

CHAPITRE IV

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE

I - INTRODUCTION

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories :

- les translations
- les rotations
- les vibrations

Les vibrations moléculaires ont lieu à différentes fréquences (ν_{vib}) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Ces fréquences correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique.

Les radiations infrarouges (IR) constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'onde sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio. Le domaine de l'infrarouge se subdivise en trois régions :

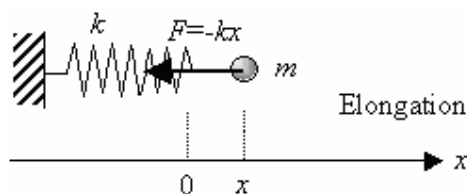
Proche-IR	0,8-2,5 μ	13300-4000 cm^{-1}
IR moyen	2,5-25 μ	4000- 400 cm^{-1}
IR lointain	25-1000 μ	400- 10 cm^{-1}

II - THEORIE DES VIBRATIONS MOLECULAIRES

Les molécules ne sont pas un assemblage rigide d'atomes mais ressemblent à un ensemble de boules, **les atomes**, liées par des ressorts de forces variables, **les liaisons chimiques**. Quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la molécule se met à vibrer. Ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques et les angles.

II.1 - L'oscillateur harmonique en mécanique classique

Soit un corps de masse m fixé à l'extrémité d'un ressort de raideur k . Si on déplace ce corps d'une distance x par rapport à la position d'équilibre, il va s'exercer une force de rappel F .



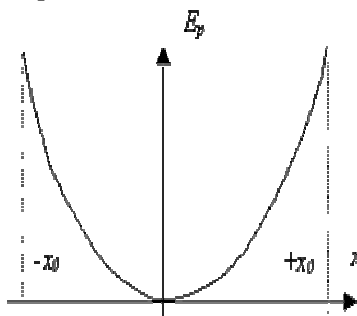
Equation du mouvement $m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0 \Rightarrow \ddot{x} + \frac{k}{m} x = 0$

Solution générale $x = x_0 \cos(\omega t + \varphi)$ où $\omega^2 = \frac{k}{m}$; $\omega = 2\pi\nu \Rightarrow \boxed{\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}}$

Expression de l'énergie potentielle :

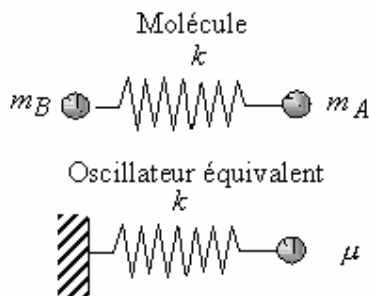
$$E_p = ? \quad F = - \frac{\partial E_p}{\partial x} \Rightarrow E_p = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} k x_0^2 \cos^2 \alpha t$$

L'énergie potentielle suit donc une parabole en fonction de l'élongation.



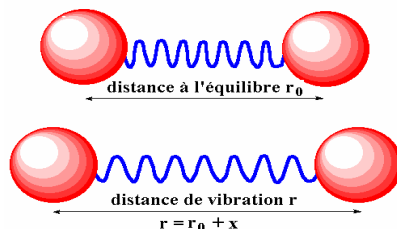
II.2 - Vibrations des molécules diatomiques - Approximation harmonique

Le mouvement de vibration d'une molécule diatomique peut s'interpréter dans le cadre de la mécanique classique. Une molécule diatomique peut être modélisée comme un oscillateur harmonique de masse μ (**masse réduite**) et de **constante de force** k .



II.2.1 - Fréquence de vibration

Si l'on écarte les deux masses m_A et m_B d'une valeur $r - r_0$ par rapport à la distance d'équilibre r_0 et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller.



La fréquence d'oscillation est donnée par **la loi de Hooke** :

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

ν : fréquence de la vibration

μ : masse réduite

k : constante de force de la liaison

m_A et m_B : masses des atomes A et B respectivement.

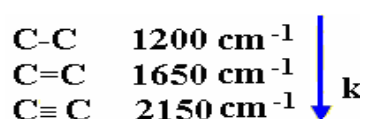
Par convention, les unités en spectroscopie vibrationnelle sont en nombres d'onde :

$$\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La fréquence ou nombre d'onde de vibration du système A-B dépend de μ et de k .

Effet de k : La fréquence de vibration est proportionnelle à k .

Liaison	$\equiv\text{C-H}$	$=\text{C-H}$	$-\text{C-H}$
Nombre d'onde (cm^{-1})	≈ 3300	≈ 3100	≈ 2900
k (N.m^{-1})	593	523	458
Type de liaison	sp-s	sp^2 -s	sp^3 -s
Longueur de liaison ($\text{\AA}$)	1,08	1,10	1,12



Effet de μ : La fréquence de vibration est inversement proportionnelle à μ .

Liaison	$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$	m_2 (g)	μ (g)
C-H	3000	1	0,923
C-C	1200	12	6,000
C-O	1100	16	6,857
C-Cl	800	35,5	8,968
C-Br	550	80	10,43
C-I	~ 500	127	10,96

↓ μ

II.2.2 - Energie de vibration

Pour décrire les forces agissant sur une liaison en vibration, on utilise l'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique donnée par :

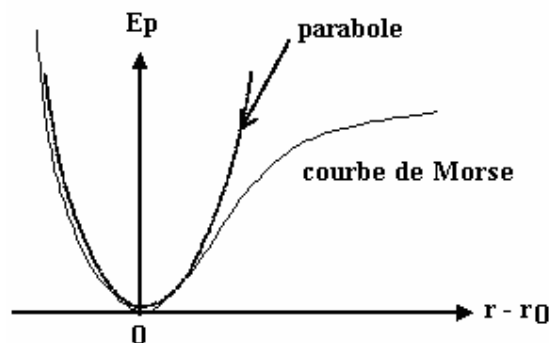
$$E_p = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2$$

La courbe d'énergie potentielle en fonction de $(r - r_0)$ est donc une parabole.

II.2.3 - Situation réelle des molécules

En fait, la forme de l'énergie potentielle d'une molécule diatomique n'est pas rigoureusement parabolique mais suit la **fonction de Morse**

$$E(r) = K \left(1 - e^{\beta(r-r_0)} \right)^2, \beta = \text{constance qui dépend de la molécule.}$$



Au voisinage de $(r-r_0) = 0$, la courbe E_p est assimilée à la parabole de l'oscillateur harmonique.

La mécanique classique semble donc procurer un modèle convenable pour de faibles amplitudes de vibration. La mécanique quantique "restreint" les possibilités de vibration.

II.2.4 - Aspect quantique

Dans le cas de l'approximation harmonique, l'équation de Schrödinger selon la direction x est :

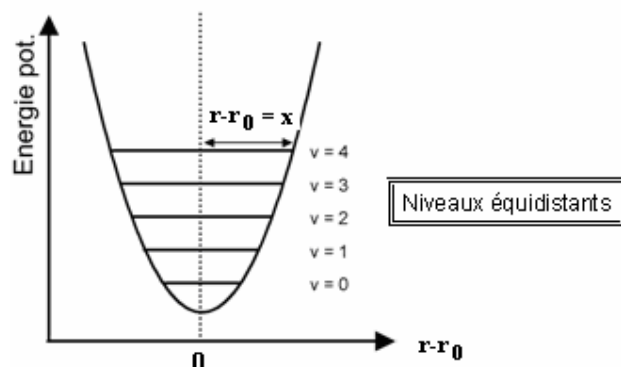
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \frac{1}{2} kx^2 \Psi(x) = E \Psi(x)$$

Et sa solution est : $E_v = h\nu (v + 1/2)$

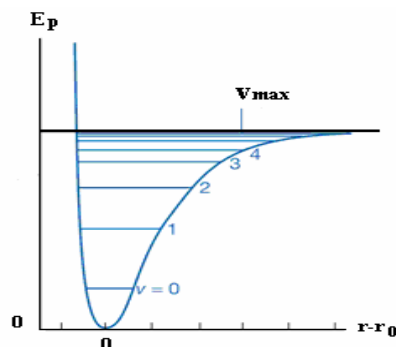
v : nombre quantique de vibration ($v = 0, 1, 2, \dots$)

ν : fréquence de vibration déterminée dans le modèle classique.

Il en découle que dans le cas d'un oscillateur harmonique, les différents niveaux de vibration sont équidistants $\Delta E_v = \text{constante} = h\nu$.



Le modèle de l'oscillateur harmonique ne tient pas compte de la nature réelle des liaisons qui sont loin d'être des ressorts parfaits. En fait, les niveaux de vibration sont de plus en plus rapprochés.

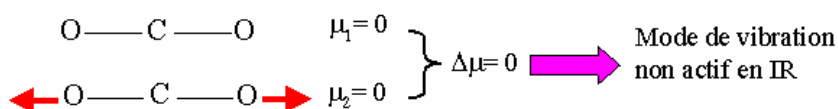


Cependant, les mouvements de vibration de faible amplitude peuvent bien être décrits dans le modèle de l'oscillateur harmonique.

II.2.5 - Règles de sélection

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.

Ceci se produit quand la vibration fait varier le moment dipolaire de la molécule.



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

II.3 - Vibrations des molécules polyatomiques

Un mouvement de vibration est un mouvement interne à la molécule : variation de distance interatomique, d'angle de liaison,... Pour une molécule diatomique A-B, le seul mouvement interne de vibration possible est la variation de la distance r_{AB} . Dans les molécules polyatomiques, la situation est plus complexe. Les liaisons subissent non seulement des mouvements d'élongation, mais également divers mouvements de déformation angulaire qui modifient les angles entre liaisons.



On peut montrer que pour une molécule polyatomique de **n atomes**, il existe :

(3n-6) mouvements de vibration si la molécule est non linéaire

(3n-5) mouvements de vibration si la molécule est linéaire.

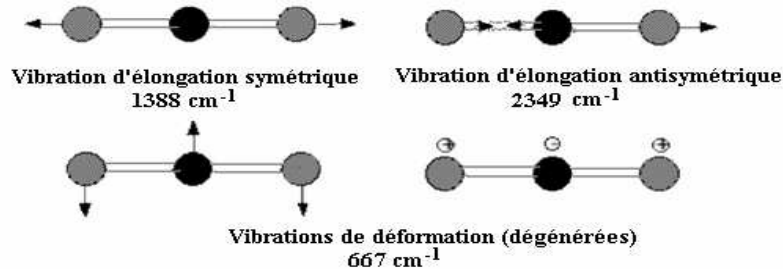
Ces mouvements de vibration sont appelés **modes normaux** de vibration.

Un mode normal de vibration est un mouvement de vibration synchrone d'atomes ou de groupe d'atomes qui peuvent être excités indépendamment des autres modes normaux de vibration de la molécule.

Les groupements où au moins deux atomes sont identiques ont des modes d'élongation et des modes de déformation angulaire dits **symétrique** et **antisymétrique**. De plus, les déformations angulaires peuvent être **dans le plan** ou **hors du plan**.

Exemple : Cas de la molécule linéaire de dioxyde de carbone (CO_2)

$n = 3$; $3 \times 3 - 5 = 4$. Ces 4 modes normaux de vibration sont :



III - ANALYSE SPECTRALE

III.1 - Appareillage

Les éléments principaux d'un spectromètre IR sont une source de rayonnement infrarouge, un monochromateur, un détecteur du signal et un enregistreur.

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres infrarouges :

- La première, et la plus ancienne, est dite à **balayage**
- La seconde est dite à **transformée de Fourier (FT-IR)**.

Spectromètre IR à balayage

Le spectromètre à balayage se présente la plupart du temps sous la forme d'un double faisceau.

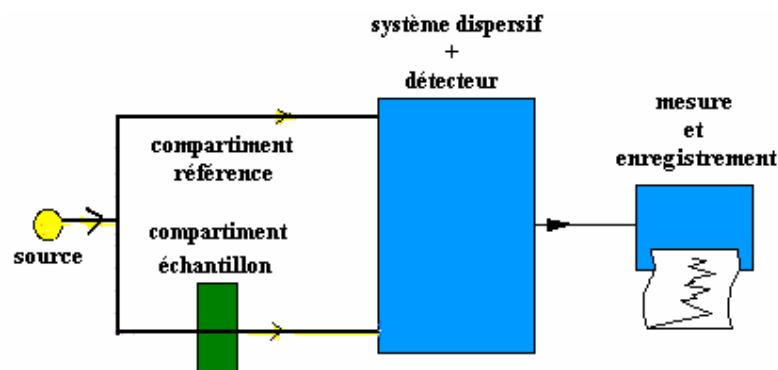


Schéma de principe d'un spectromètre IR à double faisceau

Le premier faisceau est destiné à recevoir l'échantillon à analyser et le second la référence. Les signaux de chaque faisceau sont combinés puis un *système dispersif* ou *monochromateur* sépare les différentes longueurs d'onde présentes, dont l'intensité est ensuite mesurée par le détecteur. Ce dernier est couplé à un enregistreur.

La source Le choix de la source dépend de la région d'étude. Dans la plupart des cas, on travaille dans la région de l'*infrarouge moyen* ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). On utilise alors une source **Global** à base de carbure de silicium.

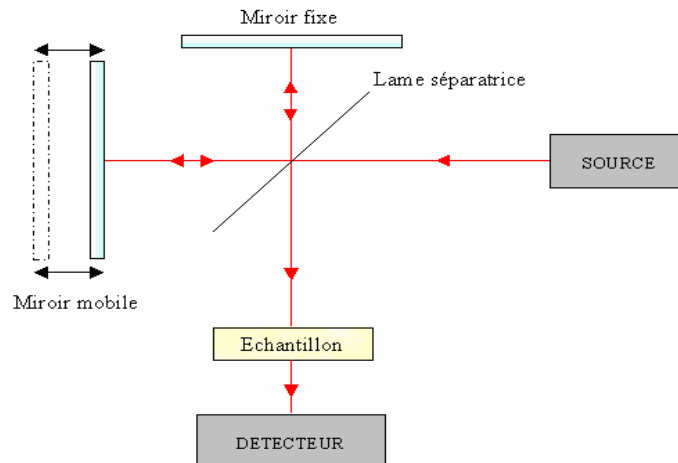
Le monochromateur L'échantillon est éclairé avec un rayonnement infrarouge polychromatique. Un système dispersif ou monochromateur est placé après l'échantillon. Pour les spectromètres à balayage, on utilise un système dispersif tels que les prismes ou les réseaux de diffraction.

Le détecteur La détection du signal a lieu par un composant assurant la conversion de la radiation incidente en un signal électrique qui sera amplifié et traité. En infrarouge, le détecteur utilisé est de type thermique. Il détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité.

Spectromètre à transformée de Fourier

Les éléments principaux sont identiques à ceux d'un spectromètre à balayage sauf pour le système dispersif qui est un interféromètre de Michelson.

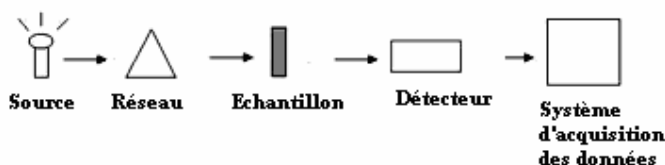
L'interféromètre possède trois principaux composants : une séparatrice, un miroir fixe et un miroir mobile.



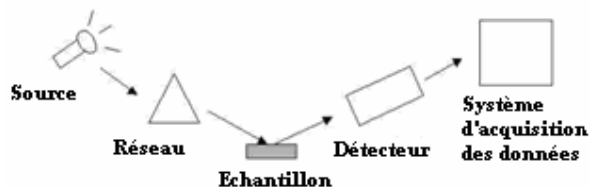
Remarque

La plupart des analyses IR se font en transmission. Cependant, les analyses par réflexion sont de plus en plus utilisées. Dans ce cas, le produit à analyser est déposé sur une surface réfléchissante et on analyse la lumière réfléchie.

Principe de la spectroscopie IR à transmission



Principe de la spectroscopie IR à réflexion



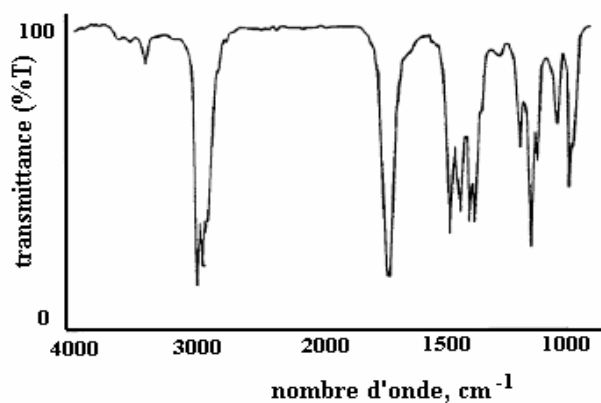
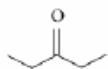
III.2 – Echantillonnage

Les échantillons peuvent être étudiés dans les états solide, liquide ou gazeux. Suivant l'état physique de l'échantillon, les techniques diffèrent. **Cf polycope de TP.**

III.3 - Allure d'un spectre IR

Tous les spectromètres infrarouges conduisent à un tracé, appelé **spectre infrarouge**, qui se présente sous forme d'une suite de bandes d'absorption, plus ou moins larges, exprimées en nombres d'onde (cm^{-1}). Si l'étude est faite en transmission, l'ordonnée peut être représentée en transmittance (%T) ou en absorbance $A = \log(1/T)$.

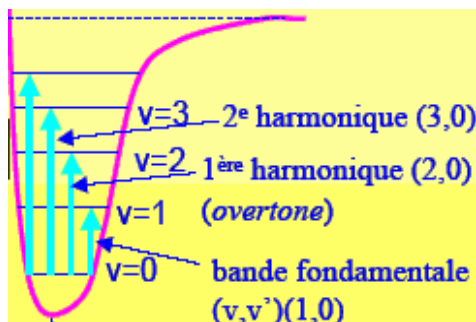
Spectre IR de la pentan-3-one



On attend théoriquement $(3n-6)$ modes normaux ou vibrations normales. Toutes ces vibrations n'apparaissent pas en IR : seules les vibrations produisant une *variation du moment dipolaire* provoquent une absorption. Néanmoins, d'autres bandes d'absorption peuvent apparaître.

Ainsi, le spectre IR contient :

- des **bandes fondamentales** dues aux vibrations correspondant aux transitions $v=0 \rightarrow v=1$
- des **bandes de combinaison** ($v_1 + v_2$ par exemple)
- des **bandes harmoniques** multiples de bandes fondamentales ($2v$ essentiellement).



Souvent, lors de l'analyse d'un spectre, les bandes harmoniques et les bandes de combinaison ne sont pas considérées.

III.4 - Interprétation des spectres

Dans la pratique, on ne cherche pas à identifier toutes les bandes compte tenu de leur grand nombre ; on vérifie seulement la présence ou l'absence d'une bande caractéristique d'un groupement fonctionnel donné.

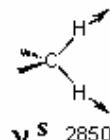
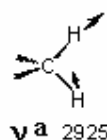
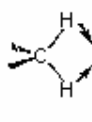
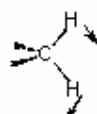
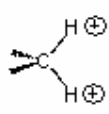
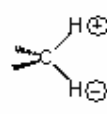
III.4.1 - Fréquences de groupe

La plupart des groupes d'une molécule comportent des liaisons qui peuvent être excitées presque indépendamment du reste de la molécule ($C=O$, $C-O$, $O-H$, $C=N$, $N-H$ etc...). A ces groupes correspondent des **fréquences d'absorption caractéristiques**, appelées **fréquence de groupe**, ne dépendant que peu de leur environnement.

Les vibrations caractéristiques des groupements sont les mouvements d'élongation ainsi que quelques modes de déformation.

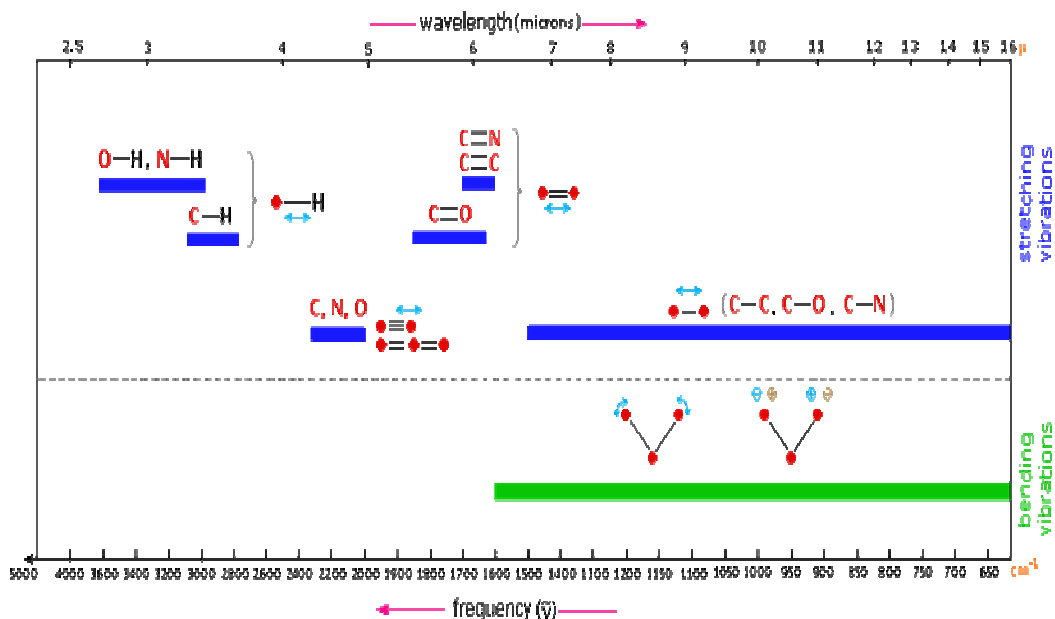
Notations :

- ① Vibrations d'élongation : appelées vibrations de valence ou stretching, notées ν .
- ② Vibrations de déformation : notées δ pour la déformation dans le plan et γ pour la déformation hors du plan.
- ③ Groupements possédant des liaisons identiques tels que NH_2 , CH_3 , CH_2 .. : les liaisons sont couplées et vibrent simultanément conduisant à des mouvements symétriques et antisymétriques. Pour leurs mouvements de déformation, plusieurs notations sont utilisées comme on peut le noter pour l'exemple du méthylène.

vibrations de valence*vibrations de déformation dans le plan*Cisaillement
(scissoring)Rotation
(rocking)*vibrations de déformation hors du plan*Balancement
(wagging)Torsion
(twisting)**III.4.2 - Différentes zones du spectre IR**

Les molécules qui contiennent des fonctions identiques (C=O, C-O, O-H, N-H, C=C...) présentent sur leurs spectres IR des bandes semblables, 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.

Ceci a permis d'établir des zones de corrélation entre nombres d'onde et groupements.



La région des vibrations de valence des liaisons simples ($900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) et des vibrations de déformation ($< 1600\text{ cm}^{-1}$), 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.

Les fréquences caractéristiques des principaux groupements sont également regroupées dans des tables (Cf TD).

III.4.3 - Analyse fonctionnelle

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)...

Il n'est pas question de faire une analyse complète des spectres mais seulement de reconnaître les principales bandes de vibration en s'appuyant sur les tables fournies.

III.4.3.1 - Les principaux groupements

a - Groupements CH

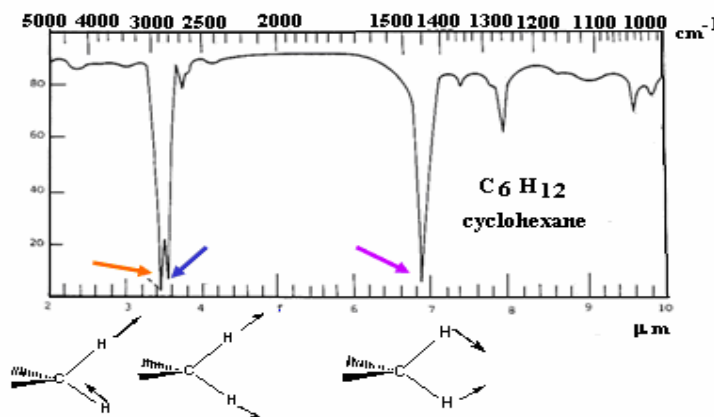
Les bandes correspondant aux vibrations $\nu_{\text{C-H}}$ sont présentes aux alentours de 3000 cm^{-1} .

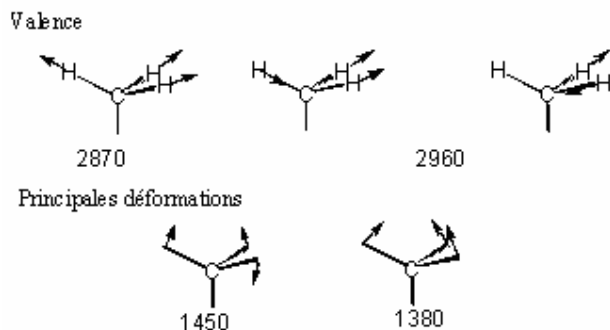
- Si $\nu_{\text{C-H}} > 3000\text{ cm}^{-1}$, alors il s'agit d'un CH fixé sur un carbone sp^2 ou sp .
 - * ν_{CH} entre $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$: CH fixé sur une double liaison ou sur un cycle aromatique.
 - * $\nu_{\text{CH}} \approx 3300\text{ cm}^{-1}$, il s'agit d'un proton fixé sur une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$.
- Si $\nu_{\text{CH}} < 3000\text{ cm}^{-1}$, alors la liaison CH part d'un carbone tétraédrique (CH dit aliphatique).

Les fréquences des vibrations de déformation des C-H dépendent aussi du type d'hybridation et de la nature des groupements (Cf Tables).

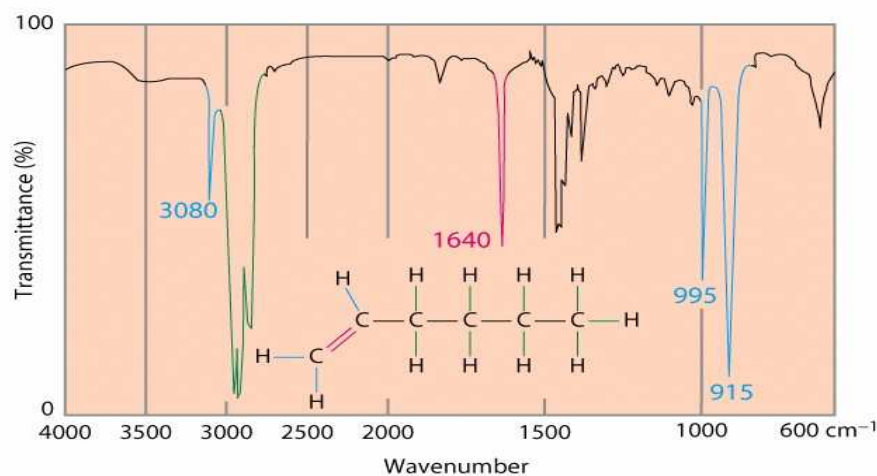
Exemples

Groupeement CH_2



Groupelement CH₃:**b - Liaisons carbone-carbone**

La bande due à la vibration $\nu_{C=C}$ d'un alcène est située vers 1600 cm^{-1} . Son existence confirme souvent les indications données par une bande $\nu_{CH} > 3000\text{ cm}^{-1}$.



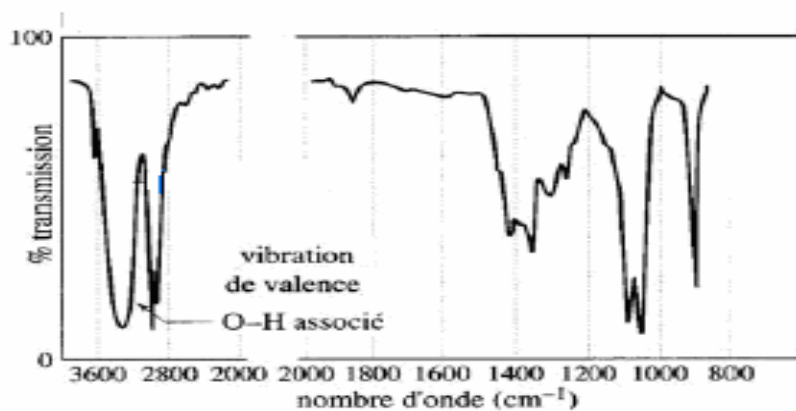
Pour un cycle benzénique, on observe 4 bandes (au plus) correspondant aux vibrations ν_{C-C} des liaisons du cycle vers $1600, 1580, 1500$ et 1450 cm^{-1} .

La vibration $\nu_{C\equiv C}$ des alcynes est située vers 2100 cm^{-1} (Cf Tables).

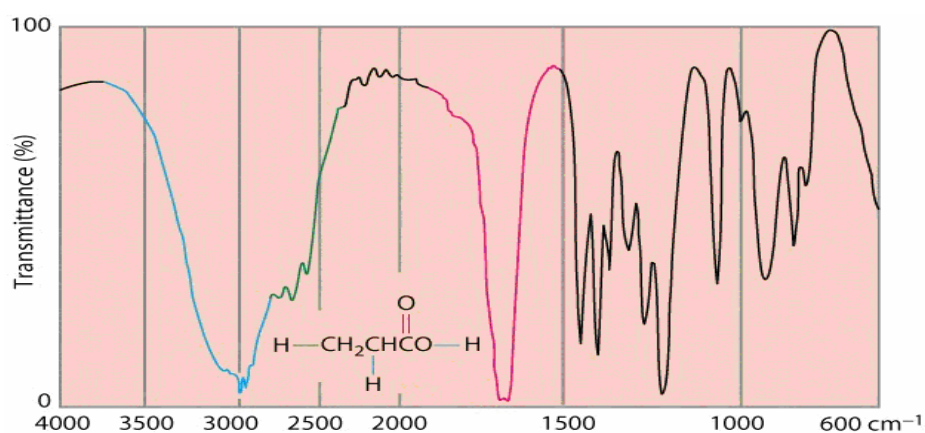
c - Groupelements OH

La bande due à ν_{OH} est très reconnaissable et dépend de l'existence ou non de liaison hydrogène entre H et un autre atome.

Pour un alcool, la bande ν_{OH} d'un OH associé par liaison hydrogène est située au voisinage de 3300 cm^{-1} .

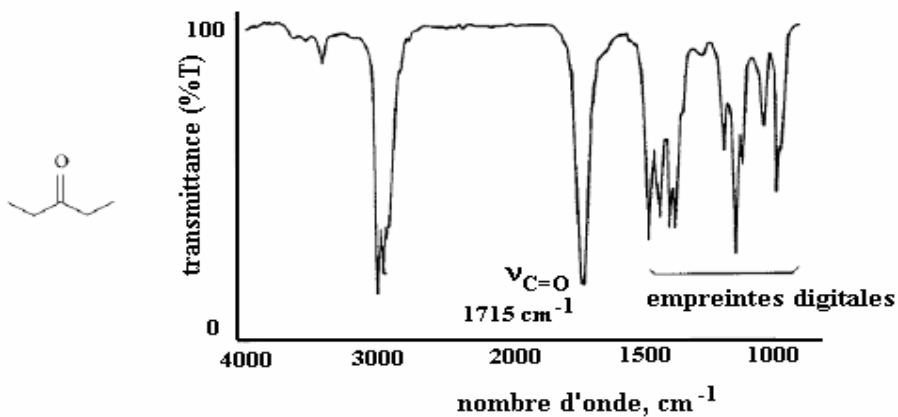


Pour le OH d'un acide carboxylique, la bande ν_{OH} est plus large et plus complexe.



d - Groupelements C=O

La bande due à $\nu_{C=O}$ est une des plus caractéristiques en IR ($1650-1800\text{ cm}^{-1}$). La forte polarité de la liaison C=O la rend très intense et donc très reconnaissable.



III.4.3.2 - Méthode d'étude

① On commence d'abord par dépouiller le spectre en partant des hautes fréquences et en notant pour chaque bande semblant caractéristique la fréquence en cm^{-1} et l'intensité (TF : très forte, F : forte, M ; moyenne à forte, m : moyenne à faible, f : faible, tf : très faible).

② On prendra garde à ne noter pour la zone inférieure à 1400 cm^{-1} que les bandes ressortant très nettement de l'empreinte digitale.

③ La consultation des tables de fréquences caractéristiques et le croisement des résultats permet à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupes correspondants.

④ On peut ensuite rechercher des renseignements complémentaires dans le reste du spectre et préciser les attributions proposées.