

DESS

Génie des procédés avancés d'élaboration des matériaux

Pas de contrab.

Spectroscopie vibrationnelle

Documents de cours

H. Vesteghem

à partir de la page Techniques en IRTF suivre les numéros.

école nationale supérieure de céramique industrielle

47 à 73, avenue Albert Thomas 87065 Limoges cedex France - Tel : 05 55 45 22 33 - Fax : 05 55 79 09 98

Mail : h.vesteghem@ensci.fr

Constantes physicochimiques

Vitesse de la lumière dans le vide	c	$2,9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Boltzmann	k	$1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Constante gravitationnelle	G	$6,6720 \cdot 10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$
Charge élémentaire	e	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Permittivité du vide	ϵ_0	$8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
Masse au repos de l'électron	m_e	$9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Masse au repos du proton	m_p	$1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masse au repos du neutron	m_n	$1,6748 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Rayon de Bohr ($\epsilon_0 \cdot h^2 / \pi \cdot m_e \cdot e^2$)	a_0	$5,2918 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Magnéton de Bohr ($e \cdot h / 4\pi \cdot m_e$)	μ_B	$9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$
Magnéton nucléaire ($e \cdot h / 4\pi \cdot m_p$)	μ_N	$5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$
Constante de Rydberg ($m_e \cdot e^4 / 8h^2 \cdot \epsilon_0^2$)	R_∞	$2,1799 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
	R_∞ / hc	$1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	N	$6,0220 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Unité de masse atomique (10^{-3} kg/N)	u	$1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Faraday (N.e)	F	96485 C.mol^{-1}
Constante des gaz parfaits (N.k)	R	$8,3144 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Zéro de l'échelle Celcius	T_0	$273,15 \text{ K}$
Atmosphère normale	P_0	$1,0132 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Volume molaire normal du gaz parfait	V_m	$2,2414 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

...et quelques valeurs utiles:

Energie d'ionisation de l'hydrogène: $I_1 = 13,606 \text{ eV}$

Doublet jaune du sodium: $\lambda(3P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}) = 589,593 \text{ nm}$

$\lambda(3P_{3/2} \rightarrow 3S_{1/2}) = 588,996 \text{ nm}$

Nombres quantiques de spin:

photon: $s=1$; électron: $s=1/2$; proton: $s=1/2$; neutron: $s=1/2$; noyau C13: $s=1/2$; noyau O17: $s=5/2$; noyau F19: $s=1/2$; noyau Al27: $s=5/2$; noyau Si29: $s=1/2$

Masses atomiques isotopiques (u):

H1=1,00782; H2=2,01410; H3=3,01605 He3=3,01603; He4=4,00260

Li6=6,01512; Li7=7,01600 B10=10,0129; B11=11,0093

C12=12,00000; C13=13,0034; C14=14,0032 O16=15,9949; O17=16,9991; O18=17,9992

Pb204=203,9731; Pb206=205,9745; Pb207=206,9759; Pb208=207,9766

U233=233,0396; U234=234,0410; U235=235,0439; U236=236,0456; U238=238,0508

Pu238=238,0496; Pu239=239,0522; Pu240=240,0538; Pu241=241,0569; Pu242=242,0588;

Pu244=244,0642

GENERALITES

Spectroscopie : Interactions rayonnements^{← électromagnétique avec la}-matière

Absorption ou émission de RX, UV, Visible, IR, MO,
onde radio par des atomes ou des molécules

Applications macroscopiques de la spectro :

qq techniques :

- Analyse chimique qualitative et/ou quantitative

Analyse élémentaire *dire quel type est fait le matériau*

ex : *Absorption atomique*

Emission atomique ICP

Analyse fonctionnelle

ex : *Absorption UV-visible*

Absorption IR (IRTF)

Applications microscopiques :

Etude structurale (symétrie locale)

Diffusion Raman

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

LE RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE

Dualité onde-corpuscule

Énergie du photon : $E = h\nu$ $E = h\nu$ $\nu = \frac{c}{\lambda}$

Quantité de mouvement : $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

photon d'énergie E et de
quantité de mouvement \vec{p}

onde de pulsation ω et
de vecteur d'onde \vec{k}

(effet photoélectrique)

(interférences)

Onde électromagnétique



champ électrique : $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega t - kx)$

champ magnétique : $\vec{B} = \vec{B}_0 \cdot \cos(\omega t - kx)$

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T}$$

$$k = 2\pi\bar{\nu} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

vitesse de phase $V = \frac{\omega}{k}$

$V=c$ dans le vide

$V=c/n$ dans un milieu d'indice n

fréquence ν x longueur d'onde $\lambda = c$ dans le vide.

$E = \frac{hc}{\lambda}$

- longueur d'onde

$E = hc\bar{\nu}$

- nombre d'onde
(utilisé en IR)

QUANTIFICATION DE L'ENERGIE TOTALE

$1s^1$ état fondamental E_1
 $2s^1$ } état excités E_2
 $2p^1$
 $3s^1$
 \vdots

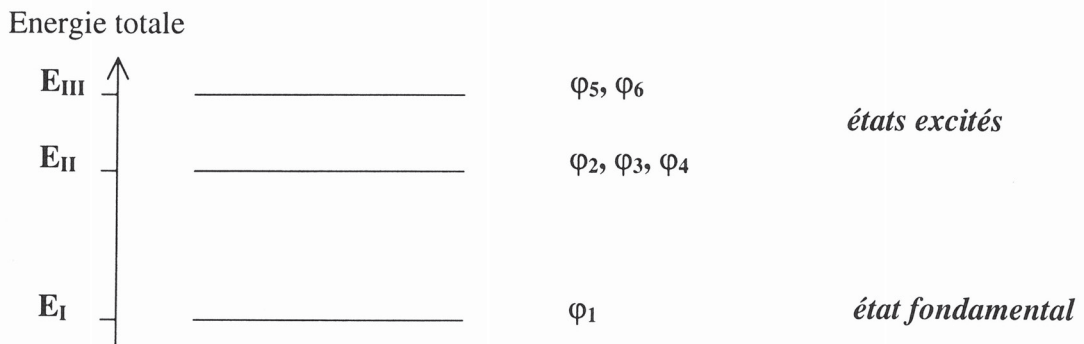
$E_n = -\frac{1}{n^2} \dots$
 L'atome d'hydrogène ne peut exister que ds des états définis on le place ds 1 diagramme.

Système quantique (molécule, atome, particule dans un puits de potentiel).

Les états d'un système quantique sont décrits par une *fonction d'onde* φ , dépendant d'un ensemble de *nombres quantiques*. A chaque état correspond une seule valeur de l'énergie totale E.

Diagramme de niveaux d'énergie

D'atome est excités \rightarrow il redescend vers un état fondamental.



Dégénérescence des niveaux (des états différents ont la même énergie totale)

Degrés de dégénérescence $g_I = 1$ $g_{II} = 3$ $g_{III} = 2$

Transition entre états quantiques

Transition $\varphi_1 \rightarrow \varphi_5$ d'énergie $\Delta E = E_{III} - E_I$

Transition $\varphi_2 \rightarrow \varphi_5$ d'énergie $\Delta E = E_{III} - E_{II}$

Règles de sélection (certaines transitions sont interdites)

Atome de sodium (états (L, S, J, M_J))

$$\Delta L = \pm 1$$

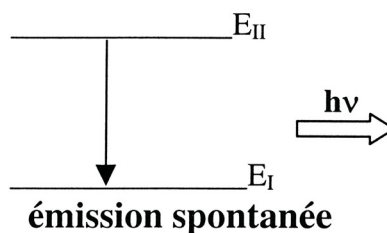
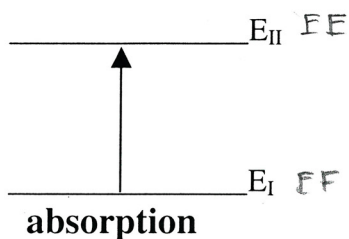
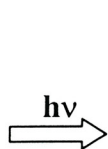
$$\Delta S = 0$$

$$\Delta J = \pm 1, 0$$

$$\Delta M_J = \pm 1, 0$$

Absorption ou émission de photons

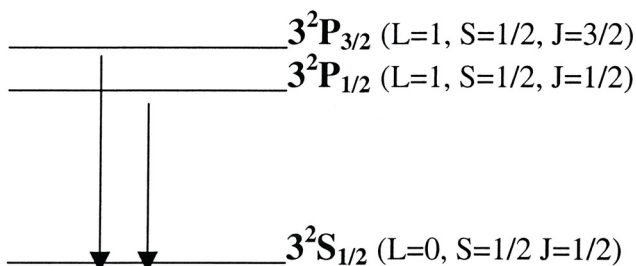
on est ds E_I
 E_I , on apporte 1
 photon va on
 E_{II} (\Rightarrow absorpt°)
 le E_{II} on redescend
 vers E_I perte d'1
 photon (\Rightarrow émission
 spontanée)



conservation de l'énergie totale :

$$h\nu = E_{II} - E_I$$

Doublet jaune du sodium

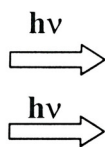
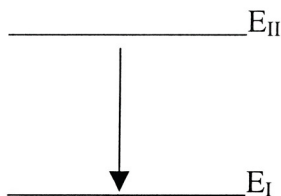
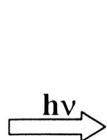


transition $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ $\Delta E = 2,103 \text{ eV}$ $\lambda = 589,6 \text{ nm}$

transition $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ $\Delta E = 2,105 \text{ eV}$ $\lambda = 589,0 \text{ nm}$

Emission induite (ou stimulée)

on est ds E_{II}
 on redescend vers
 E_I par RJ
 il y a perte de 2 RJ
 c'est l'émission induite



$$h\nu = E_{II} - E_I$$

$$T = 300 \text{ K}$$
$$\lambda = 1,38 \times 10^{-30} \text{ J s}$$

21

Population des niveaux d'énergie

Equilibre thermique (distribution de Boltzmann) on admet qu'on a des atomes d'Hydrogène qui est à l'équili

Probabilité de trouver le système dans l'état j décrit par ϕ_j et d'énergie E_j :

$$P_j = \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{\sum_{j=1}^N \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}$$

Probabilité de trouver le système dans le niveau d'énergie E_i :

$$P_j = \frac{g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_{i=1}^M g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

Fonction de partition Z :

$$Z = \sum_{j=1}^N \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) = \sum_{i=1}^M g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

avec $M \leq N$

Rapport des populations de deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left[-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right]$$

degré de dégénérescence des niveaux d'E
 kT de Boltzmann
 $\frac{m_e}{m_p} = \frac{3}{1}$

qd on $\nearrow T$ on \nearrow la populat° des niveaux d'E ds le cas de l'émission.

$$e^{-0,0021 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23}}{200}$$

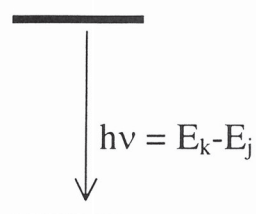
— E_2 2s, 2p-1, 2p0, 2p1 4 niveaux dégénérés
 — E_1 (1s) non dégénéré

Largeur des raies d'émission

Elargissement naturel

Relation d'Heisenberg

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$$



E_k niveau excité

$$\Delta t = \tau_0 \Rightarrow \Delta E_k \approx \frac{\hbar}{\tau_0}$$

E_j niveau fondamental

$$\Delta t = \infty \Rightarrow \Delta E_j = 0$$

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{\Delta E_k}{E_k - E_j}$$

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi \cdot \tau_0}$$

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi \cdot c \cdot \tau_0}$$

Effet Doppler

influence de la température T

à l'équilibre thermique, distribution de Maxwell des vitesses $\bar{v} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$

fréquence observée : $\nu = \nu_0 \cdot (1 - \frac{v}{c})$

$$I_D = I_0 \cdot \exp \left[- \left(2\sqrt{\ln 2} \cdot \frac{\lambda_0 - \lambda}{\Delta \lambda_D} \right)^2 \right]$$

$$\Delta \lambda_D = \frac{2\lambda}{c} \cdot \sqrt{2k \cdot \ln 2} \cdot \sqrt{\frac{T}{m}}$$

Effet Lorentz

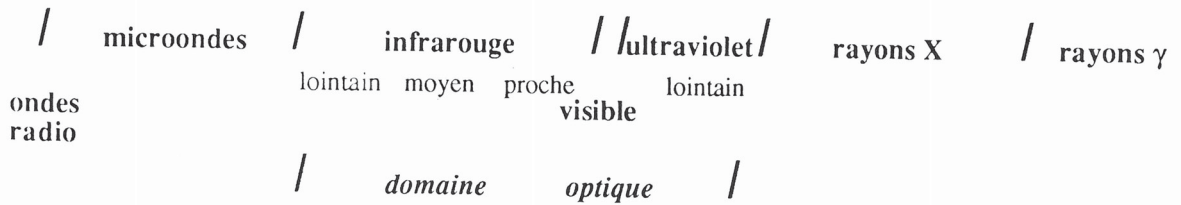
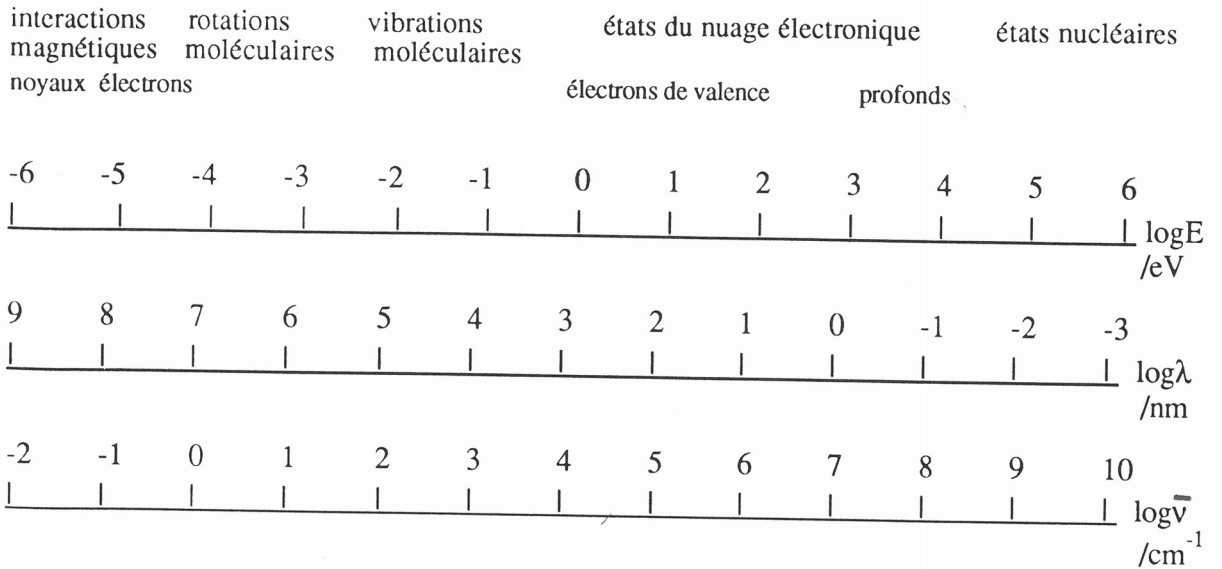
influence de la pression P

$$I_L = \frac{I_0}{1 + \left(2 \frac{\lambda_0 - \lambda}{\Delta \lambda_L} \right)^2}$$

$$\Delta \lambda_L = \frac{2\lambda^2 \cdot \sigma^2 \cdot P}{\pi \cdot c \cdot kT} \cdot \sqrt{2\pi \cdot k} \cdot \sqrt{\frac{2T}{m}}$$

Les domaines de la spectroscopie

Transitions entre niveaux d'énergie correspondant aux:

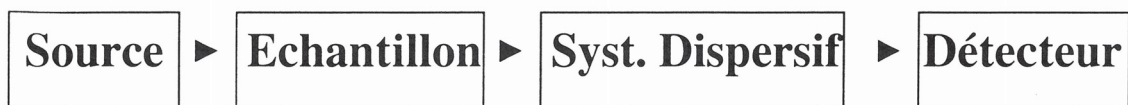


Domaines spectraux

INSTRUMENTATION

⇒ *Analyse spectrale du rayonnement émis ou transmis*

Méthode directe



La source et l'échantillon sont confondus dans les techniques d'émission

on utilise un

Systeme dispersif :

fixe (récepteur d'image, spectrographe)

mobile (récepteur de flux, spectromètre)

Méthode globale pour le système fixe

Méthode séquentielle pour le système mobile

Méthode indirecte

Dispositif multiplex (spectromètre à transformée de Fourier)

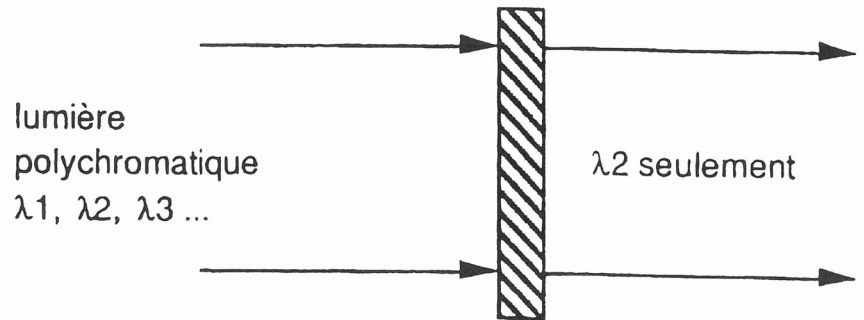
Pas de système dispersif

Un seul récepteur de flux

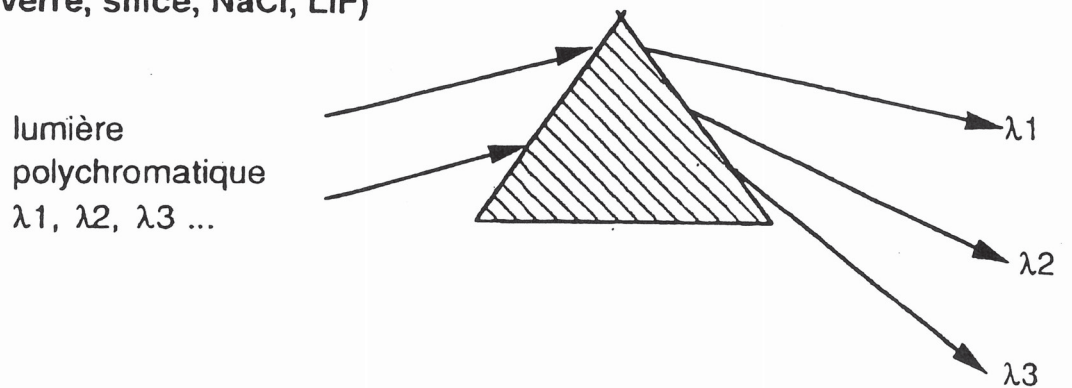
Codage des éléments spectraux (interféromètre de Michelson)

SYSTEMES d'ANALYSE SPECTRALE

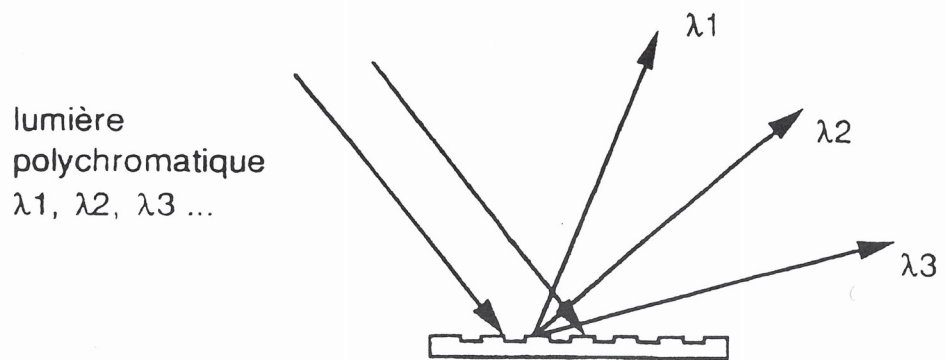
Filtres: (colorés, interférentiels)



Prismes: (verre, silice, NaCl, LiF)



Réseaux plan, échelle, gravés, holographiques



interféromètre de MICHELSON

interférences par déplacement d'un miroir mobile



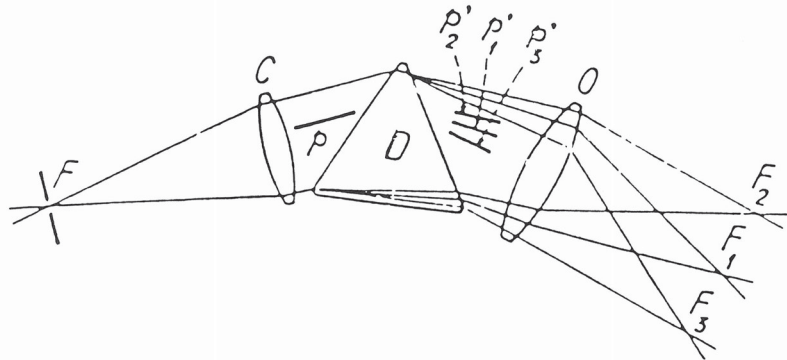
$F(x)$
interférogramme



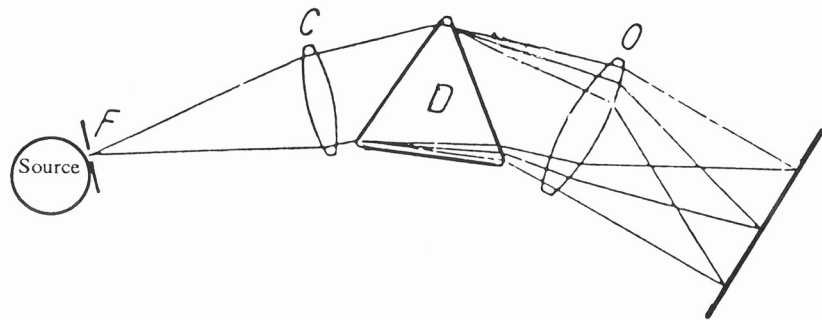
$I(\nu)$
spectre

transformation de FOURIER
par ordinateur

Analyse spectrale du rayonnement

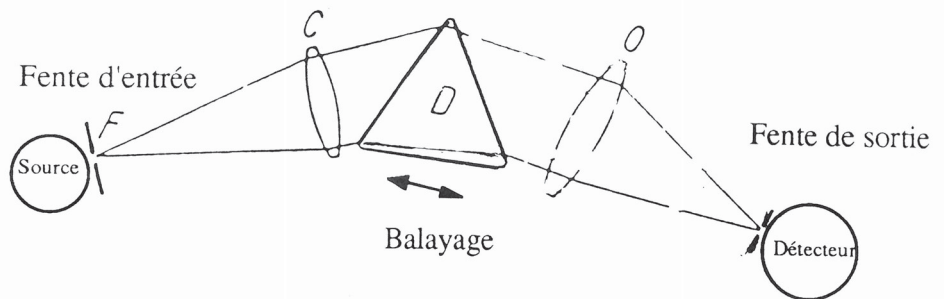


- | | | | |
|-----------------|------------------------------|--------------------|---|
| C | collimateur | O | objectif |
| D | disperseur | p | plan d'incidence |
| F | fente d'entrée | p'_1, p'_2, p'_3 | plans d'émergence pour trois longueurs d'onde |
| F_1, F_2, F_3 | images monochromatiques de F | | |



Récepteur d'images *de* ~~de~~ plan focal de la lentille O

Spectrographe : système dispersif fixe

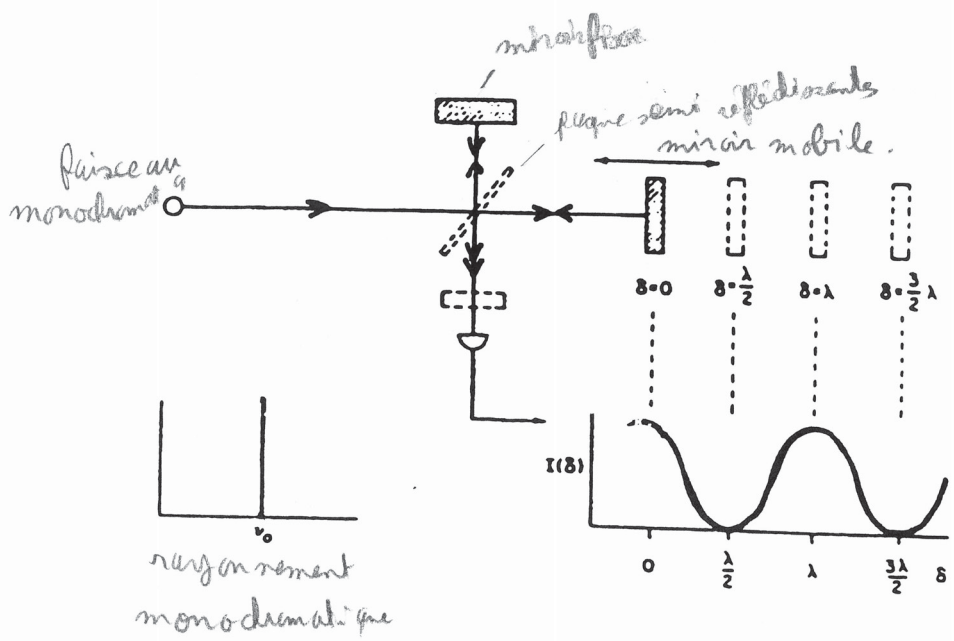


Spectromètre à fentes : système dispersif mobile

En faisant tourner le prisme on aura des longueurs d'onde $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$

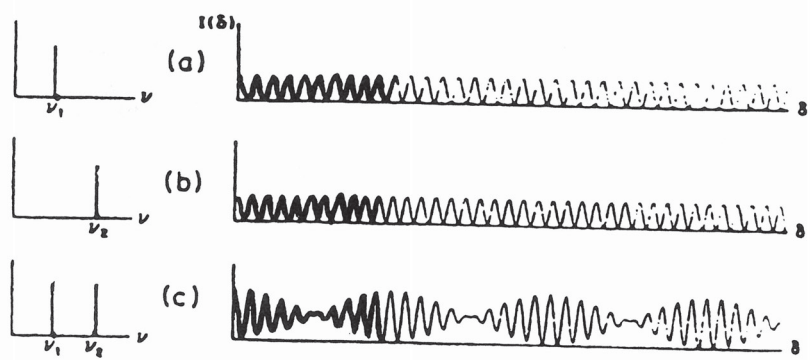
Interféromètre de MICHELSON

on déplaç le miroir mobile de certains fois du miroir on a l'intensité maximale => on obtient ainsi l'interférogramme.



interférogramme

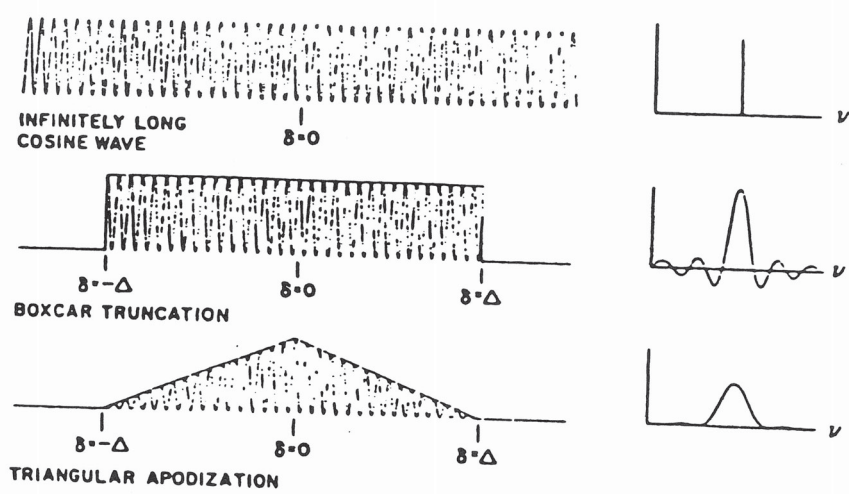
ici changement de longueur d'onde



on utilise l'interféromètre de Michelson on obtient des interférogramme on fait la TF (transformée de Fourier) et revient à la longueur d'onde

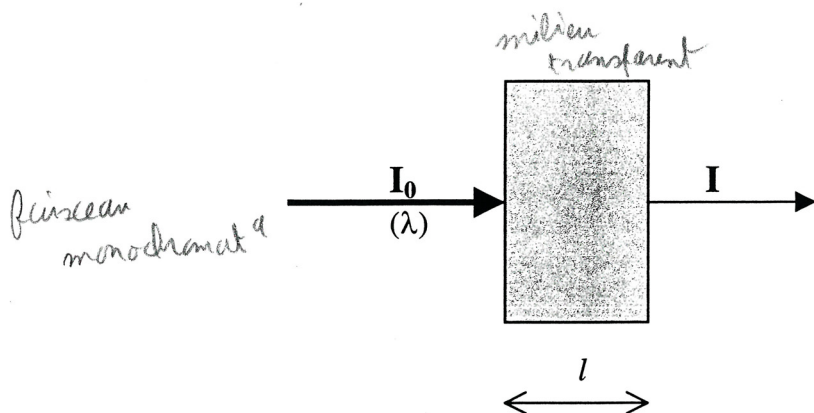
LL

ici méthode de traitement combinaison de l'interférogramme avec des fonctions rectangles, triangle.



Spectrométrie d'absorption

Loi de Beer-Lambert



Milieu transparent : $0 < I < I_0$

$$I = I_0 \cdot \exp[-\mu l] \text{ (Lambert)}$$

Solution diluée ($C \leq 1 \text{ mol.L}^{-1}$) et absorption du soluté :

$$I = I_0 \cdot \exp[-k' l C] \text{ (Beer)}$$

Absorbance : A

$$A = \log I_0/I$$

$$= \log 1/T$$

avec T facteur de transmission

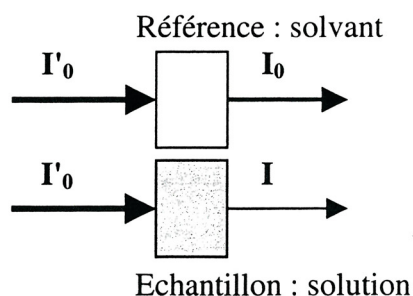
d'où

$$A = k \cdot l \cdot C$$

k : coefficient d'extinction molaire ou ϵ

Méthode différentielle

(système double faisceau)



on compare I_0 et I
ainsi on enlève toutes les "absorbances"
du solvant

Analyse quantitative

Grandeurs mesurées

Concentrations

molaire n/V (mol.L⁻¹)

massique m/V (kg.m⁻³)

Fractions

atomique ($x_i = n_i/\sum n_i$)

massique ($w_i = m_i/\sum m_i$)

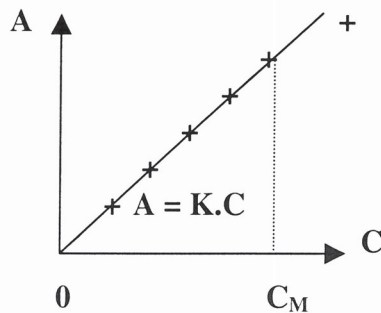
% atomique = 100 x

ppm = 10⁶ x

ppb = 10⁹ x

Méthode relative

Courbe d'étalonnage



on vérifie que la loi de Beer est vraie, que l'absorbance est proportionnel à C

+ la pente est forte, + la [] est grande.

domaine de linéarité : $0 < C < C_M$

seuil de détection : C_m [] à laquelle on a l'absorbance mes

gamme de solutions étalons : $C_m < C_e < C_M$

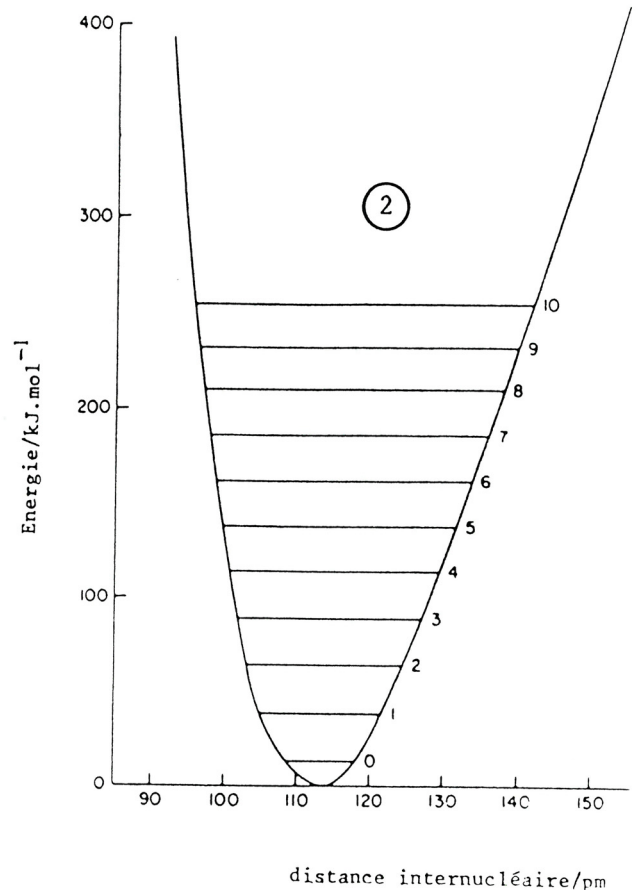
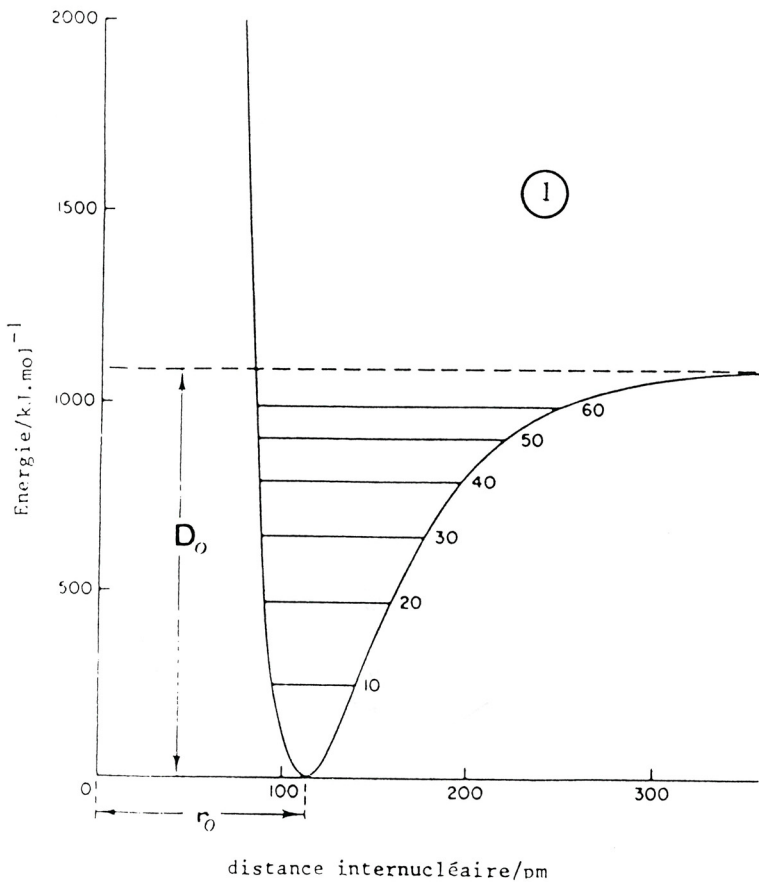
sensibilité : K

Méthode des ajouts

Spectroscopie vibrationnelle

Quantification de l'énergie vibrationnelle ; molécule diatomique CO *immobile*
centre de gravité fixe

ici c'est $E_E + E_{vib}$ et l'état électronique qui fondamentalement



1. Energie potentielle de la molécule ($V_N + E_E$) et niveaux vibrationnels pour l'état électronique fondamental.

2. Les onze premiers niveaux vibrationnels ($v=0$ à $v=10$) : validité de l'approximation harmonique pour les premiers niveaux.

$E_{totale} = E_{elect} + E_{vib} + E_{rot}$
 quantification de l'énergie totale.

$E_E > E_{vib} > E_{rot}$
 $E_E \approx 35 \text{ eV}$ $E_{vib} \approx 93 \text{ eV}$ $E_{rot} \approx 0,05 \text{ eV}$

$E_{vib} = (v + \frac{1}{2}) R \nu_0$

avec v : nbre quantique vibrationnel ($v=0,1,2, \dots$)
 ν_0 dépend de la caractéristique de la molécule.

$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$

$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$

f : cste de force de la liaison
 μ : masse réduite de la molécule
 $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$

Spectroscopie

H. Vesteghem

$E_{rot} = J(J+1) \cdot \frac{\hbar^2}{2I} = J(J+1)RB$

$I = \mu r^2$

r : distance, longueur de la liaison

J : nbre quant' rotati onnel 0,1,2, ...



ici n la vibat', les niveaux d'E et équidistants.

Spectre de vibration-rotation de HBr

Niveaux d'énergie rotationnelle pour $v=0$

	J	J(J+1)	g	E_{rot} / eV	$n(J)/n(J=0)$
_____	5	30	11	0,0313	3,3
_____	4	20	9	0,0209	4
_____	3	12	7	0,0125	$4,3 \frac{1}{2} R \nu_0 + 6 R B$
_____	2	6	5	0,0063	$3,1 \frac{1}{2} R \nu_0 + 6 R B$
_____	1	2	3	0,0021	$2,8 \frac{1}{2} R \nu_0 + 2 R B$
_____	0	0	1	0	$1 \frac{1}{2} R \nu_0$

populatⁿ relative

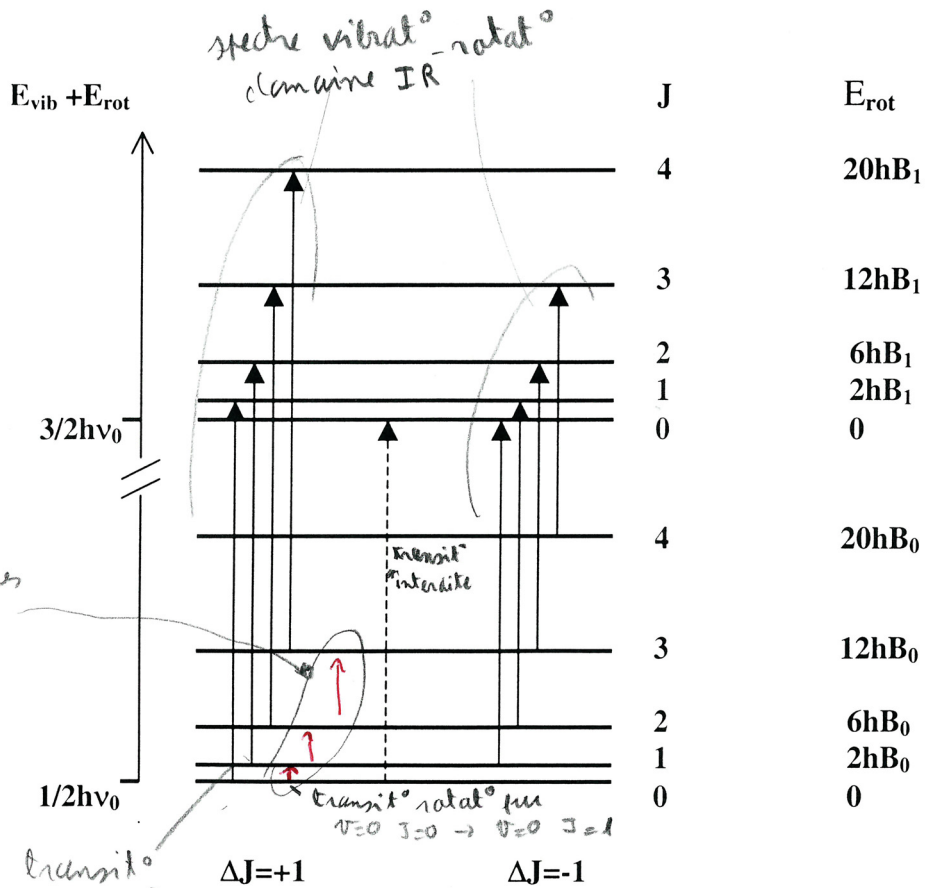
2J+1

Règle de sélection.

$\Delta v = \pm 1$
 $\Delta J = \pm 1$

à 300K le premier niveau est plus peuplé que l'état fondamental

la populatⁿ relative diminue à partir de J=3 car variatⁿ d'E faible.





Spectre de vibration-rotation de HBr

Branche R ($\Delta J = +1$)

Transition	Energie <i>niveau vibration - niveau de rotation</i>	Energie ($B_0 = B_1$)
$(v=0 ; J=0) \rightarrow (v=1 ; J=1)$	$(3/2hv_0 + 2hB_1) - (1/2hv_0 + 0)$	$hv_0 + 2hB$
$(v=0 ; J=1) \rightarrow (v=1 ; J=2)$	$(3/2hv_0 + 6hB_1) - (1/2hv_0 + 2hB_0)$	$hv_0 + 4hB$
$(v=0 ; J=2) \rightarrow (v=1 ; J=3)$	$(3/2hv_0 + 12hB_1) - (1/2hv_0 + 6hB_0)$	$hv_0 + 6hB$
$(v=0 ; J=3) \rightarrow (v=1 ; J=4)$	$(3/2hv_0 + 20hB_1) - (1/2hv_0 + 12hB_0)$	$hv_0 + 8hB$

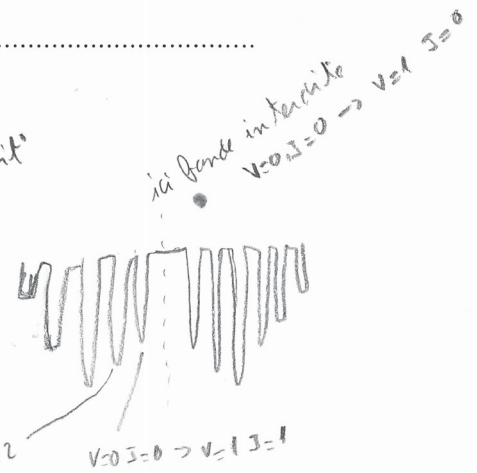
ΔE de chaque transit

Branche P ($\Delta J = -1$)

Transition	Energie	Energie ($B_0 = B_1$) <i>calcul de ces transit</i>
$(v=0 ; J=1) \rightarrow (v=1 ; J=0)$	$(3/2hv_0 + 0) - (1/2hv_0 + 2hB_0)$	$hv_0 - 2hB$
$(v=0 ; J=2) \rightarrow (v=1 ; J=1)$	$(3/2hv_0 + 2hB_1) - (1/2hv_0 + 6hB_0)$	$hv_0 - 4hB$
$(v=0 ; J=3) \rightarrow (v=1 ; J=2)$	$(3/2hv_0 + 6hB_1) - (1/2hv_0 + 12hB_0)$	$hv_0 - 6hB$
$(v=0 ; J=4) \rightarrow (v=1 ; J=3)$	$(3/2hv_0 + 12hB_1) - (1/2hv_0 + 20hB_0)$	$hv_0 - 8hB$

il y a % entre le wave d'onde et les ΔE de chaque transit

le max d'amplitude soit à pour $J=3$
 l'amplitude des bands fait intervenir la population
 la posit° " " " " " ΔE

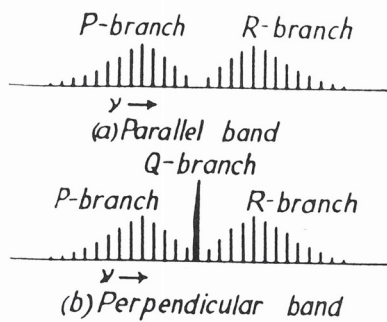


Spectres de vibration-rotation

Molécule CO₂ et absorption IR

4 modes normaux de vibration :

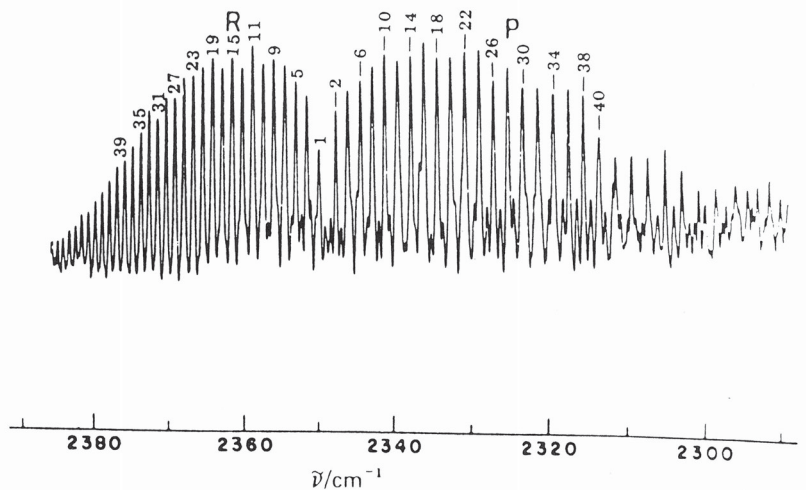
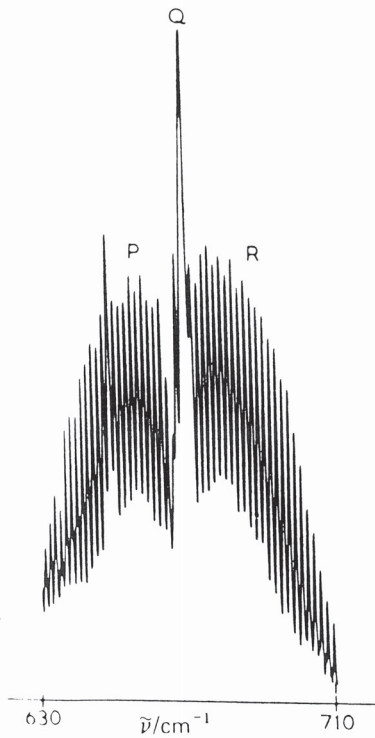
- 1 élongation symétrique $\bar{\nu}_1 = 1343 \text{ cm}^{-1}$ (inactive IR)
- 2 déformations symétriques $\bar{\nu}_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$ (doublement dégénérée ; active IR)
- 1 élongation antisymétrique $\bar{\nu}_3 = 2349 \text{ cm}^{-1}$ (active IR)



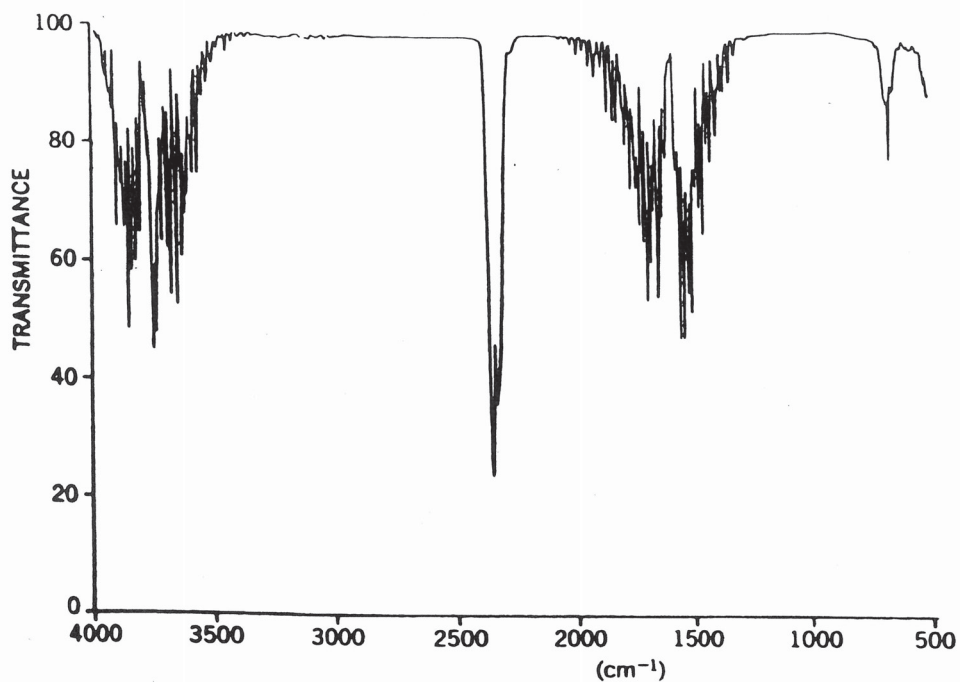
Règles de selection pour un rotateur linéaire

mode parallèle à l'axe $\Delta v = 1$ $\Delta J = \pm 1$

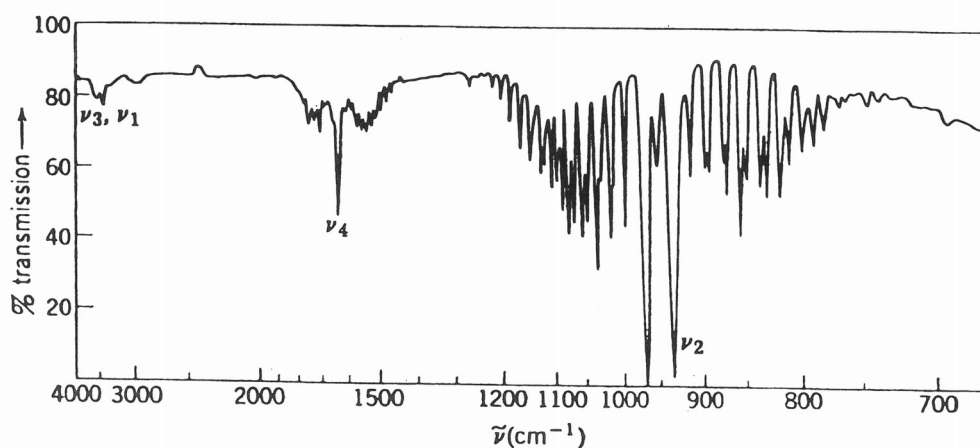
mode perpendiculaire à l'axe $\Delta v = 1$ $\Delta J = 0, \pm 1$



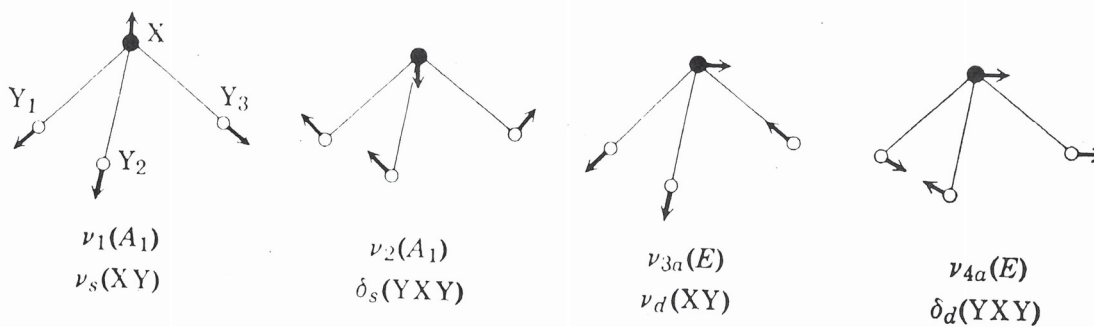
Spectres d'absorption infrarouge ; gaz



H₂O + CO₂



Ammoniac
NH₃



Modes normaux de vibration d'une molécule pyramidale XY₃
(groupe ponctuel de symétrie C_{3v})

Spectres d'absorption IR

Molécule HCl à l'état gazeux et en solution

1 mode normal de vibration :

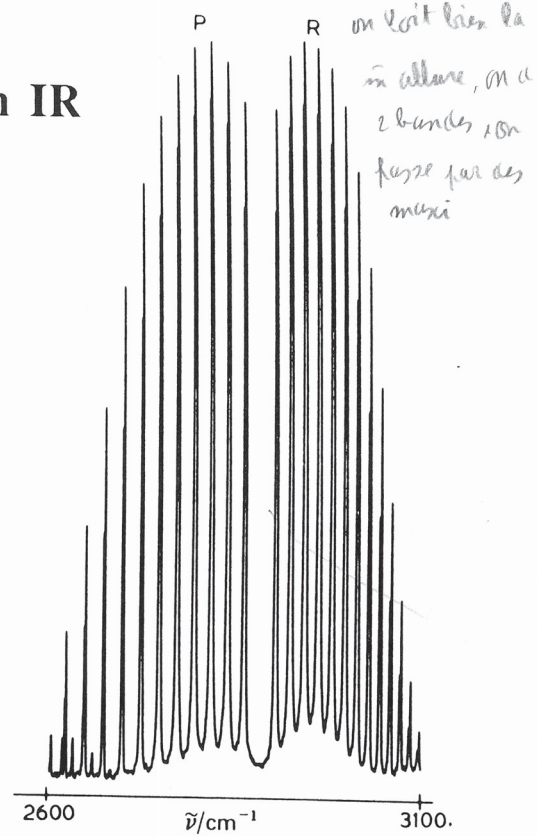
élongation symétrique $\bar{\nu}_1 = 2886 \text{ cm}^{-1}$ (active IR)

harmoniques : 5668, 8347, 10023, 13397 cm^{-1} .

*pour calculer la constante de force, on prend la bande interdite
on applique la formule, on calcule k . $\Rightarrow k \approx 500 \text{ N.m}^{-1}$*

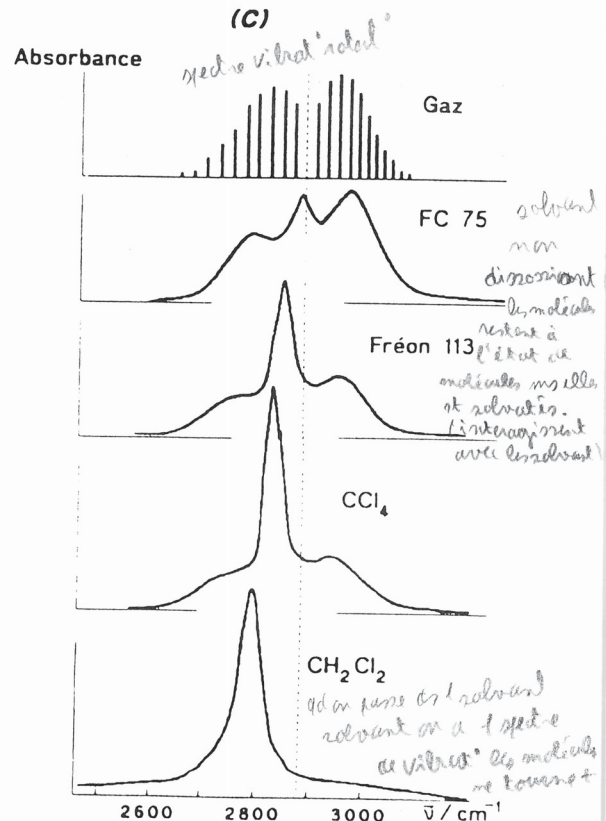
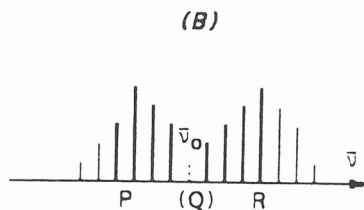
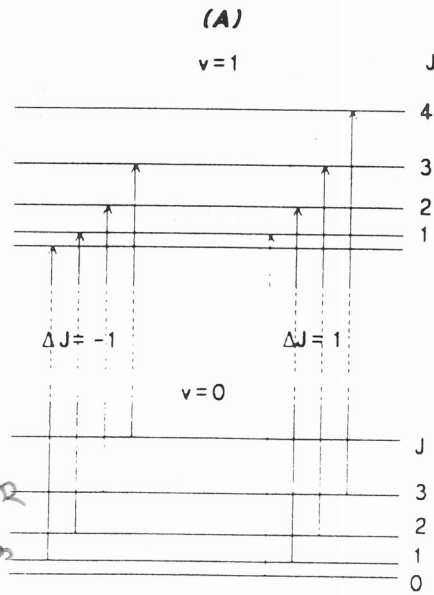
*pour calculer la longueur de liaison on utilise l'E de rotat°
 HCl^{37} + qde masse réduite, abs d'onde + petit*

Absorbance



*le spectre de rotat° de HCl
il y a superposit° de 2 spectres
de HCl à 2 isotopes naturels
 Cl^{35} et Cl^{37} .
non de masses \neq .
on \rightarrow μ \rightarrow abs d'onde \downarrow*

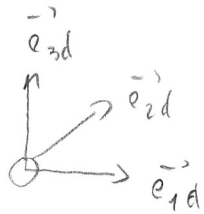
*il y a des spectres IR
que pour des molécules
polaires.*



(A) Niveaux d'énergie de vibration-rotation ;
(B) Spectre d'absorption IR à l'état gazeux ;
(C) Comparaison des spectres de HCl à l'état gazeux et en solution en fonction du solvant (Le FC75 et le fréon 113 sont des solvants fluorés).

*En solide et liquide quedes spectres de vibrat°
en gaz rotat° vibrat°.*

modes normaux de vibrat°



3 degrés de liberté / atome

Pour une molécule à N atomes, 3N degrés

- { 3N-6 modes normaux de vibrat° → élongat°
- { 3 translat°
- { 3 rotat°

Pour une molécule linéaire

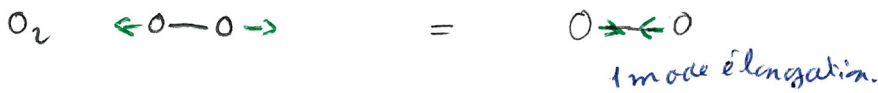
- { 3N-5 modes normaux de vibrat°
- { 3 translat°
- { 2 rotat°

molécule = 3N-6 oscillateurs indépendants ⇒ 3N-6 fréquences fondamentales ν_0

$$E_{vib} = \sum_{i=1}^{3N-6} (\nu_i + \frac{1}{2}) \cdot h \nu_{0,i}$$

Représentat° des modes normaux de vibrat°

(↔ : déplacements instantanés des atomes)



3 modes

élongation symétrique ν_1

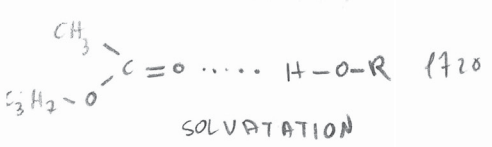
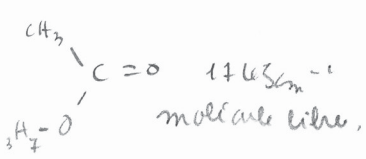
déformation (S) variation de l'angle ν_2 (A_1)

élongat° antisymétrique ν_3 (B_1)

Remarque : centre de gravité fixe

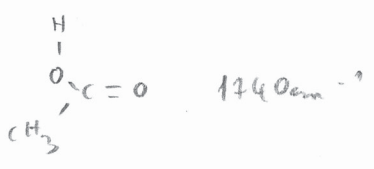
Spectres d'absorption infrarouge ; liquides

Δ : la bande du spectre ① à 1715 cm^{-1} est dédoublée ds le spectre ② ⇒ dissociation de molécules

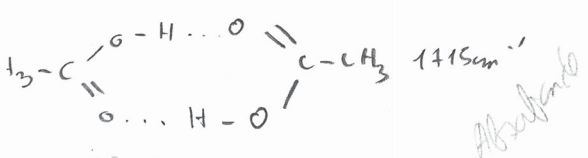


association avec molécules de solvant

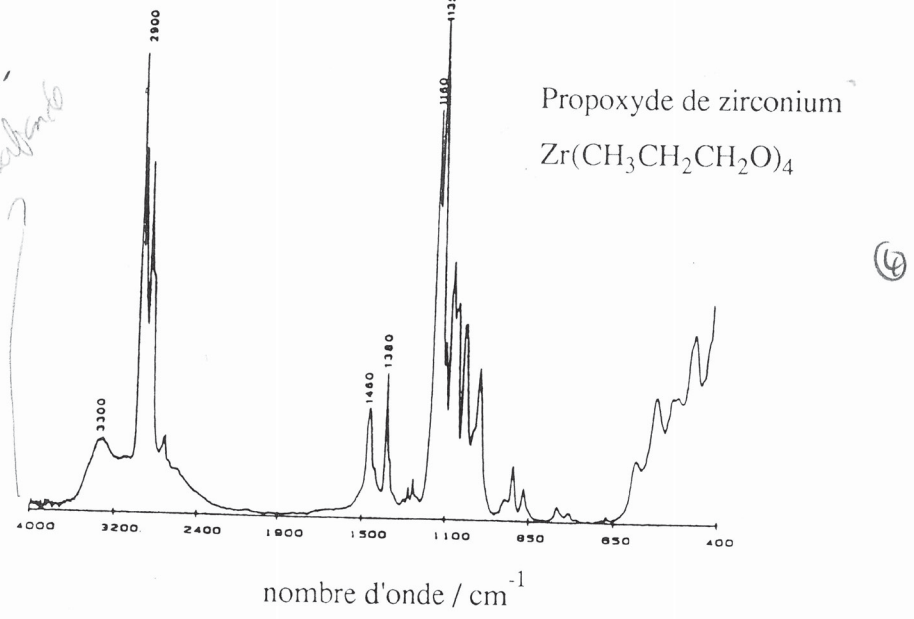
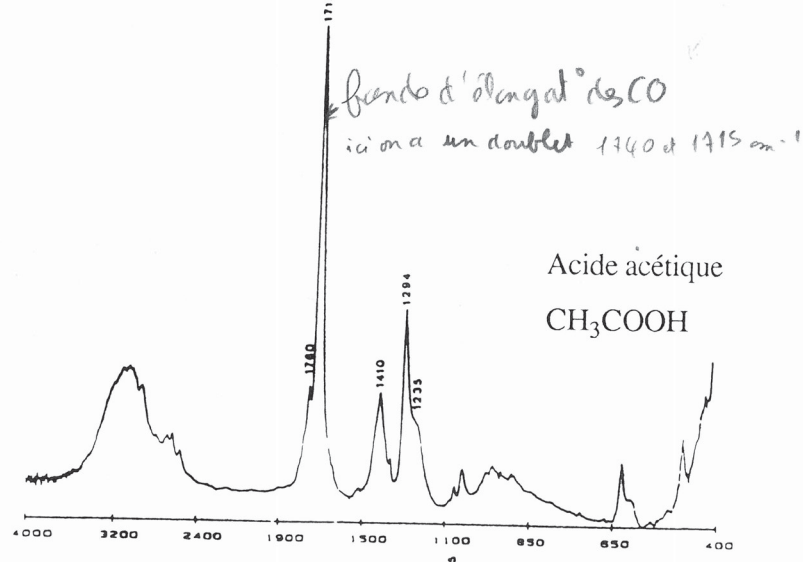
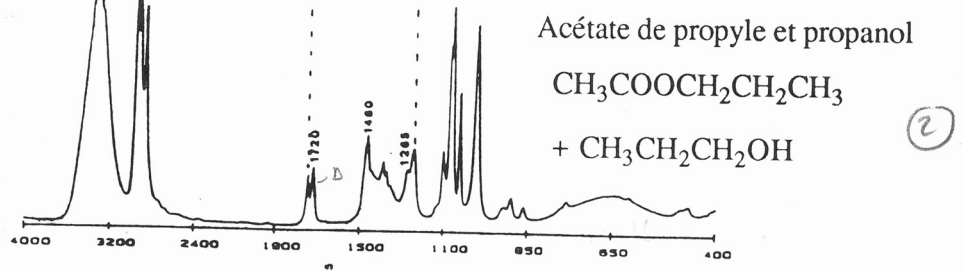
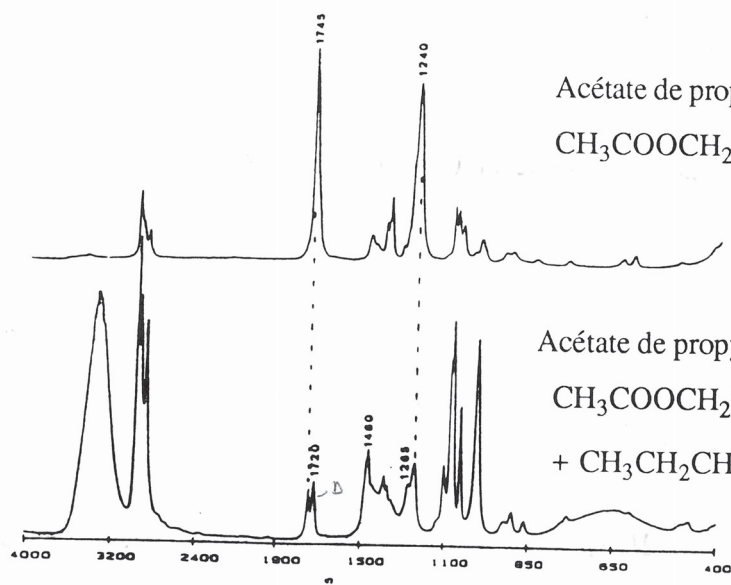
③ Dans l'acide acétique 2 types de molécules moléculaires libres



molécules associées qui donnent des dimères

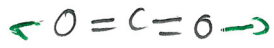


2 molécules st associées par des liaisons hydrogènes



Dégénérescence

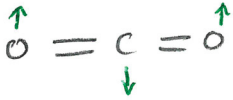
CO₂ élongat° antisym et déformat° sym présent en IR



élongat° symétrique ν_{O_1} (Σ^+) pas actif en IR



élongat° antisymétrique ν_{O_2} (Π_u) actif en IR car moment dipolaire varie



déformat° ν_{O_2a} (Π_u) présent en IR

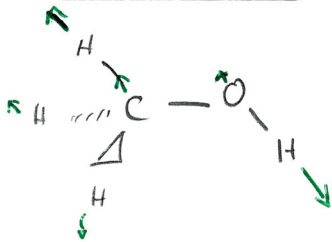


déformat° ν_{O_2b} (Σ^-)

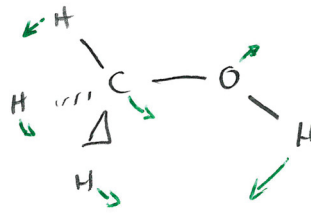
$\nu_{O_2a} = \nu_{O_2b} = \nu_{O_2}$ 1 seule fréquence doublement dégénérée

Vibrat° de groupe

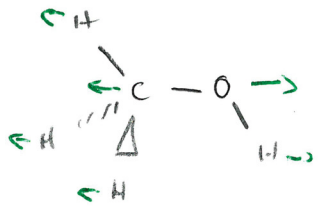
ex: méthanol (12 modes normaux)



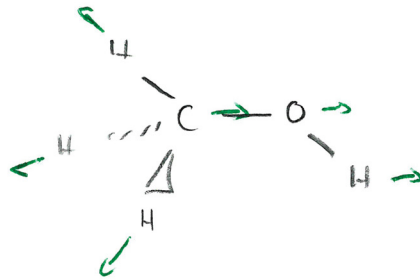
$\nu(OH)$



$\delta(COH)$



$\nu(CO)$



$\nu_{\Delta}(CH_3)$

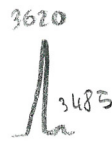
idem pour $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$

Vibrat° (élongat°) des hydroxyyles

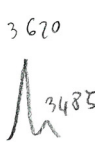


cyclohexanol + CD₄

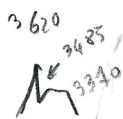
0,01M



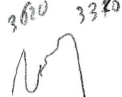
0,03M



0,1M



0,2M



1M



distribut° des OH

à sol très diluée

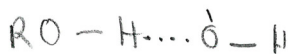
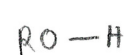
OH libre

(non associé)

on a []

OH rest + libres, elles st associées

Associat° par liaisons hydrogènes intermoléculaires

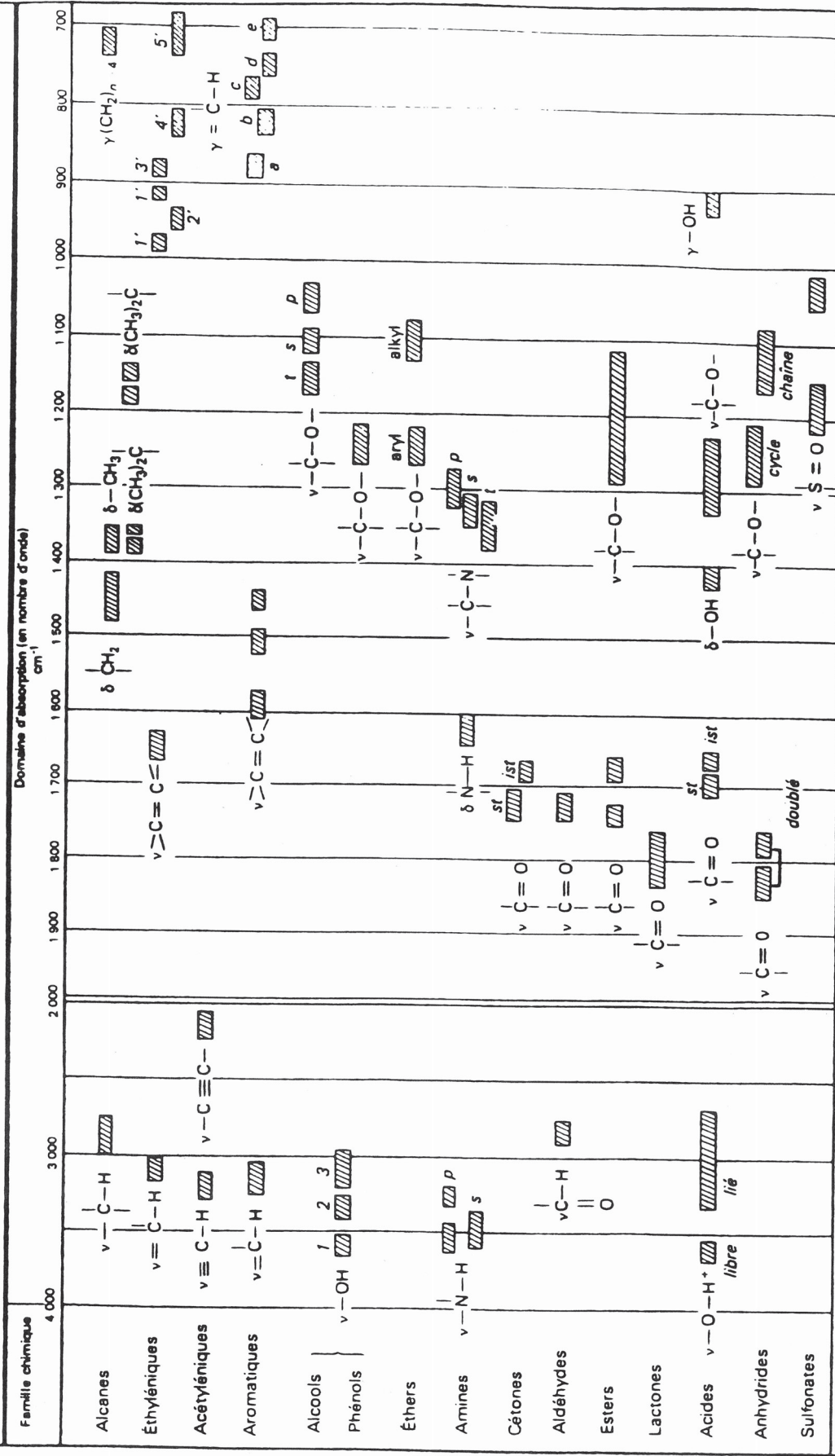


1^{ère} pic 3620

3^{ème} pic 3340

des groupent OH donnent 1 bande très large car correspond à tous les types d'associat° de solvant

Corrélations vibrations-fréquences de groupe en infrarouge.



ν vibration de valence (dans l'axe de la liaison)
 δ vibration de déformation (dans le plan des atomes)
 γ vibration de déformation (hors du plan des atomes)

1 libre
 2 dimère
 3 polymère

p primaire
 s secondaire
 t tertiaire

1' R-CH=CH₂
 2' R-CH=CH-R trans
 3' RR'-C=CH₂
 4' RR'-C=CH-R'
 5' R-CH=CH-R' cis

a isolé sur le cycle
 b 2 H adjacents
 c 3 H adjacents

d 4 H adjacents
 e 5 H adjacents

sf saturé
 ist insaturation conjuguée

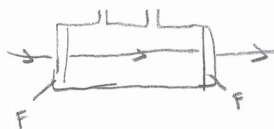
doublet
 cycle
 chaîne
 v S=O

Techniques d'échantillonnage en IRTF

Choix du parcours optique I

Cellule à gaz

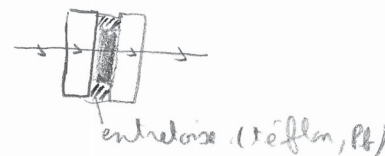
Réflexions multiples : 0,1 à 10 m



Cellule à liquide

Entretoises Pb ou PTFE : 12,5 25 50 100 μm

Mesure précise de l par la méthode des franges d'interférence



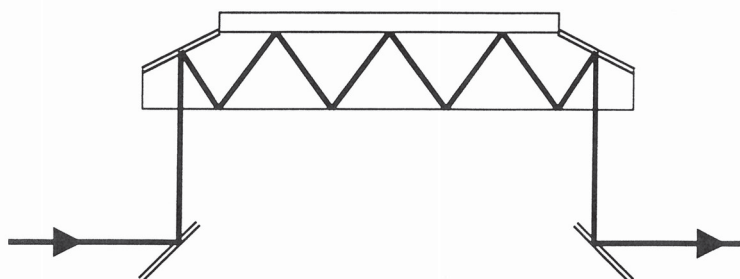
Accessoire de réflexion totale atténuée (ATR)

Nature du cristal (indice de réfraction n_0)

Angle de réflexion θ et nombre de réflexions

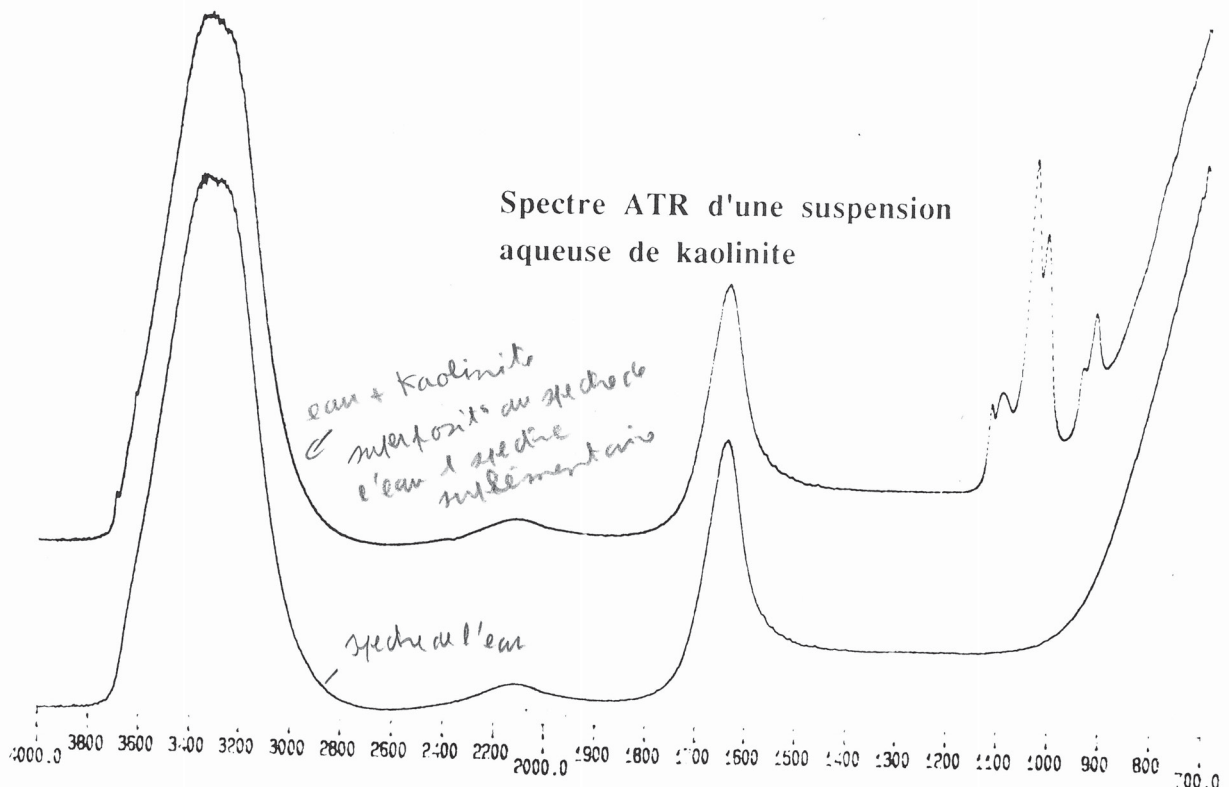
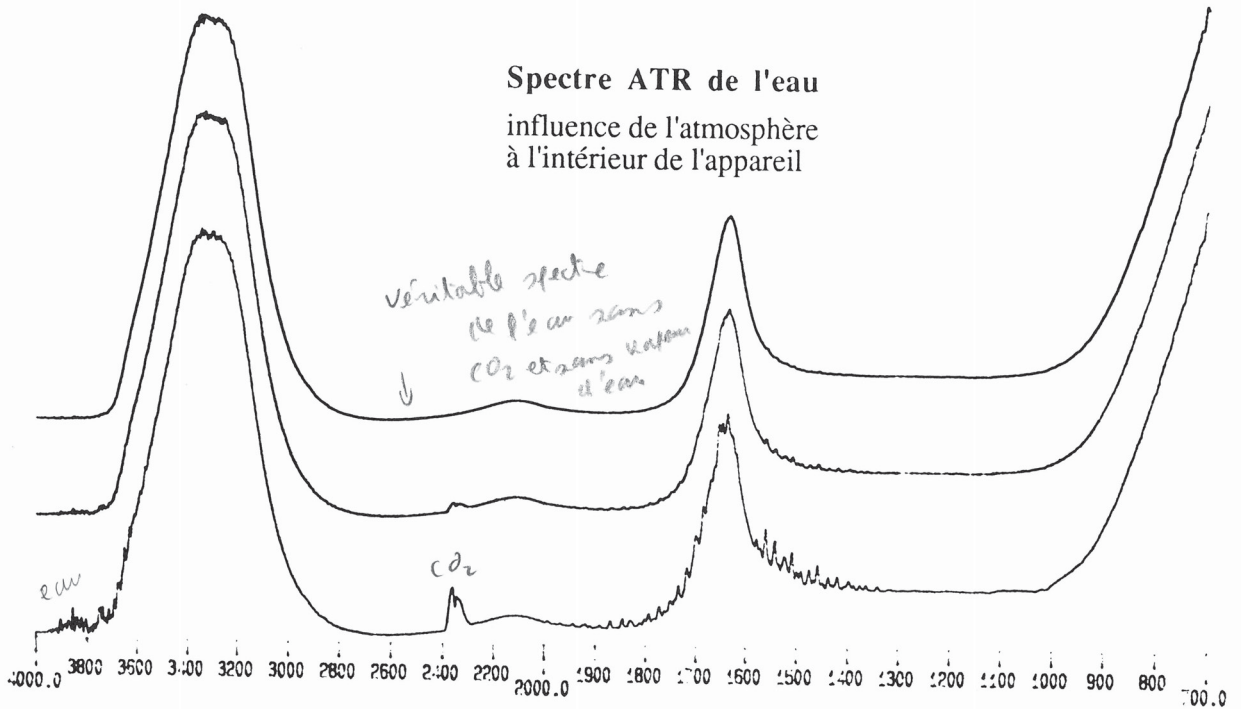
Dépendance de la profondeur de pénétration d avec λ .

$$d = \frac{\lambda}{2\pi \cdot n_0 \cdot \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_e}{n_0}\right)^2}}$$

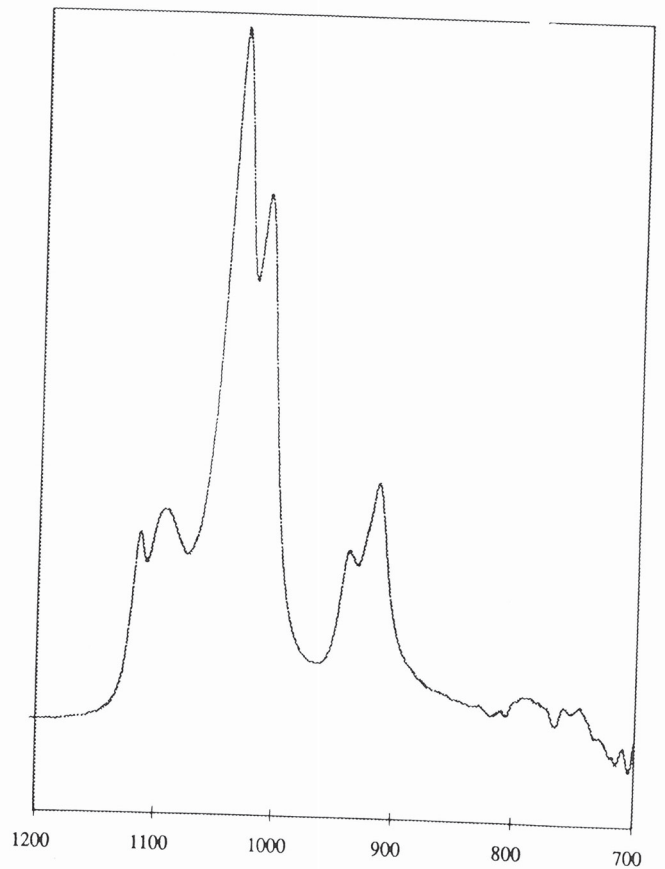
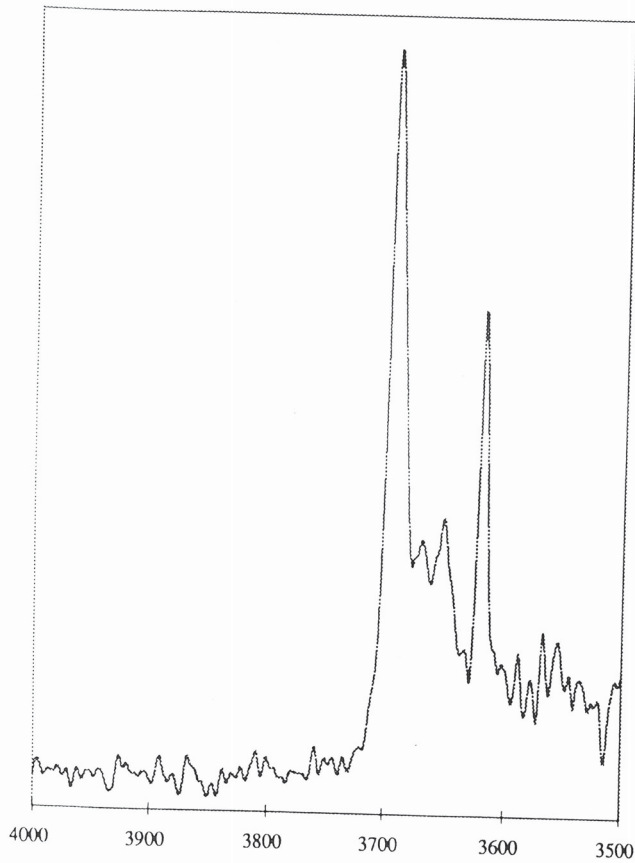
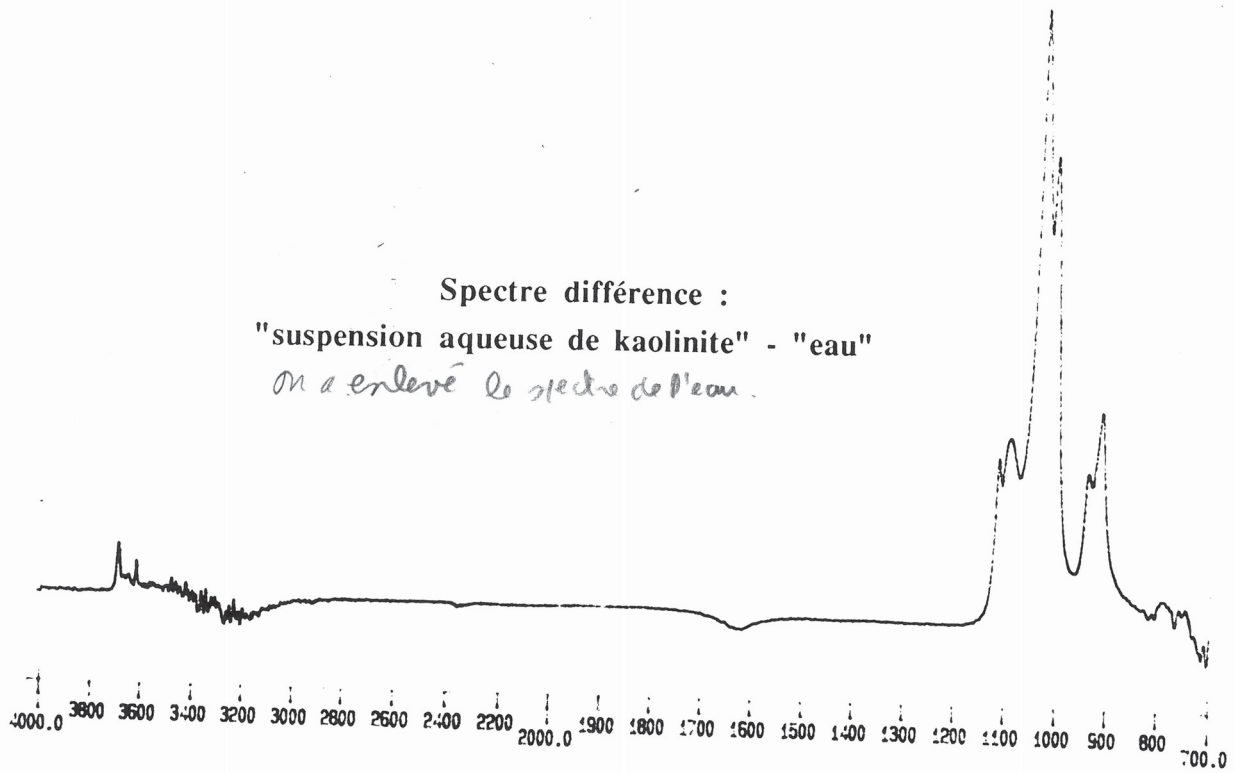


Spectres d'absorption infrarouge ; technique ATR

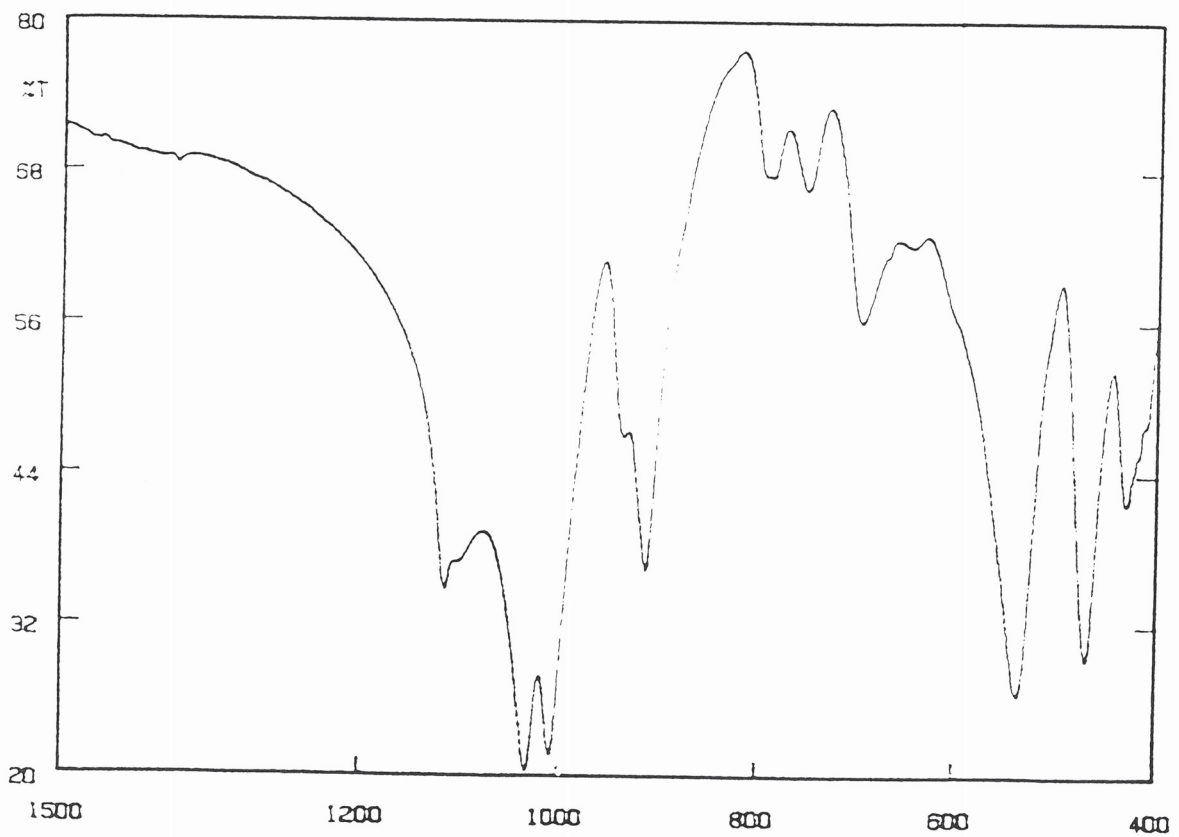
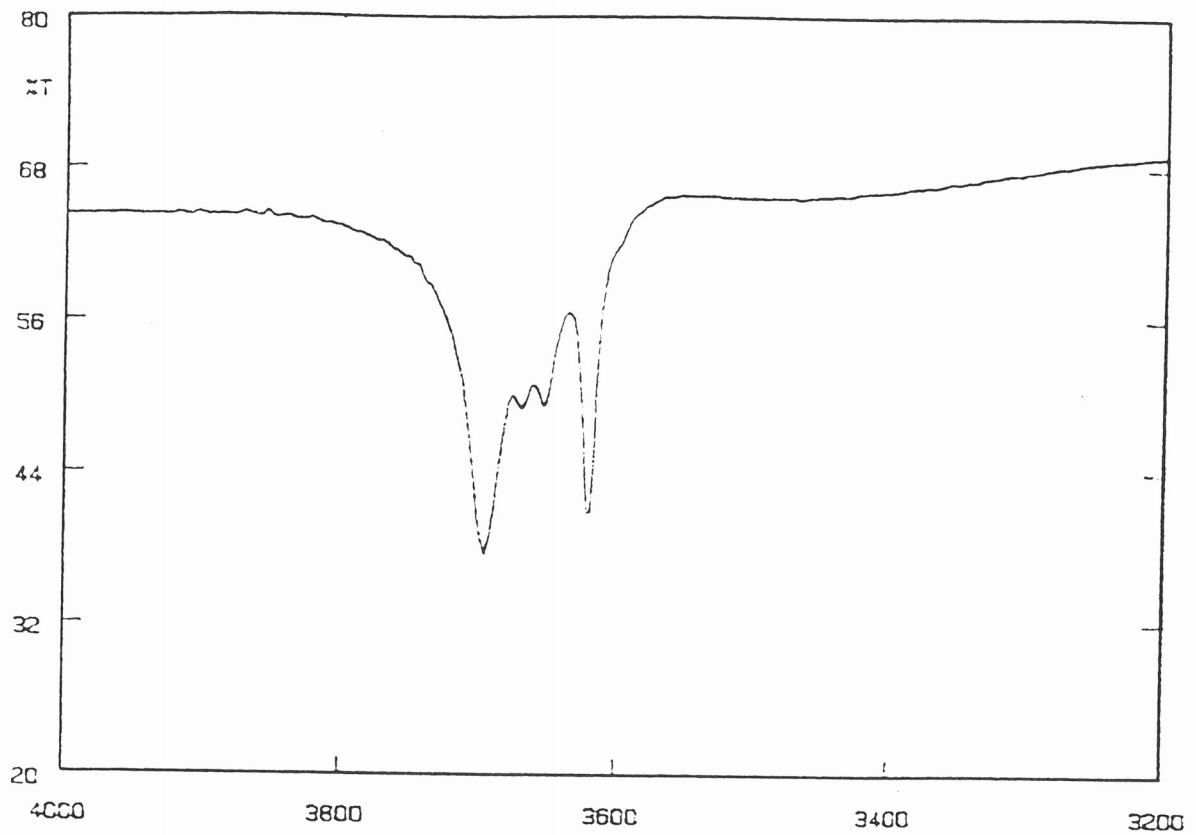
reflex^o totale atténuée
 spectro de l'eau, superposée au spectre vibrat^o de CO₂ + vapeur d'eau



Spectres d'absorption infrarouge ; technique ATR

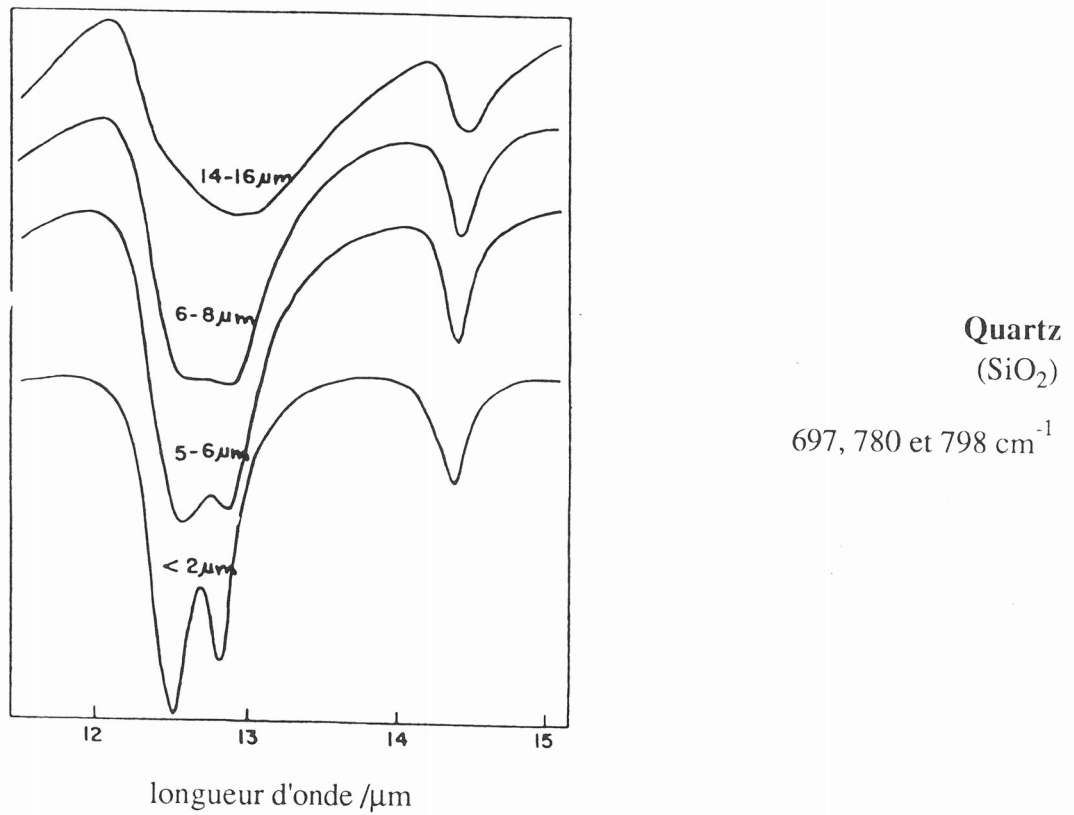
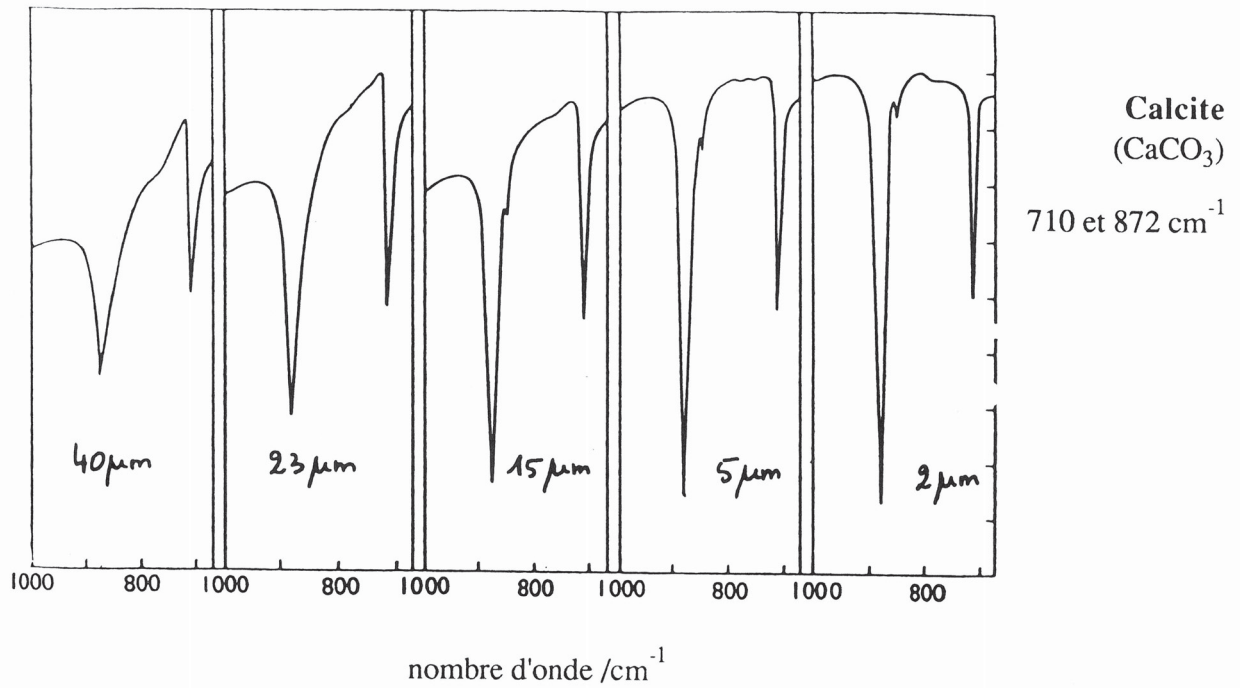


Spectre d'absorption infrarouge de la kaolinite technique en transmission (pastille KBr)



Spectres d'absorption infrarouge ; solides en poudre

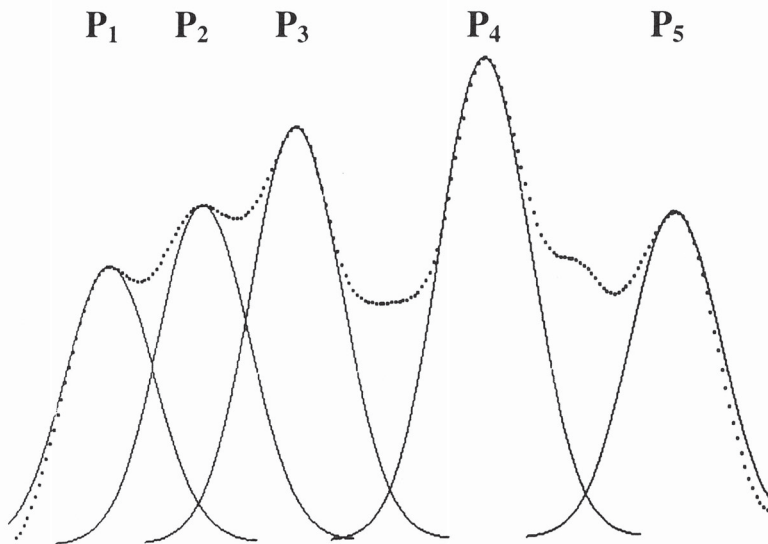
Influence de la taille des grains



Décomposition d'un spectre

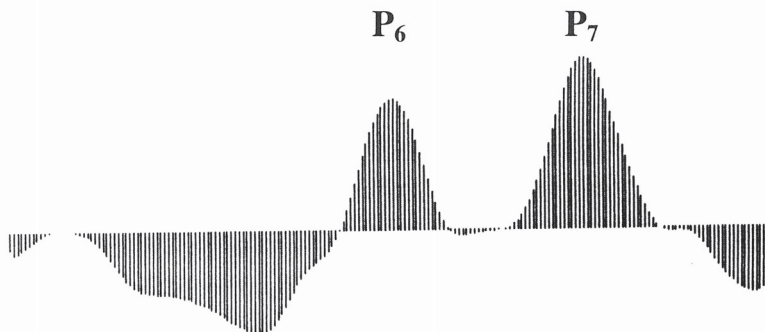
Méthode des résidus

1. Lissage du spectre expérimental S
2. Recherche du nombre de pics (maxima de S)
3. Choix d'un type de pic P (profil, largeur à mi-hauteur)
4. Optimisation de la largeur à mi-hauteur pour que $A(S) = \sum A(P_i)$



5. Calcul des "résidus" $S - \sum P_i$

6. Mise en évidence des pics "cachés"



7. Optimisation globale (minimisation de $S - \sum P_i$)

Dénombrement des modes de vibration
Cristal moléculaire.

maille élémentaire

N atomes $\left\{ \begin{array}{l} m \text{ molécules de } n \text{ atomes} \\ p \text{ atomes "libres"} \end{array} \right.$

Modes de vibration

3 modes acoustiques

$(3N-3)$ modes optiques

$m(3m-6)$ atomes internes

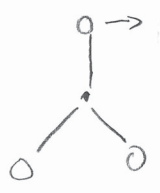
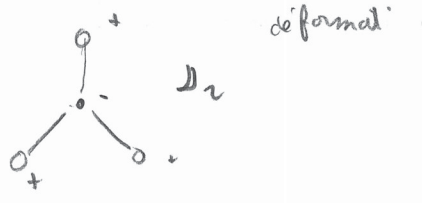
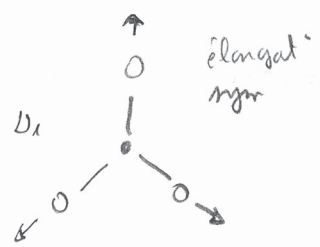
$(N-3)m(3n-6)$ modes externes

3 m libres
libres

$(N-3m)$ translations

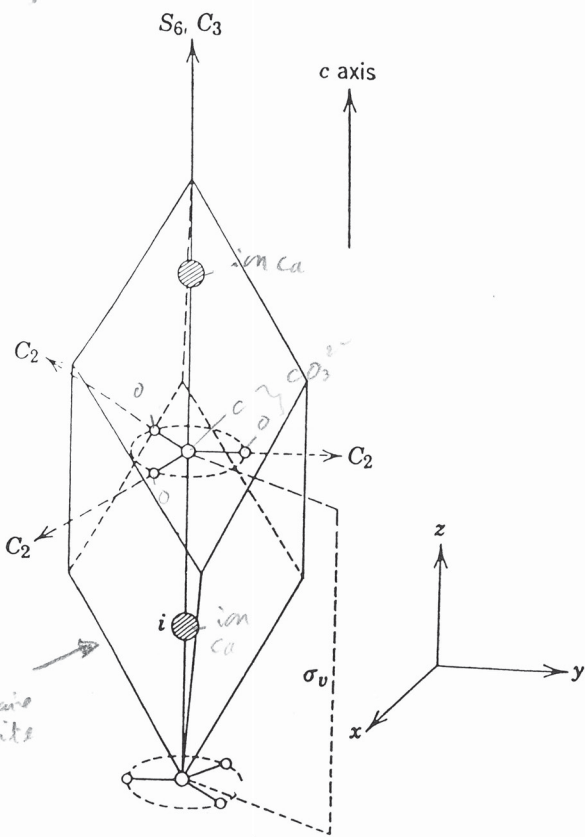
molécule AB_3 (D_{3h})

6 modes de vibration



Il y a 6 modes de vibration
mais il y a des modes qui
sont doublement dégénérés

Modes de vibration de la calcite



$G_E = D_{3d}^6$ (R3c)

$G_F = D_{3d}$ on a 12 modes internes

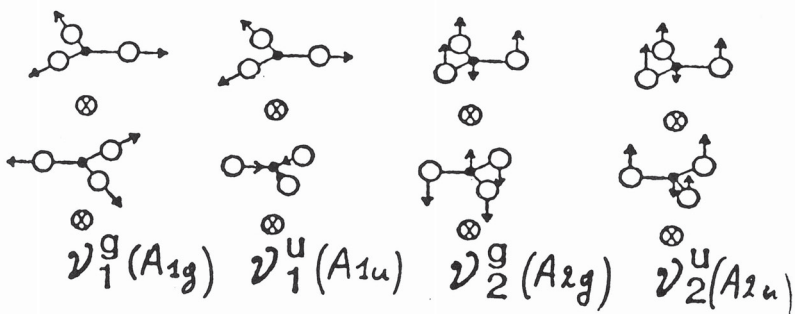
$Z_B = 2$ mais ν_3 et ν_4 sont

$G_M = D_{3h}$ doublement dégénérés, id est c'est

$G_S = D_3$ le ça qu'on a dessiné que

$G_E = S_6$ 8 fréquences

C :
Ca²⁺ :



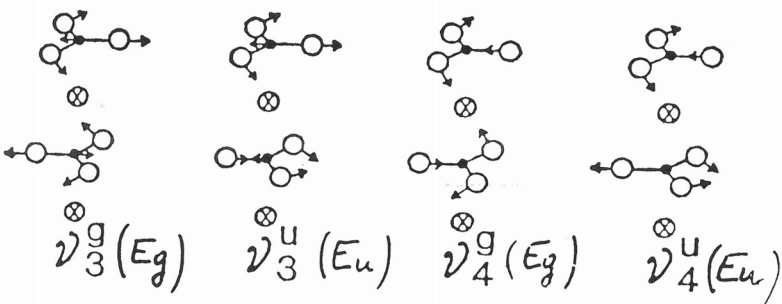
Vibrations internes

Elongations

(ν_1, ν_3)

Déformations

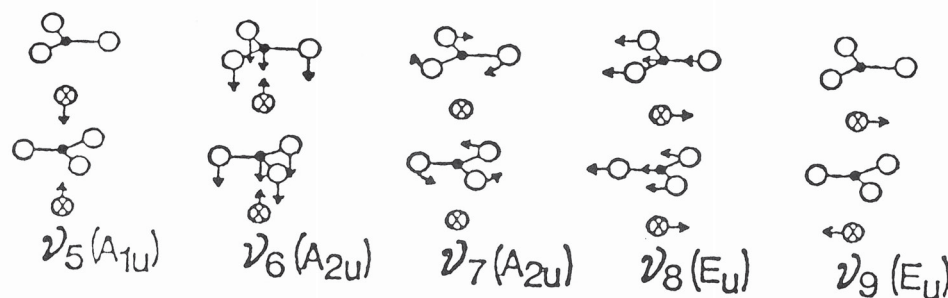
(ν_2, ν_4)



maille élémentaire de la calcite

$N=10$
 $m=2$
 $n=4$
 $P=2 \text{ Ca}^{2+}$

17 modes optiques
2 modes internes
5 modes externes
↓
6 librat + 4 tradat



on a que 10 fréquences car $\nu_8, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{13}$ et ν_{14} qui est doublement dégénérés $\Rightarrow 15$ modes

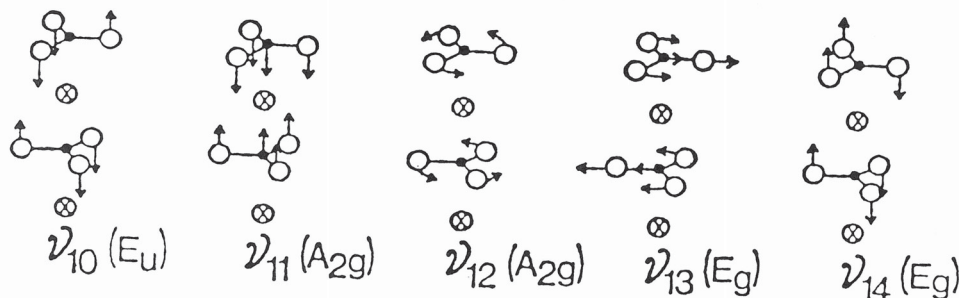
Vibrations externes

Translations

($\nu_5, \nu_6, \nu_8, \nu_9, \nu_{11}, \nu_{13}$)

Librations

($\nu_7, \nu_{10}, \nu_{12}, \nu_{14}$)



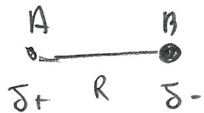
Fréquences de vibration de la calcite

Calcul pour un monocristal ($\bar{\nu}$ en cm^{-1})

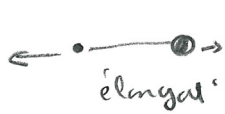
Hellwedge K. H., Lesch W., Plihal M. & Schaack G., Z. Physik, **232**, 1970, 61-86.

Fréquence	Symétrie du mode	$\bar{\nu}_T$	$\bar{\nu}_L$	Activité
ν_1^u	A_{1u}			Inactive
ν_2^u	A_{2u}	872	890	IR
ν_3^u	E_u	1407	1549	IR
ν_4^u	E_u	712	715	IR
ν_1^g	A_{1g}	1088		R (xx, zz)
ν_2^g	A_{2g}			Inactive
ν_3^g	E_g	1432		R (xx)
ν_4^g	E_g	714		R (xx, xy)
ν_5	A_{1u}			Inactive
ν_6	A_{2u}	303	387	IR
ν_7	A_{2u}	92	136	IR
ν_8	E_u	297	381	IR
ν_9	E_u	223	239	IR
ν_{10}	E_u	102	123	IR
ν_{11}	A_{2g}			Inactive
ν_{12}	A_{2g}			Inactive
ν_{13}	E_g	283		R (xz)
ν_{14}	E_g	156		R (xz)

moment dipolaire



$$|\vec{M}| = \delta R$$



$$|\Delta \vec{M}| \neq 0$$

Polarisabilité

$$\vec{P} = \vec{M}_{ind} = \alpha \vec{E}_{ext}$$

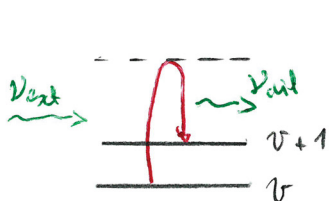
$M_{ind x}$

$M_{ind y}$

$M_{ind z}$

diffus° Raman

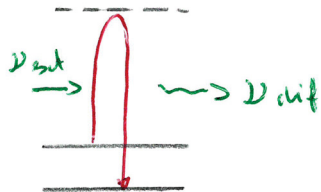
|| la règle de sélection spécif° Raman : la transition est active en diffusion Raman si la polarisabilité varie durant la vibrat°.



Diffusion Raman Stokes

$$R \nu_{ext} = \Delta E + R \nu_{diff}$$

$$\boxed{\nu_{diff} = \nu_{ext} - \nu_0}$$



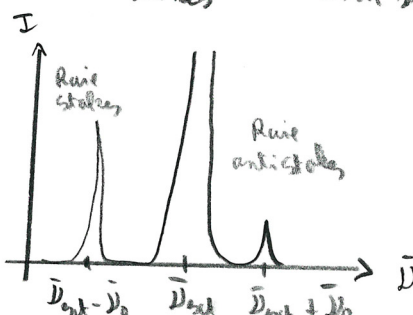
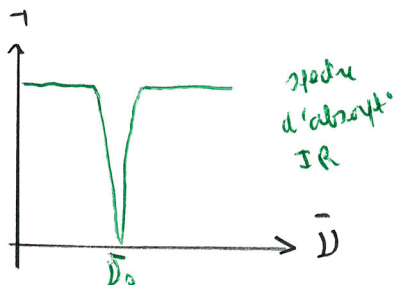
Diffus° Raman anti-Stokes

$$R \nu_{diff} = \Delta E + R \nu_{ext}$$

$$\boxed{\nu_{diff} = \nu_{ext} + \nu_0}$$

Remarque : $n(\nu) \gg n(\nu+1)$

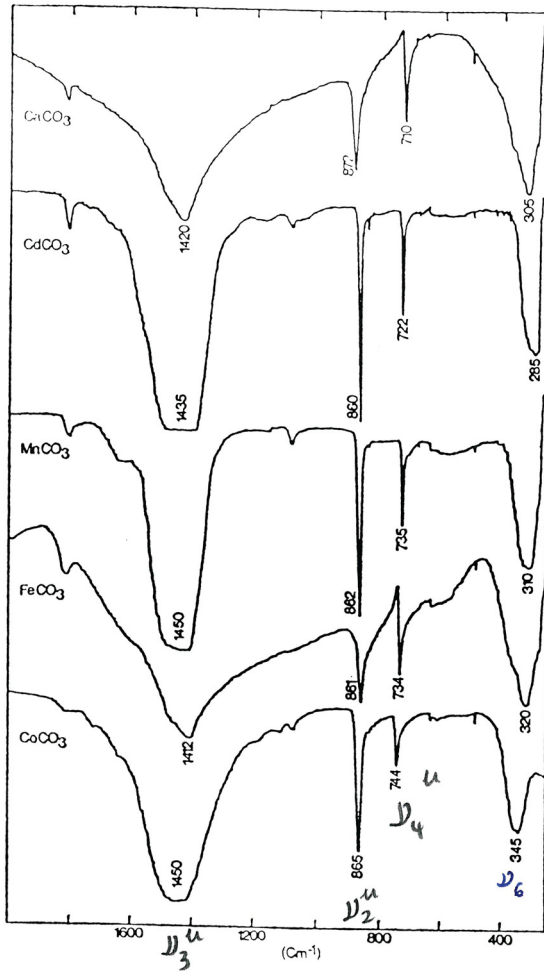
$\Rightarrow I_{stokes} \gg I_{anti-stokes}$



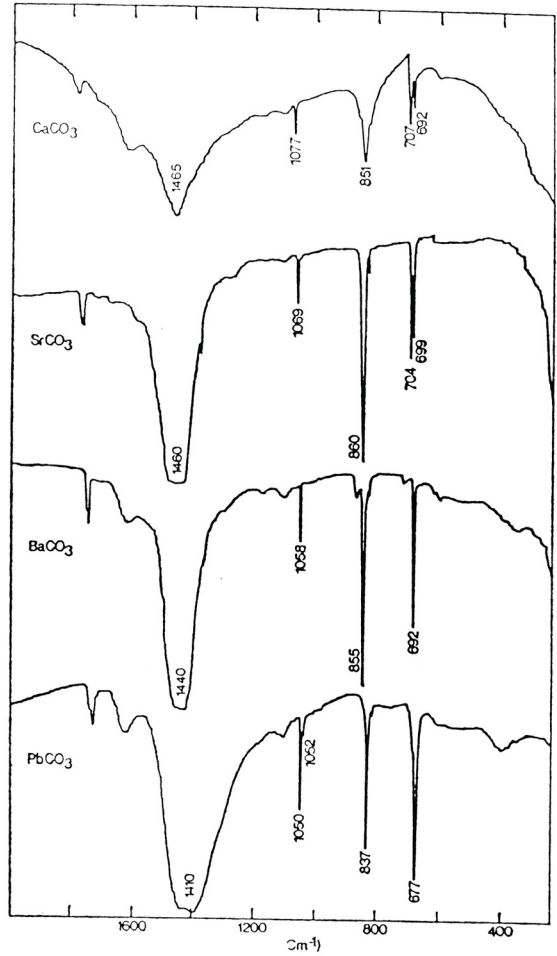
spectre de diffusion Raman

Spectres vibrationnels des carbonates MCO_3

Structure-type : calcite

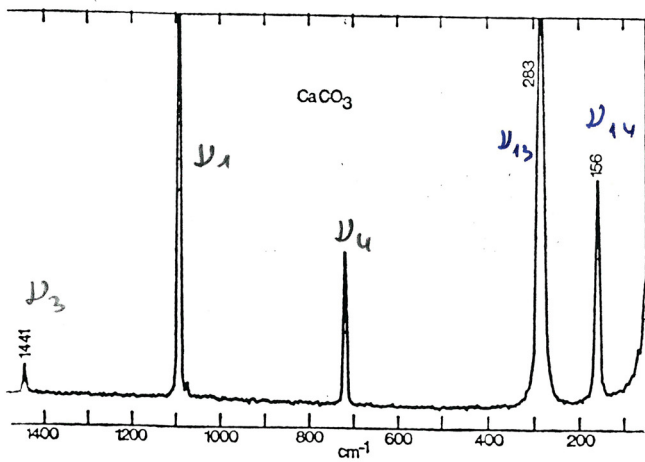


Structure-type : aragonite

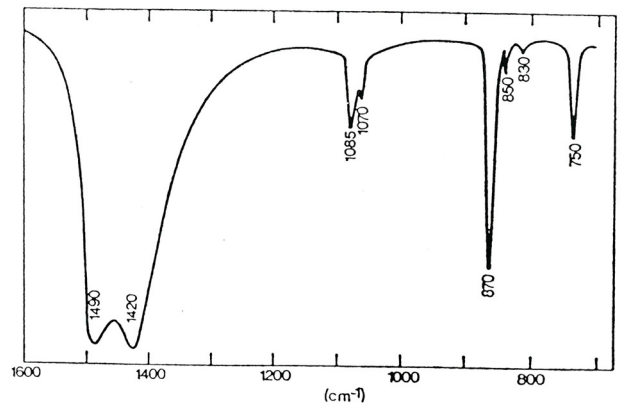


ad passerà l'aragonite ν_6 cisplanit

Spectres IR de poudre

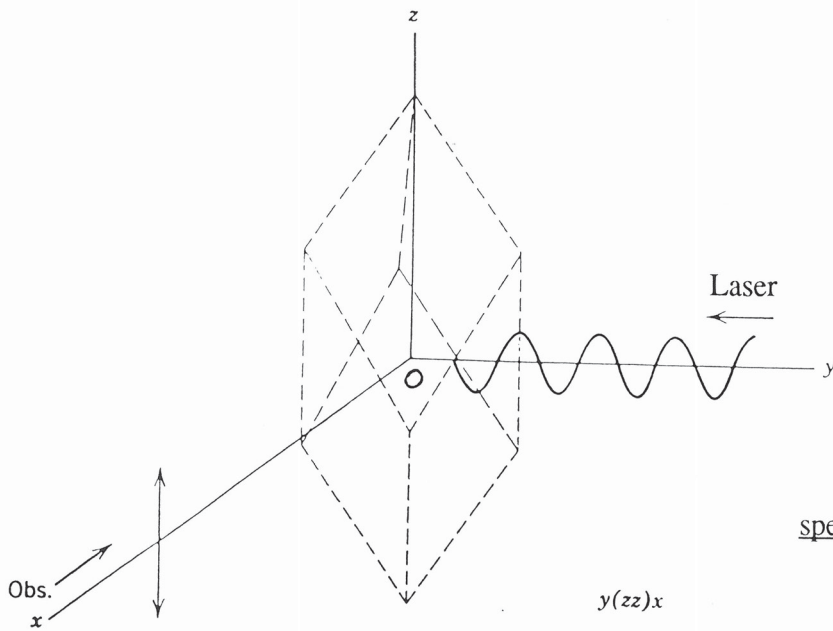


Spectre Raman de la calcite

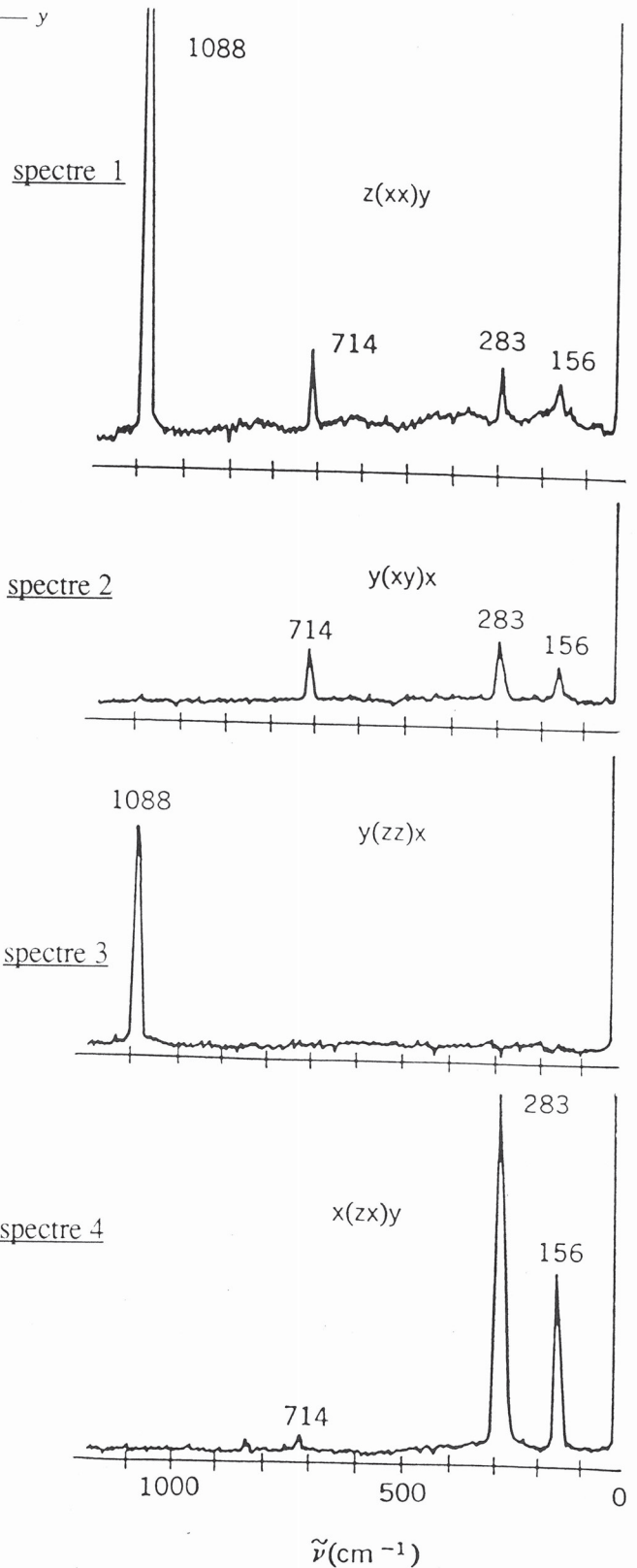


Spectre IR de la vaterite

Spectre Raman de la calcite ; étude en lumière polarisée



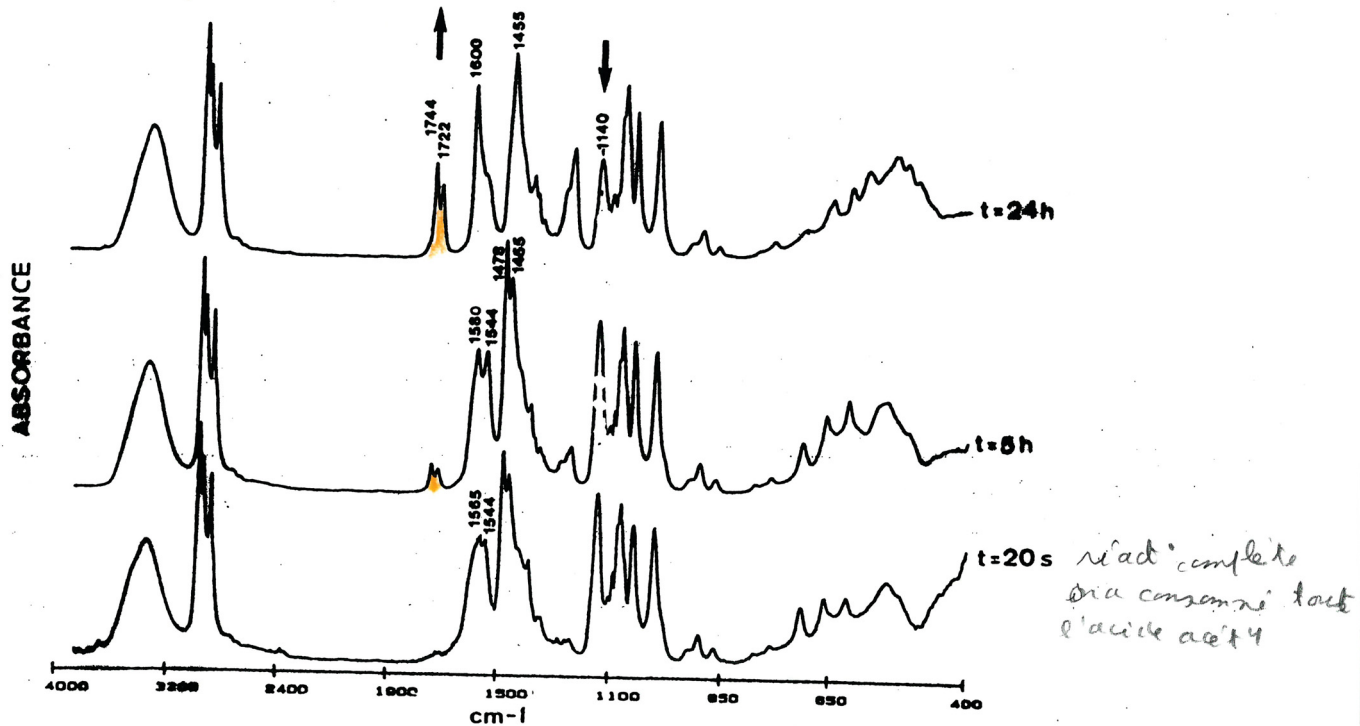
- orientation du monocristal :
axe c selon Oz
- faisceau Laser selon :
Ox pour le spectre 4
Oy pour les spectres 2 et 3
Oz pour le spectre 1
- direction d'analyse selon :
Ox pour les spectres 2 et 3
Oy pour les spectres 1 et 4



Etude de la modification chimique de $Zr(Opr)_4$ par $AcOH$

Evolution d'une solution d'alcoxyde de zirconium et d'acide acétique dans le propanol

format d'ester



Commentaires

La réaction instantanée est caractérisée par ($t=20s$) :

- la disparition totale de $AcOH$ (1712 cm^{-1})
- la diminution importante des $ZrOpr$ (1140 cm^{-1})
- L'apparition des $ZrOAc$ ($1560; 1480\text{ cm}^{-1}$)

Le vieillissement de la solution se traduit par :

- La formation de $AcOpr$ ($1744\ 1722; 1260\ 1238\text{ cm}^{-1}$)
- La diminution continue des $ZrOpr$
- la modification des $ZrOAc$

TD Spectroscopie

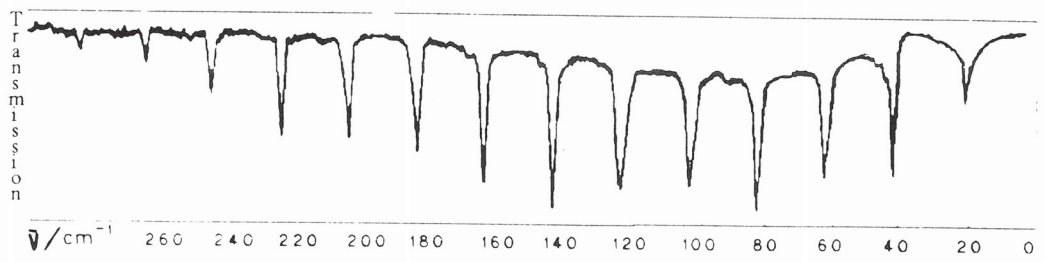
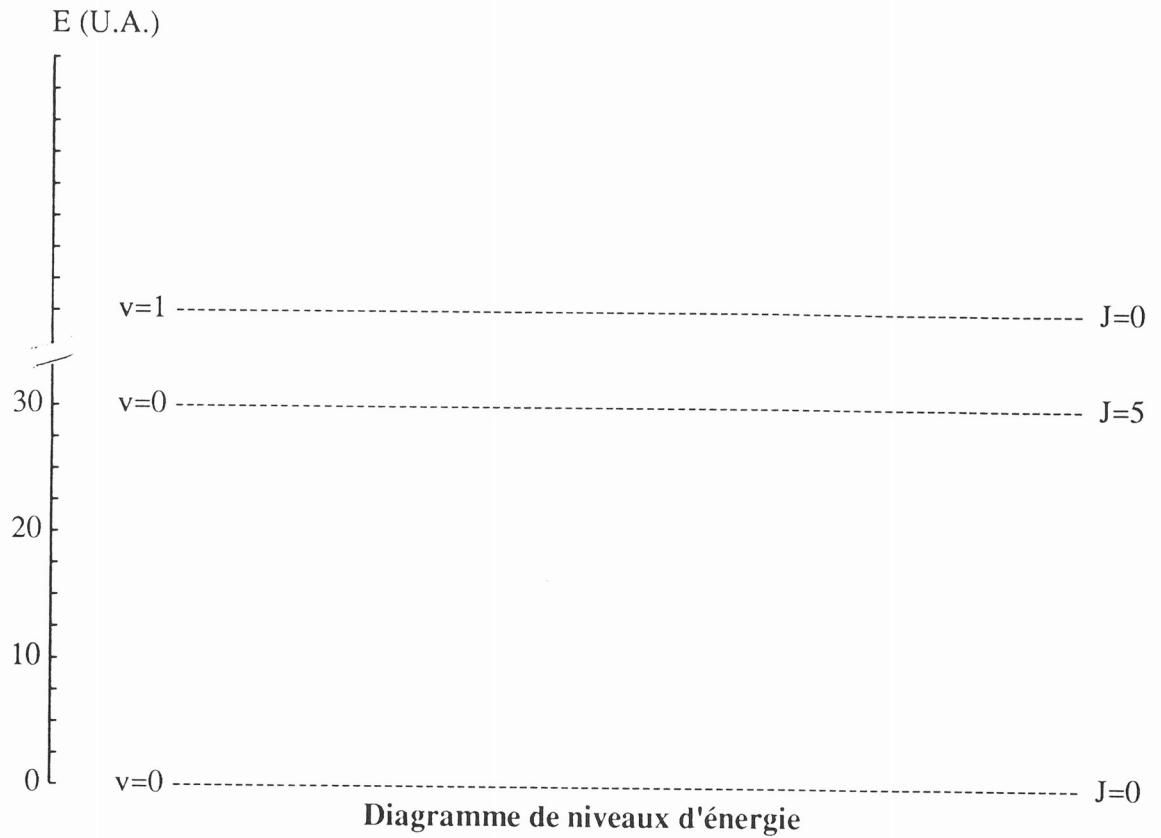
La feuille des figures est à compléter.

Energies de vibration et de rotation d'une molécule diatomique

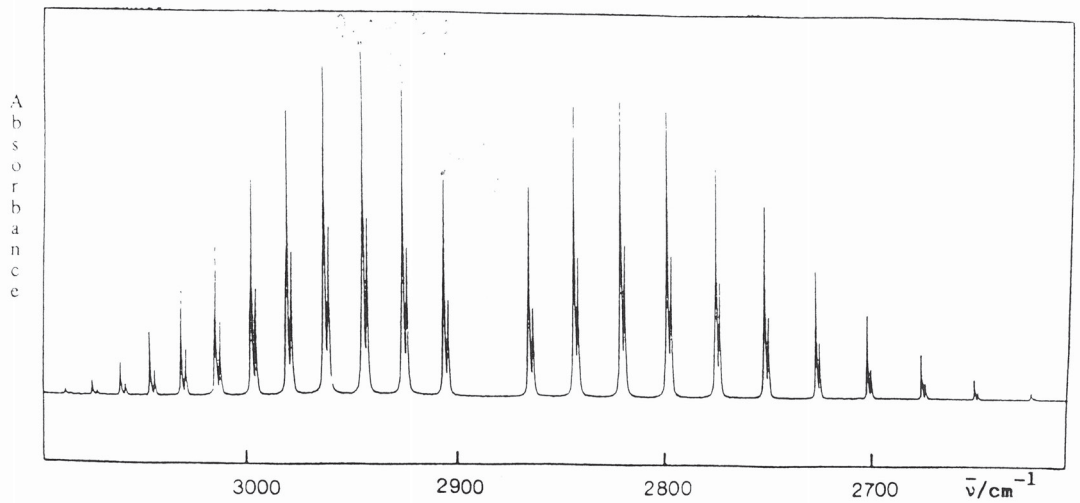
1. Compléter le diagramme de niveaux d'énergie de la feuille des figures (énergie en unités arbitraires). Indiquer les valeurs des nombres quantiques v et J correspondant à chaque niveau.
2. Sur ce diagramme, représenter les transitions correspondant au spectre de rotation d'une molécule diatomique. Numéroter ces transitions et identifier, à l'aide de ces numéros et quand cela est possible, les raies d'absorption du spectre de rotation expérimental de HCl.
3. Sachant que l'écart entre deux raies d'absorption consécutives du spectre de rotation de HCl est égal à $20,7 \text{ cm}^{-1}$, calculer la distance internucléaire R de la molécule HCl.
4. L'hydrogène a deux isotopes naturels ^1H et ^2H dont les masses atomiques et les facteurs d'abondance sont respectivement $1,008 \text{ u}$; $99,985\%$ et $2,014 \text{ u}$; $0,015\%$. Le chlore a également deux isotopes naturels ^{35}Cl et ^{37}Cl dont les masses atomiques et les facteurs d'abondance sont respectivement $34,968 \text{ u}$; $75,77\%$ et $36,966 \text{ u}$; $24,23\%$.
 - . Calculer les facteurs d'abondance des différentes molécules HCl.
 - . Pour les deux molécules les plus abondantes calculer l'énergie de la transition $J=0 \rightarrow J=1$. Expliquer pourquoi on n'observe pas d'effet isotopique sur le spectre de rotation expérimental de HCl.
5. Sur le diagramme de niveaux d'énergie, représenter les transitions correspondant au spectre de vibration-rotation d'une molécule diatomique. Numéroter ces transitions et identifier, comme dans la question 1.2., les raies d'absorption du spectre de vibration-rotation expérimental de HCl.
6. Chaque raie du spectre de vibration-rotation est un doublet. Expliquer et calculer le rapport théorique des valeurs d'absorbance des deux composantes du doublet.
7. Estimer la valeur de la constante de force k de la liaison chimique dans la molécule HCl.

Données : $h=6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ $c=2,9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ $u=1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Feuille des figures

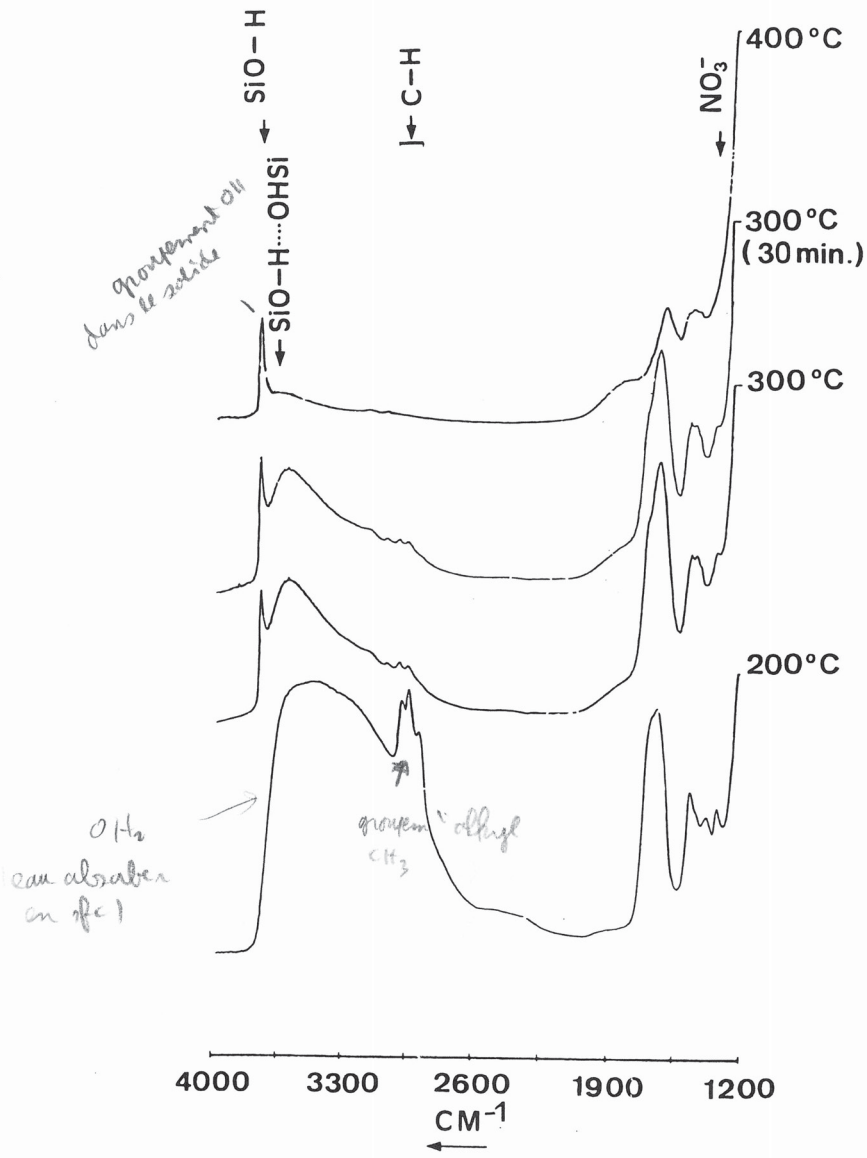


Spectre de rotation de HCl



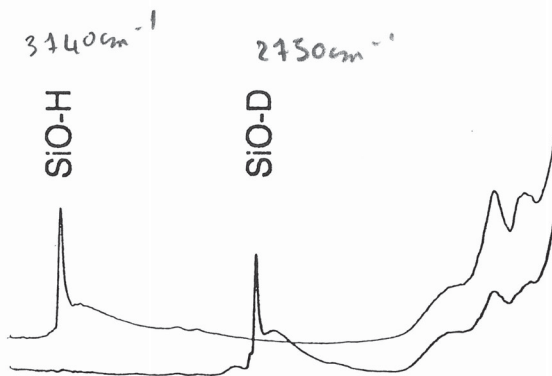
Spectre de vibration-rotation de HCl

Etude de l'évolution thermique d'un aérogel de cordiérite



type en absorption, les bandes et vers le haut
 quand monte en T, le spectre se simplifie → thermolyse
 il y a des choses qui disparaissent

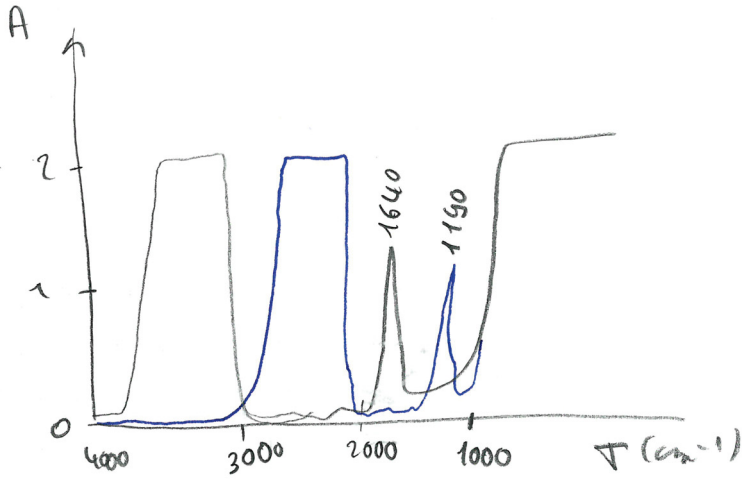
Thermolyse sous vide



Echange D/H
400°C
P_{D2} = 200 mbar

on a injecté du deutérium → la bande à 3440 cm⁻¹ disparaît et il apparaît 1 bande à 2750 cm⁻¹. Les OH se sont transformés en OD

Échance isotopique.



fenêtre BaF₂

$\rho = 6 \mu\text{m}$



si on veut travailler au dessus
de 3000 cm⁻¹ on ne voit rien car il
y a les OH qui gênent ms si on
remplace par de l'eau lourde, la zone
est dégagée.