

Département de Physique
Master International :
Physique Appliquée et Ingénierie Physique

**Spectrométrie d'absorption
infrarouge: Aspect expérimental**
Abdelhai Rahmani

Année universitaire 2019-2020

- 1. Préparation de l'échantillon**
- 2. Mise en œuvre de la spectroscopie d'absorption**
- 3. Types de spectromètres en infrarouge**
- 4. Spectres IR et absorptions caractéristiques des liaisons.**

Préparation de l'échantillon : On peut enregistrer le spectre d'un corps à l'état gazeux, liquide, solide ou en solution.

- ❖ Si le corps est à l'état gazeux, on utilise des cellules spéciales, jamais en verre car le verre est opaque aux radiations infrarouges
- ❖ Si le corps est à l'état liquide, un film est déposé entre deux pastilles de KBr ou de NaCl (attention : il ne faut pas les laver à l'eau !)
- ❖ Si le corps est solide, il est broyé avec du bromure de potassium KBr et comprimé en pastille par une presse hydraulique. Il peut aussi être étudié en suspension dans le nujol (mélange d'hydrocarbures paraffiniques de grandes masses molaires).

Attention ! Il est impératif que l'échantillon étudié soit bien sec car l'eau absorbe beaucoup.

L'absorption d'une radiation provoque une transition de la molécule de son état fondamental vers un état excité. On enregistre les absorptions à l'aide d'un spectromètre qui comprend :

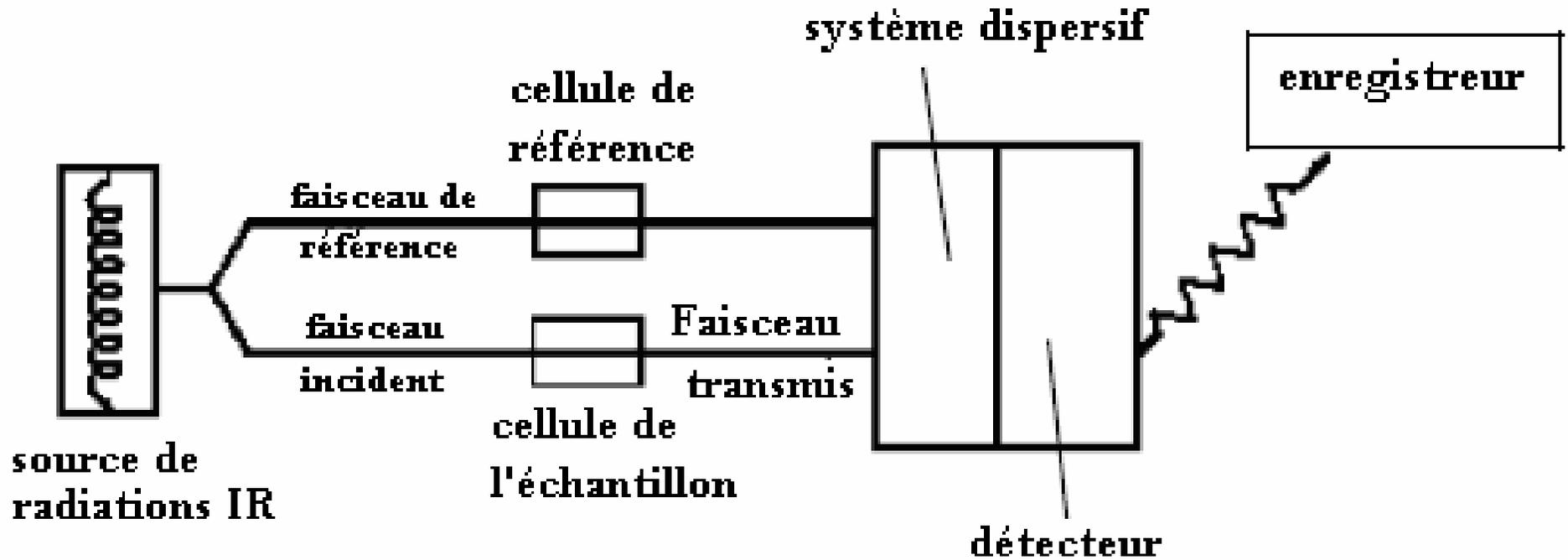
- ❖ **source** de radiation électromagnétique dont la fréquence se situe dans la zone souhaitée (IR, UV,...)
- ❖ La fréquence de la radiation incidente est modifiée progressivement et l'intensité de la lumière émergente (par rapport à un faisceau de référence) est mesurée par un **détecteur** et enregistrée sur un **papier calibré**.
- ❖ En l'absence de toute absorption, le balayage de radiations apparaît sous la forme d'une ligne droite continue appelée **ligne de base**.
- ❖ Quand l'échantillon absorbe de la lumière incidente, la différence d'intensité qui en résulte est mesurée par le détecteur et est enregistrée sous forme **d'un pic**.

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention d'un spectre IR, leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde:

- ❖ **Systemes dispersifs ou à onde continue**
- ❖ **Systemes à transformée de Fourier.**

Constituants : source, analyseur, porte-échantillon, détecteur

SPECTROMÈTRES DISPERSIFS



Le rayonnement provenant de la source est divisé en 2 faisceaux (référence et échantillon), ce dernier traverse alors le compartiment échantillon et grâce à un miroir à secteur tournant est recombinaé au faisceau de référence.

Ce faisceau recombinaé passe ensuite par la fente du monochromateur à réseau. Une bande étroite de longueur d'onde est transmise au détecteur par la fente de sortie. Le détecteur établit électroniquement le rapport d'énergie des deux faisceaux (% T).

Sources : Dans les sources thermiques, la radiation lumineuse est le résultat de l'échauffement d'un filament métallique parcouru par un champ électrique (spectre d'émission continu). Les sources couramment utilisées sont :

- **Globar** : Il est utilisé pour le **moyen IR**. Il est constitué d'un cylindre en carbure de silicium (SiC) (Diamètre: 5 à 7 mm, Longueur : 4 à 7 cm)
- ✓ Chauffé électriquement à des températures de l'ordre de 1500°C .
- ✓ Il rayonne un spectre continu entre 10^4 et 250 cm^{-1} .
- ✓ Emission maximale à 5300 cm^{-1}



- **Filament de Nernst** : C'est un fil constitué d'un mélange d'oxyde de terre rare chauffé à une température allant de 1500 à 2000 °C.
- **Filament de Nichrome** : Il est constitué de nickel et de chrome avec une faible quantité de fer et de manganèse :
 - ✓ Fil résistant bobiné sur une plaque réfractaire et isolante,
 - ✓ Souvent en forme d'hélice (en spirale) pour obtenir une longueur plus grande sous un faible encombrement,
 - ✓ Son émission infrarouge couvre l'intervalle allant de 2 à 15 μm suffisante pour les spectromètres de routine,
 - ✓ sa durée de vie plus longue qu'un Global ou un filament de Nernst, mais énergie radiante plus faible.

Proche infrarouge :

- **Lampes en quartz-tungstène-halogène (QTH):** Ampoule en quartz contenant un filament en tungstène et un halogène,
 - ✓ L'halogène se combine avec la vapeur de tungstène et empêche son dépôt sur l'ampoule en quartz,
 - ✓ Régénération du filament optimum lorsque la lampe fonctionne à pleine puissance,
 - ✓ Verre de silice (quartz) qui constitue l'enveloppe de l'ampoule supporte les hautes températures.

Emission

Gamme spectrale : 250-2500 nm, soit 40000-4000 cm^{-1}

Lointain infrarouge :

- **Lampe à vapeur de mercure:** Dispositif constitué d'un tube en quartz contenant de la vapeur de mercure à une pression supérieure à 1 atmosphère,
 - ✓ Passage de l'électricité à travers la vapeur provoque la formation d'un plasma qui émet un rayonnement continu dans l'IR-lointain,
 - ✓ Limite : 10 cm^{-1} , échantillons de $\approx 1 \text{ cm}^2$ de surface
- **Source synchrotron :** instrument pulsé permettant l'accélération à haute énergie de particules stables chargées,
 - ✓ Peut être comparé à un laser sur une grande gamme de fréquences spectrales, depuis l'infrarouge lointain jusqu'aux rayons X,
 - ✓ Rayonnement stable avec une Brillance exceptionnelle.

Compartment de l'échantillon : L'échantillon est placé à proximité de la source de lumière polychromatique. Ce compartiment permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (portes-échantillon) : selon l'état physique de l'échantillon.

Détecteurs : Ils mesurent la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon, d'où un spectre. Les détecteurs les plus utilisés sont les thermocouples.

systeme dispersif : il assure la séparation des fréquences de l'énergie émise à partir de la source. En général, c'est un monochromateur à réseau. Il est constitué d'un réseau ou d'un prisme, d'un miroir collimateur et de fentes d'entrée et de sortie réglables.

Inconvénients des spectromètres dispersifs:

- **Relative lenteur des mesures** : Chaque fréquence mesurée individuellement ce qui se répercute sur la durée d'enregistrement (de 10 à 15 mn par échantillon).
- **Relative insensibilité** : Quantité raisonnable de produit pour une analyse exploitable (Détection).
- **Complexité mécanique** : Existence de certaines parties mobiles toutes sujettes à des problèmes de casse mécanique,

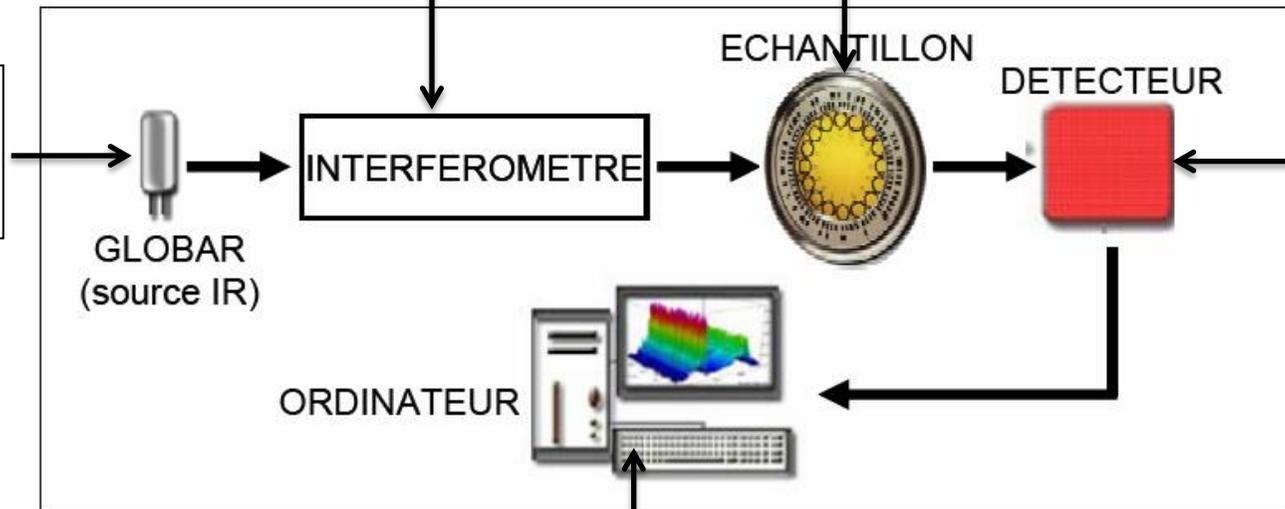
SPECTROMÈTRE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF)

Le spectromètre IRTF est composé de 5 parties essentielles :

Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre

Un compartiment échantillon

Une source lumineuse

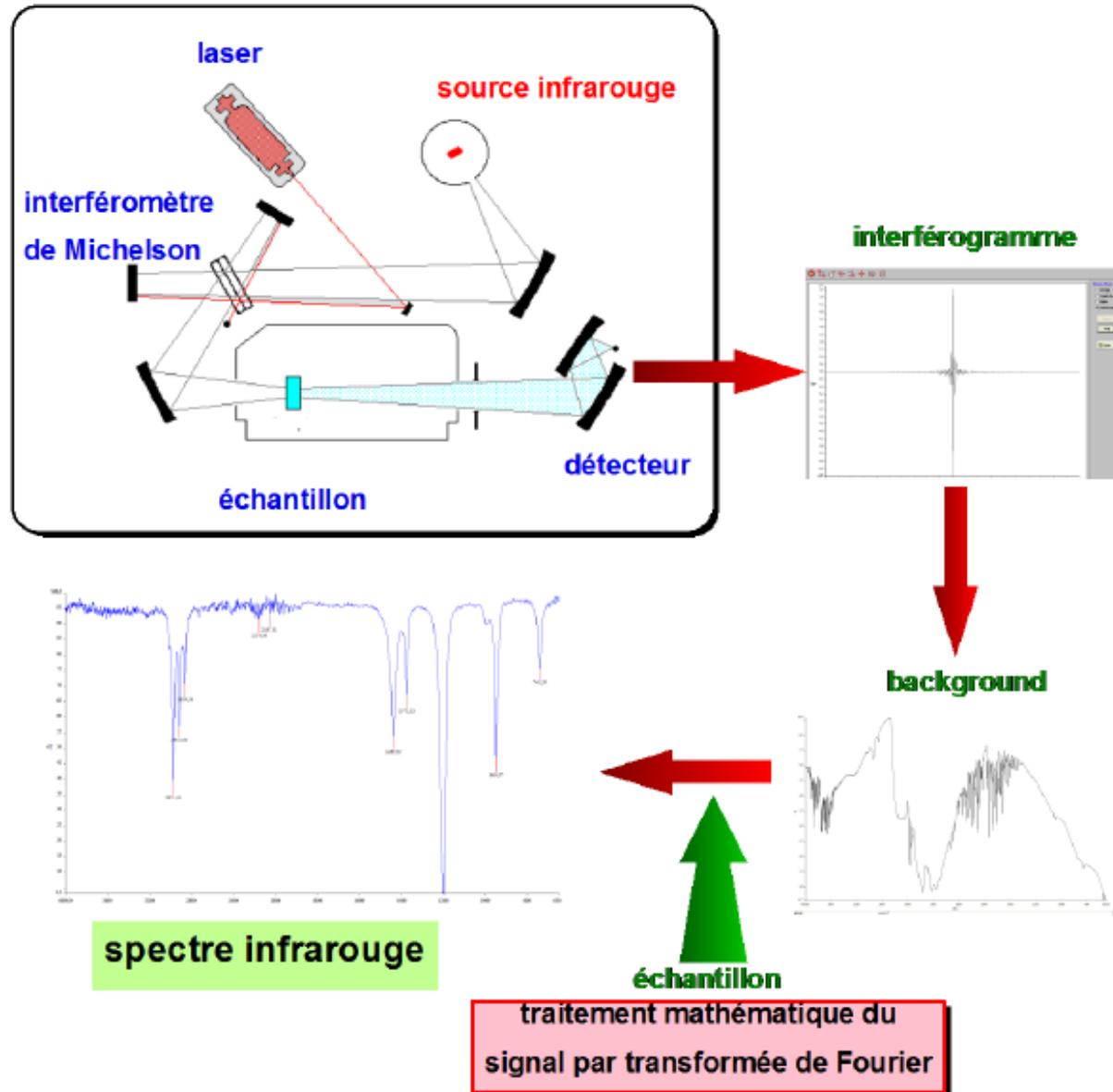


capteur photosensible

Un système de traitement du signal

SPECTROMÈTRE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF)

1. La lumière infrarouge (IR) émise par la source est dirigée vers le diviseur (miroir semi-transparent) de faisceau qui comme son nom l'indique divise le faisceau de lumière en 2 parties égales de même énergie.
2. La première moitié du faisceau passe à travers le diviseur en direction du miroir mobile, l'autre moitié est réfléchi sur le diviseur en direction du miroir fixe.
3. Les deux faisceaux sont réfléchis à la surface des deux miroirs et se recombinent sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe, Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective.



- 4. L'énergie qui atteint le détecteur est donc la somme d'énergie des deux faisceaux. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme.**
- 5. Cet interférogramme est ensuite traité par transformée de FOURIER. C'est un processus mathématique permettant de décomposer un signal complexe, fonction du temps mais pas forcément périodique, en une somme de signaux simples de fréquences connues donc périodiques.**

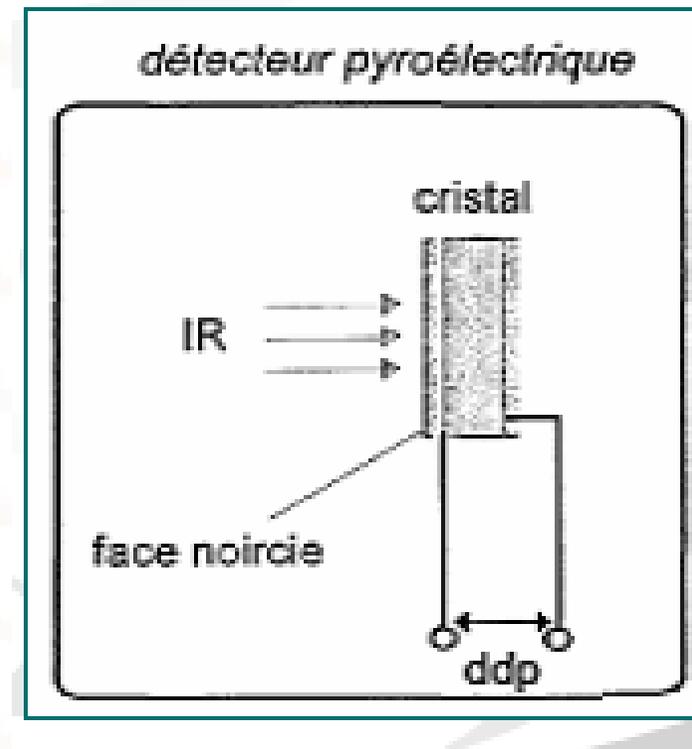
Remarque :

Contrairement aux appareils à balayage à double faisceau, où le spectre de l'échantillon est obtenu directement par différence entre les 2 trajets optiques (échantillon et milieu ambiant), en IRTF il est nécessaire de soustraire le spectre du milieu ambiant (background).

On distingue deux types de détecteurs: **Détecteurs pyroélectriques** et **Détecteurs photoélectriques**,

Détecteurs pyroélectriques

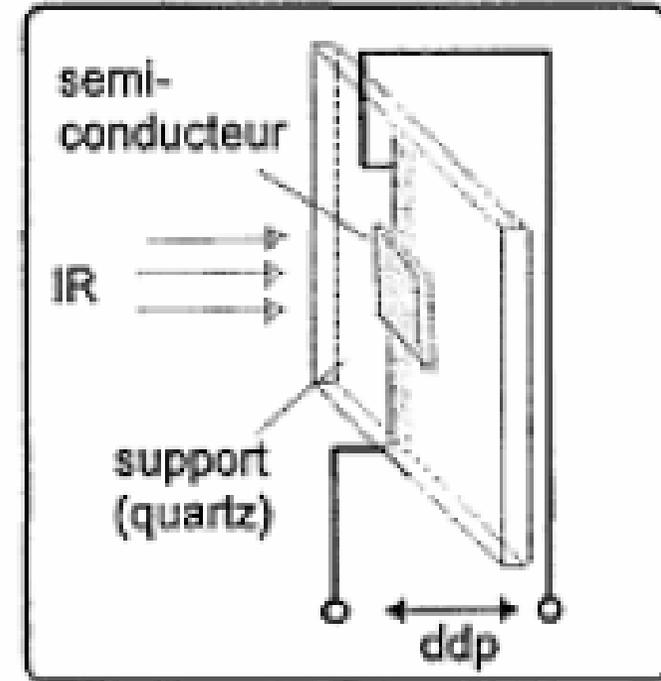
- Des cristaux constitués de dipôles dont l'orientation dépend fortement de la température sont placées entre deux conducteurs, ce qui induit un Courant proportionnel au différentiel de Tension entre les 2 faces du détecteur : **Courant** utilisé pour la mesure de la puissance incidente (IR).
- Le plus utilisé : **DTGS** (Deuterated Triglycine Sulfate)



Détecteurs photoélectriques

- Constitués d'une couche mince de semi conducteur déposé sur un support isolant (surface de verre non conductrice).
- Promotion d'électrons du semi-conducteur dans la bande de conduction Absorption du rayonnement générant une ddp.

détecteur photovoltaïque



Région du proche infrarouge :

détecteur à sulfite de plomb

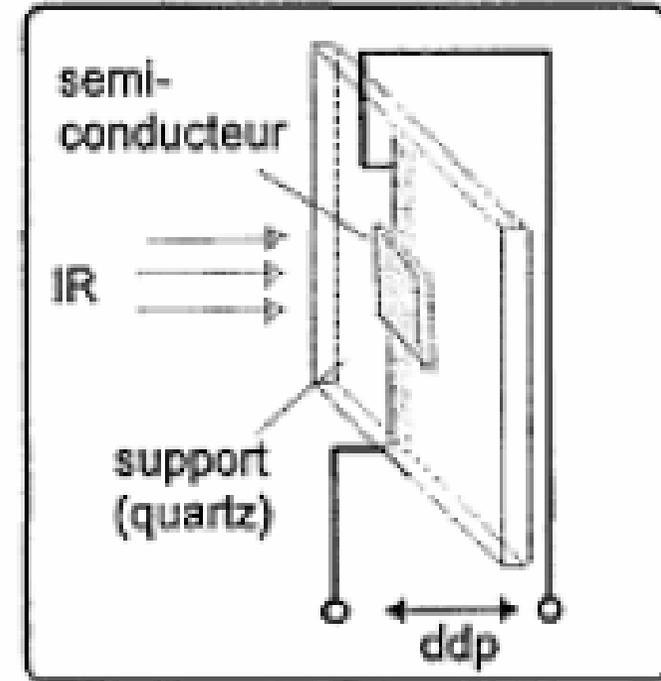
Régions du moyen et lointain infrarouges :

détecteur à tellure de mercure de cadmium

Détecteurs photoélectriques

- Constitués d'une couche mince de semi conducteur déposé sur un support isolant (surface de verre non conductrice).
- Promotion d'électrons du semi-conducteur dans la bande de conduction Absorption du rayonnement générant une ddp.

détecteur photovoltaïque



Région du proche infrarouge :

détecteur à sulfite de plomb

Régions du moyen et lointain infrarouges :

détecteur à tellure de mercure de cadmium

L'interféromètre

- Rôle : mesure des longueurs d'onde par production d'interférences
- Interféromètre utilisé pour la mesure :
Interféromètre de Michelson (1891)



Albert A. Michelson
1852-1931, Prix Nobel
de Physique : 1907

Faisceau issu de la source divisé en 2

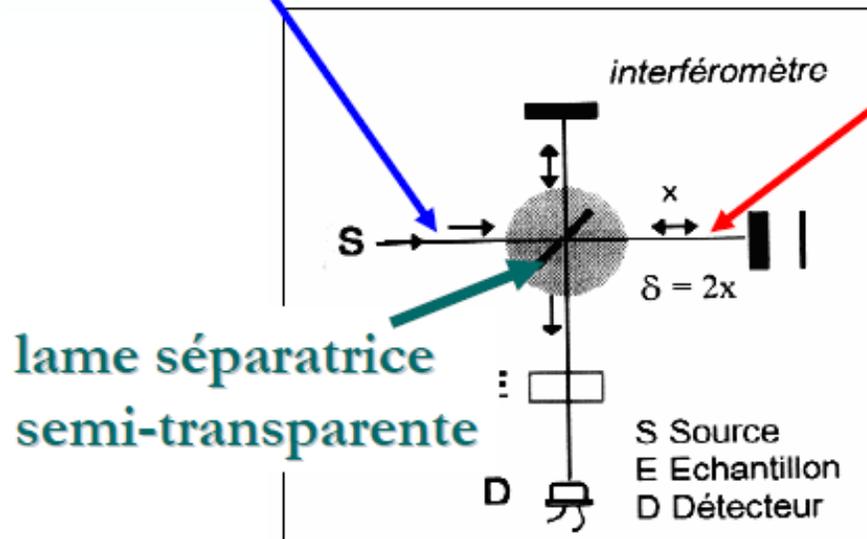
Faisceau réfléchi vers un miroir fixe

Faisceau parcourt un chemin optique fixe

Faisceau transmis vers un miroir mobile

Miroir mobile, \perp miroir fixe, bouge à vitesse constante le long de son axe ($x=q$ mm)

Faisceau parcourt un chemin optique de longueur variable

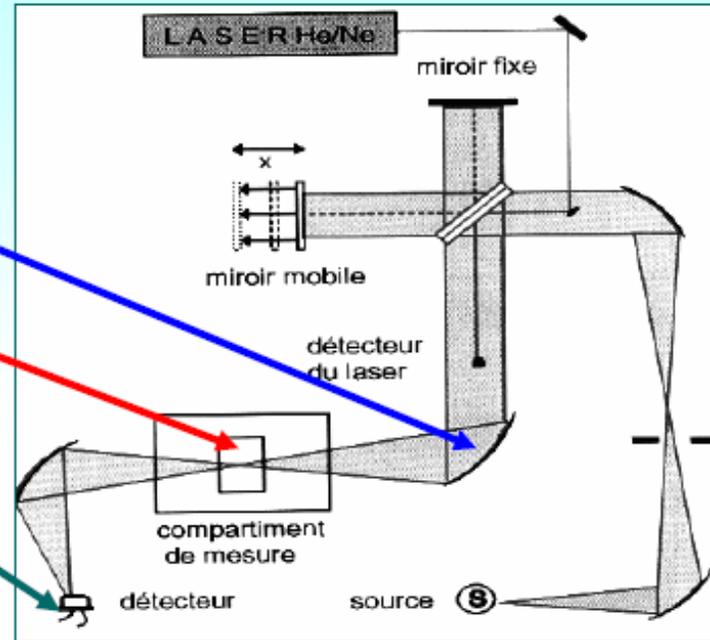


Phase des ondes sur ces 2 trajets optiques modifiée

SPECTROMÈTRE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF)

Faisceau sortant de l'interféromètre **réfléchi** vers **l'échantillon**

Transformé en signal électrique dans le **détecteur**



- Signal du détecteur : interférogramme : Intensité en fonction du déplacement du miroir $I=f(\delta)$; $\delta=2x$

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu$$

- Ne peut être interprété directement

Traitement mathématique par une *transformée de Fourier*



spectre

Systeme de traitement du signal

- **Convertisseur analogique numérique** : interroge le détecteur à des intervalles Réguliers,
- Transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique

Avantages de la spectroscopie FT-IR

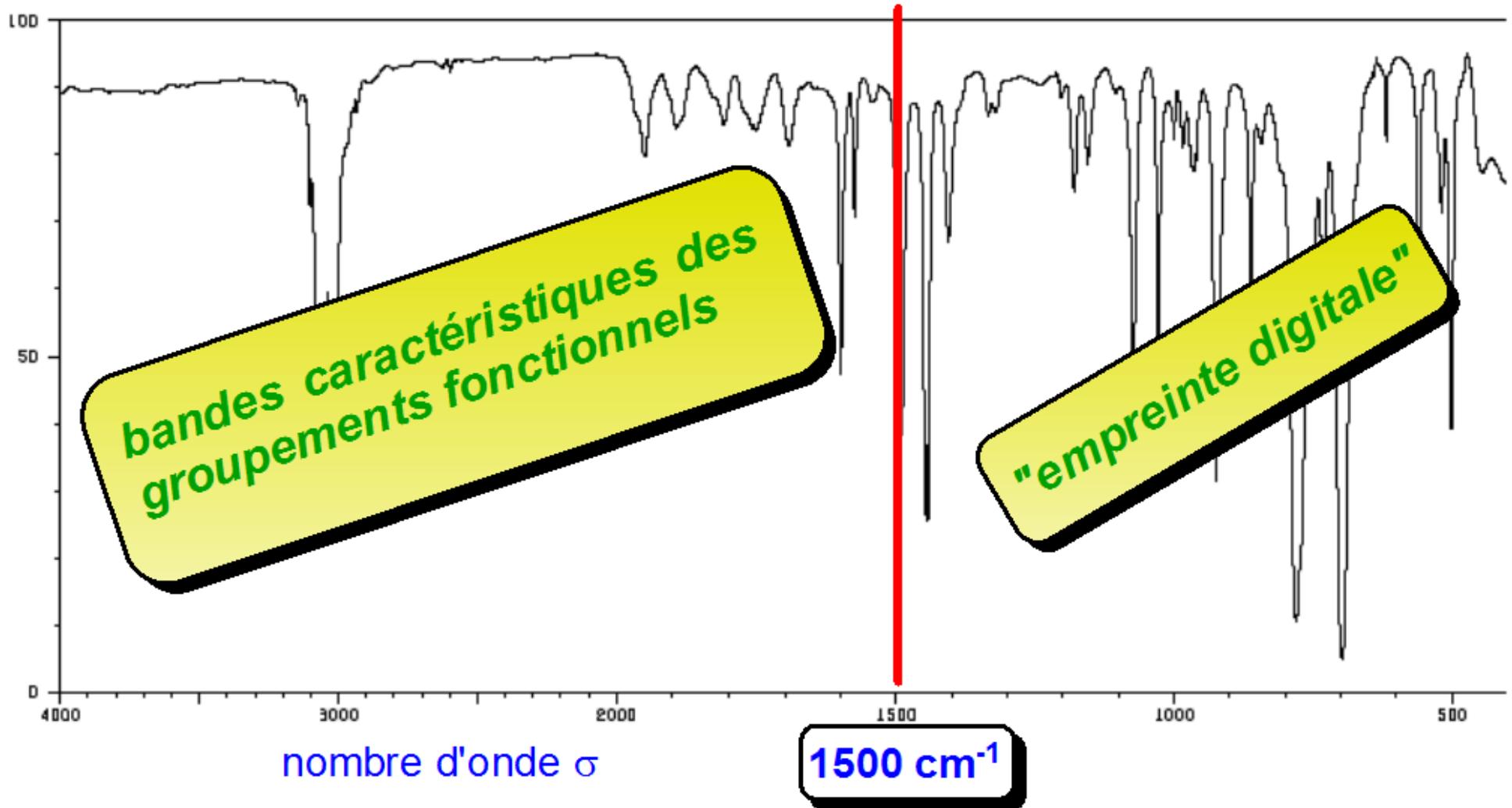
- **Rapidité** : Mesure simultanée de toutes les fréquences dure quelques secondes,
- **Haute résolution spectrale**
- **Simplicité mécanique** : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile

Les spectres d'absorption dans l'IR sont représentés en exprimant la transmittance ou l'absorbance en fonction du nombre d'onde ($\bar{\nu}$) exprimé en cm^{-1} .

Dans un spectre infrarouge, il y a beaucoup de bandes d'absorption, surtout dans la partie droite. Un spectre IR comprend 4 régions importantes :

1. **Environ 4 000 - 2 500 cm^{-1}** : régions d'étirement des liaisons C-H, N-H et O-H
2. **Environ 2 500 - 2 000 cm^{-1}** : régions d'étirement des liaisons triples $\text{C}\equiv\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{N}$
3. **Environ 2 000 - 1 500 cm^{-1}** : régions d'étirement des liaisons doubles $\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{O}$
4. **En dessous de 1 500 cm^{-1}** : régions des liaisons simples C-O, C-F, C-Cl...

SPECTRES IR ET ABSORPTIONS CARACTÉRISTIQUES DES LIAISONS



QUELQUES ÉLÉMENTS DIRECTEURS POUR INTERPRÉTER UN SPECTRE IR

Valeurs relatives des fréquences de vibration de valence et de déformation : On considère qu'entre **4000 et 1300 cm^{-1}** , il s'agit essentiellement de bandes de vibration d'élongation ; entre **1300 et 600 cm^{-1}** se trouvent la plupart des bandes de vibration de déformation.

Effet de l'électronégativité croissante d'un atome A engagé dans une liaison A-H : Cela correspond à une augmentation du rapport k/μ et donc une augmentation de la fréquence de vibration de A-H

A-H	C-H	N-H	O-H	F-H
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	2900	3300	3600	3950

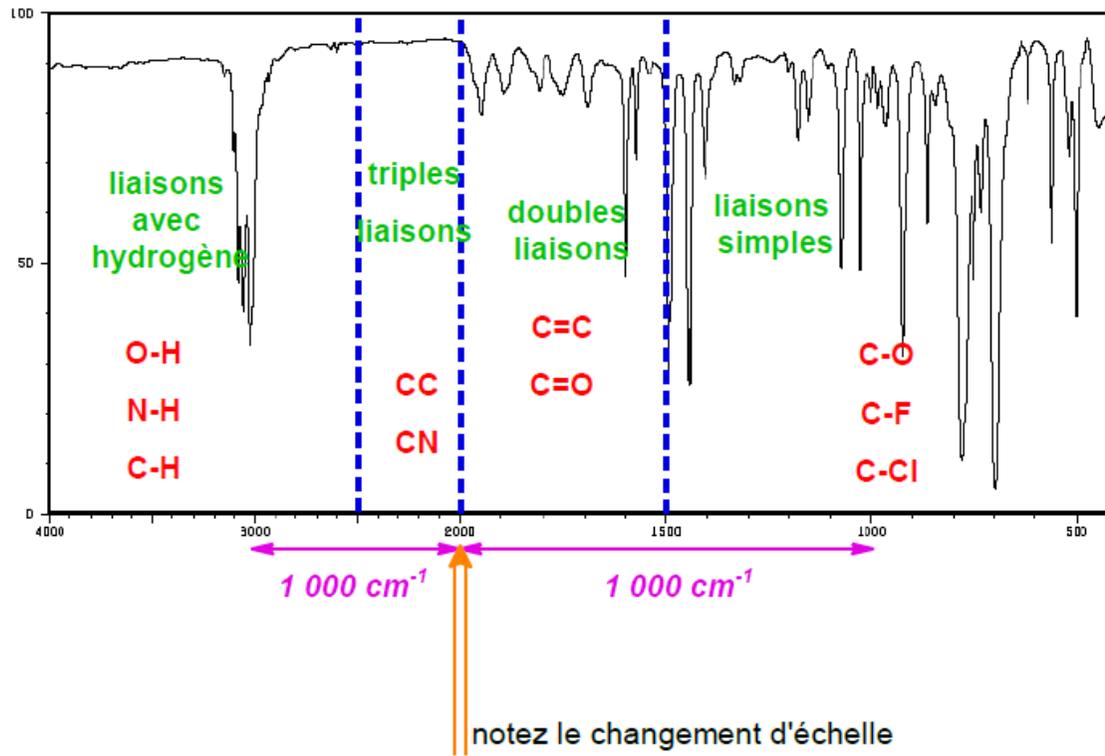
Augmentation de la constant de force d'un vibrateur A-B, la masse réduite restant identique :

liaison	C-C	C=C	C \equiv C
σ_0 (cm^{-1})	600 à 1500	1650	2260

QUELQUES ÉLÉMENTS DIRECTEURS POUR INTERPRÉTER UN SPECTRE IR

Une même liaison A-H, avec A engagé dans une liaison simple, double ou triple avec le reste de la molécule : Dans ce cas, la fréquence de résonance augmente.

A-H	C-H	=C-H	≡C-H
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	2850-2960	3010-3110	3300



INTERPRÉTATION D'UN SPECTRE I.R D'UN COMPOSÉ ORGANIQUE

L'objet de l'interprétation d'un spectre IR est l'identification des différentes bandes d'absorption de ce spectre à l'aide de tables de valeurs infrarouges.

Liaison	Groupe d'atomes caractéristique	Fonction ou famille	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O – H (libre)	Hydroxyle C-OH	Alcool	3 580 – 3 670	Forte
O – H (liée par liaison H)	Hydroxyle C-OH	Alcool	3 200 – 3 400	Forte
	Carboxyle -COOH	Acide carboxylique	3 200 – 3 400	Forte
N – H	C – NH –	Amine, amide	3 100 – 3 500	Moyenne
C – H	Cycle benzénique - C ₆ H ₅	Composés aromatiques	3 030 – 3 080	Moyenne
		Alcane	2 810 – 3 000	Forte
		Alcène	3 000 – 3 100	Moyenne
C = O	Carbonyle	Aldéhyde, cétone	1 650 – 1 730	Forte
	Carboxyle	Acide	1 680 – 1 710	Forte
	CO-O-C	Ester	1 700 – 1 740	Forte
	CO-N	Amide	1 650 – 1 700	Forte
C = C		Alcène	1 625 – 1 680	Moyenne
C – O		Alcool, acide, ester	1 050 – 1 450	Forte
C – C		Alcane	1 000 – 1 250	Forte
C – Cl		Chloroalcane	700 – 800	Forte
C – Br		Bromoalcane	600 – 750	Forte
C – I		Iodoalcane	500 – 600	Forte