consommation des espèces monomériques partiellement hydrolysées ou non, et de ce fait diminuer la formation d'espèces condensées.

Cependant, l'absence de la bande caractéristique du TEOS sur les spectres B₁ et B₂, contrairement au spectre A₅ où les espèces monomères et dimères coexistent, montre que dans nos conditions expérimentales, l'éthanol ne réagirait pas fortement avec le système TEOS-H₂O par réactions d'estérification ou d'alcoololyse, mais favoriserait plutôt celles d'hydrolyse et de condensation.

Notre interprétation est que, pour des temps réactionnels relativement courts pendant lesquels n'aurait lieu que l'hydrolyse, la présence initiale d'éthanol (à T_R = 0) dans les milieux B₁ et B₂ permettrait une meilleure homogénéisation entre les espèces H₂O et TEOS. Il s'ensuivrait alors une hydrolyse suffisante du monomère et parallèlement une production d'éthanol. Par conséquent, la formation d'espèces monomères partiellement hydrolysées Si(OEt)_{4-n}(OH)_n plus rapide dans les milieux réactionnels B₁ et B₂ que A₅ entraîne une consommation rapide de ces espèces par condensation.

L'absence de la bande caractéristique du monomère (650 cm⁻¹), la présence de la bande attribuée aux espèces dimères (autour de 600 cm⁻¹) sur les spectres B₁ et B₂, et d'allure comparable au spectre de la formulation A₆, mettent en évidence l'importance de l'homogénéisation pour les systèmes TEOS-H₂O.

Les formulations B₁ et B₂ contenant des concentrations en éthanol C_{et} très différentes, on doit s'attendre à une homogénéisation différente des solutions B₁ et B₂, et donc à des phases finales différentes.

En effet, les compositions initiales en % volumique (TEOS-H₂O-EtOH) des solutions B₁ et B₂ sont respectivement égales à (90-7-3) et (53-4-43). Reportées sur le diagramme ternaire du système TEOS-H₂O-EtOH [15], ces valeurs montrent que B₂ se situe dans le domaine de miscibilité contrairement à B₁. Or, l'allure quasiment identique des spectres B₁ et B₂, plus spécialement autour de 600 cm⁻¹, suggère qu'un état de condensation proche est atteint dans ces deux milieux. Ainsi, la présence initiale d'éthanol, même en quantité faible (cf B₁), doit conduire à des réactions plus avancées, comparables à celles mises en jeu dans la formulation A₆ comme le montrent les figures 5d, 9b et 9c.

Cependant, la bande supplémentaire de très faible intensité située à 291 cm^{-1} sur le spectre B_1 , accompagnée d'une augmentation d'intensité de la bande à 1090 cm^{-1} est en faveur de la formation d'espèces monomères hydroxylées dont la nature exacte ne peut cependant être déterminée par cette étude. L'absence de cette bande (291 cm^{-1}) sur le spectre B_2 s'accompagne au contraire d'un changement du rapport des intensités des bandes à 1050 et 1090 cm^{-1} qui tend à devenir comparable à celui observé sur le spectre de l'éthanol pur.

L'augmentation de l'intensité de la bande à 1090 cm^{-1} est indicative d'espèces contenant des vibreurs SiO et CO. Ces observations montrent que, pour des temps réactionnels identiques de 24 h, le milieu B_1 (3% d'éthanol) n'aurait toutefois pas favorisé la condensation complète de toutes ces espèces.

Ainsi, afin d'interpréter les observations précédentes qui semblent spécifiquement liées aux concentrations initiales différentes en éthanol (3% et 43% respectivement dans B_1 et B_2), nous nous sommes intéressés au diagramme de variation du pKa de HCl en solvant hydroéthanolique [16]. Ce diagramme montre que la phase initiale B_1 recrée les conditions de solvant pour lesquelles HCl se comporte comme un acide fort et est donc complètement dissocié. Par contre dans la phase B_2 (en % massique: 11% H_2O - 89% EtOH), cette dissociation de HCl est moins complète ($0 < \text{pKa} < 2$).

Ainsi, pour une concentration en acide identique (0,03 M) dans les phases B_1 et B_2 , la catalyse est optimale pour le milieu B_1 . En conséquence, pour un temps réactionnel très court, on doit s'attendre à une vitesse d'hydrolyse plus rapide pour le milieu B_1 et donc à une formation d'espèces monomères hydrolysées du type $\text{Si}(\text{OEt})_{4-n}(\text{OH})_n$ en concentration plus importante dans ce milieu que dans B_2 , et avec en parallèle une production plus importante d'éthanol.

Quand le temps réactionnel T_R augmente, la concentration en éthanol généré dans le milieu B_1 devient du même ordre de grandeur que celle présente dans la solution B_2 . Pour les milieux B_1 et B_2 , les conditions de catalyse deviennent alors comparables lors de la poursuite des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ceci explique l'allure comparable des spectres B_1 et B_2 dans la région de 600 cm^{-1} ainsi que la présence de la bande à 291 cm^{-1} sur le spectre B_1 ; celle-ci étant caractéristique du surplus d'espèces monomères hydroxylées et non encore condensées.

La comparaison des spectres Raman correspondants aux solutions B₃ et A₁ (R = 0,5) (cf figures 10b et 4a) montre qu'en présence d'éthanol, le temps réactionnel peut non seulement être fortement réduit (facteur de 1/8 de A₁ à B₃), mais peut également conduire à un état final qui correspond à une valeur du rapport molaire R plus élevée en milieu A_x; le spectre correspondant à la formulation B₃ ayant la même allure que celui de la formulation A₅ (R = 1) (cf figure 10).

Ce résultat souligne de nouveau tout l'intérêt d'incorporer de l'éthanol dans le système hétérogène TEOS-H₂O, afin d'optimiser la catalyse acide et d'obtenir des réactions plus avancées et plus rapides .

V. CONCLUSION

Différentes formulations du type TEOS-H₂O ont été élaborées aussi bien en milieu HCl que HNO₃ pour des valeurs de rapports molaires R = H₂O/TEOS comprises entre 0,5 et 1,75.

La caractérisation par spectrométrie Raman des phases liquides issues de ces formulations après un temps réactionnel d'hydrolyse - condensation fixé à 24 heures (T_R=24 h) a montré que la composition en espèces oligomériques de ces phases est principalement fonction de la valeur initiale du rapport molaire R utilisé pour définir la formulation.

Ainsi, pour la phase liquide R = 1, les bandes Raman situées autour de 650 et 600 cm⁻¹ sont respectivement caractéristiques de la présence du TEOS résiduel et des espèces dimériques formées.

Pour les spectres correspondants aux valeurs de R ≥ 1,25 , l'hydrolyse et la condensation du TEOS est quasiment totale. Seules sont observées les bandes Raman caractéristiques des espèces oligomériques situées à 600 cm⁻¹ (dimère) et vers 570 - 550 et 550 - 530 cm⁻¹ pour les oligomères d'ordre supérieur (trimère, tétramère...).

Par ailleurs, le degré d'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation est fonction de la nature du catalyseur acide employé (HCl ou HNO₃). En effet, pour R = 1,25, l'analyse des spectres montre que l'on aurait milieu en HNO₃, principalement formé des espèces dimériques alors qu'en milieu HCl, ces espèces coexisteraient avec des traces d'oligomères d'ordre supérieur. Ces derniers sont très clairement mis en évidence pour R = 1,75 en milieu HCl. Le spectre équivalent en milieu HNO₃ (R = 1,75) est difficilement exploitable en raison des bandes de l'éthanol.

Des quantités croissantes d'éthanol ont été ajoutées à certaines des formulations TEOS-H₂O étudiées ci-dessus. Les spectres Raman des phases liquides correspondantes révèlent que la présence de l'éthanol, même en très faible quantité, conduit à des réactions d'hydrolyse et de condensation plus avancées. Cela suggère que la présence d'éthanol conduit à une meilleure homogénéisation du milieu et à une optimisation des conditions initiales de la catalyse acide en présence d'éthanol. La réduction du temps réactionnel d'un facteur 1/8 en présence d'éthanol est en faveur de cette hypothèse.

La composition en espèces oligomériques des différentes phases liquides étudiées et les conditions d'obtention de ces espèces sont ci-dessous résumées :

		CONDITIONS OPERATOIRES											
		R=0,5		R=0,7 5		R=1		R=1,2 5		R=1,5		R=1,7 5	
		t _R =24 h	t _R =3h	t _R =24 h									
Position (cm ⁻¹)	Oligomères	Sans EtOH	Avec EtOH	Sans EtOH	Sans EtOH	Avec EtOH	Sans EtOH						
650	monomère	651	654	653	655	-	-	-	-	-	-	-	-
600	dimère	600	594	596	593	de 600 à 550	-	-	-	-	-	-	-
570-550	trimère	-	-	-	-		570	-	-	-	-	-	-
550-530	tétramère	-	-	-	-	-	-	-	550	-	-	-	535

Références bibliographiques

- [1] J. Gnado, P. Dhamelincourt and C. Pelegris, A paraître dans J. Non Cryst. Solids.
- [2] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi et M. Guglielmi, J. Non-Cryst. Solids, 48, 117 (1982).
- [3] V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano et M. A. Morelli, J. Non Cryst. Solids, 63, 71 (1984).
- [4] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi et M. Guglielmi, J. Non Cryst. Solids, 82, 127 (1986).
- [5] C.A.M. Mulder et A. A. J. M. Damen, J. Non Cryst. Solids, 93, 169 (1987).
- [6] T. GINSBERG, J. Coating Technol. , 93, 23, (1981).
- [7] Laboratoire de physico-chimie des solides , Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL).
- [8] C. Pelegris, Thèse, Lille I (1995).
- [9] J. Gnado and P. Dhamelincourt, J. Raman Spectrosc., 24 63 , (1993).
- [10] A. Lee Smith, Spectrochim. Acta, 16 87, (1960).
- [11] J. Koput et J. Konarski, Spectrochim. Acta, 35A, 1107 (1979).
- [12] A. H. Boonstra et J.M.E. Baken, J. Non-Cryst. Solids, 122, 171 (1990).
- [13] Chia-Cheng Lin et John D. Basil, Better Ceramics Through Chemistry II, ed. C. J. Brinker, D. E. Clark et D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc.), Pittsburgh, Pa. 585 (1986).
- [14] B. E. Yoldas, J. Non-Cryst. Solids, 82, 11 (1986).
- [15] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, Sol-Gel Science, Ed. Academic Press, (1990).
- [16] B. Tremillon, Electrochimie Analytique et Réactions en Solution, Ed. Masson, Tome 1 268 (1993).

Chapitre VI

**Hydrolyse et Polycondensation du Tétraéthoxysilane :
Analyse des phases gel.**

I. INTRODUCTION

Les différentes phases liquides précédemment caractérisées ont été utilisées comme préhydrolysats pour élaborer des films protecteurs sur substrats métalliques. Certaines ont permis l'obtention de revêtements présentant des qualités d'adhérence et de filmogénéité acceptables dans les conditions habituelles de séchage, compatible avec une utilisation industrielle (exposition de fractions de plusieurs secondes au four infrarouge). Nous avons porté sur la figure 1 les spectres Raman correspondant à deux revêtements élaborés à partir de formulations différentes.

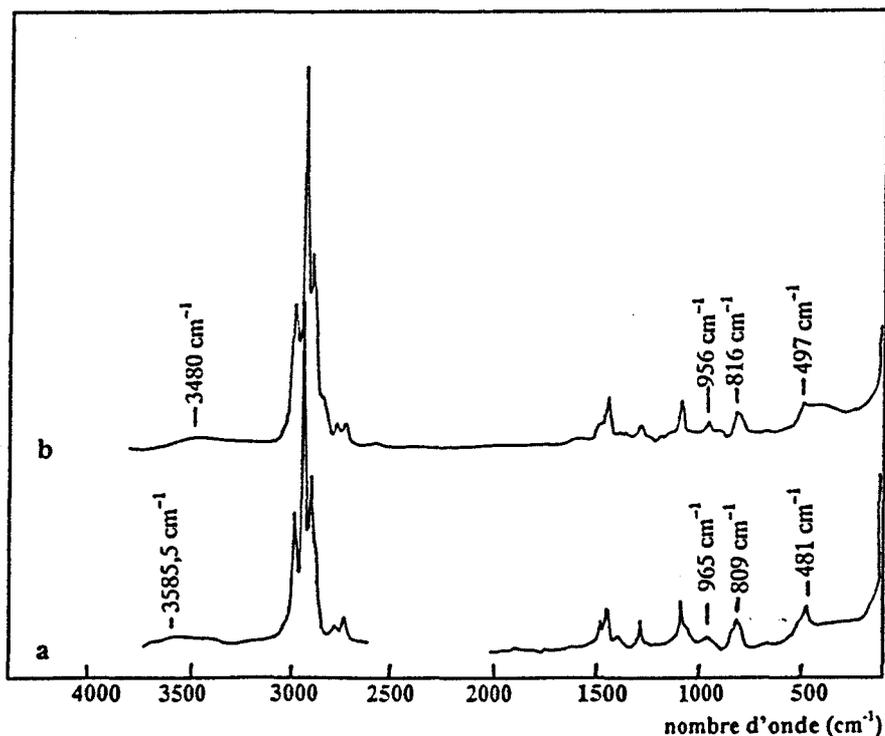


Figure 1. Spectres Raman de deux revêtements élaborés sur acier à partir de préhydrolysats: a) TEOS-H₂O (R = 1,75 ; [HNO₃] = 0,03 M). b) polysilicate d'éthyle.

L'un d'eux a été élaboré à partir de la phase liquide correspondant à R = 1,75 et [HNO₃] = 0,03 M, l'autre à partir du polysilicate d'éthyle (polymère industriel obtenu par hydrolyse partielle du TEOS, stabilisé par HCl et de masse moléculaire moyenne de l'ordre de 470).

Quoique les deux spectres soient à première vue d'aspect identiques, le profil de certaines bandes diffère d'un spectre à l'autre: nous noterons par exemple, sur le spectre B de la figure 1, le fort élargissement de la bande à 490 cm^{-1} du côté basses fréquences laissant apparaître une bande autour de 440 cm^{-1} , alors que cette bande est parfaitement symétrique sur le spectre A.

Ces observations nous permettent d'émettre l'hypothèse selon laquelle les structures polymériques formées par condensation, responsables de l'adhérence et du caractère filmogène de chaque revêtement, sont différentes selon la formulation initiale employée.

Les données bibliographiques relatives aux processus sol-gel permettent en partie d'attribuer les bandes observées sur ces deux spectres; en particulier celles associées aux groupements silanols Si-OH (980 cm^{-1}) et au réseau polymérique tridimensionnel de silice (440 cm^{-1}).

Cependant, ces données ne peuvent que très partiellement servir de support pour la caractérisation complète de nos revêtements car pour ces derniers de tels états de polymérisation n'ont jamais fait l'objet d'études particulières.

En effet, comme nous l'avons souligné dans le chapitre 5, la plupart des travaux effectués sur les processus sol-gel concernent l'évolution de phases gels vers des états filmogènes proches de la silice amorphe par traitements thermiques (800°C) avec des formulations initiales correspondent à des rapports molaires $R=\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ sont beaucoup plus élevés ($R = 250$).

Compte tenu des conditions expérimentales utilisées pour l'obtention des revêtements dans notre étude:

- Rapports molaires R proches de celles des conditions stoechiométriques ($R = 2$)
- Film humide mis hors poussière en moins de 15 secondes à une température $T < 100^\circ\text{C}$

Ces travaux présentent en effet peu d'intérêt quant à la caractérisation des structures polymériques formées au sein des revêtements qui sont analysés dès leur élaboration, et au cours de leur vieillissement en milieu ambiant ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Par ailleurs, nous constatons que les spectres Raman enregistrés pour les revêtements sont proches de ceux obtenus à partir des phases gels (cf figure 2). Ceci suggère que le réseau polymérique formé au sein du revêtement est comparable à celui créé dans ces phases gels.

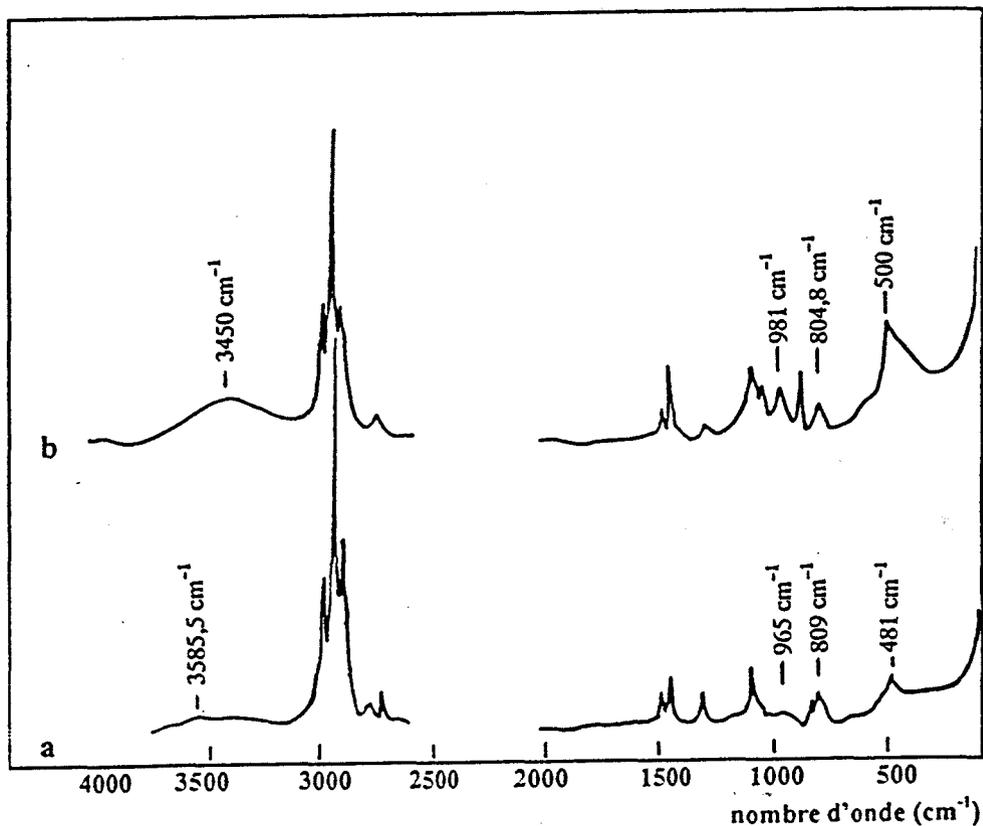


Figure 2. Spectres Raman:
a: revêtement élaboré à partir du préhydrolysat correspondant à $R = 1,75$ et $[\text{HNO}_3] = 0,03\text{ M}$. **b:** gel correspondant

Etant donné que les phases liquides, caractérisées précédemment, ont pour certaines permis à la fois d'obtenir des gels et d'élaborer des revêtements acceptables, l'analyse des spectres des phases gels s'avère être une étape supplémentaire indispensable pour comprendre la nature des différents états de polymérisation atteints au sein des revêtements.

II. ANALYSE DES SPECTRES DES PHASES GELS

II.1 Remarques

Rappelons que l'intérêt d'étudier les phases liquides a été de "modéliser" le mieux possible les différentes solutions (préhydrolysats) du point de vue composition en espèces oligomériques (dimère, trimère,...) en faisant varier différents paramètres tels que: la nature du catalyseur acide, le temps réactionnel T_R , le rapport molaire R... .

Ainsi lors de cette étude, nous nous sommes plus particulièrement attachés aux glissements des bandes situées entre 650 et 550 cm^{-1} qui, selon les données de la littérature et confirmées par nos études (Raman, RMN...), sont caractéristiques de la présence dans le milieu réactionnel des différentes espèces oligomériques. En conséquence nous avons accordé moins d'intérêt aux autres bandes en particulier :

- Celles situées autour de 3400 et 1090 cm^{-1} caractéristiques de l'éthanol, en raison de sa forte concentration dans ces phases.
- celle située autour de 800 cm^{-1} qui est systématiquement présente quelque soit les phases analysées.

Cependant, du fait de la présence de ces bandes qui sont caractéristiques des états très condensés sur les spectre de phases gels et sur celui des revêtements (cf les figures 1 et 2) nous les avons prises en compte pour décrire le processus de polycondensation. Nous avons consigné dans le tableau 1 pour chaque catalyseur acide employé, les bandes Raman relevées sur les spectres des phases gels en fonction du rapport molaire R.

Tableau 1.

Position des bandes Raman caractéristiques des phases Gels
en fonction du rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ et du catalyseur acide

		POSITION DES BANDES					
Ech.	R	3200-3700 cm^{-1}	$\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 965 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 800 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 600 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 490 \text{ cm}^{-1}$
A ₁	0,5	---	1091 (I)	965 (f)	801 (m)	597 (f)	---
A ₄	0,75	3470 (f)	1091 (I)	964 (f)	811 (m)	583 (f)	---
A ₅	1	3473 (m)	1093 (I)	964 (m)	803 (m)	---	490 (m)
A ₆	1,25	3482 (m)	1094 (I)	963 (m)	805 (m)	---	499 (m)
A ₇	1,5	3464 (m)	1094 (I)	961 (m)	807 (m)	---	491 (m)
A ₈	1,75	3415 (I)	1084 (m)	972 (m)	800 (f)	---	491 (I)
A ₉	2	3480 (m)	1082 (m)	977 (m)	801 (f)	---	484 (tI)

1A. Gels A_x (Catalyse HCl)

		POSITION DES BANDES					
Ech.	R	3200-3700 cm^{-1}	$\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 965 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 800 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 600 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 490 \text{ cm}^{-1}$
C ₈	1,75	3446 (I)	1088 (I)	960 (m)	804 (f)	---	500 (I)
C ₉	2	3400 (m) 3680 (f)	1088 (m)	980 (m)	804 (tf)	---	492 (I)

1B. Gels C_x (Catalyse HNO₃)

(f) : Faible, (m) : moyenne, (I) : Intense ,(tI) : très intense.

En accord avec les données de la littérature et les calculs menés sur l'éthanol liquide : Les bandes relevées autour de 3700 et 3400 cm^{-1} sont respectivement associées aux vibrations des groupements OH libres et liés par liaison hydrogène. Selon ces mêmes données bibliographiques, les vibrations dues aux groupements silanols de surface Si—OH sont mises en évidence par une bande autour de 980 cm^{-1} . Cette bande est clairement observée sur le spectre de l'échantillon C_9 (HNO_3) mais subit un léger glissement pour se situer entre 977 et 960 cm^{-1} sur les spectres des phases gels obtenues en milieu catalyse HCl. Nous reviendrons sur ces glissements lors des discussions relatives aux spectres des phases gels. Par contre, pour ces phases condensées, aucune attribution définitive n'a été proposée dans la littérature concernant les bandes apparaissant respectivement autour de 600 et 490 cm^{-1} .

II.2 Commentaire des spectres

- Les spectres enregistrés correspondant à une catalyse par l'acide chlorhydrique, réportés sur les figures 3 (3A, 3B et 3C), montrent qu'autour de 3470 cm^{-1} la bande due aux OH liés par liaisons hydrogène est absente pour $R = 0,5$. Cette bande n'apparaît qu'à partir de $R = 0,75$ sous forme d'un massif large qui augmente d'intensité lorsque R s'accroît. Son intensité devient maximale pour $R = 1,75$ et diminue considérablement pour $R = 2$.

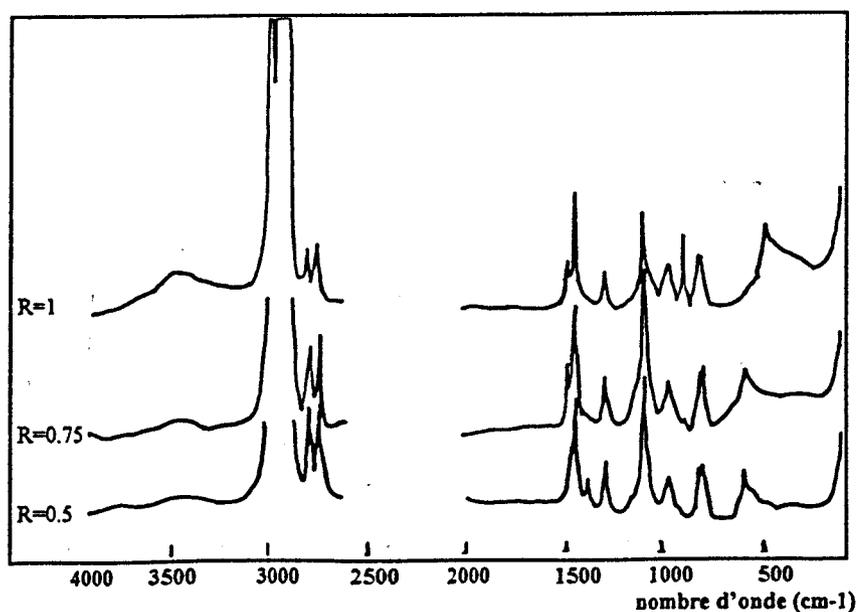


Figure 3.A. Spectres Raman des gels obtenus en milieu catalyse acide chlorhydrique ($[\text{HCl}] = 0,03\text{ M}$) après reflux (24 heures) des solutions A_x (TEOS- H_2O) correspondant à $R=0,5$ (A_1) ; $0,75$ (A_4) et 1 (A_5).

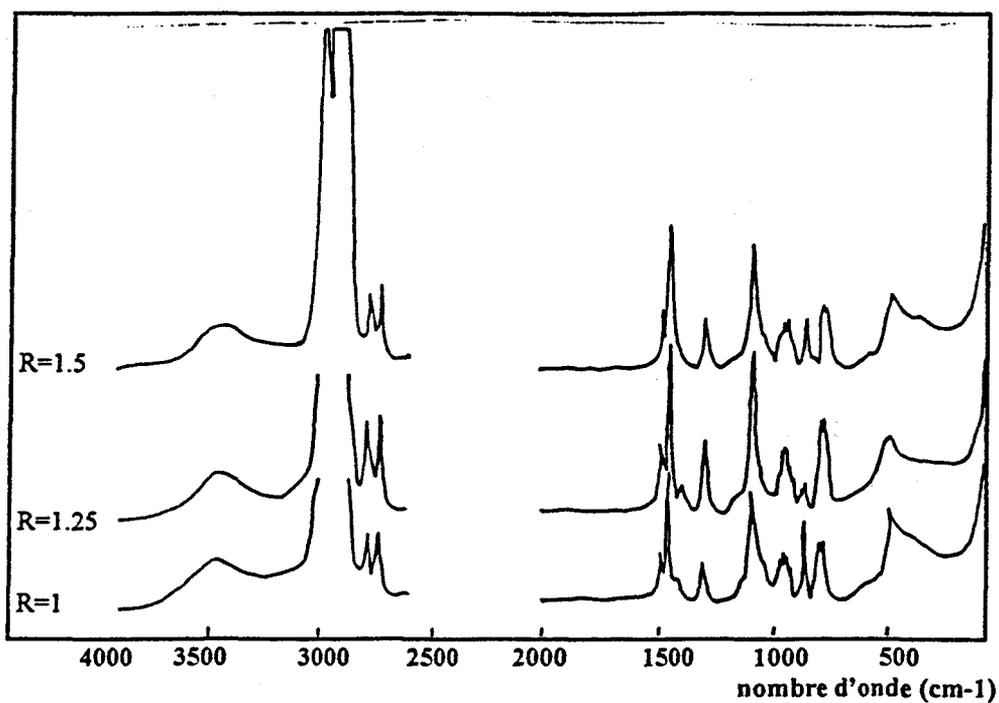


Figure 3.B Spectres Raman des gels obtenus en milieu catalyse acide chlorhydrique ($[HCl] = 0,03 \text{ M}$) après reflux (24 heures) des solutions A_x (TEOS- H_2O) correspondant à $R = 1$ (A_5); 1,25 (A_6) et 1,5 (A_7).

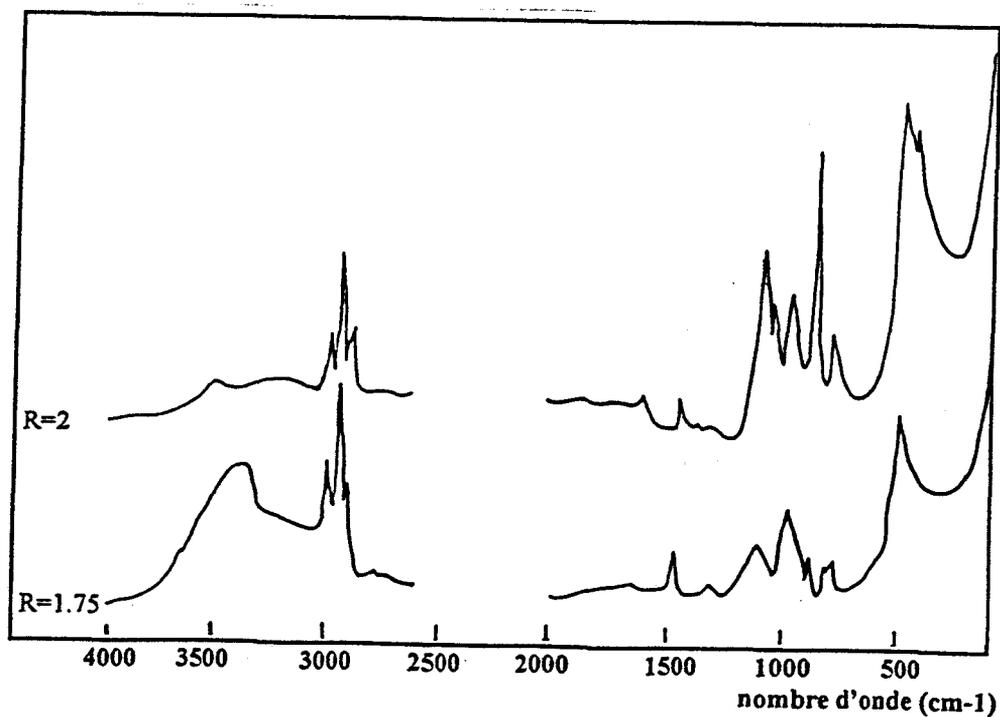


Figure 3.C Spectres Raman des gels obtenus en milieu catalyse acide chlorhydrique ($[HCl] = 0,03 \text{ M}$) après reflux (24 heures) des solutions A_x (TEOS- H_2O) correspondant à $R=1,75$ (A_8); 2 (A_9).

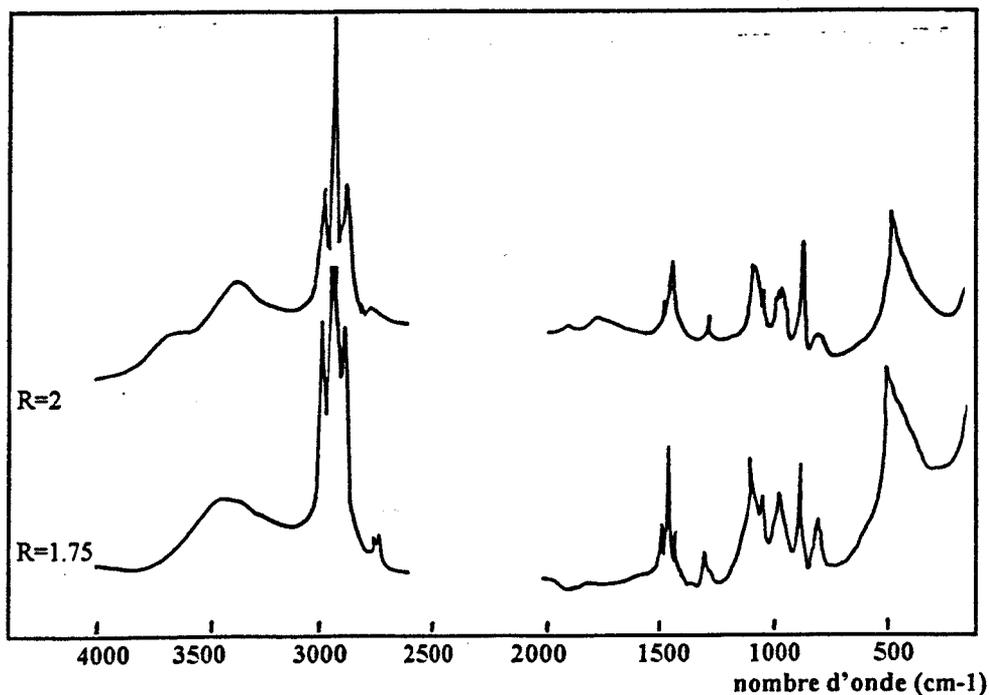


Figure 4 Spectres Raman des gels obtenus en milieu catalyse acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 0,03 \text{ M}$) après reflux (24 heures) des solutions A_X (TEOS- H_2O) correspondant à $R=1,75$ (C_8) et 2 (C_9).

- Quant aux bandes caractéristiques des vibrations de silanols de surface ($\nu\text{Si—OH}$) apparaissant entre 960 et 980 cm^{-1} , elles conservent la même intensité lorsque R varie de $0,5$ à $1,75$. Le maximum d'intensité étant observé pour $R = 2$.

- En milieu acide nitrique, cette bande qui correspond aux groupements silanols de surface apparaît précisément à 980 cm^{-1} pour les formulations $R= 1$ et 2 respectivement (cf figure 4 ci-dessus).

- Pour $R = 2$, en plus de la bande due aux OH liés (3400 cm^{-1}), il apparaît une bande autour de 3680 cm^{-1} qui est caractéristique des groupements OH libres ou très faiblement liés.

- En milieu HCl et pour $R < 1$ (cf figure 3A), nous observons clairement la bande autour de 600 cm^{-1} (597 cm^{-1}), celle à 490 cm^{-1} étant absente, et simultanément un faible massif à environ 3470 cm^{-1} (OH liés).

- Tant en milieu HCl qu'en milieu HNO₃ (cf figures 3B, 3C et 4), pour $1 \leq R \leq 2$, la bande à 600 cm^{-1} n'est plus observée et fait place à une bande située autour de 490 cm^{-1} . Cette dernière s'affine et devient intense quand R tend vers 2. Nous constatons par ailleurs que les bandes caractéristiques des OH liés et libres (3400 et 3700 cm^{-1}) évoluent concomitamment avec la bande située à 490 cm^{-1} .

- Pour $0,5 \leq R \leq 1,5$ (en milieu HCl, cf figures 3A et 3B), la bande à 800 cm^{-1} conserve la même allure contrairement à la bande à 490 cm^{-1} qui évolue différemment: Cette dernière est d'abord étroite ($R = 1$), puis s'élargit légèrement ($R = 1,25$) pour devenir intense pour R croissant de 1,5 à 2 (cf figures 3B et 3C), et cela aux dépens de la bande située à 800 cm^{-1}

Avec la formulation $R = 2$, l'écart d'intensité entre les bandes à 800 et 490 cm^{-1} est encore plus marqué. On remarque qu'en milieu HNO₃ ($R = 2$) la bande à 800 cm^{-1} ne correspond plus qu'à un massif dont l'intensité est fortement atténuée (cf figure 4).

II.3 Attribution des bandes

- Bandes à 1090 et 800 cm^{-1} .

Dans l'éthanol pur, seule apparaît la bande autour de 1090 cm^{-1} . Cette bande n'avait pas été prise en compte au cours de l'étude des phases liquides étant donné le taux d'éthanol élevé dans ces phases. Toutefois, ce taux étant nettement plus faible dans les phases gels compte tenu de l'échantillonnage adopté pour ces dernières, son évolution va permettre d'estimer le taux de groupements éthyloxy non encore hydrolysés au sein du gel.

Ces deux bandes (1090 et 800 cm^{-1}) ont déjà été attribuées pour l'éthanol, le Tétraéthoxysilane et le Tétraméthylidisiloxane (cf chapitre 4). Une étude complémentaire effectuée sur les spectres de vibration de quelques composés organosiliciés (monomères et polymères) a par ailleurs permis de relier les glissements de fréquences observés pour ces dernières à la nature des substituants de l'atome de silicium (cf chapitres 2 et 4).

- Bandes à 600, 490 et 440 cm^{-1}

Deux autres bandes apparaissent également autour de 490 et 600 cm^{-1} sur certains spectres des phases gels (cf figures 3 et 4).

La bande située autour de 600 cm^{-1} a déjà été observée sur les spectres des phases liquides. Nous l'avons attribué à la présence d'espèces dimériques ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) dans le milieu réactionnel. Plusieurs arguments ont été proposés pour appuyer cette attribution, en particulier sa présence dans le spectre de l'hexaéthoxydisiloxane liquide (cf chapitre 5 figure 11). En revanche, la bande autour de 490 cm^{-1} n'a jamais été observée sur aucun des spectres des phases liquides analysées précédemment.

Notons cependant que deux bandes similaires situées autour de 600 et 495 cm^{-1} ont été observées pour la première fois en 1970 par Stolen [1] sur le spectre de la silice amorphe (cf figure 5). Ils les avait attribuées à des bandes de "défaut" de polymérisation sans toutefois préciser l'origine de ces défauts, encore moins la nature des vibreurs associés à ceux-ci.

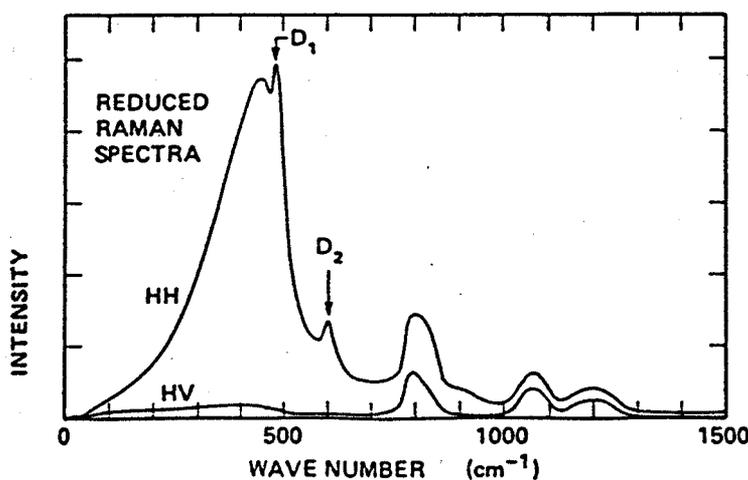


Figure 5. Spectre Raman de la silice amorphe, indiquant les deux bandes de défaut D_1 (495 cm^{-1}) et D_2 (600 cm^{-1}).

Sur la base de l'étude des spectres Raman de la silice amorphe, Galeener [2], Revesz et Walrafen [3] se sont plus particulièrement intéressés à l'attribution de ces bandes. Selon leurs travaux, les bandes autour de 600 et 495 cm^{-1} seraient associées à des vibrations localisées sur des cycles ayant des tailles différentes, et ou à des élongations de liaisons Si-O.

B. E. Yoldas [4] a quant à lui émis l'hypothèse selon laquelle des défauts de structure, donnant naissance à ces bandes dans les gels, seraient introduits lors de l'élaboration de ces derniers par une variation du rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$; lesquels défauts persisteraient en dépit de traitements thermiques à des températures élevées.

Ainsi, au cours de ces dernières années plusieurs travaux ont été consacrés à ces bandes dites de "défaut" désignées par D_1 (495 cm^{-1}) et D_2 (600 cm^{-1}).

Dans une première étude, Bertoluzza et al [5] ont analysé les spectres Raman des gels de silice dérivés du TEOS pour un rapport molaire $R = 250$, puis traités thermiquement entre 400 et 800°C. Ces analyses leur ont permis de mettre en évidence ces bandes de "défaut".

Celle située autour de 600 cm^{-1} n'apparaît qu'à partir de $T = 400^\circ\text{C}$; son intensité augmente entre 400 et 700°C puis diminue vers 800°C; température à laquelle le spectre du gel est quasiment celui de la silice amorphe (cf figure 4 de la référence [5]).

Quant à la bande à 495 cm^{-1} , elle est observée dès $T = 40^\circ\text{C}$. Pour des températures très élevées ($> 700^\circ\text{C}$) la bande située autour de 440 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de déformation du réseau fortement polymérisé, prédomine par rapport à celle située à 495 cm^{-1} . Bertoluzza *et al* ont ainsi pu mettre en évidence une variation des bandes de "défaut", plus particulièrement celle à 600 cm^{-1} avec la variation de température

Selon leurs études, la bande autour de 490 cm^{-1} serait corrélée avec les bandes décrivant les vibrations des silanols de surface Si-OH (980 cm^{-1}) et des groupements OH libres ($\sim 3780\text{cm}^{-1}$) ou liés par liaisons hydrogène ($\sim 3400 \text{cm}^{-1}$). La suite des travaux de Bertoluzza et al [6-7] a été consacrée à l'étude de gels obtenus pour différents rapports molaires ($3,5 < R < 20$) en vue d'une part de vérifier l'hypothèse émise par B. E. Yoldas concernant les bandes de défaut et d'autre part, pour attribuer celles-ci à partir des différents traitements thermiques.

Les principaux résultats de ces travaux peuvent se résumer en quelques lignes:

- les gels de silice traités thermiquement évoluent vers des états proches de la silice amorphe (800°C) par un processus de polycondensation (hydrolythique) de groupements silanols.

- les bandes de défaut persistent même après des traitements thermiques comme l'avait supposé B. E. Yoldas.

Bertoluzza et al attribuent finalement la bande à 600 cm^{-1} à des vibrations d'élongation de ponts $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ partiellement cassés donnant naissance à des groupements $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$. Cette attribution est appuyée par des expériences d'adsorption de vapeur d'eau. Ces études ont en effet montré que cette bande diminue considérablement d'intensité. En effet, les groupements $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ très sensibles à H_2O , donnent des $\text{Si}-\text{OH}$ qui à leur tour se condensent pour créer les $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ "normaux".

Selon eux, la bande à 490 cm^{-1} est plutôt associée aux vibrations d'entités de type tétramères cycliques isolées par des atomes d'oxygènes non pontants qui sont préférentiellement liés à des atomes d'hydrogènes.

La diminution de son intensité à partir de 400°C et aux plus hautes températures au profit de celle à 440 cm^{-1} serait due à un processus de polycondensation - densification qui entrainerait une diminution du nombre de ces tétramères cycliques isolés; il s'ensuit corrélativement une diminution de l'intensité de la bande à 3740 cm^{-1} puisqu'il y a moins de $\text{Si}-\text{OH}$ libres.

Récemment Humbert et al [8] se sont à la fois intéressés à l'origine de ces bandes et à leurs attributions: Selon leurs travaux, la bande de défaut dite D_1 (495 cm^{-1}), apparaissant dans les gels à environ 490 cm^{-1} , est due aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons $\text{Si}-\text{O}$ dans les espèces du type $\text{SiO}_3(\text{OH})$ découplées du réseau de silice.

Contrairement aux conclusions de Bertoluzza, cette bande ne serait pas associée aux vibrations de tétramères cycliques isolés avec préférentiellement des groupements hydroxyles. En effet, son intensité croît fortement après exposition du gel en milieu 100% HR pendant 10 heures. Selon Humbert *et al* il n'y a aucune raison qu'une telle exposition engendre des cycles tétramériques pour faire ainsi croître l'intensité de cette bande.

Concernant la bande de défaut D_2 (à 600 cm^{-1}), Humbert *et al* constatent, tout comme Bertoluzza [7], que cette dernière n'apparaît que sur les spectres de gels ou de poudres de silice traités thermiquement (400°C pour les gels, et entre 1000 et 1100°C pour les poudres de silice). D'après les études effectuées en parallèle par spectroscopie FT-IR dans les régions spectrales correspondant aux groupements hydroxyles, ils concluent que seule la polycondensation de groupements silanols de surface faiblement liés par liaisons hydrogène (entre 3560 et 3700 cm^{-1}) peut donner naissance à des cyclotrisiloxanes de surface dont les vibrations apparaîtraient autour de 600 cm^{-1} .

En effet, l'intensité de cette bande diminue d'environ 50 % par adsorption de vapeur d'eau qui casserait les liaisons Si-O pour créer des Si-OH libres. Cette diminution d'intensité avait également été observée par Bertoluzza après adsorption et évacuation de vapeur de H_2O des gels de silice. Cependant n'ayant pas élucidé l'origine de trimères cycliques, il avait plutôt attribué ce mode (à 600 cm^{-1}) à la rupture par hydrolyse de liaisons Si-O-Si de surface.

En résumé, nous retiendrons de cette étude bibliographique que:

- la bande de défaut à 600 cm^{-1} n'apparaît que sur les spectres des gels de silice traités thermiquement au dessus d'une certaine gamme de température ($T > 150^\circ\text{C}$). Cette bande est associée aux vibrations de trimères cycliques obtenus par condensation de groupements silanols de surface faiblement liés par liaisons hydrogène.

- la bande à 490 cm^{-1} évolue quant à elle, de la même manière que celle correspondant aux vibrations des groupements hydroxyles -OH de surface, liés et libres. Elle correspond aux vibrations de tétraèdres SiO_4 ayant au moins un oxygène non pontant.

- l'apparition d'une bande à 440 cm^{-1} dans les gels traités à très haute température est caractéristique d'un processus de polycondensation - densification qui tend à conduire vers la formation d'un réseau de silice tridimensionnel. Nous avons résumé dans le tableau 2 les attributions des différentes bandes citées dans les tableaux 1A et 1B

3700 cm^{-1}	ν OH libres
3400 cm^{-1}	ν OH liés par liaison hydrogène
1090 cm^{-1}	ν Si—O—Et
970 cm^{-1}	ν Si—OH (silanol de surface)
800 cm^{-1}	ν SiO + CO
600 cm^{-1}	bande de défaut D_2 associée à des trimères cycliques
490 cm^{-1}	bande de défaut D_1 associée aux tétraèdres SiO_4 avec au moins un oxygène non pontant
440 cm^{-1}	bande indicative de la formation d'un réseau tridimensionnel.

Tableau 2. Attributions des bandes Raman sélectionnées pour l'étude des phases gels.

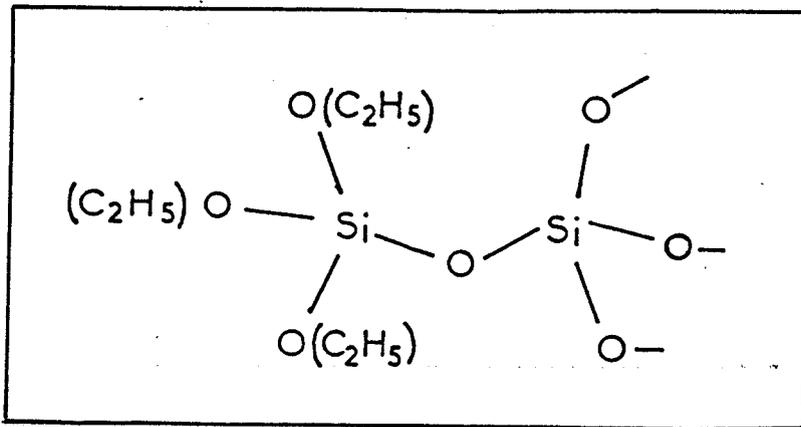
III. DISCUSSION

L'ensemble des observations effectuées sur les spectres des phases gels montre que quelque soit la nature du catalyseur employé, les bandes apparaissant autour de $3700\text{-}3400$, $980\text{-}960$, 600 et enfin 490 cm^{-1} évoluent de façon étroitement liée avec les valeurs du rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$.

Pour $R = 0,5$ (HCl), il est évident que l'on se trouve encore aux premières étapes de l'hydrolyse et de la condensation conformément aux résultats fournis par le spectre (cf figure 3a, chapitre 5) de la phase liquide correspondante :

- Bande du TEOS autour de 654 cm^{-1} encore intense; la bande attribuée aux espèces dimériques (autour de 600 cm^{-1}) apparaissant uniquement sous forme d'un épaulement, et enfin absence de bandes autour de 3400 cm^{-1} .

Dans les phases gels, pour cette même valeur de rapport molaire, la présence d'une bande autour de 597 cm^{-1} , associée à l'absence de bande autour de 3400 cm^{-1} , montre bien que l'on est en présence d'un gel dont la composition est très proche de celle de la phase liquide correspondante. Cette bande est associée aux modes de vibration d'espèces polymériques linéaires du type,



de tailles relativement moyennes. La plupart des atomes de silicium restant encore liés à des groupements éthoxy, ceci explique la très forte intensité de la bande observée vers 1090 cm^{-1} . Les unités $-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ présentes dans ces espèces contribuent naturellement à l'apparition de la bande à 800 cm^{-1} qui est également observée sur les spectres Raman des phases liquides. Dès que le rapport molaire R atteint $0,75$ (milieu HCl), le processus d'hydrolyse et de condensation progresse légèrement dans les phases liquides (cf figure 3b, chapitre 5).

Dans les phases gels, l'influence d'une augmentation de R se traduit par l'apparition d'une bande autour de 3500 cm^{-1} qui est attribuée aux groupements -Si-OH faiblement liés par liaisons hydrogène, ainsi qu'à l'eau adsorbée par le gel. Il s'ensuit un glissement de la bande à 597 cm^{-1} vers les basses fréquences; celle-ci se situant désormais autour de 583 cm^{-1} . Ce glissement vers les basses fréquences pourrait laisser croire à une polymérisation linéaire, comme observée dans l'étude des phases liquides (cf chapitre 5) . Cependant, les deux bandes autour de 600 cm^{-1} observées sur les spectres des phases gels pour $R = 0,5$ et $0,75$, et très clairement pour $R = 1$ sur celui des phases liquides, ont des allures tout à fait différentes.

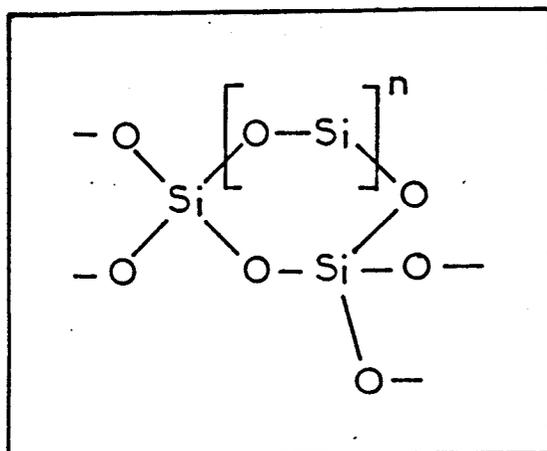
La bande observée sur les spectres des gels présente une largeur à mi hauteur bien supérieure à celle observée sur les spectres des phases liquides, et est de plus légèrement dissymétrique côté basses fréquences. D'autre part, sa présence sur les spectres des phases gels s'accompagne de l'apparition d'une bande autour de 3500 cm^{-1} qui n'est pas observée, pour une même valeur de R, sur le spectre de la phase liquide correspondante.

Ces observations suggèrent que les bandes observées autour de 600 cm^{-1} (sur les spectres des phases liquides et gels) ne seraient pas associées aux mêmes vibreurs. Ainsi, l'environnement des atomes de silicium dans la structure du gel A_4 ($R = 0,75$) serait considérablement modifié par rapport à celui existant dans les phases liquides.

Nous proposons l'hypothèse qu'avec l'augmentation de R, les espèces polymériques linéaires (au moins dimériques) précédemment observées dans le gel A_1 ($R = 0,5$) et caractérisée par la bande à 597 cm^{-1} , s'associent pour former des espèces cycliques dont le mode de respiration apparaît autour de 583 cm^{-1} .

Cependant, il est évident que, compte tenu du taux encore important de groupements organiques dans les gels (A_1 et A_4) nous sommes dans des états encore très éloignés de la silice amorphe. Nous ne pouvons par conséquent pas affirmer que la bande observée autour de 583 cm^{-1} correspond à la bande de "défaut" D_2 décrite dans la littérature pour des structures proches de la silice amorphe.

Toutefois, elle semble bien liée à la présence d'espèces cycliques du type,

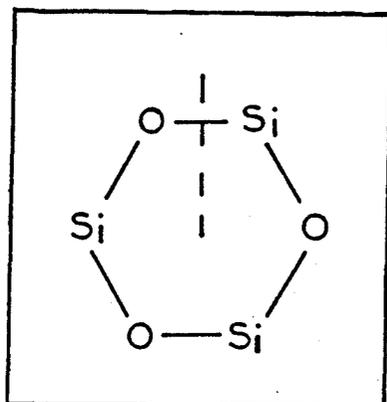


Seuls des traitements thermiques du gel correspondant nous permettrait de suivre l'évolution de cette bande qui devrait très certainement tendre vers la bande de "défaut" D₂. Corrélés avec d'autres études, ceci devrait nous permettre de conclure quant au nombre d'atomes de silicium constituant ces espèces cycliques dans les phases gels. Ces traitements n'ont pas été réalisés puisque que notre objectif visait essentiellement l'analyse de revêtements ayant évolués à température ambiante.

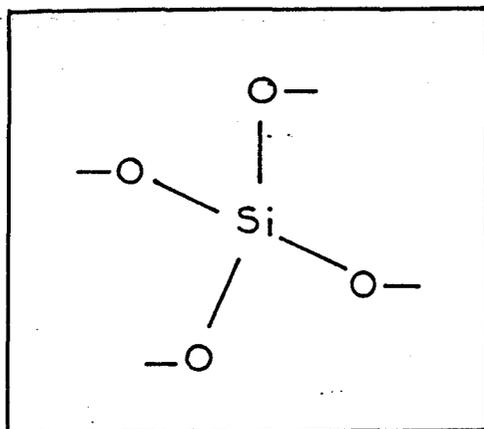
Néanmoins, les hypothèses émises sur les origines des espèces donnant naissance à la bande à 583 cm⁻¹ dans les gels sont appuyées par l'apparition aux basses fréquences de la bande autour de 490 cm⁻¹ pour les valeurs croissantes de R (1 ≤ R ≤ 2) tant en milieu HCl que HNO₃. En effet, l'allure de cette bande est tout à fait comparable à celle associée aux vibrations de tétraèdres SiO₄ isolés par la présence d'oxygènes non pontants.

Bien que l'augmentation de R ne nous permette pas de suivre précisément l'évolution des espèces cycliques donnant naissance à la bande à 583 cm⁻¹, nous pouvons cependant affirmer qu'elle est dorénavant associée à un processus de polycondensation - densification dans les gels qui se traduit également par une augmentation d'intensité de la bande située autour de 490 cm⁻¹.

L'hydrolyse suivie de la polycondensation et de la densification provoque la rupture des liaisons -Si-O des espèces cycliques précédentes selon le schéma hypothétique suivant :

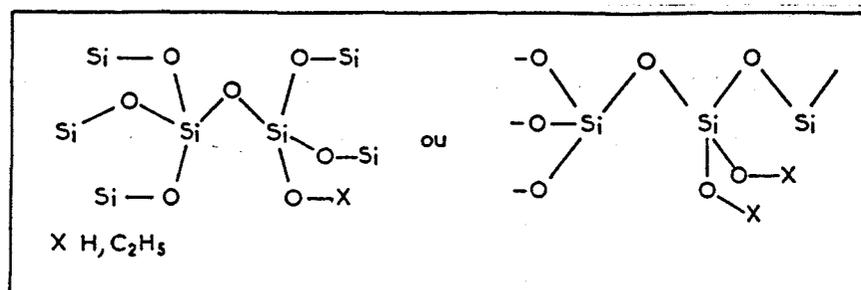


Il s'en suit l'isolation de tétraèdres SiO_4 avec des oxygènes non pontants



comme préconisés par Humbert et al [8].

Dans nos phases gels et pour $1 \leq R \leq 1,25$, la faible intensité de la bande autour de 490 cm^{-1} suggère que ces tétraèdres possèdent peu d'oxygènes non pontants. On aurait donc des espèces du type:



Les oxygènes non pontants sont soit liés à des hydrogènes, soit à des éthyles et non pas préférentiellement à des hydrogènes comme reportés dans les travaux de Humbert *et al.* Plus précisément, on peut penser que, compte tenu de la très forte intensité de la bande autour de 1093 cm^{-1} associée aux vibreurs du type $-\text{Si}-\text{O}-\text{R}$, les substituants sont plutôt de nature éthoxy.

Les quelques groupements hydroxyles associés à ces tétraèdres sont liés par de faibles liaisons hydrogène caractérisées par une bande qui se situe autour de 3500 cm^{-1} . Pour R croissant jusqu'à 2 (milieu HCl), le nombre d'oxygènes non pontants semble augmenter; entraînant une augmentation d'intensité de la bande autour de 490 cm^{-1} .

Cependant, pour $1,75 \leq R \leq 2$, les oxygènes non pontants ne seraient plus préférentiellement liés à des éthoxy. L'évolution vers un équilibre entre le nombre de groupements éthoxy et hydroxyles est suggérée d'une part par les intensités des bandes autour de 1082 et 977 cm^{-1} qui sont comparables en milieu HCl et d'autre part par l'intensité de la bande autour de 800 cm^{-1} qui diminue légèrement au profit de celle à 484 cm^{-1} .

Pour les mêmes valeurs de R en milieu HNO_3 , les hydrogènes associés aux oxygènes donnent naissance à des hydroxyles encore plus faiblement liés qu'ils ne l'étaient dans les gels obtenus en présence de HCl, et ce particulièrement quand R valait 2 et que l'on observait la présence de la bande autour de 3700 cm^{-1} qui correspond quasiment à des silanols libres.

On tend également davantage vers la valeur de fréquence de la bande de "défaut" D_1 (495 cm^{-1}) dans les gels proches de la silice amorphe (492 cm^{-1} pour $R = 2$), et qui parallèlement devient plus intense au profit de la bande à 800 cm^{-1} . De même, la bande associée aux vibreurs $-\text{Si}-\text{OH}$ glisse vers la région des fréquences élevées ($\sim 980\text{ cm}^{-1}$).

Ces résultats montrent que pour les valeurs de $R = 1,75$ et 2 le processus de polycondensation - densification est encore plus avancé en milieu HNO_3 qu'en milieu Hcl.

Afin d'estimer le taux des groupements éthoxy encore présents dans les gels avec l'un ou l'autre catalyseur, nous pourrions suivre l'évolution de la bande autour de 1090 cm^{-1} qui est spécifiquement liée dans les phases gels aux vibrations C-C-O des unités $-\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ car ces phases contiennent peu d'éthanol.

Ainsi, si nous observons cette bande sur les spectres des phases gels A_8 et C_8 (cf tableau 1) , nous constatons que pour les mêmes conditions expérimentales d'obtention des gels (rapport molaire R , temps réactionnel T_R et concentration en acide), le taux de groupements organiques est plus important en milieu HNO_3 qu'en présence de HCl .

En effet, la comparaison des spectres (cf figures 3C et 4) montre que la bande située autour de 1090 cm^{-1} conserve la même allure quelque soit le catalyseur employé, mais que son intensité est diminuée de moitié lorsque l'on passe du milieu HNO_3 au milieu HCl . Ces observations confirment l'hypothèse selon laquelle une catalyse par l'acide nitrique aurait tend à favoriser la formation de réseaux silicatés riches en groupements éthoxy.

IV. CONCLUSION

L'étude des spectres des phases gels nous a permis de mettre en évidence que :

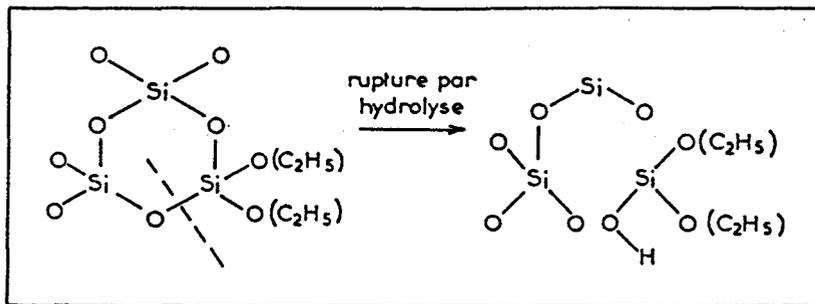
- Pour des valeurs de rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ proches des conditions stoechiométriques ($1,75 \leq R \leq 2$), les réactions d'hydrolyse et de condensation évoluent différemment en fonction de la nature du catalyseur acide employé (HCl ou HNO_3).

- Pour $R = 1,75$, l'apparition des bandes caractéristiques des silanols autour de 3415 et 3450 cm^{-1} respectivement en milieu HCl et HNO_3 , indique une tendance à la formation de OH de plus en plus libres. Il en résulte corrélativement une augmentation d'intensité de la bande autour de 490 cm^{-1} .

- La plus forte intensité de la bande autour de 1090 cm^{-1} caractéristique des éthoxy du réseau silicaté ($-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$) et observée sur les spectres des gels réalisés en milieu HNO_3 montre que ce catalyseur favorise moins le processus d'hydrolyse.

- L'existence de groupements $-\text{OH}$ libres ainsi que l'augmentation d'intensité de la bande à 490 cm^{-1} suggèrent en revanche que la condensation est plus avancée en milieu HNO_3 . En effet, cette bande est caractéristique de la présence d'espèces tétraédriques SiO_4 ayant un nombre croissant d'oxygènes non pontants, ces derniers étant liés soit à des éthyles, soit à des hydrogènes.

L'apparition de ces espèces tétraédriques SiO_4 dans le gel résultent de la rupture des liaisons $-\text{Si}-\text{O}$ par l'hydrolyse partielle (cf schéma ci-après) des unités cycliques qui sont caractérisées par la bande autour de 583 cm^{-1} .



Références bibliographiques

- [1] R.H. STOLEN, J.T. KRAUSE and D.R. KURKJIAN, *Disc. Faraday Soc.*, So., 103 (1970).
- [2] F.L. GALEENER, *J. Non-Cryst. Solids*, 49, 53 (1982).
- [3] A.G REVESZ, G. E. WALRAFEN, *J. Non-Cryst. Solids*, 54 323, (1983).
- [4] B.E.YOLDAS, *J. Non-Cryst. Solids*, 51, 105 (1982).
- [5] A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M. A. MORELLI, V. GOTTARDI and M. GUGLIELMI, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, 117 (1982).
- [6] V. GOTTARDI, M. GUGLIELMI, A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO and M. A. MORELLI, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 71 (1984).
- [7] A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M. A. MORELLI, V. GOTTARDI M. GUGLIELMI, G. SCARINCI and N. MALIAVSKI, *J. Raman Spectrosc.*, 19, 297 (1988).
- [8] B. HUMBERT, A. BURNEAU, J. P. GALLAS and J. C. LAVALLEY, *J. Non-Cryst. Solids*, 143, 75 (1992).

Chapitre VII

**Analyse structurale des films réalisés
à partir de préhydrolysats du Tétraéthoxysilane.**

I. INTRODUCTION

L'étude des phases liquides a permis de mettre en évidence les bandes caractéristiques des différentes espèces oligomériques présentes dans les phases obtenues, alors que celle des gels nous a plutôt permis de caractériser les processus réactionnels qui sont davantage favorisés selon la nature du catalyseur employé (HCl ou HNO₃).

Ces deux études doivent enfin permettre une meilleure interprétation des propriétés physico-mécaniques des revêtements élaborés à partir de phases liquides (préhydrolysats) de composition en espèces oligomériques connue.

II. CONDITIONS D'OBTENTION DES REVETEMENTS

II.1 Mode opératoire

- Chaque préhydrolysate est déposé sur acier préalablement dégraissé puis traité dans le bain de phosphatation amorphe (cf chap. 8) ; l'application se faisant à température ambiante à l'aide d'une réglette.

- Le séchage du film est aussitôt réalisé grâce à un traitement thermique (~ 150°C) par rayonnement infrarouge (3 étapes de 10 secondes).

- Chaque revêtement est ensuite exposé en milieu ambiant (50% HR) pendant 16 mois.

II.2 Influence de la nature du préhydrolysate

-En présence de HCl, et pour les valeurs de rapports molaires R comprises entre 0,5 et 1,25, l'obtention d'un film n'a pas été possible à cause de l'évaporation immédiate des solvants au cours du séchage. En revanche, les préhydrolysats A₇ et A₈ obtenus pour les valeurs de R = 1,5 et 1,75 permettent la réalisation d'un film quoique les conditions habituelles de séchage (3 × 10 sec) soient nettement insuffisantes.

En effet, même après une exposition prolongée au four infrarouge (3 × 30 sec), le film réalisé n'est toujours pas mis "hors poussière" et reste très poisseux. L'étape de séchage ne s'achève qu'après exposition du film à l'humidité ambiante pendant trois jours.

- En présence de HNO₃, le préhydrolysate C₆ obtenu pour R = 1,25 permet d'élaborer un film qui reste long à sécher (3 × 30 sec) et dont l'épaisseur est extrêmement mince. La présence du film est mise en évidence après vieillissement en milieu ambiant où l'attaque du substrat acier est moindre sur la face revêtue par rapport à celle simplement phosphatée. Quant au préhydrolysate C₈ obtenu dans les mêmes conditions de catalyse pour R = 1,75, il permet de réaliser un film avec des temps de séchage relativement courts (4 × 10 sec).

Ces premières observations soulignent l'influence directe du rapport molaire R et du catalyseur acide employé sur les conditions d'obtention de revêtements jugés acceptables; c'est à dire des revêtements ayant une épaisseur suffisante telle qu'une caractérisation à la fois macroscopique et microscopique soit envisageable.

L'étude précédemment menée (cf chap. 5) sur les phases liquides a montré qu'à chaque préhydrolysate correspond une composition en espèces oligomériques bien définie; cette dernière dépendant spécifiquement de la nature du catalyseur employé et de la valeur du rapport molaire R. Nous avons répertorié dans les tableaux 1 et 2 la composition de chacun des préhydrolysats et les conditions d'obtention des revêtements correspondants.

PREHYDROLYSATS			ELABORATION DES RÉVÊTEMENTS - REMARQUES
A _x - C _x	R	CARACTERISATION RAMAN - RMN ²⁹ Si	
A ₁	0,5	- TEOS partiellement hydrolysé ou non - traces d'espèces dimériques	impossible évaporation du préhydrolysate
A ₄	0,75	- TEOS partiellement hydrolysé ou non - espèces dimériques	
A ₅	1	- TEOS partiellement hydrolysé ou non - espèces dimériques - traces d'espèces trimériques	
A ₆	1,25	- espèces dimériques - espèces trimériques	
C ₆	1,25	- espèces dimériques	
			très difficile film extrêmement long à sécher

Tableau 1 Elaboration des films à partir des préhydrolysats obtenus pour $0,5 \leq R \leq 1,25$ en catalyse HCl (solutions A₁, A₄, A₅ et A₆) et HNO₃ (C₆).

PREHYDROLYSATS			
A _x - C _x	R	CARACTERISATION RAMAN - RMN ²⁹ Si	ELABORATION DES REJETEMENTS - REMARQUES
A ₇	1,5	- traces d'espèces dimériques - espèces trimériques - traces d'espèces tétramères	difficile dans les conditions habituelles de séchage
A ₈	1,75	- espèces à 3 oxygènes non pontants - tétramères linéaires	film polymérisé à température ambiante pendant 3 jours
C ₈	1,75	- difficile due à l'éthanol	facile au four infrarouge (4 × 10 sec)

Tableau 2 Elaboration des films à partir des préhydrolysats obtenus pour $1,5 \leq R \leq 1,75$ en catalyse HCl (solutions A₇ et A₈) et HNO₃ (C₈).

II.3 Discussion

Lorsque le rapport molaire R varie de 0,5 à 1,75 dans les systèmes TEOS-H₂O catalysés par HCl, il en résulte une augmentation progressive de la longueur de chaîne des oligomères formés par hydrolyse et condensation (cf tableaux 1 et 2), et donc parallèlement une modification des propriétés physiques de ces préhydrolysats; en particulier la viscosité.

En effet, selon la littérature [1], la viscosité η des liquides polymères est proportionnelle à la masse moléculaire moyenne M du polymère selon : $\eta = k \cdot M^\alpha$ (1); le paramètre k étant fonction de la nature du polymère, du solvant employé et de la température; α ne dépendant que de la structure du polymère, il est compris entre 0,5 et 1 pour des polymères linéaires.

D'après la relation (1), la viscosité des préhydrolysats augmente avec le degré d'oligomérisation. Ainsi, en milieu HCl les viscosités atteintes dans les préhydrolysats correspondant aux valeurs de R variant de 0,5 à 1,25 et ne contenant au plus que des espèces dimères et des traces de trimères, seraient inférieures à celles des préhydrolysats A₇ et A₈ constitués d'oligomères d'ordre supérieur (trimère et tétramère).

Au regard des résultats relatifs aux conditions d'obtention de revêtements acceptables, les viscosités des préhydrolysats A₇ et A₈ semblent au moins suffisantes pour la réalisation d'un film bien que les conditions d'obtention soient extrêmement difficiles (cf tableau 2).

En catalyse HNO_3 , le préhydrolysat C_6 de rapport molaire $R = 1,25$ est censé avoir une valeur de viscosité comparable à celle de la solution A_6 (HCl), car cette solution ne contient qu'essentiellement des espèces dimères. Cependant, contrairement à la solution A_6 , elle permet la réalisation d'un revêtement bien que ce dernier soit long à mettre "hors poussière" et extrêmement mince. Ces conditions apparemment différentes d'obtention de revêtements pour cette même valeur de rapport molaire $R = 1,25$ résideraient dans la nature du catalyseur acide employé.

En effet, la comparaison des spectres Raman des phases liquides A_6 (HCl) et C_6 (HNO_3) pour cette même valeur de R (cf figure 7, chap. 5) a révélé la présence en concentration importante d'unités $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ dans la phase C_6 qui est riche en espèces dimériques. L'existence de ces unités $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ favorise manifestement un type de polymérisation approprié pour l'élaboration d'une structure "film".

Quoique l'observation de ces espèces soit rendue plus difficile sur le spectre de la formulation C_8 (cf figure 8, Chap. 5) obtenue pour $R = 1,75$ à cause de la grande quantité d'éthanol fortement générée, leur concentration semble plus importante en présence de HNO_3 par rapport à celle des groupements silanols. Cela contribue naturellement à l'amélioration des conditions d'obtention d'un revêtement acceptable. De plus, l'augmentation de la viscosité résultant de la valeur élevée de R contribue davantage à l'élaboration plus aisée d'un revêtement d'épaisseur convenable.

L'ensemble de ces observations montre que l'emploi de l'acide nitrique comme catalyseur des systèmes $\text{TEOS}-\text{H}_2\text{O}$ permet non seulement de préparer des préhydrolysats appropriés pour l'élaboration de structures "films", mais également augmente la vitesse de polymérisation. L'amélioration considérable des conditions d'obtention d'un film avec le préhydrolysat A_8 après apport d'un mélange $\text{ETOH}-\text{HNO}_3$ concentré (97% - 3% massique) corrobore ces hypothèses. En effet, le film correspondant à ce nouveau préhydrolysat est réalisé après seulement 3×20 sec au four infrarouge.

Le rôle de HNO_3 dans l'élaboration de revêtements acceptables ayant été mis en évidence par nos précédents essais, l'idée de tester l'influence d'une concentration plus élevée en HNO_3 nous est alors apparue nécessaire. Ainsi, une nouvelle formulation C_8 a été élaborée pour $R = 1,75$; la phase aqueuse ayant une concentration en HNO_3 de 0,3 M.

Le préhydrolysate issu de cette formulation après 24 heures de reflux permet la réalisation d'un revêtement acceptable dans les mêmes conditions d'obtention que pour le préhydrolysate C₈. L'influence d'une augmentation de la concentration en HNO₃ réside donc très certainement dans les structures polymériques qui sont formées au sein des films à partir des préhydrolysats C₈ ([HNO₃] = 0,03 M) et C₈' (0,3 M). Cela devra être mis en évidence lors de la caractérisation des structures polymériques des revêtements.

III. CARACTERISATION STRUCTURALE DES REVETEMENTS¹

III.1 Examens macroscopiques et microscopiques des films¹ avant et après vieillissement naturel (16 mois en atmosphère ambiante 50 % HR)

Pour les mêmes conditions d'application des films sur acier phosphaté amorphe, l'ensemble des résultats du tableau 3 confirme l'hypothèse selon laquelle les propriétés physicomécaniques et chimiques du revêtement final élaboré sur le substrat métallique sont fonction de la formulation initiale du préhydrolysate.

En effet, le préhydrolysate C₈ élaboré en catalyse HNO₃ pour un rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 1,75$ permet l'obtention d'un film qui initialement est adhérent, brillant, tendre et non écaillé. Après 16 mois de vieillissement naturel, ce film conserve parfaitement son caractère filmogène et protecteur du substrat métallique.

Cependant, le préhydrolysate A₈ obtenu en catalyse HCl pour la même valeur de R ne permet pas l'obtention d'un film protecteur correct. Le film A₈ est initialement très poisseux et hétérogène due à la formation de cratères au moment de son application. Après vieillissement, ce film s'altère fortement, avec perte totale d'adhérence et de cohésion. Enfin, son épaisseur extrêmement mince (épaisseur $e < 5 \mu\text{m}$) n'a pas permis son analyse en spectrométrie Raman.

En vue de mieux comprendre les évolutions très contrastées des films A₈ et C₈, nous nous sommes intéressés à la composition des préhydrolysats initiaux. D'après l'étude menée sur les phases liquides (cf chap. 5), le préhydrolysate A₈ est principalement constitué d'espèces tétramères linéaires dont la bande Raman caractéristique se situe autour de 535 cm⁻¹.

⁽¹⁾Dans ce qui va suivre, on désignera ces différents revêtements ou films par le nom des préhydrolysats dont ils sont issus, e.g: film obtenu à partir du préhydrolysate C₈ = film C₈.)

PREHYDROLYSAT		CATALYSEUR		ETAT INITIAL DU REVETEMENT			EVOLUTION DU REVETEMENT APRES VIEILLISSEMENT (16 MOIS)	
A _x / C _x	R	nature	concentration en mol/l	examen macroscopique	examen microscopique	épaisseur	Examen macroscopique	Examen microscopique
A ₈	1,75	HCl	0,03	-film poisseux	-surépaisseurs	< 5 µm	-film fortement altéré: -perte totale d'adhérence (poudrage par simple pression du doigt sur le substrat).	-impossible
C ₈	1,75	HNO ₃	0,03	-film adhérent -brillant -encore tendre	-non écaillé	~ 5 µm	-film reste adhérent -brillant -lisse au toucher -difficile à rayer: le substrat n'est pas mis à nu	-film non écaillé -surépaisseur par endroits
A ₈ modifiée+ (HNO ₃ - EtOH)	1,75	HCl + HNO ₃		-film peu brillant -lisse au toucher	-très mine -non écaillé	< 5 µm	-film reste adhérent -peu brillant -lisse au toucher -difficile à rayer	-film fortement écaillé: -petites écailles jointives et adhérentes
C ₈	1,75	HNO ₃	0,3	-film adhérent -brillant -encore tendre	-non écaillé	~ 5 µm	-film très adhérent -très brillant -très lisse au toucher -très difficile à rayer (légère marque sur le film due au test).	-film non écaillé
liant polysilicate d'éthyle		HCl		-film adhérent -très brillant -lisse au toucher -encore tendre	-non écaillé	20 µm	-film fortement altéré: -perte de sa brillance -rugueux au toucher -substrat acier attaqué -poudrage immédiat au cours du test de la rayure	-film très écaillé: -petites écailles très espacées
polysilicate d'éthyle / Zinc (20% Zn en masse dans la peinture)		HCl		-film adhérent -encore tendre	-non écaillé	25 µm	-film reste adhérent -difficile à rayer, peu de poudrage	-film très écaillé: -écailles plus grandes que précédemment et très espacées

Tableau 3. Comportement en milieu ambiant (16 mois) de films issus de différents préhydrolysats. Examens macroscopiques et microscopiques avant et après vieillissement.

Quant au préhydrolysat C₈, en dépit de l'analyse spectrale rendue difficile par la présence de l'éthanol généré dans cette phase, l'hypothèse de la présence d'espèces oligomères d'ordre inférieur semble la plus probable compte tenu des conditions d'hydrolyse moins favorisées en milieu HNO₃ comme cela a été mis en évidence par l'étude des phases liquides et gels associées. Plus précisément, l'étude par spectrométrie Raman des phases gels A₈ et C₈ a révélé l'existence d'espèces tétraédriques SiO₄ comportant des oxygènes non pontants (bande à 490 cm⁻¹) préférentiellement liés à des -OH et à des -Et.

Ces espèces tétraédriques sont riches en groupements éthoxy dans le gel C₈ alors qu'une tendance vers un équilibre entre le nombre de groupements éthoxy et hydroxydes est observé lorsque l'on analyse le spectre du gel A₈. Compte tenu de la position des bandes Raman caractéristiques des groupements hydroxyles, ceux formés en milieu HNO₃ semblent moins liés (3446 cm⁻¹) qu'en milieu HCl (3415 cm⁻¹).

Ces quelques observations nous amènent à supposer que l'obtention d'un degré d'oligomérisation élevé dans le préhydrolysat initial, n'est pas une condition requise et suffisante pour l'élaboration d'une structure filmogène adéquate.

III. 2 Discussion:

En vue de confirmer cette hypothèse, nous nous sommes intéressés au film élaboré à partir du préhydrolysat commercial dont le constituant de base est le polysilicate d'éthyle. En effet, le préhydrolysat utilisé industriellement est un mélange de polysilicate d'éthyle (oligomère linéaire à 4 - 5 atomes de silicium), d'eau acidifiée par HCl (1 % en masse) et de solvants organiques (éthanol absolu et méthoxy-1 propanol-2). Nous le désignerons préhydrolysat PSEt. Le spectre Raman de ce préhydrolysat est porté sur la figure 1 en comparaison avec celui du méthoxy 1 propanol 2 pur.

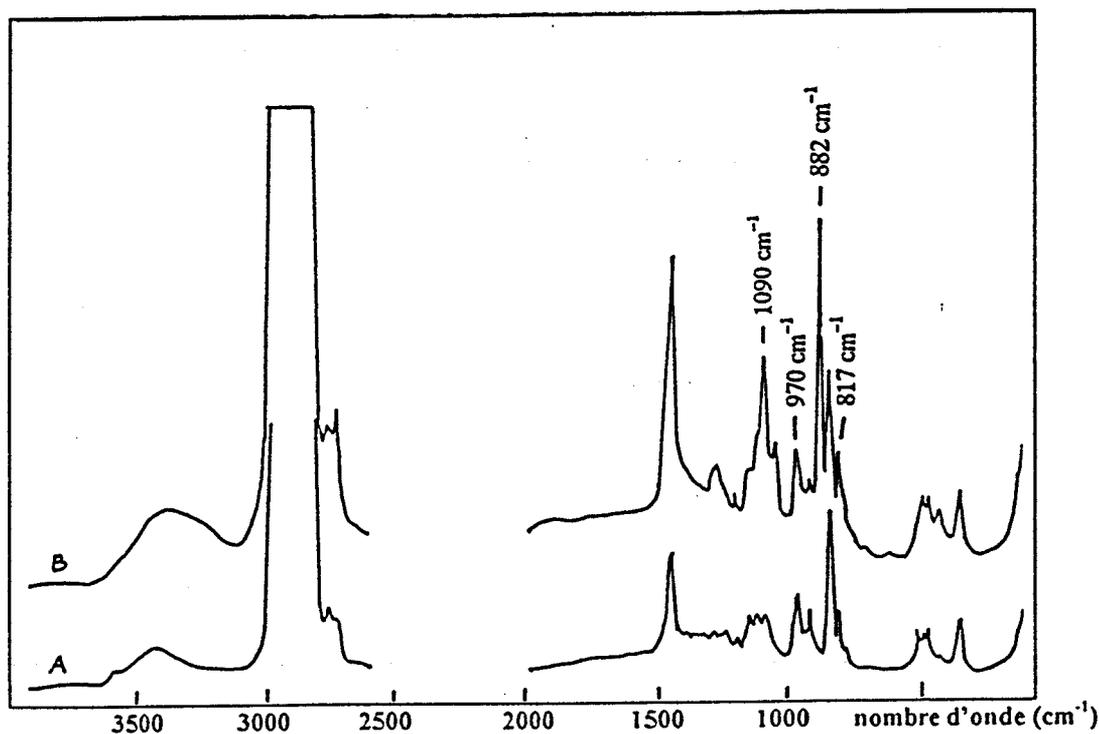


Figure 1. Spectres Raman du solvant méthoxy 1-propanol 2 (A) et du préhydrolysats commercial PSEt (B), liant à base de polysilicate d'éthyle.

III.2-1 Analyse par spectrométrie vibrationnelle du préhydrolysats commercial (PSEt)

Outre les bandes autour de 882 et 435 cm^{-1} propres au vibreur C-C-O dans l'éthanol pur, les autres bandes correspondent à la fois aux modes de vibration de la chaîne polysilicatée et des groupements organiques des solvants éthanol et méthoxy 1 propanol 2. S'appuyant sur l'analyse des spectres de vibration des polymères organosiliciés (liquides purs), seules les bandes apparaissant autour de 1092 et 817 cm^{-1} pourraient être indicatives de la présence d'une chaîne polysilicatée dans le préhydrolysats initial.

La bande autour de 817 cm^{-1} apparaît à la fois sur les spectres du préhydrolysats et du méthoxypropanol pur mais conserve quasiment la même allure; aucune information supplémentaire ne peut donc être obtenue à partir du profil de cette bande.

En revanche, sur le spectre du méthoxypropanol (cf figure 1A), il apparaît un triplet de faible intensité centré autour de 1090 cm^{-1} . Ce triplet, caractéristique des vibrations alkoxy est apparemment présent sur le spectre du préhydrolysat mais est noyé dans une structure complexe dont la bande centrale est située à 1092 cm^{-1} . Cette dernière est devenue très intense par rapport aux deux bandes extrêmes qui sont réduites à des épaulements de très faible intensité.

L'augmentation d'intensité de cette bande est naturellement liée à l'accroissement important du nombre de groupements alkoxy apporté par le mélange solvant éthanol-méthoxypropanol, mais également par les unités $-\text{SiOEt}$ de la chaîne linéaire polysilicatée qui sont initialement en concentration élevée.

De même, aucune interprétation ne peut être envisagée pour les bandes associées aux groupements hydroxyles $-\text{OH}$ car celles-ci peuvent être liées aussi bien aux $-\text{OH}$ des solvants mais également qu'aux unités $-\text{Si-OH}$ formées au cours de l'hydrolyse. Ces dernières devraient cependant être mises en évidence par une bande autour de 970 cm^{-1} qui est effectivement présente sur le spectre du préhydrolysat (968 cm^{-1}) mais dont l'allure est très comparable à celle de la bande observée sur le spectre du méthoxypropanol pur. On peut donc difficilement l'attribuer à des silanols

Il faut cependant noter que dans le domaine des hautes fréquences la présence de ces unités silanols liées par liaisons hydrogènes contribuent à augmenter l'intensité de la large bande autour de 3500 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongations des liaisons O-H dans les solvants.

En conclusion, bien que le spectre Raman du préhydrolysat commercial soit assez complexe en raison des solvants, son examen détaillée suggère au sein du préhydrolysat la présence en concentration importante de groupements $-\text{Si-OEt}$ non encore hydrolysés, mais également des groupements $-\text{Si-OH}$ faiblement liés par liaisons hydrogènes ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$).

L'application du préhydrolysat commercial sur substrat acier phosphaté a permis l'obtention d'un film d'épaisseur relativement importante ($\sim 20 \mu\text{m}$). Les examens macroscopiques et microscopiques montrent qu'après l'étape de séchage au four infrarouge, ce film non seulement ne poisse plus, mais présente une certaine élasticité. Son adhérence est bonne puisque le film suit sans décollement les déformations du substrat acier.

Cependant, une dégradation ultérieure est observée lors de son vieillissement en milieu ambiant avec apparition d'écaillés certes petites mais très espacées, parallèlement à l'attaque du substrat. Tout se passe comme si dès son élaboration le film présente un optimum de qualités mécaniques, mais que celles-ci disparaissent lorsque la structure polymérique vient progressivement à être en contact avec l'humidité ambiante. Le spectre Raman enregistré au sein du film PSEt est reporté sur la figure 2.

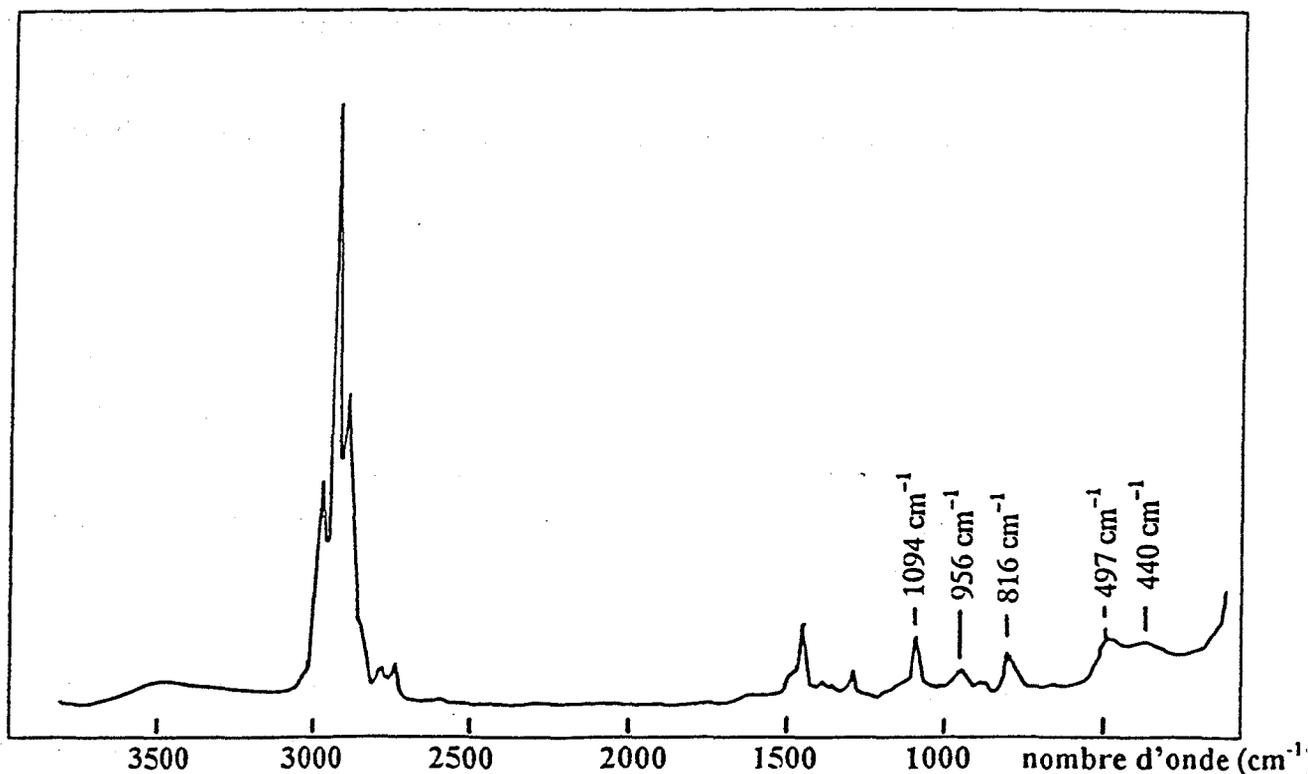


Figure 2. Spectre Raman du film PSEt .

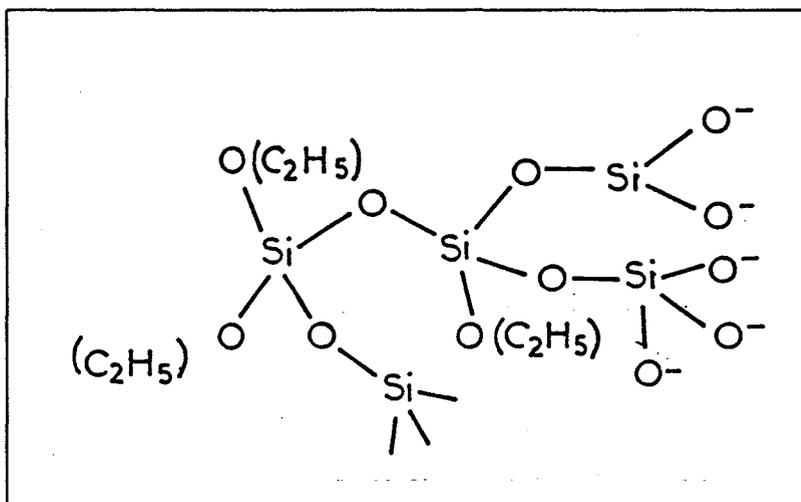
III.2-2 Analyse par spectrométrie vibrationnelle du film PSEt

Ce spectre met clairement en évidence toutes les espèces caractéristiques d'un processus d'hydrolyse et de polycondensation encore incomplet, lesquelles espèces étaient précédemment masquées par la présence des solvants dans la phase liquide. Ainsi, on n'observe plus qu'une seule bande très intense autour de 1094 cm^{-1} ; les deux épaulements observés sur le spectre du préhydrolysate ayant totalement disparu. De même, les bandes situées à 956 cm^{-1} et 816 cm^{-1} précédemment inexploitable en raison des solvants sont maintenant bien visibles.

Ces trois bandes (956 , 816 et 1094 cm^{-1}) présentent désormais des allures comparables à celles des bandes observées sur les spectres Raman des différentes phases gels obtenues par hydrolyse du TEOS. Dans ces phases l'existence de ces bandes avaient été associées à la présence en concentration importante respectivement d'unités $-\text{SiOH}$ et $-\text{SiO}$ nécessairement couplées avec des éthyles $-\text{Et}$. Une telle interprétation est toujours valable pour le film obtenu à partir du préhydrolysate commercial. En particulier, la large bande relativement intense autour de 3500 cm^{-1} observée sur le spectre de ce film suggère l'existence en concentration importante de groupements hydroxyles $-\text{OH}$ faiblement liés.

L'étude des gels à base du TEOS permet également d'attribuer la bande observée autour de 497 cm^{-1} aux vibrations de tétraèdres SiO_4 présentant des oxygènes non pontants. La forte intensité des bandes autour de 816 et 1094 cm^{-1} sur le spectre du film suggère que les atomes de silicium sont préférentiellement liés à des groupements $-\text{OEt}$ comme cela avait déjà été mis en évidence lors de l'étude des spectres Raman de quelques monomères et polymères organosiliciés (cf chap.2 et 4C).

La dissymétrie vers les basses fréquences de cette bande autour de 497 cm^{-1} est due à la présence d'une autre bande de très faible intensité autour de 400 cm^{-1} qui est significative d'un processus de polycondensation - densification encore peu avancé. Ainsi, les espèces polymérisées présentes au sein du film à base du polysilicate d'éthyle pourraient être représentées par des unités du type:



Ces unités engendrent, au sein du film, une polymérisation qui est plutôt en chaîne linéaire comportant beaucoup de groupements éthoxy. Une telle polymérisation est nécessairement la conséquence de réactions d'hydrolyse et de polycondensation encore très incomplètes.

Le degré d'oligomérisation élevé du préhydrolysat commercial (chaîne silicatée à 4 - 5 atomes de silicium) est en partie à l'origine de ces réactions incomplètes puisqu'il contribue à un apport important en groupements éthoxy dans le film liquide; ces derniers en concentration élevée ne peuvent être hydrolysés totalement lors de l'élaboration du revêtement malgré l'apport des 5 % d'eau dans ce préhydrolysat. Ces conditions conduisent à une polymérisation linéaire qui favorise en outre la réalisation d'une structure présentant initialement un caractère filmogène et plastique acceptable.

III.2.3 Hypothèses sur la nature de la structure polymérique du film A₈

Etant donné le degré d'oligomérisation atteint dans le préhydrolysat A₈ (tétramère linéaire), et donc comparable au préhydrolysat commercial, ce dernier devrait conduire à l'élaboration d'une structure linéaire semblable à celle élaborée avec le préhydrolysat commercial. Cependant, la difficulté de réaliser un film acceptable dans les conditions habituelles de séchage (film encore poisseux) suggère qu'une structure polymérique différente s'est formée; celle-ci pouvant également être linéaire mais différemment constituée. Ceci expliquerait par ailleurs qu'un degré d'oligomérisation élevé dans le préhydrolysat ne soit pas une condition suffisante pour élaborer une structure "film" adéquate.

Comme cela a été mis en évidence lors de la caractérisation des phases liquides, la catalyse par HCl favorise l'hydrolyse aux dépens de la condensation. Ainsi, en accord avec les résultats de l'étude Raman, le préhydrolysate A₈, bien que constitué de tétramères linéaires, est moins riche en unités -Si-OC₂H₅ au profit de groupements silanols -Si-OH, en raison de l'hydrolyse plus poussée. Cet enrichissement en silanols dans le préhydrolysate A₈ semble être à l'origine du caractère encore poisseux du film après 3 × 10 secondes au four infrarouge.

En comparaison avec le préhydrolysate commercial, la structure polymérique élaborée au sein du film issu de la solution A₈ présente un rapport éthyloxy / hydroxyle bien inférieur. L'existence d'une telle structure s'appuie sur la caractérisation effectuée pour la phase gel A₈ qui met en évidence une tendance vers un rapport éthyloxy / hydroxyde proche de l'unité.

Finalement, l'application d'un préhydrolysate riche en espèces oligomériques ayant un degré d'oligomérisation élevé, et permettant l'élaboration rapide d'un revêtement d'épaisseur appréciable, n'est possible que si ces oligomères sont riches en groupements éthyloxy. De telles conditions initiales conduisent à l'élaboration de structures polymériques type linéaire, encore riches en groupements éthyloxy résiduels qui confèrent au film des propriétés mécaniques acceptables.

Cependant, comme cela a été mis en évidence avec le film PSEt, ces propriétés ne sont pas permanentes car le film s'altère et se dégrade lorsqu'il est exposé en milieu ambiant (50 % HR). Ces observations ont été confirmées lors de l'élaboration d'un nouveau préhydrolysate pour lequel ce type de polymérisation est plus probable. Ce nouveau préhydrolysate est issu de l'hydrolyse et de la condensation partielles d'un mélange TEOS (Tétraéthoxysilane) et de TMEODSI (Tétraméthyl-diéthoxydisiloxane) en milieu éthanolique acide ([HNO₃] = 0,3 M). Outre l'apport important de groupements -OEt, l'utilisation de ce nouveau composé qui comporte des groupements -Si-C difficilement hydrolysables, favorise très certainement une polymérisation non ramifiée. Le spectre Raman du film issu de ce préhydrolysate est représenté sur la figure 3.

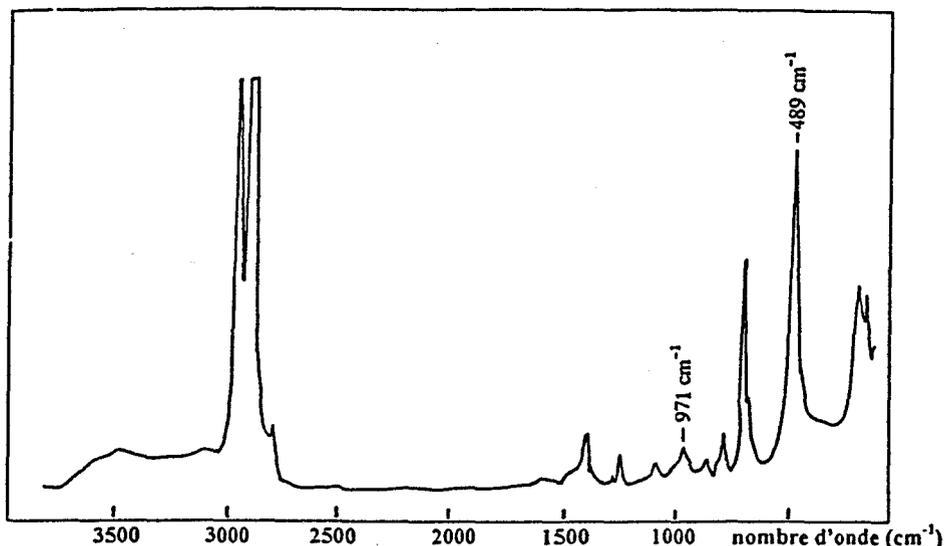


Figure 3. Spectre Raman du film élaboré à partir du préhydrolysate issu de l'hydrolyse et de la condensation partielles du mélange: TEOS/TMDEODSi ($[\text{HNO}_3] = 0,3\text{M}$) en milieu éthanolique. (TMDEODSi = Tétraméthyl-diéthoxydisiloxane).

En plus des bandes caractéristiques des modes d'élongations et déformations Si-CH₃ qui sont situées autour de 700 et 692 cm⁻¹ respectivement, il apparaît sur ce spectre les fortes bandes caractéristiques des groupements Si-OEt comme pour le film commercial PSEt.

En revanche, le profil de la bande située à 489 cm⁻¹ indicative de la densification-polycondensation, est comparable à celui de la bande apparaissant autour de cette même position sur les spectres des composés à chaînes silicatées linéaires. Son allure est bien en faveur de l'hypothèse d'une polymérisation linéaire plus favorisée avec ce type de préhydrolysate. Les observations macroscopiques du film qui en est issu, montrent que ce dernier est initialement adhérent et non écaillé. Cependant, après vieillissement naturel, le film conserve son adhérence, mais présente désormais des fissures.

A l'origine, les bonnes qualités de ce film sont très probablement dues aux groupements -OEt en concentration initialement importante comme dans le cas du film PSEt.

Ces résultats confirment bien la possibilité de réaliser des revêtements malgré ce type de polymérisation. Les fissurations qui apparaissent sur ce revêtement en atmosphère ambiante, montrent également que les bonnes qualités initiales des films de structures polymériques plutôt linéaires, ne restent pas permanentes.

Ces altérations sont-elles liées à cette concentration en groupements éthoxy ou alors à la polymérisation qui ne serait pas adaptée pour une exposition prolongée du film en milieu ambiant ?

L'analyse des mécanismes éventuellement responsables de la dégradation des différents revêtements ou structures silicatées nous permettra de conclure quant à ce comportement.

III.2-4 . Altération du film PSEt

Cette altération semble directement liée à l'arrangement spatial des groupements éthoxy dans le réseau polymérique.

En accord avec les données Raman relatives au préhydrolysate et au film qui en découle, le réseau polymérique élaboré au sein du film PSEt peut être caractérisé par la structure suivante (figure 4).

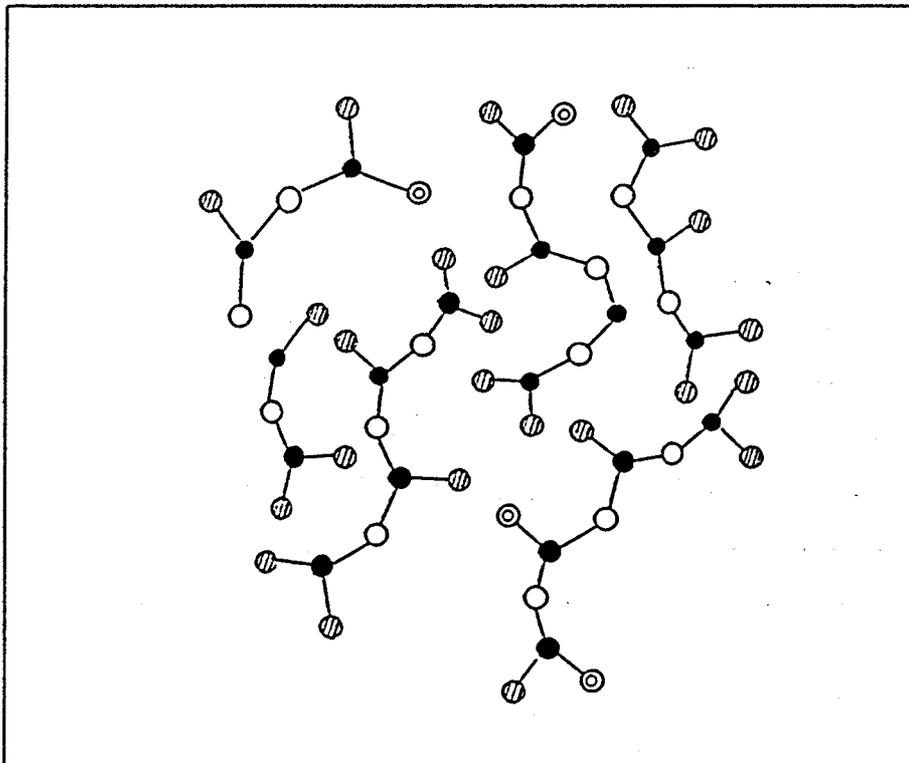


Figure 4. Structure Polymérique de type linéaire (projection dans le plan), élaboré à partir du préhydrolysate commercial PSEt. ● Si ○ O ○ OH ⊗ OC₂H₅

a) Description de la structure du film PSEt

Ce schéma montre une structure comportant certes des groupements hydroxydes OH, mais beaucoup de groupements éthoxy. Il en résulte la création d'oxygènes non pontants isolant des unités SiO₄.

Il se forme en réalité des réseaux linéaires -Si-O-Si- par quelques oxygènes encore pontants. Ce sont ces chaînes -Si-O-Si- fortement éthoxylées qui, quoique rapprochées, constituent en réalité des entités indépendantes en raison du volume important qu'occupent les groupements éthoxy qui sont répartis de façon homogène au sein du film.

Les quelques groupements hydroxydes (provenant soit de -Si-OH, H₂O ou des solvants alcool) encore présents dans le réseau sont soit trop éloignés, soit insuffisants, pour permettre une hydrolyse et une polycondensation importantes des -Si-OEt des chaînons Si-O-Si. Or, de telles réactions permettraient de créer un équilibre relatif entre les groupements éthoxy et hydroxydes, et une certaine cohésion de la structure.

b) Mécanisme de l'altération du film PSEt en milieu ambiant

Après élaboration, le film laissé à l'air ambiant (50 % HR) offre naturellement une surface d'échange importante avec H₂O atmosphérique non seulement à la périphérie mais également dans l'épaisseur.

Il peut donc y avoir une diffusion relativement rapide des molécules H₂O de la périphérie du film vers l'interface.

L'hydrolyse et la polycondensation des -Si-OEt qui en résultent, créent en surface un réseau silicaté qui est moins éthoxylé à la périphérie du film. Cependant, la vapeur d'eau absorbée maintient l'évolution des réactions d'hydrolyse et de condensation au sein du film, indépendamment de la périphérie. Nous avons schématisé sur la figure 5, la différence de structure entre la périphérie et l'épaisseur du revêtement.

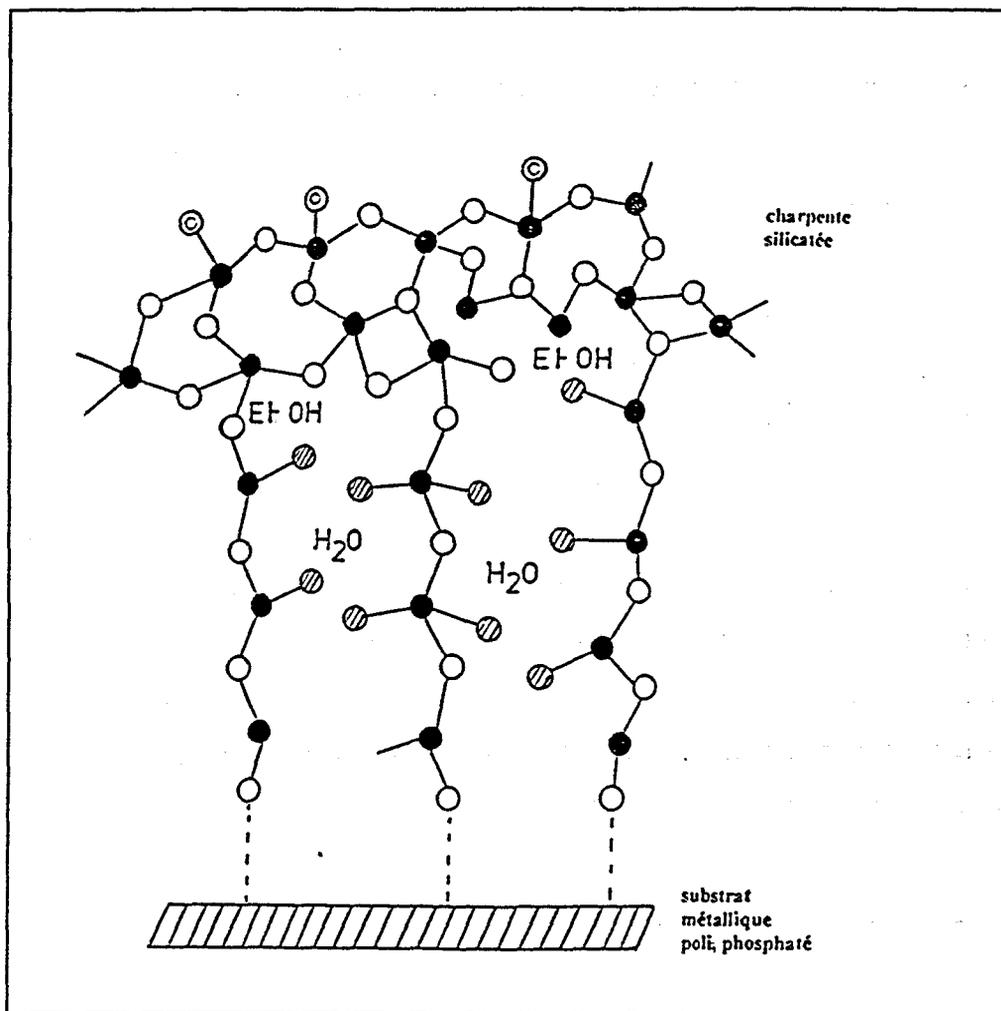


Figure 5. Coupe transversale de la structure issue du préhydrolysate commercial PSEt après quelques jours d'exposition en milieu ambiant; en accord avec le spectre Raman de la figure 2. Mise en évidence d'une différence de structure entre la surface (charpente silicatée) et l'épaisseur du film. ● Si ○ O ○ OH ⊖ OC₂H₅

La formation de ce réseau silicaté est à l'origine de l'augmentation d'intensité et surtout de l'étalement de la bande autour de 497 cm^{-1} . Cet étalement est dû à l'existence d'une bande de faible intensité centrée sur 440 cm^{-1} qui, d'après la littérature, est la conséquence de l'établissement d'un réseau silicaté tridimensionnel (réseau très ramifié).

Quoique encore différente d'une structure typiquement tridimensionnelle, ce réseau permet en outre d'expliquer les propriétés physicomécaniques initiales du film (film brillant, non écaillé). Cependant, étant donné qu'elle n'existe qu'en surface, il est normal que les propriétés du film ne soient pas permanentes.

L'ensemble de ces dégradations sont consignées dans le tableau 3. Certaines sont cependant mises en évidence sur la figure 6 ci-dessous qui représente la photographie en électrons secondaires du film après vieillissement en milieu ambiant.



Figure 6. Aspect du revêtement en surface.
G = 200 Barre = 100 μm

Ces dégradations semblent liées aux réactions d'hydrolyse et de condensation qui se poursuivent dans l'épaisseur du film, dues à la pénétration d'eau, alors qu'un réseau solide s'établit suite à l'hydrolyse et à la condensation des premiers -Si-OEt accessibles (c'est à dire en surface).

Ce réseau solide, qui apparaît de façon privilégiée à la surface du film, emprisonne nécessairement des solvants résiduels générés au sein du revêtement lors de la poursuite des réactions d'hydrolyse et de condensation.

Ce mélange liquide (EtOH-H₂O-solvants) se sépare progressivement du réseau solide silicaté qui aura davantage tendance à se réticuler: c'est le phénomène de synérèse. L'élimination systématique de cette phase liquide va devenir de plus en plus difficile en raison de la densification du réseau silicaté à la périphérie, caractérisé d'ailleurs par l'apparition de la faible bande autour de 440 cm^{-1} . Il se développe alors dans toute l'épaisseur du film des contraintes internes importantes, et plus particulièrement au voisinage de l'interface substrat-film.

Finalement, ces contraintes vont provoquer l'éclatement et le décollement du film, ainsi que l'évaporation des solvants. L'hypothèse de l'établissement de ces contraintes responsables de l'altération de telles structures avait déjà été émise par A. Mayot [2] à l'issue de l'analyse des phénomènes liés à la transformation d'une solution de silicate d'éthyle en revêtement de silice amorphe sur support ferreux poli.

D'après ces travaux, les contraintes ne seraient pas seulement à l'origine de l'altération, en particulier de l'écaillage du revêtement. En effet, la transformation des -Si-OEt en -Si-OH qui vont ensuite se condenser, entraînerait une forte contraction en volume. Ces transformations pourraient également générer des entités réticulées séparées. Ces hypothèses semblent en parfait accord avec les résultats obtenus après examens microscopique et macroscopique du film PSEt. En définitive, les causes de l'altération naturelle du film à base du préhydrolysate commercial peuvent se résumer en ces quelques lignes:

- Le préhydrolysate commercial étant initialement riche en groupements éthoxy, l'hydrolyse est nécessairement peu avancée avant l'application de ce dernier. En conséquence, la structure polymérique élaborée au sein du film réalisé à partir d'un tel préhydrolysate est plus riche en groupements éthoxy qu'en groupements hydroxyles.

Ces sites d'attaque privilégiés d'hydrolyse sont disposés sur des chaînons -(Si-O-Si)- réticulés de façon quasi linéaires et homogène dans toute l'épaisseur, ceci entraîne une certaine porosité du film. Un tel film ne présente aucune barrière à la diffusion de H₂O atmosphérique, et s'altère au cours de son vieillissement naturel selon le processus que nous avons ci-dessus décrit.

Nous avons schématisé (figure 7), différentes étapes du processus de dégradation en milieu ambiant de ce film élaboré à partir du préhydrolysate commercial PSEt.

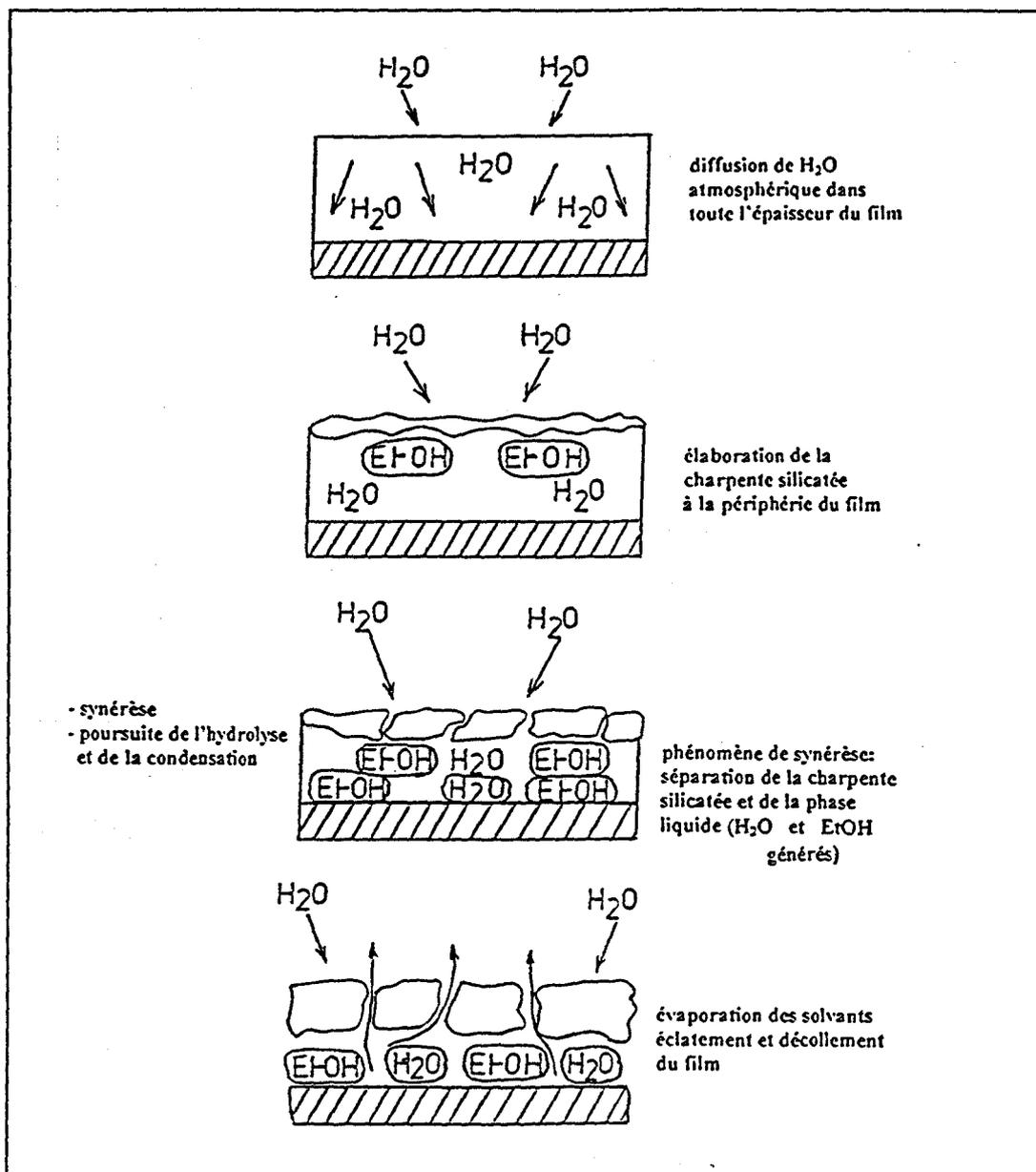


Figure 7. Mécanisme de dégradation du film PSEt exposé en milieu ambiant.

III.2-5. Pourrait-on envisager d'utiliser un préhydrolysat de composition différente?

Le remplacement du préhydrolysat commercial par un préhydrolysat pour lequel l'hydrolyse serait plus avancée, devrait conduire aux mêmes états d'altération du revêtement final, mais probablement selon des mécanismes différents.

En effet, avant application d'un tel préhydrolysate les réactions de condensation entre groupements -Si-OH ne seraient pas en raison de leur concentration, très avancées. De même les réactions de condensation entre -Si-OH et -Si-OEt, plus lentes, le seraient encore moins. On peut donc prédire qu'un film éventuellement élaboré à partir d'un tel préhydrolysate n'aurait qu'une structure très partiellement dense et fortement hydroxylée. Etant donné que les réactions de condensation génèrent à la fois H₂O et EtOH, les réactions de densification - polycondensation devraient être lents. En clair, ce revêtement ne pourrait que très difficilement être mis hors poussière dans les conditions habituelles de séchage au four infrarouge (3 × 10 sec).

De plus, un tel revêtement laissé en milieu ambiant (50 % HR), devrait être perméable à l'eau atmosphérique. Ainsi, les conditions d'hydrolyse seraient optimales si bien que, les ponts siloxanes éventuellement formés seraient systématiquement rompus. Finalement, un tel préhydrolysate ne permettrait que très difficilement la réalisation d'un film protecteur; ce dernier présentant initialement une structure plus favorable à son altération naturelle qu'un film obtenu à partir du préhydrolysate commercial. Nous avons schématisé sur les figures 8 et 9 la structure polymérique du film fabriqué à partir de ce préhydrolysate hypothétique, et la modification de cette structure en milieu ambiant.

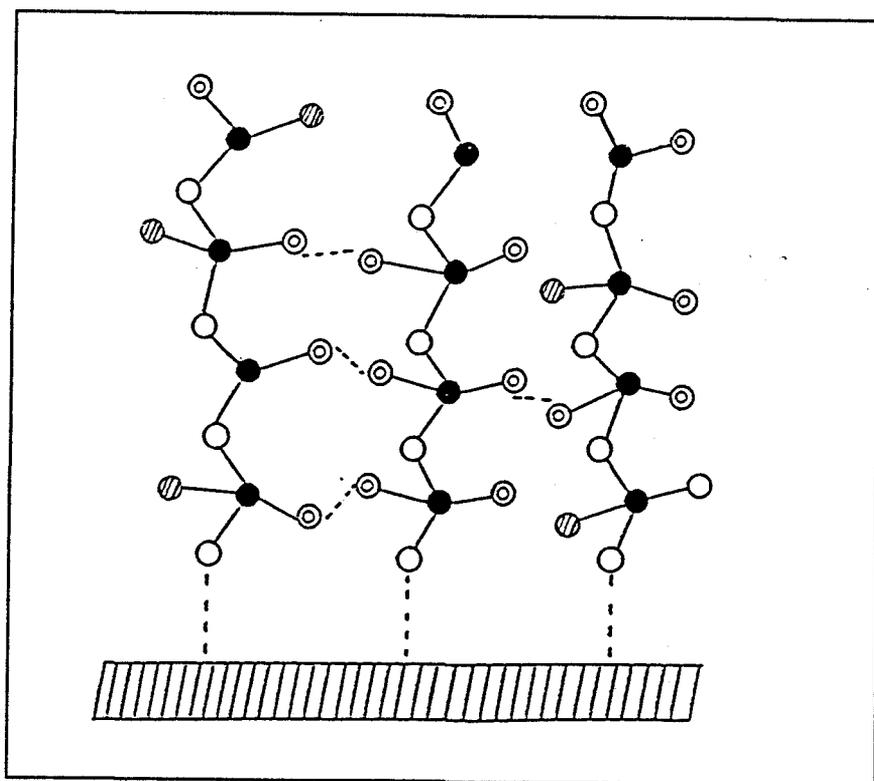


Figure 8. Structure polymérique issue du préhydrolysate hypothétique constitué d'espèces oligomériques fortement hydroxylées. ● Si ○ O ⊙ OH ⊕ OC₂H₅

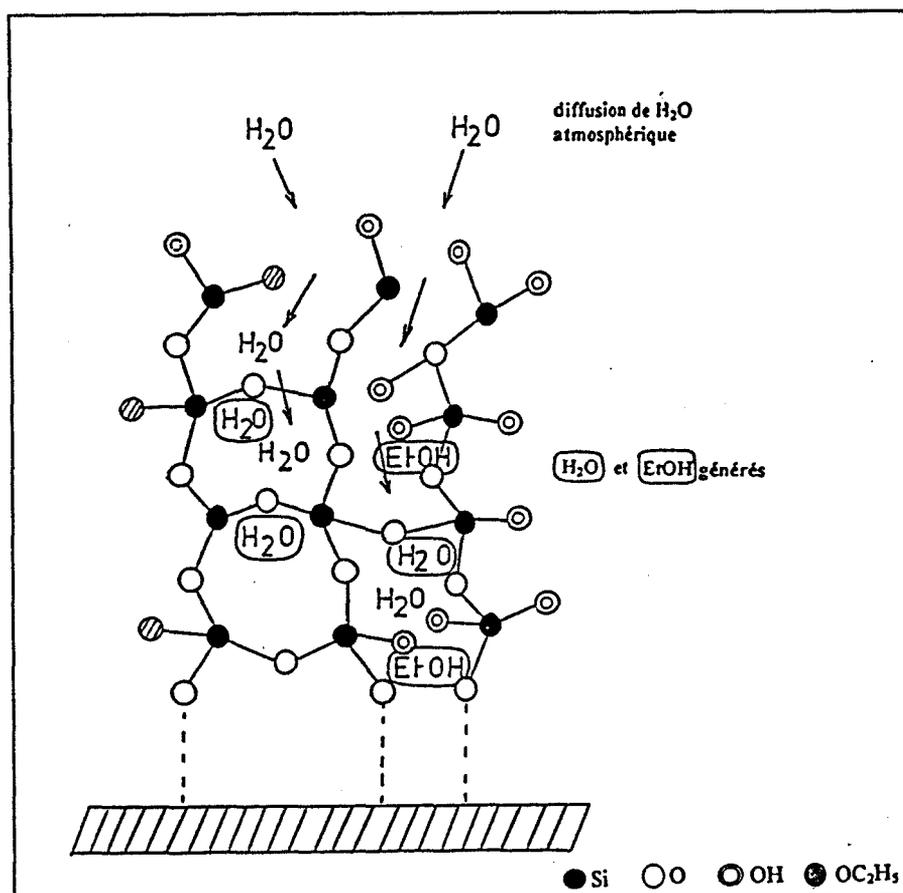


Figure 9. Mécanisme de dégradation de la structure polymérique hypothétique (cf figure 8) après quelques jours d'exposition en milieu ambiant.

La solution A_8 , obtenue en catalyse HCl pour un rapport molaire $R = 1,75$ correspond parfaitement à ce préhydrolysat. En effet, pour cette solution A_8 , l'analyse par spectrométrie Raman montre que l'hydrolyse est très avancée. La forte altération du film obtenu à partir de la solution A_8 s'explique aisément par le processus que nous venons de décrire.

Quoique ce processus soit inverse de celui responsable de l'altération du film PSEt, nous pouvons retenir que les deux mécanismes, qui entraînent d'ailleurs le même type de dégradation pour les deux films, sont liés à la distribution et à la concentration des groupements éthoxy et hydroxyles dans le réseau polymérique. Le maintien du caractère filmogène du revêtement en atmosphère ambiant semble fortement dépendre de ces deux paramètres.

Des solutions sont cependant envisageables: celles-ci consisteraient par exemple en l'emploi d'agents extérieurs (i.e. charge minérale, autre catalyseur) qui soit, modifieraient le réseau silicaté au sein du film, soit conduiraient à une meilleure distribution des groupements éthoxy et hydroxyles dans ce réseau. Ces différentes possibilités sont proposées et discutées dans le paragraphe suivant.

III.3 Solutions préconisées pour inhiber l'altération des films en milieu ambiant

III.3-1 *Cas du film commercial:*

En vue de diminuer la porosité du film commercial responsable en partie de sa dégradation, nous avons testé l'influence d'une charge, telle que la poussière de zinc ajoutée au préhydrolysat PSEt (20 % en masse de Zn dans le film liquide).

Le film élaboré dans ces nouvelles conditions, film PSEt-Zn, présente initialement les mêmes propriétés physicomécaniques que le film non chargé. Cependant, après vieillissement, ce film présente des écailles bien plus grandes que celles observées sur le film non chargé, et reste parfaitement adhérent et difficile à rayer.

En clair, le film enrichi en Zn présente des propriétés physicomécaniques acceptables et apparemment durables (cf tableau 3) par rapport au film non chargé, appliqué dans les mêmes conditions (sur acier phosphaté). Le spectre Raman correspondant à ce nouveau film (film PSEt-Zn) est présenté figure 10 ci-dessous et comparé avec celui du film PSEt.

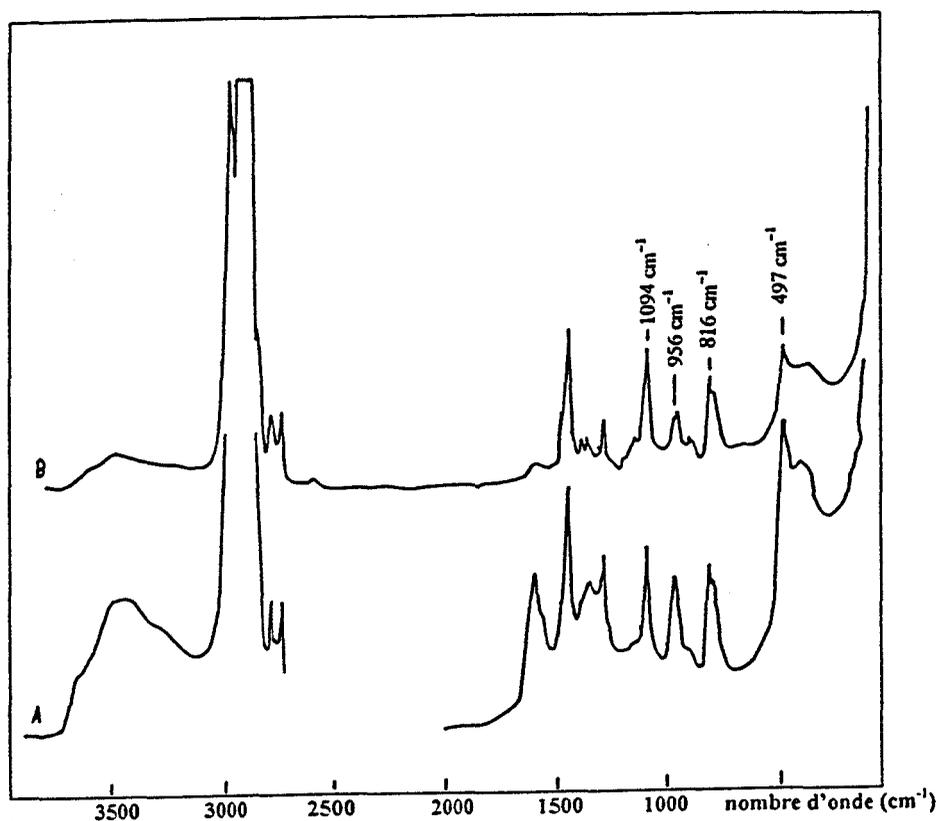


Figure 10. Influence du zinc sur le processus de polycondensation- densification du film PSEt . Spectres Raman du film chargé en zinc (A) comparé à celui du film non chargé (B).

- comparaison des films PSEt-Zn (spectre A), et PSEt (spectre B):

La comparaison des deux spectres montre que, sur le spectre A il y a une augmentation de l'intensité de la bande située autour de 497 cm^{-1} par rapport à celle située autour de 810 cm^{-1} . La bande à 497 cm^{-1} subit un léger glissement et se situe désormais autour de 490 cm^{-1} . Une bande apparaissant sous forme d'un large épaulement autour de 440 cm^{-1} est observée sur le spectre A ainsi que la bande caractéristique de groupements OH liés qui apparaît autour de 3500 cm^{-1} .

Dans le film chargé, la fréquence de la bande associée aux groupements silanols de surface augmente légèrement de fréquence . Elle passe ainsi de 956 cm^{-1} (spectre B) à 962 cm^{-1} (spectre A). Enfin, la bande située autour de 1092 cm^{-1} conserve quasiment la même allure sur les deux spectres A et B. Les interprétations relatives à ces différentes observations sont ci-après proposées (cf. § III.3.3).

III.3-2 *Cas du film A₈:*

Comme cela a déjà été discuté, la forte altération du film A₈ après seize mois d'exposition en milieu ambiant, est la conséquence de réactions d'hydrolyse initialement déjà trop avancées dans le préhydrolysats. Comme remède à cet inconvénient, nous avons modifié la solution A₈ en y ajoutant un mélange HNO₃ - EtOH.

D'après la caractérisation structurale des phases liquides et gels catalysées par HCl et HNO₃, les réactions d'hydrolyse sont moins avancées dans les formulations catalysées par HNO₃. Ainsi, nous avons pensé que l'addition d'un tel mélange à la solution A₈ permettrait un meilleur équilibre des nombres de groupements hydroxyles et éthoxy.

En raison de leur très faible épaisseur, les film issus de ces deux préhydrolysats (A₈ et A₈ modifié) n'ont pas permis une analyse par spectrométrie Raman. Toutefois, les examens macroscopiques et mécaniques réalisés sur ces deux films révèlent une nette amélioration des propriétés physicochimiques et mécaniques dans le cas du film fabriqué à partir de la solution A₈ modifiée. Initialement, ce film est peu brillant mais parfaitement adhérent au substrat, non écaillé et lisse au toucher. Après vieillissement, il conserve son adhérence, et se présente sous forme de petites écailles jointives (cf tableau 3).

III.3-3 *Interprétations:*

- Cas du film PSEt

D'après l'analyse spectrale effectuée sur les gels et liquides (cf chap.5 et 6), les bandes caractéristiques des unités Si-O-R apparaissent autour de 1090 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹ sur les spectres des films PSEt et PSEt-Zn (cf figure 11).

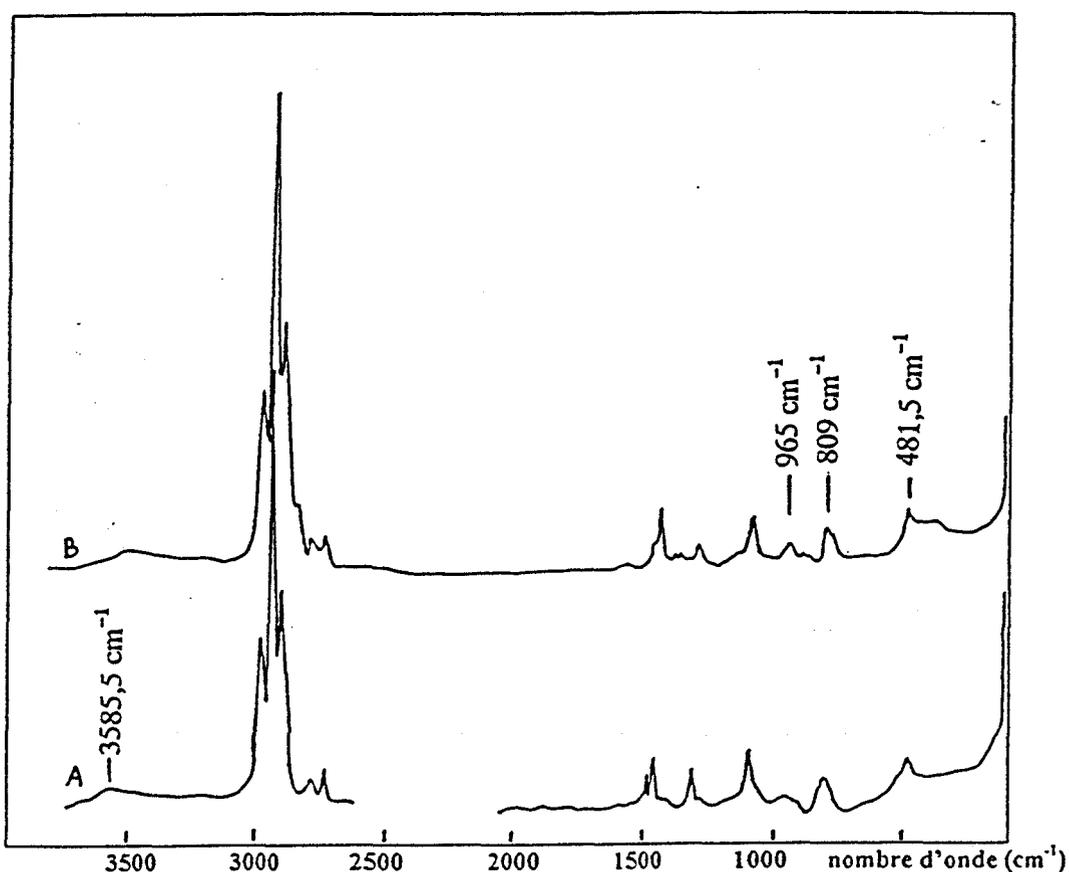


Figure 11. Comparaison des structures polymériques élaborées au sein des deux films issus des préhydrolysats C₈ (A) et PSEt (B).

La bande située autour de 1090 cm⁻¹ conserve quasiment la même allure. Par contre, sur le spectre du film chargé en Zn, il y a une forte diminution de l'intensité de la bande à 800 cm⁻¹; celle-ci s'accompagnant d'une augmentation de celle de la raie observée autour de 490 cm⁻¹ comme cela fut observé sur les spectres des phases gels ayant atteint un stade de densification relativement avancé.

De plus, la bande caractéristique de la formation d'un réseau silicaté tridimensionnel, et située autour de 430 cm⁻¹ s'accompagne sur le spectre du film chargé d'une augmentation de l'intensité de la bande à 490 cm⁻¹. Ces observations nous amènent à conclure que le processus de densification - polycondensation est nettement plus avancé au sein du film chargé.

L'analyse par spectrométrie Raman du préhydrolysate (PSEt - Zn) n'ayant pu être effectuée (à cause de la charge en zinc), il est à priori impossible d'évaluer le degré d'oligomérisation initial de ce dernier. Cependant, compte tenu de la taille des billes de Zn (10 μm), on peut supposer que la présence du Zn entraîne nécessairement des modifications du processus d'hydrolyse et de condensation au sein du préhydrolysate. Plus précisément, ces processus seraient légèrement favorisés par la présence de zinc. Ainsi, le film PSEt-Zn contient très certainement des groupements -Si-O-Et tout comme le film PSEt non chargé, mais en concentration inférieure; ces derniers étant relativement isolés les uns des autres en raison de la taille des billes de zinc. Les observations macroscopiques et microscopiques du film chargé traduites par le spectre Raman de la figure 10A sont en parfait accord avec ces hypothèses.

En effet la présence systématique de la bande autour de 1090 cm^{-1} met bien en évidence la présence des groupements -Si-O-Et dans les deux films PSEt et PSEt-Zn. La forte augmentation de l'intensité de la raie autour de 490 cm^{-1} par rapport à celle à 800 cm^{-1} indique cependant que les oxygènes non pontants des unités tétraédriques SiO_4 sont plutôt préférentiellement liés à des groupements hydroxyles -OH dans le film chargé.

Compte tenu de l'élargissement et de l'intensification de la bande située à 962 cm^{-1} , on peut supposer que ces groupements hydroxyles apparaissent de façon privilégiée à la périphérie du film (surface externe). L'apparition d'une bande autour de 3500 cm^{-1} suggère que ces silanols Si-OH sont faiblement liés. Le film chargé en Zn est donc initialement riche en tétraèdres SiO_4 de surface comportant plus de -OH contrairement au film non chargé.

En conséquence, immédiatement après son élaboration, il y a nécessairement condensation de groupements -Si-OH et formation d'un réseau silicaté en périphérie comme pour le film non chargé. Cependant, étant donné que les groupements -OEt présents dans la structure sont relativement isolés, la réaction de condensation entre groupements -OEt dans l'épaisseur du film est beaucoup moins favorisée. Les éventuels pores responsables de l'altération du film PSEt en milieu ambiant se trouvent colmatés par le zinc dans le film PSEt-Zn. Le film chargé présente alors une barrière à la diffusion de H_2O atmosphérique dans toute son épaisseur. Ainsi, après 16 mois d'exposition en milieu ambiant, quoique très écaillé, il reste encore adhérent et difficile à rayer.

En définitive, l'amélioration des propriétés physicochimiques du film chargé en zinc est liée aux points suivants :

- Préhydrolysats initialement moins riches en -Si-O-Et
- Elaboration d'une barrière à la diffusion au sein du film due au colmatage des pores par la charge
- Tendances vers l'établissement d'une structure densifiée de façon tridimensionnelle à la périphérie du film (surface du film).

Précisons que l'idée de l'addition d'une charge en zinc au préhydrolysat commercial n'est pas un hasard. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction générale, pour conférer aux couches primaires, à base du liant PSEt, d'excellentes performances protectrices, celles-ci sont enrichies en zinc; ce dernier jouant le rôle d'anode sacrificielle.

Les applications industrielles de ces systèmes sont cependant relativement limitées en raison des phénomènes de mauvaise adhésion et de faible cohésion du revêtement élaboré. Les meilleurs résultats ne sont en effet obtenus que sur des surfaces fortement grenillées, c'est à dire présentant initialement une rugosité superficielle importante (SA 2,5 à 3). Ainsi, compte tenu de l'augmentation de la surface d'application, le procédé industriel nécessite des charges en zinc relativement élevées (>90%).

Or, des résultats apparemment meilleurs (compromis entre les qualités anticorrosion/physicomécaniques) sont observés lorsque l'on passe du film PSEt au film PSEt-Zn (cf tableau 3), pour une charge en zinc représentant 20% en masse dans le film liquide (préhydrolysat PSEt + Zn), celui-ci étant appliqué sur acier poli et phosphaté. (par rapport au grenillage initialement indispensable pour de telles applications). En clair, ce nouveau procédé permet l'élaboration relativement rapide, et peu onéreuse de PRZ en laboratoire, puisqu'il est possible de réduire la charge en zinc sans nuire aux propriétés anticorrosion.

L'étude par spectrométrie Raman du film PSEt-Zn, montre le caractère non passif du zinc dans le préhydrolysate, mais également au sein du film puisqu'il initie en surface un réseau silicaté tridimensionnel.

Cependant, la formation d'une interphase contribue très certainement à l'amélioration des propriétés physicochimiques du film par greffage chimique sur le substrat phosphaté amorphe, contrairement à l'ancrage mécanique mis en jeu dans les systèmes PRZ industriels.

- Cas du film A₈

L'amélioration des propriétés physicomécaniques et anticorrosion du film formé à partir de la solution A₈ après addition d'un mélange HNO₃+EtOH, confirme de toute évidence qu'avec ce catalyseur, l'hydrolyse est partiellement inhibée au profit de la condensation, en accord avec les analyses par spectrométrie des phases liquides.

Ainsi, dans le préhydrolysate A₈ modifié, l'addition de HNO₃ entraîne non seulement un meilleur compromis entre le nombre des groupements -OEt et -OH, mais également une redistribution de ces groupements au sein du film.

Etant donnée son épaisseur extrêmement mince (< 5µm) qui a rendu impossible toute analyse spectroscopique, le film réalisé dans ces nouvelles conditions ne répond toujours pas à nos critères d'acceptabilité d'un revêtement. De telles analyses permettraient en effet de proposer une meilleure interprétation de l'évolution de la structure fortement hydroxylée, proposée pour le film A₈ initial en présence de Hcl seul (cf figure 8).

Malgré l'absence de ces analyses spectrales, les observations macroscopiques et microscopiques du film en atmosphère ambiante amènent à supposer que cette nouvelle répartition des -Si-O-Et et -Si-OH dans une structure qui n'est pas spécifiquement enrichie en l'une de ces unités, est à l'origine de l'élaboration d'un réseau silicaté relativement "ramifié".

Toutefois, l'apparition d'écailles après vieillissement montre que ce "réseau" silicaté ne s'établit pas de façon uniforme dans toute l'épaisseur du film bien que celui-ci soit extrêmement mince; elle n'apparaîtrait plutôt qu'en surface.

La comparaison des écailles apparues sur ce film A₈ modifié ($e < 5 \mu\text{m}$) avec celles observées précédemment sur les films PSEt et PSEt-Zn qui ont des épaisseurs bien supérieures ($e > 20 \mu\text{m}$) montre que les qualités finales des films appliqués sont relativement liées à leurs épaisseurs. En effet, plus l'épaisseur du film déposé est importante, plus les contrastes structuraux dus à une répartition initiale inadéquate des unités -Si-O-Et et -Si-OH sont plus nets. Les contraintes internes qui en découlent sont alors considérables et par conséquent une fissuration importante du film s'en suit. Le degré de fissuration dépend finalement de l'épaisseur du film déposé mais très certainement de la supportabilité de cette épaisseur par l'interphase qui s'établit entre le film et le substrat phosphaté.

Finalement, toutes les analyses structurales des films PSEt, PSEt-Zn, A₈ et A₈ modifié, ont permis de mettre en évidence d'une part l'intérêt d'utiliser une charge telle que le zinc, et d'autre part l'importance du choix d'un catalyseur acide adéquat comme HNO₃, pour l'élaboration de structures filmogènes présentant des qualités initiales acceptables et durables.

Si l'idée d'un ajout de zinc au préhydrolysat commercial PSEt est fondée sur son utilisation industrielle pour l'anticorrosion, celle de l'emploi de HNO₃ comme solution à l'altération importante du film A₈ en atmosphère ambiante découle plutôt des qualités physicochimiques et mécaniques du film C₈ obtenu à partir d'un préhydrolysat à base de HNO₃.

Les conditions d'obtention relativement aisées de ce film liées très particulièrement à la composition du préhydrolysat C₈, ont été largement discutées dans les paragraphes précédents. De même, ses qualités apparemment durables consignées dans le tableau 3 ont également été présentées en comparaison avec l'état du "film A₈" réalisé avec la même valeur de rapport molaire. Nous avons représenté ci-dessus (cf figure 11) le spectre Raman de ce film C₈ comparé avec celui du film PSEt.

III.4 Analyse par spectrométrie vibrationnelle du film C₈ . Comparaison avec le film PSEt

Si nous nous référons uniquement aux profils des bandes caractéristiques de la présence des groupements Si-O-R (~ 1090 et 800 cm^{-1}), les structures polymériques élaborées au sein de ces deux films contiennent apparemment des concentrations équivalentes de ces espèces. Ce résultat n'est pas tout à fait surprenant étant donné que le film PSEt est réalisé à partir du préhydrolysate commercial qui initialement contient un nombre important d'unités Si-O-R qui ne sont donc pas toutes hydrolysées au moment de l'application du film.

Quant au film C₈, il est obtenu à partir d'un préhydrolysate acidifié par HNO₃ pour lequel, les réactions d'hydrolyse de ces unités sont moins favorisées par rapport à celles de condensation.

La différence essentielle entre les spectres C₈ et PSEt se situe dans la région des basses fréquences autour de 500 cm^{-1} . Les modifications de profil des bandes situées dans cette région apparaissent en effet essentielles car, elles sont indicatives de l'avancement des processus de densification et de polycondensation du réseau silicaté. Ces modifications nous permettront donc de mieux comprendre les évolutions différentes de ces films en atmosphère ambiante.

Sur le spectre du film PSEt (cf figure 11), la bande située à 497 cm^{-1} est très élargie vers les basses fréquences laissant apparaître autour de 430 cm^{-1} la bande caractéristique d'un réseau fortement densifié.

Pour le film C₈, le même élargissement vers les basses fréquences est observé pour la bande située d'ailleurs vers 481 cm^{-1} . En revanche, aucune bande significative d'un réseau silicaté densifié n'est observée sur le spectre Raman de ce film.

En vue d'une meilleure clarté de la discussion qui va suivre, nous avons représenté ci-dessous (cf figure 12) les différents profils des bandes dans cette région spectrale pour les deux films.

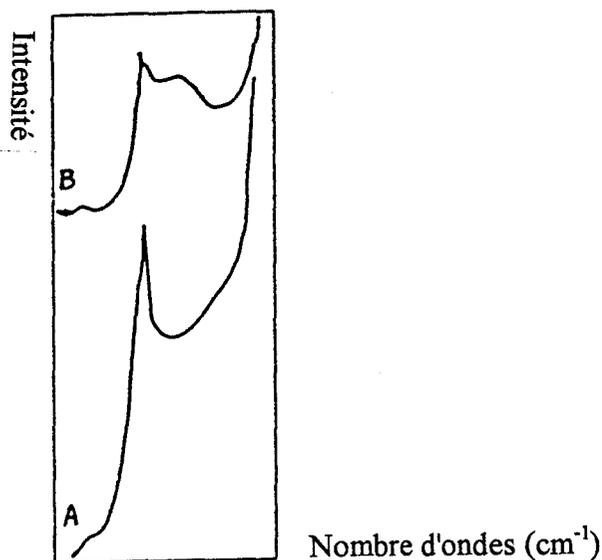


Figure 12. Influence du préhydrolysat sur le réseau silicaté élaboré au sein du film. Spectres Raman enregistrés dans la région 500-100 cm^{-1} . Profil de la bande autour de 490 cm^{-1} dans le cas des films C_8 (A) et PSEt (B).

III.4-1 Discussion:

L'allure des bandes suggère l'existence d'une structure polymérique plus densifiée au sein du film PSEt que celle apparaissant au sein du film C_8 . L'établissement d'une telle structure étant supposée responsable de meilleures qualités de tenue que peut offrir un film en atmosphère ambiante, ceci est en contradiction avec la forte altération du film PSEt au cours de son vieillissement naturel.

Les causes et mécanismes de l'altération en atmosphère ambiante du film PSEt ont déjà été suggérées et discutées. (cf. §.III.2.4). Toutefois, rappelons brièvement que d'une part, le film PSEt est réalisé à partir d'un préhydrolysat contenant des oligomères à 4 à 5 atomes de silicium; et que d'autre part, la très mauvaise distribution des sites d'hydrolyse Si-OR en surface du film contribue fortement à l'élaboration rapide d'un réseau silicaté caractérisé par la bande autour de 430 cm^{-1} . Ce réseau ne se forme qu'en surface, ce qui explique sa dégradation au cours du temps.

Le film C₈ est réalisé à partir d'un préhydrolysat dont les espèces oligomériques sont au plus des trimères (cf chap.5). Quoique qu'aucune bande caractéristique d'un réseau silicaté n'apparaisse clairement sur le spectre de ce film, les positions relatives des bandes caractéristiques des groupements silanols autour de ~ 3600 et ~ 964 cm⁻¹, indicatives de l'existence de silanols libres, et la déformation vers les basses fréquences de la bande autour de 481 cm⁻¹, sont suffisantes pour supposer l'établissement d'un réseau silicaté au sein du film C₈.

Dans l'hypothèse d'une densification qui s'effectue de façon progressive, ce réseau n'est sans doute suffisamment pas élaboré au moment de l'enregistrement du spectre Raman en conséquence, la bande correspondante n'a pu être détectée.

Comme pour les autres films, nous avons schématisé ci-dessous (figure 13) la structure polymérique silicatée au sein du film C₈.

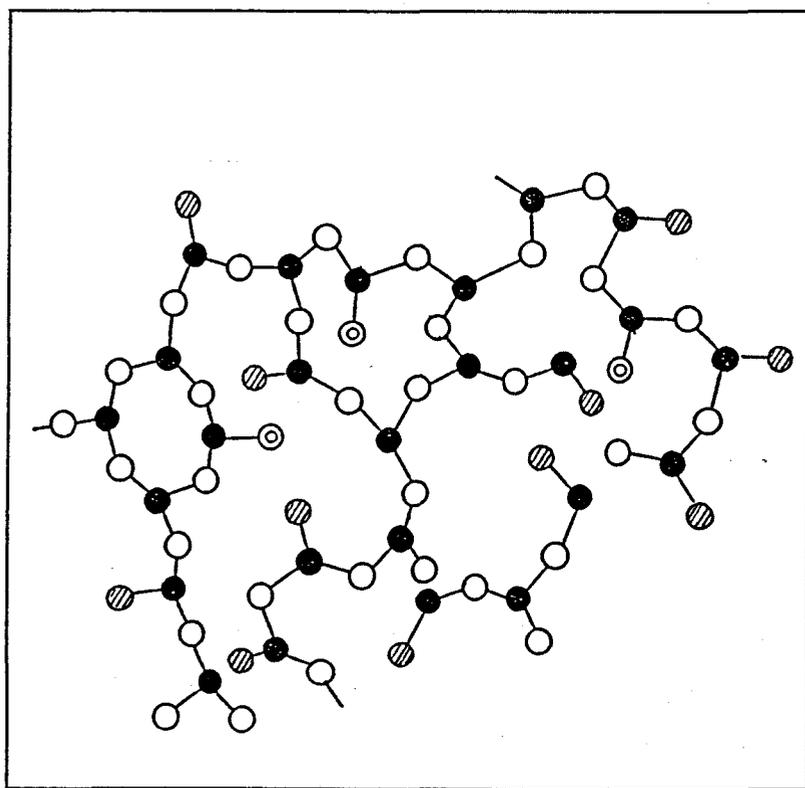


Figure 13. Structure polymérique (projection dans le plan) formée au sein du film C₈ (R = 1,75, catalyse par HNO₃) ● Si ○ O ○ OH ● OC₂H₅

III.4-2 Description de la structure du film C₈:

Comme le montre la figure 13, la structure du film C₈ est constituée d'amas polymériques relativement indépendants. Ce film est donc perméable à H₂O atmosphérique comme le film PSEt. De même, ces amas sont plus riches en groupements éthoxy qu'en groupements hydroxyles de surface. Toutefois, contrairement à la structure du film PSEt, ces groupements éthoxy sont quasiment isolés les uns des autres. L'existence de groupements silanols de surface très faiblement liés ainsi que l'isolement relatif des unités Si-éthoxy expliquent d'une part l'établissement progressif d'une structure densifiée de façon tridimensionnelle en surface et au sein du film C₈ et d'autre part sa plasticité.

On peut supposer que cette structure s'établit à priori à la surface du film suite aux premiers échanges avec H₂O atmosphérique comme pour le film PSEt. Cependant, compte tenu de la distribution des sites -OEt dans le réseau, l'hydrolyse et la condensation s'effectuent de façon progressive. De plus, étant donnée sa très faible épaisseur (~5 μm), aucune différence de structure entre la périphérie et l'épaisseur du film n'apparaît au cours de ces réactions. Le mécanisme de consolidation du film C₈ est décrit par les schémas de la figure 14.

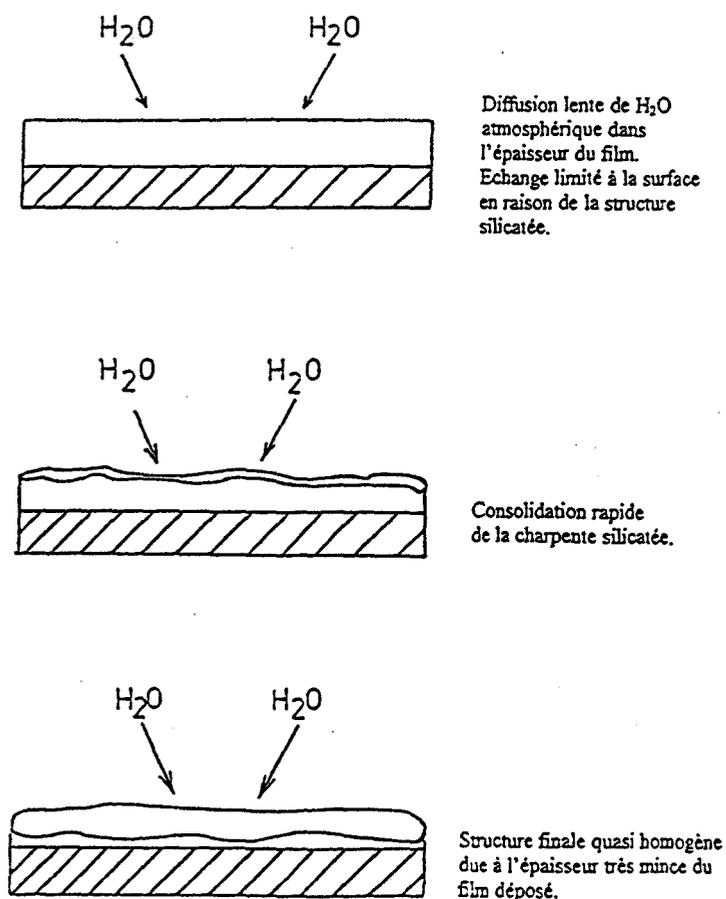


Figure 14.

Comportement du film C₈ au cours de son exposition en milieu ambiant. Mécanisme de solidification du film.

Le film C_8 élaboré dans les mêmes conditions que le film C_8 à l'exception d'une concentration initiale en HNO_3 supérieure, présente des qualités mécaniques et physico-chimiques meilleures (cf tableau 3). Le spectre Raman correspondant à ce film est présenté sur la figure 15.

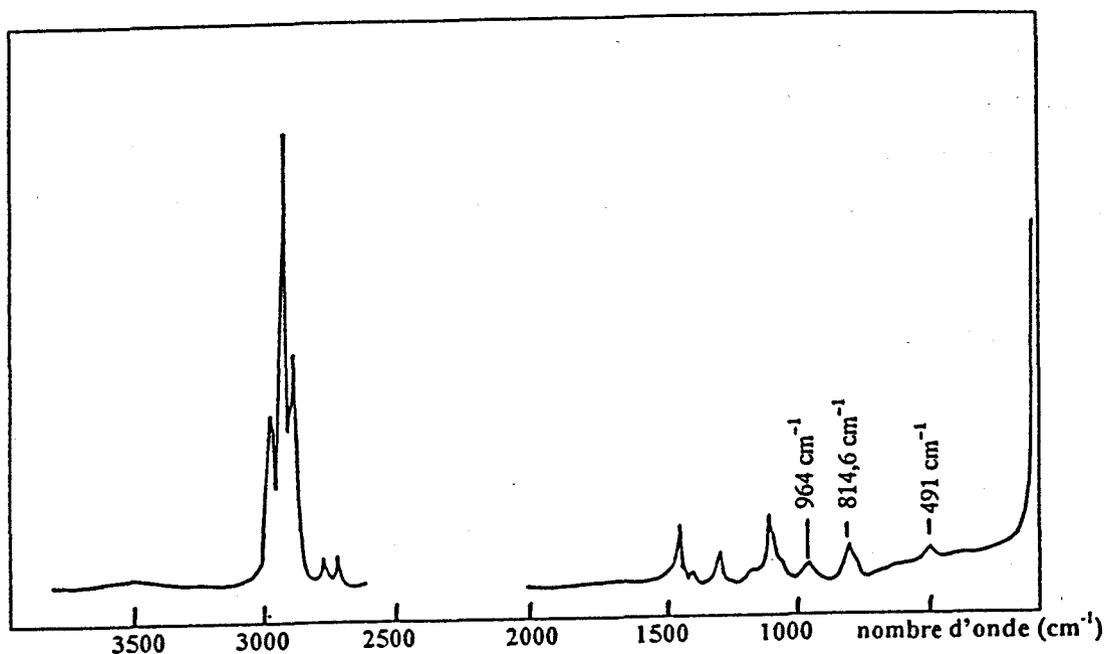


Figure 15. Influence de la concentration en HNO_3 sur le processus de polycondensation-densification au cours de l'élaboration d'un film. Spectre Raman du film C_8 obtenu à partir de $R = 1,75$; $[HNO_3] = 0,3$ M.

Outre la bande caractéristique des groupements silanols de surface (964 cm^{-1}) plus intense et la présence d'OH libres ($\sim 3680\text{ cm}^{-1}$), l'allure générale du spectre C_8 est assez comparable à celle du spectre du film C_8 . En conséquence, la structure et le mécanisme de solidification précédemment proposés pour le film C_8 peuvent également s'identifier au film C_8 .

IV. CONCLUSION

L'étude comparative des différents films appliqués sur acier préalablement phosphaté à révélé que :

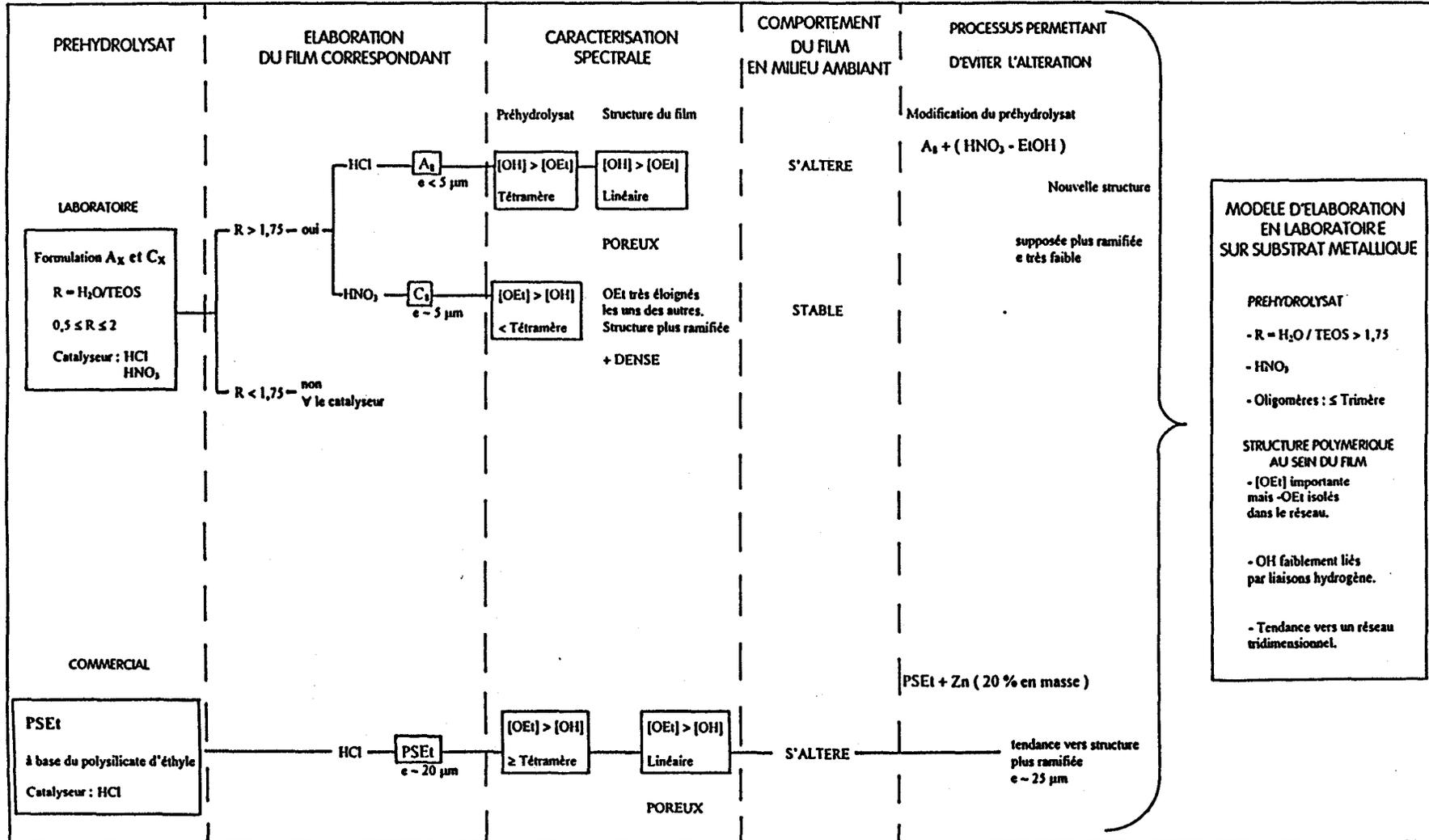
- un degré d'oligomérisation élevé dans le préhydrolysate initial n'est pas une condition requise et suffisante pour l'élaboration d'une structure filmogène correcte. La présence d'oligomères de type trimère est suffisante.

- La distribution ainsi que le nombre relatif des groupements OH et OEt à l'intérieur de ces structures apparaissent essentielles quant au maintien du caractère filmogène du revêtement au cours du vieillissement en atmosphère ambiante. Ce nombre est lié au catalyseur acide employé, le choix de ce dernier étant déterminant. L'acide nitrique apparaît comme étant le plus approprié.

- La couche silicatée adhérente et protectrice du substrat métallique est nécessairement fonction de la structure du réseau silicaté densifié; celle-ci pouvant être réalisée de façon linéaire ou tridimensionnelle. Les meilleures qualités mécaniques et physico-chimiques ne sont observées que pour un réseau de type tridimensionnel. Une telle structure dépend de la distribution des groupements organiques (OEt ; OH) au sein du réseau; ces derniers devant être relativement isolés les uns des autres.

- Enfin, les résultats des analyses effectuées pour l'obtention des différents films anticorrosion par procédé sol-gel à partir de systèmes TEOS-H₂O sont ci-après résumés. Les conditions expérimentales permettant l'obtention d'un film susceptible de présenter de meilleures propriétés protectrices sont également reportées.

**ANALYSE STRUCTURALE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE FILMS
SILICATES REALISES PAR PROCESSUS SOL-GEL
ET APPLIQUES SUR ACIER POLIPHOSPHATE.**



Références bibliographiques

- [1] W. NOLL, Chemistry and Technology of Silicones, ed. Academic Press, New York (1968).
- [2] A. MAYOT, Thèse, Lille I n° 499 (1990).

Chapitre VIII

Interphase Métal/Film

I. Introduction

Les analyses précédemment effectuées en spectrométrie Raman ont montré que, sur un support métallique poli, le préhydrolysate de polysilicate d'éthyle (PSEt) permet d'obtenir un film adhérent d'épaisseur voisine de 20 μm dont la structure est proche de celle de la silice amorphe. Il faut cependant préciser que l'obtention d'un film protecteur sur de tels supports n'est possible qu'après un traitement superficiel du support.

Diverses techniques industrielles permettent le traitement initial de supports métalliques en vue d'améliorer leurs propriétés superficielles. Celle préconisée dans cette étude est la phosphatation amorphe :

Par opposition à la phosphatation cristalline (e.g. au zinc), la phosphatation dite amorphe consiste à créer à la surface du support Ferreux une couche mince ($\sim 1 \mu\text{m}$) à structure poreuse de phosphate de fer hydraté. Cette couche superficielle constituée de vivianite $[(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O})]$, contient également des oxydes de Fer du type Fe_3O_4 et Fe_2O_3 . Elle confère au support une meilleure résistance au milieu extérieur et de par sa structure poreuse, une plus grande aptitude à recevoir un revêtement.

Dans le cas précis de revêtements organiques à base de silicate d'éthyle, la phosphatation amorphe permet, par exemple, de faire démarrer les réactions d'hydrolyse et de polycondensation à l'interface substrat métallique - silicate d'éthyle grâce aux molécules d'eau de la vivianite qui sont disponibles à la surface du métal. Cette technique de traitement de surface déjà employée par A. Mayot [1] avait permis d'obtenir alors des films très épais ($\sim 50 \mu\text{m}$) sur des tôles d'Acier poli. Ces revêtements présentaient de bonnes qualités anti-corrosion mais étaient peu résistants à certaines sollicitations mécaniques (pliage, rayure,).

Comme pour le préhydrolysate initial, la composition du bain de phosphatation employé est à même d'influencer les qualités des films comme le montre les résultats des tests. Ainsi, l'idée de l'optimisation du traitement superficiel initial du support Ferreux a été entre autre, à l'origine des différents travaux développés sur les revêtements silicatés dans le laboratoire de physico- chimie des solides du professeur J.M. Leroy [2].

Différents bains de phosphatation ont donc été testés dans ce laboratoire. Les caractéristiques chimiques de ces bains ainsi que les principaux résultats relatifs à leurs utilisations sont consignés dans la thèse de C. Pelegris [3]. Ces études confirment notamment qu'en dépit de sa très faible épaisseur, la couche phosphatante qui se crée à la surface du métal influe notablement sur les qualités finales du film.

Le bain utilisé dans la présente étude pour la réalisation des films à partir de préhydrolysats TEOS/H₂O/ETOH est une solution d'acide orthophosphorique enrichie en ions NO₃⁻ et NO₂⁻ [H₃PO₄ / Fe³⁺ / NO₃⁻ / NO₂⁻] (pH ~ 2,5). La couche phosphatante d'épaisseur extrêmement faible (non mesurable par les techniques usuelles d'analyse chimique et de diffraction de rayons X) est de couleur verdâtre.

Il semble que selon des études menées par ESCA sur les films PSEt (~50 µm) [1], l'interaction entre la couche phosphatante et le support métallique entraîne la création d'une interphase Métal/Film ; celle-ci contribuerait à l'amélioration des propriétés physico-chimiques du film. Malheureusement, cette interphase n'a jamais pu être analysée complètement ceci étant probablement dû à son épaisseur mais aussi à la complexité des espèces chimiques présentes. Sa caractérisation s'avère cependant indispensable car cela permettrait de proposer une interprétation quant à sa contribution au mécanisme de consolidation de la charpente silicatée protectrice du substrat métallique.

Etant donné l'ordre de grandeur de l'épaisseur des films élaborés à partir des préhydrolysats TEOS/H₂O/ETOH (~ 5 µm) et de celle de la couche phosphatante (< 1 µm), on peut supposer que celle de l'interphase résultante est également très faible.

Ainsi, en raison de leurs limites de détection et également des méthodes d'échantillonnage parfois délicates (risque de perturbation des propriétés du film), les différentes techniques d'analyse de surfaces et interfaces s'adaptent difficilement à la caractérisation d'une telle interphase.

Toutefois, en vue de tenter une approche de la compréhension des processus impliquant l'interphase Métal/Film dans les propriétés des revêtements précédemment caractérisés (cf chapitre 7), nous avons entrepris quelques investigations en utilisant des techniques de spectroscopie de vibration adaptées. Les principaux résultats relatifs à ces études sont ci-dessous présentés et discutés.

II. Interphase Métal/Film : Approche de caractérisation

II.1 Réflexion Diffuse*

En Réflexion Diffuse (R.D), nous avons d'abord enregistré le spectre de la vivianite pure $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}]$ (V) ainsi que ceux correspondant respectivement aux mélanges vivianite-préhydrolysats commercial (V/PSEt) et vivianite-préhydrolysats de Tétraéthoxysilane (V/TEOS) . Ces analyses doivent nous permettre de situer les bandes caractéristiques des interactions entre la vivianite et les préhydrolysats employés. Les différents spectres A (V), B (V/PSEt) et C (V/TEOS) sont représentés sur la figure 1 ci-dessous.

Sur le spectre de la vivianite (A), les bandes apparaissant autour de 3400 et 1640 cm^{-1} sont caractéristiques de l'eau de cristallisation présente dans la vivianite. Quant aux bandes observées entre 1050 et 560 cm^{-1} , elles correspondent selon les données de la littérature [4-5] aux modes de vibrations des groupements PO_4 ($\nu_a \text{ PO}_4$ et $\nu_s \text{ PO}_4$). Les élongations antisymétriques des liaisons PO_4 sont associées au doublet apparaissant autour de 1040 et 950 cm^{-1} alors que les mouvements symétriques correspondant sont associés à une bande proche de 560 cm^{-1} . Les trois raies situées autour de 1040 ; 950 et 560 cm^{-1} peuvent donc être considérées comme caractéristiques de la vivianite.

* Les principes de base des techniques ainsi que les conditions expérimentales employées sont résumés en annexe.

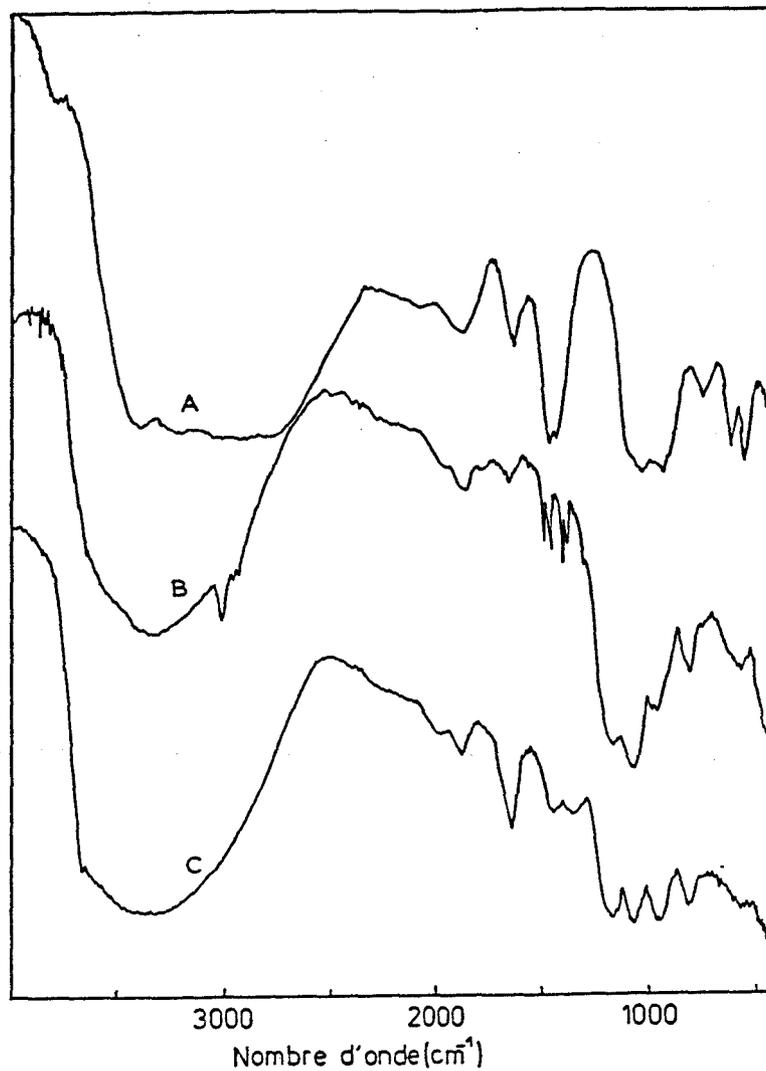


Figure 1. Spectres infrarouge par reflexion diffuse.
 A : Vivianite pure. B: Vivianite/polysilicate d'éthyle.
 C: Vivianite/tétraéthoxysilane.

Sur les spectres B (V/PSEt) et C (V/TEOS) sont présentent à la fois les bandes propres à la vivianite et celles déjà observées pour les préhydrolysats PSEt et TEOS (cf chapitre 5 et 7). Ces résultats montrent bien que la vivianite pure n'interagit pas avec ces préhydrolysats.

Nous avons ensuite successivement analysé le bain de phosphatation, les substrats métalliques Fer et Acier (sous forme de limaille) respectivement nus puis traités dans le bain de phosphatation. Enfin, les films obtenus apres application des systèmes TEOS/H₂O/ETOH sur les supports précédemment traités ont également été étudiés. Ces nouvelles analyses ont pour but e nous renseigner sur la nature de la couche phosphatante et éventuellement de détecter de nouvelles bandes pouvant être caractéristiques de l'établissement d'une interphase entre le film et le support métallique.

Le spectre correspondant au bain de phosphatation est présenté sur la figure 2 (spectre D). Outre les bandes de l'eau (3315 et 1635 cm⁻¹) entrant dans sa composition, les raies spécifiquement liées aux constituants du bain sont celles situées autour de 1017 et 790 cm⁻¹ . Les données de la littérature nous ont permis d'attribuer la bande autour de 790 cm⁻¹ aux vibrations de valence de NO₂⁻ [4-5]. Comme on pouvait s'y attendre, aucune bande n'a été observée pour les substrats métalliques (Fer et Acier) nus, les spectres correspondants n'ont pas été reportés. Celui représenté sur la figure 2 ci-dessus (spectre E) est associé au substrat Fer traité dans le bain; le spectre correspondant pour le support Acier étant reporté sur la figure 3.

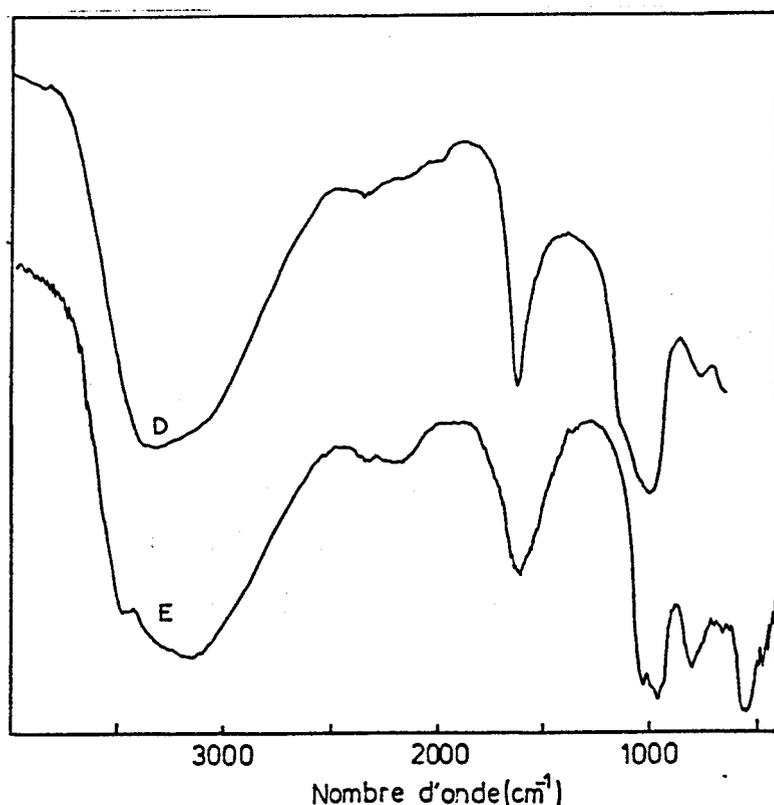


Figure 2. Spectres infrarouge par Reflexion Diffuse.
D: Bain de phosphatation; E: Fer/Bain

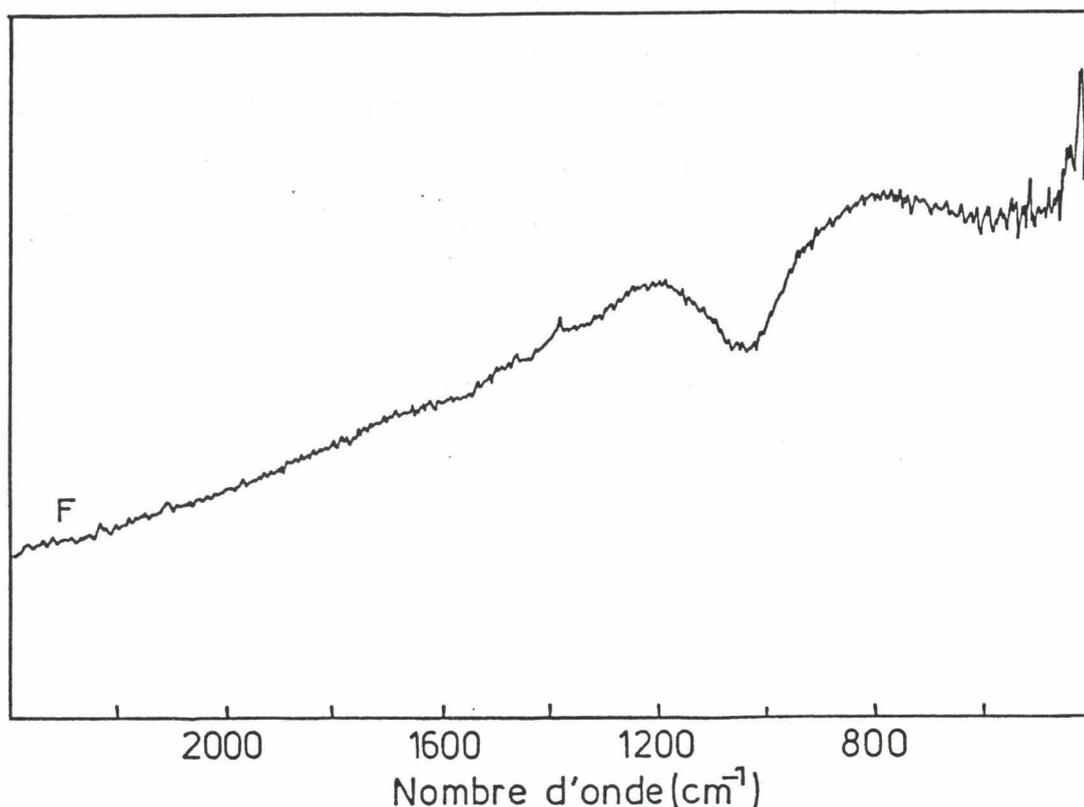


Figure 3. Spectres infrarouge par Reflexion Diffuse.
F: Acier/Bain.

Sur le spectre F (Acier/bain, cf figure 3), il n'est observé qu'une bande autour de 1031 cm^{-1} qui est caractéristique de la vivianite. Cette formation de vivianite est davantage mise en évidence sur le spectre E (cf. figure 2) correspondant à la limaille de fer traité dans le bain (Fer/bain). Il apparaît en effet sur ce spectre des bandes autour de 1038 et 560 cm^{-1} qui sont caractéristiques des vibrations des ions PO_4^{3-} de la vivianite. La présence des constituants du bain sur ces substrats n'est mise en évidence que par une bande située autour de 804 cm^{-1} caractéristique de l'ion NO_2^- .

Il faut également préciser que sur le spectre E, le doublet caractéristique de la vivianite (~ 1040 et 950 cm^{-1}) est remplacé par une bande relativement intense observé située autour de 971 cm^{-1} . Celle-ci est très certainement associée à la création d'hydroxydes métalliques comportant des vibreurs du type M-OH .La présence d'une large bande centrée autour de 3300 cm^{-1} montre que ces unités M-OH sont liées par liaisons hydrogène. L'apparition aux hautes fréquences d'une raie à 3600 cm^{-1} est significative de la cassure progressive de ces liaisons conduisant à des espèces M-OH plus libres.

Les spectres correspondant aux films issus des préhydrolysats de formulation TEOS/H₂O/ETOH qui a été appliquée sur les substrats Acier et Fer traités sont respectivement représentés sur la figure 4 . Pour le film appliqué sur Acier, deux types de séchage ont été testés: l'un au four IR (figure 4G) et le second à température ambiante (figure 4G'). Le doublet caractéristique de la formation de vivianite (~ 1040 - 950 cm⁻¹) n'apparaît clairement que sur le spectre G'. Lorsque le film est appliqué sur le fer sous forme de limaille traité (figure 4H), on observe une diminution de l'intensité des bandes caractéristiques du préhydrolysate lorsque la quantité de limaille mise en contact avec le bain est importante. Lorsque celle-ci est moins importante, ces bandes réapparaissent, notamment les raies caractéristiques des vibrations du groupement éthyle (CH₂ twist ~ 1295 cm⁻¹).

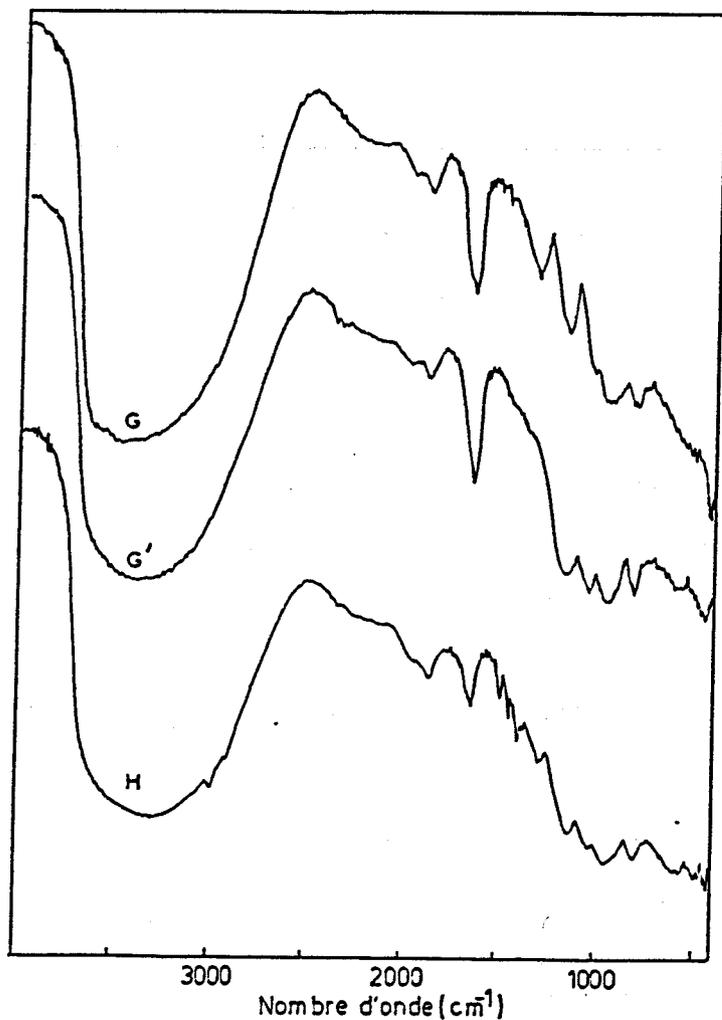


Figure 4 Spectres infrarouge par reflexion diffuse.
 G: Formulation/Acier/Bain (Polymérisation au four IR)
 G': Formulation/Acier/Bain (Polymérisation à T° ambiante)
 H: Formulation/Fer/Bain (Polymérisation à T° ambiante)

Ces différentes observations confirment que, lorsque le substrat Acier ou Fer est traité dans le bain de phosphatation, la couche phosphatante qui se forme est principalement constituée de vivianite. En revanche, aucune information spécifique à l'établissement d'une interphase entre le substrat traité et le film appliqué n'a pu être obtenue à partir de ces analyses.

On peut toutefois remarquer que la bande située autour de 800 cm^{-1} sur les spectres des films appliqués sur substrats Acier et Fer est d'une origine complexe: En effet, dans le bain de phosphatation, elle est associée aux vibrations de valence de l'ion NO_2^- . Lorsque le film est appliqué sur les substrats traités dans le bain (cf. figure 4, spectres G et H), cette bande ne peut être attribuée aux seules vibrations NO_2^- car, à cette fréquence correspond également les vibrations d'élongation des liaisons Si-O des unités Si-alkoxy présentes dans le milieu. Au sein des films, ces vibrations Si-O sont généralement couplées aux mouvements des groupes alkoxy caractérisés par la bande située autour de 1090 cm^{-1} .

L'absence de cette bande (1090 cm^{-1}) sur les spectres G et H montre que l'on analyse une région proche de l'interface entre le métal et le film. Ainsi, la bande située autour de 800 cm^{-1} pourrait être associée à des espèces chimiques du type Si-O-X pour lesquelles l'élément X serait lié au traitement de surface du métal (X = Fe ou P ?). Cette étude ne permet pas de conclure quant à l'existence de ces liaisons Si-O-X encore moins de déterminer la nature de l'élément ou groupe fonctionnel X.

II.2 Réflexion Totale Atténuée*

En complément aux précédentes analyses, des mesures 'in situ' ont été effectuées sur le film appliqué au support Acier traité dans le bain. Le spectre correspondant à cette analyse est représenté sur la figure 5. Les bandes apparaissant sur ce spectre sont en parfait accord avec les observations et analyses effectuées en Réflexion Diffuse (RD).

On observe notamment le doublet situé autour de 1040-950 cm^{-1} et caractéristique de la présence de la vivianite. Sur ce spectre, la bande précédemment observée autour de 800 cm^{-1} en RD subit un léger glissement et n'apparaît plus qu'à 790 cm^{-1} (cf figure 5).

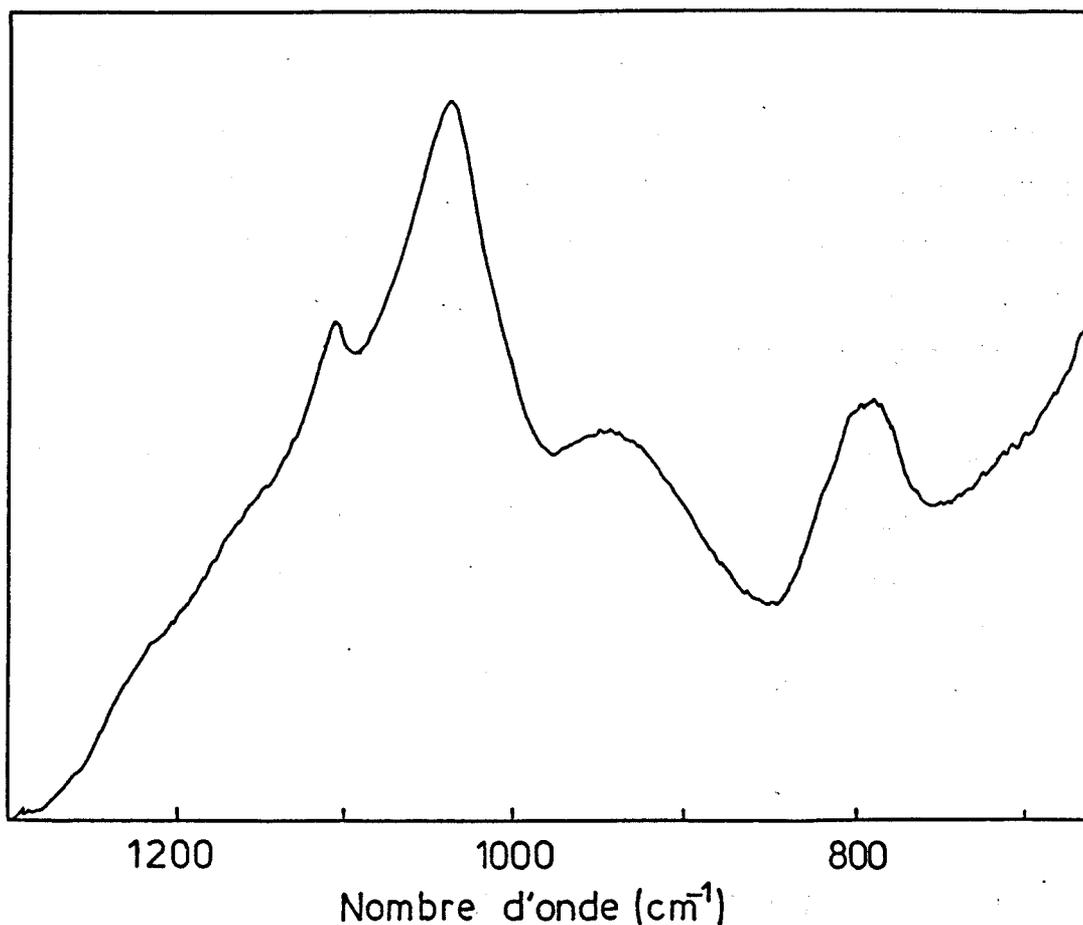


Figure 5. Spectre infrarouge par Reflexion Totale Atténué (ATR) de la Formulation appliqué sur acier traité par phosphatation amorphe.

Ce glissement en fréquence pourraient être lié à la nature des espèces chimiques associées aux unités Si-O comme cela a déjà été mis en évidence lors de l'analyse vibrationnelle de composés organosilanes polymères [cf chapitre 4, application C]

II.3 Analyse par Spectrométrie à Décharge Luminescente*

II.3.1 Situation du problème

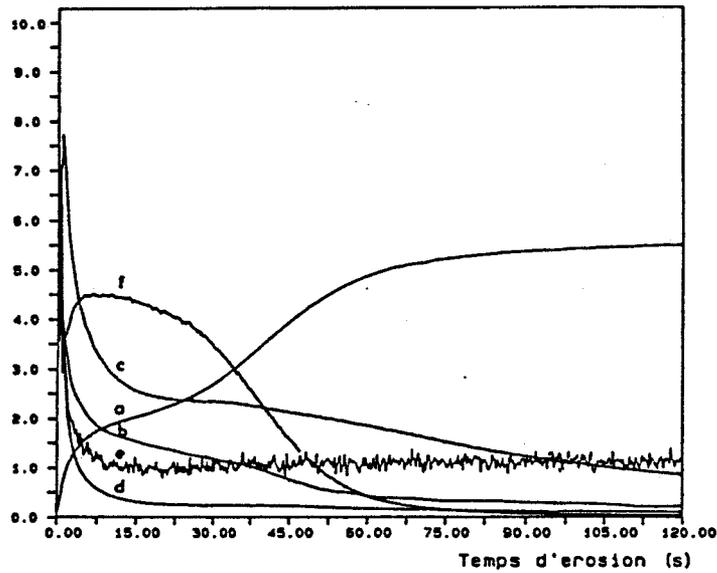
Les analyses menées en spectrométrie Raman sur les structures polymériques dans l'épaisseur des films (cf chapitre 7) ont permis de montrer pourquoi les films C₈ et C₈' offraient des qualités physico-chimiques et mécaniques acceptables et durables. Les principales raisons sont: leur épaisseur relativement faible (~ 5 µm) et une distribution spatiale convenable des unités Si-OEt et Si-OH favorisant l'établissement d'un réseau silicatée de type ramifié conduisant à une meilleure stabilité du revêtement. En vue de déterminer la répartition des différentes espèces chimiques de la périphérie du film (surface externe) vers le support métallique et inversement, une analyse de profilométrie à été menée pour l'un des deux films; en particulier le film C₈ .

La Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL) a été employée comme technique d'analyse [6-7-8]. L'étude de la distribution de ces espèces pourrait permettre de nous renseigner sur la formation éventuelle, la composition ainsi que l'épaisseur la plus probable d'une interphase entre le métal et le film.

II.3.2 Mesures effectuées en SDL

Les intensités lumineuses des éléments Si, Fe, P, O, C, et H ont été relevées en fonction du temps d'érosion t (0 < t > 120s) pour 5 cratères d'érosion C₄₀₀ à C₄₀₄ . Les différents relevés ont été effectués de façon complète (0 à 120s) pour les impacts C₄₀₀, C₄₀₁ et C₄₀₂ ; ce qui permet de comparer directement la distribution des espèces à la surface du film à celle observée en pleine tôle. Les mesures relatives aux cratères C₄₀₃ et C₄₀₄ ont été volontairement interrompues au bout de 18s (C₄₀₃) et 39 s (C₄₀₄). Ces deux dernières mesures doivent fournir le maximum d'informations respectivement au sein du film (C₄₀₃) et dans la région proche de l'interface entre le métal et le film (C₄₀₄). Les mesures effectuées en SDL sont représentées sur la figure 6 ci-dessous.

Intensite Lumineuse
(Unites arbitraires)

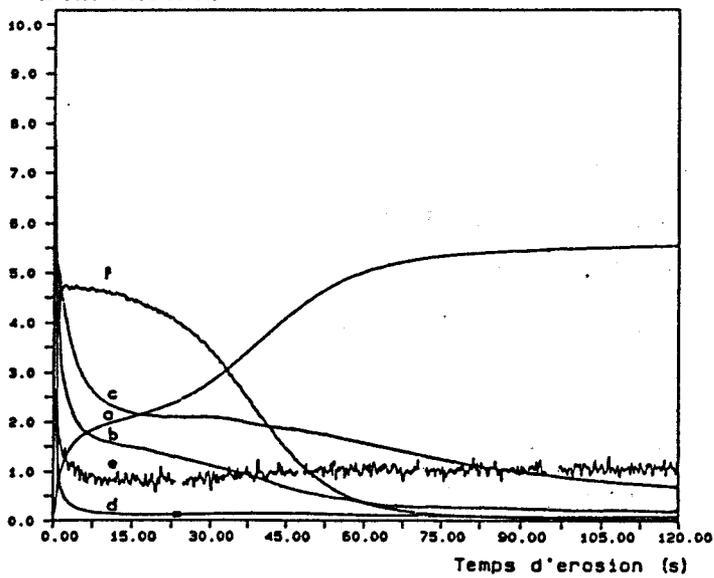


Elements:

- a: FE
- b: O
- c: H
- d: C
- e: P
- f: SI

C₄₀₀ (0 < t < 120 s).

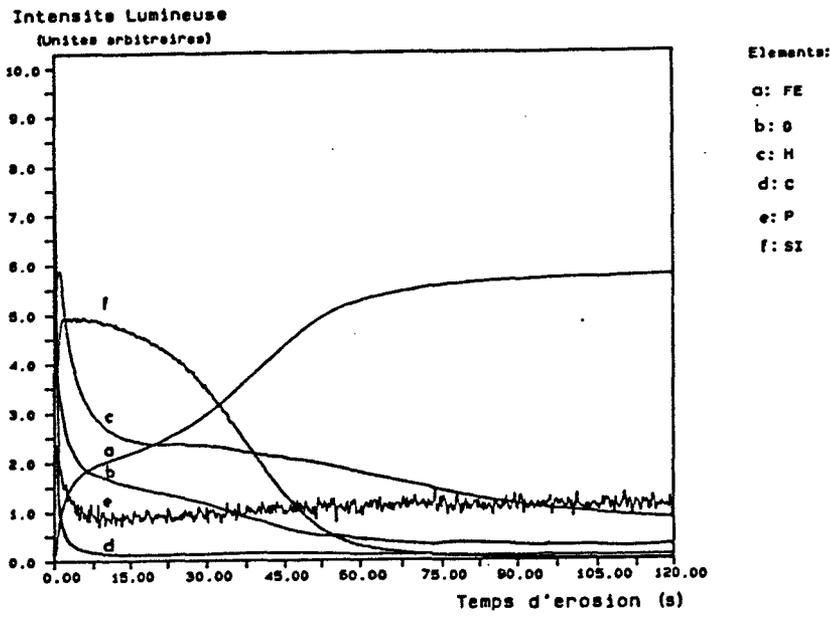
Intensite Lumineuse
(Unites arbitraires)



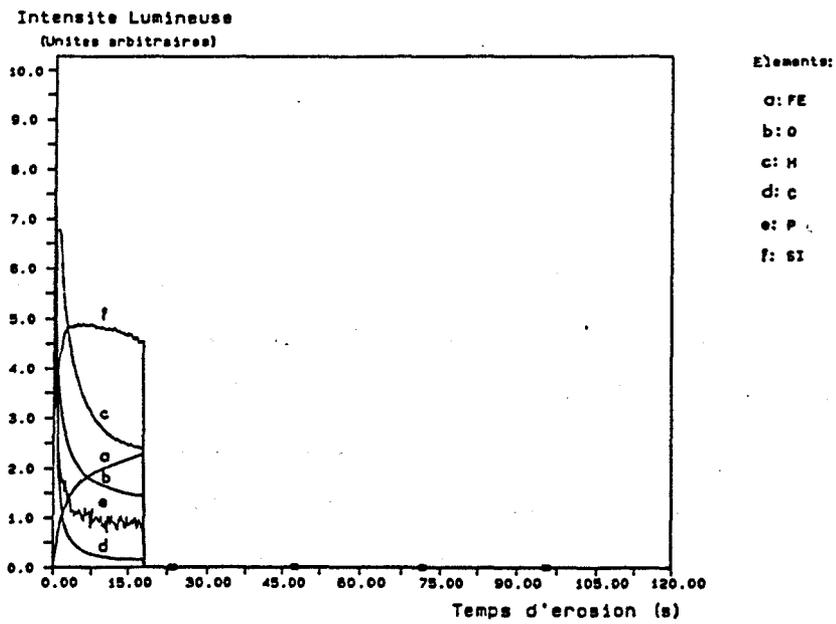
Elements:

- a: FE
- b: O
- c: H
- d: C
- e: P
- f: SI

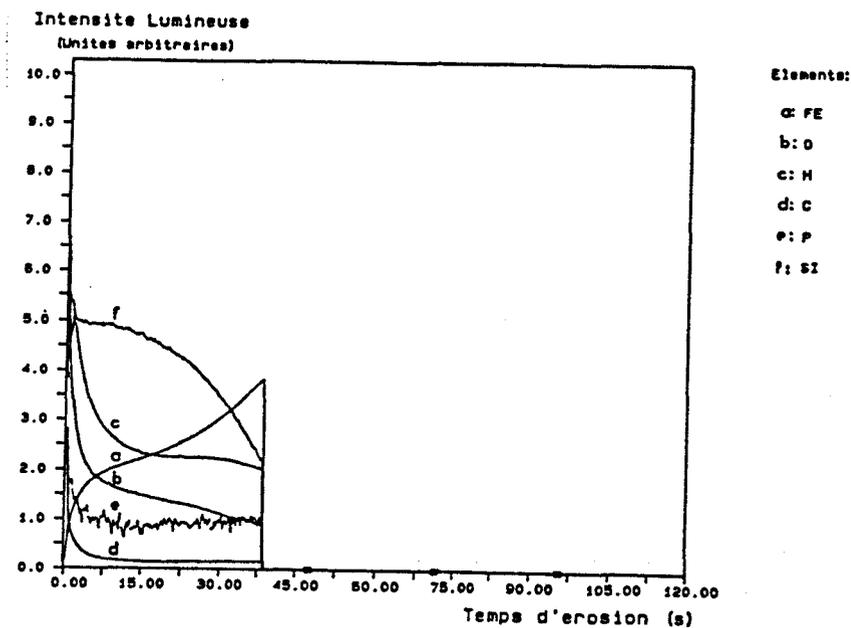
C₄₀₁ (0 < t < 120 s).



C402 (0 < t < 120 s).



C403 (0 < t < 18 s).



C_{404} ($0 < t < 39$ s).

Figure 6. Analyse par Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL) du Film C_8 : Profils de concentration en Fe, Si, O, H, C et P pour 5 cratères d'érosion C_{400} à C_{404}

II.3.3 Analyse des résultats : Discussion.

Dans l'hypothèse d'une attaque superficielle quasi homogène, la vitesse d'érosion qui représente l'augmentation de la profondeur du niveau moyen du film au centre du cratère par unité de temps ne dépend que du support, de la tension et de l'intensité du courant. Des mesures effectuées à l'IRSID (Institut de Recherche de la Sidérurgie Française) ont révélé que la vitesse moyenne d'érosion sur un support en Acier est d'environ $4 \mu\text{m}/\text{mn}$. On peut ainsi évaluer pour nos différentes mesures les épaisseurs érodées en fonction du temps. Etant donné que les intensités lumineuses sont proportionnelles aux concentrations des espèces concernées, leurs analyses permet rendre compte de la répartition de ces éléments dans les différentes épaisseurs érodées pour des valeurs de t variant entre 0 et 120s [9-10-11].

Entre 0 et 15s, les rapports Si/O , Si/Fe et O/C des intensités diffusées valent en moyenne 2,96 , 2,20 et 9,90 pour les cratères C₄₀₀ à C₄₀₂ respectivement. Ces valeurs montrent que l'on est proche de la surface externe du film ; les éléments Si, O , H et C étant en concentrations relativement importantes en comparaison avec celle du Fer. Pour l'impact C₄₀₃ (t ~18s), les rapports Si/O et O/C augmentent légèrement (3,38 ; 10). En revanche, le rapport Si/Fe diminue (1,96) indiquant ainsi une augmentation progressive du taux de Fer de la surface du film vers le substrat.

Lorsque le temps d'érosion se situe entre 15 et 30s, l'épaisseur érodée varie en moyenne entre 1 et 2 μm . Les rapports Si/O et O/C restent quasiment constants (~ 3 et 10) pour les cratères C₄₀₀ à C₄₀₂. Ces résultats sont d'une part significatifs d'une certaine homogénéité de composition dans l'épaisseur du film appliqué et d'autre part d'une bonne reproductibilité des mesures effectuées par SDL. Ces différents profils de concentration suggèrent une diffusion lente des espèces organiques alkoxy siliciés du film vers la surface du métal mais également du substrat acier vers la surface du film pour l'élément Fer. Ces diffusions sont indicatives de l'existence d'interactions entre la couche phosphatante et le film appliqué.

Pour t proche de 40s, on observe la présence du Fer en concentration relativement importante, caractérisé par une forte baisse du rapport Si/Fe proche de 0,76. En revanche, les rapports Si/O, H/O et O/C conservent pratiquement les mêmes valeurs que celles correspondant à des valeurs de t situées entre 15 et 30s. Ces observations montrent que la couche érodée se situe très proche de l'interface entre le film et le support métallique et confirment en outre la lente diffusion des espèces organiques vers la surface du support. Ces résultats semblent en parfait accord avec les analyses Raman effectuées respectivement en pleine tôle et au centre des cratères C₄₀₃ et C₄₀₄ . Les spectres correspondant à ces analyses sont représentés ci-dessous (cf figur 7).

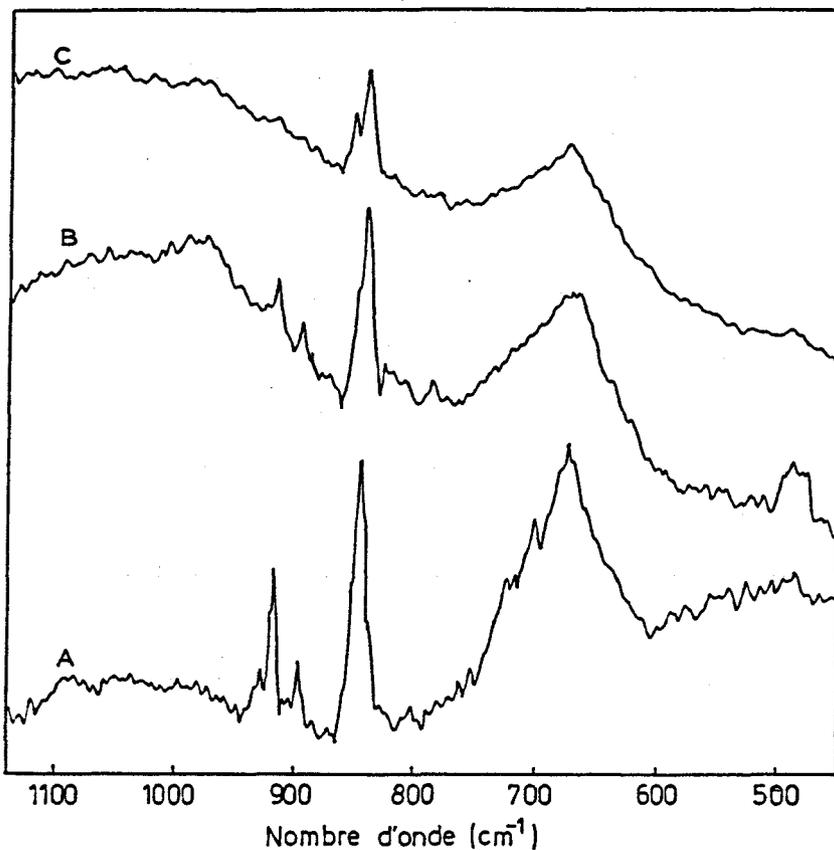


Figure 7. Spectres Raman enregistrés :
 A: En pleine tôle. B: Au centre du cratère C₄₀₃.
 C: Au centre du cratère C₄₀₄.

En pleine tôle, les bandes Raman caractéristiques respectivement des groupements silanols Si-OH ($\sim 980 \text{ cm}^{-1}$) et des unités tétraédriques SiO₄ ($\sim 490 \text{ cm}^{-1}$) sont absentes. Elles n'apparaissent que sur les spectres enregistrés au centre des cratères C₄₀₃ et C₄₀₄. Les intensités de ces deux bandes sont un peu plus fortes pour l'impact C₄₀₃ qui correspond approximativement à une épaisseur érodée proche de la surface externe du film ($e \sim 1 \mu\text{m}$) par rapport au cratère C₄₀₄ pour lequel le temps d'érosion vaut 39s; situant ainsi la couche érodée à proximité de la surface métallique.

L'épaisseur définie par les temps d'érosion compris entre 40 et 50 secondes peut être considérée comme épaisseur critique e_c . En effet, dans cette région, on assiste à une inversion de la distribution du fer et du silicium; la diminution de l'une des espèces étant compensée par une augmentation de l'autre. Par contre, les profils de concentration correspondants aux éléments H et O montrent que ces dernières diminuent très régulièrement. Celui correspondant au carbone montre que sa concentration reste quasiment constant.

Pour t supérieur à 50s, la concentration en Fer est presque égale au triple de sa valeur observée entre 0 et 30s puis reste constante entre 50 et 120s. De même, les profils de concentration associés à Si, H, et O traduisent une très faible présence de ces éléments au delà de $t = 50s$. La zone érodée après un temps supérieur à 50s correspond en effet au support métallique.

Les variations de distribution des différentes espèces sont principalement observées pour des temps d'érosion compris entre 40 et 50s. Ainsi, s'il se crée une interphase entre le métal et le film appliqué, celle-ci doit probablement se situer dans la région correspondant à cette gamme de temps. Les principaux éléments présents dans cette région sont respectivement le fer, le silicium dont les concentrations s'inversent (la diminution de l'une entraînant l'augmentation de l'autre) et également l'oxygène, le carbone et l'hydrogène pour lesquels les variations de concentration sont comparables.

Cette étude ne nous a pas permis de déterminer précisément l'épaisseur de cette interphase, encore moins la nature des liaisons chimiques qui s'y créent. Toutefois, en considérant la plage de temps d'érosion concernée (40- 50s), on peut estimer que son épaisseur n'exécède pas $0,7 \mu\text{m}$ soit 700 nm.

III Conclusion

Les analyses effectuées par spectrométrie IR en réflexion diffuse et par réflexion totale atténuée ont confirmé que la couche phosphatante issue du bain employé est principalement constituée de vivianite.

Les mesures effectuées par spectrométrie à décharge lumineuse ont permis de mettre en évidence une diffusion des différentes espèces chimiques qui impliquent l'existence d'interactions entre le film et le support métallique traité. On peut conclure qu'il en résulte la création d'une interphase dont l'épaisseur est de l'ordre de 700 nm.

En accord avec les analyses ESCA [1-3], le fer qui diffuse du substrat métallique vers la surface externe du film est essentiellement sous forme d'ions Fe^{3+} provenant soit de l'attaque acide du substrat par le préhydrolysate, soit de la couche phosphatante. Sa présence au sein et en surface du film suggère que le substrat traité n'est pas inerte vis à vis de la polymérisation du film appliqué.

Il conduit très probablement à la formation du réseau tridimensionnel de silice dans lequel les charges des oxygènes non pontants seraient compensées par les ions Fe^{3+} ; l'existence de ces réseaux étant en partie responsable de la meilleure tenue de ces films à certaines sollicitations mécaniques.

Le profil de concentration du Phosphore laisse supposer une migration de ce dernier à la surface externe du film. En effet, les variations de distribution du phosphore ne sont observées qu'entre 0 et 10 s (cf figure 5); le profil reste pratiquement constant au-delà de 10 s et jusque 120 s. La présence du phosphore à la surface externe du film est en accord avec les observations microscopiques faites sur certains revêtements (cf figure 6, chapitre 7) et confirme que, contrairement au fer, ce dernier ne contribue pas à l'établissement du réseau silicaté en raison probablement de sa taille.

Références bibliographiques

- [1] A. MAYOT, Thèse, n°499, Lille I (1990).
- [2] Laboratoire de Physico-chimie des solides du professeur J.M. Leroy.
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL).
- [3] C. PELEGRIS, Thèse, Lille I (1995).
- [4] R. P. GUNAWARDANE and F. P. GLASSER, *J. of materials science*,
14, 2797 (1979).
- [5] I. A. DEGEN and G. A. NEWMAN, *Spectrochim. Acta*, 49A, 859, (1993).
- [6] G. BRANCHE et M ROTHAN, *Excitation Spectrographique:*
décharge lumineuse, *Les Techniques de l'Ingenieur*, P 2715.
- [7] H. HOCQUAUX, *Application de la spectrométrie à décharge lumineuse*,
Les Techniques de l'Ingenieur, M 1675.
- [8] W. GRIMM, *Nouvelle Lampe à décharge lumineuse pour l'analyse spectrale*
d'émission, *Spectrochim. Acta*, 23 B , 443 (1968). [Trad. IRSID n° 3101].
- [9] R. BERNERON, *L'analyse des surfaces métalliques par spectrométrie*
décharge lumineuse, *Spectrochim. Acta*, 33 B, 665 (1978).
- [10] H. HOCQUAUX, *Analyse des surfaces par spectrométrie à décharge*
lumineuse, *Met. Corros. Ind.*, 58, 693 (1983).
- [11] R. BERNERON et H. HOCQUAUX, *Méthodes usuelles de caractérisation des*
surfaces, VIII - *Spectroscopie à Décharge Lumineuse (SDL)*, Société Française
de métallurgie, ed., Eyrolles, Paris (1988).

**CONCLUSION
GENERALE**

Ce travail a eu pour principal objectif la caractérisation de revêtements protecteurs de substrats acier polis (anticorrosion), élaborés à partir de composés organosiliciés.

- Une analyse préalable par spectrométrie vibrationnelle de quelques composés organosiliciés a été menée. Celle-ci a montré que, outre les bandes situées autour de 1090 et 600 cm^{-1} qui, selon la littérature sont caractéristiques des vibrations des unités Si-O-R et du pont Si-O-Si, la bande observée autour de 800 cm^{-1} (790-810 cm^{-1}) est également associée à ces vibreurs.

Dans les monomères alkoxydes $\text{Si}(\text{OR})_x$ et plus particulièrement le Tétraéthoxysilane (TEOS) pour lequel un calcul de champ de forces a été développé, les bandes observées autour de 1090 et 810 cm^{-1} sont associées à des modes faisant intervenir les vibrations des liaisons Si-O fortement couplées aux élongations des groupements alkoxy O-R. Selon ces mêmes calculs, les modes spécifiquement attachés aux unités tétraédriques SiO_4 correspondent aux raies situées autour de 650 et 310 cm^{-1} . Ils décrivent respectivement les élongations et déformations des liaisons Si-O et des angles OSiO.

Dans les polymères $(\text{Si-O-Si})_y$, l'attribution de la bande apparaissant à 1090 cm^{-1} aux seules vibrations liées au pont Si-O-Si n'est vraie que pour les composés ne comportant que des groupements Si-R terminaux (composés organométalliques), cela étant en accord avec l'analyse en coordonnées normales entreprise pour le Tétraméthylsiloxane (TMDSI). L'énergie potentielle associée à ce mode est en effet très peu distribuée (96 % f_{SiO}) dans ce composé. Les couplages entre les vibrations Si-O et celles propres aux unités Si- CH_3 sont principalement traduites par le mode de fréquence voisine de 890 cm^{-1} . La présence de substituants O-R dans les composés organométalliques conduit pour le mode de fréquence 1090 cm^{-1} à un profil de bande comparable à celui observé dans le TEOS et corrobore ainsi son attribution aux vibrations Si-O-R dans les alkoxydes.

Enfin, s'appuyant sur le calcul des modes normaux du TMDSI, l'analyse complémentaire des spectres Raman de quelques polymères comportant 2 ou 3 ponts Si-O-Si a montré que la position de la bande située à 600 cm^{-1} et attribuée aux élongations Si-O-Si est fonction de la nature des substituants organiques attachés à l'atome de silicium mais également de la longueur de la chaîne Si-O-Si.

- Les préhydrolysats utilisés pour l'élaboration des revêtements ont été réalisés par procédé sol-gel à partir de systèmes TEOS-H₂O; l'hydrolyse suivie de la condensation étant les principaux mécanismes réactionnels impliqués. Selon le degré d'avancement de ces réactions, les phases liquides ou préhydrolysats obtenus présentent différentes compositions en espèces oligomériques. En vue d'apprécier l'effet de la composition de ces préhydrolysats sur les propriétés finales du film élaboré, nous avons entrepris l'étude de quelques systèmes TEOS-H₂O en utilisant comme support d'interprétation les attributions ci-dessus proposées pour les différentes bandes observées dans les composés organosiliciés et en particulier dans le TEOS. Cette étude a été menée pour des formulations TEOS-H₂O élaborées aussi bien en catalyse HCl que HNO₃ pour des valeurs de rapports molaires $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ comprises entre 0,5 et 1,75 . Elle a notamment révélé que, pour $R = 1$, les préhydrolysats obtenus sont constitués d'espèces du type $-\text{Si}-(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$ résultant de l'hydrolyse partielle du monomère TEOS ainsi que de traces de dimères Si-O-Si caractérisées par l'apparition d'une bande Raman autour de 600 cm⁻¹. Les bandes caractéristiques des espèces indicatives de réactions d'hydrolyse complètes ne sont observées que pour des valeurs de rapports molaires supérieures à 1,25 . Dans les formulations correspondantes, la polycondensation des espèces générées conduit à des préhydrolysats principalement constitués d'oligomères linéaires comportant un pont Si-O-Si (dimère : 600 cm⁻¹), 2 ponts Si-O-Si (trimère : 570-550 cm⁻¹) ou 3 ponts Si-O-Si (tétramère : 550-530 cm⁻¹).

- L'analyse par micro-spectrométrie Raman des revêtements élaborés à partir de ces préhydrolysats et appliqués sur des supports acier poli, traités superficiellement par phosphatation amorphe a montré que l'obtention d'un film présentant à la fois de bonnes qualités mécaniques et de protection n'est possible qu'avec des formulations pour lesquelles $R > 1,75$. Un degré d'oligomérisation élevé ne semble pas indispensable pour la réalisation de tels films, la présence d'espèces trimères dans le préhydrolysats initial étant suffisante.

Ces oligomères contenus dans le préhydrolysat sont à l'origine de l'élaboration de la charpente silicatée adhérente et protectrice du substrat métallique. Celle-ci est constituée d'unités SiO_4 comportant des oxygènes non pontants dont la bande caractéristique est observée autour de 490 cm^{-1} . Les oxygènes non pontants sont reliés soit à des hydrogènes (O-H), soit à des éthyles Et (O-Et).

Le nombre relatif de ces unités O-H et O-Et ainsi que leur distribution en surface et dans l'épaisseur du film déterminent l'état de structuration du film en milieu ambiant. La distribution conduisant à une polymérisation ramifiée semble la mieux appropriée pour l'obtention de films de faibles épaisseurs présentant de bonnes propriétés physico-chimiques et qui restent stables après vieillissement en atmosphère ambiant (50 % HR).

- Le traitement de surface du support métallique génère une interphase entre le film et le métal. Les analyses effectuées par spectrométrie à décharge lumineuse ont montré que l'épaisseur de cette interphase n'excède pas 700 nm. Toutefois, les mécanismes à l'origine de sa contribution à l'amélioration des propriétés protectrices du film doit faire l'objet d'analyses plus approfondies; la difficulté majeure étant de trouver des techniques appropriées.

ANNEXES

I. Microspectroscopie Raman

I.1 Introduction

La monochromaticité et la cohérence des sources lasers utilisées pour l'excitation de l'effet Raman et les progrès de l'instrumentation ont permis non seulement l'accès des basses fréquences où se trouvent la plupart des fréquences de vibrations caractéristiques des solides, mais aussi de réduire le volume de l'échantillon.

Le couplage d'un spectromètre Raman conventionnel et d'un microscope optique permet de réduire la surface illuminée jusqu'à $1\mu\text{m}^2$. Depuis une vingtaine d'années, cette technique a ouvert l'accès à de nombreuses applications, en particulier l'étude des matériaux hétérogènes et des milieux biologiques. Combinée avec l'effet Raman de résonance qui peut exalter l'intensité des raies jusqu'à un million de fois, la technique de microspectroscopie raman permet d'examiner des volumes d'échantillon très petits, à des concentrations extrêmement faibles. Comparée à la microspectroscopie infrarouge, la résolution spatiale de la microspectroscopie Raman est 20 fois meilleure.

Rappelons que cette technique non destructive présente toujours, comme la spectroscopie Raman conventionnelle, l'avantage de ne pas être gênée par les spectres de l'eau, ce qui la favorise dans l'étude des solutions aqueuses et des milieux biologiques.

I.2 Principe et Instrumentation

En spectroscopie Raman, au lieu d'envoyer directement la lumière incidente sur l'échantillon, on fait passer le laser incident à travers le microscope optique; on peut ainsi éclairer seulement une surface de l'ordre de $1\mu\text{m}^2$ de l'échantillon et collecter par rétro-diffusion la lumière diffusée avant de l'envoyer dans le spectromètre ou spectrographe et obtenir un spectre micro Raman. La résolution en surface est de l'ordre du carré de la longueur d'onde du laser utilisé.

Une microsonde Raman peut être couplée avec un détecteur monocanal (photomultiplicateur) ou avec une détection multicanale. Dans cette éventualité, la lumière diffusée, collectée depuis le microscope optique est envoyée à travers un pré-monochromateur ayant pour effet de filtrer les raies fantômes venant surtout du plasma du laser et de sélectionner une gamme spectrale qui sera analysée par un spectrographe. La lumière dispersée par le spectrographe est ensuite envoyée sur un détecteur multicanal composé d'une barrette de photodiodes au silicium placée sur son plan focal. Le nombre de diodes couramment utilisé est de l'ordre d'un millier (1024). La figure 1 indique le principe de fonctionnement d'un spectromètre Raman laser.

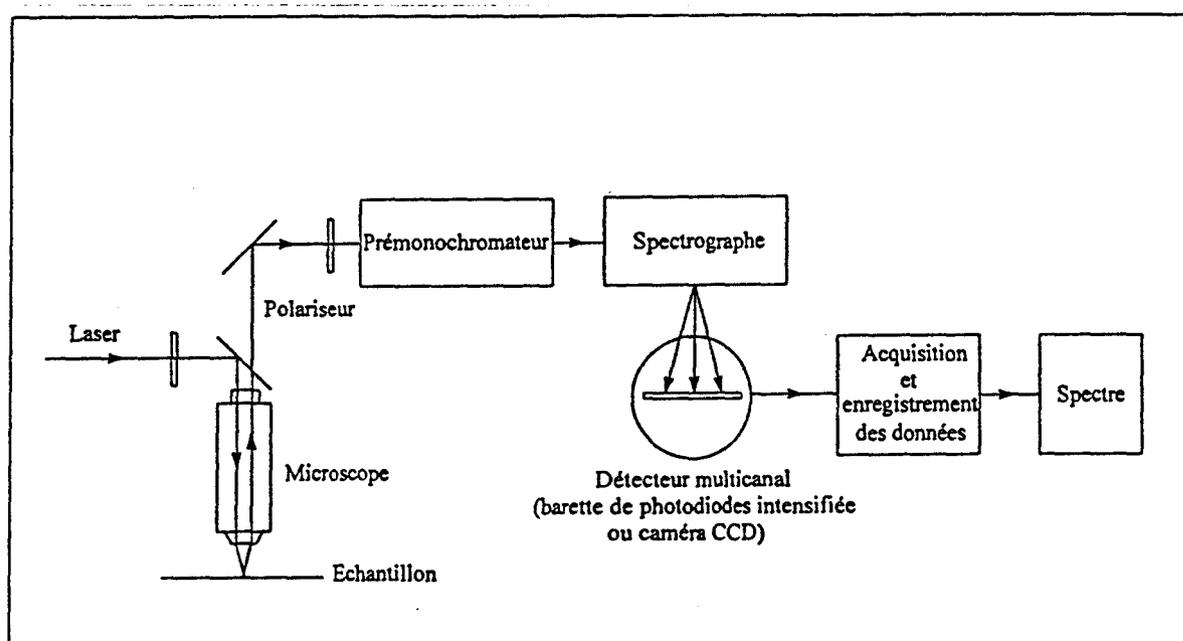


Figure 1. Schéma d'un microspectromètre Raman laser.

Il est souvent avantageux de remplacer les photodiodes par des capteurs d'images intégrés C.C.D. (Charge Coupled Device) souvent refroidis à la température de l'azote liquide. Selon le nombre d'éléments d'image ou pixels, un spectre intégré couvre en une détection une gamme de fréquences plus ou moins large. Avec un millier de pixels, la détection multicanale couvre une gamme de l'ordre de 700 cm^{-1} , la limite étant imposée en partie par la dimension du tube intensificateur d'images. Le gain de détection augmente environ dix fois lorsqu'on passe du photomultiplicateur aux barrettes de photodiodes et environ dix fois de ces dernières au détecteur C.C.D.

Avec un dispositif confocal, un microspectroscope Raman permet en outre de sonder en profondeur; toutefois la pénétration dépend de la transparence de l'échantillon vis-à-vis de la raie laser utilisée.

C'est la microsonde DILOR XY commercialisée par la société DILOR (Lille) qui a été utilisée pour la majeure partie de ce travail. La source monochromatique est un laser à argon ionisé dont nous n'avons utilisé que la raie verte à 514,53 nm comme radiation excitatrice. Si la puissance maximale de ce laser est de 2 W, nous n'avons travaillé qu'avec des puissances de quelques milliwatts selon la supportabilité du faisceau laser par l'échantillon. Les différents échantillons liquides ont été scellés dans des tubes en pirex. La largeur de fente souvent utilisée se situe entre 150 et 200 μm . La résolution spectrale est d'environ 4 cm^{-1} et la précision sur la position des bandes est de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. La région spectrale 100-3500 cm^{-1} a été analysée.

Grâce à sa résolution spatiale, la microspectroscopie Raman se révèle très utile pour l'analyse des échantillons hétérogènes pour lesquels, chaque aire ou grain, a une dimension souvent supérieure à 1 μm et apparaît sous l'illumination micro-Raman comme grain pur. L'analyse peut ainsi s'effectuer sans préparation ni séparation préalables des composants de l'échantillon. Cela a rendu possible une analyse relativement aisée des films appliqués sur le substrat acier.

II. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

II.1 Technique conventionnelle (Transmission)

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la gamme 400 - 3500 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre BOMEM MB 100 à Transformée de Fourier. Les solutions ont été introduites dans une cellule infrarouge à fenêtres de KBr. Seuls les spectres infrarouge des composés de base: Tétraméthylidisiloxane (TMDSI), Tétrahéoxysilane (TEOS) et d'Ethanol (EtOH), ont été enregistrés. Pour l'analyse des autres solutions (e.g. préhydrolysats), les résultats obtenus à l'aide de la microspectrométrie Raman ont été jugés suffisants, celle-ci fournissant des spectres mieux résolus et moins complexes.

II.2 Techniques non conventionnelles

α Reflexion Diffuse

α_1 Principe

Lorsqu'une radiation incidente infrarouge interagit avec un échantillon solide, celle-ci peut être réfléchiée par la surface externe de l'échantillon : on parle alors de réflexion spéculaire (réflexion de Fresnel), ou alors subir une réflexion diffuse. Contrairement à l'énergie associée à la composante diffuse, l'énergie de réflexion spéculaire n'est pas absorbée par l'échantillon. Ainsi, un accessoire adapté permet d'optimiser l'énergie diffuse alors que celle associée à la réflexion spéculaire est minimisée. Une optique de transfert collecte les photons diffusés et les dirige vers le détecteur d'un spectromètre infrarouge.

α_2 Echantillonnage

L'échantillon analysé est généralement broyé et dilué dans une matrice de KBr, celle-ci étant supposée inerte à l'absorption infrarouge; ce qui permet d'accroître le signal de réflexion diffuse. Typiquement, pour les composés organiques, on dilue environs 10 % en masse de l'échantillon dans le KBr alors que seulement 5 % suffisent lorsqu'il s'agit de composés inorganiques.

α_3 Instrumentation

Le spectromètre utilisé pour les différentes mesures est du type BRUKER IFS 88 équipé de l'accessoire de réflexion diffuse HARRICK. Nous avons dilué 10 à 20 % en masse des échantillons dans du KBr. Les différents spectres ont été enregistrés dans la gamme 400 - 4000 cm^{-1} en effectuant 200 accumulations, la résolution spectrale étant de 4 cm^{-1} .

β Reflexion Totale Atténuée (ATR)

β_1 Principe

Dans certaines conditions expérimentales, une radiation incidente infrarouge peut être totalement réfléchiée par une substance. Une telle substance correspond généralement à un cristal (cristal ATR : Attenuated Total Reflectance) présentant un indice de réfraction très élevé. Lorsqu'un échantillon (absorbant à priori) est mis en contact avec la surface du cristal ATR¹, l'onde réfléchiée subit une atténuation correspondant aux fréquences d'absorption de l'échantillon : C'est le principe de la spectroscopie infrarouge par Réflexion Totale Atténuée que nous avons également résumé sur la figure 2 ci-dessous.

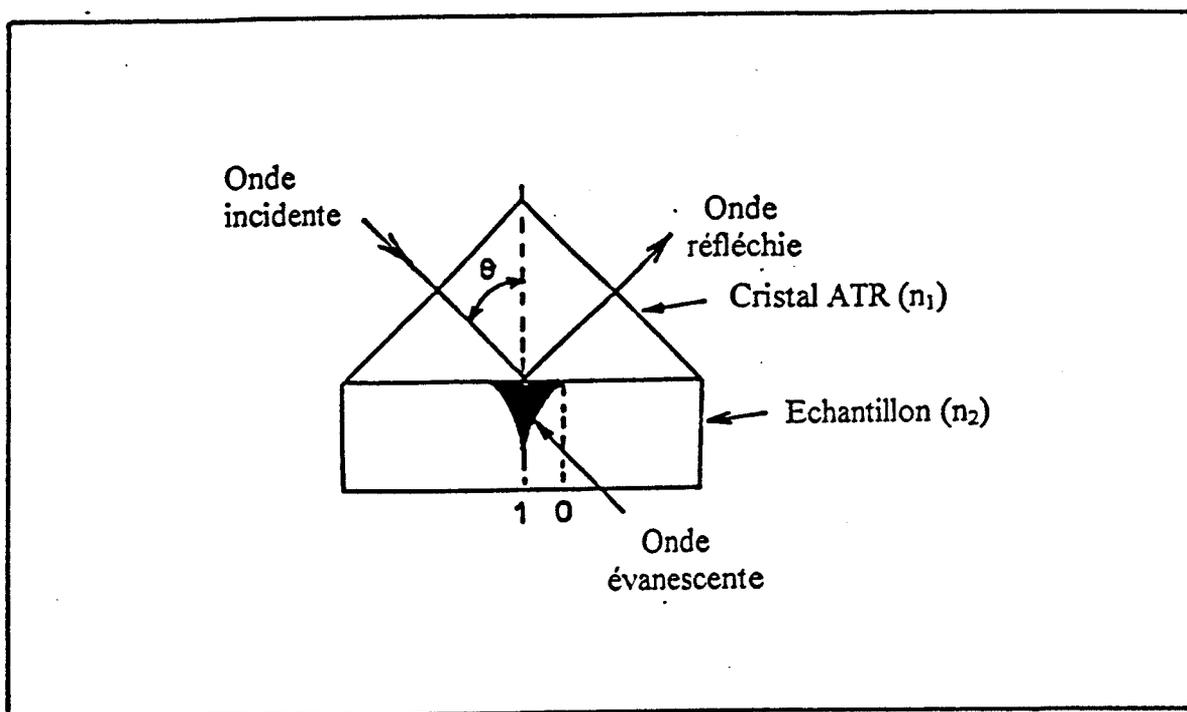


Figure 2 Schéma optique de la spectroscopie ATR.
 Les indices de réfraction n_1 et n_2 sont tels que : $n_1 > n_2$.
 (¹La distance séparant l'échantillon du cristal ATR est de l'ordre du micromètre).

β_2 Instrumentation

Les mesures ATR ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre BRUKER IFS 48. Le cristal ATR utilisé est du type ZnSe plat (attaque à 45°), imposant une région d'analyse spectrale comprise entre 700 et 4000 cm^{-1} . La résolution spectrale est également de 4 cm^{-1} comme pour les mesures de réflexion diffuse et le nombre d'accumulations de 200.

III. RMN liquide du ^{29}Si

Les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire du ^{29}Si (fréquence 79,49 MHz) ont été effectuées grâce à un spectromètre BRUKER AM 400. Les échantillons liquides ont été placés dans des tubes en verre de 10 mm de diamètre. les déplacements chimiques observés ont été référencés par rapport au TMS. L'effet NOE a été maintenu en vue de minimiser la perte de signal.

IV. Spectroscopie à Décharge Luminescente

IV.1 Principe

La Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL) met en oeuvre les phénomènes lumineux liés au passage d'un courant électrique dans un gaz. Le tube à décharge luminescente se présente sous la forme de deux électrodes planes et parallèles situées à l'intérieur d'une enveloppe cylindrique en verre (type diode) rempli d'un gaz monoatomique (en général l'argon) sous faible pression (100 à 1500 Pa).

Le matériau à analyser est utilisé comme cathode d'un tube à décharge de très faible volume. C'est la composante négative de la décharge qui est utilisée comme source spectrographique. Elle est composée de l'émission du gaz ainsi que de celle de la cathode (échantillon). la composante positive étant éliminée. La figure 3 présente la courbe caractéristique courant-tension liée au passage du courant électrique entre les deux électrodes.

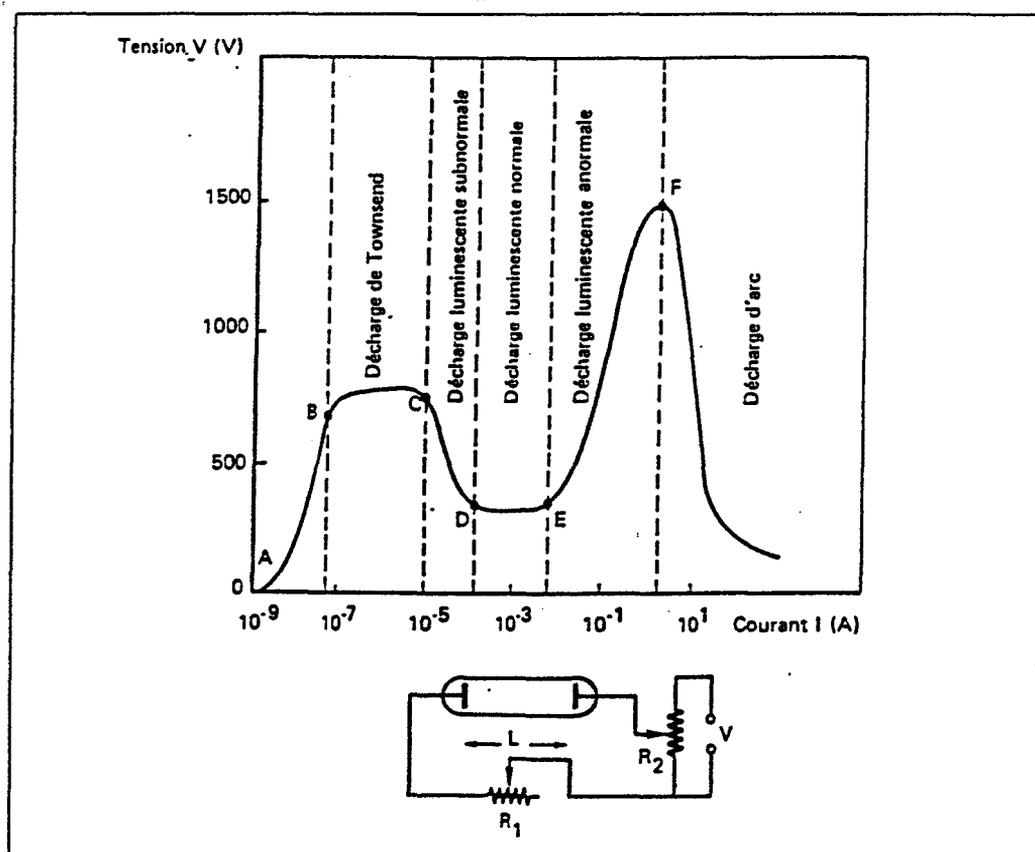


Figure 3. Tube à décharge luminescente et sa courbe caractéristique.

IV.2 Application à l'analyse des surfaces

La SDL permet en effet l'analyse et la caractérisation des couches d'épaisseurs variables ($0,5 < e < 150 \mu\text{m}$) appliquées sur différents supports métalliques. Lors de l'application d'une tension continue entre l'anode et la cathode ($500 < V < 1000 \text{ Volts}$), le matériau à analyser subit un bombardement ionique par les particules ionisées du gaz. Il s'en suit une érosion régulière de la surface du matériau et la formation d'un cratère de diamètre proche de 8 mm.

Les atomes pulvérisés qui sont excités émettent des radiations lumineuses caractéristiques de chaque élément. La composition du plasma formé ainsi que son émission sont à chaque instant représentatives de la couche érodée. Les paramètres de la lampe étant fixés, la vitesse d'érosion est constante dans un matériau homogène. La chaîne de mesure ci-dessous schématisée (cf figure 4) permet de détecter l'intensité lumineuse pour chaque espèce présente dans le matériau en fonction du temps d'érosion. Ces intensités lumineuses étant proportionnelles à la concentration des espèces excitées, les différentes mesures permettent de déterminer la proportion d'éléments diffusant du support métallique vers le film et inversement.

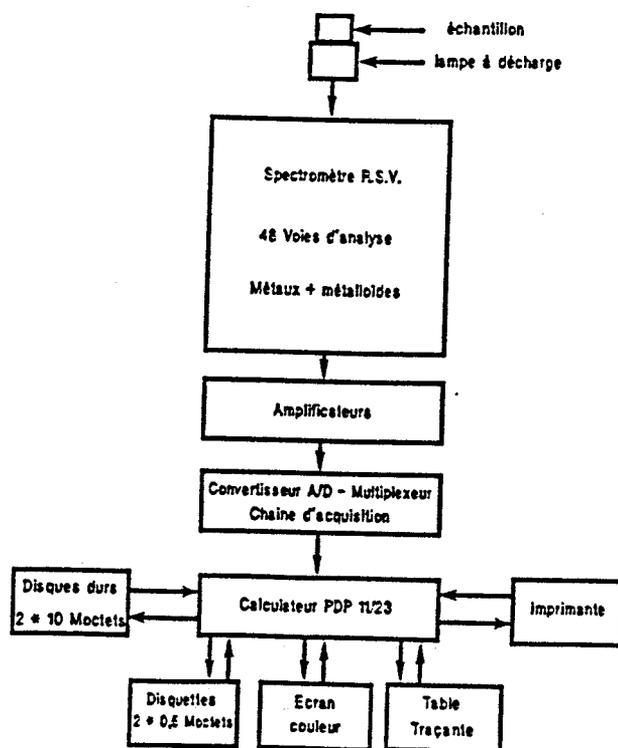


Figure 4. Schéma synoptique d'une installation de mesures.

IV.3 Conditions Expérimentales.

Les différentes mesures de spectrométrie à décharge lumineuse ont été effectuées au Département Etude des Matériaux du groupe EDF (Electricité De France)*. L'appareillage utilisé est mis au point et commercialisé par la société SIEMENS. Il comporte notamment la lampe de GRIMM qui représente le tube à décharge et un spectromètre d'émission multicale à lecture directe RSV., type Analymat 2504. Le spectromètre travaille dans l'ultrat-violet pour un domaine de longueur d'onde allant de 110 à 450 nm. Il permet d'obtenir des informations simultanées sur 45 voies différentes représentant 38 éléments (métalliques et métalloïdes

Les conditions expérimentales suivantes ont été utilisées :

- Anode de 4 mm de diamètre intérieur.
- Pression d'argon mesurée au niveau de l'espace annulaire anode-cathode comprise entre 20 et 60 Pa alors que celle mesurée à l'extrémité de l'anode se situe entre 100 et 600 Pa.
- Tension et intensité du courant appliquées : 620 V et 30 mA

(*EDF Les Renardières, route de Sens, 77250 Moret / Loing, France).

Annexe B. Optimisation de Géométrie Moléculaire.

I. Introduction

Le calcul des modes normaux d'une molécule nécessite la connaissance des paramètres structuraux. Ceux-ci ne sont accessibles qu'après avoir déterminé la configuration spatiale la plus stable de la molécule. Cette configuration est caractérisée par une énergie minimale appelée énergie moléculaire.

La conformation la plus stable d'une molécule ainsi que les paramètres structuraux qui en découlent peuvent être déterminés en utilisant des techniques expérimentales physiques (e. g. analyse cristallographique, diffraction des rayons X, diffraction d'électrons,) ou alors des traitements analytiques.

Lorsque ces traitements sont liés aux mouvements des électrons, ils consistent en la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette résolution peut s'effectuer sans l'introduction d'aucune information additionnelle, on parle alors de méthode *ab initio* aussi appelée " first principle methods ". Si par contre des informations complémentaires sont introduites sous forme de données expérimentales connues pour un meilleur ajustement des paramètres utilisés, les méthodes concernées sont dites empiriques.

Les calculs *ab initio* aussi bien que les méthodes empiriques utilisent parfois des hypothèses simplificatrices. Ces deux méthodes quantiques permettent de déterminer la structure électronique et l'énergie de la molécule pour une configuration donnée de noyaux dont les positions sont ajustées afin d'obtenir la structure la plus stable.

Ces traitements peuvent en revanche ne s'intéresser qu'aux comportements des noyaux dans le champ moyen créé par les électrons. Les méthodes utilisant de tels traitements sont dites *empiriques* et peuvent être scindées en deux parties selon le type de calculs qu'elles font intervenir :

- Les calculs de mécanique moléculaire qui ne permettent que la minimisation de l'énergie moléculaire. Il s'agit en effet de "statique moléculaire".

- Les calculs de dynamique moléculaire qui introduisent les notions supplémentaires que sont le temps et le mouvement.

Nous nous attacherons plus particulièrement à la mécanique moléculaire; le logiciel MMX utilisé dans cette étude en étant issu.

La fonction potentielle ainsi que les algorithmes de calculs utilisés en mécanique moléculaire sont proposés et discutés dans de nombreux articles et monographies. Dans ce qui va suivre, nous présentons brièvement les principes de base des calculs de mécanique moléculaire.

II. Mécanique Moléculaire : Brefs rappels théoriques et logiciels.

Contrairement aux logiciels *ab initio* et semi-empiriques qui sont fondés sur la mécanique quantique, les programmes de mécanique moléculaire aussi appelés “logiciels empiriques” visent à étudier des systèmes moléculaires avec une modélisation fondée sur la mécanique classique.

Les principales approximations utilisées sont les suivantes:

- Les atomes sont assimilés à des points matériels.
- Les liaisons atomiques sont assimilées à des ressorts.
- Les particules chargées suivent les lois de l'électromagnétisme classique.

En mécanique moléculaire, l'énergie potentielle du système s'écrit comme une expression analytique faisant intervenir différents termes correspondant à différents effets (effet électrostatique, induction, dispersion,), chacun des termes étant affecté d'un coefficient.

Il existe différents potentiels qui se distinguent les uns des autres par la nature et le nombre de termes retenus dans ce développement. Ces potentiels sont connus sous le nom du champ de forces qui leur est associé, ces champs de forces étant eux mêmes connus sous le nom de leurs auteurs : e.g. Andose-Mislow (AM); Allinger (MM2); Ermer-Lifson (CCF);
. La forme du développement étant choisie, les coefficients sont déterminés par des méthodes du type “moindres carrés” de façon à reproduire le mieux possible les données disponibles. Ces logiciels tiennent le qualificatif “empirique” de cette méthode de traitement.

Les logiciels empiriques permettent avant tout d'effectuer des optimisations de géométrie moléculaire. Certains offrent cependant des fonctionnalités permettant l'analyse en modes normaux, le calcul des propriétés thermodynamiques,