

ABSORPTION DANS L'INFRA-ROUGE

PARTIE EXPERIMENTALE

But du TP : Il s'agira, ici, de tracer le spectre d'absorption IR de gaz permanents tels que CH₄, CO₂, H₂O.... On veut étudier, ensuite, la forme des spectres de vibration des molécules diatomiques hétéronucléaires et des molécules polyatomiques.

1. Généralités sur l'Absorption Infrarouge

Une molécule diatomique de type hétéro-nucléaire possède un moment dipolaire. Elle est donc capable d'émettre ou d'absorber de l'énergie électromagnétique en accomplissant une transition entre deux états énergétiques de vibration. Par contre les transitions seront permises seulement si la règle de sélection $\Delta v = \pm 1$ est respectée, où $v = 0, 1, 2, \dots$ est le nombre quantique vibrationnel. On rappelle que dans le cas de molécule homo-nucléaire (O₂, H₂, N₂, etc), il n'y a pas d'émission infrarouge car ces molécules n'ont pas de moment dipolaire. Toutefois, elles pourront être excitées ou desexcitées par collision avec d'autres molécules.

On veut étudier les spectres d'absorption de gaz permanents tels que CO₂, H₂O (contenus dans l'air) et CH₄, HCl.

2. Manipulations et Résultats

Le spectromètre utilisé est un interféromètre de Michelson à transformée de Fourier PERKIN ELMER Paragon 1000 FT-IR. Le spectromètre est relié à un ordinateur permettant de récupérer les spectres d'absorption, et permettant aussi de zoomer les spectres afin d'observer les transitions rotationnelles. Le fonctionnement de l'appareil est expliqué dans le protocole, on ne le développe pas ici. On dispose de plusieurs cellules d'absorption de 10 cm de longueur environ, dans lesquelles des gaz purs ou des mélanges auront été préalablement introduits sous pression réduite. Une fois les spectres d'absorption obtenus, on identifiera les transitions fondamentales, les harmoniques et les combinaisons grâce au manuel de référence G.Herzberg : « IR Spectra of

polyatomic molecules » qui donne notamment les positions des fréquences de vibration des molécules.

En résumer, chaque spectre est réalisé de la façon suivante :

- On effectue le background, sauf pour le spectre de l'air puisqu'il s'agit du background.
- On place la cellule contenant le gaz à analyser dans le spectrophotomètre.
- On effectue l'analyse de l'échantillon.
- On obtient alors le spectre du gaz pur, le logiciel supprime automatiquement le background au spectre obtenu.
- On peut enfin analyser le spectre en indexant les pics et/ou en zoomant pour observer les zones du spectre auxquelles on s'intéresse.

2.1. Spectre de l'air (Cf annexes 1, 2, 3)

On réalise le background. On obtient le spectre de l'air, celui-ci contenant du CO₂ et de l'H₂O facilement repérable en absorption infrarouge.

Etude de CO₂: (Cf annexes 4, 5)

Longueur d'onde théorique (cm ⁻¹)	Longueur d'onde observée (cm ⁻¹)	Intensité du pic	Transition électronique	Branches observées
596		Très faible	$\Pi_u \rightarrow \Delta_g$	
618,1		Faible	$\Sigma_g^+ \rightarrow \Pi_u$	Q
647,6		Faible	$\Pi_u \rightarrow \Sigma_g^+$	
667,3	667	Très intense	$\Pi_u \rightarrow \Sigma_g^+$	R, Q, P
668,3		Très faible	$\Delta_g \rightarrow \Pi_u$	
720,5	720	Faible	$\Sigma_g^+ \rightarrow \Pi_u$	Q
740,8		Très faible	$\Pi_u \rightarrow \Delta_g$	
790,8		Très faible	$\Pi_u \rightarrow \Sigma_g^+$	
960,8		Très faible	$\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$	
1063,6	1050	Très faible	$\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$	
1886		Moyenne	$\Sigma_g^+ \rightarrow \Pi_u$	
1932,5		Moyenne	$\Pi_u \rightarrow \Sigma_g^+$	
2076,5		Moyenne	$\Pi_u \rightarrow \Sigma_g^+$	
2094		Moyenne	$\Delta_g \rightarrow \Pi_u$	
2137		Moyenne	$\Sigma_g^+ \rightarrow \Pi_u$	
2284,5		Faible	$\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$	P
2349,3	2359	Très intense	$\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$	R, P
3609		Très faible	$\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$	

3716		Très faible	$\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$	
4860,5		Moyenne	$\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$	
4983,5		Moyenne	$\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$	
5109		Moyenne	$\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$	

Etude de H₂O: (Cf annexes 6, 7, 8, 9)

Longueur d'onde théorique (cm ⁻¹)	Longueur d'onde observée (cm ⁻¹)	Intensité du pic	Transitions électroniques Etat fond → v ₁ v ₂ v ₃	Branches observées
1595	1587	Très intense	000 → 010	R, P
3151,4		Moyenne	000 → 020	R, P
3651,7		Intense	000 → 100	
3755,8	3755	Très intense	000 → 001	R, Q, P
5332	5355	Moyenne	000 → 011	R, Q, P

2.2. Spectre de HCl (Cf annexes 10, 11, 12)

Longueur d'onde théorique (cm ⁻¹)	Longueur d'onde observée (cm ⁻¹)	Intensité du pic	Transition	Branches observées
2885,9	2883	Très intense	v = 1-0	R, P
5664	5664	intense	v = 2-0	R, P

2.3. Spectre de CH₄ (Cf annexes 13, 14, 15)

Longueur d'onde théorique (cm ⁻¹)	Longueur d'onde observée (cm ⁻¹)	Intensité du pic	v observée	Branches observées
3020,3	3014	Très intense	v ₃	R, Q, P
1306,2	1306	Très intense	v ₄	R, Q, P

Il faut rappeler que nous n'avons pas pu réaliser le spectre de N₂O car la cellule contenant le gaz n'était plus présente en salle de TP.

3. Interprétation

3.1. Les molécules diatomiques

3.1.1. Spectres dans l'infrarouge

D'abord, on note que chaque raie d'un spectre vibrationnel à haute résolution d'une molécule diatomique hétéronucléaire en phase gazeuse se subdivise en un grand nombre de composantes très rapprochées. C'est pourquoi les spectres moléculaires sont appelés spectres de bandes. En effet, l'écart entre les composantes est de l'ordre de 10 cm^{-1} . La structure du spectre est due à des transitions rotationnelles accompagnant chaque transition vibrationnelle. Une modification de la rotation est logique étant donné que la transition provoque une augmentation ou une diminution soudaine de la longueur instantanée de la liaison.

L'allure du spectre de vibration-rotation d'une molécule diatomique peut être étudiée en considérant la combinaison S de termes de vibration et de rotation :

$$S(\nu, J) = G(\nu) + F(J)$$

3.1.2. Anharmonicité

Les variations de moment dipolaire et de polarisabilité n'étant pas linéaires avec la variation de la distance internucléaire, il se produit une modification de la règle de sélection $\Delta\nu = \pm 1$, cet effet s'appelle anharmonicité électrique. D'autre part, il existe un effet d'anharmonicité mécanique car la courbe de potentielle d'une molécule réelle ne suit pas exactement la courbe résultant de l'approximation de l'oscillateur harmonique. Ainsi, ces deux effets d'anharmonicité électrique et mécanique modifient la règle de sélection vibrationnelle infrarouge (et Raman), $\Delta\nu = \pm 1$, en $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Cependant, on note que les transitions harmoniques avec $\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$ sont généralement faibles par rapport aux transitions $\Delta\nu = \pm 1$.

3.1.3. Spectroscopie de vibration-rotation

En spectroscopie de vibration-rotation, on observe des transitions entre des niveaux d'énergie rotationnelle associés à deux niveaux vibrationnels différents. Ces transitions rotationnelles accompagnent toutes les transitions vibrationnelles et ne peuvent être observées qu'en phase gazeuse à basse pression et en général dans un processus d'absorption.

Lorsqu'une molécule possède à la fois une énergie rotationnelle et vibrationnelle, les valeurs totales des termes, S , sont égales à la somme des valeurs des termes rotationnels, $F_\nu(J)$, et des termes vibrationnels $G(\nu)$:

$$S = G(\nu) + F_\nu(J) = \omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2 + \dots + B_\nu J(J+1) - D_\nu J^2(J+1)^2$$

La règle de sélection entre les niveaux vibrationnels est $\Delta v = \pm 1$ et celle gouvernant les transitions rotationnelles est $\Delta J = \pm 1$. Ce qui donne une branche P ($\Delta J = -1$) et une R ($\Delta J = +1$). Chaque transition est notée R(J) ou P(J), où J représente J'', valeur de J pour l'état inférieur. Le fait que $\Delta J = 0$ soit interdites signifie qu'on n'observe pas de transition purement vibrationnelle. La position où elle se produirait s'appelle le centre de bande. Cependant, certaines molécules font exception à cette règle, leur règle de sélection rotationnelle est $\Delta J = 0, \pm 1$, et la transition ($J' = 0$) - ($J'' = 0$), la première raie de la branche Q ($\Delta J = 0$), marque le centre de la bande.

3.1.4. Interprétation du spectre de HCl (Cf annexes 10, 11, 12)

Le spectre de HCl est un très bon exemple de molécule diatomique. Il montre une transition $v=1-0$ dans $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ et $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$. La bande due à $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ est déplacée vers les faibles nombres d'onde par rapport à celle de $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, à cause de la masse réduite plus grande. L'espacement entre R(0) et P(1) est appelé gap et est la région où se trouve le centre de bande. On note que les branches Q n'apparaissent pas.

La symétrie approchée de la bande est due au fait que $B_0 \neq B_1$, ce qui signifie que la constante d'interaction vibration-rotation est faible. Cependant, cette légère différence influe sur le spectre. On constate une convergence dans la branche R et une divergence dans la branche P.

On peut calculer ces quantités B_0 et B_1 . La méthode utilise des relations de combinaisons telle que :

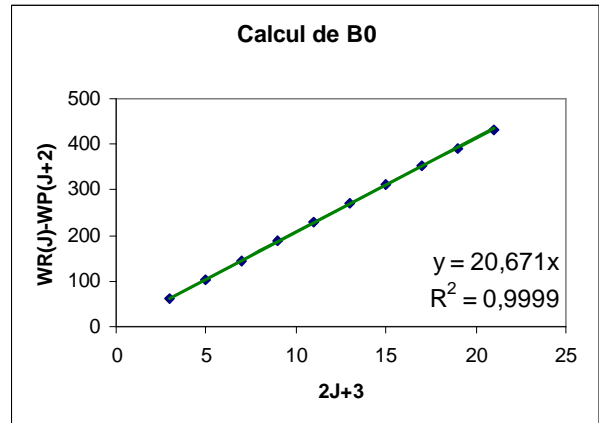
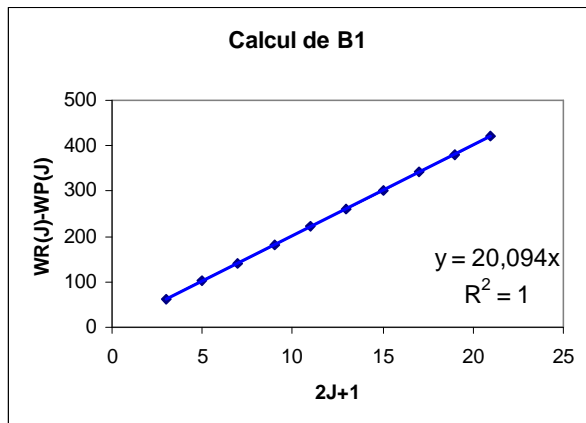
$$\begin{aligned} W_R(J) - W_P(J) &= W_e + J^2(B_1 - B_0) + J(3B_1 - B_0) + 2B_1 - W_e + J^2(B_1 - B_0) + J(B_1 - B_0) \\ &= 2B_1(2J + 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_R(J) - W_P(J+2) &= W_e + J^2(B_1 - B_0) + J(3B_1 - B_0) + 2B_1 - [W_e + (J+2)^2(B_1 - B_0) - (J+2)(B_1 - B_0)] \\ &= 2B_0(2J + 3) \end{aligned}$$

A partir des spectres, on peut donc tracer deux droites de pentes $2B_1$ et $2B_0$;

BRANCHE P		BRANCHE R					
J	Nombre d'onde cm ⁻¹	J	Nombre d'onde cm ⁻¹	2J+1	$W_R(J) - W_P(J)$	2J+3	$W_R(J) - W_P(J+2)$
1	2863,02	0	2904,07			3	62,74
2	2841,33	1	2923,47	3	60,45	5	104,18
3	2819,29	2	2942,44	5	101,11	7	145,49
4	2796,95	3	2961,01	7	141,72	9	187,53
5	2773,48	4	2978,42	9	181,47	11	228,36
6	2750,06	5	2995,47	11	221,99	13	269,47
7	2726	6	3012,02	13	261,96	15	310,88
8	2701,14	7	3027,46	15	301,46	17	351,17
9	2676,29	8	3042,16	17	341,02	19	391,76
10	2650,4	9	3057,04	19	380,75	21	432,39
11	2624,65	10	3071,95	21	421,55		

On obtient les droites suivantes ;

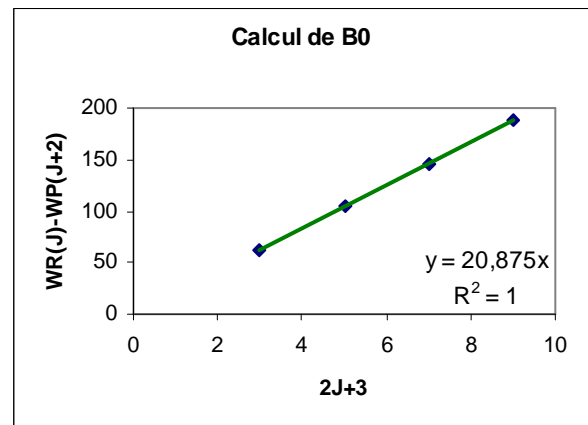
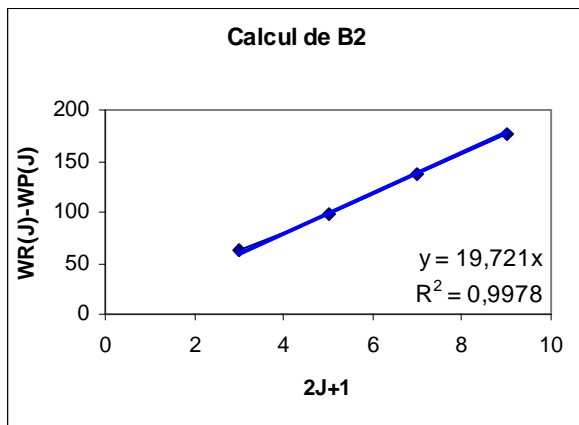


On trouve que $B1 = 20,094/2 = \underline{10,047}$ et $B0 = 20,671/2 = \underline{10,336}$

Ensuite, on peut faire de même pour trouver B0 et B2 à partir transitions $v = 0$ à $v = 2$.

BRANCHE P		BRANCHE R					
J	Nombre d'onde cm-1	J	Nombre d'onde cm-1	$2J+1$	$W_R(J) - W_P(J)$	$2J+3$	$W_R(J) - W_P(J+2)$
1	5642,49	0	5686,77			3	62,71
2	5624,06	1	5705,42	3	62,93	5	104,57
3	5600,85	2	5722,71	5	98,65	7	146,01
4	5576,70	3	5738,71	7	137,86	9	187,83
5	5550,88	4	5753,06	9	176,36		

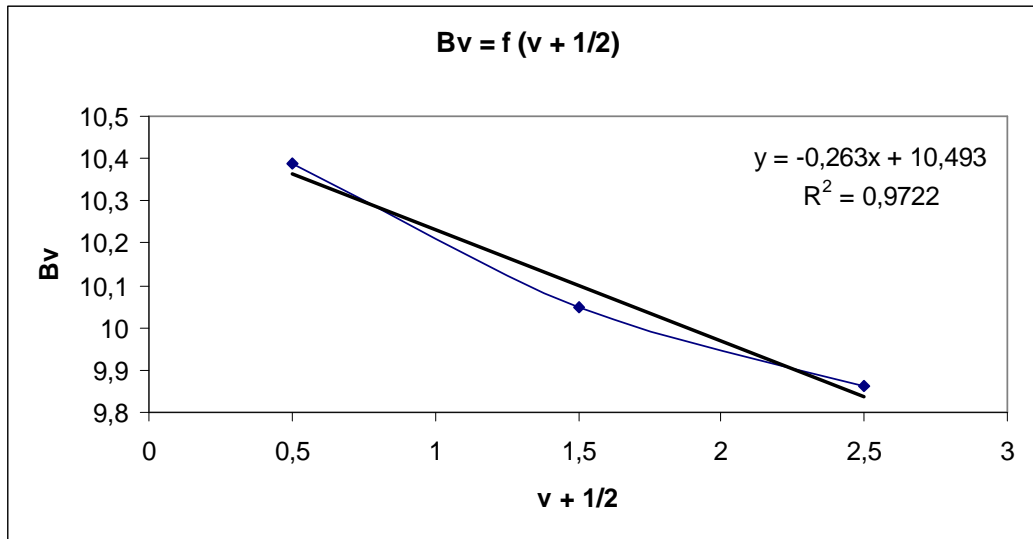
On obtient les droites suivantes ;



On trouve que $B2 = 19,721/2 = \underline{9,861}$ et $B0 = 20,875/2 = \underline{10,438}$.

Finalement, on peut aussi déterminer B_e et a_e puisque $B_v = B_e - a_e (v + 1/2)$.

On trace la droite $B_v = f(v + 1/2)$



$v+1/2$	B_v en cm^{-1}
0,5	10,387
1,5	10,047
2,5	9,861

B_e en cm^{-1}	a_e en cm^{-1}
10,493	0,263

La valeur de a_e est plutôt satisfaisante car on trouve dans les tables $a_e = 0,3019 \text{ cm}^{-1}$ mais on trouve quand même une incertitude d'environ 13%.

3.2. Les molécules polyatomiques

A partir du spectre de l'air de 400 cm^{-1} à 6000 cm^{-1} , on peut repérer facilement les transitions de CO_2 et de H_2O . On zoom, ensuite, les zones de fréquences qui nous intéressent pour observer les transitions rotationnelles. . Les transitions sont appelées différemment selon :

- $000 \rightarrow 001$: transitions fondamentales
- $000 \rightarrow 002$: harmoniques (intensités faibles)
- $000 \rightarrow 011$: combinaisons (intensités faibles).

L'existence des combinaisons permet d'accéder à des niveaux auxquels on ne peut pas accéder directement par IR.

3.2.1. Spectre de molécules linéaires CO_2

On observe très nettement, sur le spectre de l'air, les branches P, Q, R du CO_2 pour les fréquences $667,3 \text{ cm}^{-1}$, $720,5 \text{ cm}^{-1}$ et $618,1 \text{ cm}^{-1}$. Aux fréquences de vibrations $2284,5 \text{ cm}^{-1}$ et $2349,3 \text{ cm}^{-1}$, on observe parfaitement 2 séries de raies, la première correspond aux transitions du carbone 13 et la seconde aux transitions du carbone 12. On constate également que la branche Q n'est pas visible à ces deux fréquences. Ceci est dû aux transitions $\Sigma \rightarrow \Sigma$. En effet, aux autres fréquences de vibration la branche Q est visible car il s'agit de transitions $\Sigma \rightarrow \Pi$.

3.2.2.Spectre de H₂O

On observe les raies de H₂O sur le spectre de l'air. Les séries de raies caractéristiques s'observent facilement en 1595 cm⁻¹, en 3151 cm⁻¹, en 3651 cm⁻¹ ainsi qu'en 5332 cm⁻¹. Cette dernière série permet d'observer une combinaison, celle si est de très faible intensité et difficilement repérable.

3.2.3.Spectre de CH₄ (Cf annexes 13, 14, 15)

En premier, on remarque des bandes d'énergie négative. Ceci est dû à la différence faite entre spectre et background. La composition en CO₂ et H₂O peut être différente, ce qui implique alors ce type de bandes sur le spectre. Sur le spectre de CH₄, on observe les deux transitions données par le manuel de référence. Lorsqu'on effectue un zoom, on voit parfaitement les raies et les branches P, Q et R pour la fréquence de vibration à 3020,3 cm⁻¹, en revanche à la fréquence de 1306,2 cm⁻¹ les raies ne sont pas aussi nettes, en effet la branche P semble être superposée avec un autre signal.

CONCLUSION

Ce TP nous a permis de prendre en main le spectromètre d'absorption et de nous familiariser avec le logiciel d'exploitation des spectres d'absorption.

Nous avons pu observer des spectres d'absorption IR de quelques molécules et étudier comment les exploiter d'un point de vue spectroscopique.

Le spectre de HCl (molécule diatomique) est le plus simple à exploiter : on observe nettement les transitions et indexer les branches R et P. Pour les spectres de molécules polyatomiques, on observe bien quelques transitions fondamentales, cependant l'indexation est plus complexe et les branches P, Q, R sont plus difficiles à repérer. Ceci est dû au fait que les relations définissant les transitions rota-vibrationnelles se compliquent pour des molécules polyatomiques. Après la manipulation, on va maintenant étudier la simulation informatique de spectre d'absorption IR