

PROJET DE FIN D'ETUDES

Filière : Sciences de la matière physique

SMP

SEMESTRE : S6

Spectroscopie optiques :

UV-Visible et Infrarouge

Réalisé par :

- **Loubna Affif**
- **Latifa Mouafik**

Sous la direction du Professeur : Brahim AZIZE

Soutenu le : 14 juin 2016 devant le Jury :

L. Bahmad : Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat

N. EL Khayati : Professeur à la Faculté des Sciences de Raba

B. Azize : Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat

Année universitaire: 2015-2016

Spectroscopie optiques : UV-Visible et Infrarouge

Remerciements

*Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer notre vifs remerciements pour notre grand et respectueux professeur, Monsieur **B.AZIZE** Professeur à la faculté des sciences de Rabat, d'avoir accepté de nous encadrer pour notre projet de fin d'études, ainsi que pour son soutien, ses remarques pertinentes et son encouragement.*

*Nous remercierons également Monsieur **L. Bahmadet** Monsieur **N. El Khayati**, professeurs à la faculté des sciences Rabat, d'avoir consacré de leur précieux temps à ce mémoire et d'avoir accepté d'être membre de jury.*

Table des matières

Introduction générale :

Chapitre I : Spectroscopie UV-Visible:

2

Introduction : 2

I. Généralité : 2

1. Définition de la spectroscopie UV-visible : 2
2. Bref historique : 2
3. Onde électromagnétique : 3
4. Rayonnement électromagnétique : 4
5. Spectre électromagnétique : 4
6. Orbitale moléculaire : 6
7. Moment dipolaire : 6
8. Molécule polaire et apolaire : 7

II. Spectroscopie UV-visible : 7

1. Définition : 7
2. Principe : 7
3. Spectre de l'UV-visible : 7
4. Spectroscopie d'absorption et d'émission : Transition radiatives et non radiatives : 8
5. Effet de l'environnement sur les transitions électroniques des molécules soluté : 18
6. Conclusion : 20
7. Bibliographie : 21

Introduction générale

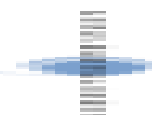
La spectroscopie optique exploite les interactions entre les rayonnements électromagnétiques avec la matière, pour caractériser la molécule et donner sa composition et sa configuration.

Chaque molécule est caractérisée par un ensemble de niveaux d'énergie. Les transitions entre ces niveaux d'énergie conduisent à des caractéristiques spectrales spécifiques à chaque type de molécules. Ceci permet d'identifier les composés étudiés et de les quantifier. Les molécules peuvent présenter des transitions électroniques (UV-visible), ou des transitions vibrationnels (infrarouge), ou des transitions rotationnelles (microondes), quand elles sont sous l'action d'un rayonnement électromagnétique qui possède la longueur d'onde nécessaire à la transition, ce qui donne un spectre d'absorption.

La spectroscopie UV-visible détecte les transitions électroniques entre l'état fondamental et les états excités de la molécule. Elle est aussi utilisée pour son aspect quantitatif, en effet la concentration du produit est proportionnelle à sa densité optique (loi de Beer-Lambert), ce qui permet le dosage des solutions.

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption. Les liaisons absorbent le rayonnement infrarouge de longueurs d'onde spécifiques dépendant de leur nature et de leur conformation. C'est pour cela que les informations données par le spectre permettent l'identification et le dosage des échantillons étudiés ainsi que l'étude des interactions entre différents composants.

Ce mémoire est divisé en deux chapitres, le premier est consacré à la spectroscopie UV-Visible, tandis que le chapitre deux est dédié à la spectroscopie infrarouge.



Chapitre I : spectroscopie UV-Visible

Introduction :

La spectroscopie UV-visible est une technique, qui joue un rôle très important dans l'étude de tout ce qui concerne l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique, dont la longueur d'onde appartient au domaine de proche ultra-violet, ou au domaine du visible. L'étude de l'absorption présente la partie la plus grande de cette technique.

La spectroscopie d'absorption dans l'ultra-violet et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

En effet, cette technique permet d'analyser les différentes transitions électroniques des molécules, ions ou complexes, et analyser les effets du milieu environnant (pH, polarité, température...) sur les molécules, ions ou complexes

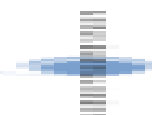
I. Généralité :

1. Définition de la spectroscopie :

La spectroscopie est l'étude du rayonnement électromagnétique absorbé, émis ou diffusé par les atomes ou les molécules. La spectroscopie, grâce à l'analyse de l'interaction des rayonnements électromagnétique avec la matière, fournit des informations sur la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules.

2. Bref historique :

L'histoire de la spectroscopie commence avec la théorie des couleurs proposée par Isaac Newton en 1672. La lumière, blanche, est décomposée par un prisme en ses composantes élémentaires constituant les sept couleurs de l'arc en ciel. Ces couleurs sont en fait une succession de radiations visibles de longueurs d'onde continuellement variables.



En 1803, Inglefield suggéra qu'il pouvait y avoir des rayons invisibles au-delà du violet. L'existence de ces rayons ultraviolets fut démontrée par Ritter et Wollaston.

Le physicien Gustav Robert Kirchhoff et le chimiste Robert Wilhelm Bunsen énoncèrent, en 1860, le principe de l'analyse chimique fondée sur l'observation du spectre.

Au début du XX^{ème} siècle, il n'existait que quelques spectromètres permettant d'étudier ces radiations. Après 1945, leur nombre s'est accru dans des proportions considérables. Cela est dû d'une part au développement de la technologie et d'autre part à l'utilisation croissante de la spectroscopie.

3. Onde électromagnétique :

a. Définition :

Une onde électromagnétique est la résultante d'un champ électrique et d'un champ magnétique, perpendiculaires entre eux, dont les amplitudes varient de façon sinusoïdale au cours du temps. Comme le montre la figure ci-dessous

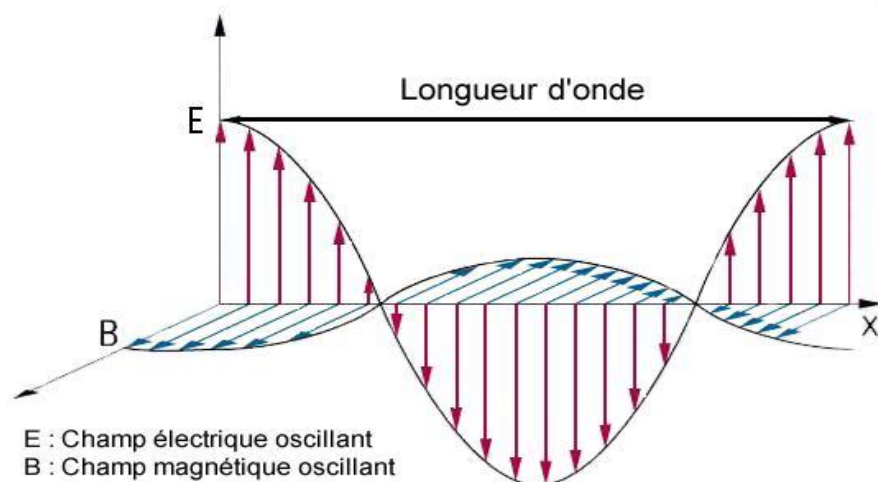
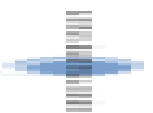


Figure 1 : onde électromagnétique[1].

b. Les caractéristiques :

La longueur d'onde (λ) : C'est la distance séparant deux crêtes successives, elle est mesurée en mètre. Elle exprime le caractère oscillatoire périodique de l'onde dans l'espace.



La période (T):C'est le temps nécessaire pour que l'onde effectue un cycle. L'unité est la seconde.

La fréquence (v):C'est inverse de la période, elle traduit le nombre de cycles par unité de temps, elle s'exprime en Hertz.

La longueur d'onde λ et la fréquence ν sont inversement proportionnelles :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} (1)$$

Où

ν : la fréquence,

c : célérité de la lumière, $c=2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m/s}$,

λ : la longueur d'onde.

4. Le rayonnement électromagnétique :

Un rayonnement électromagnétique désigne une perturbation des champs électrique et magnétique, il est considéré comme une forme d'énergie constituée d'onde ou bien de phénomène vibratoire[2].

Le rayonnement électromagnétique a comme vecteur le photon, particule dépourvue de masse. Son énergie est donnée par :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} (2)$$

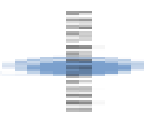
Où

h : la constante de Planck $h=6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$.

5. Spectre électromagnétique :

a. Définition :

Un spectre électromagnétique est la décomposition d'un rayonnement électromagnétique en fonction de sa longueur d'onde (sa fréquence) ou de l'énergie de ses photons, comme indiqué sur la figure 2.



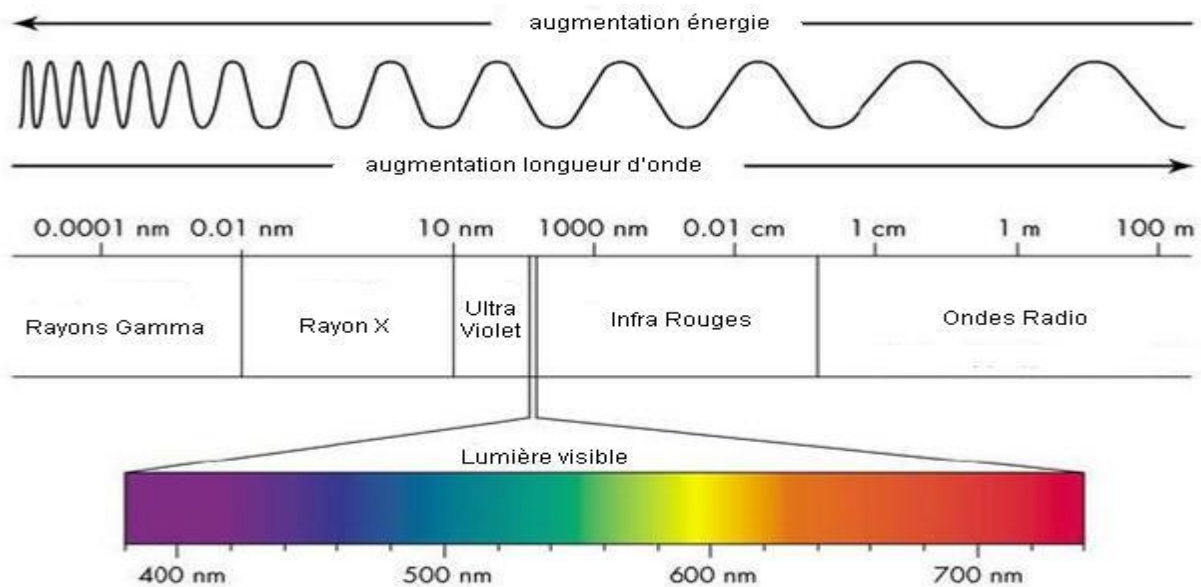


Figure 2 : spectre électromagnétique.

Le spectre électromagnétique s'étend des ondes radio à la longueur d'onde élevée jusqu'au rayons gamma à longueur d'onde courte.

Chacun de ces domaines a un rayonnement électromagnétique particulier, caractérisé par sa longueur d'onde, correspond à un type de spectroscopie particulière qui sert à étudier l'interaction de la matière avec ce rayonnement.

b. Les différents types de spectres :

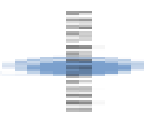
- **Spectre continue :**

Lorsqu'on décompose la lumière blanche du Soleil à l'aide d'un prisme on observe un éventail de couleurs. On dit que la lumière blanche possède un spectre continu, car on passe d'une couleur à une autre sans interruption dans la succession des couleurs.

Tout corps (gazeux ou solide) sous haute pression et à haute température, donne naissance à un spectre continu de lumière.

- **Spectre de raie d'émission :**

Si on analyse la lumière émise par un gaz peu dense et chaud, à l'aide d'un prisme, on constate que le spectre de la lumière émise est constitué de deux raies fines très intenses dans la partie jaune du



spectre, se détachant sur fond noir. Le spectre obtenu est discontinu et il est constitué d'un nombre limité de radiations.

- **Spectre de raie d'absorption :**

Les atomes peuvent non seulement émettre de la lumière mais également en absorber. Lorsqu'un gaz à basse pression et à basse température est traversé par de la lumière blanche, le spectre de la lumière transmise est constitué de raies noires se détachant sur le fond coloré du spectre de la lumière blanche : c'est un spectre de raies d'absorption. La propriété importante de ce spectre de raies d'absorption est que ses raies se produisent au même endroit que les raies d'émission : le gaz absorbe les radiations qu'il serait capable d'émettre s'il était chaud[3].

6. Orbitale moléculaire :

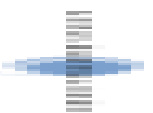
Les orbitales moléculaires sont le résultat du recouvrement des orbitales atomiques des atomes qui se combinent entre eux.

Par recouvrement de deux orbitales atomiques en provenance de deux atomes identiques ou différents, il se forme invariablement deux orbitales moléculaires. Une de ces orbitales est caractérisée par une énergie basse et est, dès lors, la plus stable. Cette orbitale porte le nom d'orbitale liante. L'autre orbitale est caractérisée par une énergie élevée et est, dès lors, la moins stable. Cette orbitale porte le nom d'orbitale anti-liante.[11]

7. Moment dipolaire :

Deux charges égales en valeur absolue mais de signe opposé, $+q$ et $-q$, séparées par une distance r , constituent un dipôle.

Si on considère une molécule diatomique polaire dans laquelle chaque atome porte une charge partielle $+\delta$ ou $-\delta$, où $0 < \delta < |Q_e|$:



Le moment dipolaire est alors un vecteur qui se dirige vers l'atome le moins électronégatif[4]:



On caractérise alors ce dipôle électrique par son vecteur moment dipolaire orienté de la charge négative vers la charge positive, de norme :

$$\mu = \delta \cdot d$$

1. Molécule polaire et apolaire :

La géométrie d'une molécule et l'électronégativité des atomes permettent d'évaluer la polarisation de celle-ci. Certaines molécules sont polaires (leur moment dipolaire est non nul) et d'autres apolaires (ou non polaires: leur moment dipolaire est nul). Le caractère dipolaire d'une molécule dépend non seulement de la polarité des liaisons mais également de la polarité globale de la molécule.

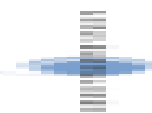
II. Spectroscopie UV-visible :

1. Définition :

La spectroscopie UV-visible est une technique mettant en jeu le rayonnement électromagnétique dont les longueurs d'ondes se trouvent dans l'ultraviolet (200-400nm) ou dans le visible (400-750nm).

2. Principe :

Le principe de la spectroscopie UV- Visible repose sur la transition d'un état fondamentale vers un état excité d'un électron d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme de photon. Dans l'état fondamentale, un atome ou une molécule se trouve dans son état de plus basse énergie, c'est-à-dire que



tous les électrons sont réparties sur des orbitales atomiques de plus basse énergies avec pas plus de deux électrons par orbitale [5].

3. spectre de l'UV-visible :

a. spectre de l'ultra-violet :

La région de l'ultraviolet s'étend de 10 nm à 400 nm, mais les spectrométries UV usuels ne permettent le tracé des spectres que pour les longueurs d'onde comprises entre 200nm et 400nm : proche UV (entre 10 nm et 200nm : l'UV-lointain).

b. spectre du visible :

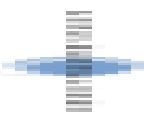
La région du visible s'étend de 400nm à 750nm ; cette gamme de mesure est atteinte avec le même type de spectrométrie que celui utilisé en UV.

La fenêtre du visible est la seule fenêtre du spectre électromagnétique qui est perceptible par l'œil humain. C'est la portion du spectre qui permet de visualiser les couleurs.

En effet, la lumière blanche émise par le soleil, lorsqu'elle passe à travers un prisme, elle est décomposée en une multitude de couleurs constituantes, qui vont du violet au rouge en passant par le bleu, le vert, le jaune et l'orange.



Figure 3 : spectre du visible à travers un prisme [6].



4. Spectroscopie d'absorption et d'émission : Transition radiatives et non radiatives :

L'interaction électromagnétique caractérise l'aptitude d'un édifice atomique à voir son énergie modifiée par l'action d'un rayonnement électromagnétique. Soit un système atomique pouvant être caractérisé par deux niveaux énergétiques quantifiés E1 et E2 (avec $E1 < E2$), Si le rayonnement électromagnétique permet de passer du niveau E1 au niveau E2, le système doit acquérir de l'énergie. On parle alors d'absorption. A contrario, le passage du niveau E2 au niveau E1 conduit à une libération d'énergie, il s'agit d'émission.

L'absorption ou l'émission d'énergie se fait alors sous forme d'onde électromagnétique, dont l'énergie dépend fortement de l'ordre de grandeur de la différence d'énergie entre les deux états, notée ΔE , et donc intrinsèquement de la nature des niveaux concernés [7].



Figure 4 : absorption et émission d'un rayonnement.

a. Niveaux d'énergie des atomes et des molécules :

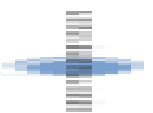
A l'échelle atomique, la matière est constituée d'assemblage de particules élémentaires, c'est-à-dire qu'elle n'est pas continue, l'énergie ne peut prendre que des valeurs discrètes. L'énergie totale d'un édifice moléculaire peut se mettre sous la forme de la somme suivante :

$$E = E_{\text{él}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} \quad (4)$$

Avec :

$E_{\text{él}}$: l'énergie électronique,

E_{vib} : l'énergie vibrationnelle,



E_{rot} : l'énergie rotationnelle.

E_{trans} : l'énergie de translation du système.

Les termes $E_{\text{él}}$, E_{vib} et E_{rot} sont quantifiées (de nature quantique), par contre le terme E_{trans} peut prendre ses valeurs dans un continuum d'énergie car il correspond à un mouvement macroscopique du centre de gravité de l'édifice.

Les différents niveaux d'énergie peuvent être présentés sur le diagramme énergétique simplifié suivant :

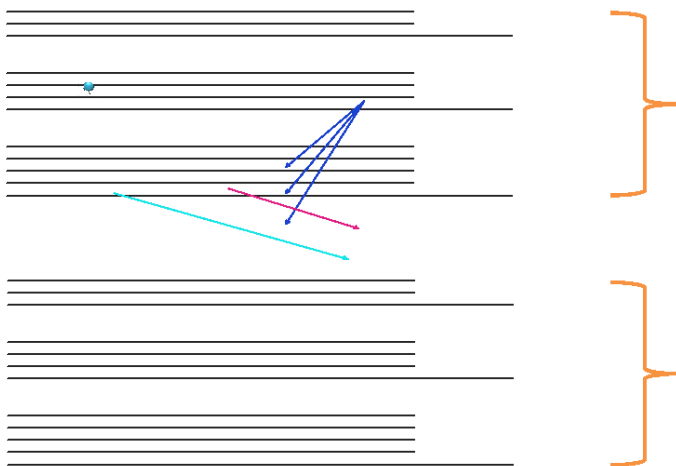
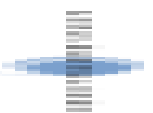


Figure 5 : Diagramme énergétique simplifié d'une molécule.

Les écarts énergétiques entre deux niveaux consécutifs (électronique ΔE_e , rotationnel ΔE_r , vibrationnelle ΔE_v) ne sont pas du même ordre de grandeur : $\Delta E_e \gg \Delta E_r \gg \Delta E_v$

Compte tenu des énergies mises en jeu, il est clair que séparer l'énergie totale en parties purement électronique, vibrationnelle et rotationnelle, n'est pas qu'une approximation : les valeurs des niveaux d'énergie ne sont pas rigoureusement indépendantes. En conséquence, factoriser la fonction d'onde en un produit relatif aux contributions électronique, vibrationnelle et rotationnelle exclusivement, constitue également une approximation. Il existe plusieurs causes physiques conduisant au couplage entre la vibration et la rotation. Similairement, il peut exister un couplage entre l'énergie électronique et vibrationnelle : c'est le couplage vibronique. La prise en compte de toutes les formes possibles de couplage entre



les divers formes de l'énergie peut s'avérer très complexe, mais parfois nécessaire à l'interprétation de certaines données spectroscopique [13].

Il existe divers transitions qui peuvent être effectués entre les niveaux d'énergie des atomes et des molécules on peut distinguer :

- Transitions vibrationnelles : entre deux états de même n et de v différents, s'effectuer dans le domaine de l'infrarouge : spectre de bande,
- Transitions rotationnelles : entre deux états de même n et v , s'effectuer dans le domaine des micro-ondes : spectre de raie,
- Transitions électroniques : entre deux états de n différent, s'effectuer dans le domaine l'ultra-violet ou le visible : spectre de bande.

b. Divers types de transition électronique :

Dans l'état fondamental de la molécule, les électrons occupent les niveaux de plus basse énergie, donc les orbitales liantes σ ou π . Lors de l'interaction rayonnement-molécule, les électrons peuvent passer des orbitales moléculaires liantes ou non-liantes vers des orbitales moléculaires anti-liantes non remplies, comme le montre sur la figure 6.

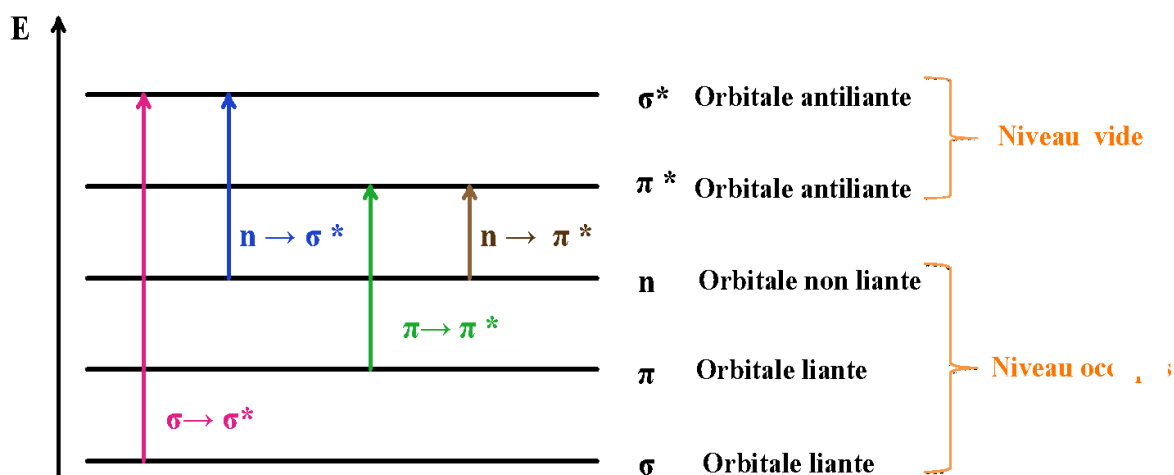
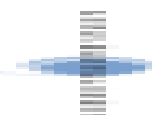


Figure 6 : différents modes de transitions électroniques.

Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$:

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une orbitale moléculaire liante σ vers une orbitale moléculaire anti-liante σ^* demande



beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm.

Exemple : Méthane : $\lambda_{\max}=125$ nm.

Transition $n \rightarrow \sigma^*$:

Elle correspond au passage d'un électron d'un doublet non liant à une orbitale moléculaire anti-liante σ^* . Cette transition nécessite moins d'énergie que la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

Exemple : Bromure de méthyle ($\text{H}_3\text{C-Br}$) : $\lambda_{\max}=205$ nm; $\epsilon=200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

La transition électronique dans les composés possédant des électrons π issus des doubles ou triples liaisons conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm. La valeur de la longueur d'onde maximale d'absorption dépend de l'environnement de la double liaison.

Exemple : Ethylène (C=C) : $\lambda_{\max}=165$ nm; $\epsilon=15000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Transition $n \rightarrow \pi^*$:

Une molécule peut posséder des paires d'électrons non liantes localisées sur des hétéroatomes tels que l'oxygène ou l'azote. Les orbitales moléculaires correspondantes sont de type n . Le passage d'un électron non liant dans une orbitale anti-liante est possible et la transition correspondante est notée : $n \rightarrow \pi^*$ [12].

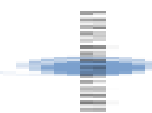
Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ ont lieu pour des longueurs d'onde voisines se situant entre 165 et 700 nm.

Exemple : Ethanal (C=O) : $\lambda_{\max}=293$ nm ; $\epsilon=12 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Transition $d \rightarrow d$:

Elle concerne les métaux de transition ayant des électrons dans les orbitales moléculaires d . Elles sont à l'origine de la couleur de nombreux sels inorganiques [8].

Exemple : $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: $\lambda_{\max}=736$ nm



c. Transition singulet et transition triplet :

Quand au sein d'une molécule à l'état fondamental, un des deux électrons de spin opposés d'une orbitales moléculaire est rompu dans une orbitale moléculaire d'énergie plus élevée, son spin est en principe inchangé de telle sorte que le nombre quantique total de spin reste égales á zéro, les multiplicités des états fondamental et excite étant égales à 1, ces deux états sont appelés états singulets. La transition correspondante est appelée transition singulet-singulet $S_0 \rightarrow S_1$.

En revanche, une molécule dans un état singulet peut subir une conversion vers un état dans lequel le spin de l'électron impliqué a changé; dans ces condition, il y a deux électrons ayant leurs spins parallèles, le nombre quantique totale de spin est égal à 1 et la multiplicité est de trois [12].

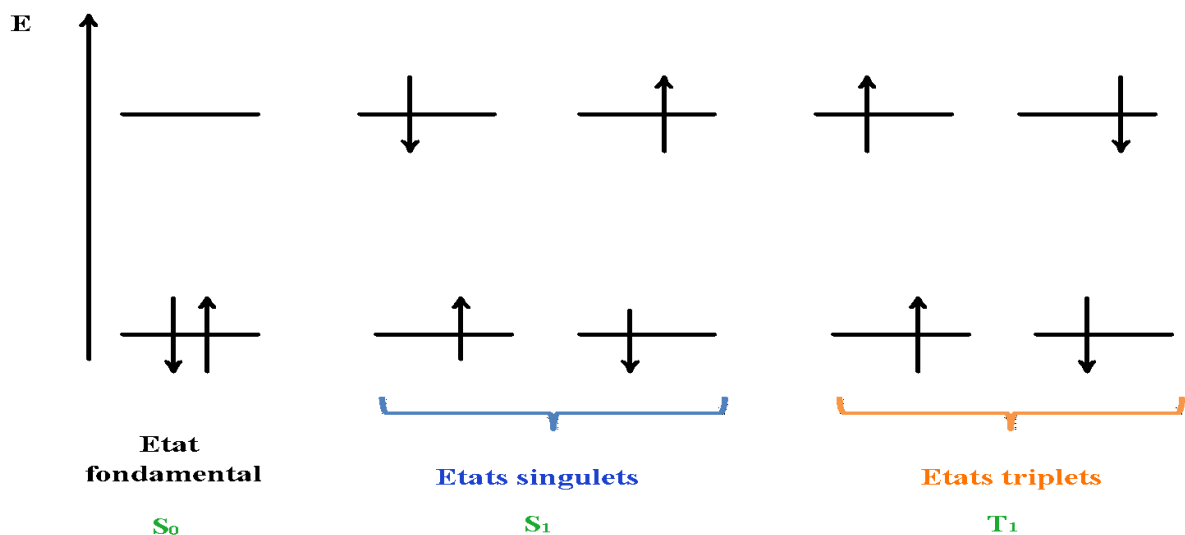


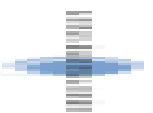
Figure 7 : transition singulet et triplet.

d. Absorption :

- Principe :

La transition d'une molécule de son état fondamental (d'énergie E_1), où tout les électrons occupent les orbitales de plus basse énergie, à un état excité (d'énergie E_2) est appelée absorption.

Une telle transition correspond à la promotion d'un électron dans une orbitale inoccupée d'énergie supérieur. La figure 8 présente le processus d'absorption électronique :



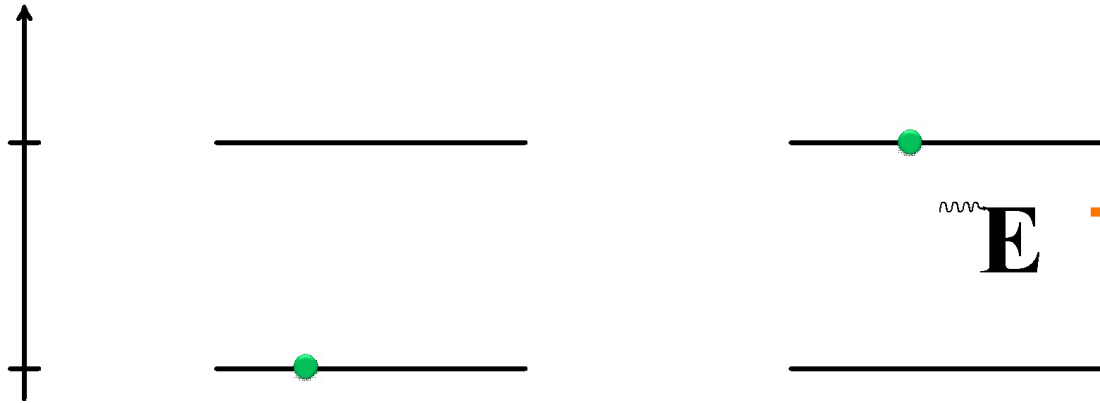
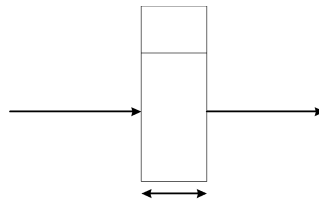


Figure 8 : absorption électronique.

- **Loi de Beer-Lambert :**

Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène de longueur L (trajet optique), une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste, noté I , est transmis

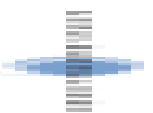


Le rapport entre l'intensité transmise I et l'intensité incidente I_0 , appelé transmittance, est donnée par la relation suivante:

$$\%T = \frac{I_0}{I} \cdot 100(5)$$

L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. L'absorbance est liée à la transmittance par la relation :

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}(6)$$



La loi de Beer-Lambert établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré.

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C$$

Où

- A : est l'absorbance (sans unité),
- ε : est l'absorptivité molaire, exprimée en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température,
- L : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (en cm),
- C : est la concentration molaire de la solution (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Les conditions d'utilisation de la loi de Beer-Lambert :

La relation de Beer-Lambert n'est valable que si les conditions suivantes sont vérifiées :

- ✓ Il faut que la lumière soit monochromatique,
- ✓ La solution soit homogène,
- ✓ La concentration ne soit pas trop grande ni trop faible.
- ✓ Le soluté ne donne pas lieu à des réactions sous l'effet de la lumière incidente.

L'absorbance est proportionnelle à la concentration C de la solution comme est montré sur la figure 9 :

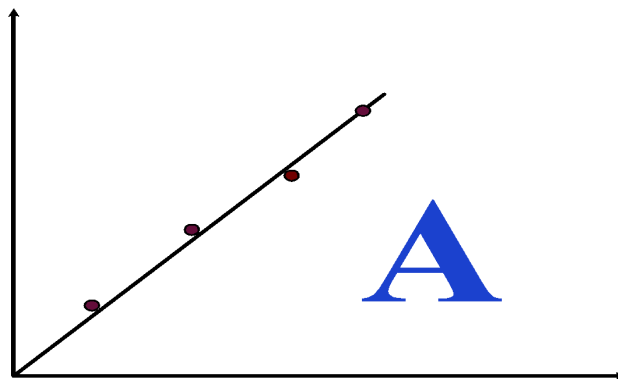
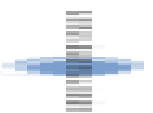


Figure 9 : variation de l'absorbance en fonction de la concentration.



- **Les couleurs complémentaires :**

Une solution est colorée lorsque son spectre présente une absorption non nulle dans le domaine du visible.

La couleur d'une solution est la couleur complémentaire du spectre de radiations absorbées.

Les couleurs complémentaires sont données par le cercle chromatique suivant :

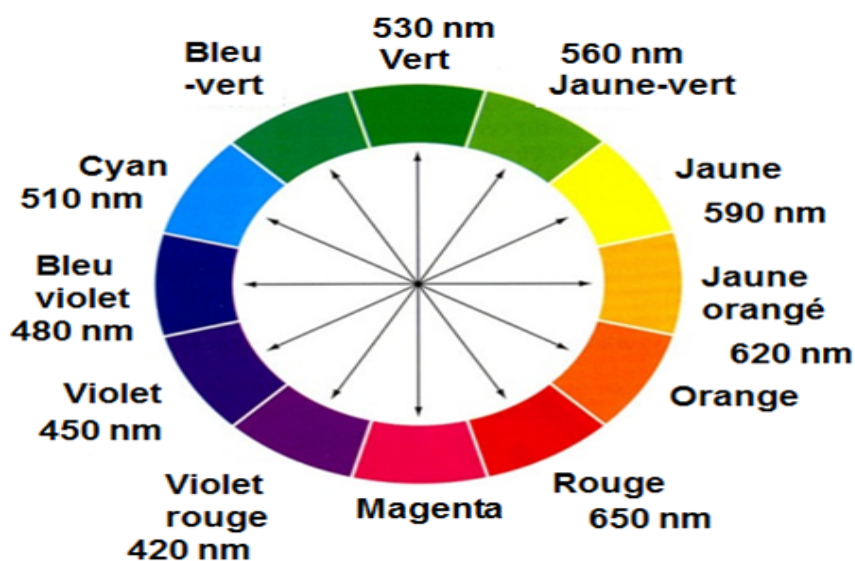


Figure 10 : le cercle chromatique [9].

- **Chromophore et auxochrome :**

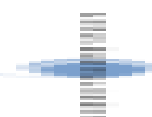
Dans une molécule colorée, les chromophores sont les groupes d'atomes responsables de la couleur.

En l'absence de chromophores, une molécule organique qui est constituée d'une alternance ininterrompue d'au moins 7 liaisons doubles conjuguées est colorée.

Dans une molécule colorée, les auxochromes sont les groupes d'atomes pouvant modifier la longueur d'onde absorbée par la molécule.

- **Déplacement des bandes :**

Les bandes de spectre peuvent faire des déplacements vers différentes directions lorsqu'un chromophore est soumis à des influences électroniques.



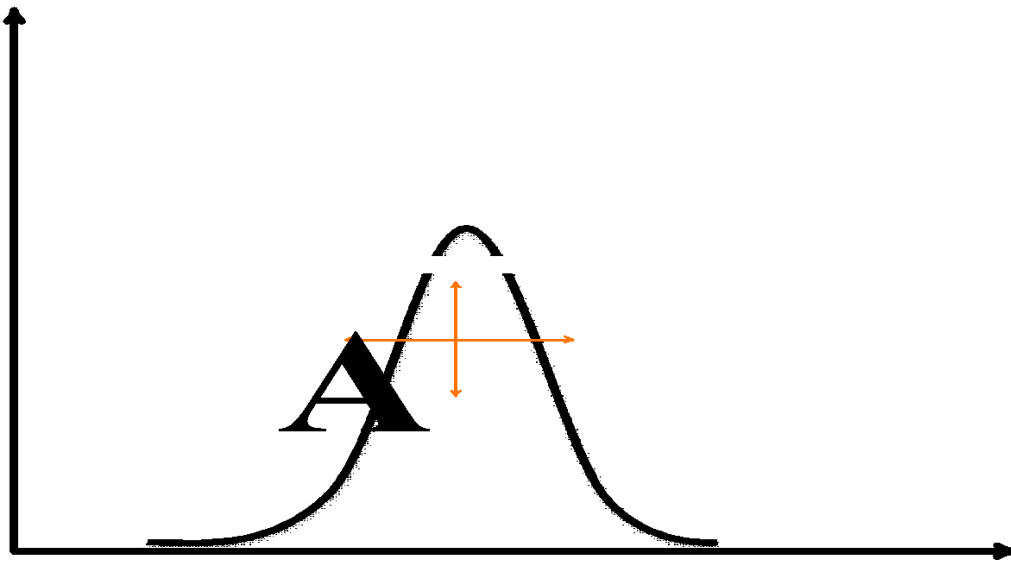


Figure 11 : déplacement des bandes.

Effet hypochrome : diminution de l'intensité d'absorption.

Effet bathochrome : déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde.

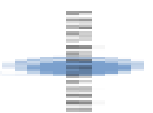
Effet hypsochrome : déplacement des bandes vers les courtes longueurs d'onde.

Effet hyperchrome : augmentation de l'intensité d'absorption.

e. Emission :

- **principe :**

Lorsqu'une molécule est portée dans un état excité par absorption d'un photon, elle ne reste pas dans cet état, elle revient spontanément à l'état fondamental selon des voies très diverses [12].



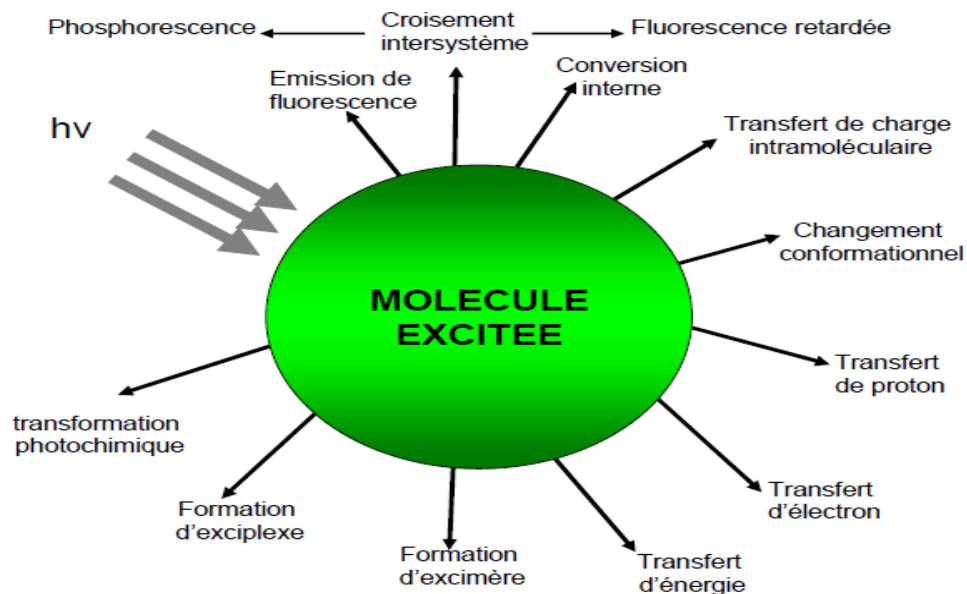


Figure 12 : divers processus suivant l'excitation d'une molécule [12].

5 Effet de l'environnement sur les transitions électronique des molécules soluté :

Une solution est obtenue par dissolution d'un soluté, solide ionique ou moléculaire, dans un solvant.

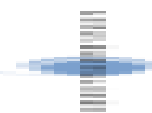
Dans une solution l'influence des molécules les unes sur les autres peut provoquer des modifications du spectre et des longueurs d'onde d'absorption et émission de fluorescence, variation de l'énergie des niveaux électroniques ...

Ces effets peuvent être issus de l'existence d'une réaction entre le soluté et le solvant à l'état fondamental, de la conjugaison, de la température, du pH....

a. Effet de la conjugaison :

- **Principe :**

Deux doubles liaisons entre atomes sont conjuguées si elles ne sont séparées que par une simple liaison.



La plus part des substances organiques colorés comportent un grand nombre de doubles liaisons conjugués.

Dans une molécule plus le nombre de liaisons conjuguées est grand, plus le maximum d'absorption dans le spectre UV-visible correspond à la longueur d'onde la plus grande.

b. Effet de solvant :

Il existe deux grandes classes de solvants :

Solvants apolaires : ils sont constitués de molécules apolaires, Les solutés moléculaires apolaires sont solubles dans les solvants apolaires.

Solvants polaires : ils sont constitués de molécules polaires, Les solutés moléculaires polaires sont solubles dans les solvants polaires.

Il existe deux types de solvants polaires :

Solvants protiques : Ces solvants sont capables de former des liaisons hydrogène, ils sont très ionisants. Dans ces solvants certains atomes d'hydrogène sont liés à un hétéroatome, ils solvateront très fortement les anions grâce à des liaisons hydrogènes.

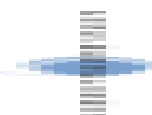
Solvants aprotiques : Ce sont des solvants très puissants. On les utilise lorsqu'il s'agit de mettre en réaction des composés organiques peu polaires avec des réactifs polaires, Ces solvants solvateront peu les anions, mais solvateront très bien les cations. Dans ces solvants tous les hydrogènes sont liés à des atomes de carbones.

Les interactions soluté-solvant sont plus fortes lorsque les solvants sont polaires.

Les solvants ont plusieurs effets : leur polarité exerce une influence sur les spectres d'absorption; on observe dans certains cas des changements importants de $\lambda_{\max}$ et d'absorbance maximale (solvatochromie)...

c. Effet de la température :

Dans une solution plus la température est élevée plus l'agitation entre les molécules est grande (la vitesse des molécules augmente). La proportion des molécules qui atteignent (ou



dépassent) l'énergie d'activation est donc plus grande, ce qui augmente la vitesse de réaction.

Une augmentation de la température provoque une diminution du rendement quantique de fluorescence et de la durée de vie parce que les processus non radiatifs sont liés à l'agitation thermique.

La température joue un rôle très important sur les conditions de formation des différents spectres qui sont regroupées sous forme de lois, que l'on appelle les lois de Kirchhoff [3] :

- o Un gaz, un solide ou un liquide à pression élevée, s'ils sont chauffés, émettent un rayonnement continu qui contient toutes les couleurs,
- o Un gaz chaud, à basse pression, émet un rayonnement uniquement pour certaines couleurs bien spécifiques : le spectre de ce gaz présente des raies d'émission,
- o Un gaz froid, à basse pression, situé après une source de rayonnement continu, en absorbe certaines couleurs, produisant ainsi dans le spectre des raies d'absorption.

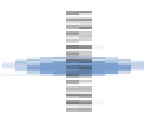
d. Effet de pH :

Les indicateurs colorés sont des systèmes conjugués qui absorbent dans le visible.

Le changement de pH change la conjugaison du système. Les longueurs d'onde absorbées ne sont plus les mêmes, et par conséquent le système change de couleurs.

8. Conclusion :

La spectroscopie UV-visible est une technique simple, non destructive, rapide, et donne des résultats précis. Qualitativement, elle permet d'accéder à des renseignements quant à la nature de la liaison présente au sein de l'échantillon. Quantitativement, elle permet de déterminer la concentration d'espèces absorbant par la loi de Beer-Lambert.



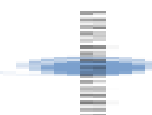
La bibliographie du chapitre I

Sites web :

- [1]-<http://www.bioinformatics.org/oeil-couleur/dossier/lumiere.html>
- [2] -<http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=3300>
- [3]-https://media4.obspm.fr/public/FSU/pages_spectroscopie/spectres-stellaires_impression.html
- [4]-http://www.chm.ulaval.ca/gecha/chm1000/5_liaison_chimique/moment_dipolaire.html
- [5]-http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:Xw3iqxMLuhQJ:julientap.free.fr/travail_fichiers/TP_UV_visible.pdf+&cd=7&hl=fr&ct=clnk
- [6]-<http://www.comment-apprendre-la-photo.fr/prisme-decomposition-lumiere-blanche>
- [7] -<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-%C3%A0-la-spectroscopie-uv-visible>
- [8]-<http://www.lachimie.fr/analytique/uv/transitions-electroniques.php>
- [9]-http://www.metaphysik.fr/index.php?filtre=cours_none&theme=onde31_1
- [10]-<http://www.lachimie.fr/analytique/fluorimetrie/>

Livre :

- [11]-Chimie générale- Melania Kiel-ESTEM, 2003.
- [12]-Invitation a la fluorescence moléculaire-Bernard Valeur- de Boeck, 2004.



[13]-Spectroscopie optique d'absorption électronique-J.Lalanne; F.Carmona et L.Servant-Masson, 1998.

Table des matières :

Chapitre II : Spectroscopie Infrarouge : 23

Introduction : 23

I. Généralités:23

Définition de la spectroscopie infrarouge : 23

1. Le rayonnement infrarouge : 23

II. La spectroscopie infrarouge : 23

1. Domaine l'infrarouge: 23

2. Le principe de la spectroscopie infrarouge 25

3. Modèle de l'oscillateur harmonique : 26

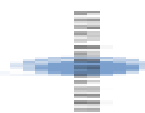
4. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier : 33

5. La spectroscopie de rotation : 36

6. La spectroscopie de rotation-vibration : 41

7. Conclusion : 42

8. Bibliographie 43



Chapitre II : Spectroscopie Infrarouge :

Introduction :

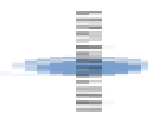
La spectroscopie infrarouge est l'analyse de la lumière infrarouge en interaction avec une molécule. Ceci peut être analysé de trois manières différentes, en mesurant l'absorption, l'émission ou la réflexion. L'utilisation principale de cette technique réside dans la chimie organique et inorganique. Elle est utilisée par les chimistes pour déterminer les groupes fonctionnels dans les molécules. La spectroscopie infrarouge mesure les vibrations des molécules et déterminer le groupe fonctionnel général.

I. Généralités :

1. Définition :

La spectroscopie infrarouge est l'étude des interactions d'un rayonnement électromagnétique avec la matière. La spectroscopie d'absorption est la plus répandue : des quanta d'énergie apportés par les ondes électromagnétique sont absorbés par l'échantillon. Cette absorption varie selon les différentes longueurs d'onde pour une molécule donnée et correspond à une transition entre les différents niveaux vibrationnelle. Cela permet d'obtenir des informations aussi bien qualitatives que quantitatives sur les molécules étudiées.

2. Le rayonnement infrarouge :



Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'ondes dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible (400 à 900 nm) et des ondes hertziennes (10^{10} à 10^{11} nm).

II. La spectroscopie infrarouge :

1. Domaine de l'infrarouge :

Le domaine infrarouge s'étend de $0,7\mu\text{m}$ à $50\mu\text{m}$. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ($0,7$ à $2,5\mu\text{m}$), le moyen infrarouge ($2,5$ à $25\mu\text{m}$), et le lointain infrarouge (25 à $50\mu\text{m}$). Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie de rayonnement moyen infrarouge coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement moyen-IR par une molécule et sa structure moléculaire sont mises en évidence. Même si les régions du proche IR et de l'IR lointain ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyen-IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

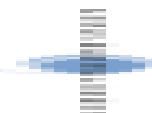
a. La spectroscopie proche infrarouge :

La spectroscopie proche infrarouge est une méthode physicochimique d'analyse basée sur l'interaction entre un rayonnement lumineux dans le domaine proche infrarouge ($10.000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ou $1000\text{-}2500\text{ nm}$) et les molécules de l'échantillon. Comme l'infrarouge moyen, le proche infrarouge fait partie des spectroscopies vibrationnelles : selon sa longueur d'onde, la lumière amplifie les mouvements de vibrations des molécules (élongation des liaisons, torsions, pendule...). Cette absorption sélective de l'énergie lumineuse fournit donc un spectre caractéristique de la nature et des quantités de molécules en interaction. Avec un modèle adéquat (calibration), une analyse qualitative et/ou quantitative est donc possible. [3]

b. La spectroscopie du moyen infrarouge :

Spectroscopie moyen IR la plus adaptée pour l'élucidation de la structure moléculaire d'un composé. c'est la partie la plus riche en information, elle est la plus accessible expérimentalement.

c. La spectroscopie du lointain infrarouge :



L'infrarouge lointain, gamme spectrale que l'on peut définir arbitrairement comme la gamme $10 - 500 \text{ cm}^{-1}$, permet essentiellement d'étudier les transitions de rotation pure de molécules légères ainsi que les bandes vibrationnelles de basse fréquence de molécules plus lourdes. La spectroscopie dans cette gamme spectrale présente l'avantage de permettre une détermination précise des niveaux d'énergie des molécules, condition pré-requise aux identifications dans le milieu interstellaire.

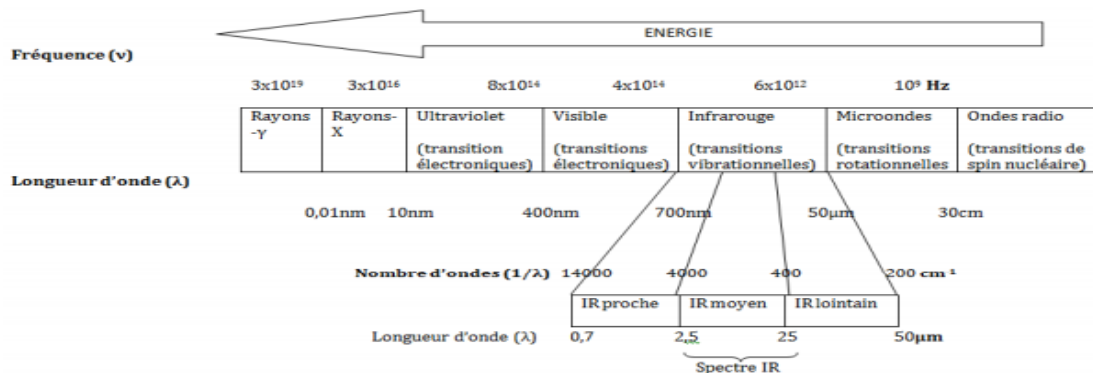


Figure 1 : spectre de l'onde électromagnétique[5]

1. Principe de la spectroscopie infrarouge :

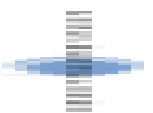
L'analyse des radiations absorbées permet d'identifier les transitions entre niveaux d'énergie et d'en déduire des informations sur la structure de la molécule. Dans le visible (mais aussi dans l'UV), les radiations absorbées correspondent à des transitions entre niveaux d'énergie électroniques. Dans l'infrarouge, les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (dans l'infrarouge proche) mais aussi de rotation (infrarouge lointain : longueur d'onde $> 20 \mu\text{m}$). [4]

Relation entre longueur d'onde et nombre d'onde :

$\nu = \frac{1}{\lambda}$ Ce qui implique :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Les transitions énergétiques se font ici entre les niveaux d'énergie de rotation des molécules ou entre leurs niveaux d'énergie de vibration

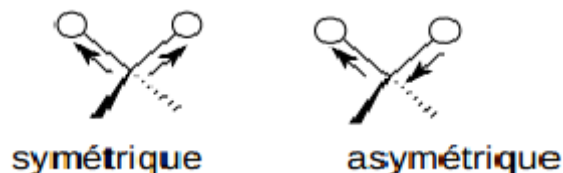


Les transitions entre niveaux de rotation apparaissent dans l'I.R. lointain de 20 à 250 μm (ou de 500 à 40 cm^{-1}) Les transitions entre niveaux vibrationnels apparaissent de 1 à 20 μm (ou de 10 000 à 500 cm^{-1}). On constate qu'elles nécessitent plus d'énergie que les transitions rotationnelles. Aussi la lumière excitatrice provoquera-t-elle, pour chaque transition vibrationnelle, une multitude de transitions rotationnelles, qui vont donner aux pics de transitions vibrationnelles l'allure d'une bande d'absorption :

a. Mode de vibration :

1. Élongation :

Appelée aussi vibration de valence ce mode concerne les vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison symétrique et asymétrique.



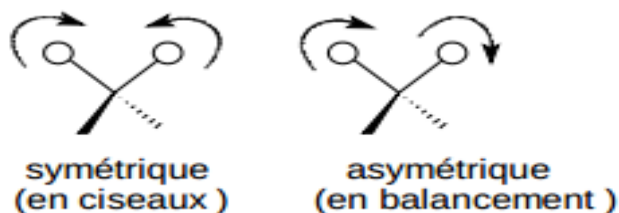
2. Déformation :

vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie.

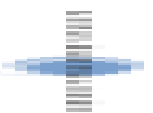
- Vibrations de déformations : moins intenses et plus nombreuses, plus sensible à l'environnement
- Dans le plan ou hors de plan

Dans le plan

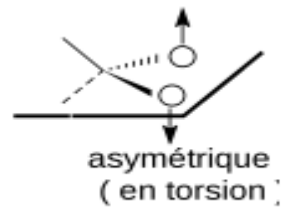
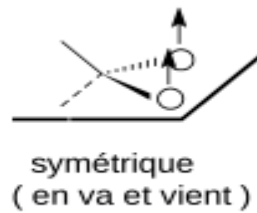
- Symétrique : cisaillement
- Asymétrique : rotation



En dehors du plan



- Symétrique : balancement
- Asymétrique : torsion



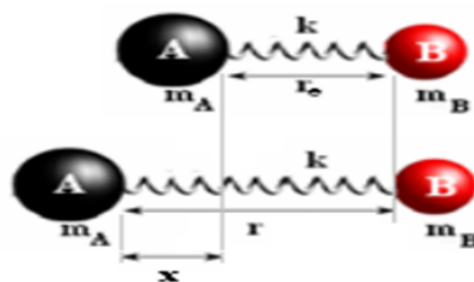
3. Modèle de l'oscillateur harmonique :

a. Etude classique :

Molécule diatomique :

Les molécules diatomiques (H-H, H-Cl, C=O,...), 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.

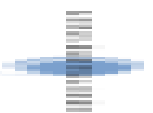
On peut donc représenter une molécule diatomique comme étant constituée de deux masses (m_A et m_B) reliées par un ressort de constante de force k et de longueur r , qui se tend et se détend à une certaine fréquence ν . Le modèle mathématique employé est alors celui du vibreur harmonique. Il se compose de deux masses en équilibre à une certaine distance r_e , toute variation de cette distance x ($x = r - r_e$) génère une force F de rappel proportionnelle à x .



$$F = -k x \quad (2)$$

$$F = m \gamma = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (3)$$

C'est l'équation différentielle d'un mouvement en $\cos(t)$, en posant :



$$x = A \cos 2\pi \nu t$$

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

$$k/m = 4\pi^2 \nu^2 \text{ d'où } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (4)$$

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_A et m_B reliées entre elles par un ressort, le calcul équivalent, fait apparaître la masse réduite:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} = \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \quad (5)$$

Molécules poly-atomiques :

Dans le cas de molécules poly-atomiques, le nombre de liaisons augmente et la géométrie des liaisons se complexifie. D'après la théorie vibrationnelle, une molécule contenant N atomes a $3N-6$ degrés de liberté de vibration et $3N-5$ pour les molécules linéaires.

Cependant, toutes les liaisons interatomiques ne sont pas capables d'absorber de l'énergie lumineuse infrarouge, même dans le cas où la fréquence de la lumière est la même que la fréquence propre de la liaison. Seules les liaisons qui présentent un moment électrique dipolaire oscillant sont actives dans l'infrarouge.

b) Etude quantique :

Le modèle classique de l'oscillateur harmonique qu'on utilise pour étudier la vibration d'une molécule diatomique ne permet pas d'expliquer certains phénomènes (exemple un rayonnement infrarouge peut conduire à la dissociation d'une molécule diatomique lorsque son énergie est grande), d'où la nécessité d'un modèle quantique.

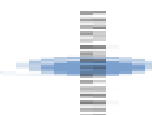
Calcul de l'énergie :

Une particule de masse soumise en tout point de l'espace à un potentiel harmonique V .

Pour un système qui a une dimension x , le potentiel harmonique

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (6)$$

L'équation de Schrödinger est la suivante :



$$H\psi = E\psi \quad (7)$$

$$\text{Avec :} \quad H = \frac{\hbar}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \quad (8)$$

Donc :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2}{\hbar} (E - \frac{1}{2} kx^2) = 0 \quad (9)$$

ψ : Fonction d'onde de vibration

H : opérateur HAMILTONIEN.

E : énergie totale

Les valeurs propres de l'énergie totale sont les suivantes :

$$E = h\nu(v + \frac{1}{2}) = \hbar\omega(v + \frac{1}{2}) \quad (10)$$

$$\text{Avec : } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \text{ et } \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$: la constante de Planck.

ν : nombre quantique vibrationnel est un nombre entier positif ($n = 1, 2, 3, \dots$).

On obtient une solution de l'équation de Schrödinger :

$$E = \frac{h}{2\pi} (v + \frac{1}{2}) \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (11)$$

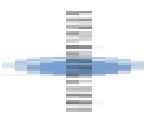
Les fonctions d'ondes de vibration sont alors de la forme :

$$\psi(x) = N e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} H_{\sqrt{\alpha}x} \quad (12)$$

N : constante de normalisation.

H : le polynôme d'Hermite de rang n, dont les premiers termes sont :

$$H_0(X)=1 ; H_1(X)=2X ; H_2(X)=4X^2-2 ; H_3(X)=8X^3-12X ; .$$



$$\alpha = \sqrt{\frac{\mu k}{h}} : \text{état d'élongation}$$

Comme dans le cas d'une fonction électronique, le carré du module de la fonction d'onde donne la distribution de probabilité pour que le système soit dans l'état d'élongation.

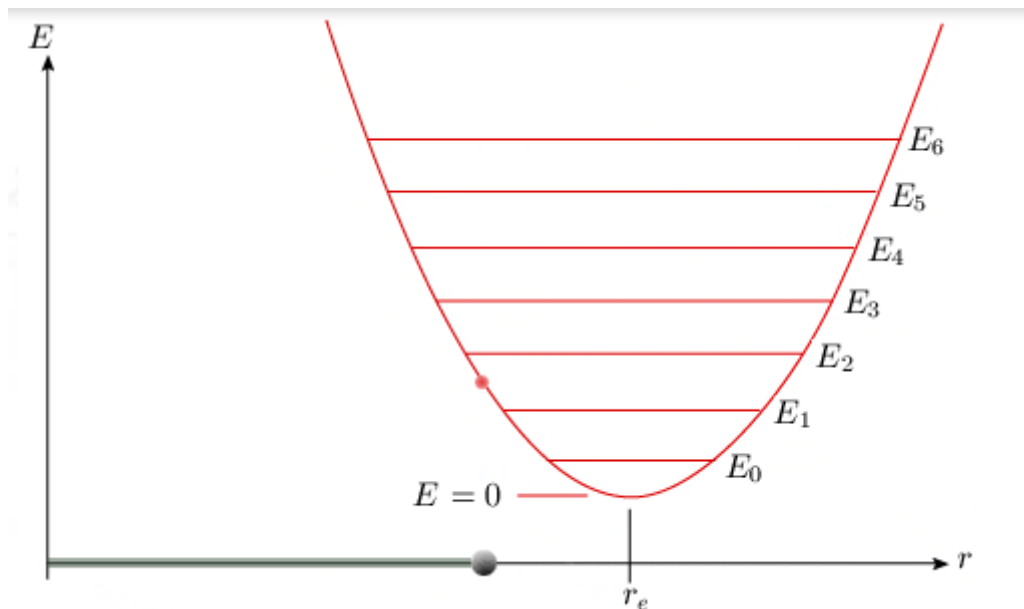


Figure 2: courbe d'un oscillateur harmonique : modèle quantique[6]

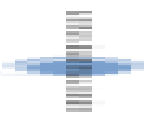
L'énergie de la molécule possède des valeurs bien définies, on parle alors des niveaux d'énergie discrets.

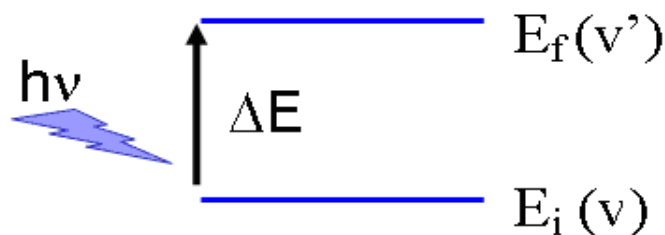
L'énergie n'est plus nulle dans l'état le plus bas (état fondamentale), son nombre quantique est $n=0$.

Les niveaux d'énergies discrets sont tous équidistants, la différence entre deux niveaux consécutifs vaut $h\nu$.

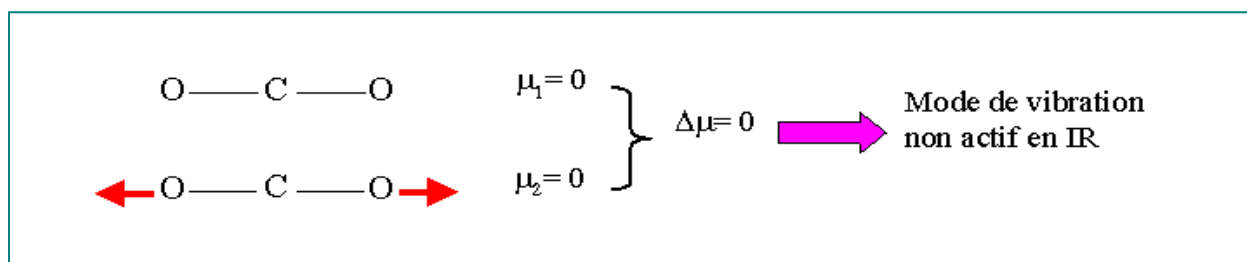
Règle de sélection :

Loi de Bohr $h\nu = \Delta E$ doit être vérifiée. C'est une condition nécessaire mais non suffisante.





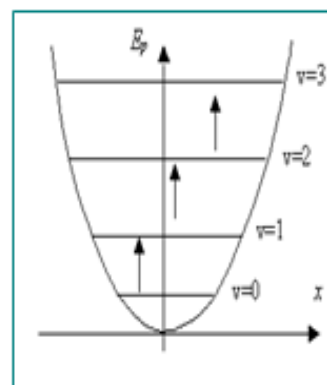
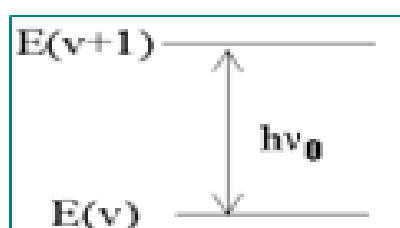
Vibration $\Rightarrow$ variation du moment dipolaire de la molécule



L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est grande.

Règle de sélection entre niveaux vibrationnels de nombres quantiques v :

$\Delta v = \pm 1$ + : absorption et - : émission



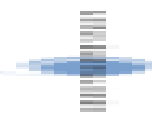
Seul le niveau $v=0$ est significativement peuplé. L'absorption observée résultera de la transition

$v=0 \rightarrow v=1$.

Anharmonicité

Les liaisons atomiques ne suivent pas réellement les lois décrites par le modèle harmonique :

- si la liaison est très fortement comprimée, son énergie augmente plus que ce qui est décrit



par la loi de Hooke ;

- si la liaison est très fortement étirée, la force de liaison diminue jusqu'à ce que la molécule se dissocie et libère ses atomes.

La conséquence principale de l'anharmonicité est qu'une liaison vibre généralement à plusieurs fréquences : la fondamentale et les harmoniques. Les fréquences sont données par les relations suivantes :

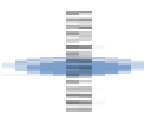
- fondamentale : $\nu_1 = \nu_0 (1 - 2 x_e)$
- première harmonique : $\nu_2 = 2 \nu_0 (1 - 3 x_e)$
- deuxième harmonique : $\nu_3 = 3 \nu_0 (1 - 4 x_e)$

Avec : ν_0 = fréquence de référence qui dépend de la nature de la liaison x_e est la constante d'anharmonicité

Comme x_e prend de petites valeurs, la fréquence fondamentale est voisine de ν_0 , la première harmonique de $2 \nu_0$ et la deuxième harmonique de $3 \nu_0$. Avec la relation $\lambda = c/\nu$, les longueurs d'ondes correspondantes se situent respectivement à $\lambda_0, \lambda_0/2, \lambda_0/3$.

Le comportement réel d'une molécule ne correspond pas parfaitement au modèle de l'oscillateur harmonique. d'après ce modèle, l'énergie potentielle tend vers l'infini à mesure que la distance internucléaire augmente (figure 3, courbe 1). L'expérience montre qu'il existe une distance internucléaire limite pour laquelle la force d'attraction tend à s'annuler et l'énergie potentielle devient constante. à ce comportement correspond la courbe 2 sur la figure 3 .

D'autre part , dans les spectres infrarouges des molécules diatomique on observe, en dehors de la bande intense correspondant à la transition $\Delta v = 1$ (dénommée fondamentale) une série de bandes supplémentaires (dénommées harmoniques) .



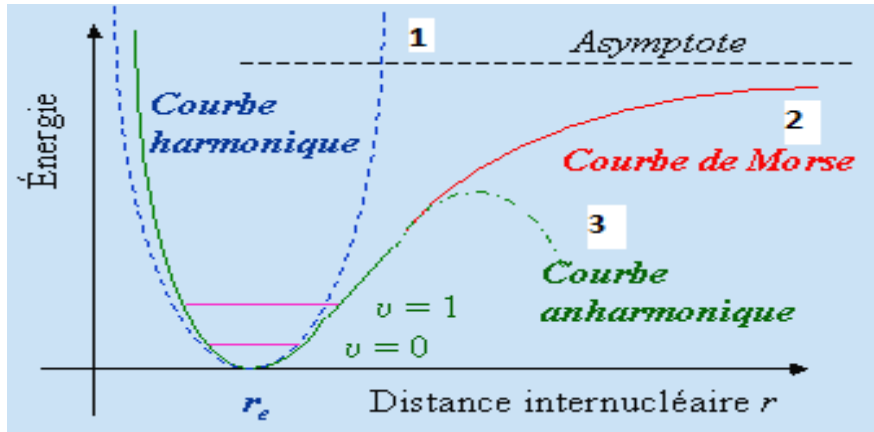


Figure 3 :courbe de l'énergie potentielle de l'oscillateur anharmonique[8]

Pour la courbe d'énergie potentielle réelle 3 représenté sur la fig. 3 il n'existe pas d'expression mathématique définie ; en première approximation on peut ajouter à la fonction parabolique de l'oscillateur harmonique un terme cubique obtenant l'expression :

$$V = f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3 \quad (13)$$

Qui est bien plus satisfaisante pour les écarts modérés par rapport à la distance d'équilibre (courbe 3 fig.3) ; dans la relation 13 $g \ll f$ la courbe tend vers la forme 2 à mesure qu'on ajoute à la relation (13) des termes aux puissances croissantes. Un oscillateur ayant l'énergie potentielle du type représenté par la courbe 2 ou 3 est nommé oscillateur anharmonique.

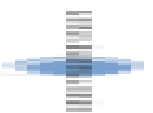
Les valeurs propres obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger dans laquelle on introduit l'énergie potentielle exprimé par la relation (13). Sont données par l'équation :

$$E(v) = hc\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega x\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega y\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (14)$$

Les termes spectraux ont la forme :

$$G(v) = \omega\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega x\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega y\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \quad (15)$$

Le diagramme de niveaux d'énergie de l'oscillateur anharmonique est donc composé d'une série de lignes qui ne sont pas tout à fait équidistantes. L'intervalle entre les lignes décroît progressivement d'une petite quantité chaque fois que l'on passe d'un niveau à un niveau supérieur.



La quantité ωx est appelée constante d'anharmonicité et le terme qui la contient est nommé correction d'anharmonicité.[9]

Le potentiel de Morse :

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

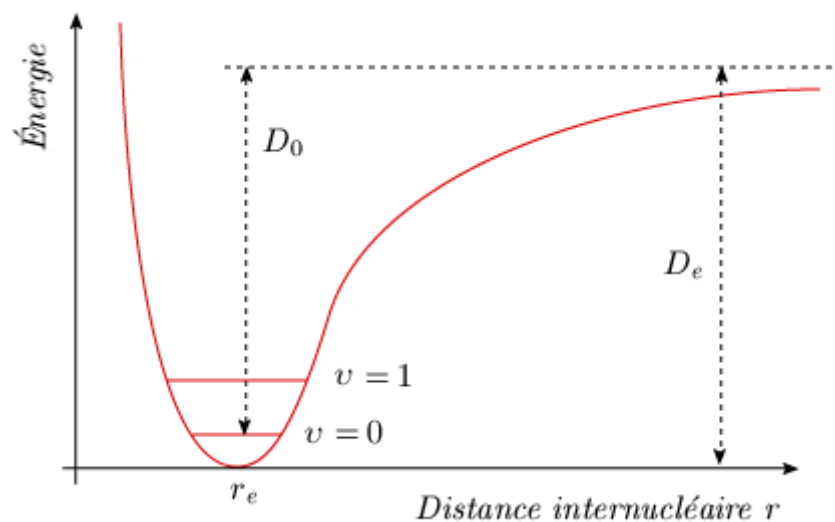


Figure 4 : potentiel de Morse[6]

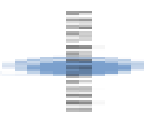
On montre qu'au voisinage de la position d'équilibre ,l'energie potentielle peut s'exprimer sous la forme : $E = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$. On constate qu'elle correspond à l'energie d'un oscillateur harmonique ,modèle utilisé pour étudier les vibrations de la molécule A-B.

4. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier :

a. Introduction :

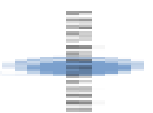
La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

b. Principe :



Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 5 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.



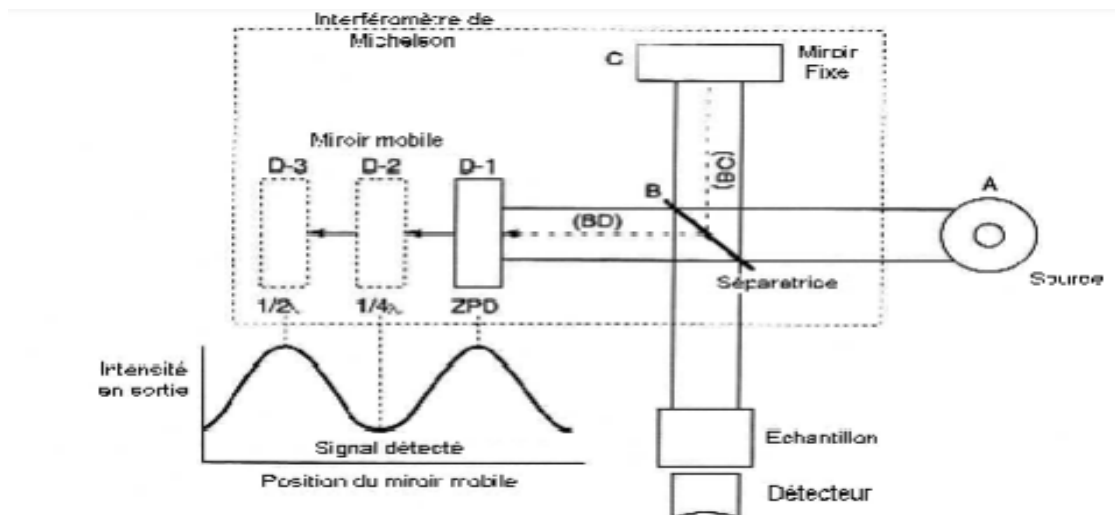


Figure 5 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

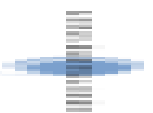
Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure 5)

- : • Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- 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 spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs
- Enfin, 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 (Figure 6). Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, bouge à une vitesse constante le long de son axe ($x = v t$ mm).

Un des faisceaux parcourt donc 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 recombinaient 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. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble des interférences positives et négatives produit un Interférogramme. De manière générale, lorsqu'on fait varier le chemin optique, 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 :

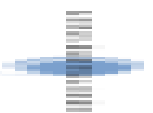
$$I(\delta) = I_0 \cos(2 \pi \nu \delta) \quad (16)$$

Où $\delta = 2x$ représente la différence de marche.

Pour une source continue, il faut faire la somme sur chaque fréquence :

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \quad (17)$$

Cet interférogramme possède la propriété que chaque point (fonction de la position du miroir mobile) qui constitue le signal possède une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source.



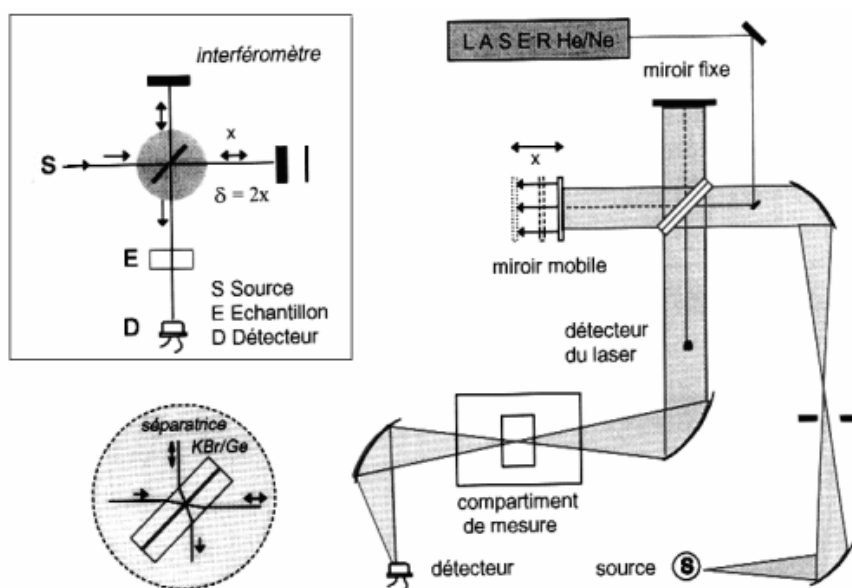


Figure 6 : L'interféromètre de Michelson et chemin optique dans le spectromètre FT-IR[7]

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.

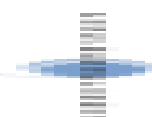
Le tracé $I = f(\nu)$ est obtenu à l'aide d'un traitement mathématique appelé transformée de Fourier. Cette dernière est calculée à l'aide d'un ordinateur qui permet de visualiser finalement le spectre $I = f(\nu)$.

5. Spectroscopie de rotation :

Cette spectroscopie étudie les échanges entre l'énergie mécanique de rotation des molécules et l'énergie électromagnétique des photons. On se limitera aux molécules diatomiques.

a. Modèle du rotateur rigide sphérique pour la rotation d'une molécule diatomique :

Les molécules diatomiques A-B sont modélisées par deux masses ponctuelles M_A , M_B dont la distance constante (rotateur rigide) r_{AB} est la longueur de liaison (Fig. 7), en rotation dans toutes les directions (rotateur sphérique) autour de leur centre de gravité G.



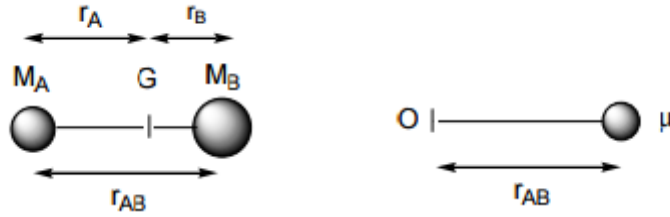


Figure 7 :Modèle du rotateur sphérique équivalent à une molécule diatomique.[1]

Ce modèle peut être remplacé par le modèle équivalent (c'est-à-dire de même moment d'inertie I) de la figure 7 où une masse unique μ , masse réduite de l'ensemble, est en rotation autour d'un point fixe O à la distance r_{AB} .

En effet
$$I = M_A r_A^2 + M_B r_B^2 \quad (18)$$

Par définition de G :

$$\frac{r_A}{M_B} = \frac{r_B}{M_A} = \frac{r_A + r_B}{M_A + M_B} \quad (19)$$

$$r_A = M_B \frac{r_A + r_B}{M_A + M_B} \quad (20)$$

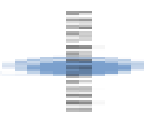
$$r_B = M_A \frac{r_A + r_B}{M_A + M_B} \quad (21)$$

$$I = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} (r_A + r_B)^2 = \mu r_{AB}^2 \quad (22)$$

La masse réduite s'identifie à:

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (23)$$

On pourra remarquer que pour une molécule symétrique A-A, $\mu = \frac{M_A}{2}$. Les relations **(22)** et **(23)** signifient que du point de vue mécanique, la molécule diatomique peut être étudiée comme un atome unique de masse μ tournant autour d'un point situé à la distance fixe r égale à la distance internucléaire (Fig.8).



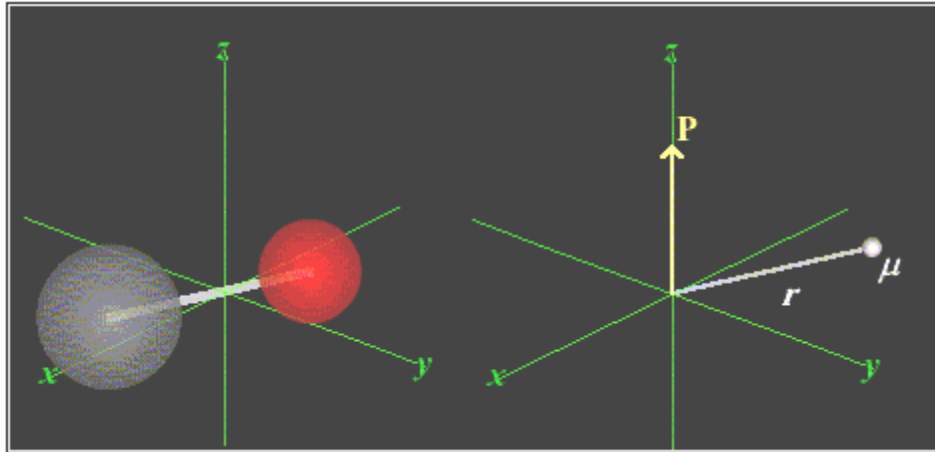


Figure 8 :Équivalent mécanique du rotateur diatomique rigide[2]

Voyons maintenant comment exprimer mathématiquement la relation entre la vitesse de rotation, l'énergie et la masse réduite d'un rotateur rigide.

L'énergie du système est essentiellement son énergie cinétique, ω étant la vitesse angulaire ou la vitesse tangentielle :

$$E_{rot} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (24)$$

$$\Rightarrow E_{rot} = \frac{1}{2}r^2\left(\frac{v}{r}\right)^2 \quad (25)$$

Mais comme m doit être identifié à μ , et sachant que ω , la vitesse angulaire, est égale à v/r , on peut écrire:

$$E = \frac{1}{2}\mu r^2 \omega^2 \quad (26)$$

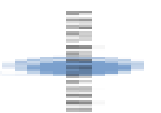
$$\Rightarrow E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (27)$$

Ou encore, comme le moment cinétique peut s'écrire :

$$P = I\omega \quad (28)$$

L'énergie finalement s'exprime par :

$$E = \frac{p^2}{2I} \quad (29)$$



En théorie classique, l'énergie du système peut prendre une valeur quelconque dépendant du moment cinétique, c'est-à-dire de la vitesse de rotation.

b. Etude quantique du modèle mécanique :

Le modèle mécanique classique ne permet pas d'aller plus loin et, en particulier, ne permet pas de déterminer les états énergétiques possibles. Pour ce faire, il faut recourir à la méthode quantique, On peut déterminer une fonction d'onde ψ solution de l'équation générale de SCHRÖDINGER. Le carré de cette fonction d'onde représentera la probabilité de présence des noyaux en chaque point de l'espace.

Dans le cas du rotateur rigide symétrique, l'énergie potentielle $V = 0$ et l'équation d'onde de SCHRÖDINGER devient :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}E\psi = 0 \quad (30)$$

Dans cette équation ψ est la fonction d'onde, E est l'énergie du rotateur, μ est la masse réduite et h est la constante de PLANCK.

La solution de cette équation est possible de façon rigoureuse. Si l'on veut que ψ réponde aux conditions physiques que l'on s'est imposées, c'est-à-dire avoir le caractère d'une onde, l'énergie E peut seulement prendre les valeurs suivantes :

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j + 1) \quad (31)$$

J est un nombre quantique de rotation qui peut prendre les valeurs :

$$j = 0, 1, 2,$$

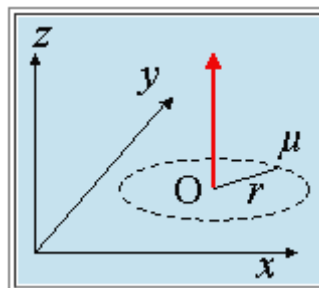
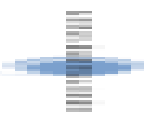


Figure 9 : Rotateur rigide à axe fixe.



On a donc des valeurs discrètes de l'énergie données par : $E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J^2$

Les niveaux d'énergie de la molécule en rotation :

En comparant l'équation (22) et l'équation (30) on peut écrire :

$$I = \mu r^2 \quad (32)$$

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{(I\omega)^2}{I} = \frac{1}{2} \frac{P^2}{I} \quad (33)$$

$$\text{D'où} \quad P^2 = 2EI = 2\left(\frac{h^2 I}{8\pi^2 I}\right)j(j+1) \quad (34)$$

$$P = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)} \quad (35)$$

Cette équation montre que le nombre quantique j détermine la grandeur du moment cinétique P . Comme dans le cas d'un électron tournant autour du noyau, c'est le moment cinétique qui est quantifié, c'est-à-dire ne peut varier que par quanta approximativement égaux à $\frac{h}{2\pi}$.

D'après l'équation (30) nous trouvons

$$E = hcF(j) \quad (36)$$

$$\text{Avec} \quad F(j) = \frac{h}{8\pi^2 c I} j(j+1) = B j(j+1) \quad (37)$$

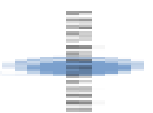
La constante B est appelée constante de rotation de la molécule; $F(j)$ est le terme spectral ; c'est la position du niveau d'énergie exprimée en nombre d'onde.

c. Règles de sélection :

☐ Moment de transition relié au moment dipolaire

☐ Moment dipolaire électrique nul (molécules diatomiques homonucléaires H_2 , N_2 , O_2) Pas de transitions de rotation

☐ Molécules hétéro nucléaires :



* Niveaux d'énergie fonction de J

* Intervention de règles de sélection

Transitions permises : $\Delta J = \pm 1$

Entre un niveau J et un niveau J+1 en absorption

Entre un niveau J et un niveau J-1 en émission

Sur le diagramme de niveaux d'énergie (Fig.10) on a représenté les transitions possibles par des flèches, chacune d'elles donnant lieu à la présence d'une raie dans le spectre d'absorption

Ces niveaux d'énergie possibles correspondent aux valeurs $J=1, 2, 3, \dots$. Ils s'écartent de plus en plus les uns des autres puisque l'énergie varie suivant une loi quantique.

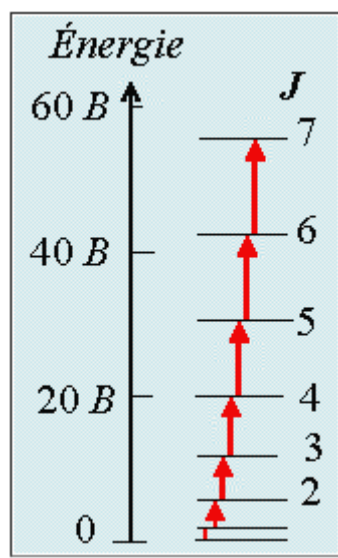
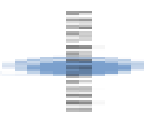


Figure 10 : Transitions possibles entre les niveaux d'énergie de rotation.

6. la spectroscopie de rotation-vibration :

La spectroscopie rotationnelle-vibrationnelle est une branche de la spectroscopie moléculaire à laquelle est observée le couplage ro-vibrationnel, ou l'excitation à la fois des phénomènes de vibration et de rotation au sein d'un objet chimique (une molécule, par exemple).

Transitions rotationnelles et vibrationnelles :



Les transitions vibrationnelles se produisent en conjonction avec les transitions rotationnelles. En conséquence, il est possible d'observer à la fois les vibrations de rotation et de vibration dans le spectre de vibration. Bien que de nombreuses méthodes soient disponibles pour observer ces spectres de vibration, les deux plus courantes sont la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman. Les vibrations et rotations moléculaires ont des effets les unes sur les autres, cette interaction est habituellement faible. Les contributions rotationnelles et vibrationnelles à l'énergie de l'objet chimique peuvent être considérées comme indépendantes l'une de l'autre en première approximation :

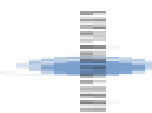
$$E_{vib,rot} = E_{vib} + E_{rot} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 + hcBj(j + 1) \quad (38)$$

Où v est le nombre quantique de vibration, j le nombre quantique de rotation, h la constante de Planck, ν_0 la fréquence de vibration, c la vitesse de la lumière et B la constante de rotation.

7. Conclusion:

Les chimistes utilisent couramment la spectroscopie infrarouge pour identifier des substances chimiques et suivre l'évolution des réactions. La spectroscopie infrarouge haute résolution a permis d'identifier de nombreuses molécules dans l'atmosphère des étoiles et des planètes. Elle a bénéficiée durant les dernières décennies des progrès considérables réalisés dans les domaines des lasers et dans la technologie des détecteurs. La spectroscopie infrarouge constitue désormais un outil d'investigation extrêmement puissant et incontournable pour l'étude des caractéristiques structurales des molécules.

Bibliographie

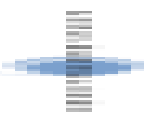


La webographie :

- [1] <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/9.Spectro1.pdf>
- [2] http://www.uqac.ca/chimie_ens/Chimie_theorique/Chapitres/chap_3.htm
- [3] [http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/spectroscopie/documents%20divers/Avantages%20du%20NIR\(3p\).pdf](http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/spectroscopie/documents%20divers/Avantages%20du%20NIR(3p).pdf)
- [4] http://acces.ens-lyon.fr/acces/terre/eau/comprendre/eau_univers/rappels-physiques/la-spectroscopie-infrarouge-i-r/
- [5] http://www.sciences-edu.net/physique/secam/Lycee_louis_payen_reunion.pdf
- [6] http://benhur.telug.quebec.ca/~mcouture/Fodar99/theorie/mod_2_theo.htm
- [7] <http://www.fsr.ac.ma/cours/chimie/GUEDIRA/Master%20de%20Sciences%20Analytiques-M9%20Spectr.%20UV-visible/Word/Master%20Sc%20Anal%20Cours%20IR.pdf>
- [8] http://www.uqac.ca/chimie_ens/Chimie_theorique/Chapitres/chap_4.htm

Les livres :

- [9] *(SPECTROSCOPIE INFRAROUGE, Applications en chimie organique)*. MARGARITA AVRAM A, GA.D.MATESU.



Conclusion générale

L'absorption ou l'émission de photons par une molécule sont causées par des changements d'énergie qui peuvent être dû à des transitions entre niveaux électroniques comme dans le cas des atomes, mais aussi à des transitions entre les états de vibration et de rotation de la molécule. Il en résulte que les molécules absorbent les radiations dans toutes les gammes spécifiques depuis les microondes jusqu'à l'ultra-violet.

La spectroscopie UV visible est intéressante pour étudier les systèmes conjugués et aromatiques, et vérifier, par exemple, la présence d'un substituant sur noyau aromatique.

Grâce à la loi de Beer-Lambert on peut déterminer la concentration d'une solution et déterminer le coefficient d'absorption moléculaire.

La spectroscopie infrarouge donne des informations qualitatives : les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans l'échantillon à analyser, et des informations quantitatives : l'intensité de l'absorption est reliée à la concentration du produit. C'est une méthode d'analyse non destructrice qui permet d'analyser des substances organiques et inorganiques.

