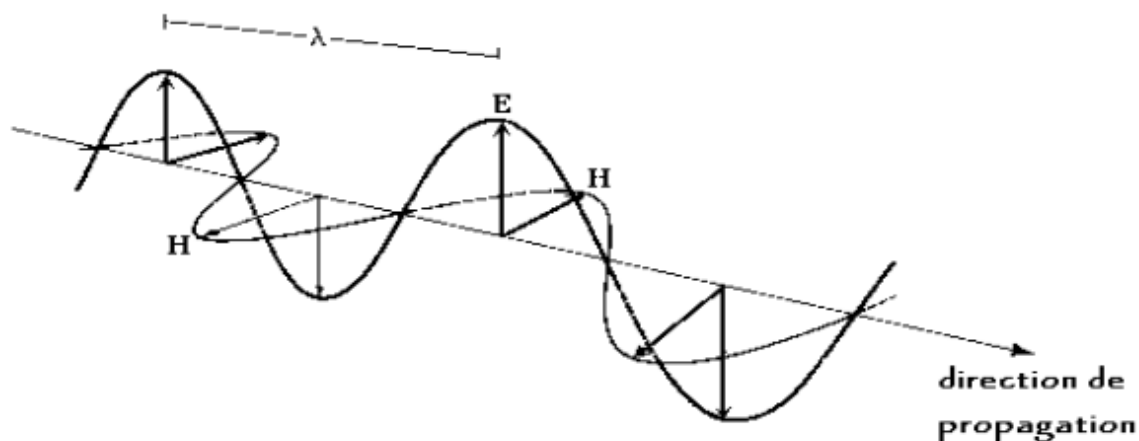


## **Chapitre 1 : Connaissances de base de la spectroscopie**

La spectroscopie est l'étude des rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. Celle-ci effectue une transition d'un état quantique à un autre état quantique.

L'analyse des rayonnements en leurs différentes fréquences s'effectue à l'aide d'appareils appelés spectrographes ou spectromètres : elle permet d'obtenir leurs spectres électromagnétiques.

**1-Nature ondulatoire:** Un rayonnement électromagnétique (ou radiation électromagnétique) est une onde constituée par deux champs oscillants : un champ électrique E et un champ magnétique H à la fois perpendiculaires entre eux et perpendiculaires à la direction de propagation.



**Fig1.** Propagation de l'onde électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique se comporte comme un flux de particules, les photons ou quanta, se déplaçant à la vitesse de la lumière ( $c \approx 3.108m.s^{-1}$ ) selon un mouvement ondulatoire.

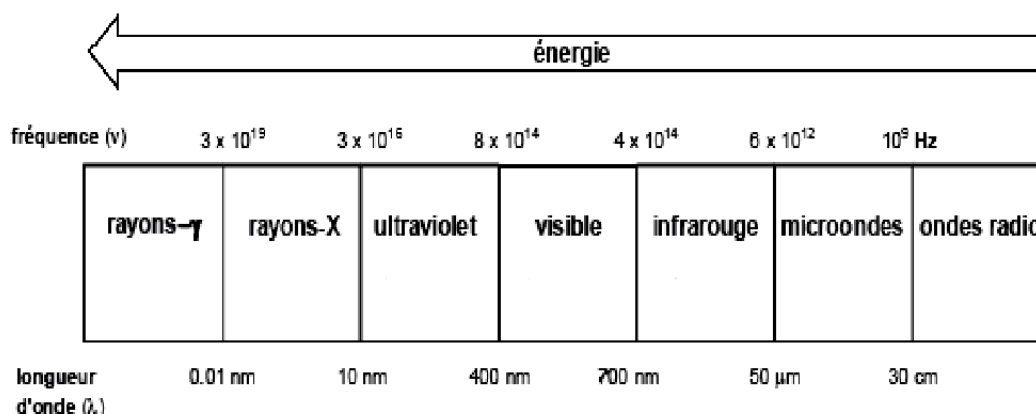
L'énergie d'un photon est donnée par l'équation de Bohr:  $E = h\nu$  où h est la constante de Planck =  $6,624.10^{-34} J.s$  et  $\nu$  est la fréquence de l'onde.

On caractérise un rayonnement électromagnétique par :

1. sa fréquence  $\nu$  (en cycles/s hertz),
2. sa longueur d'onde  $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{T}$  (le mètre et ses divisions.  $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ ,  $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ,  $1\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ).
3. son nombre d'onde  $\mathcal{V} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$  (cm-1 ou m-1).

## 2-Spectre électromagnétique

La région visible du spectre de la lumière solaire ne représente qu'une petite partie du spectre total. Il existe d'autres régions invisibles caractérisées par des longueurs d'onde différentes et précisées sur la figure représentant le spectre électromagnétique. Ce dernier représente donc un *ensemble continu des ondes électromagnétiques connues, classées dans l'ordre de leurs longueurs d'onde, de leurs fréquences et de leurs énergies.*



## 3-Interaction rayonnement – matière

Les échanges d'énergie entre matière et rayonnement ne peuvent s'effectuer que par quanta:

$$\Delta E = h\nu.$$

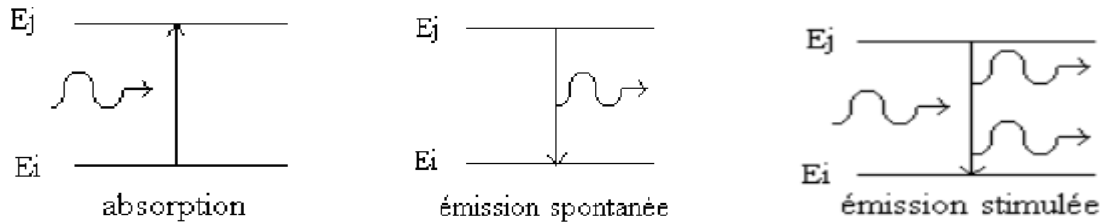
Trois processus sont à la base des phénomènes spectroscopiques: l'absorption, l'émission (spontanée ou stimulée (cas des lasers) et la diffusion.

### A/Absorption

Si un système matériel est soumis à l'action d'un faisceau de lumière d'énergie donnée, un photon peut être absorbé. Le système passe du niveau d'énergie  $E_i$  au niveau  $E_j$  :  $h\nu = E_j - E_i$ .

### B/Emission

Un système d'énergie  $E_j$  peut émettre spontanément un photon pour descendre sur un niveau inférieur  $E_i$  tel que  $h\nu = E_j - E_i$ .



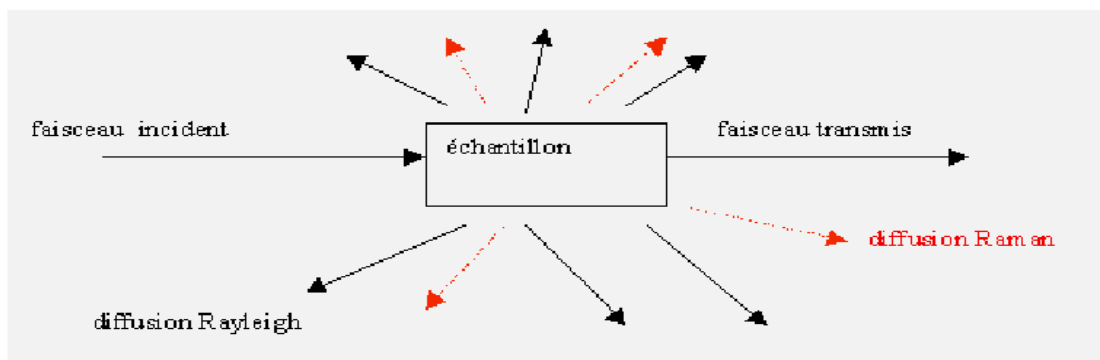
Le plus simple exemple d'émission spontanée est la lampe à incandescence. Le filament de tungsten est porté à une température d'incandescence par effet joule, dû au courant électrique. Les électrons des couches externes des atomes de tungsten sont alors dans un état excité et vont relaxer par émission d'un spectre continu d'ondes.

### C/Diffusion

Le *choc* entre la matière et une radiation de fréquence  $\nu_0$  peut renvoyer le photon dans une autre direction, avec ou sans modification de son énergie. On dit qu'il y a diffusion.

- i. Lorsque l'énergie n'est pas changée, le choc est dit élastique. Ceci correspond à la diffusion Rayleigh ou diffusion élastique, qui conserve la fréquence de l'onde incidente ( $\nu_0 = \nu_d$  ;  $\nu_d$  : fréquence de l'onde diffusée).
- ii. Lorsque le photon emprunte ou cède de l'énergie au système, qui passe d'un état  $E_i$  à un état  $E_j$ , le choc est dit inélastique. Ce phénomène porte le nom de diffusion Raman ou diffusion inélastique.

La fréquence de l'onde diffusée vérifie la relation :  $h\nu_d - h\nu_0 = |E_i - E_j|$



Suite à l'échange d'énergie, le rayonnement électromagnétique entraîne une perturbation du mouvement interne moléculaire. Il se produit une transition d'un

Radiation absorbée	Effet sur la matière
Ondes radio	Transitions de spins nucléaires (résonance magnétique nucléaire RMN)
Micro-onde	Rotation moléculaire. Transitions de spins électroniques (résonance paramagnétique électronique RPE)
Infrarouge	Rotation et vibration moléculaire
Visible et UV	Transition des électrons de valences
Rayons X	Extraction des électrons des couches internes de l'atome
Rayons $\gamma$	émis par les matériaux radioactifs et les réacteurs nucléaires

(Plus de détails dans la suite de ce cours)

#### **4-Probabilités de transition**

Une molécule interagissant avec une onde électromagnétique peut subir une transition c'est à dire un changement énergétique d'un niveau discret à un autre niveau discret. La transition est dite permise ou interdite selon sa probabilité à s'effectuer. Deux conditions doivent être remplies :

1. La lumière interagissant avec la molécule doit posséder une fréquence correspondant à l'écart énergétique ( $\Delta E$ ) entre les niveaux concernés. Autrement dit, la matière doit posséder un dipôle oscillant à la même fréquence que la lumière.
2. L'absorption, l'émission ou la diffusion d'une onde électromagnétique ne sont possibles que s'il peut s'établir un « couplage » entre la radiation et le système dans les deux états énergétiques initial et final qui permette le passage de l'énergie de l'onde sur le système ou inversement.
  - Si le couplage a lieu entre le moment dipolaire électrique du système et le champ électrique de la radiation, **on a affaire à une transition dipolaire électrique.**
  - Si le couplage s'établit entre le moment dipolaire magnétique et le champ magnétique de la radiation, **il s'agit d'une transition dipolaire magnétique.**

Les états d'un système entre lesquels peuvent s'effectuer des transitions radiatives d'un type donné sont définis par certaines lois appelées **règles de sélection** en fonction des nombres quantiques (voir dans les chapitres suivantes). Les règles de sélection précisent, parmi toutes les transitions énergétiquement possibles celles qui donnent lieu à une transition *permise*, et celles qui n'y donnent pas lieu (transition *interdite*).

### **5-Différentes formes d'énergie**

On distingue 4 modes de mouvement, et donc d'énergie, pour les molécules :

- La translation
- La rotation
- La vibration
- Electronique (déformation du nuage)

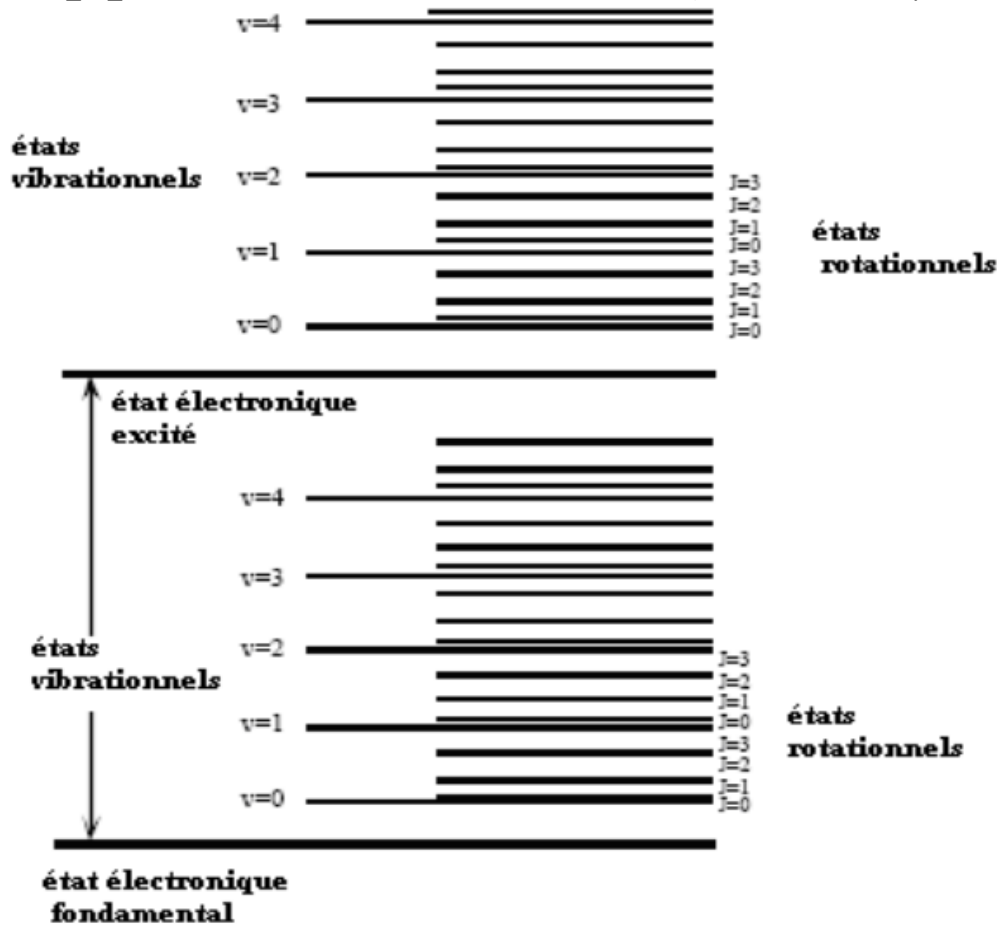
Une première simplification consiste à séparer le mouvement de translation (énergie de translation  $E_t$ ) uniforme d'ensemble de la molécule dont l'énergie de translation n'est pas quantifiée.

Ensuite, on distingue électrons et noyaux, particules de masses très différentes (les noyaux sont 103 à 105 fois plus lourds). Les mouvements des électrons sont donc « beaucoup plus rapides » que ceux des noyaux.

Les mouvements des électrons pourront être étudiés en considérant les noyaux comme fixes (approximation de Born-Oppenheimer). Ceci revient à séparer les énergies : d'une part l'énergie électronique  $E_e$  et d'autre part l'énergie due au mouvement des noyaux dont on distingue deux composantes : l'énergie de vibration  $E_v$  et l'énergie de rotation  $E_r$ .

Ainsi, on peut écrire l'énergie totale de système sous la forme :  $E_T = E_t + E_e + E_v + E_r$ .

Les énergies  $E_e$ ,  $E_v$  et  $E_r$  sont quantifiées et sont fonction de nombres quantiques notés ( $n$ ) pour l'énergie électronique, ( $v$ ) pour la vibration et ( $j$ ) pour la rotation. Elles ont des ordres de grandeurs très différents :  $E_e \gg E_v \gg E_r$  ce qui permet de construire pour la molécule un diagramme de niveaux d'énergie.



### 6-Population des niveaux d'énergie (Loi de Maxwell-Boltzmann)

Chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'états énergétiques. La particule peut se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états.

La loi de distribution de Maxwell - Boltzmann permet de connaître la répartition d'une population de molécules sur les divers niveaux d'énergie :

$$N_i / N_0 = (g_i / g_0) e^{-(E_i - E_0) / kT}$$

$N_i$  : nombre de particules dans le niveau d'énergie  $E_i$

$N_0$  : nombre des particules dans le niveau d'énergie fondamentale  $E_0$

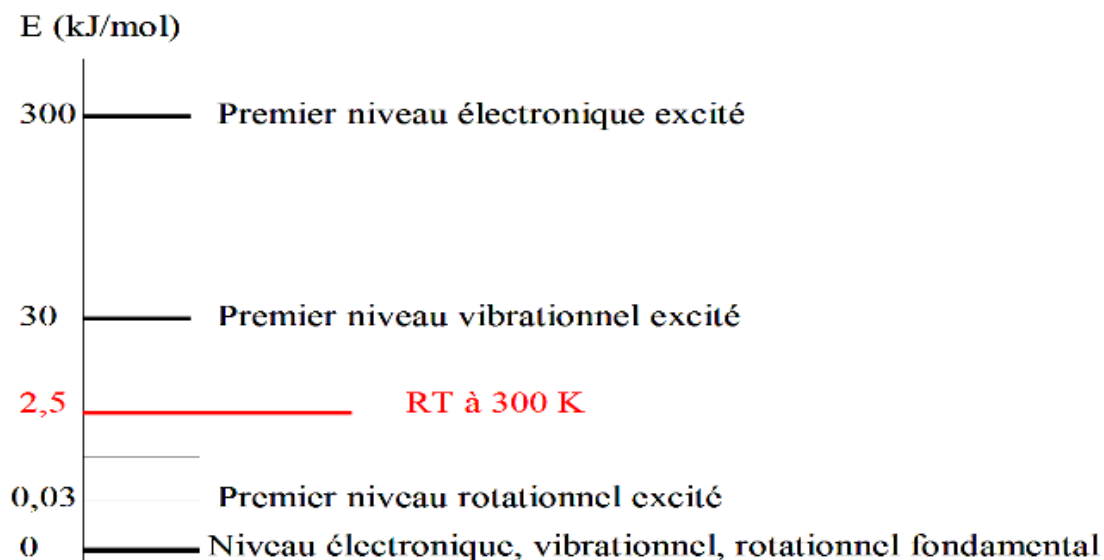
$g_i$  : facteur de dégénérescence du niveau  $i$

$g_0$ : facteur de dégénérescence de l'état fondamental ; le plus souvent égal à 1

$k$  : constante de Boltzmann =  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

$T$  : température en Kelvin

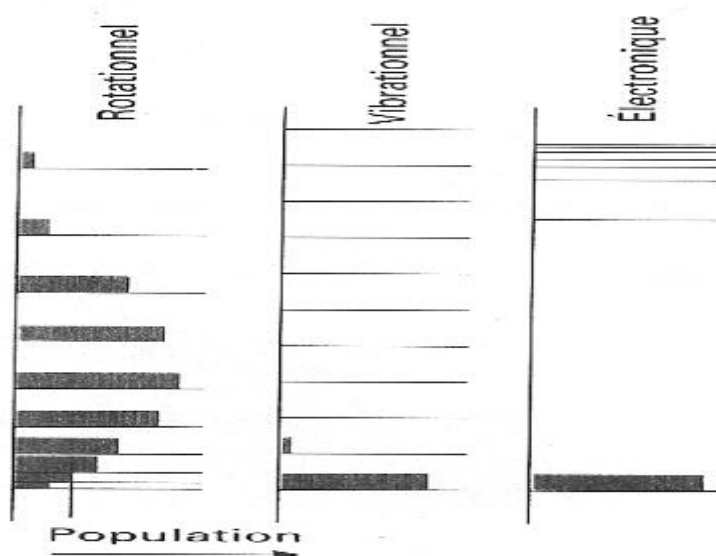
A la température ambiante (300 K), **l'agitation thermique  $kT$** , vaut environ 2,5 kJ/mol. Le premier niveau vibrationnel excité et le premier niveau électronique excité ont une énergie supérieure à cette valeur. (Voir figure)



Une conséquence est que la population moléculaire, en l'absence d'autre mode d'excitation, se répartit sur ces niveaux selon la relation de Boltzmann.

En général donc, à cette température

- le niveau électronique fondamental est le seul niveau électronique peuplé (toutes les molécules sont dans l'état électronique fondamental)
- le niveau vibrationnel fondamental est peuplé, quant à lui, par plus de 90 % des molécules
- quelques % se plaçant sur le premier niveau excité
- enfin, un certain nombre de niveaux rotationnels sont largement peuplé



## **7- Les diverses spectroscopies**

Les spectroscopies s'intéressent à l'ensemble des sauts d'énergie possibles prévues par nos connaissances sur la quantification des énergies atomiques et moléculaires. Ces sauts couvrent une très grande gamme d'énergie sur l'étendue du spectre électromagnétique. Il en résulte que les méthodes sont extrêmement diverses. On peut citer quelques exemples.

### **7.1. Spectroscopies des rayons $\gamma$**

Les rayons  $\gamma$  sont très énergétiques. Leur interaction avec la matière provoque des transformations à l'intérieur même des noyaux. Ils sont dangereux pour les cellules humaines, dans lesquelles ils produisent des mutations. Les spectres des rayons  $\gamma$  sont caractéristiques de l'espèce nucléaire.

### **7.2. Spectroscopies des rayons X**

Les spectres X correspondent à des modifications dans l'état des électrons internes. De ce fait, ils ne dépendent pas des combinaisons chimiques dans lesquelles les atomes sont engagés. Les spectroscopies X sont essentiellement employées pour l'analyse qualitative et quantitative des éléments.

### **7.3. Spectroscopies dans l'UV et le visible**

Les spectres dépendent essentiellement de la structure électronique des couches externes. Cette région est concernée par divers types de spectroscopies atomiques et moléculaires.

#### **7.3.1. Spectroscopies atomiques**

- Les spectres de particules atomiques analysées par un spectroscopie permettent de caractériser l'espèce en présence à l'aide des raies caractéristiques. Ces spectres sont utilisés en astronomie (exemples : spectre d'émission de l'hydrogène ou des alcalins).
- Il y a aussi les spectres d'émission atomique (spectres de flamme) ou d'émission ionique (spectres d'étincelles), les spectres d'absorption atomique ou de fluorescence atomique de flamme. Ils sont utilisés pour l'analyse qualitative et quantitative des éléments.

#### **7.3.2. Spectroscopies moléculaires**

On distingue les spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence UV-visible. Elles permettent l'étude qualitative et quantitative de certains composés moléculaires.



#### **7.4. Spectroscopies en IR**

Les spectres sont dus à des modifications dans l'état de rotation et de vibration des molécules.

#### **7.5. Spectroscopies en micro-ondes**

On peut citer dans cette catégorie

**7.5.1. La spectroscopie de rotation en micro-onde** qui est concernée par les mouvements de rotation des molécules.

**7.5.2. la résonance paramagnétique électronique (RPE)** qui permet d'étudier les substances paramagnétiques en entraînant des transitions entre les niveaux énergétiques que peuvent occuper les spins des électrons non appariés responsables du paramagnétisme, lorsqu'on les soumet à l'action d'un champ magnétique intense.

#### **7.6. Spectroscopies en ondes radio**

Deux principaux types de spectroscopies se rattachent à cette région

**7.6.1. La résonance magnétique nucléaire (RMN)** consiste à induire des transitions entre les niveaux énergétiques que peuvent occuper les spins de certains noyaux sous l'action d'un champ magnétique intense. Cette technique conduit à d'importantes applications dans le domaine de la détermination des structures en particulier.

**7.6.2. La résonance nucléaire quadrupolaire (RON)** repose sur le principe suivant : certains noyaux possèdent un moment électrique quadrupolaire du fait du caractère asymétrique de la distribution de leurs charges. Ce moment s'oriente dans un champ électrique non homogène de telle sorte que l'énergie d'interaction prenne certaines valeurs bien définies. La technique permet le dosage des éléments possédant un moment électrique quadrupolaire et la détermination du caractère covalent-ionique de certaines liaisons chimiques.