

Spectroscopie Infrarouge

Bimbard Erwan & Batot Guillaume

17 janvier 2008

Table des matières

I	Le principe de la Spectroscopie Infrarouge	4
1	Pourquoi et comment un scan Infrarouge ?	5
2	Montage optique d'un appareil spectroscopique	6
2.1	Lentilles, convergence, focalisation d'un faisceau	6
2.2	Réseaux et ordres	8
3	Manipulation du spectroscope	9
II	Résultats des mesures	12
4	Objet de l'étude : la liaison C-H en spectroscopie infrarouge	13
5	Résultats expérimentaux	16
6	Interprétation	20
III	Annexes	24

La spectroscopie, ou spectrométrie, est l'étude du spectre d'un phénomène, c'est-à-dire l'étude de la répartition d'une onde ou d'un faisceau de particules en fonction de sa fréquence ou de son énergie. Il en existe plusieurs types : la spectroscopie visible, UV, infrarouge, astronomique, par rayons X, de masse... Ici nous traiterons de la spectroscopie infrarouge au travers d'une expérience assez simple où nous étudierons *les différents modes de vibration de la liaison C-H*. Nous nous pencherons dans un premier temps sur la mise en place d'un protocole expérimental adéquat, ses contraintes et comment les surmonter ; puis, dans un second temps nous étudierons les différents résultats expérimentaux que nous aurons obtenus et les interpréterons vis à vis de la théorie de l'oscillateur harmonique et anharmonique.

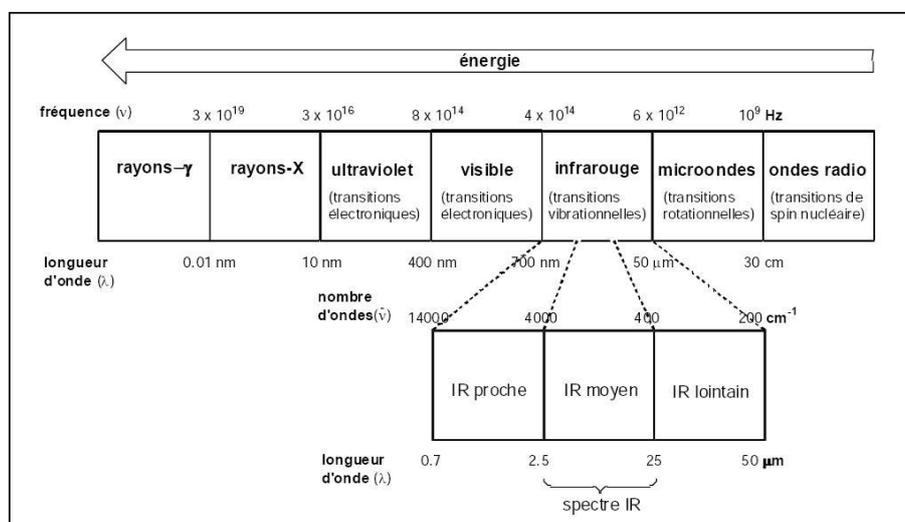


FIG. 1 – Schéma illustrant les différentes radiations ainsi que leur action sur une molécule

Première partie

Le principe de la Spectroscopie Infrarouge

1 Pourquoi et comment un scan Infrarouge ?

L'idée *schématique* de la spectroscopie est d'analyser les raies d'émission ou d'absorption de la lumière d'une molécule pour en connaître les composants. Plusieurs phénomènes peuvent être observés lorsqu'un faisceau de lumière (i.e. radiation électromagnétique) arrive sur une particule et que celui-ci est absorbé.

Dans la cas d'une radiation infrarouge c'est une transition vibrationnelle; et dans le cas plus particulier où la molécule en question contient plusieurs liaisons, ces dernières peuvent osciller de deux façons différentes dites *bending* et *stretching* respectivement *balancement*, *déformation angulaire* et *élongation*. En pratique les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 400 et 4000 cm^{-1} sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire.

Pour l'instant gardons simplement en tête que la lumière à travers les photons excite une molécule ce qui se traduit soit par des transitions électroniques soit par l'acquisition d'énergie cinétique (une vibration, une rotation ou une translation...). Et c'est grâce à cette dernière propriété que nous aurons le loisir d'étudier la liaison C-H.

Ainsi le principe de spectroscopie nous apparaît clairement lorsque l'on a compris que chaque photon absorbé n'est plus *visible*, ainsi si nous connaissons les longueurs d'ondes des photons *partant* et que nous comparons au signal d'arrivée nous disposons d'un moyen simple pour distinguer ceux qui ont été absorbés et donc connaître l'énergie acquise.

2 Montage optique d'un appareil spectroscopique

2.1 Lentilles, convergence, focalisation d'un faisceau

Comment monter un appareil de spectroscopie optique ?

Notre objectif comme nous l'avons établi plus haut est l'étude d'un spectre lumineux, notre idée sera donc dans un premier temps de mettre en place un appareil nous permettant d'isoler une à une les différentes longueurs d'onde du spectre visible (et infrarouge)

Le moyen le plus simple serait donc de focaliser un faisceau sur un réseau réflectif qui décomposerait notre spectre incident. Il ne nous restera plus qu'à isoler chacune d'elles. Notre premier but pratique consiste donc à mettre en place un montage du type [Fig.2] :

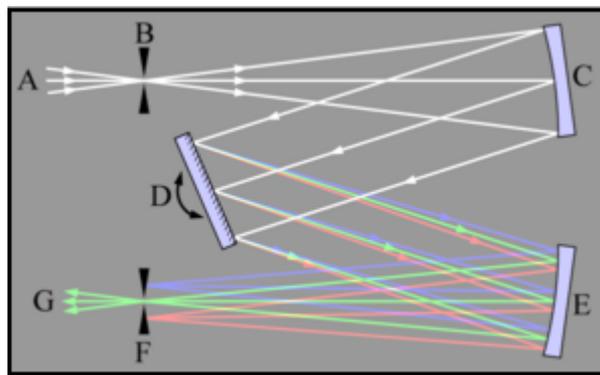


FIG. 2 – Schéma du *cœur* de notre spectroscopie où C et E correspondent à de simples miroirs, D est un réseau

Bien entendu il nous faut encore trouver le moyen de focaliser notre faisceau A sur une fente d'ouverture du type B donnant sur le premier miroir C, et d'en optimiser l'intensité grâce à un jeu de lentille. Lorsque ceci sera établi la simple rotation du réseau sur lui-même décalera les *motifs* du spectre, et c'est ainsi que nous sélectionnerons de façon continue les différentes longueurs d'onde.

Cependant l'emploi d'un réseau ajoutera une difficulté à laquelle nous n'avions pas pensée en premier lieu, mais elle reste aisément surmontable, nous en discuterons plus loin — c'est un point relatif aux ordres de diffractions.

Comment focaliser notre faisceau de manière optimale ?

Il nous faut une source lumineuse. Nous prendrons pour commencer une lampe à vapeur de mercure, dont le spectre visible est parfaitement connu, ce qui nous facilitera la tâche lors de l'étalonnage de notre appareil. La lampe est contenue dans un cylindre percé à mi-hauteur par un ovale vertical, cette ouverture est notre source lumineuse. L'idée est alors de placer avant tout une lentille convergente devant l'orifice, puis dans l'ordre : à bonne distance focale de la première lentille, un diaphragme permettant de régler le flux de lumière et

servant de source lumineuse ponctuelle, une lentille convergente succédée d'une autre de même focale. En voici le montage :

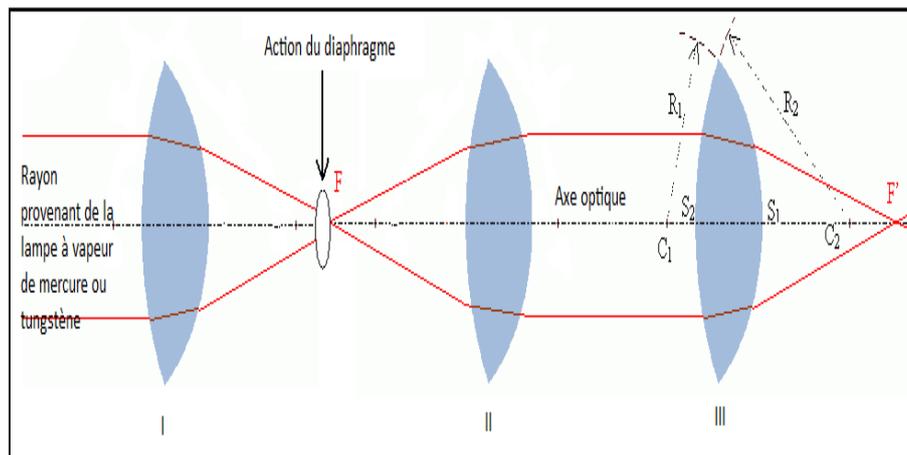


FIG. 3 – Schéma du montage optique où F' sera l'emplacement de la fente du spectroscopie

La première lentille convergente nous permet de focaliser les radiations sur le diaphragme qui nous servira de source ponctuelle, et éventuellement pour régler le flux de luminosité. Nous voulons avoir la possibilité d'utiliser des filtres de couleur, en particulier orange et violet, l'objectif est donc de mettre en place un faisceau parallèle. En effet un filtre fonctionne de manière optimale en incidence normale et si tous les rayons le traversent. C'est le rôle des lentilles convergentes (II) et (III) de même focale. Le diaphragme est placé à distance de la première lentille, la fente d'entrée du spectroscopie est situé au point focale de la seconde. Ce dispositif permet de créer un rayon parallèle et finalement de bien focaliser le rayon sur la fente d'entrée.

Maintenant une question simple pourrait être soulevée : Pourquoi se compliquer avec un montage optique qui ne semble pas très utile, ne suffirait-il pas de placer une seule lentille convergente ? ou tout simplement rien si ce n'est que rapprocher la lampe à vapeur de mercure suffisamment près de la fente d'entrée (B) ?

Nous aurions pu effectivement travailler comme cela, cependant l'utilisation des doubles lentilles nous permettra d'utiliser les filtres de couleur lors de l'utilisation de l'appareil en mode automatique. De plus la focalisation nous permet d'optimiser le signal.

Pour plus de précision et de simplicité dans l'établissement des spectres, nous avons employé durant la suite de l'expérience un *détecteur* photo-sensible relié à un oscilloscope permettant d'apprécier les variations de l'intensité lumineuse — un moteur entraîne la rotation automatique du réseau à une vitesse de 1,2 graduations par seconde. L'oscilloscope est relié à un ordinateur facilitant l'enregistrement des mesures et le tracé du spectre total en fonction des graduations, puis du nombre d'onde.

Cependant un *scan* complet dure assez longtemps et nous obligerait à rester dans le noir sans pouvoir travailler, la lumière parasitant le signal. Nous avons

donc eu recours à un modulateur couplé avec le détecteur, permettant une détection synchrone. Le modulateur a pour rôle d'obturer la fente d'entrée à très haute fréquence, le détecteur reçoit une porteuse à cette fréquence modulée par les lentes variations d'intensité du signal. Le détecteur couplé au modulateur isole la fréquence correspondant à la porteuse et restitue le signal sans le bruit.

2.2 Réseaux et ordres

Rappelons brièvement pourquoi l'emploi d'un réseau réflectif va nous être utile pour la décomposition du spectre et comment cela peut apporter une légère difficulté pour la suite de notre manipulation.

Qu'est-ce qu'un réseau par réflexion ?

Rien de bien compliqué c'est un réseau *standard* dont les rayons transmis se font par réflexion. Ainsi nous avons en théorie la formule des réseaux par transmission :

$$\delta = l(\sin(\theta) - \sin(\theta_i)) = k\lambda_i \quad (1)$$

où les angles sont mesurés par rapport à l'axe horizontal, avec θ_i l'angle d'incidence de la radiation concernée.

Ainsi on trouve après un peu de géométrie, en considérant que les rayons sont réfléchis, la relation pour un réseau de réflexion :

$$\delta = l(\sin(\theta) + \sin(\theta_i)) = k\lambda_i \quad (2)$$

où les angles sont toujours mesurés par rapport à l'horizontale.

Dans ces deux équations l est le pas du réseau et $k \in \mathbb{Z}$ est l'ordre d'interférence.

Cela signifie donc que lorsqu'une lumière polychromatique arrive sur un réseau, chacune des composantes monochromatiques se verra réfléchie plusieurs fois, dans des directions différentes (mais toutes en restant *collées* aux longueurs d'ondes voisines, autrement dit chaque ordre correspond à un spectre continu).

Ainsi il est impératif pour la suite de notre expérience de pouvoir distinguer sur quels ordres nous faisons nos observations : pour établir une relation d'étalonnage entre la position angulaire du réseau, la longueur d'onde observée et l'ordre de diffraction k .

En effet notre spectroscope nous permet uniquement de *scanner* des σ allant de 4000cm^{-1} à 12000cm^{-1} cependant le phénomène de réflexions multiples nous permet d'observer dans cet intervalle toutes les longueurs d'ondes -y compris en dehors du visible- mais pas forcément aux mêmes ordres. Par conséquent l'étalonnage effectué dans le visible est toujours valable dans l'infrarouge.

La réelle difficulté apparait surtout dans la détermination de l'ordre auquel on effectue nos mesures. C'est ce que nous allons maintenant voir dans cette troisième sous-partie.

3 Manipulation du spectroscope

Nous voulons pour la suite de notre manipulation étudier différents spectres infrarouge, nous allons maintenant chercher à étalonner notre appareil dans le visible, en commençant à l'œil nu. Cependant la relation qui sera obtenue pour le visible sera encore valide dans l'IR, suite à ce que nous avons dit plus haut.

Notre avantage, ici, est que nous utilisons l'hypothèse que la graduation dépend de manière affine de $\frac{\sigma}{k}$. Pour faire tourner notre réseau nous disposons d'une molette dont la graduation dépend linéairement de l'angle de rotation. Nous pouvons donc établir une relation simple entre la longueur d'onde sortante et la graduation associée, pour peu que nous connaissions les valeurs pour certaines raies spécifiques. C'est dans ce but que nous avons installé en premier lieu une lampe à vapeur de mercure, dont les raies d'absorption sont parfaitement connues [Fig.4].

Relation entre la graduation et $\frac{\sigma}{k}$:

$$G_i(\sigma) = A + B \frac{\sigma}{k_i} \quad (3)$$

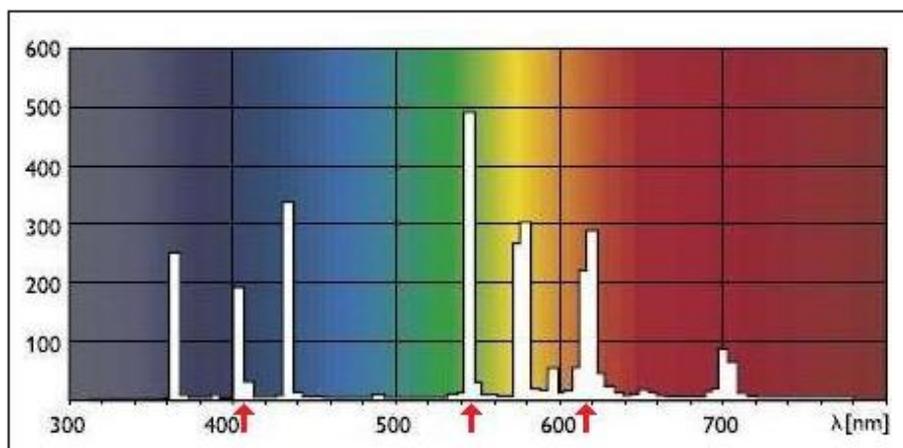


FIG. 4 – spectre d'absorption du mercure

Sur cette figure nous apercevons plusieurs raies remarquables. Nous avons dans notre cas utilisé celles du orange $\sigma_o = 1,63.10^4 cm^{-1}$, du vert $\sigma_{ve} = 1,83.10^4 cm^{-1}$ et du violet $\sigma_{vi} = 2,43.10^4 cm^{-1}$.

En mettant en route notre spectroscope, un œil derrière la fente de sortie et en tournant graduation par graduation le réseau, nous avons observé trois apparitions d'une raie orange, trois vertes, et trois violettes —dont une trouvée après coup une fois la relation d'étalonnage établie. Voici un tableau résumant ces mesures faites *à la main*.

σ_j	$G_1(\sigma_j)$	$G_2(\sigma_j)$	$G_3(\sigma_j)$
σ_o	1796	1177	874
σ_{ve}	1897	1249	929
σ_{vi}	2430	1576	1169

Ici les k_i représentent les ordres de diffraction à déterminer —il n'y pas de recouvrement a priori. L'objectif est alors de déterminer les k_i . Pour cela nous pouvons travailler tout d'abord avec le orange. Nous avons d'après nos hypothèses de linéarité précédentes une relation du type :

$$G_i(\sigma) = A + B \frac{\sigma}{k_i} \quad (4)$$

où A et B sont des constantes à déterminer. Nous avons ici la relation $k_{i+1} = k_i + 1$ —il est important par ailleurs d'avoir noté que les graduations décroissent en fonction des k_i .

Nous pouvons maintenant déterminer les k_i à l'aide de

$$\frac{G_1(\sigma_o) - G_2(\sigma_o)}{G_2(\sigma_o) - G_3(\sigma_o)} = \frac{\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2}}{\frac{1}{k_2} - \frac{1}{k_3}} = \frac{\frac{k_1+1}{k_1} - 1}{1 - \frac{k_3-1}{k_3}} = \frac{k_3}{k_1} \simeq 2 \quad (5)$$

Nous trouvons donc que k_1 correspond à l'ordre 2, k_2 à l'ordre 3 et k_3 à l'ordre 4. Cela établi nous devons encore trouver A et B, Il nous suffit maintenant de tracer G en fonction de $\frac{\sigma}{k}$, puisque cette relation doit être vraie pour tout k et tout σ . Nous obtenons ainsi le graphique suivant :

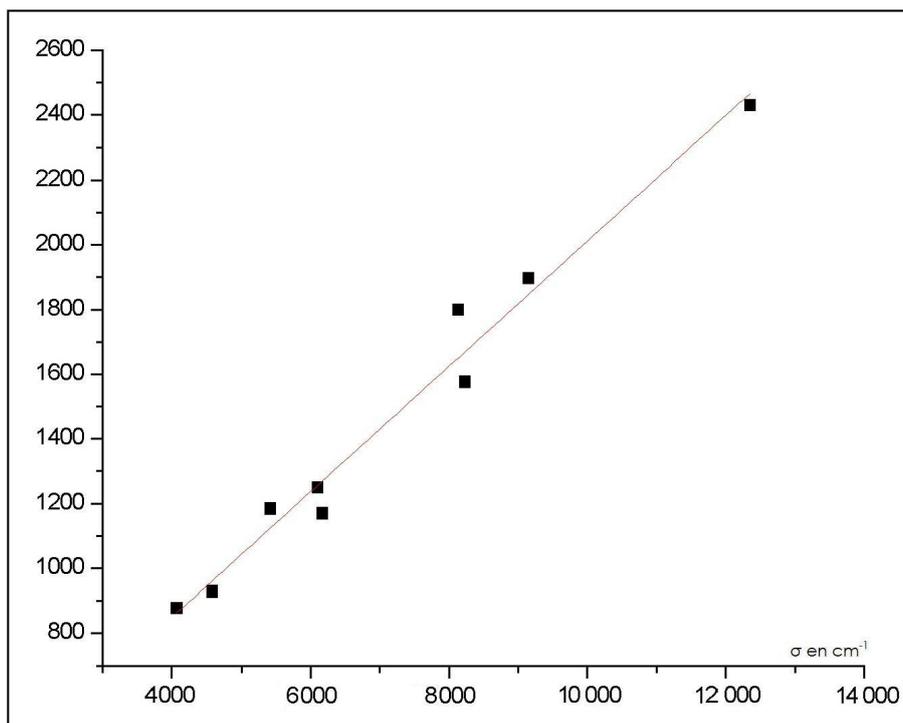


FIG. 5 – Droite d'étalonnage

Graphiquement, après un *fit* linéaire, un logiciel de calcul nous donne $A \simeq -50$ et $B \simeq 0.22$ (pour σ en cm^{-1}). Soit les relations finales :

$$G_i(\sigma) = -50 + 0.22 \frac{\sigma}{k_i} \quad (6)$$

C'est la relation d'étalonnage dont nous n'arrêterons pas de nous servir par la suite.

Comme nous l'avions dit plus haut cette relation est extrêmement générale, et elle reste valable dans l'infrarouge. L'étalonnage à proprement parler n'est pas réellement fini : pour pouvoir exploiter nos résultats, lorsque nous travaillerons avec différents produits contenant une liaison C-H nous aurons besoin de connaître le spectre *initial* de notre source lumineuse.

Dans un premier temps nous avons fait un scan complet du spectre de la lampe à vapeur de mercure, ce qui nous a permis de vérifier expérimentalement les résultats établis plus haut. Voici un résultat de mesure automatique effectué avec un filtre de couleur orange, nous permettant de vérifier notre relation précédente (pour le spectre complet de la lampe à vapeur de mercure se référer à l'annexe [Fig.16]).

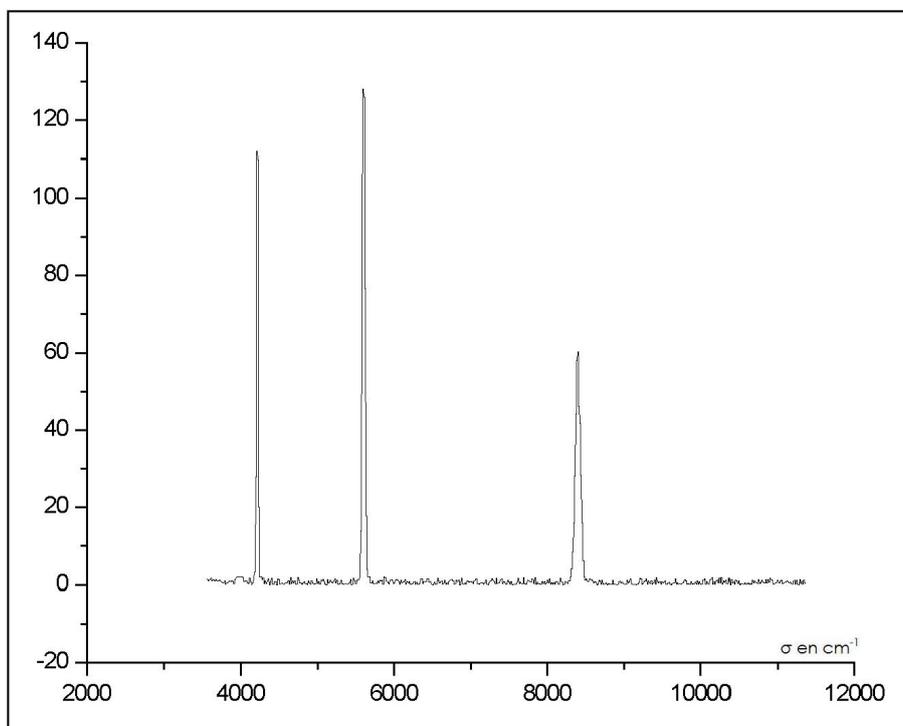


FIG. 6 – Spectre de la lampe à vapeur de mercure

Désormais nous avons étalonné notre spectroscopie et nous pouvons commencer l'analyse de différentes molécules contenant une liaison C-H. L'idée est maintenant de trouver les produits pouvant mettre en évidence la vibration de cette liaison, car il reste encore à déterminer les raies propres à cette liaison.

Deuxième partie
Résultats des mesures

4 Objet de l'étude : la liaison C-H en spectroscopie infrarouge

Le but de l'étude est de suivre grâce à cette technique de spectroscopie infrarouge la variation des propriétés de la liaison C-H en fonction de son environnement dans les molécules. Plus précisément la problématique est ici de voir comment influe sur cette liaison l'hybridation du carbone concerné : étant tétravalent, si on lui impose une liaison C-H que l'on veut étudier, le carbone peut exister sous trois configurations différentes, suivant qu'il présente du reste uniquement des liaisons simples (cas désigné par la dénomination sp^3), une liaison double (cas sp^2), ou enfin une liaison triple (cas sp) :

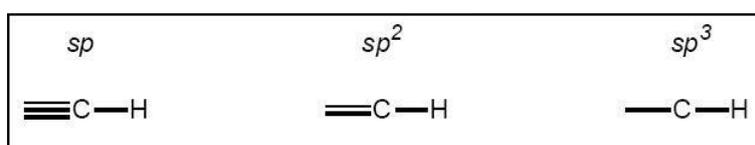


FIG. 7 – Hybridations du carbone

Les liaisons du type de C-H présentent principalement deux types de vibrations nettement identifiés : il s'agit du *stretching* et du *bending*. Le premier correspond à l'élongation oscillante de la liaison selon son axe, le second aux oscillations de type transversales, ne modifiant pas directement la longueur de la liaison mais seulement les angles entre atomes :

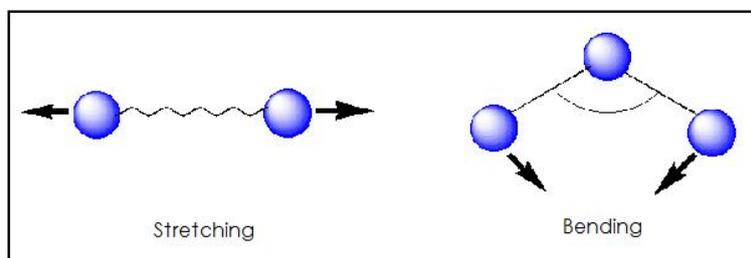


FIG. 8 – Différents modes d'oscillation

Pour la liaison C-H ces oscillations ont des fondamentaux de nombres d'ondes connus variant entre 2900 et 3300 cm^{-1} suivant l'environnement pour le stretching, et entre 700 et 900 cm^{-1} pour le bending.

La spectroscopie infrarouge permettant d'analyser les oscillations de ces différents degrés de liberté des liaisons, on s'attend à ce que les modifications structurales prévues affectent la *signature* infrarouge de la liaison C-H. On veut donc pouvoir l'identifier, en particulier la vibration de stretching qui nous intéresse ici, et voir comment elle évolue entre ces différents cas.

Afin de l'isoler parmi les nombreuses raies d'absorption du spectre, la méthode que nous avons utilisée consiste à comparer les spectres du produit de référence et de celui où l'on a simplement remplacé l'hydrogène par un deutérium, ce qui a pour seul effet notable de décaler la fréquence d'absorption de la

liaison intéressante.

On peut dans un premier temps, pour se faire une idée du fonctionnement et du sens des décalages en fréquence (ou nombre d'onde) introduits par les différentes modifications considérées, utiliser pour modéliser les modes de vibrations des liaisons le modèle de l'oscillateur harmonique. Chaque mode de vibration est alors associé à une pulsation propre $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, où μ est la masse réduite des deux atomes concernés, et k la constante de force associée à l'oscillation considérée. En première approximation, l'hydrogène étant beaucoup plus léger que le carbone, on peut considérer que la masse réduite est du même ordre que la masse de l'hydrogène dans la liaison C-H.

On peut tirer de ce modèle trois conséquences intéressantes :

- Approximativement, on voit que remplacer l'hydrogène par un deutérium va introduire un facteur 2 dans μ et diviser la pulsation donc le nombre d'onde par $\sqrt{2}$, si l'on suppose la constante de force correspondante inchangée par cette opération : on peut donc supposer qu'en réalité le changement va décaler la bande d'absorption vers les nombres d'ondes plus faibles, ce qui nous permettra de l'identifier.
- On peut s'expliquer la différence entre les nombres d'onde obtenus pour le stretching et le bending car le mouvement d'oscillation angulaire est bien moins *difficile* pour l'atome d'hydrogène que celui d'élongation de la liaison, donc correspond à une constante de force plus faible pour la même masse réduite. Cela implique que dans une gamme de nombre d'onde donnée on va observer des harmoniques de rang plus élevé pour le bending que pour le stretching, et donc moins nets et isolables. On observera donc préférentiellement la raie du stretching.
- Les niveaux d'énergie associés à l'oscillateur harmonique étant équidistants ($E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$), on voit que les transitions correspondant à des harmoniques de rang supérieur seront observées à des nombres d'ondes multiples exacts de celui du fondamental (pour ce modèle). Ceci est important car expérimentalement on ne balaye pas la bande de nombres d'ondes où sont donnés les fondamentaux des oscillations connues (de 400 à 4000 cm^{-1}) mais une bande d'ordre supérieur (3500 à 7500 cm^{-1}), donc nous observerons des harmoniques des vibrations étudiées.

Résumons ce à quoi nous nous attendons en termes de résultats expérimentaux : nous avons utilisé comme produit de départ (de configuration sp³) le chloroforme CCl_3H , comme comparatif deutéré le chlorodeutérium CCl_3D , comme produit à configuration sp² le trichloréthylène $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$, et comme produit de configuration sp le chlorure de propargyle $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}$. Ces produits font majoritairement intervenir, en plus de la liaison C-H, des liaisons C-Cl car, le chlore étant beaucoup plus lourd que l'hydrogène, on s'assure ainsi que les raies dues à ces liaisons seront dans un domaine bien différent de celui où l'on va observer celles de la liaison C-H.

On veut donc pouvoir repérer la bande d'absorption qui nous intéresse (stretching C-H) grâce à son déplacement lorsqu'on passe du chloroforme au chloro-

deutérium, et ensuite pouvoir suivre le décalage en nombre d'onde de cette bande lorsqu'on passera du carbone sp³ au carbone sp² puis enfin au cas sp.

Consultez les annexes [Fig.17] pour trouver les spectres théoriques des produits utilisés. On identifie dans chaque cas la raie qui nous intéresse :

	Nombre d'onde de l'oscillation de stretching C-H en cm ⁻¹
<i>CCl₃H</i>	3019
<i>CCl₃D</i>	2254
<i>C₂Cl₃H</i>	3083
<i>C₃H₃Cl</i>	3296

Le sens de la variation due à l'hybridation sera interprété plus tard. On peut déjà remarquer que ces résultats théoriques donnent un rapport $\frac{\sigma_H}{\sigma_D}$ qui est voisin de $\sqrt{2}$ (1.339 pour 1.414 exactement), ce qui d'une part nous indique que le modèle de l'oscillateur harmonique peut nous permettre de nous faire une idée sur les phénomènes étudiés mais d'autre part nous montre aussi que des corrections à ce modèle devront être prises en compte pour s'approcher au mieux de la réalité.

5 Résultats expérimentaux

Comme on veut localiser des raies d'absorption pour l'instant méconnues et assez dispersées en nombre d'onde, le spectre de la lampe utilisée devra être à large bande pour couvrir tous les nombres d'ondes intéressants. On utilisera donc une lampe au tungstène, et un filtre infrarouge placé avant la fente d'entrée pour ces mesures.

Une fois le spectroscopie étalonné comme expliqué précédemment, il nous reste à considérer le fait que le produit sur lequel on va effectuer des mesures d'absorbance ne sera jamais totalement isolé de son environnement. Il faut donc tenir compte du fait que l'air ambiant sur le trajet de la lumière, mais aussi la cuve dans laquelle on fait la mesure, vont modifier de façon plus ou moins nette le spectre brut émis par la lampe.

On va donc devoir faire un premier spectre en présence de tous les éléments du montage sauf le produit intéressant, appelé le blanc, et on en fera ensuite un autre avec le produit, ce qui permettra par comparaison d'obtenir seulement l'image des raies où le ce dernier absorbe.

Une première étape importante de la manipulation consiste donc à obtenir le spectre infrarouge correspondant à l'air ambiant plus la cuve, ce qui donne le résultat suivant :

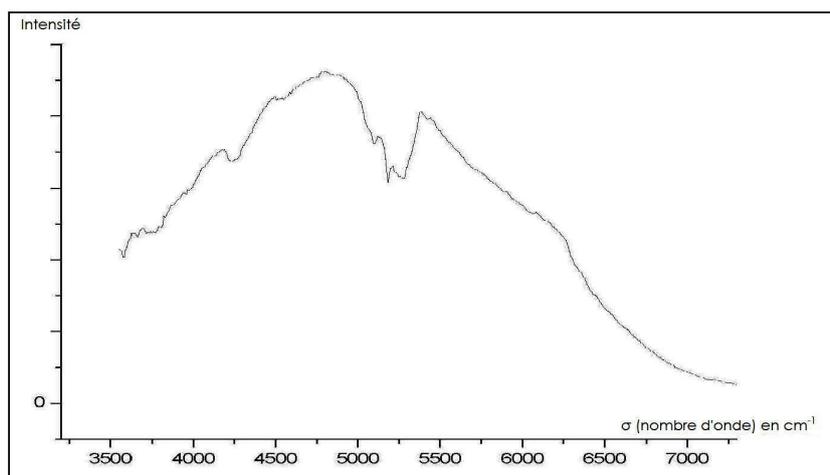


FIG. 9 – Spectre infrarouge de référence (à vide)

On voit en particulier apparaître l'enveloppe du spectre à large bande de la lampe au tungstène, dans lequel vient s'intégrer une bande d'absorption assez large correspondant à la vapeur d'eau présente dans l'air, et que l'on retrouvera donc sur tous les autres spectres sans qu'elle caractérise le produit. On emploiera donc une renormalisation par rapport à ce spectre de référence qui permettra de s'affranchir de cette contribution.

On effectue donc ensuite les spectres des quatre produits qui nous intéressent : le chloroforme, le chlorodéutérium, le trichloréthylène, et le chlorure de propargyle. Voici sur l'exemple du chloroforme ce que donnent les spectres,

brut d'une part et après renormalisation par rapport au blanc d'autre part (on fait simplement le rapport des intensités mesurées dans les deux cas pour renormaliser les spectres) :

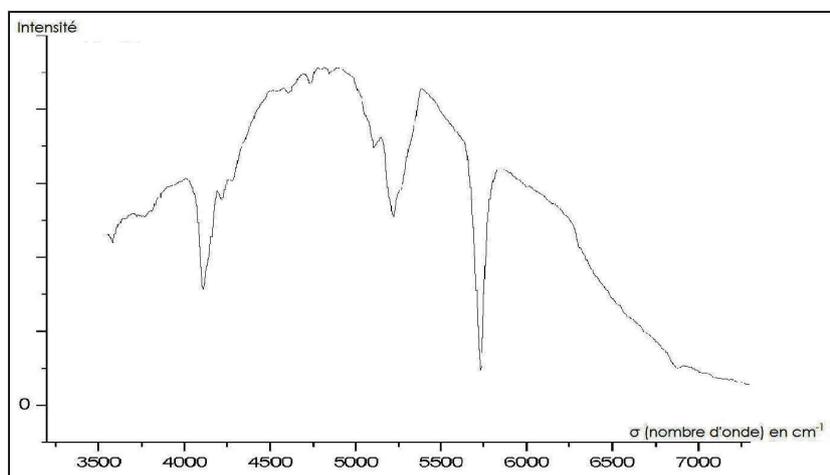


FIG. 10 – Spectre infrarouge brut du chloroforme

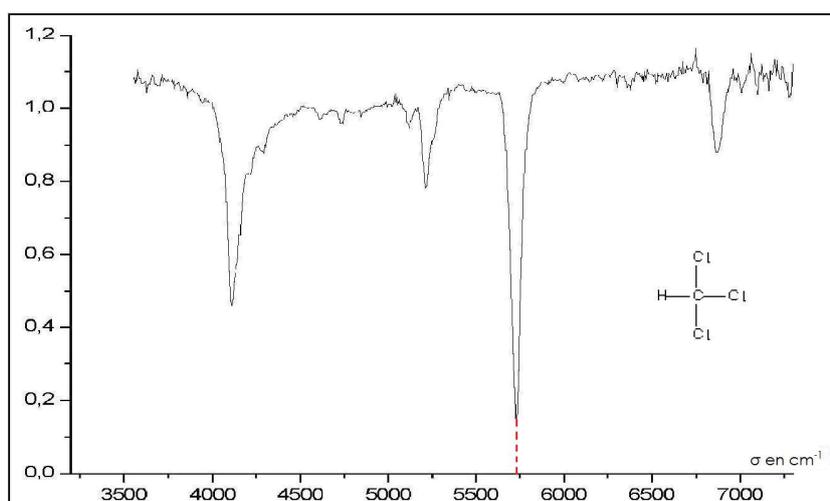


FIG. 11 – Spectre infrarouge du chloroforme renormalisé

Cela montre que la méthode simple de faire le rapport du spectre brut à une référence met bien en évidence les pics d'absorptions en nivelant le reste par rapport au cas où il n'y avait pas de produit, ce qui fait donc *disparaître* ce qui ne nous intéresse pas directement.

On obtient de la même manière les spectres renormalisés des autres produits (voir en annexe [Fig.18] pour les spectres bruts) :

Chlorodutérium :

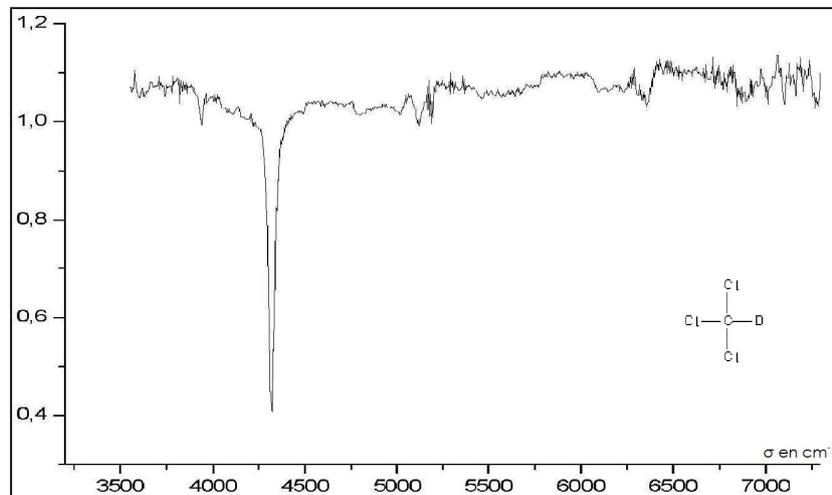


FIG. 12 – Spectre infrarouge du chlorodutérium renormalisé

Trichloréthylène :

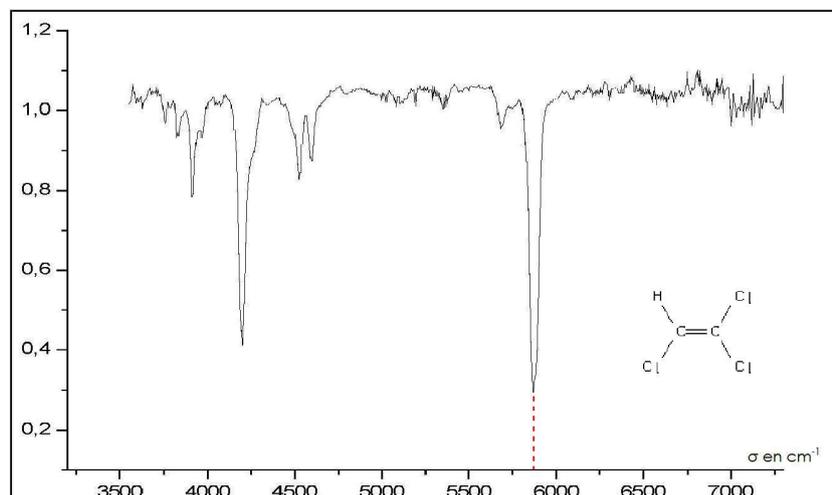


FIG. 13 – Spectre infrarouge du trichloréthylène renormalisé

Chlorure de propargyle :

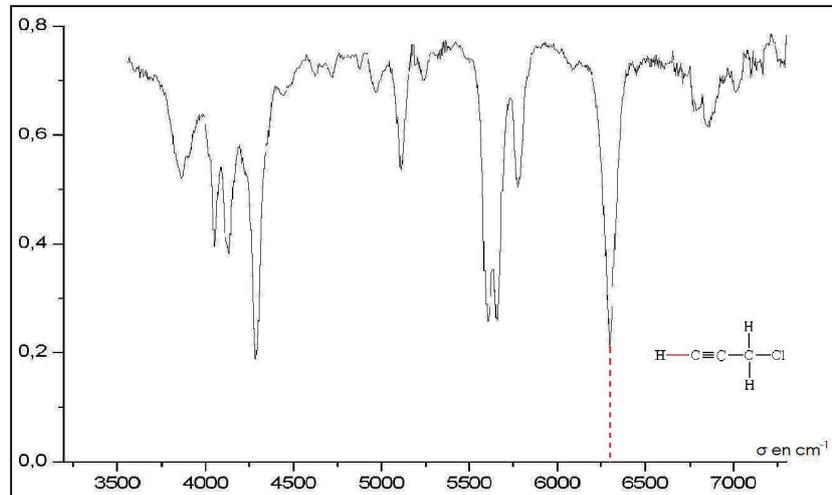


FIG. 14 – Spectre infrarouge du chlorure de propargyle renormalisé

Le nombre de raies apparaissant sur le spectre du chlorure de propargyle qui est une molécule relativement plus compliquée pousse à souligner le fait que, cette étude portant spécifiquement sur le comportement de l'oscillation de stretching de la liaison C-H, on se contentera de repérer la raie qui lui correspond et d'interpréter ses déplacements, sans prétendre interpréter tout le spectre, ce qui serait fort complexe étant donné que l'on travaille avec des harmoniques d'ordre 2 au moins.

6 Interprétation

Commençons par remarquer que l'on retrouve la forme très aigüe et symétrique de la bande principale du spectre du chloroforme, qui se situe à 5730cm^{-1} , dans le spectre du chlorodéutérium. En fait toutes les raies correspondant à des oscillations de la liaison C-H ont vu leur nombre d'onde divisé par environ $\sqrt{2}$, ce qui explique que la deuxième raie soit *sortie du cadre* entre les deux spectres, mais il s'agit en fait d'une harmonique de la raie du bending comme nous le verrons plus tard.

L'unique raie du spectre du chlorodéutérium se trouve à 4300cm^{-1} , et on voit que l'on peut vérifier $\frac{5730}{4300} \simeq 1.33$ qui est de l'ordre de $\sqrt{2}$, ce qui indique bien que c'est la raie que l'on cherchait qui a été déplacée par le remplacement isotopique (4300cm^{-1} correspond d'ailleurs à l'ordre deux du stretching C-D dont le fondamental est donné à 2254cm^{-1}).

On peut donc identifier la raie à 5730cm^{-1} du chloroforme comme étant celle de l'élongation de la liaison C-H. Cela nous permet de l'interpréter assez sûrement comme étant l'harmonique deux de la transition théorique répertoriée à 3019cm^{-1} .

On voit ainsi venir le fait que le modèle de l'oscillateur harmonique est assez limité en termes de précision, et qu'il va donc falloir y apporter des corrections.

La raie majeure du spectre du trichloréthylène située à 5870cm^{-1} étant proche de celle du chloroforme tant par la forme que par la situation en nombre d'onde, il est raisonnable de considérer qu'il s'agit de la raie de stretching de C-H. On peut d'ailleurs remarquer que ces deux molécules, assez proches en structure, donnent toutes deux des spectres présentant deux raies principales de nombre d'onde du même ordre, qui sont toutes deux décalés vers des valeurs plus élevées quand on passe du chloroforme au trichloréthylène.

Le spectre du chlorure de propargyle est plus complexe du fait de la relative complexité de la molécule, mais on peut encore isoler une raie nette et symétrique à des nombres d'onde équivalents (6300cm^{-1}).

Cela montre d'une part que l'on travaille dans tous les cas avec des raies que l'on interprétera comme étant les manifestations d'harmoniques deux des raies théoriques, qui sont respectivement à 3019 , 3083 et 3296cm^{-1} , et d'autre part que l'on arrive bien à interpréter ces spectres en retrouvant des valeurs pour certaines raies qui sont cohérentes avec celles attendues, au prix de la considération d'un modèle qui n'est plus harmonique, détaillé plus loin.

On met de plus ici en évidence le décalage introduit dans le nombre d'onde de la raie par le passage du carbone sp^3 à sp^2 puis sp , ce qui était bien le but de la manipulation. On voit donc que ce décalage se fait dans le sens des nombres d'onde croissant, ce qui signifie que l'on a montré que qualitativement, le degré d'hybridation du carbone fait varier la pulsation de la vibration de la liaison, les deux variations se faisant en sens inverse : diminuer le degré d'hybridation du carbone fait donc augmenter le rapport $\frac{k}{\mu}$.

Commençons par interpréter ce fait : changer le degré d'hybridation du carbone signifie modifier le nombre d'orbitales p que l'on *hybride* avec l'orbitale s du carbone pour former les orbitales de formes adaptées pour comprendre la géométrie de la molécule. En effet pour former une molécule où le carbone est d'hybridation sp^X , il faut pour avoir une géométrie cohérente dans les orbitales

interagissant, *mixer* X orbitales p avec l'orbitale s avant de former les liaisons. Le résultat de ceci est que l'orbitale formant la liaison C-H possède un *caractère plus ou moins p* suivant l'hybridation : plus le degré d'hybridation du carbone sera élevé plus l'orbitale impliquée dans cette liaison aura un caractère p important. Comme les orbitales p sont plus diffuses que l'orbitale s, si on forme la liaison à partir d'une orbitale moins hybridée, elle aura un caractère s plus important, donc sera plus contractée, proche du noyau, ce qui donnera donc une liaison plus courte et plus forte.

Cela explique donc un peu qualitativement le fait que quand on passe d'alcane à alcène puis alcyne (terminaux), l'hybridation du carbone final diminue, et donc la liaison devient plus forte, autrement dit la constante de force k augmente, donc le nombre d'onde fait de même.

Le point important qu'il reste à préciser est celui des valeurs des nombres d'onde pour des oscillations d'harmonique deux. On avait souligné le fait que pour un modèle harmonique, les harmoniques se trouvaient à des nombres d'onde multiples exacts de celui du fondamental. Ici la comparaison entre les valeurs théoriques données pour le fondamental et les valeurs trouvées pour l'ordre deux expérimentalement pousse à supposer qu'il faut apporter des modifications à ce modèle, en considérant des oscillateurs anharmoniques, pour lesquels les niveaux d'énergie sont non plus équidistants, mais répartis selon une loi apportant une correction d'ordre deux :

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2} - \epsilon\left(n + \frac{1}{2}\right)^2\right)$$

Où ϵ est le petit paramètre de correction qui doit être positif car dans le potentiel réel vu par la liaison C-H les niveaux d'énergies se rapprochent en fait à mesure que l'on s'approche du continuum correspondant à la dissociation (cette correction est la première que l'on peut prendre pour rendre compte un peu plus fidèlement de la répartition des niveaux d'énergie lorsqu'on reste assez proche du fondamental) :

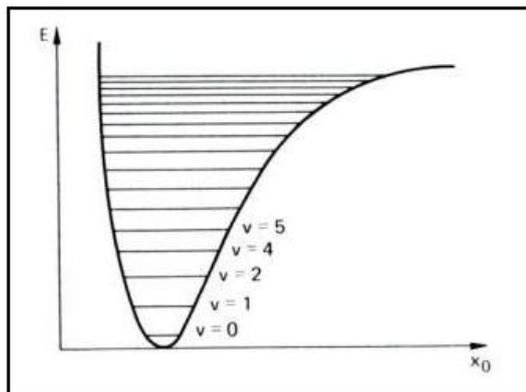


FIG. 15 – Niveaux d'énergie de l'oscillateur anharmonique

On peut donc injecter un modèle de ce type et chercher avec les doublets de données pour chaque produit la valeur de ce paramètre ϵ qui chiffre en quelque

sorte l'écart à l'harmonicité, ainsi que la valeur de ω qui dans ce cas représente la pulsation propre à chaque oscillateur. On trouve les résultats suivants :

Produit	$\omega(.10^{14}rad/s)$	ϵ
$C\overline{C}l_3H$	6.27	0.046
$C\overline{C}l_3D$	4.61	0.0394
$C_2\overline{C}l_3H$	6.36	0.0437
$C_3\overline{H}_3Cl$	6.78	0.0417

On peut à partir de ces résultats raisonner directement sur ω qui est réellement reliée à $\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ et caractéristique de la liaison, et on voit qu'on retrouve le même raisonnement puisque ω augmente si on passe de $C\overline{C}l_3H$ à $C_2\overline{C}l_3H$ puis $C_3\overline{H}_3Cl$.

On voit également que comme on l'attendait ϵ est un petit paramètre de correction, qui est bien positif, donc tend à rapprocher les niveaux d'énergie par rapport au cas harmonique.

On peut également chercher à valider les spectres expérimentaux obtenus en interprétant les autres raies apparaissant. On voit en particulier a posteriori que vus les nombres d'onde balayés lors des mesures et les fondamentaux théoriques, même avec un écart à l'harmonicité, les raies du stretching C-H que l'on pouvait observer ne pouvaient être que des raies d'harmonique deux, et ne peuvent être que celles que l'on a désigné, étant donné leur nombre d'onde et l'importance de ces raies dans le spectre.

On peut alors chercher à interpréter en particulier la deuxième raie majeure dans les spectres du chloroforme et du trichloréthylène : on s'aperçoit alors qu'il existe une raie du bending C-H vers 1400cm^{-1} pour le chloroforme, et vers 900cm^{-1} pour le trichloréthylène. Les deuxièmes raies majeures qui sont respectivement à 4100cm^{-1} et 4200cm^{-1} peuvent donc s'interpréter comme des harmoniques du bending C-H, d'ordres respectifs 3 et 5.

Le spectre du chlorure de propargyle est quant à lui plus complexe et présente des harmoniques multiples de plusieurs oscillations mettant en jeu les différents hydrogènes présents dans la molécule, ce qui rend l'interprétation plus poussée du spectre hasardeuse.

CONCLUSION

Le but de ce projet était donc à partir simplement du coeur du spectroscope (réseau et miroirs), seul élément préexistant en tant que tel, d'arriver à monter et à utiliser un dispositif expérimental fiable permettant l'analyse des raies d'absorption infrarouge de la liaison C-H dans différents environnements moléculaires. C'est ce que nous avons fait par l'utilisation simultanée d'un montage optique simple et d'un système de détection informatisé via un oscilloscope intermédiaire. Ce montage demande à être précisément étalonné avant mesure pour pouvoir faire le lien entre ce que l'on lit—les graduations—et ce qui nous intéresse—les nombres d'onde—et ainsi pouvoir établir les spectres divers qui nous ont servi. En faisant attention aux différents facteurs influant sur les spectres (sans être intéressants pour les données) afin de les prendre en compte et dans le meilleur des cas les éliminer, nous avons ainsi pu obtenir des résultats dont l'interprétation théorique est cohérente si l'on sait se restreindre au champ d'étude que l'on s'était fixé et auquel notre analyse s'est donc limitée. Cette interprétation théorique cohérente va donc de paire avec des résultats satisfaisants obtenus grâce au traitement des données récoltées avec notre dispositif.

Troisième partie
Annexes

Quelques figures supplémentaires ...

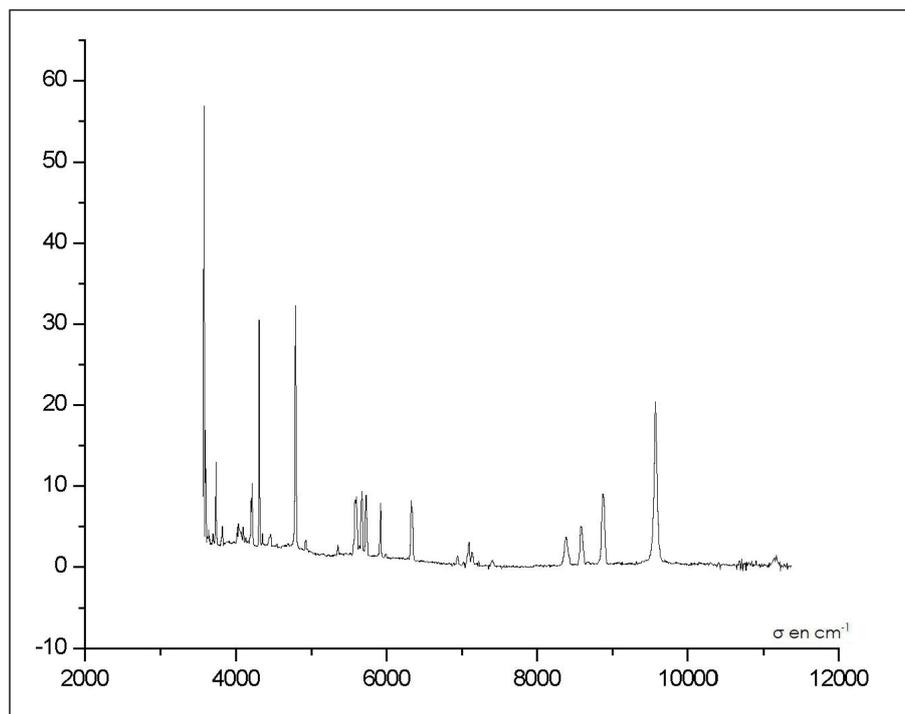


FIG. 16 – Spectre total de la lampe à vapeur de mercure obtenu lors d'un *scan* automatique

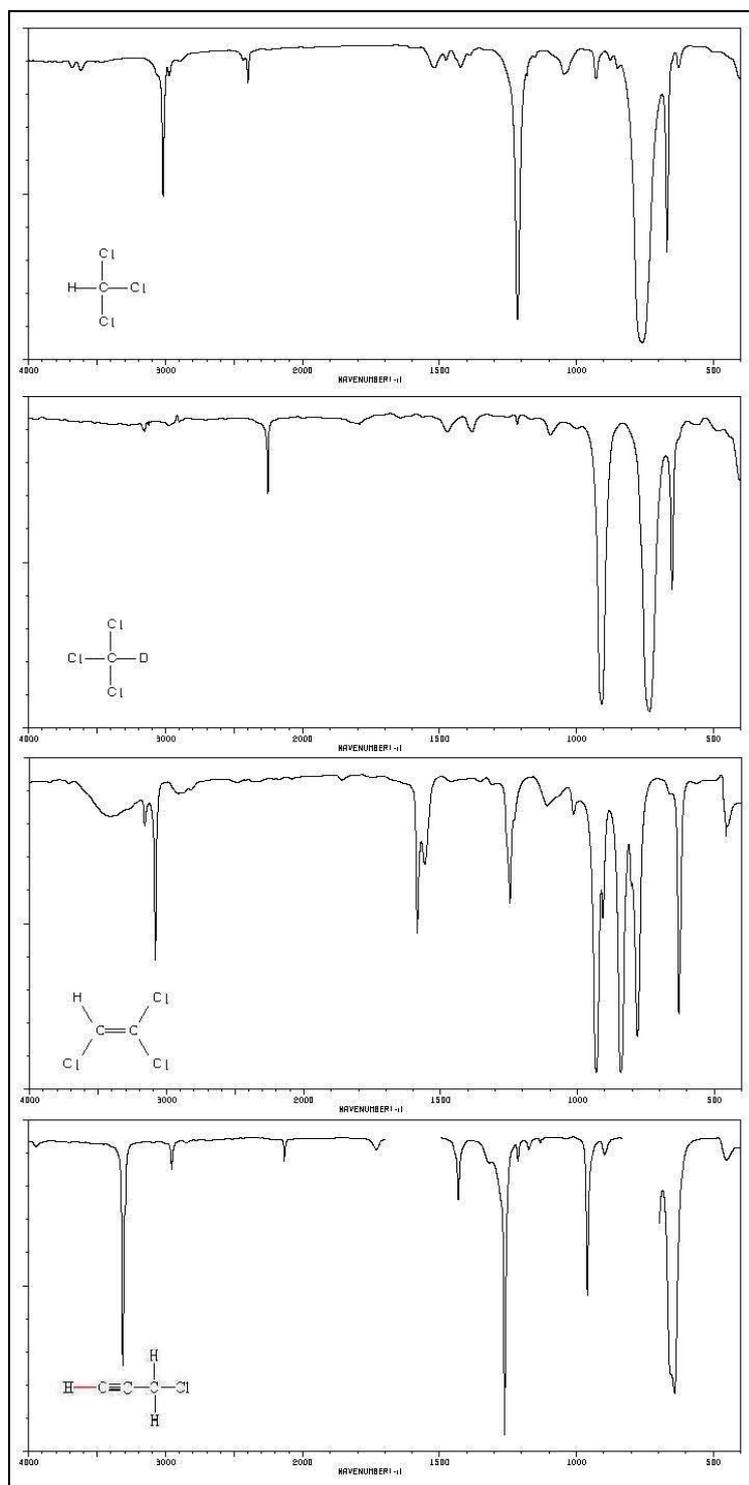


FIG. 17 – Spectres théoriques des différents produits utilisés

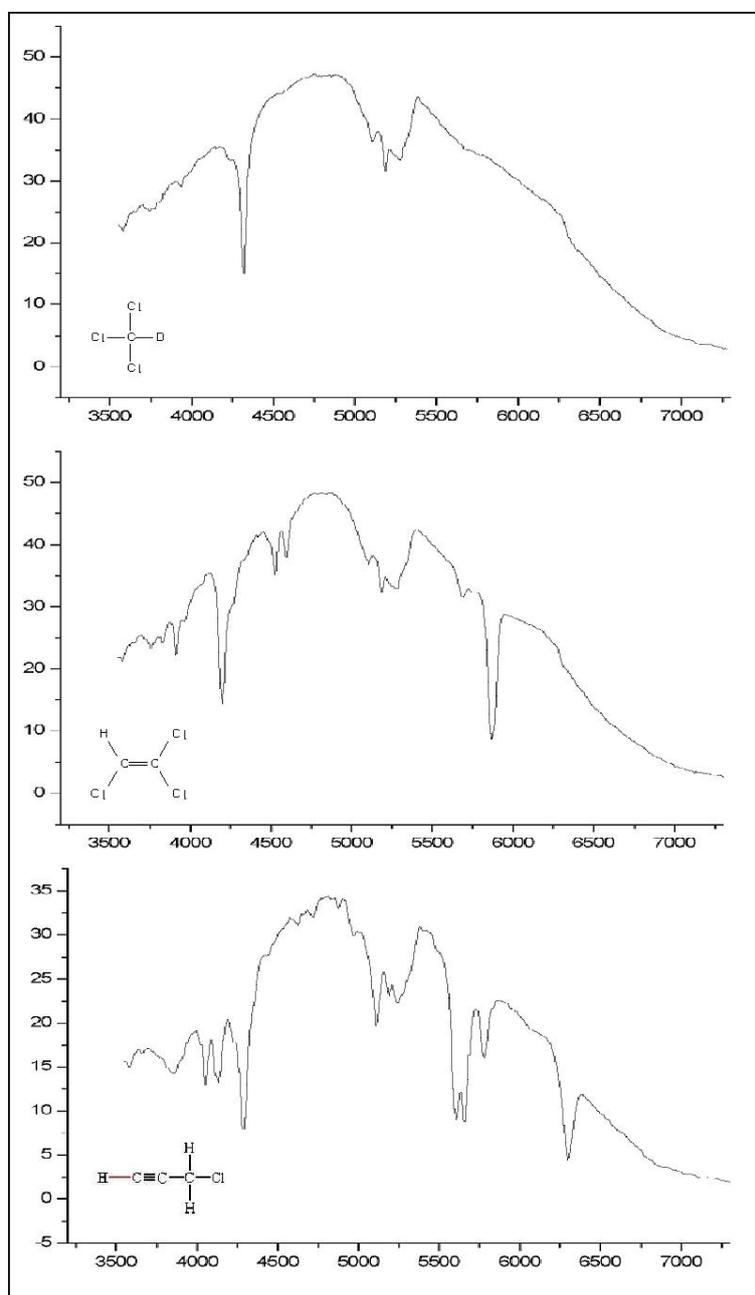


FIG. 18 – Spectres bruts