

CH VI Spectroscopie infrarouge

I - Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de $0,8\mu\text{m}$ à $1000\mu\text{m}$. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ($0,8$ à $2,5\mu\text{m}$), le moyen infrarouge ($2,5$ à $25\mu\text{m}$) et le lointain infrarouge (25 à $1000\mu\text{m}$)

II. Principe de la spectroscopie infrarouge

1. Niveaux vibrationnels :

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Le rayonnement IR émis par la source n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente.

L'énergie propre d'une molécule peut en première approximation être décomposée en trois termes indépendants :

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{v}} + E_{\text{r}}$$

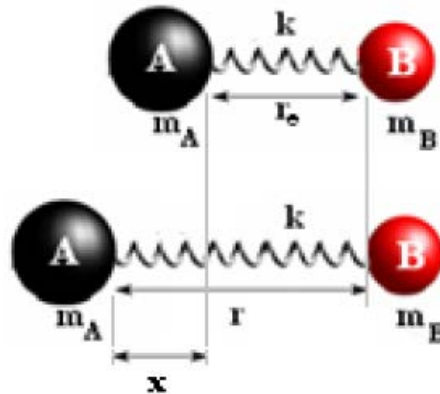
E_{el} : énergie électronique.

E_{v} : énergie vibrationnelle, associée aux mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre sans mouvement d'ensemble.

E_{r} : énergie rotationnelle, associée aux mouvements de rotation de la molécule autour d'un axe passant par le centre d'inertie.

a- Molécule diatomique

Les molécules diatomiques (composées de deux atomes), ne vibrent que d'une seule façon, ils se déplacent, comme s'ils étaient attachés par un ressort, en se rapprochant et s'éloignant l'un de l'autre : c'est la vibration de valence. On peut donc représenter une molécule diatomique comme étant constituée de deux masses (m_A et m_B) reliées par un ressort de constante de force k et de longueur r , qui se tend et se détend à une certaine fréquence ν . Le modèle mathématique employé est alors celui du vibreur harmonique.



On a $F = -kx = m \gamma = m \frac{d^2x}{dt^2}$ donc $kx = -m \frac{d^2x}{dt^2}$

C'est l'équation différentielle d'un mouvement la solution est : $x = A \cos 2\pi \nu t$

Il vient $-k/m A \cos 2\pi \nu t = -4\nu^2 \pi^2 A \cos 2\pi \nu t$

$$\text{D'où } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

La fréquence de vibration ne dépend que des propriétés du système par k et m . Il n'y a qu'une fréquence caractéristique d'un système.

Avec deux masses m_1 et m_2 reliées entre elles par un ressort, le calcul équivalent, fait apparaître la masse réduite :

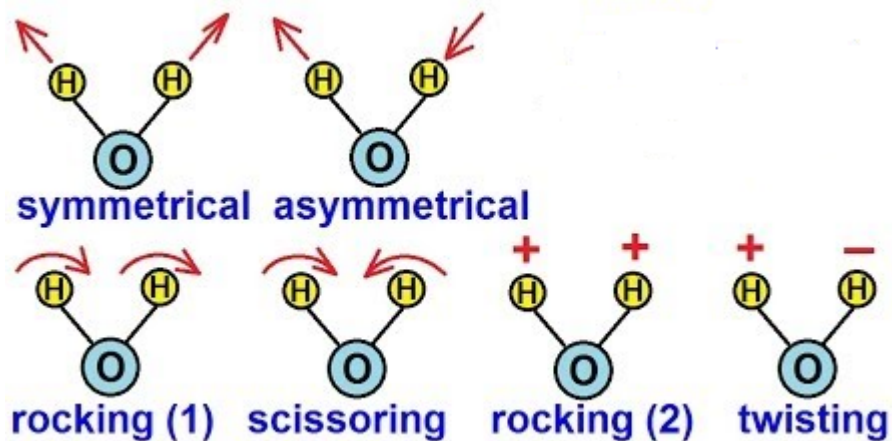
$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \text{ on a } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ c'est la Loi de Hooke}$$

La fréquence d'élongation dépend à la fois de la masse des atomes et de la force de la liaison. Avec la quantification, l'énergie du vibreur se trouve quantifiée selon $E_v = h\nu (v + 1/2)$, v est le nombre quantique de vibration.

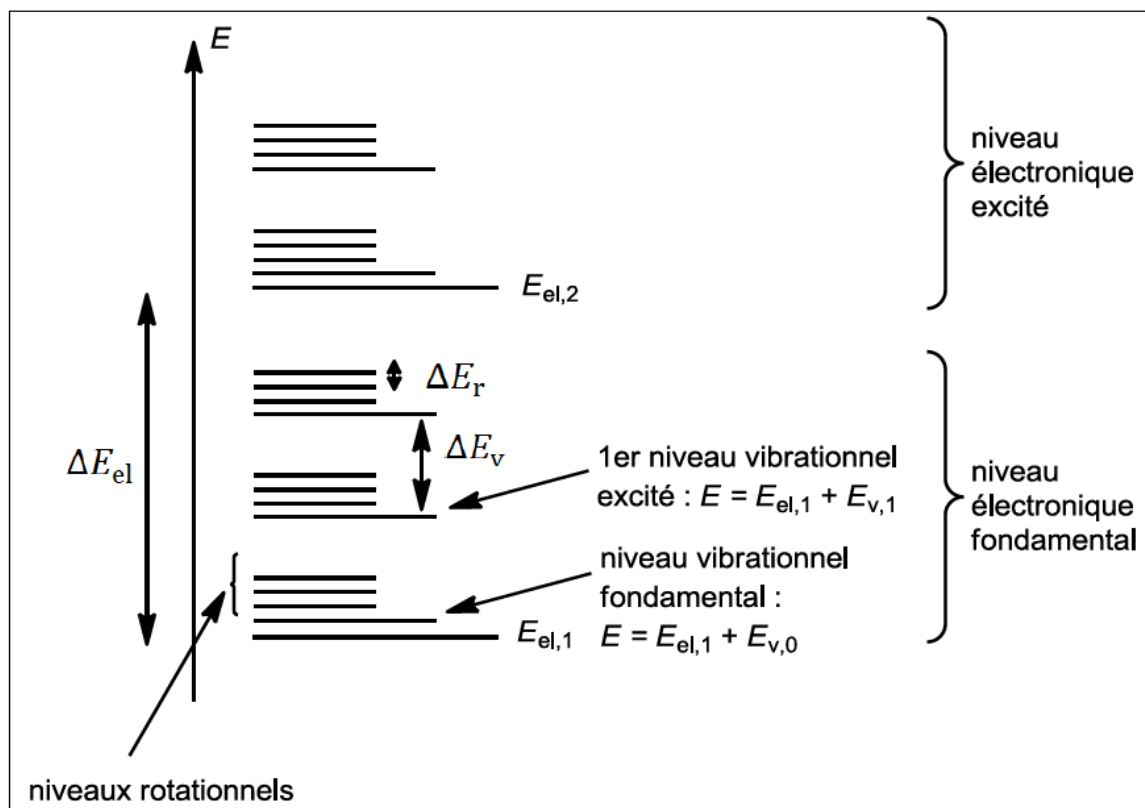
$$\text{D'où : } E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v + 1/2)$$

b- Molécules polyatomiques.

Les molécules sont plus complexes et ont beaucoup de liaisons, et les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui conduit à des absorptions infrarouges à des fréquences caractéristiques qui peuvent être liées à des groupes chimiques. Ainsi par exemple, les atomes d'un groupe CH_2 , peut vibrer de six manières différentes : étirements (*stretching*) symétriques et antisymétriques, cisaillement (*scissoring*), bascule (*rocking*), agitation hors du plan (*wagging*) et torsion (*twisting*) :



Les niveaux vibrationnels sont schématisés par le diagramme de Jablonski.



2. Sources lumineuses de radiations IR

a. Sources thermiques

Dans les sources thermiques, la radiation lumineuse est le résultat de l'échauffement d'un filament métallique parcouru par un champ électrique. Les sources thermiques présentent de nombreux avantages. Elles émettent des radiations lumineuses couvrant une grande plage de longueurs d'onde. L'intensité

de la source est forte, ce qui réduit les problèmes d'amplification du signal. Enfin, les sources thermiques restent stables pendant de longues périodes.

Les filaments des sources thermiques émettent de l'énergie d'une manière comparable à celle d'un *corps noir*. L'énergie émise W pour toutes les longueurs d'onde augmente rapidement en fonction de la température $W = \sigma T^4$ loi de **Stefan-Boltzmann** avec la constante de **Stefan-Boltzmann** $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$. En fonction de la longueur d'onde W est donnée par la relation de Planck :

$$W(\lambda, T) = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \right) \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

Dans le moyen infrarouge, les sources les plus utilisées sont :

- filament de globalar : c'est une baguette de carbure de silicium SiC, Il fonctionne à des températures de l'ordre de 1300 °C et rayonne un spectre continu entre 10000 et 250 cm^{-1} avec une émission maximale à 5300 cm^{-1} .
- filament de Nichrome : c'est un fil résistant dont l'émission infrarouge entre 2 et 15 μm .

Dans le domaine du proche IR, les lampes les plus utilisées sont en quartz-tungstène-halogène (QTH) (gamme spectrale : 250-2500 nm)

* Dans le domaine du lointain IR, la source est une lampe à vapeur de mercure (limite : 10 cm^{-1}).

b. Diodes émettrices de lumière

Les diodes émettrices de lumière (DEL) utilisent un semi-conducteur à base de gallium à jonction de type *p-n*. Un potentiel adéquat amène les électrons et les trous à se recombiner, de sorte que l'énergie est libérée sous forme de lumière, dans une bande étroite de longueur d'onde. Les DEL les plus communes à base de GaAs, émettent dans la région 900-970 nm, avec des bandes passantes comprises entre 20 et 100 nm.

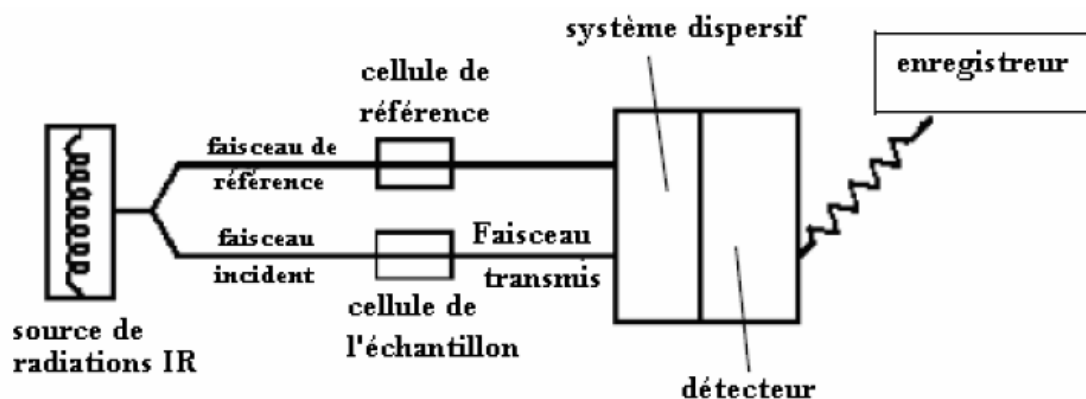
Les DEL sont très stables en longueur d'onde et très robustes. Contrairement aux sources thermiques, elles peuvent être allumées et éteintes très rapidement et un grand nombre de fois.

III - Types de spectromètres

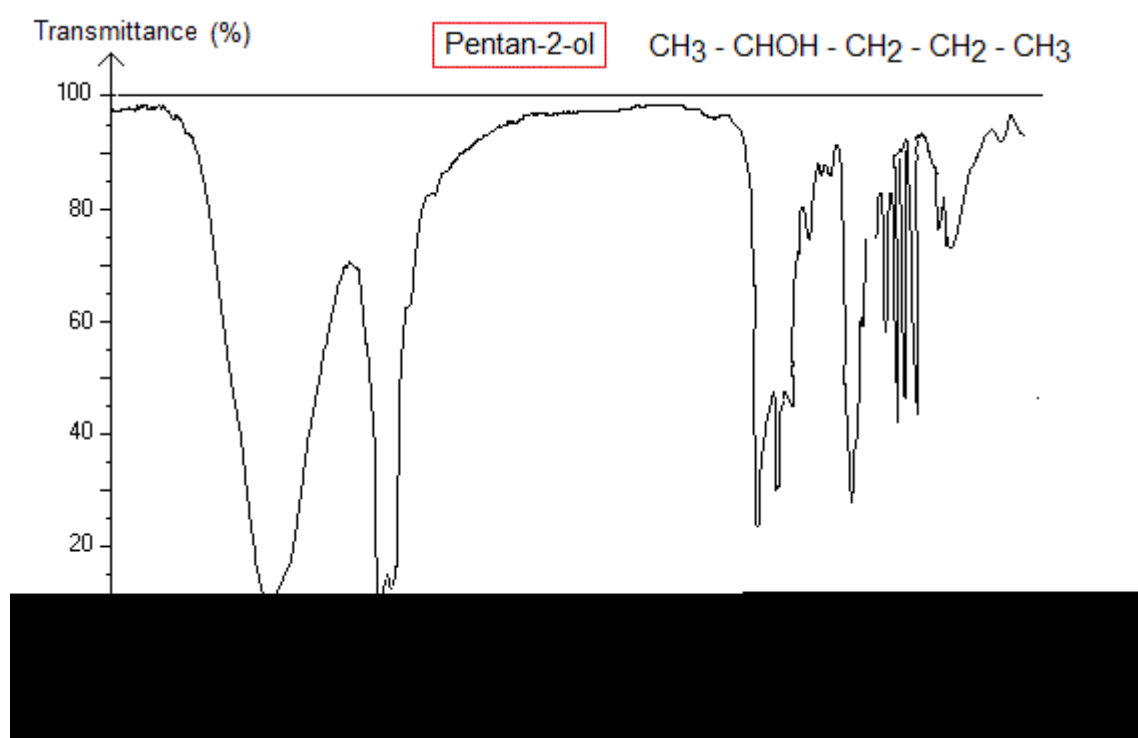
Il existe deux grands types d'appareils. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde.

1. Spectromètres dispersifs

Les premiers spectromètres infrarouges sont de type dispersif. Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur la figure 4 :

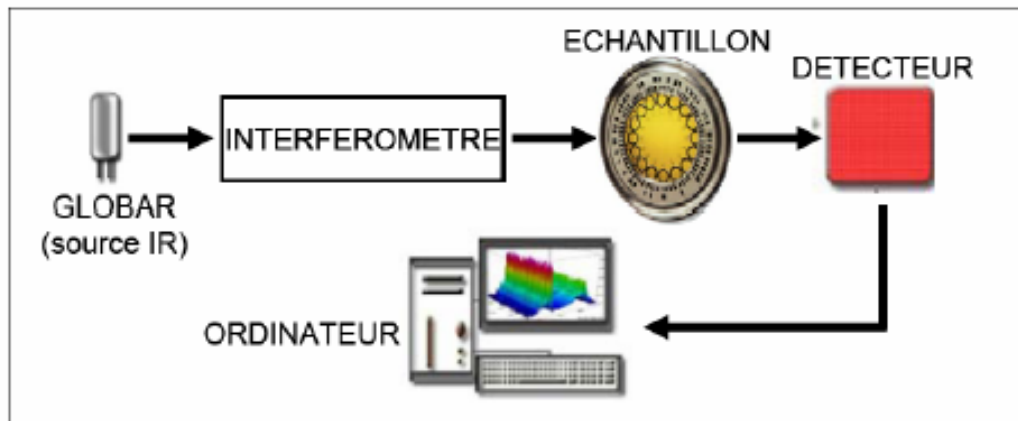


Ces instruments séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme ou de réseaux, éléments dispersifs plus efficaces. Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. On obtient des spectres qui mesurent la transmittance en fonction du nombre d'onde : $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ exprimé en cm^{-1} .



Les détecteurs utilisés antérieurement étaient de type thermique.

III.2 - Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs)



Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties :

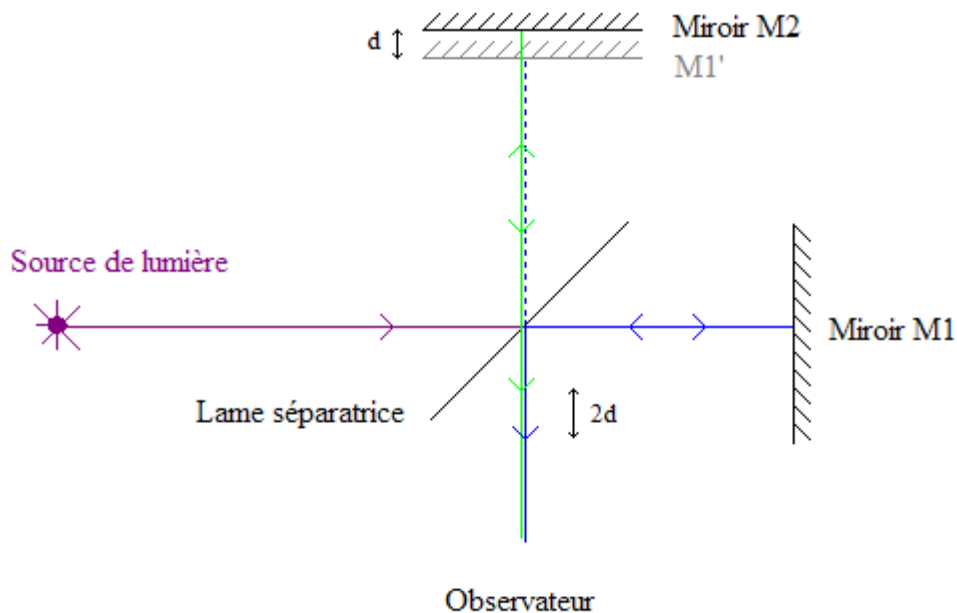
- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible
- Le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

L'interféromètre :

Cet instrument permet de mesurer les longueurs d'onde par production d'interférences. L'interféromètre de Michelson (1891) utilisé pour la mesure est formé d'une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile. Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, bouge à une vitesse constante le long de son axe ($d = \text{qq mm}$). Donc, un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause du miroir mobile. La phase des ondes sur ces deux trajets optiques est donc modifiée en déplaçant le miroir mobile.

Ces deux faisceaux se recombinent alors sur la séparatrice. Le signal sortant de l'interféromètre résulte en ces 2 faisceaux interférant entre eux (interférogramme) : quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive ($\delta = n\lambda$).

Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du moitié de la longueur d'onde ($\delta = (2n+1)\lambda/2$). L'ensemble des interférences positives et négatives produit un interférogramme. De manière générale, lorsqu'on fait varier d , on observe alternativement des maxima et des minima au niveau de l'intensité du faisceau résultant.



Pour une source monochromatique, l'interférogramme du faisceau résultant correspond à une courbe sinusoïdale : $I(\delta) = I_0 \cos(2\pi\nu\delta)$ où δ représente la différence de marche = $2d$. Pour une source continue, il faut faire la somme sur

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

Le faisceau sortant de l'interféromètre est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Il arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est une signature de l'intensité en fonction du déplacement du miroir $I=f(\delta)$. Cet interférogramme ne peut être interprété directement.

L'interférogramme est traité par Transformée de FOURIER. C'est un processus mathématique permettant de décomposer un signal complexe, fonction du temps, en une somme de signaux simples de fréquences connues.

La *transformée de Fourier* est calculée à l'aide d'un ordinateur qui permet de visualiser finalement le spectre $I = f(\nu)$.

Avantages de la spectroscopie FT-IR

- Rapidité: du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes. Un spectre de 800-8000 cm^{-1} de résolution de 2 cm^{-1} , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en 1 seconde au même rapport signal/bruit.
- Reproductibilité et fiabilité
- Haute résolution spectrale
- Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.
- Calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile.
- Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs. La possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit.