

# Techniques spectroscopiques

## Interactions photon-matière

Spectroscopies infrarouges

Généralités

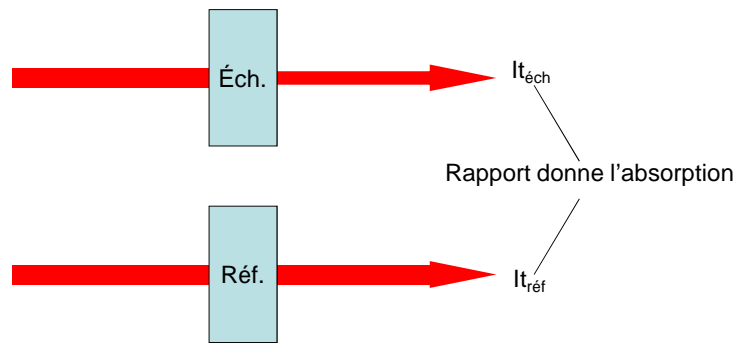
## Qu'est-ce?

La spectroscopie IR mesure l'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule. Cette absorption correspond à l'excitation des mouvements de vibration et de rotation des molécules

## Mesure de l'absorption des IR

Deux chemins optiques suivis par deux faisceaux d'ondes IR. L'un traverse l'échantillon, l'autre non. Le rapport d'intensité entre les deux faisceaux caractérise l'absorption des IR par l'échantillon.

## Schémas expérimentaux

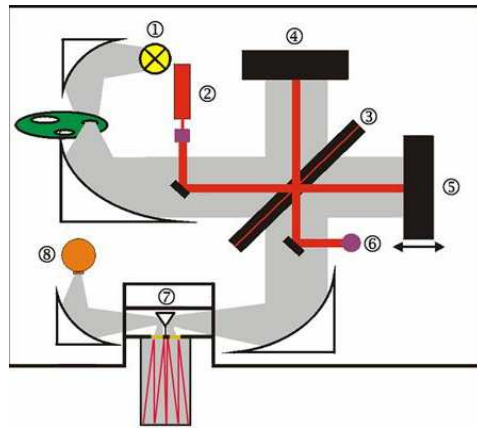


## Transformée de Fourier

Il est très difficile de construire un spectromètre qui envoie des radiations, dans le domaine de l'infrarouge, monochromatiques à chaque instant et variant de manière contrôlée en fonction du temps

On opte pour un autre schéma expérimental: le spectromètre en transformée de Fourier

## Spectromètre FTIR



- 1 source
- 2 laser
- 3 séparatrice
- 4 miroir
- 5 miroir mobile
- 6 détecteur laser (position de 5)
- 7 échantillon
- 8 détecteur IR

## Effet du mouvement du miroir

Le miroir change la longueur du chemin des ondes selon qu'elles passent par le miroir fixe ou mobile. L'onde incidente est cohérente donc il se produit des interférences positives ou négatives.

La source est polychromatique, toutes les longueurs d'ondes IR (proche et moyen) sont présentes en même temps

## Domaine position – domaine fréquence

L'interférogramme est la représentation de l'intensité reçue par le détecteur en fonction de la position du miroir

La Transformation de Fourier permet de décomposer l'interférogramme en une somme de fonctions sinusoïdales, représentant chacune une onde donnée.

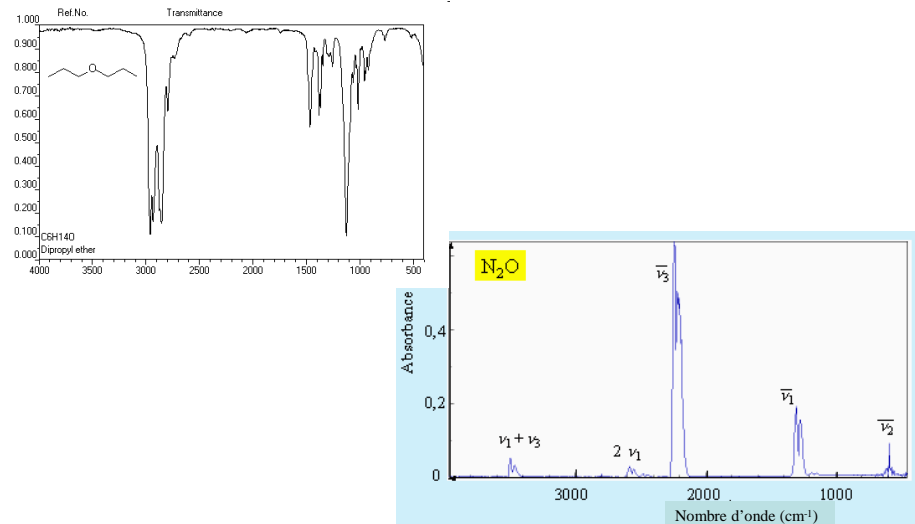
## Avantages du spectromètre FTIR

Nécessite moins d'optiques, notamment d'optiques dispersives, donc maximise l'intensité transmise par le système: plus de photons sur l'échantillon

Le mouvement du miroir est très rapide (s), on peut accumuler les spectre (les sommer avant transformation de Fourier)

La position du miroir est repérée par laser dans le domaine visible: précis et répétable

## Exemple de spectre IR



## Bandes d'absorptions

Chaque bande correspond à un mode de vibration d'une molécule

Les vibrations sont tabulées

Avec l'habitude, il est possible de reconnaître directement sur un spectre les groupements chimiques présents

## L'oscillateur

### Analogie du ressort



L'énergie totale du système est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle

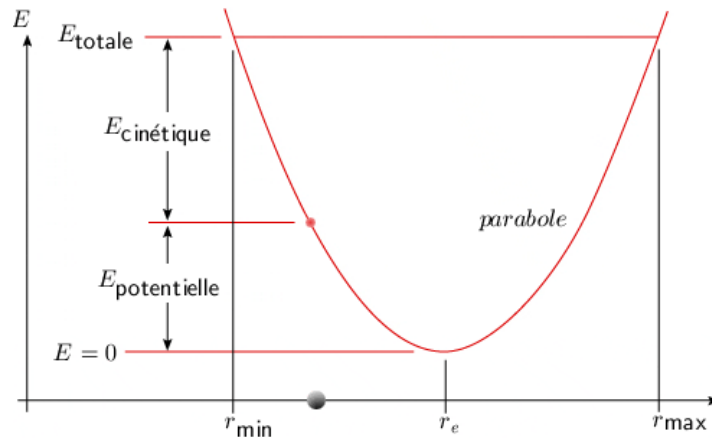
Pour un ressort horizontal:

$$E_p = k.X^2$$

$$E_c = 1/2.m.v^2$$

La forme de la fonction  $E=f(X)$  est une parabole

## Vibration du ressort



## Analogie du ressort

Le ressort auquel on apporte de l'énergie, s'il est livré à lui-même sans frottement décrit un mouvement sinusoïdal au cours du temps

$$N = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

N en Hertz



## Analogie du ressort

Une molécule ressemble à un système poids-ressort-poids. Sa vibration aura lieu avec une fréquence de type

$$N = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

N en Hertz

## Analogie du ressort

Les valeurs en Hertz sont trop grandes, on les exprime en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) (division par c, célérité de la lumière dans le vide)

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

En  $\text{cm}^{-1}$

## Bande d'absorption de C-H

$$M_C = 12 \text{ g/mol}$$

$$M_H = 1 \text{ g/mol}$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$$

$$k = 500 \text{ N/m}$$

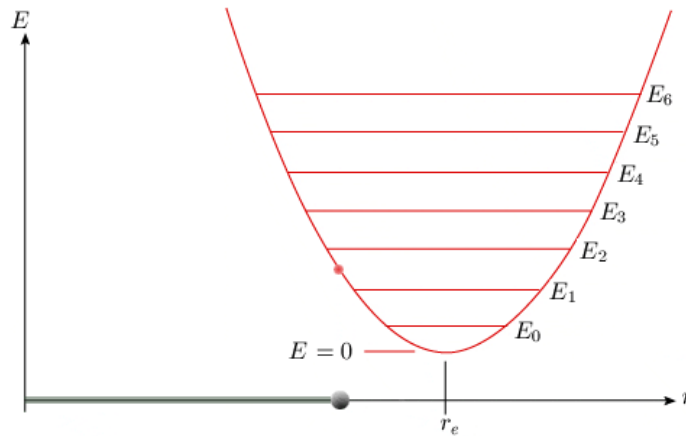
$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

Nombre d'onde de la bande de vibration C-H?

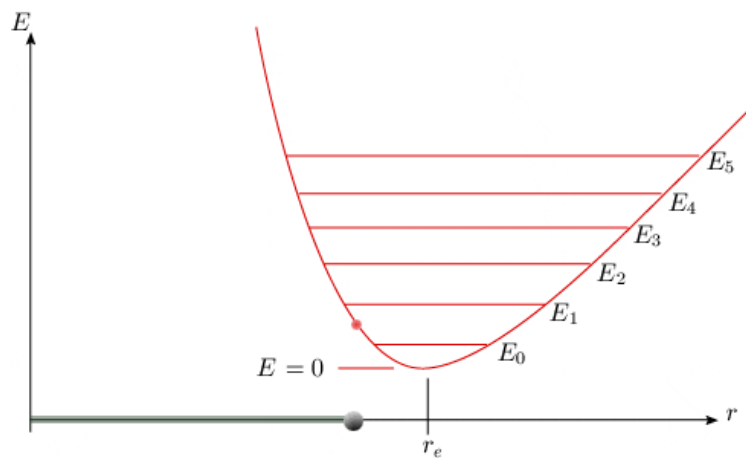
## Limites de l'analogie

Les états d'énergies des molécules respectent la mécanique quantique. Les vibrations ne sont pas possibles pour toutes les énergies d'excitation. Seuls quelques états discrets stimulent les vibrations

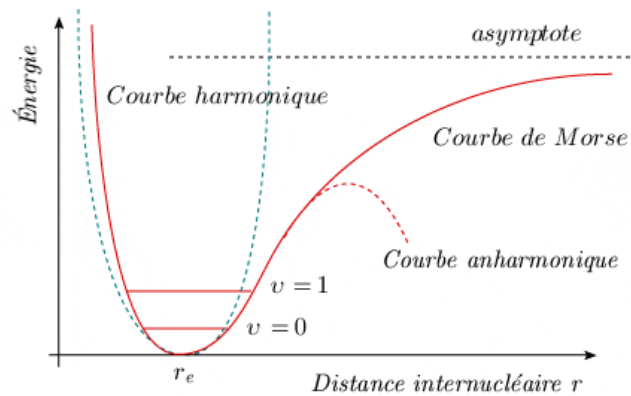
## Limites de l'analogie



## Oscillateur anharmonique



## Forme de la variation d'énergie



La forme harmonique n'est pas réaliste, les molécules peuvent être brisées

## Energies de vibrations

$$E_{\text{vib}} = (n + 1/2) \cdot h \cdot \nu$$

Bandes d'absorption:

Bande fondamentale:  $E_{n=1} - E_{n=0} = h \cdot \nu$

Bande harmonique:  $E_{n=2} - E_{n=0} = 2 \cdot h \cdot \nu$

## Vibrations

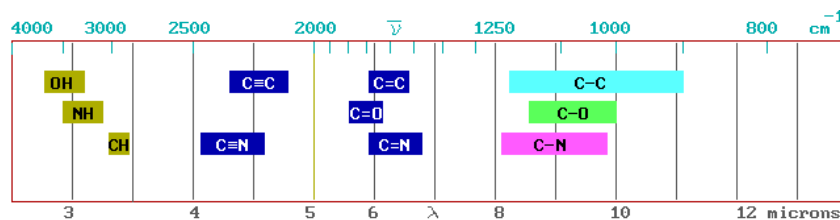
### Influence de k et $\mu$

k est l'intensité de la liaison. Une liaison simple sera moins intense qu'une liaison double, elle-même moins intense qu'une liaison triple

$\mu$  est la masse réduite.  $\mu(\text{C-H}) < \mu(\text{C-C})$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

## Influence de k et $\mu$



## Degrés de libertés des molécules

Un atome a trois coordonnées dans l'espace, donc trois degrés de liberté

Une molécule n'est pas un assemblage rigide, donc son degré de liberté total est la somme des degrés de liberté de ses  $n$  atomes constitutants:  $3n$

## Degrés de liberté et vibrations

---

Il existe 3 mouvements moléculaires:  
translation, rotation et vibration

## Degrés de liberté et vibrations

---

Il existe 3 mouvements moléculaires:  
translation, rotation et vibration

3 translations possibles

2 ou 3 rotations possibles

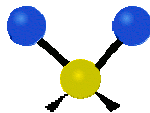
nombre de vibrations possibles:  $3n-5$  ou  $3n-6$

## Les modes de vibration (2 atomes)

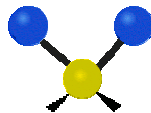
Ex.

## Les modes de vibration (3 atomes)

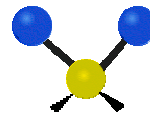
Étirement  
symétrique



Étirement  
antisymétrique



Cisaillement



Bascule



Agitation



Torsion





## Mode de vibration et raie IR

Seule les vibrations entraînant une variation du moment dipolaire de la molécule sont détectables en IR

Ex.  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$

## Mode de vibration et intensité de raie

Les vibrations seront d'autant plus visibles sur le spectre que la variation du moment dipolaire de la molécule sera importante

Ex.  $\text{H}_2\text{O}$

## Mode de vibration et intensité de raie

Plusieurs vibrations d'une même molécule peuvent avoir la même fréquence, elles seront dites « dégénérées ».

Ex. CO<sub>2</sub>

## Mode de vibration et position de raie

Les élongations ont des fréquences plus élevées que les déformations

## Paramètres externes

---

Les modes de vibration sont sensibles aux groupements chimiques voisins aux conditions de température,... Les tables sont une aide, pas une clé absolue.

Savoir ce que l'on cherche, avoir des informations à-priori aide à la résolution des spectres

## Ressources internet utiles

---

<http://benhur.telug.ugam.ca/~mcouture/Fodar99/modules.htm>

## Bande d'absorption de C-H

$$M_C = 12 \text{ g/mol}$$

$$M_H = 1 \text{ g/mol}$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$$

$$K = 500 \text{ N/m}$$

$$C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$\mu = 1,53 \cdot 10^{-27}$$

$$N = 9 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\nu = 3030 \text{ cm}^{-1}$$