

3.2. Absorption dans l'InfraRouge

3.2.1. Domaine spectral et Principe

La bande spectrale infra-rouge se trouve directement après celle de la lumière visible (faible énergie, faible fréquence et longueur d'onde élevée), elle constitue des radiations électromagnétiques comprises entre $0.5\mu\text{m}$ et $50\mu\text{m}$. Ce domaine est divisé en trois parties: l'IR proche (de $0.8\mu\text{m}$ à $2.5\mu\text{m}$), l'IR moyen (de $2.5\mu\text{m}$ à $50\mu\text{m}$) et l'IR lointain ($\lambda > 50\mu\text{m}$). Ainsi, il est utilisé principalement pour identifier les substances organiques en utilisant le moyen IR riche en information structurale, et notamment la plage $2.5\mu\text{m} < \lambda < 15\mu\text{m}$. Bien qu'il est employé pour caractériser les molécules, le proche infrarouge est utilisé pour les quantifier à l'aide de la loi de Beer-Lambert, malgré sa pauvreté en absorptions spécifiques.

La spectrophotométrie IR ressemble dans son principe celle de l'UV/VIS, la différence se situe aux niveaux d'énergies sollicités par elle. Au fait, les radiations électromagnétiques absorbées correspondent aux transitions des états de vibrations moléculaires et pas celles électroniques. L'interaction entre les radiations IR et les liaisons chimiques des molécules est à l'origine de l'absorbance dans le proche et le moyen IR. Pour qu'une vibration ait lieu, la fréquence de la lumière monochromatique doit être la même que celle de la vibration, c'est-à-dire que l'énergie prise par cette fréquence est capable de permettre la molécule de passer de son état fondamental E_f à son état excité E_e , $\Delta E = E_e - E_f$.

3.2.2. Spectre d'absorption moléculaire

Les raies d'absorptions sont déterminées par la mesure de la transmittance des faisceaux électromagnétiques par l'espèce étudiée en fonction de nombre d'onde σ (Fig. 09). Sur ce graphe, la transmittance est souvent représentée en pourcentage (T%) ou remplacée par l'absorbance, $A = -\log T$. Le spectre IR est donc la répartition de T ou A en fonction du nombre d'onde σ dont l'unité est le cm^{-1} .

3.2.3. Type de vibration

Dans l'IR, la fonction responsable de la vibration moléculaire a une relation directe avec l'absorption maximale de la bande, et donc elle va donner un spectre caractéristique. Cette propriété

permet de trouver ce spectre dans toutes les molécules dans lesquelles se trouve cette fonction. De ce fait, il existe plusieurs modes de vibration selon la molécule (Fig. 10) :

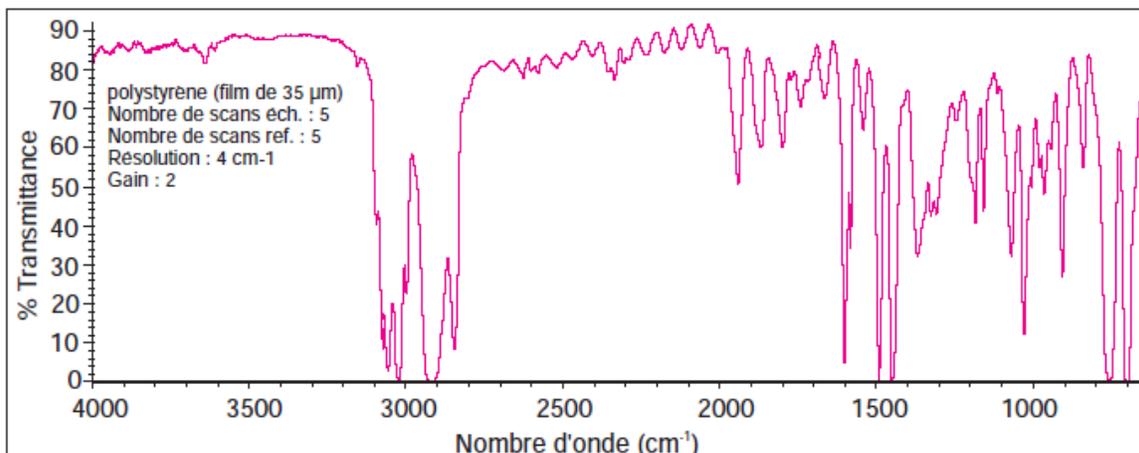


Figure 09: Spectre d'un film de polystyrène dans le moyen infrarouge.

- Vibration par élongation ou de valence (**stretching**): les molécules diatomiques (H-H, H-Cl, ...) vibrent d'une seule manière, les deux atomes se rapprochent et s'éloignent l'un de l'autre comme s'ils sont attachés par un ressort, **oscillation harmonique**. En outre, les molécules poliatomiques, l'élongation ou la variation de la distance de l'atome vibrant est faite par rapport à l'axe de la molécule et donc on trouve deux types de vibration : symétrique et asymétrique.

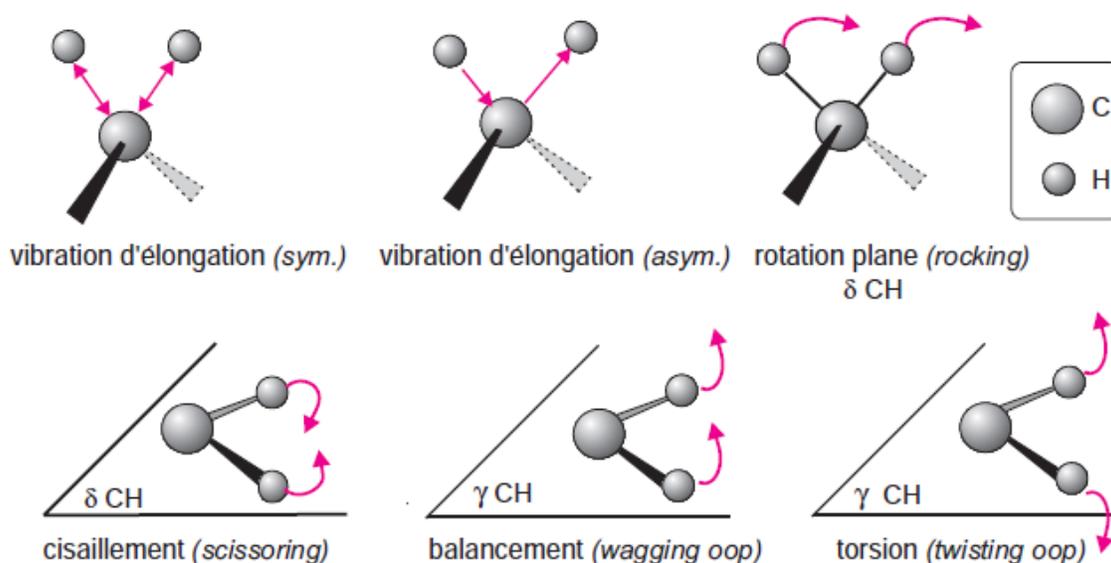


Figure 10: Vibrations moléculaires du CH₂.

- Vibration par déformation (**bending**): les molécules polyatomiques, 3 atomes et plus, vibrent par déformation angulaire, c'est-à-dire une modification de l'angle de liaison entre les atomes ou déformation de liaison atomiques. Ce type de vibration nécessite une faible énergie en comparant avec celui d'élongation. Cependant, dans la plage spectrale inférieure de $1\ 500\text{ cm}^{-1}$, des vibrations de déformation des liaisons et de squelette sont mises en place, et qu'il est rare de pouvoir toutes interpréter. Il existe des vibrations par déformation dans le plan et hors plan.

3.2.4. Instrumentations de la spectrophotométrie IR

- **Sources de rayonnement** : la source utilisée doit émettre des radiations électromagnétiques recouvrant tout le domaine employé pour l'identification moléculaire. Elles se présentent sous la forme :

- *Lampe à filament de tungstène* : utilisée pour le proche IR, jusqu'à $3\ \mu\text{m}$;

- *Lampe à filament de Nernst* : formée par un petit bâtonnet creux ($\varnothing = 3\text{ mm}$, longueur = 3-4 cm), composé d'un mélange d'oxydes de zirconium et de terres rares chauffé par une résistance intérieure ;

- *Source de Globar* : formée d'un barreau de carbure de silicium.

- **Préparation d'échantillon** : le solvant dans lequel l'échantillon est préparé et le port-échantillon doivent être transparents dans le domaine d'analyse. Les plus utilisés sont le chlorure de sodium (NaCl) et le bromure de potassium (KBr). Comme ils sont fragiles et solubles dans l'eau, on leur préfère quelquefois l'iodure de césium (CsI, transparent jusqu'à 200 cm^{-1}), le chlorure d'argent (AgCl), le KRS-5 (bromoiodure de thallium) et même le diamant. Il existe trois états d'échantillon :

- *Etat gazeux* : l'échantillon va être emprisonné dans une cuve de chlorure de potassium (KCl) ;

- *Etat liquide* : l'échantillon peut être pur ou en solution préparé dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4). Une goutte d'échantillon est mise entre deux disques de NaCl ou de KBr et écrasée modérément pour en faire un film ;

- *Etat solide* : soit l'échantillon est réduit liquide (cas précédent), soit est coupé en particules de moins de $1\ \mu\text{m}$ de diamètre et mis dans des pastilles de bromure de potassium anhydre (KBr).

- **Système dispersif** : pour disperser la lumière incidente en radiation monochromatique (des λ séparées), le matériau utilisé doit être transparent dans cette plage d'étude. Le verre n'est plus utilisé après $2\mu\text{m}$ de longueur d'onde (opaque), il est donc remplacé par la fluorine de 3 à $8\mu\text{m}$, sel gemme de 7 à $15\mu\text{m}$. Les lentilles préparées à base de ces deux derniers cristaux est difficilement achromatique, ce qui est conduit à les substituer par des miroirs concaves en métal argenté.

- **Détecteurs** : la détection des quanta d'énergie dans ce domaine a été, pendant longtemps, difficile à cause de la médiocre sensibilité des précédant spectrophotomètres IR. En revanche, cette opération est devenue plus aisée après l'invention de différents détecteurs très sensible à l'effet thermique des radiations, ce sont des détecteurs thermiques.

L'exemple des spectrophotomètres IR le plus employé est celui à transformée de Fourier qui est un montage optique à simple faisceau contenant une pièce essentielle un interféromètre souvent de type Michelson placée entre la source lumineuse et l'échantillon. Les détecteurs les plus employés sont :

- *Détecteur pyroélectrique*: le plus souvent rencontré comporte un monocristal de sulfate de triglycine deutériée (DTGS) ou de tantalate de lithium (LiTaO_3), placé en sandwich entre deux électrodes. Il se comporte comme un condensateur et ne répond qu'aux variations de température.

- *Détecteur à semi-conducteur*: sensible aux photons. Dans le moyen infrarouge, il constitue d'un alliage de mercure cadmium tellure (MCT) ou d'indium/antimoine (In/Sb) déposé sur un support inerte (capable de calculer la ddp). L'IR proche contient des détecteurs à base de sulfure de plomb ou d'un alliage indium/gallium/arsenic (IGA).

3.2.5. Applications analytiques

L'application principale de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire IR est l'analyse fonctionnelle, c'est-à-dire la détermination des différents groupements contenant dans la molécule. Elle permet donc de :

- Vérifier la pureté d'un produit ;
- Identifier une molécule ;
- Déterminer les constantes de force de principales liaisons ;
- Déceler la présence des liaisons hydrogène,