Département de Physique

Master International :
Physique Appliquée et Ingénierie Physique

Spectrométrie d'absorption infrarouge

Abdelhai Rahmani

Année universitaire 2019-2020

جامعة مولاي إسماعيل
UNIVERSITÉ MOULAY ISMAÏL
كلية العلوم
FACULTÉ DES SCIENCES

1. IR spectroscopie moléculaire d'absorption
2. Domaine de l'infrarouge
3. Principe de la spectroscopie IR
4. Modèles simplifiés des interactions vibrationnelles
5. Types de vibrations dans l'infrarouge
6. Spectroscopie IR Aspect expérimental
7. Spectres IR et absorptions caractéristiques des liaisons.

Pr. Abdelhai RAHMANI Département de Physique FS-UMI
ab.rahmani@umi.ac.ma

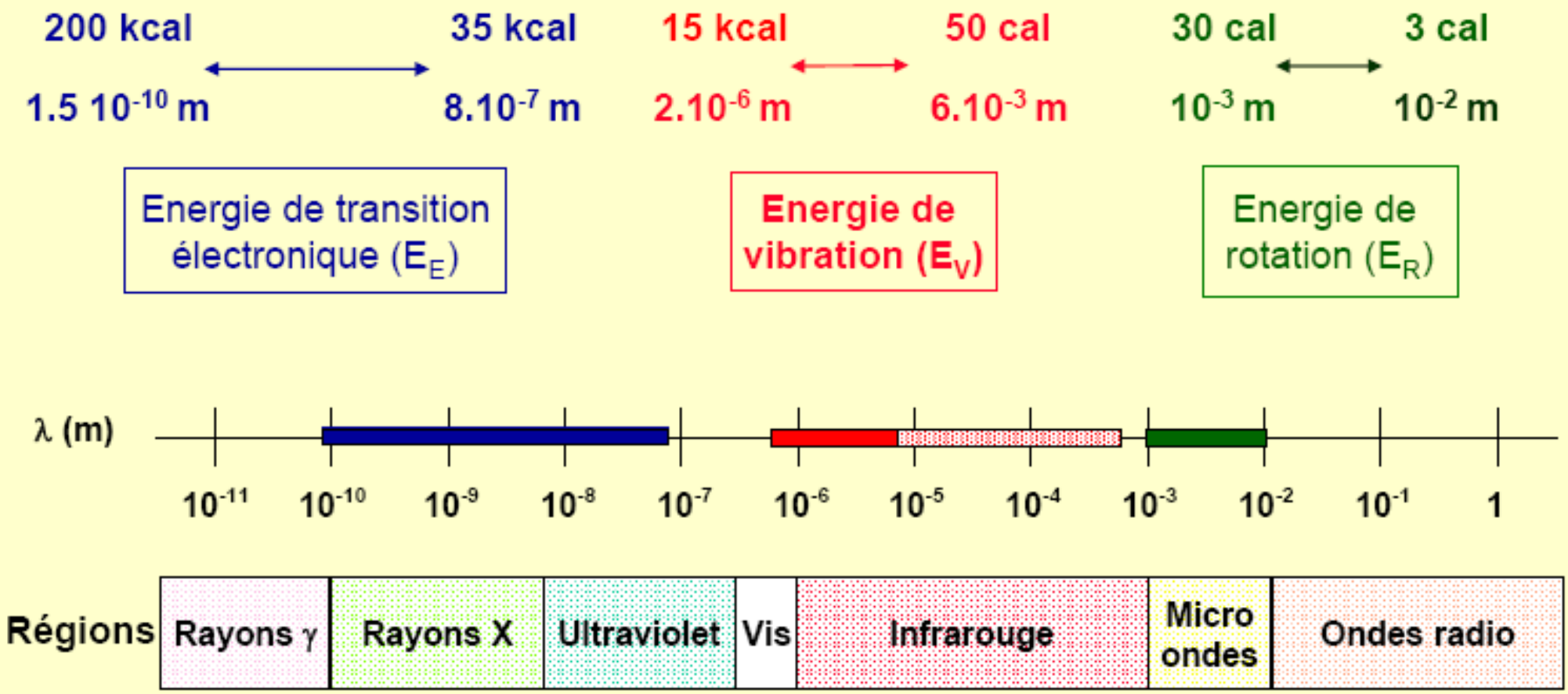
La spectroscopie Infrarouge est une spectroscopie moléculaire d'absorption : elle concerne l'absorption de radiations qui provoquent des transitions entre les niveaux d'énergie de vibration et de rotation de la molécule.

L'examen des radiations absorbées permet :

- d'en déduire des informations sur la structure de la molécule
- D'étudier des bandes d'adsorption, liées à la force de liaison entre noyaux atomiques
- l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements).

Les radiations IR sont adsorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire

DOMAINE DE L'INFRAROUGE

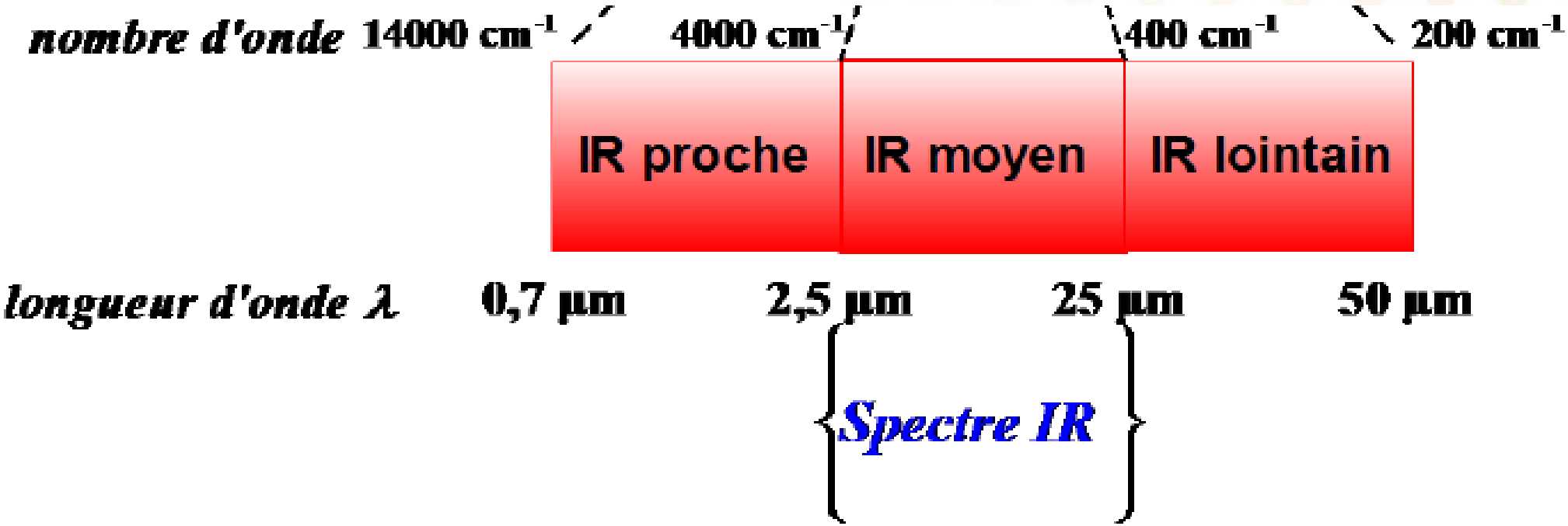


L'énergie du rayonnement IR est suffisante pour produire des changements dans l'énergie de vibration des molécules, mais elle ne peut provoquer des transitions électroniques

Pr. Abdelhai RAHMANI Département de Physique FS-UMI
ab.rahmani@umi.ac.ma

DOMAINE DE L'INFRAROUGE

Le domaine de l'infrarouge correspond à des longueurs d'onde comprises entre $0,78.10^{-6}$ m et 10^{-3} m, que l'on peut diviser en trois régions.



La majorité des applications se situe entre 2,5 et 15 µm soit en nombre d'ondes de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} (IR moyen).

PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE IR

- **La spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs.**
- On peut illustrer simplement le principe de la technique en considérant un dipôle (les extrémités de la liaison) soumis à l'influence d'un champ électrique oscillant (l'onde électromagnétique). Le champ imposé va provoquer alternativement l'éloignement puis le rapprochement des extrémités du dipôle c'est-à-dire une vibration.

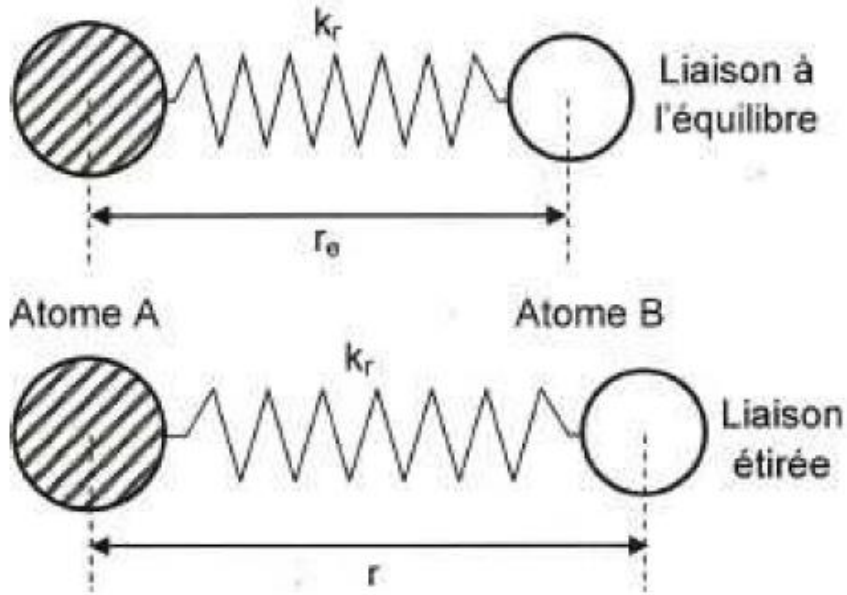
PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE IR

- Lors du changement de niveau vibrationnel, une onde électromagnétique ne peut être absorbée (ou émise) que si on a simultanément une variation du moment dipolaire électrique.
- Les transitions entre les niveaux énergétiques de rotation apparaissent dans la région de l'IR lointain, et celles des niveaux vibrationnels apparaissent de 2,5 à 25µm. Ces dernières nécessitent plus d'énergie que les transitions rotationnelles et la lumière excitatrice provoque pour chaque transition vibrationnelle, une multitude de transitions rotationnelles, ce qui donne un pic de transition vibrationnelle à l'allure d'une bande d'absorption.

Pour modéliser ces vibrations et rotations, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique : deux masses reliées par un ressort.

Dans cette représentation, les masses oscillent autour de leur position d'équilibre avec une fréquence ν_o, indépendante de l'élongation mais fonction de la constante de raideur k et de la masse réduite μ du système.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$



Lorsque la molécule diatomique est soumise à l'action d'une onde électromagnétique de fréquence ν, celle-ci est absorbée si $\nu = \nu_o$. On dit qu'il y a résonance. Le nombre d'onde correspondant est donné par la relation :

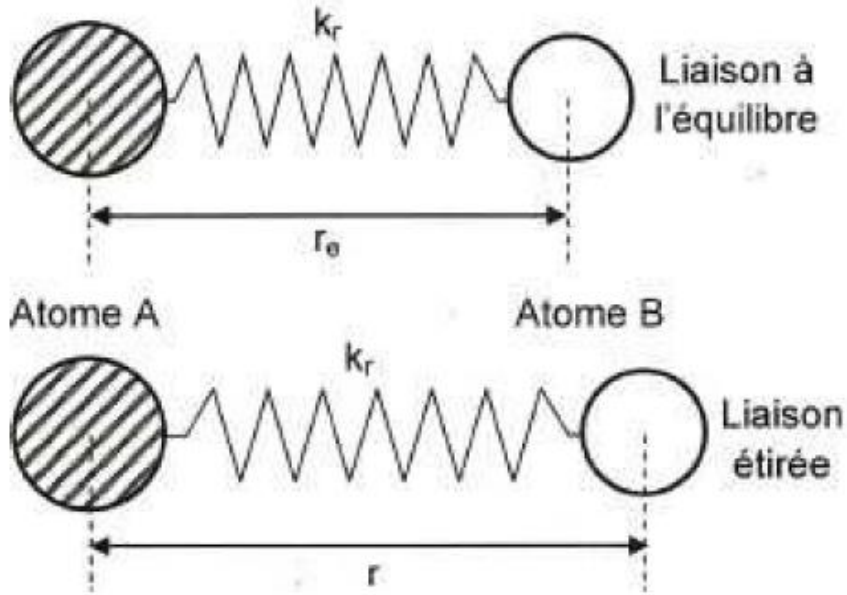
$$\sigma_0 = \frac{\nu o}{c} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Loi de Hooke

Pour modéliser ces vibrations et rotations, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique : deux masses reliées par un ressort.

Dans cette représentation, les masses oscillent autour de leur position d'équilibre avec une fréquence ν_o, indépendante de l'élongation mais fonction de la constante de raideur k et de la masse réduite μ du système.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

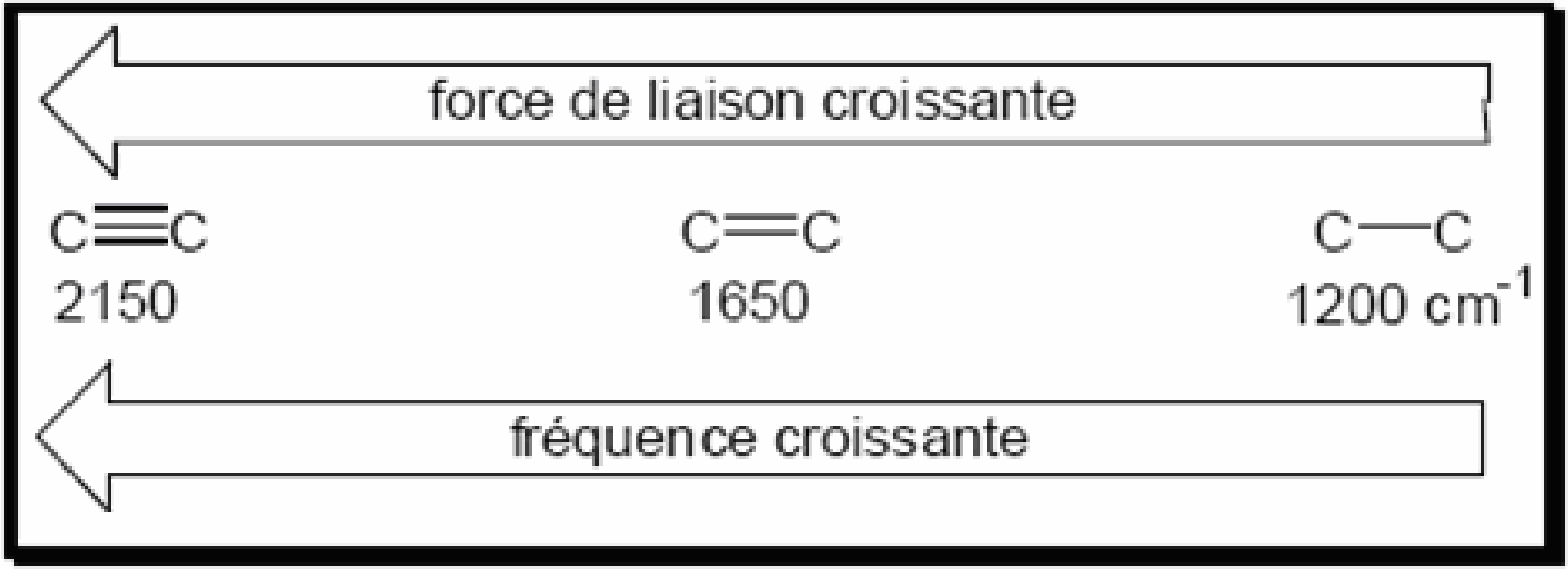


Lorsque la molécule diatomique est soumise à l'action d'une onde électromagnétique de fréquence ν, celle-ci est absorbée si $\nu = \nu_o$. On dit qu'il y a résonance. Le nombre d'onde correspondant est donné par la relation :

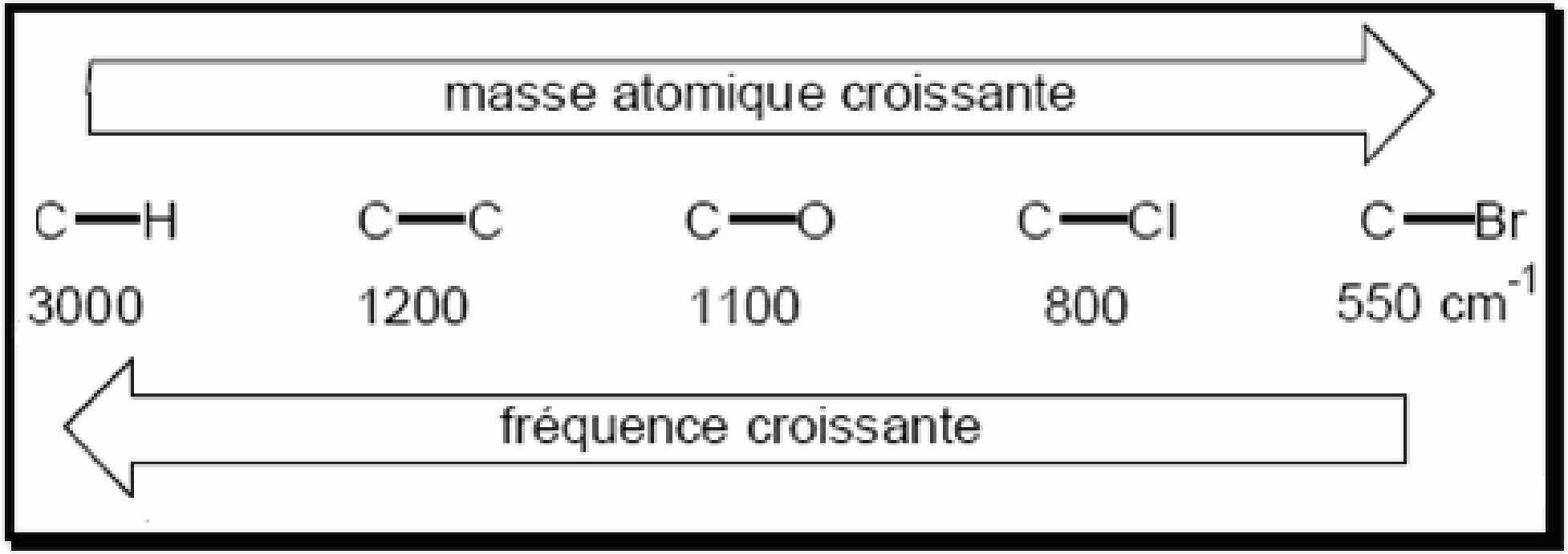
$$\sigma_0 = \frac{\nu o}{c} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Loi de Hooke

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



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



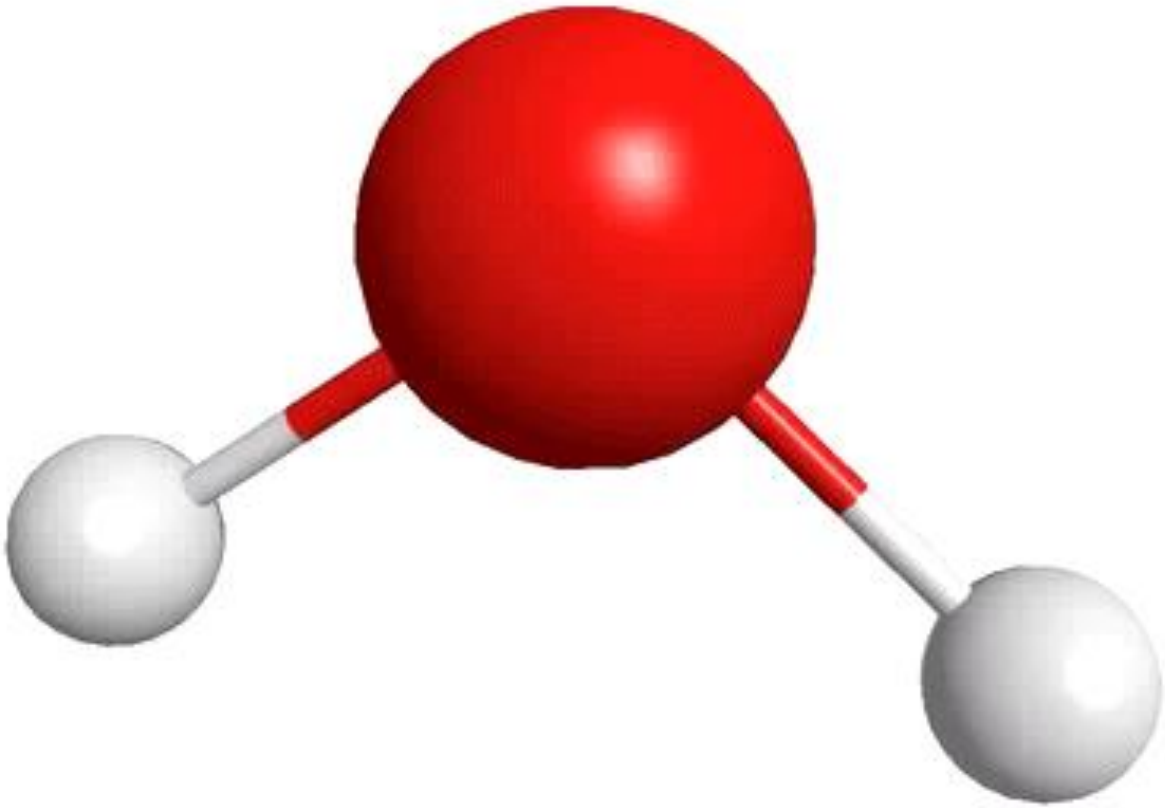
Si on utilise **le Modèle quantique**, il permet de justifier l'absorption de l'onde électromagnétique de fréquence ν_0 car l'énergie vibrationnelle E_v de la liaison est quantifiée et est donnée par la relation : $E_v = h\nu_0.\left(n + \frac{1}{2}\right)$

n est un entier positif ou nul appelé nombre quantique vibrationnel. Avec ν_0 fréquence donnée par la loi de Hooke dans le modèle classique.

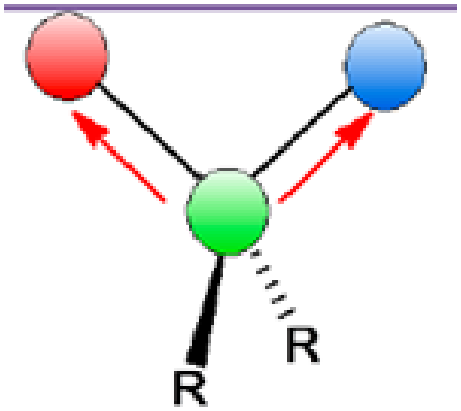
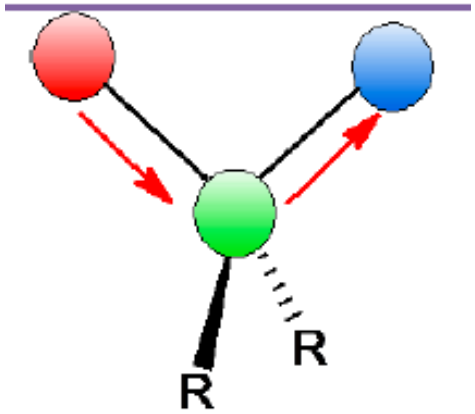
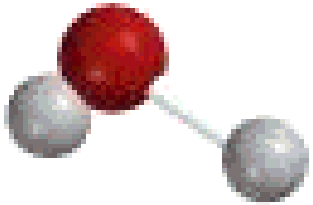
Pour un oscillateur harmonique, la règle de sélection entre niveaux vibrationnels de nombres quantiques n est : $\Delta n = \pm 1$, le signe + correspond à une absorption, le signe - à une émission.

Pour qu'une transition vibrationnelle soit possible, il faut que la loi de Bohr $\Delta E = h\nu$ soit vérifiée. Cette condition est nécessaire mais pas suffisante. Il faut aussi que la vibration fasse varier le moment dipolaire de la molécule.

TYPES DE VIBRATIONS DANS L'INFRAROUGE



Vibrations d'élongation (ou stretching)

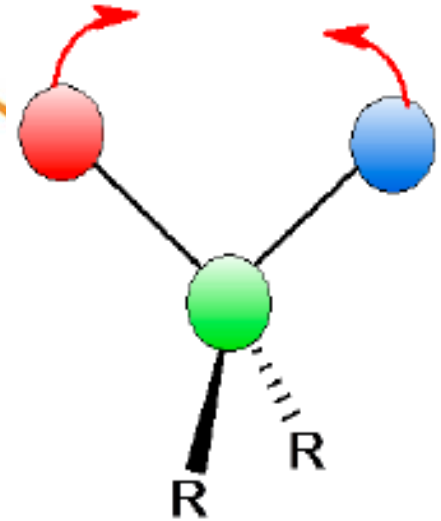
Symétrique	Asymétrique
	 

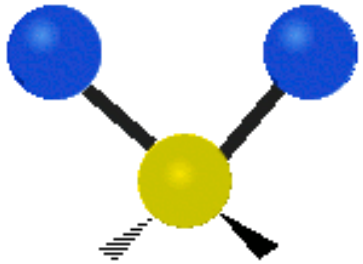
Elles ont lieu lorsque deux atomes s'éloignent ou se rapprochent périodiquement le long de de la liaison. Elles se situent dans l'intervalle allant de 1000 à 4000 cm^{-1}. Ces vibrations peuvent êtres symétriques ou asymétriques (plus énergétique).

Vibrations de déformation angulaire (ou bending), elles correspondent à une modification des angles de liaison. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées (noté δ) ou hors du plan (noté γ ou ρ). Il existe aussi les déformations symétriques et asymétriques. Ces vibrations constituent la zone dite « empreinte digitale ».

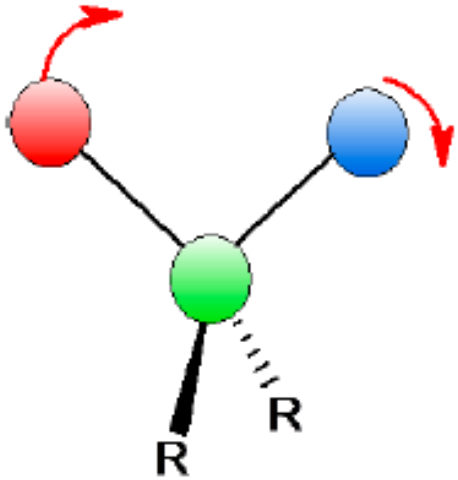
Il y a quatre modes de vibration possibles

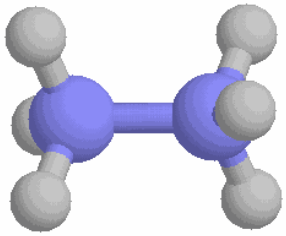
Vibrations de déformation angulaire (ou bending) dans le plan	
Symétrique	Asymétrique





Cisaillement



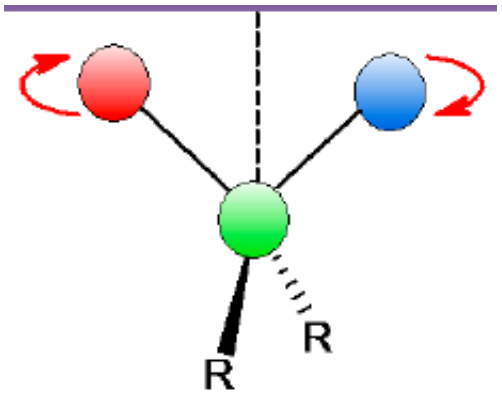


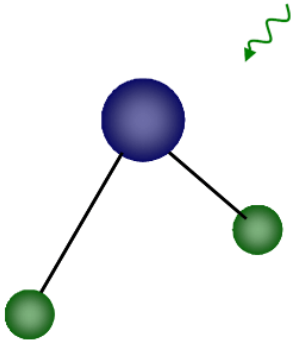
Rotation plane

Pr. Abdelhai RAHMANI Département de Physique FS-UMI
ab.rahmani@umi.ac.ma

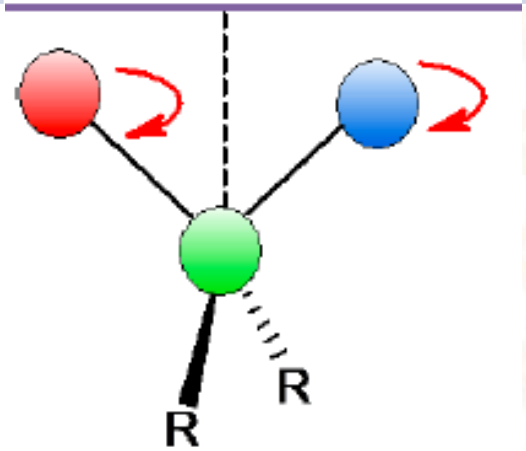
Vibrations de déformation angulaire (ou bending) hors plan

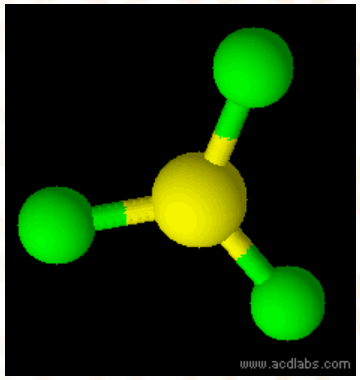
Symétrique	Asymétrique





Torsion





Balancement

Soit une molécule comportant n atomes. Le nombre de mode de vibration de celle-ci est donné par 3n-6. Si la molécule est linéaire, le nombre de mode de vibration est donné par 3n-5.