CHAPITRE III
SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE

I - INTRODUCTION

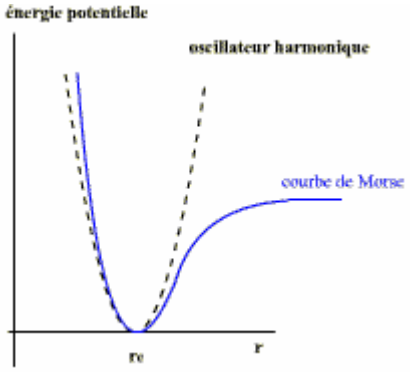
La spectroscopie vibrationnelle étudie les vibrations moléculaires qui ont des transitions dans la gamme 30-13000 cm^{-1} environ (infrarouge). Dans l'infrarouge, l'énergie des photons modifie à la fois E_{rot} et E_{vib}. La molécule devient un rotateur-oscillant. On est en présence d'un spectre de rotation-vibration de la molécule.

II - ROTATION-VIBRATION DES MOLECULES DIATOMIQUES

II.1 - La vibration (Rappel)

II.1.1 - Energie de vibration

Soit une molécule diatomique AB et soit r sa distance internucléaire. L'énergie potentielle du système est représentée par la courbe de Morse $\mathbf{E(r) = k(1 - e^{\beta(r-r_0)^2})}$, dont le minimum correspond à la distance internucléaire d'équilibre r_0 :



– Courbe de Morse de l'oscillateur

--- Courbe de l'énergie potentielle de liaison en fonction de r pour l'oscillateur harmonique

On montre qu'au voisinage de la position d'équilibre, l'énergie potentielle peut s'exprimer sous la forme : $\mathbf{E = \frac{1}{2} k(r - r_0)^2}$. On constate qu'elle correspond à l'énergie d'un oscillateur harmonique, modèle utilisé pour étudier les vibrations de A-B.

Cela revient à assimiler la courbe de l'énergie potentielle à la parabole de l'oscillateur harmonique pour des vibrations de faibles amplitudes.

Ainsi, une molécule diatomique peut être modélisée comme un oscillateur harmonique de masse réduite μ et de constante de force k. La résolution mathématique de l'équation de Schrödinger d'un tel système conduit à des énergies, valeurs propres, de la forme : $\mathbf{E_v = h\nu(v + \frac{1}{2})}$, v : nombre quantique de vibration (v = 0, 1, 2…) et ν : fréquence de vibration déterminée dans le modèle classique :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \qquad \Rightarrow \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La fréquence de vibration du système A-B dépend de la masse réduite μ et de la force de la liaison, comme le montrent les résultats expérimentaux suivants :

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})
O-H	3500
N-H	3300
C-H	3000
C≡C	2200
C=C	1640
C-C	1000

II.1.2 - Règles de sélection

Les transitions permises s'accompagnent de variation de moment dipolaire au cours du mouvement de vibration. **Règles de sélection** : $\Delta v = \pm 1$ (le signe + correspond à une absorption, le signe - à une émission).

II.2 - Rotation-vibration - Structure fine

On peut admettre, en première approximation, que les deux mouvements de rotation et de vibration sont indépendants l'un de l'autre (***rotateur rigide et oscillateur harmonique***). Dans ces conditions, chaque mouvement garde ses caractéristiques (niveaux d'énergie, nombres quantiques, règles de sélection). L'échantillon est en phase gazeuse afin de permettre aux différentes molécules de tourner librement. La région impliquée est la zone de l'IR-lointain.

II.2.1 - Energie

$E = E_{rotation} + E_{vibration}$. Les niveaux d'énergie sont reliés aux nombres quantiques v et J, associés respectivement à la vibration et à la rotation.

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) + \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

II.2.2 - Règles de sélection

Les règles de sélections imposent : $\Delta v = 0, \pm 1$ et $\Delta J = \pm 1$.

a) $\Delta v = 0$: rotation pure.

b) $\Delta v = -1$; $\Delta J = \pm 1$: le spectre obtenu est un spectre d'émission.

c) $\Delta v = +1$; $\Delta J = \pm 1$: le spectre obtenu est un spectre d'absorption.

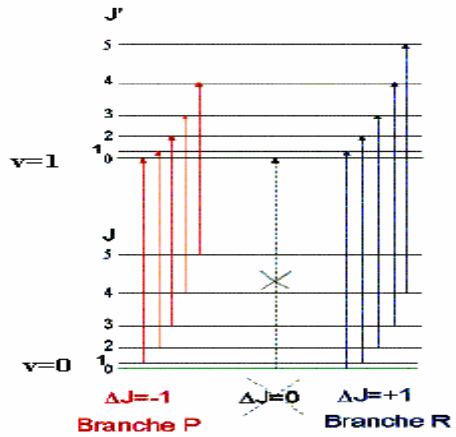
II.2.3 - Structure fine

La molécule se trouve dans un état initial caractérisé par J et v. La transition portera la molécule à un état excité caractérisé par J' et v'.

Lors de l'**absorption** d'une radiation, les règles de sélection sont telles que $\Delta v = +1$ pour la vibration mais pour la rotation, ΔJ peut être égal à +1 ou à -1. Il en résulte que pour une transition de vibration donnée, la structure du spectre comporte deux séries de raies ou **deux branches**, avec les notations suivantes :

$J \rightarrow J+1$: branche R (Riche) $J \rightarrow J-1$: branche P (Pauvre).

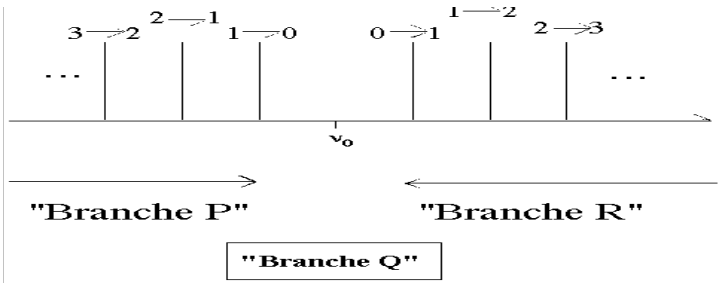
Les transitions correspondantes sont représentées sur le diagramme ci-dessous. A la transition interdite $J = 0 \rightarrow J' = 0$ (vibration pure) correspond sur le spectre la branche Q.



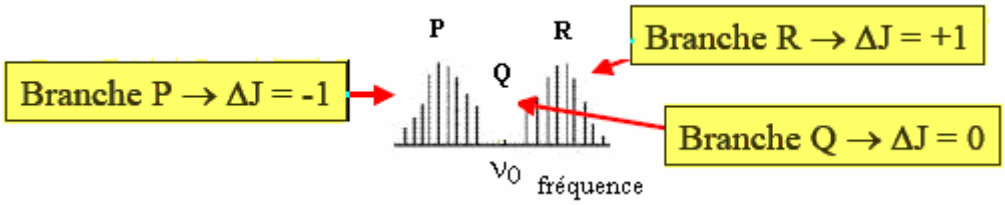
Transitions de rotation-vibration

II.2.4 - Spectre de rotation-vibration

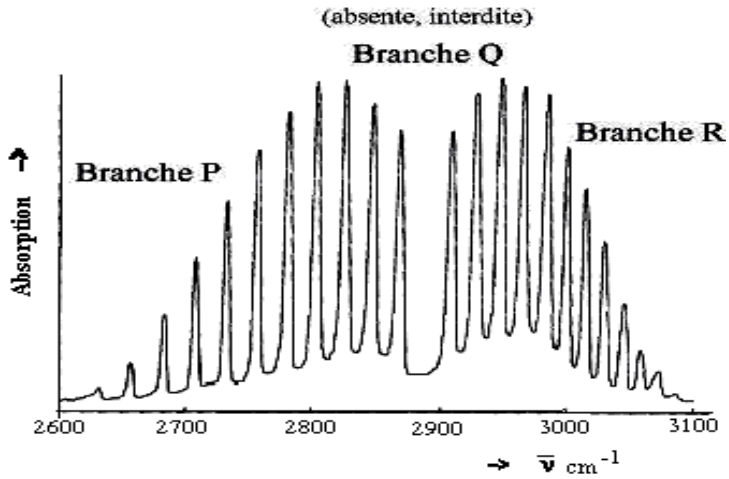
Les transitions précédentes conduisent à une série de raies comme il est schématisé ci-après :



En fait, les raies ne sont pas de hauteurs égales. Leurs intensités dépendent des populations des niveaux de rotation concernés qui sont fonction des valeurs de J :



Exemple : Spectre de HCl gazeux

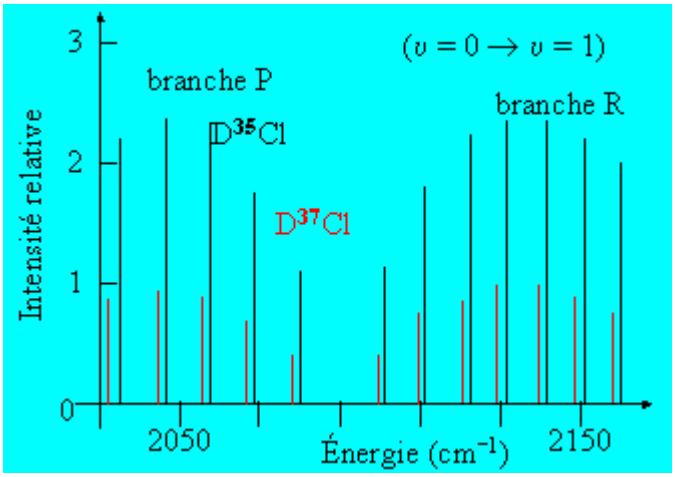


Les raies sont équidistantes de la valeur 2B (B : constante de rotation) et centrées sur la valeur ν_0, correspondant à la fréquence de la vibration pure. ***Ces spectres permettent donc d'accéder au moment d'inertie, à la longueur de liaison de la molécule et à la constante de force de la liaison.***

II.2.5 - Effet isotopique

Dans le cas des molécules contenant des atomes ayant des isotopes avec une abondance naturelle importante, un effet est observé sur le spectre. Comme la masse intervient dans la constante de rotation, les raies de rotation sont déplacées.

Ainsi par exemple, la structure de vibration-rotation de DCl présente des raies d'absorption dédoublées correspondant au mélange naturel $D^{35}Cl$ et $D^{37}Cl$.



Spectre de rotation-vibration du mélange naturel $D^{35}Cl$ et $D^{37}Cl$

III - VIBRATION DES MOLECULES POLYATOMIQUES

III.1 - Modes normaux de vibration

Une molécule polyatomique peut être matérialisée par des masses ponctuelles réunies ensemble par des ressorts. Si un tel système reçoit de l'énergie, il se mettra à exécuter un mouvement compliqué de vibration.

Il est possible de décomposer le mouvement compliqué de vibration d'une molécule de N atomes en mouvements plus simples. Ces mouvements élémentaires prennent le nom de **modes normaux de vibration**.

Définition: Un mode normal de vibration est un mode dans lequel tous les atomes de la molécule vibrent à la même fréquence, et passent simultanément par leur position d'équilibre. Au cours d'une vibration, le centre de gravité de la molécule reste inchangé.

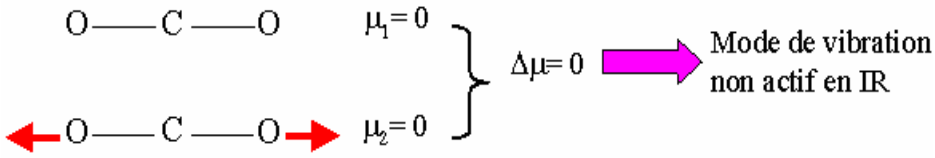
III.2 - Vibrations actives ou inactives - vibrations dégénérées

III.2.1 - Activité

Tous les mouvements de vibration d'une molécule ne sont pas actifs en infrarouge et il existe des règles de sélection. Pour qu'une vibration soit active en spectroscopie infrarouge, il faut qu'elle entraîne une variation du moment dipolaire μ de la molécule.

Exemple : molécule de CO_2

L'un de ses modes de vibration ne fait pas varier le moment dipolaire de la molécule :



III.2.2 - Dégénérescence

Les modes doublement ou triplement dégénérés sont caractérisés par une même fréquence de vibration.

Ces 2 vibrations d'élongation de liaison CO sont non dégénérées : vers 1388 et 2349 cm^{-1}.

Ces 2 vibrations de déformation de l'angle OCO sont doublement dégénérées : vers 667 cm^{-1}.

III.3 - Vibrations fondamentales

Une vibration est dite fondamentale si sa fréquence correspond à celle d'un mode normal de vibration.

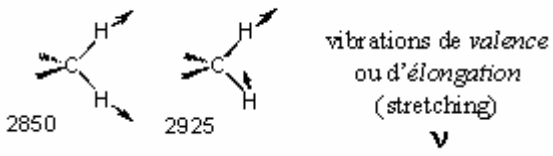
Parmi les vibrations fondamentales, certaines peuvent être absentes sur le spectre IR en raison de leur inactivité. Par contre, ce spectre est compliqué par l'apparition d'autres bandes dues à des **vibrations harmoniques** (2ν d'une fondamentale principalement) ou à des

vibrations de combinaison (ex. $\nu_1 + \nu_2$). Leur intensité reste souvent faible devant celle des bandes fondamentales.

III.4 - Types de mouvements de vibration et notations (Rappel)

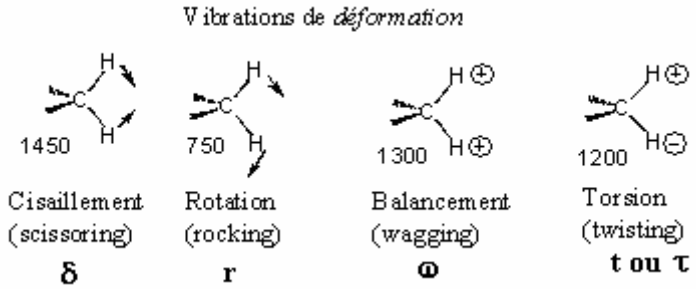
En première approximation, les modes sont classés en fonction de deux paramètres :

- mode de vibration qui modifie les longueurs des liaisons : vibration de valence.

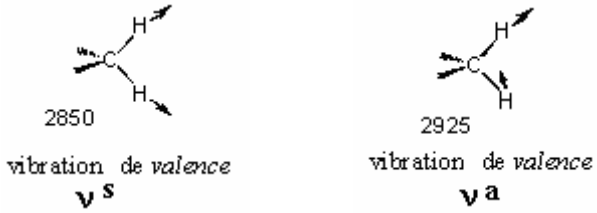


- mode de vibration impliquant une déformation angulaire.

Pour un groupement fonctionnel formé d'une seule liaison (O-H, C=O..), on utilise les notations **δ** et **γ** pour les déformations **dans le plan et hors du plan** respectivement. Pour des groupements formés de liaisons identiques (NH_2, CH_3, CH_2..), plusieurs notations sont utilisées. On peut illustrer ceci avec l'exemple du méthylène.



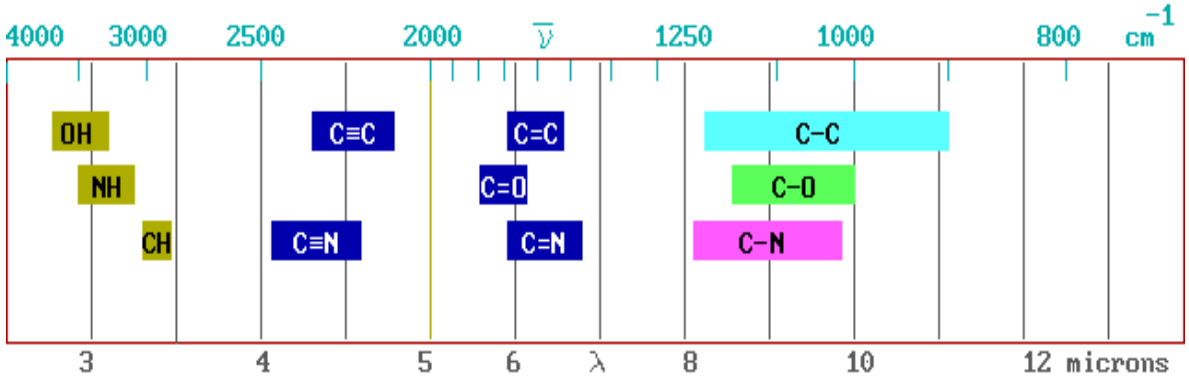
De plus, un mode de vibration qui conserve la symétrie moléculaire est dit **symétrique** (indice s). Il est **asymétrique** ou **antisymétrique** s'il conduit à la perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule (indice a).



III.5 - Vibrations de groupe (Rappel)

Si, théoriquement, chaque mode normal fait intervenir un déplacement de tous les atomes de la molécule, ces derniers ne vibrent pas tous avec la même amplitude. L'amplitude de la vibration peut être plus importante pour un groupement donné de la molécule. Ceci est à la base de la notion de **vibration de groupe**.

Ainsi, les molécules qui contiennent des fonctions identiques (C=O, C-O, O-H, N-H, C=C...) présentent sur leurs spectres IR des bandes identiques, caractéristiques de ces fonctions. Les nombres d'onde associés à chaque groupement sont très voisins et les bandes correspondantes se trouvent toujours dans une même zone spectrale.



Zones spectrales en fonction des groupements fonctionnels

Il apparaît nettement que les plages de vibration sont différentes selon la nature(OH, CH..) et selon la force de la liaison (simple, double ou triple). Il existe des tables des fréquences caractéristiques en IR des principaux groupements (Cf TD).

La région des vibrations de valence des liaisons simples (900-1300 cm^{-1}) et des vibrations de déformation (<1600 cm^{-1}), généralement assez encombrée, est plus difficile à analyser que la première région spectrale. En revanche, elle fournit un critère de caractérisation de la molécule très fiable. C'est pourquoi la région plus basse que 1600 cm^{-1} est appelée **région des empreintes digitales.**

IV - APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE

La spectroscopie de vibration dans le domaine de l'infrarouge permet d'étudier les composés organiques et inorganiques à l'état gazeux, liquide ou solide.

Il existe plusieurs grands champs d'application.

IV.1 - Analyse fonctionnelle

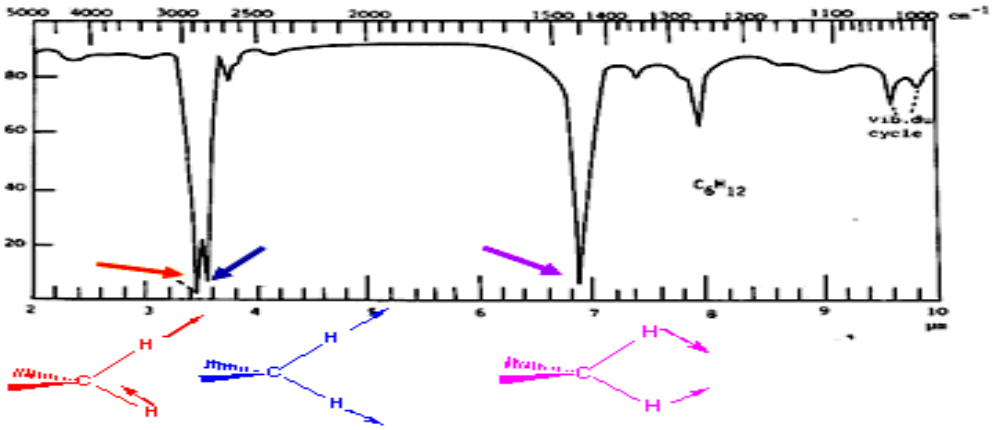
L'analyse fonctionnelle est sans doute l'application principale de la spectrométrie IR. Par interprétation des spectres IR, on peut déterminer les groupements fonctionnels contenus dans une molécule : alcool, aldéhyde, cétone, acide..., ainsi que les liaisons entre les carbones d'une chaîne (chaîne saturée, insaturée, caractère aromatique d'une molécule)…..

Exemple : Liaisons C-H

Les vibrations des liaisons C-H dépendent de l'hybridation du carbone portant H : les hydrogènes liés à un carbone saturé présentent leurs bandes de vibration en deçà de 3000 cm^{-1}, alors que dans le cas d'un carbone insaturé, ces bandes sont au-delà de 3000 cm^{-1}.

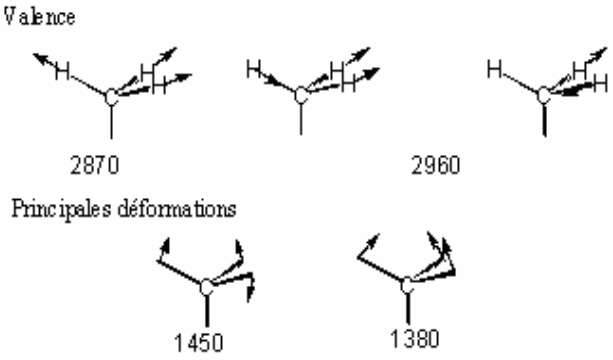
Les liaisons identiques d'un groupement donné (ex. C-H d'un CH_3 ou d'un CH_2) sont couplées et vibrent simultanément.

Groupement CH_2



Spectre d'absorption IR du cyclohexane

Groupement CH_3 :



Quelques vibrations du groupe CH_3

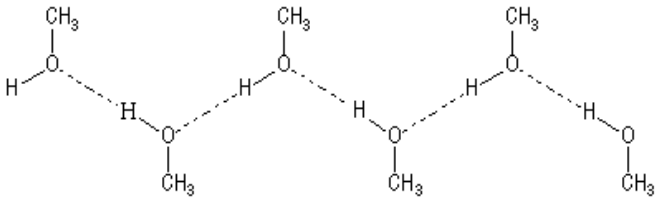
C-H lié à un carbone sp^2 ou sp

ν_{C-H} = 3000 à 3100 cm^{-1} ν_{C-H} = 3300 cm^{-1}

IV.2 - Etude structurale

IV.2.1 - La liaison hydrogène

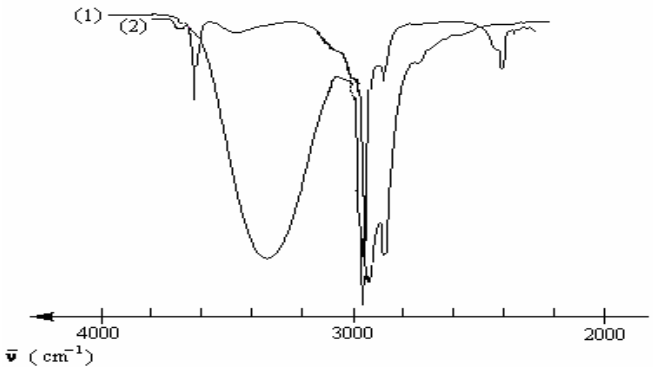
La liaison X-H où X est un héteroatome (O, N, S) peut intervenir dans des associations moléculaires de type liaison hydrogène.



Les hydrogènes étant engagés dans des liaisons hydrogène, ceci a pour effet, d'une part d'affaiblir la liaison (**diminution du nombre d'onde de vibration**) et d'autre part de provoquer **un élargissement de la bande** correspondante.

Liaison hydrogène intermoléculaire dans les alcools

Considérons le spectre IR de l'hexan-1-ol à l'état liquide pur (1) et en solution diluée dans CCl_4 comme solvant (2).

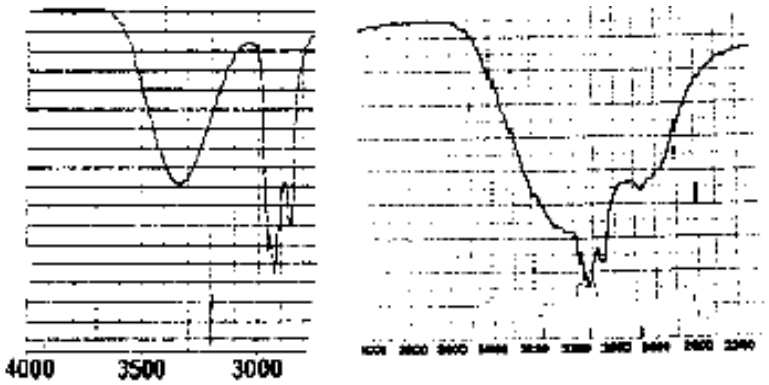


(1) La bande large entre 3200 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} est attribuable à la vibration de valence OH d'un vibrateur OH engagé dans une liaison hydrogène.

(2) Par dilution dans un solvant aprotique comme CCl_4, cette bande disparaît au profit de l'apparition d'une bande fine située dans la zone 3590 - 3650 cm^{-1}. Ce comportement montre que la nature de la liaison hydrogène dans l'alcool étudié est intermoléculaire.

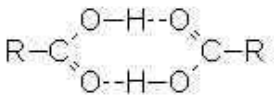
Liaison hydrogène intermoléculaire dans les acides

Les spectres IR des acides carboxyliques présentent une bande ν_{OH} beaucoup plus large que pour les alcools et à une fréquence plus basse donnant au spectre un aspect très caractéristique.



alcool acide carboxylique

Les acides carboxyliques existent sous forme de dimères à cause des très fortes liaisons H existant entre O–H et C=O :



La bande d'absorption ν_{OH}, très large et très intense, est localisée entre 3300 et 2500 cm^{-1}. Sur cette bande se superposent les bandes dues à ν_{CH}. En solution très diluée dans un solvant apolaire, ν_{OH} se déplace vers 3520 cm^{-1} (forme monomérique).

De plus, pour le carbonyle accepteur de liaison H, dans le dimère, la liaison C=O est affaiblie par la liaison H. Sa fréquence $\nu_{C=O}$ diminue de 40 à 60 cm^{-1} par rapport à la bande $\nu_{C=O}$ du monomère, située vers 1760 cm^{-1}.

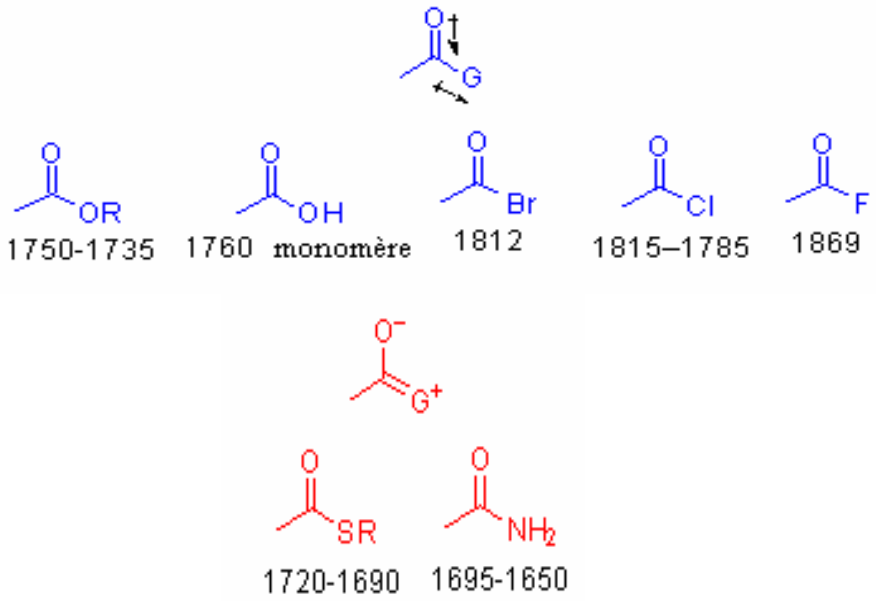
Liaison hydrogène intramoléculaire

Dans certaines molécules comme celles de polyols, on observe des liaisons hydrogène intramoléculaires. Il est facile de distinguer les liaisons intermoléculaires des liaisons intramoléculaires par spectroscopie infrarouge. Par dilution dans un solvant comme CCl_4, la

bande d'absorption due aux premières est déplacée alors que celle due aux secondes est inchangée.

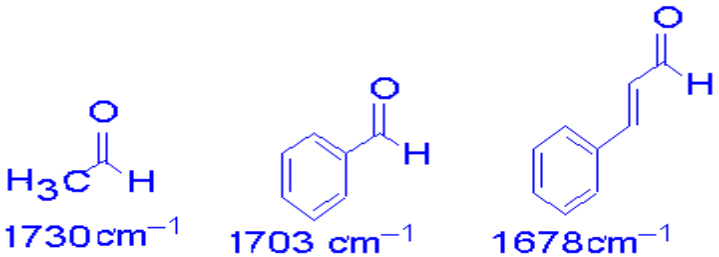
IV.2.2 - Les effets inductifs et mésomères

Prenons le cas d'une fonction carbonyle. La vibration de valence $\nu_{C=O}$ pour une cétone aliphatique se situe vers 1715 cm $^{-1}$. Les effets inductifs attracteurs ont tendance à augmenter cette fréquence. Par contre, les effets mésomères induisant une résonance entraînent une diminution de la fréquence $\nu_{C=O}$.



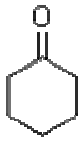
IV.2.3 - La conjugaison

La délocalisation d'une double liaison diminue sa constante de force donc abaisse sa fréquence de vibration. Par exemple, pour un carbonyle conjugué, $\nu_{C=O}$ est abaissée de 15 à 40 cm^{-1}.



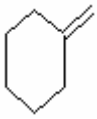
IV.2.4 - La tension de cycle

Lorsque l'oscillateur est lié à une structure tendue stériquement, sa fréquence de vibration est augmentée. Exemples :


$\nu_{C=O}$ = 1715 cm^{-1}

$\nu_{C=O}$ = 1750 cm^{-1}

$\nu_{C=O}$ = 1775 cm^{-1}


$\nu_{C=C}$ = 1650 cm^{-1}

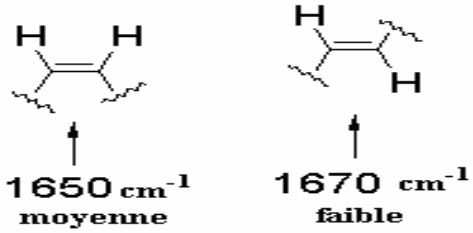
$\nu_{C=C}$ =1781 cm^{-1}

IV.2.5 - Les isomères

* Les vibrations de déformation ont en général une fréquence d'absorption plus basse que les vibrations d'élongation. Les bandes correspondantes se situent dans la zone des empreintes digitales et par conséquent leur localisation est délicate.

Toutefois, dans le cas des composés aromatiques, les vibrations de déformation hors du plan des liaisons CH (γ_{CH}) donnent lieu à des bandes généralement intenses entre 680 et 900 cm^{-1} dont le nombre et la position dépend du mode de substitution du cycle aromatique **(Cf Tables des fréquences caractéristiques en IR).**

* La spectrométrie IR permet également de différencier les isomères cis et trans des oléfines.



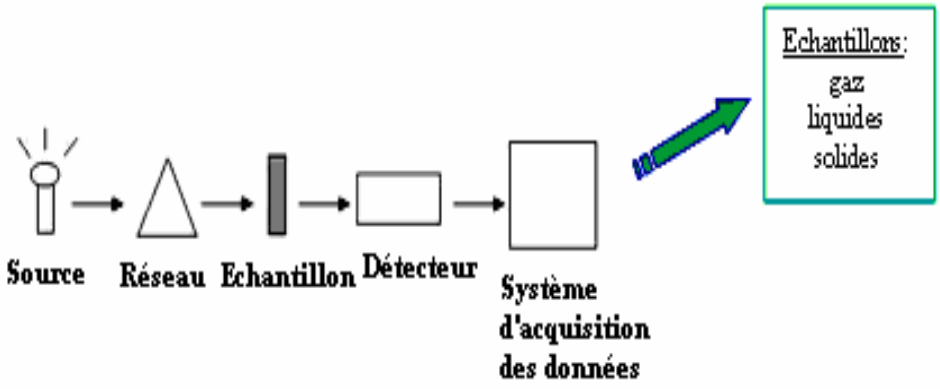
IV.3 - Analyse quantitative

Elle est basée sur la loi de Beer-Lambert.

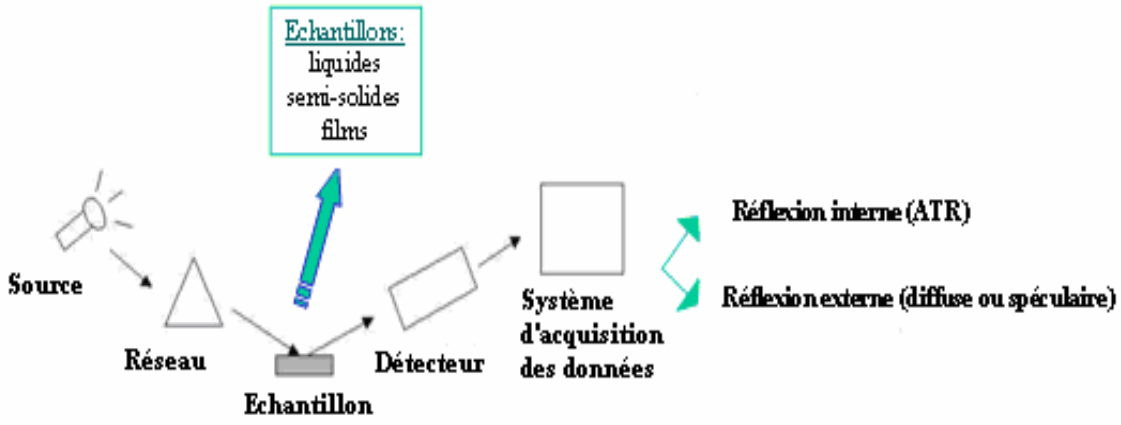
Les performances de la micro-informatique incorporée dans un spectromètre Infrarouge ont conduit à des appareils spécialisés pour l'analyse quantitative, capables de dosages précis et rapides.

IV.4 - Techniques expérimentales

Parmi les nombreuses techniques d'analyse, on note la spectroscopie à transmission et la spectroscopie à réflexion.



Principe de la spectroscopie IR à transmission



Principe de la spectroscopie IR à réflexion