

L3P Métrologie Chimique et Nucléaire
UE XLP5CE034 : spectroscopies

Spectroscopie de vibration infrarouge

M. Le Guennec - Maître de Conférences
Département de Chimie

I- Introduction

$$E_{\text{molécule}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibrationnelle}} + E_{\text{rotationnelle}}$$

liée aux différentes orbitales contenant les électrons périphériques de la molécule

↓
domaine UV-visible
10 - 800 nm

liée aux vibrations de tous les atomes de la molécule

↓
domaine infrarouge
proche IR 0,8 - 2,5 μm
moyen IR 400 - 4000 cm^{-1}

liée à la rotation de la molécule autour de son centre de gravité

↓
domaines IR lointain 10 - 400 cm^{-1}
et micro-ondes (du cm au mm)

Exercices 1 et 2

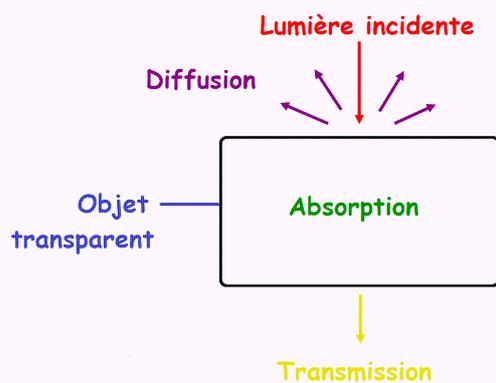
Attention ! toutes les molécules absorbent dans le domaine infrarouge
mais toutes ne sont pas observables par spectroscopie infrarouge

ex. CO, HCl, etc, observables
O₂, N₂, etc, non observables

→ spectroscopie d'absorption infrarouge

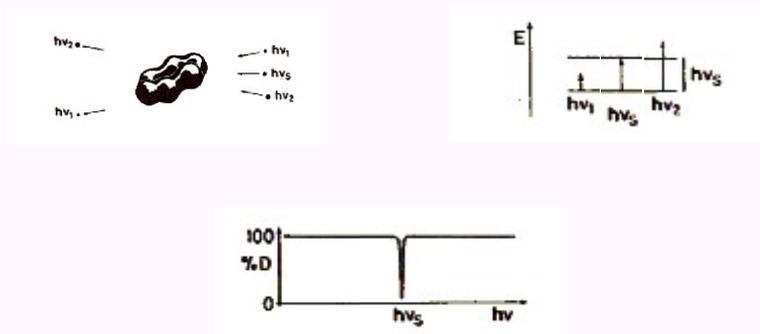
→ spectroscopie de diffusion Raman

Interactions Rayonnement – Matière :

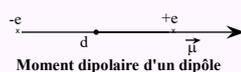


I.1- Spectroscopie d'absorption infrarouge

A- Principe :



B- Propriété électrique moléculaire concernée : le moment dipolaire



Moments dipolaires (D) de quelques liaisons :

H-C	H-N	H-O	H-S	C-Cl	N-O
0.4	1.31	1.51	0.7	1.47	0.15
C-N	C=N	C≡N	C-O	C=O	C-S
0.45	1.4	3.1	0.7	2.4	0.9
					C=S
					2.0

$$\vec{\mu}_{\text{molécule}} = \sum_i q_i \vec{r}_i$$

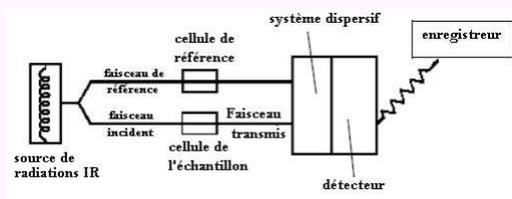
Moments dipolaires (D) de quelques molécules en phase gazeuse :

HCl	NaCl	CO	CS	OCS	O ₃	SO ₂
1.07	8.5	0.11	1.97	0.71	0.58	1.62
H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ CN	CH ₃ COCH ₃	NH ₃		
1.94	1.69	3.91	2.93	1.47		

se détermine expérimentalement ←
partir de mesures effectuées à l'aide
d'un réfractomètre et dipolemètre

C- Appareillage

➤ Les spectromètres dispersifs

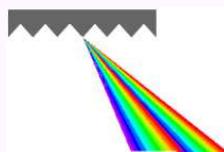
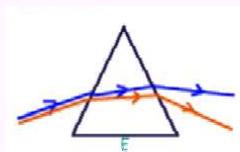


✓ source :

- thermiques : global ou filament de Nernst ou filament de Nichrome pour le MIR, lampes QTH (quartz tungstène halogène) pour le PIR, lampe à vapeur de mercure ou synchrotron pour l'IR lointain

- lumineuses : diodes DEL

✓ élément dispersif = prisme en NaCl (jsq 650 cm^{-1}) ou KBr (jsq 400 cm^{-1}) ou réseaux de diffraction

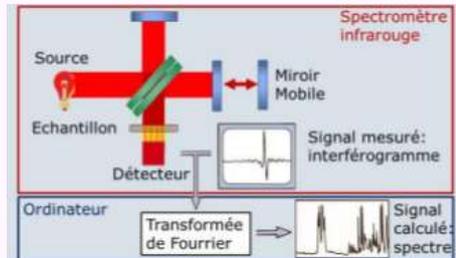


✓ détecteurs = thermocouples

Inconvénients des appareils dispersifs :

- lenteur des mesures
- sensibilité limitée et insuffisante à l'heure actuelle
- complexité mécanique

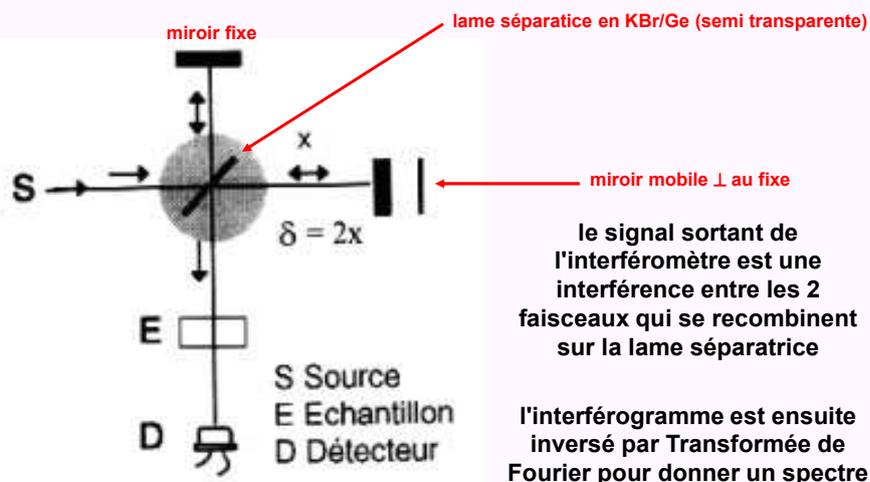
➤ Les spectromètres à transformée de fourier



- ✓ compartiment à échantillon selon la technique de travail (réflexion totale atténuée, réflexion spéculaire, réflexion diffuse, transmission, ...)
- ✓ détecteur de type photoélectrique (sulfite de plomb ou MCT - Mercure Cadmium Tellure) ou pyroélectrique (ex. DTGS - Deuterated Tri-Glycine Sulfate)
- ✓ système de traitement du signal = convertisseur qui transforme le signal analogique en signal numérique manipulable par le système informatique

✓ l'interféromètre de MICHELSON (1891)

permet de mesurer les longueurs d'onde par production d'interférences



Avantages des appareils à Transformée de Fourier :

- rapidité des mesures
- fiabilité et reproductibilité
- haute résolution spectrale
- simplicité mécanique



➤ Les matériaux optiques

Matériau	Fenêtre IR en cm^{-1}	Indice de réfraction à 2000 cm^{-1}	Propriétés générales
NaCl	4 000 - 625	1.52	Soluble dans l'eau et la glycérine, légèrement soluble dans l'alcool. Assez bonne résistance aux chocs mécaniques et thermiques, bonne transmission, facilement polissable. Economique.
KBr	4 000 - 400	1.54	Légèrement soluble dans l'eau, l'alcool et la glycérine. Hygroscopique. Assez bonne résistance aux chocs mécaniques et thermiques.

CaF_2	4 000 – 910	1.40	Insoluble dans l'eau, résiste à la plupart des acides et des alcalins. Grande résistance mécanique (utile pour les fortes pressions). Ne se voile pas.
KRS-5 Mélange de BrI et ITI	4 000 – 265	2.38	Légèrement soluble dans l'eau, soluble dans les bases, insoluble dans les acides. Non hygroscopique. Bonne transmission, idéal pour ATR. Maléable.
ZnSe	4 000 – 500	2.4	Insoluble dans l'eau. Bonne résistance à l'attaque chimique : les solvants organiques, les acides et bases diluées n'ont aucun effet. Faible absorption IR, parfait pour ATR.
quartz	4 000 - 3030	(~1.45)	Inattaqué par la plupart des solvants.
ZnS	4 000 - 770	2.22	Insoluble dans l'eau, les bases et les acides normaux, et virtuellement tous les solvants organiques. Réagit aux agents oxydants puissants. Bonne résistance aux chocs mécaniques et thermiques (convient de -200 à $+800^\circ\text{C}$).

BaF ₂	4 000 – 770	1.45	Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et NH ₄ Cl. Très sensible aux chocs mécaniques et thermiques. Bonne résistance au fluor et fluorures. Ne se voile pas.
Ge	4 000 – 555	4.01	Insoluble dans l'eau, soluble dans H ₂ SO ₄ chaud et l'eau régale. Très fragile (convient aux faibles pressions). Adapté à l'ATR.
KCl	4 000 - 500	1.47	Semblable à NaCl mais meilleure transmission, moins soluble et pertes de réflexion moindres.

⇒ ZnSe, CaF₂ et BaF₂ résistent à l'hygrométrie

⇒ étude de matériaux biologique et de tous les échantillons en solution

D- Echantillonnage

➤ Composés en phase solide

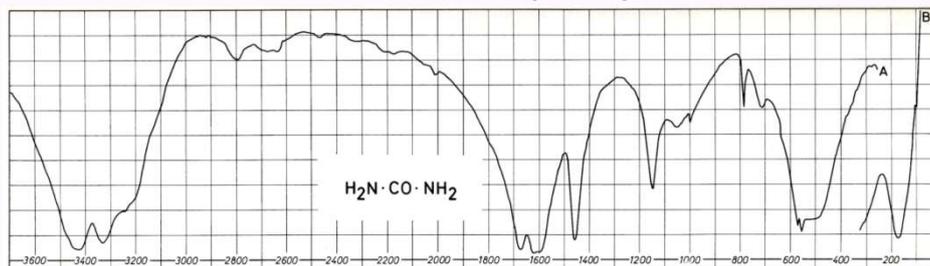
→ étude sous forme de pâtes : dispersion dans des huiles (nujol, fluorolube, ...) ou hexachlorobutadiène, ...

→ étude sous forme de pastilles : dispersion une matrice de NaCl, KBr, CsI, ...

→ étude en solution dans un solvant approprié



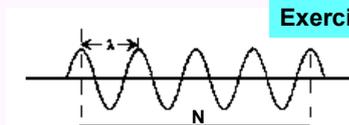
Spectre IR de l'urée en phase solide (1 mg/400 mg KBr) :



➤ Composés en phase liquide

→ étude sous forme de films liquides purs

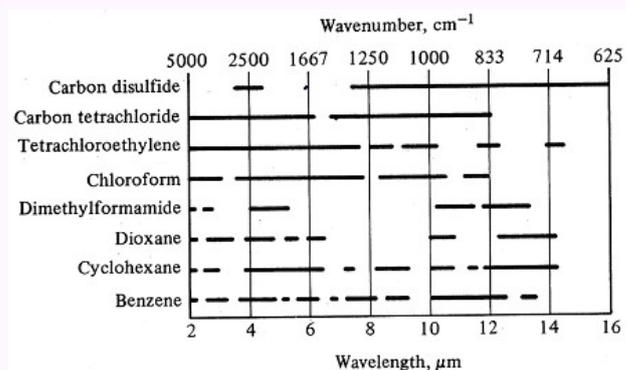
→ étude en solution dans un solvant approprié



Exercices 3 et 4



épaisseur de la cuve : $l = \frac{N}{2n|\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1|}$ (air : $n = 1$)



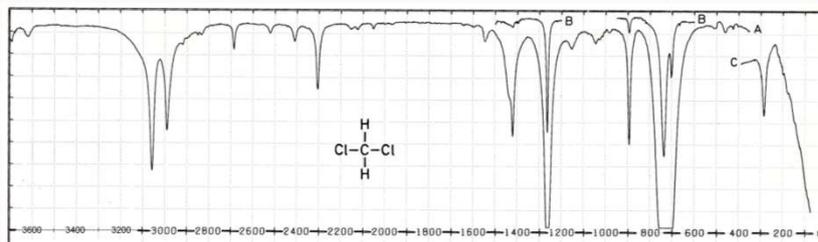
Zones de transparence des solvants usuels en moyen infrarouge.

(Les lignes horizontales indiquent les régions où le solvant transmet au moins 25% de la radiation incidente dans une cellule de 1 mm)

Spectre IR du dichlorométhane en phase liquide pur

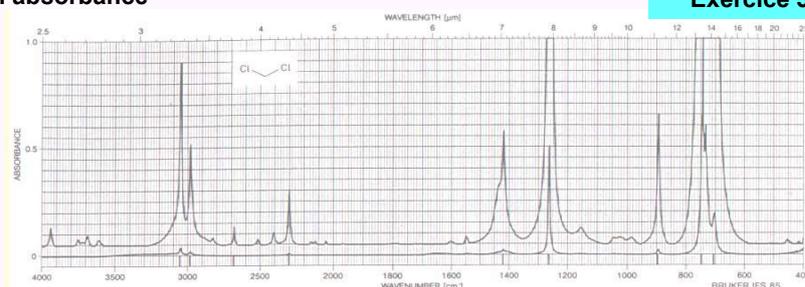
$$A = -\log(T)$$

- en transmittance



- en absorbance

Exercice 5



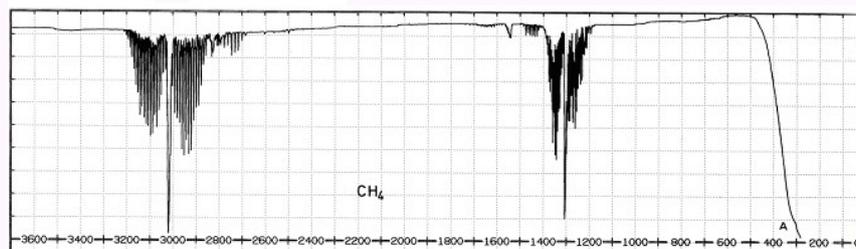
➤ Composés en phase gazeuse

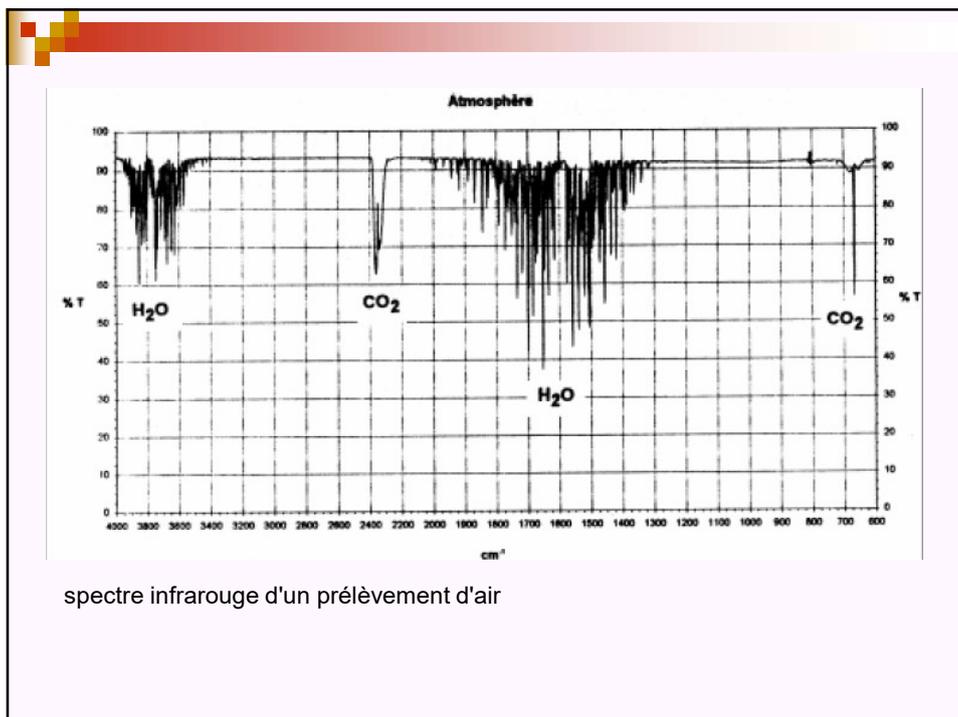
→ étude dans une cellule où le vide a été fait (pression de l'ordre de qq Pa)

→ étude dans une cellule contenant un gaz inerte (He, Ar, N₂, etc)



Spectre du méthane en phase gazeuse
(cellule 10 cm, faces KBr)



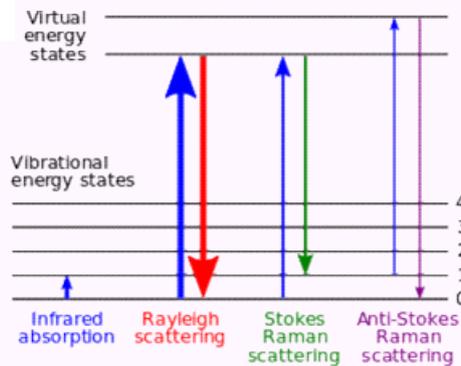


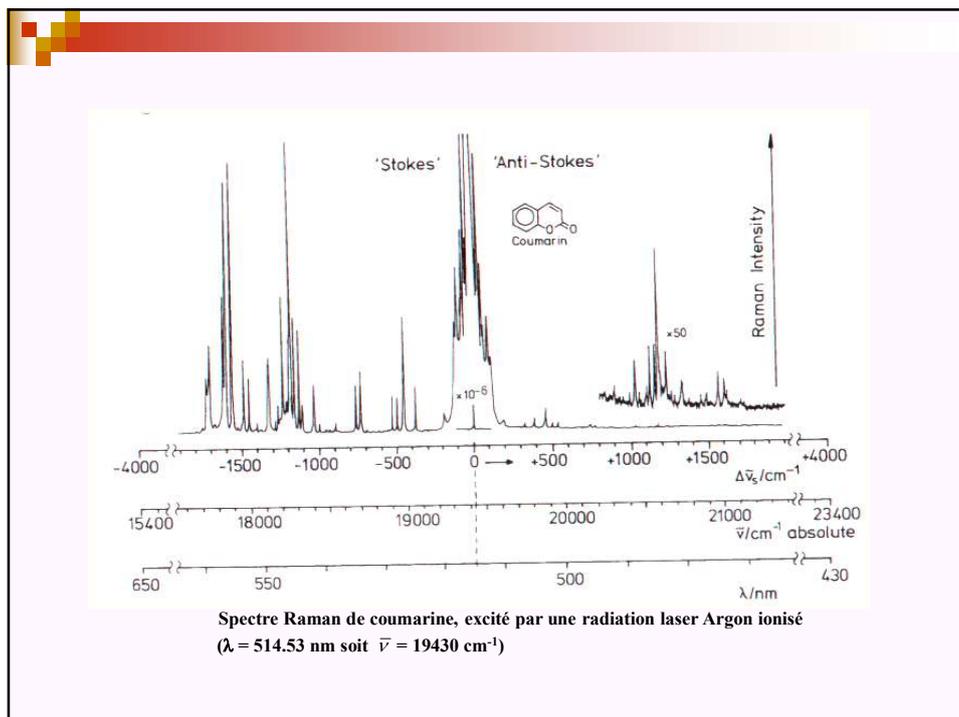
I.2- Spectroscopie de diffusion Raman

A- Principe :

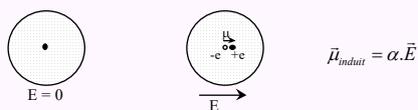
$$hv_{R-} = hv_0 - hv_s$$

$$hv_{R+} = hv_0 + hv_s$$





B- Propriété électrique moléculaire concernée : la polarisabilité



Action d'un champ électrique sur un atome

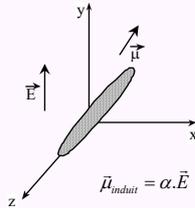
Polarisabilité (\AA^3) de quelques atomes et ions :

	He	0.2	Li ⁺	0.08	Be ²⁺	0.04	B ³⁺	0.02					
O ²⁻	2.8	F ⁻	1.0	Ne	0.4	Na ⁺	0.2	Mg ²⁺	0.11	Al ³⁺	0.07		
S ²⁻	5.9	Cl ⁻	3.4	Ar	1.7	K ⁺	0.9	Ca ²⁺	0.5	Zn ²⁺	0.12	Sc ³⁺	0.4
Se ²⁻	6.5	Br ⁻	4.8	Kr	2.5	Rb ⁺	1.4	Sr ²⁺	0.9	Cd ²⁺	1.0	Y ³⁺	1.0
Te ²⁻	9.7	I ⁻	7.3	Xe	4.1	Cs ⁺	2.5	Ba ²⁺	1.7	Hg ²⁺	2.0	La ³⁺	1.6

RQ. les atomes sont isotropes

RQ. les molécules sont en général anisotropes

$$[\alpha] = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \text{ tenseur des polarisabilités après diagonalisation}$$



Représentation du moment induit et du champ dans le référentiel de la molécule

la polarisabilité moyenne

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

l'anisotropie des polarisabilités

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2]$$

le rapport de dépolarisation

$$\rho = \frac{\alpha_{xx}^2}{\alpha_{zz}^2}$$

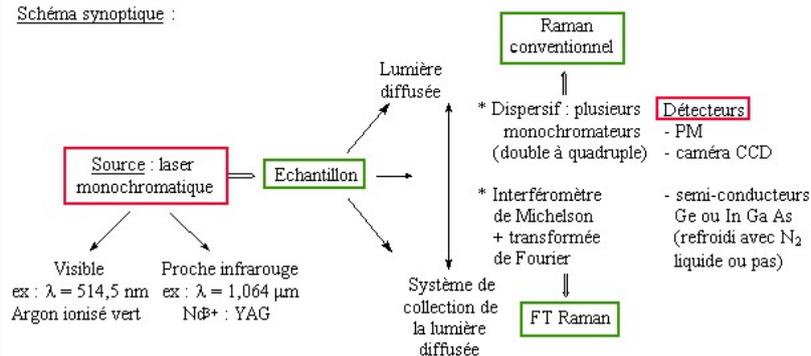
Polarisabilité moyenne (Å³) de quelques molécules :

H ₂ O	H ₂ S	SO ₂	CO ₂	OCS	CS ₂
1.45	3.8	4.2	2.6	5.7	8.8

⇒ se détermine expérimentalement à partir de la mesure de l'indice de réfraction et de la densité du composé

C- Appareillage

Schéma synoptique :



Explication des sigles :

- PM = photomultiplicateur
- caméra CCD = Charged Coupled Device
- Ge : germanium
- In Ga As : Arsénure d'Indium dopé au Gallium
- Nd³⁺ : YAG : cristal d'un garnet d'yttrium aluminium dopé avec 3% d'ions Nd³⁺

Avantages :

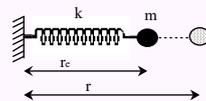
- utilisable quel que soit l'état physique du matériau
- facile à mettre en œuvre
- large domaine d'utilisation (des micro-ondes au proche IR)
- méthode non destructive et nécessite peu de matière
- bien adapté aux études en milieu aqueux
- se prête bien aux études in situ et/ou sous contrainte
- utilisable pour l'étude de milieux orientés

Inconvénients :

- sensibilité moins bonne qu'en IR
- analyse quantitative avec précaution (étalon interne)
- bibliothèque de spectres encore très incomplète
- attention aux poussières et à la fluorescence

II- Les molécules diatomiques**A- L'oscillateur harmonique**

Soit un atome de masse m lié à un point fixe par une force de rappel



L'énergie potentielle vaut

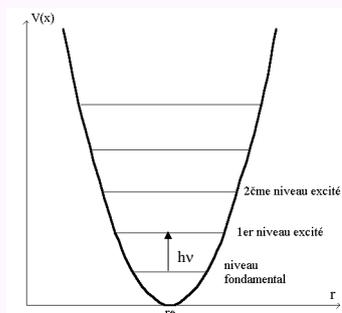
si x est petit
avec $x = r - r_e$

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2$$

⇒ quantification : $E_v = (v + 1/2) h\nu$

⇒ nombre d'onde associé à la transition :

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



La seule transition permise ici est le passage de la molécule de son niveau fondamental (noté $v = 0$) à son premier niveau excité (noté $v = 1$).

Cette transition peut être observée :

soit en sp. infrarouge (molécules diatomiques hétéro-nucléaires et vibrations antisymétriques),

soit en sp. Raman (molécules diatomiques homonucléaires et vibrations symétriques)

Application :

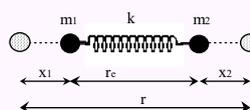
on peut calculer approximativement k dans HCl à partir de $\bar{\nu} = 2990 \text{ cm}^{-1}$ et en supposant que seul l'atome d'hydrogène se déplace par rapport à Cl immobile :

$$k = M_H \lambda_M = M_H \left(\frac{\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})}{1303} \right)^2 = 1 \frac{2990^2}{1303^2} = 5.3 \text{ N.cm}^{-1}$$

Cas d'un vibreur diatomique

Soit un vibreur diatomique (liaison, molécule) constitué de deux masses ponctuelles m_1 et m_2

$$x_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2} x \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} x$$



le nombre d'onde de la vibration est donné par : $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ est appelée masse réduite du système

RQ. k est indépendante de la substitution isotopique

Constantes de force (N/m) de quelques molécules diatomiques :

HF	970	HBr	410	HI	320
HCl	520	Cl ₂	320		
F ₂	450				
O ₂	1140				
NO	1550	CO	1860	N ₂	2240

Constantes de force (N/m) de quelques liaisons :

O-H	780	S-H	430	N-H	650	C-H	470-590
C-C	450-560	C-N	490-560	C-O	500-580		
C=C	950-990	C=N	1000-1100	C=O	1180-1340		
C≡C	1560-1700	C≡N	1620-1820				

Zones de fréquences caractéristiques (X, Y, Z = C, O, N et n = 1, 2, 3) :

XH_n	2600-3600 cm^{-1}
$X\equiv Y$ et $X=Y=Z$	2050-2250 cm^{-1}
$X=Y$	1600-1800 cm^{-1}

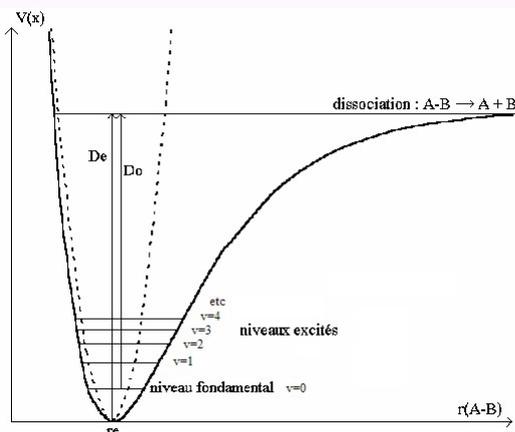
Amplitudes maximales des vibrations :

Molécule	r_e (Å)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	$(r - r_e)_{\text{max}}$ (Å)	différence (%)
N ₂	1.094	2360	0.045	4.1
CO	1.128	2170	0.048	4.2
NO	1.151	1904	0.049	4.2
O ₂	1.207	1580	0.052	4.3
HI	1.414	2310	0.12	7.5
HBr	1.604	2650	0.11	8.0
HCl	1.275	2990	0.11	8.4
LiH	1.595	1406	0.17	10.4
HF	0.917	2998	0.11	11.8

$$(r - r_e)_{\text{max}} = \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 c \bar{\nu} \mu}}$$

Exercices 7 à 9

B- L'oscillateur anharmonique



Courbe d'énergie potentielle d'un oscillateur anharmonique
(la courbe en pointillés correspond à l'oscillateur harmonique)

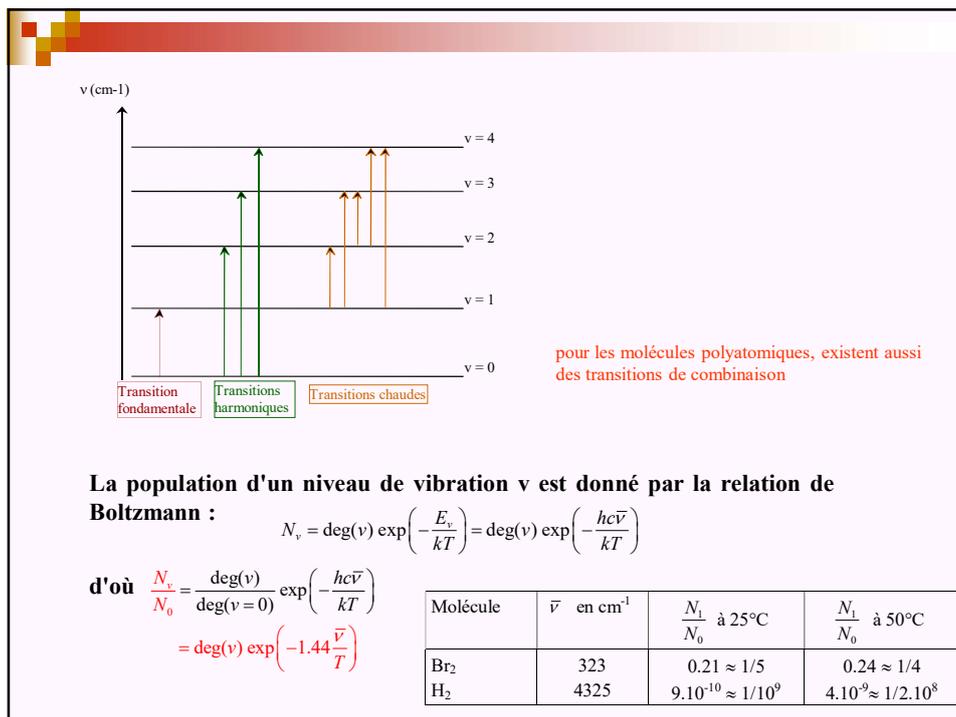
$$V(x) = D_e [1 - \exp(-\beta x)]^2$$

$$E_v = (v + 1/2) h\nu_e - x_e (v + 1/2)^2 h\nu_e$$

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\beta^2 D_e}{\mu}} \quad x_e = \frac{h\nu_e}{4D_e}$$

$$k = 2\beta^2 D_e$$

$D_0 = D_e - 1/2 h\nu_e$
 énergie de dissociation chimique
 énergie de dissociation spectroscopique



il s'en suit :

- les transitions **fondamentales** sont les transitions les plus intenses car le niveau $v = 0$ est le plus peuplé et $\Delta v = 1$. Leur intensité diminue lorsque la température augmente (le niveau $v = 0$ se dépeuple).
- les transitions **harmoniques** sont des transitions moins intenses car le niveau $v = 0$ est le plus peuplé mais $\Delta v \neq 1$. Leur intensité diminue lorsque la température augmente.
- les transitions **chaudes** sont des transitions moins intenses car les niveaux $v \neq 0$ sont de moins en moins peuplés. Leur intensité augmente avec la température (les niveaux excités de départ se peuplent).

Remarque : les intensités des transitions harmoniques et chaudes peuvent s'entrecroiser, de même que celles des transitions de combinaison.

III- Les molécules polyatomiques

Soit une molécule quelconque à n atomes

1 atome possède 3 coordonnées x, y, z

donc la molécule aura $3n$ degrés de liberté

D'autre part, la molécule possède

3 degrés de liberté de translation

et 3 autres de rotation

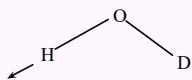
Il restera $(3n-6)$ degrés de liberté de vibration

et donc $(3n-6)$ modes normaux de vibration

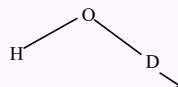
= vibrations fondamentales

Exemple : HDO, 3 modes normaux de vibration

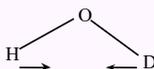
2 élongations de valence + 1 déformation angulaire



Mode normal d'élongation de valence de la liaison O-H :
 $\bar{\nu}_{OH} = 3707.5 \text{ cm}^{-1}$



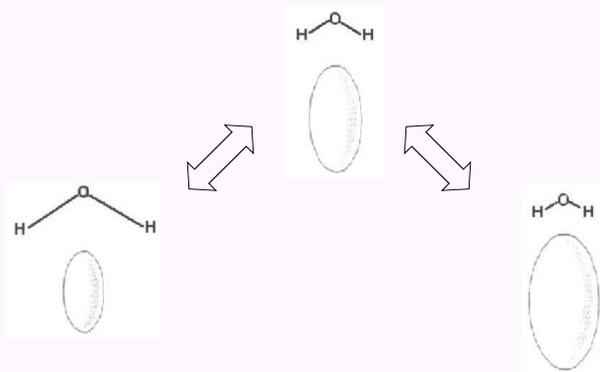
Mode normal d'élongation de valence de la liaison O-D :
 $\bar{\nu}_{OD} = 2724 \text{ cm}^{-1}$



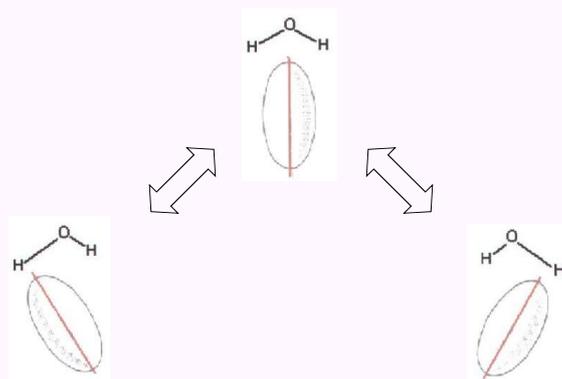
Mode normal de déformation angulaire de l'angle (HOD) :
 $\delta_{HOD} = 1402 \text{ cm}^{-1}$

Exemple : H₂O, 3 modes normaux de vibration

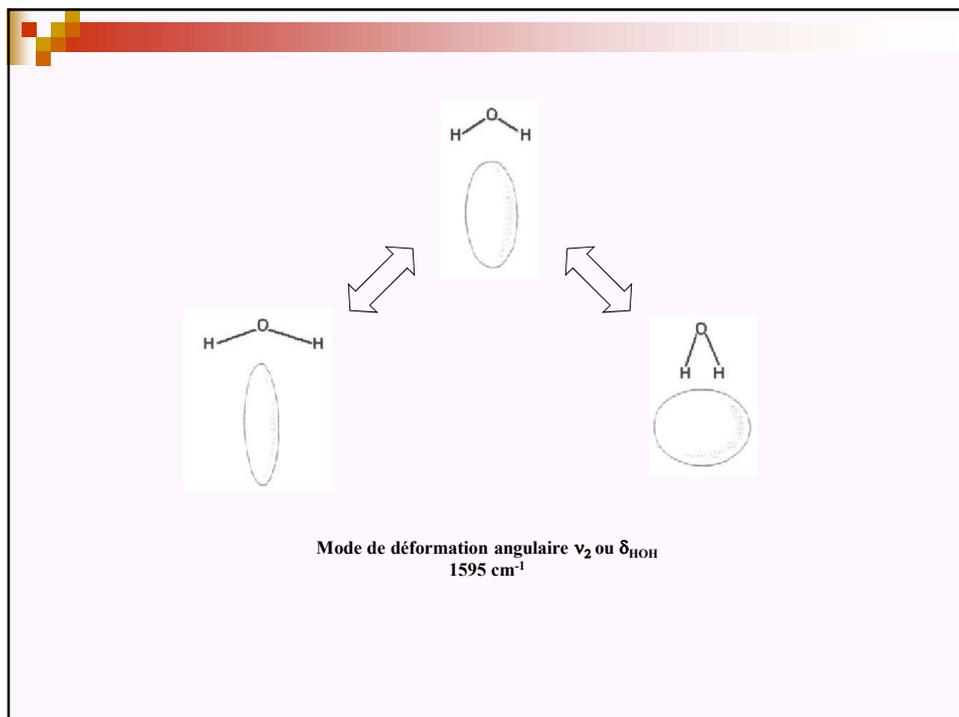
2 élongations de valence + 1 déformation angulaire



Mode d'élongation de valence symétrique ν_1 ou $\nu_{s(OH)}$
3656 cm⁻¹



Mode d'élongation de valence antisymétrique ν_3 ou $\nu_{a(OH)}$
3757 cm⁻¹



Modes actifs en infrarouge :

Tous car $\left(\frac{d\mu}{dq}\right) \neq 0$ pour les 3 modes de vibration

Modes actifs en Raman :

Tous car $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right) \neq 0$ pour les 3 modes de vibration

idem pour HDO



Cas particulier des molécules linéaires

Soit une molécule linéaire à n atomes

1 atome possède 3 coordonnées x, y, z

donc la molécule aura $3n$ degrés de liberté

D'autre part, la molécule possède

3 degrés de liberté de translation

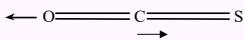
mais seulement 2 de rotation

Il restera $(3n-5)$ degrés de liberté de vibration

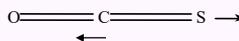
et donc $(3n-5)$ modes normaux de vibration

Exemple : OCS, 4 modes normaux de vibration

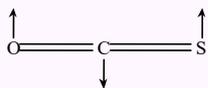
2 élongations de valence + 2 déformations angulaires



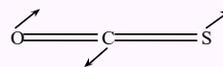
Mode normal d'élongation de valence de la liaison C=O : $\bar{\nu}_{CO} = 2062 \text{ cm}^{-1}$



Mode normal d'élongation de valence de la liaison C=S : $\bar{\nu}_{CS} = 859 \text{ cm}^{-1}$



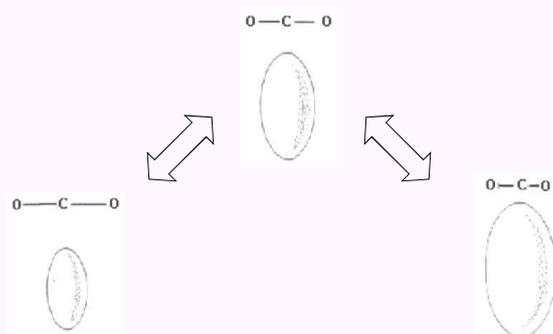
Modes normaux de déformation angulaire : $\delta_{OCS} = 520 \text{ cm}^{-1}$



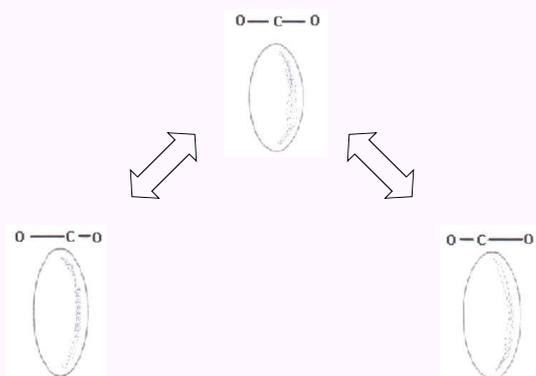
Particularité : ce mode est dit « dégénéré d'ordre 2 »

Exemple : CO₂, 4 modes normaux de vibration

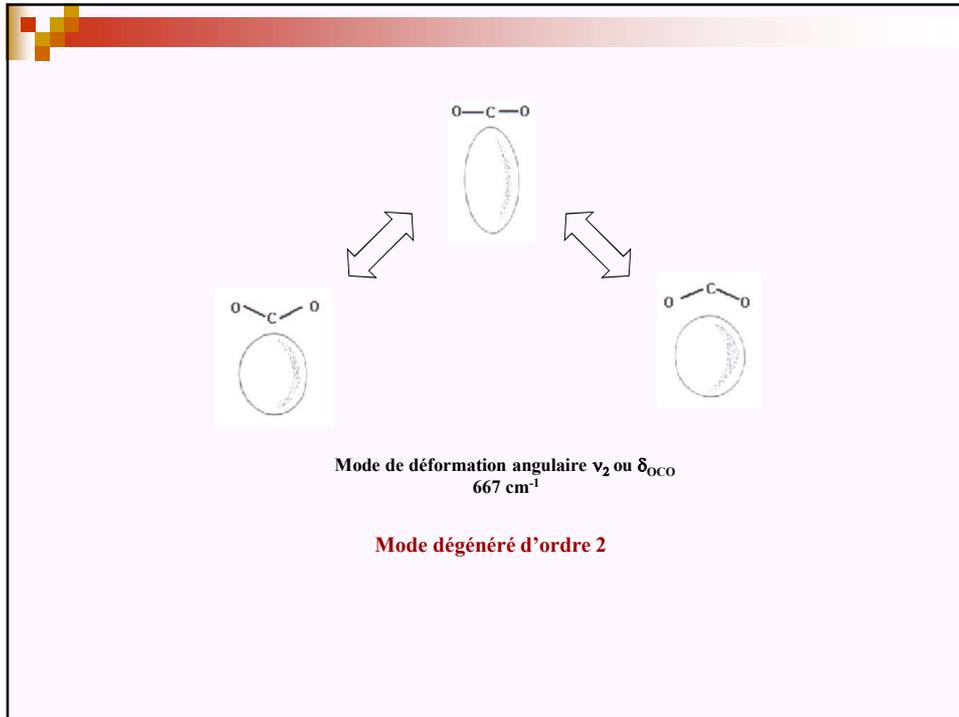
2 élongations de valence + 2 déformations angulaires



Mode d'élongation de valence symétrique ν_1 ou $\nu_{s(\text{CO})}$
1388 cm^{-1}



Mode d'élongation de valence antisymétrique ν_3 ou $\nu_{a(\text{CO})}$
2349 cm^{-1}



Modes actifs en infra-rouge :

ν_a et δ car $\left(\frac{d\mu}{dq}\right) \neq 0$, mais pour ν_s $\left(\frac{d\mu}{dq}\right) = 0$

Modes actifs en Raman :

ν_s car $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right) \neq 0$, mais pour ν_a et δ $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right) = 0$

=> Principe d'exclusion mutuelle

ν_1

ν_2

ν_3

Symétrie et dégénérescence :

Les modes de vibration sont symétriques ou antisymétriques par rapport aux éléments de symétrie de la molécule.

Dans le cas où il n'existe pas d'axe multiple C_n , S_n , avec $n > 2$, il n'y a pas de dégénérescence, autrement dit chaque fréquence est associée à un seul mode de vibration. (ex. H_2O , axe C_2 , HDO).

Dans le cas où il existe un seul axe multiple, il existe au moins une fréquence dégénérée d'ordre 2, c'est à dire associée à deux modes de vibration. (ex. CO_2 , axe C_∞ , NH_3 , axe C_3).

Dans le cas des molécules possédant plus d'un axe multiple, les dégénérescences vont jusqu'à l'ordre 3. (ex. CH_4 , SF_6).

Exercices 10 à 14

Les fréquences de groupe dans les molécules complexes :

Zones de fréquences caractéristiques (X, Y, Z = C, O, N et n = 1, 2, 3) :

XH_n	2600-3600 cm^{-1}	
$X=Y$ et $X=Y=Z$	2050-2250 cm^{-1}	
$X=Y$	1600-1800 cm^{-1}	
« empreinte digitale »	800-1200 cm^{-1}	Zone chargée, souvent non exploitable sans logiciel spécialisé

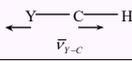
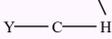
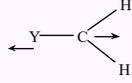
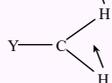
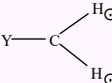
Cas des groupements XH_n (X = C, O, N et n = 1, 2, 3)

Modes de vibration des groupes XH_n avec leur dégénérescence

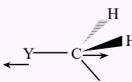
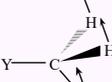
n	élongations de valence	déformations angulaires
1	$\bar{\nu}$	-
2	$\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_a$	δ
3	$\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_a$ (dégénéré d'ordre 2)	δ_s, δ_a (dégénéré d'ordre 2)

!!! Leurs harmoniques sont utilisés dans le PIR (4000-13000 cm^{-1})

Si la molécule rattachée au groupement XH_n est assimilée à une masse ponctuelle Y, il apparaît trois nouveaux modes de vibration de fréquence relativement basse

n	élongations de valence	déformations angulaires
1	 $\bar{\nu}_{Y-C}$	 δ_{XCH_2} , déformation (dégénéré d'ordre 2)
2	 $\bar{\nu}_{Y-C}$	 $\delta_{r(CH_2)}$, balancement dans le plan  $\delta_{w(CH_2)}$, balancement hors du plan

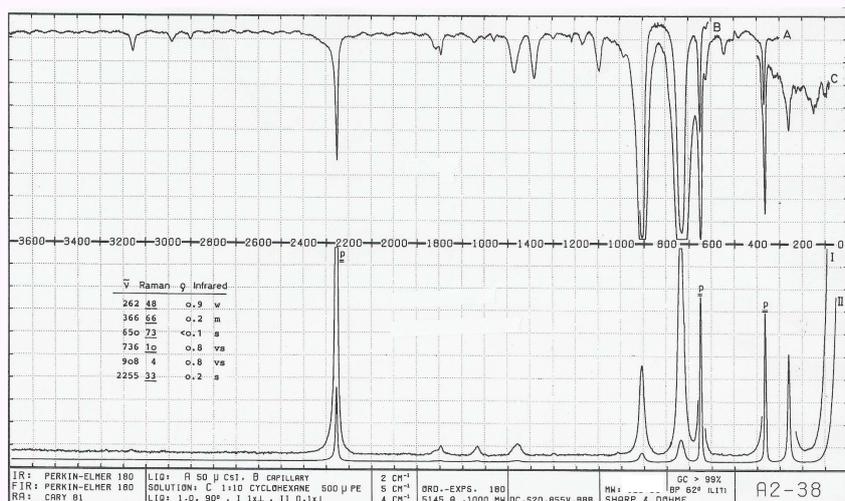
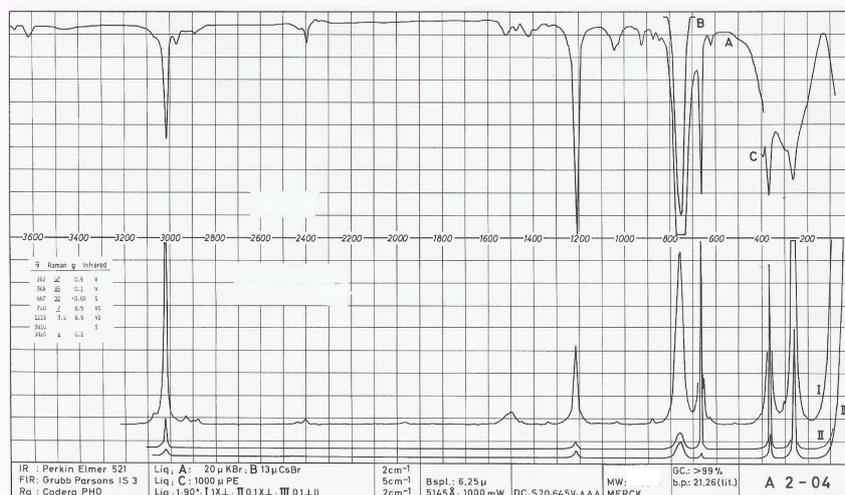
Si la molécule rattachée au groupement XH_n est assimilée à une masse ponctuelle Y, il apparaît trois nouveaux modes de vibration de fréquence relativement basse

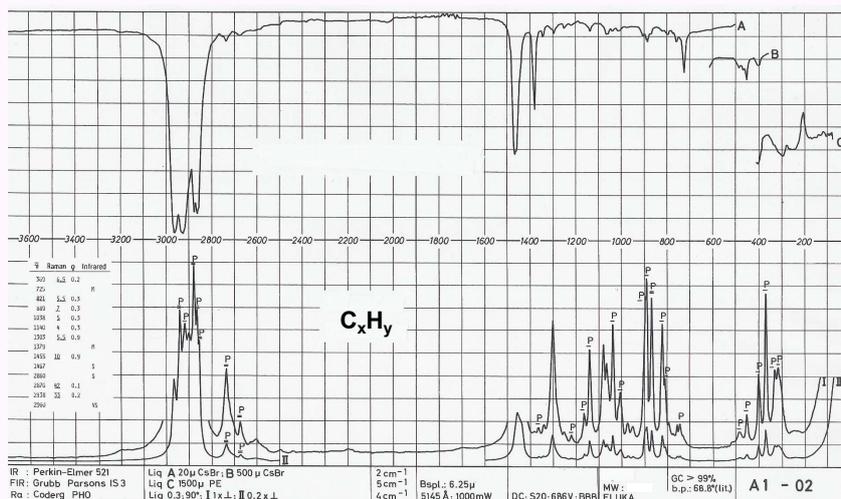
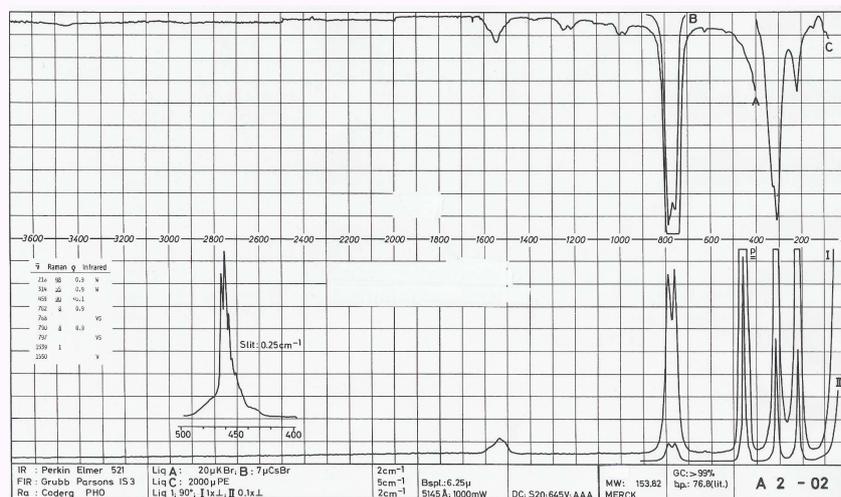
n	élongations de valence	déformations angulaires
3	 $\bar{\nu}_{Y-C}$	 $\delta_{r(CH_3)}$, balancement (dégénéré d'ordre 2)

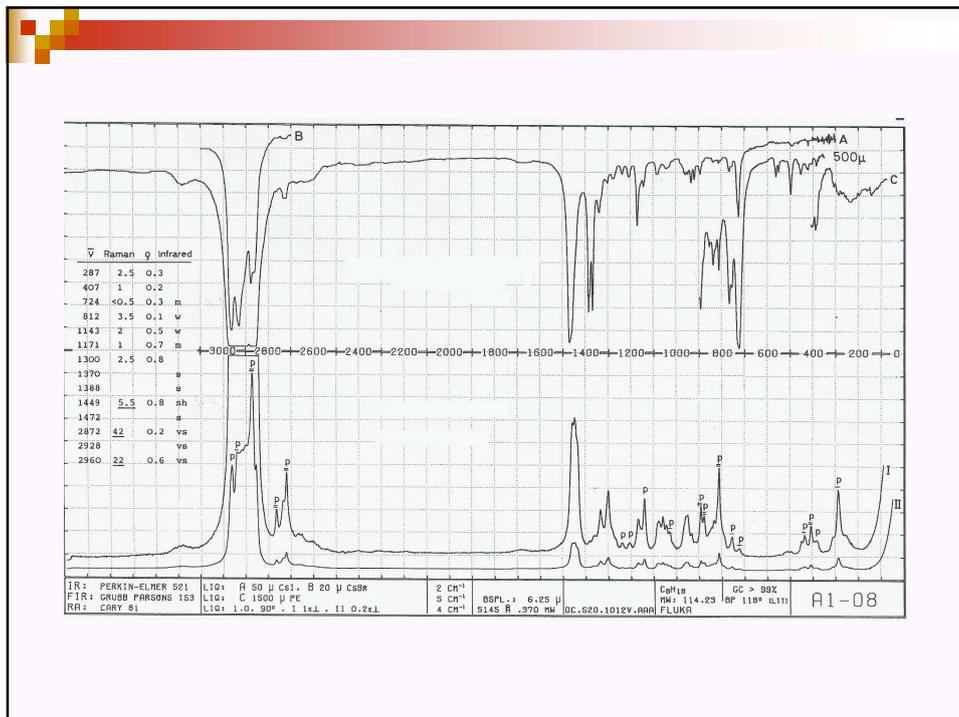
Exercices 15 à 17

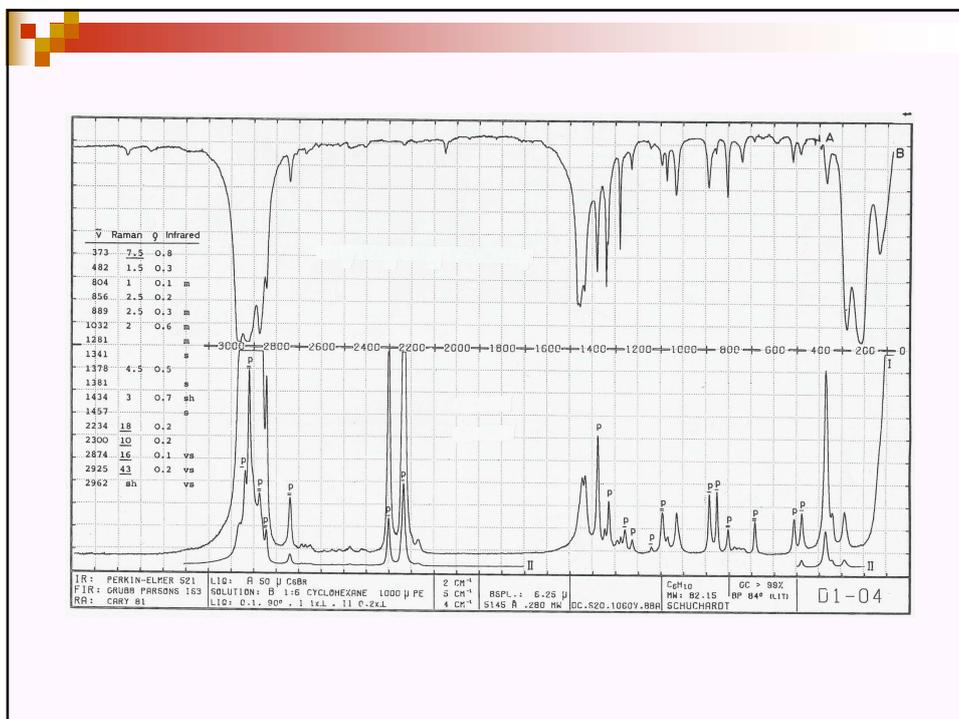
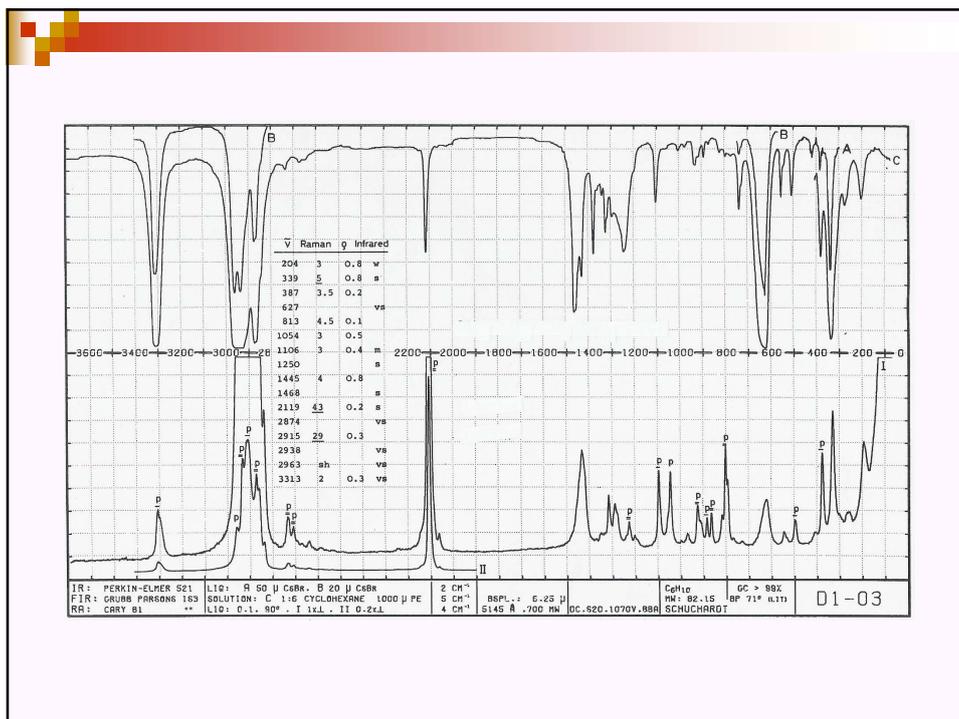


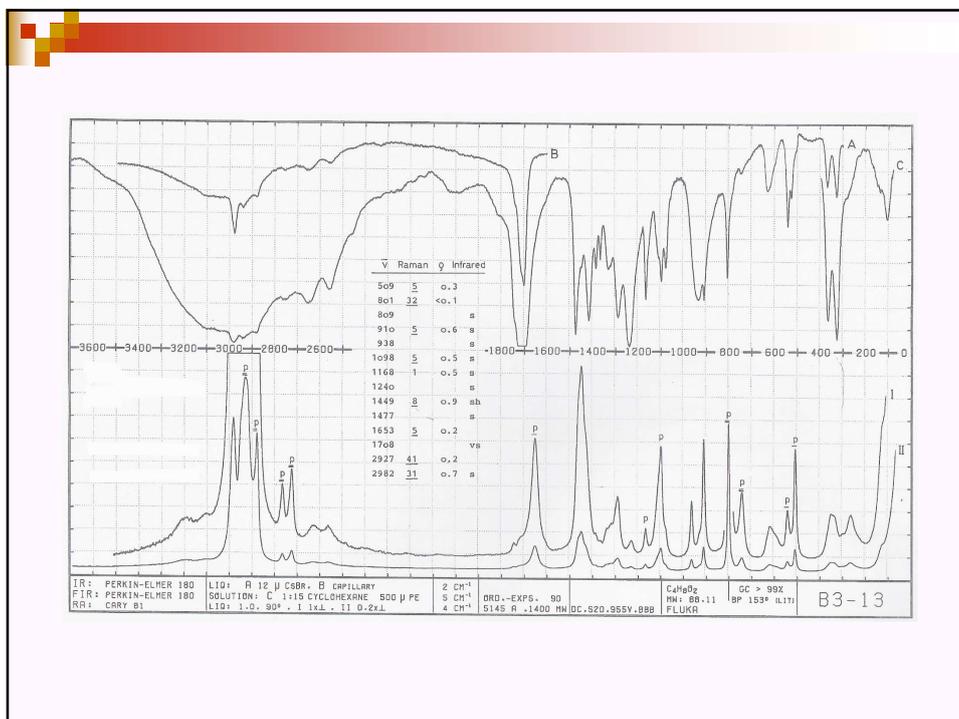
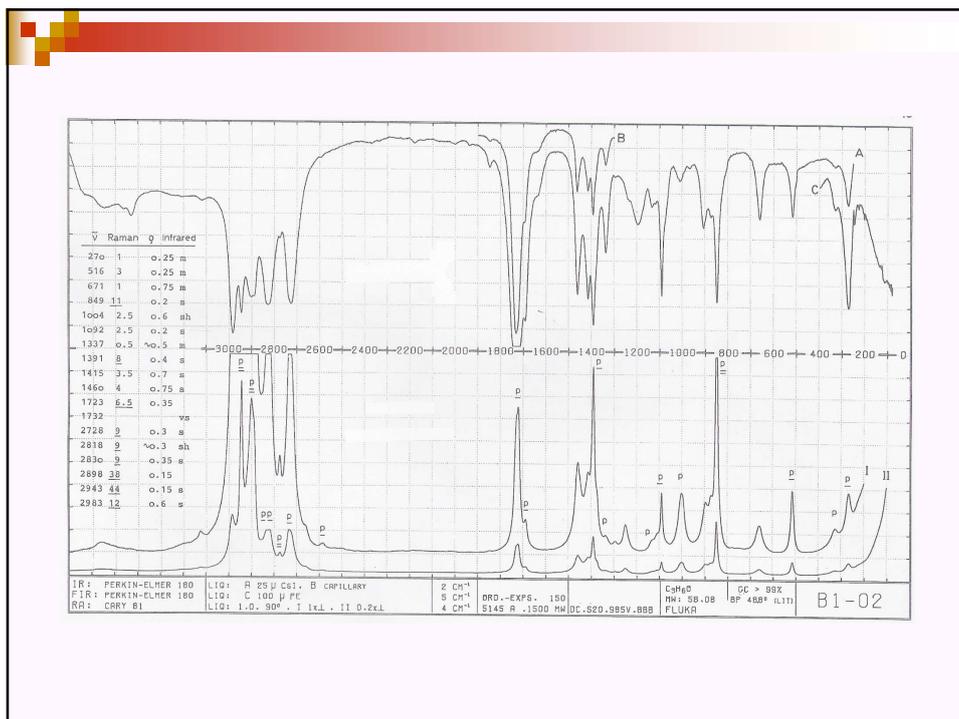
IV- Analyse de spectres

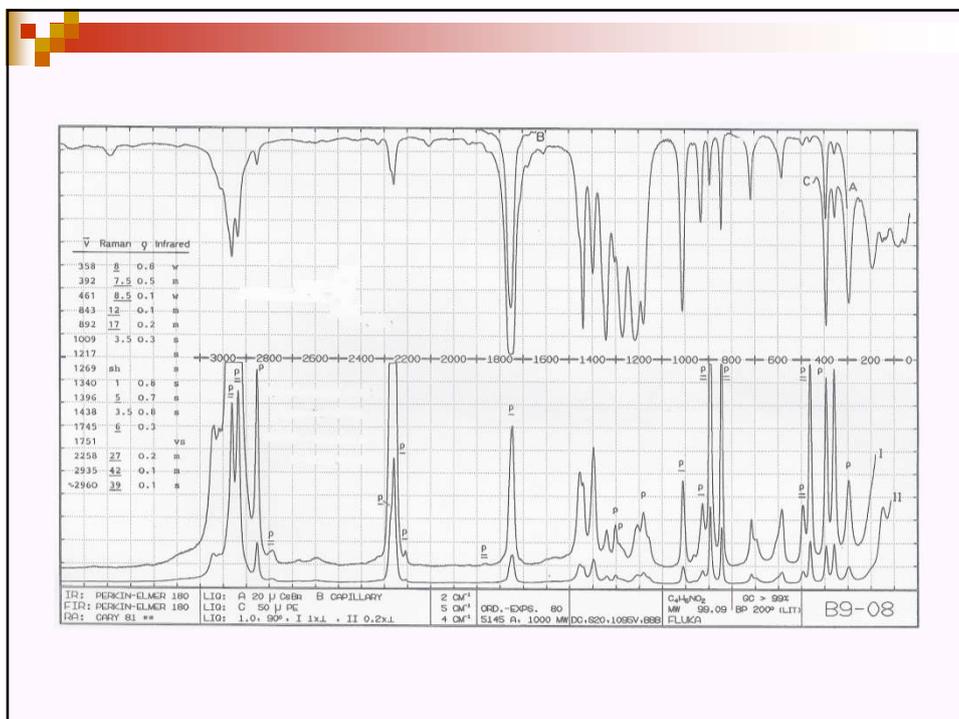
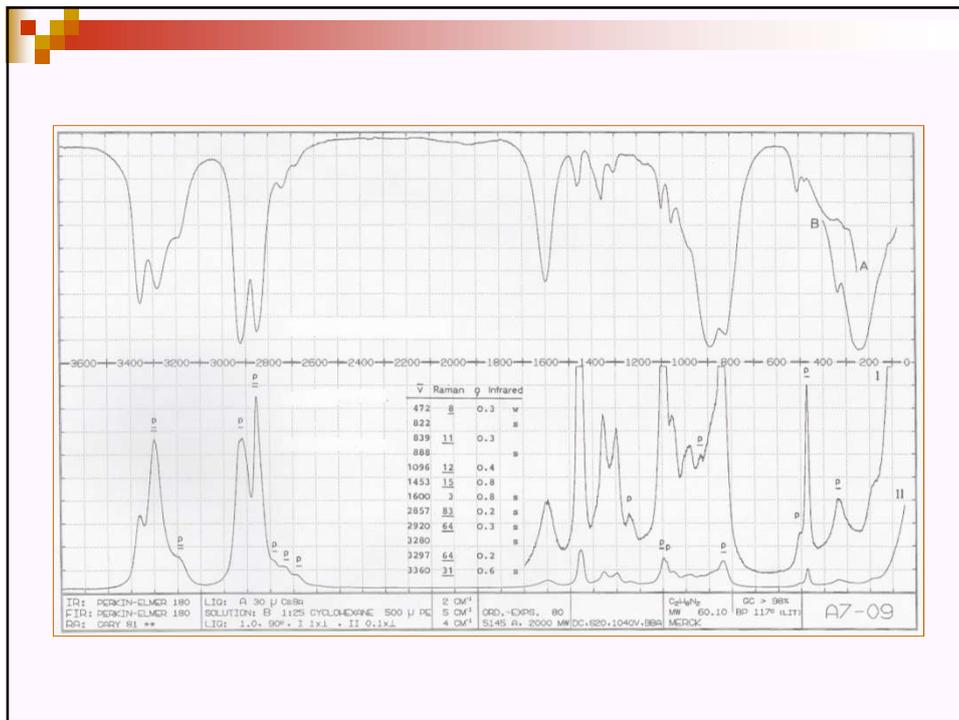


$CY_nX_{n'}$ (X = halogène, $n+n'=4$)










V- Exemples d'applications analytiques

Spectroscopie infrarouge :

- étude de composés organiques et inorganiques à l'état gazeux, liquide ou solide
- analyse fonctionnelle
- analyse structurale
- analyse qualitative
- analyse quantitative

→ industrie pharmaceutique, chimique, polymères, agro-alimentaire, textile, géologie, etc

Spectroscopie de Diffusion Raman :

- étude d'échantillons de toutes origines (minérale, biologique, organique, géologique, synthétique)
- analyse de surfaces homogènes (détermination d'un revêtement, caractérisation de fibres de graphite et de carbone, catalyseurs, films minces)
- industrie des polymères (contaminations incluses, fluorescence, analyse des textiles non tissés, étude de fibres enrobées)
- industrie du verre (cristallisation dans une bulle, produits de démixtion)
- industrie électronique (pollution sur un microcircuit, pollution sur un contact, défaut à la surface d'un semiconducteur, différenciation Si-SiO₂-SiO)
- géologie (inclusion solide dans une matrice transparente, inclusion biphasée, différenciation en série carbonatée, analyse de microfossiles)
- biologie (analyse de calculs urinaires, microcristaux dans les myxomycètes, concrétions intracellulaires)