

Chapitre II

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

PRINCIPE, CAS D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE:

Le **rayonnement infrarouge** émis par un filament incandescent est habituellement utilisé dans une plage de **longueurs d'onde comprise entre 2,5 et 20 μm** , correspondant à des énergies comprises entre 60 et 4 kJ/mole. Ces énergies sont insuffisantes pour provoquer des transitions électroniques (domaine UV – visible) mais elles peuvent provoquer **des transitions entre états de vibration et/ou de rotation des molécules** (qui sont eux aussi quantifiés).

Les niveaux discrets des énergies correspondant à ces vibrations s'exprimeront en fonction d'un **nombre quantique de vibration v** (entier) selon : $E_n = (v + 1/2) h\nu$. La valeur de v ne peut varier que d'une unité ($\Delta v = 1$) lors d'une transition, dite fondamentale. Les transitions correspondant à $\Delta v = 2$ sont « interdites » par la théorie, mais néanmoins observables, quoique peu intenses, lorsque la transition fondamentale correspondante est particulièrement intense (cas des carbonyles). **A température ambiante, la plupart des molécules sont encore dans l'état non excité ($v = 0$).**

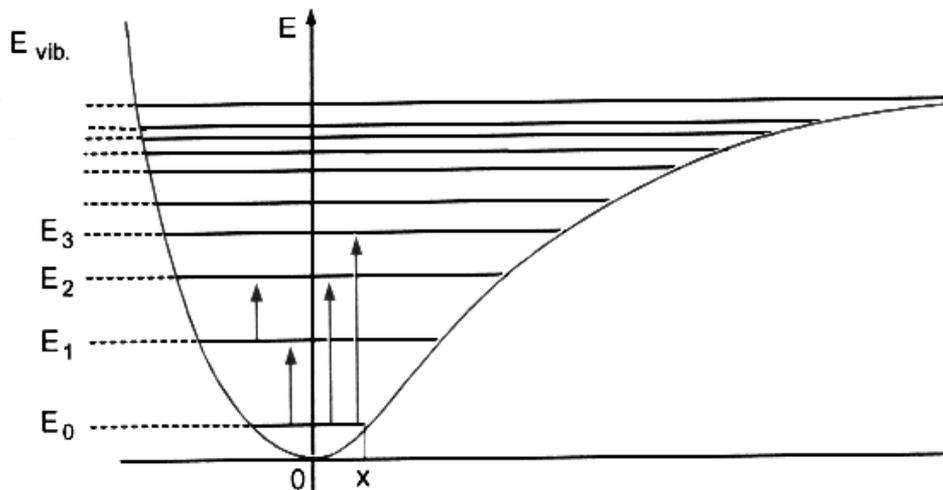
Dans un modèle simple, les molécules peuvent être assimilées à un ensemble de billes pesantes (les atomes) reliées entre eux par des ressorts (les liaisons). Pour une **molécule diatomique A-B**, le seul type de vibration possible s'effectue selon l'axe de la liaison : il sera appelé **vibration de valence**. Sa fréquence pourra être déterminée par la formule du pendule : $\nu = (k/M)^{1/2}/2\pi$, où **M** est la **masse réduite** et **k** la **constante de force** de la liaison.

L'expression de l'**énergie potentielle de vibration en fonction de la distance** (ou plus exactement de l'écart x_0 par rapport à la valeur d'équilibre, c'est à dire la longueur de liaison) correspond à l'équation d'une parabole : $E_{\text{vib}} = kx_0^2/2$

Lorsque l'énergie d'une radiation infrarouge sera égale à la différence d'énergie entre deux états vibrationnels de la molécule A-B, il pourra y avoir **absorption, si la vibration provoque une variation du moment dipolaire de la molécule** → les molécules diatomiques symétriques sont transparentes en infrarouge.

Dans un modèle un peu plus complexe, où les liaisons chimiques ne sont pas des ressorts parfaits, la constante de force k diminue lorsque la longueur de liaison augmente et augmente lorsque la longueur de liaison diminue, La fonction potentielle n'est plus parabolique, mais de la forme : $E_{\text{vib}} = D(1 - e^{-\beta x})^2$,

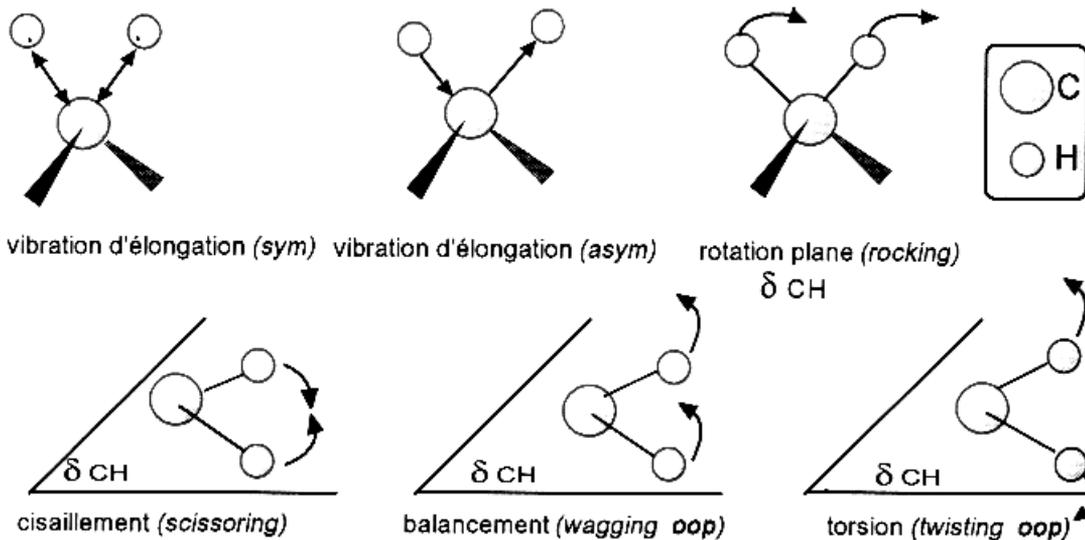
où **D** représente la **somme de l'énergie de dissociation E_D** et de l'**énergie de vibration de point 0 $E_{(\text{vib})0}$** , et **x** l'**augmentation de la distance interatomique**. Cette courbe, qui ressemble à une branche de parabole pour les valeurs négatives de x et tend vers une valeur finie D pour les grandes valeurs de x , est appelée **courbe de Morse**. Une représentation en est donnée ci-dessous .



Courbe de Morse

GENERALISATION AUX MOLECULES POLYATOMIQUES, BANDES CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES :

Une molécule constituée de n atomes est définie par $3n$ coordonnées, appelées **degrés de liberté**. Trois degrés de liberté sont nécessaires pour décrire ses mouvements de **translation**, et trois autres pour ses mouvements de **rotation** (sauf symétries particulières). Tous les autres (soit $3n - 6$) correspondront aux mouvements de **vibration internes**. Seuls ceux provoquant une variation du moment dipolaire seront détectables par spectrométrie infrarouge. Les mouvements de vibration les plus connus correspondent à des vibrations d'élongation (stretching) ou de déformation angulaire, comme le montre la figure ci-dessous, dans le cas d'un groupe méthylène d'une chaîne hydrocarbonée.



Modes de vibration d'un groupe méthylène d'une chaîne hydrocarbonée

Vibrateur	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité *
C(sp ³) - H	2810 – 3000	F
C(sp ²) - H	3100 – 3000	m
C(sp ²) - H (aromatique)	3030 – 3080	m
C(sp ²) - H (aldéhyde)	2750 2900	m
C(sp) - H	3300 – 3310	m
O - H libres	3580 – 3670	F
O - H (alcool avec liaison H)	3200 – 3400	F
O - H (acide carboxylique)	2500 – 3200	F
N - H (amine)	3100 – 3500	m
N - H (amide)	3100 – 3500	F
C - C	1000 – 1250	F
C = C	1625 – 1680	m
C ≡ C	2100 – 2250	f
C = C (aromatique)	vers 1600 et vers 1500	m m
C - O	1050 – 1450	F
C = O (aldéhyde ou cétone)	1650 – 1730	F
C = O (acide)	1680 – 1710	F
C = O (ester)	1700 – 1740	F
C = O (amide)	1650 – 1700	F
C = O (anhydride)	1700 – 1840 (2 bandes)	F
C - N	1000 – 1400	F
C = N	1600 – 1680	F
C ≡ N	2120 – 2260	m - F
C - F	1000 – 1400	F
C - Cl	700 – 800	F
C - Br	600 – 750	F
C - I	500 - 600	F

(*) : F = Forte ; m = moyenne ; f = faible

Valeurs caractéristiques de quelques maxima d'absorption en infrarouge

Dans le cas des **molécules organiques**, il avait été observé empiriquement une **corrélation** entre la **position des maxima d'absorption** de certaines bandes et la **présence de certains groupes fonctionnels** ou **d'enchaînements atomiques particuliers dans le squelette**, en particulier pour **les valeurs des maxima supérieures à 1500 cm⁻¹**. (cf. tableau ci-dessus).

Ceci suppose que :

- **la constante de force k varie peu pour un même type de liaison**
- **les différents mouvements de vibration sont peu couplés entre eux** : la masse réduite pour un groupement fonctionnel est pratiquement constante, quelle que soit la masse totale de la molécule.

Au-dessus de 1500 cm⁻¹, on n'observe donc que **peu de bandes** :

- au dessus de 2700 cm⁻¹, toutes les vibrations d'élongation entre un atome d'hydrogène et un atome plus lourd

- vers 2100-2300 cm^{-1} , liaisons triples $\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{N}$
- vers 1600-1800 cm^{-1} , liaisons doubles $\text{C}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{C}, \text{O}, \text{N}$)

Au-dessous de 1500 cm^{-1} , ces corrélations sont moins nombreuses. Les vibrations observées correspondent à :

- des élongations C-X
- des vibrations de déformation angulaire

Elles sont **beaucoup plus nombreuses** et diffèrent avec chaque composé : il devient difficile de toutes les corrélater à un mode de vibration. Elles présentent toutefois un intérêt en tant qu'**empreinte digitale** de la molécule.

INSTRUMENTATION :

Les **matériaux optiques** utilisables dans le visible ou le proche infrarouge (verre, silice) sont opaques dans le moyen infrarouge : on y utilise des fenêtres en **NaCl** ($1/\lambda > 650 \text{ cm}^{-1}$), **KBr** ($1/\lambda > 400 \text{ cm}^{-1}$) ou **CsI** ($1/\lambda > 200 \text{ cm}^{-1}$), **fragiles** et **hygroscopiques**.

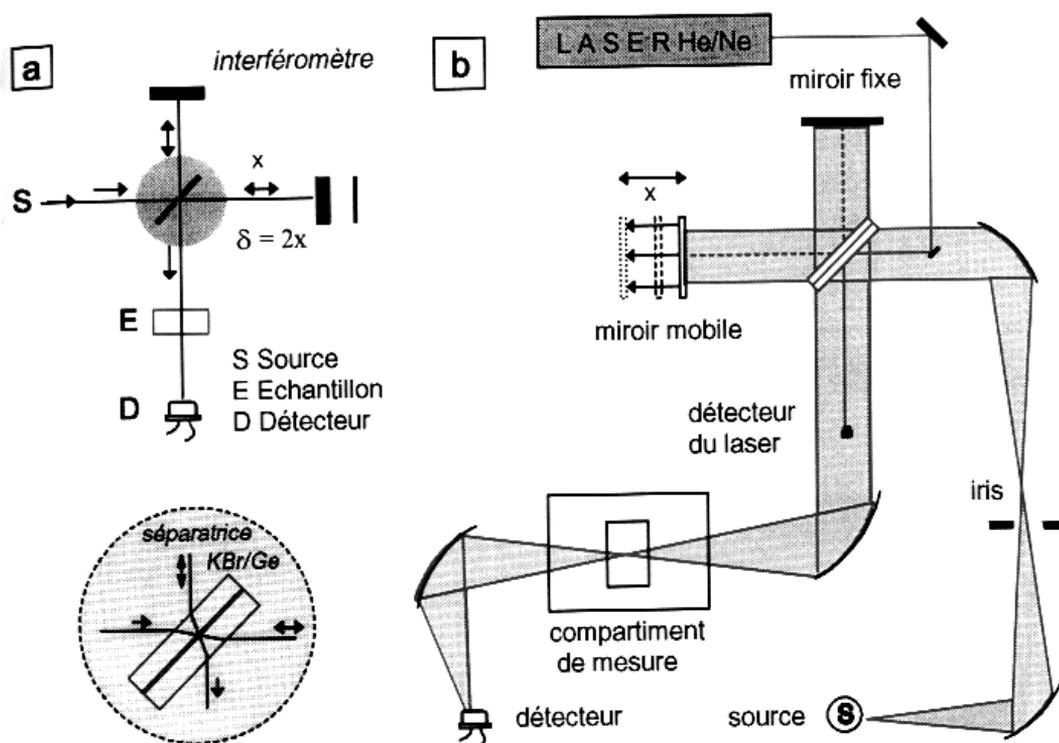


Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Les **sources optiques** sont des filaments ou des bâtonnets (oxydes de Zr ou de terres rares, carbure de silicium) chauffés par effet Joule.

Les **détecteurs** sont de type **pyroélectrique** ou **photovoltaïque**.

Les **appareils de type dispersif** peuvent être à **simple ou double faisceau**, leur principe de fonctionnement est analogue à celui des spectromètres UV-visible. Le système dispersif est composé d'au moins deux réseaux associés à des filtres interférentiels pour éliminer les réflexions d'ordre différent.

Dans les **appareils à transformée de Fourier** (cf. schéma ci-dessus), les radiations émises par la source viennent frapper une **séparatrice**,

- l'un des deux faisceaux qui en émergent se dirige vers le compartiment de mesure puis le détecteur,
- le second est réfléchi par un **miroir mobile**, retourne sur la séparatrice et suit alors le même trajet que le premier, mais avec un certain déphasage, lié à la **distance δ** séparant le miroir mobile de la séparatrice.

La valeur de δ est mesurée avec précision par interférométrie à l'aide de la source laser. On peut alors décrire le **mouvement du miroir mobile $\delta = f(t)$** . Le **signal reçu par le détecteur** peut être traduit sous forme d'un **interférogramme $I = f(\delta)$** . Un système informatique assure la **numérisation et la déconvolution** de cet interféro-gramme par un **algorithme de transformée de Fourier**, pour générer la **représentation classique d'un spectre infrarouge $I = f(\lambda)$ ou $I = f(\nu)$** .

Pour obtenir le spectre d'un échantillon, on mémorise d'abord le spectre enregistré sans échantillon, qui sera soustrait à enregistré avec.

Cette méthode d'acquisition des spectres (**IRTF**) est en train de supplanter la méthode traditionnelle utilisant des appareils de type dispersif, car elle présente de **nombreux avantages**:

- **signal beaucoup plus lumineux et sans lumière parasite**
- **meilleur rapport signal/bruit**
- **meilleure précision en longueur d'onde**
- **résolution constante sur tout le domaine de mesure**

Le système informatique utilisé pour le traitement du signal permet en outre d'**archiver** les données obtenues, de **comparer** des spectres, voire d'**aider à l'interprétation de spectres** d'échantillons inconnus.