

Chapitre 1

Introduction aux méthodes spectrales

Introduction

Les méthodes spectrales d'analyse reposent sur l'étude de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique (ondes) avec la matière ou de l'interaction matière-matière.

Rayonnement électromagnétique

UV

Visible

IR

Matière

Molécules

Atomes

Ions

Matière

Electrons

Neutrons

Ions

Matière

Molécules

Atomes

Ions

1. Qu'est-ce qu'une onde?

- ❖ Perturbation qui se propage
- ❖ Transporte de l'énergie, mais pas de la matière
- ❖ Représentation mathématique:

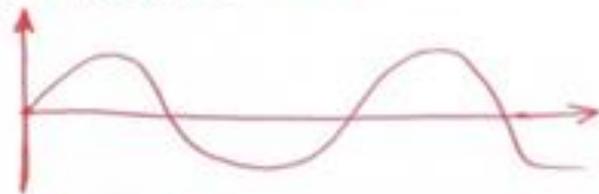
$$y = A \sin(\omega t + \phi)$$

y: champ électrique

$$\omega = 2\pi \nu$$

y: fonction

sinusoïdale



1.1. Caractéristiques d'une onde

- Façon de se propager
(transversales ou longitudinales)
- Amplitude
- Longueur d'onde
- Fréquence

1.2. Types d'ondes

❖ Mécaniques

❖ Electromagnétiques

1.2.1. Ondes mécaniques

- Besoin d'un milieu matériel (solide, liquide ou gazeux)
- Vitesse de propagation selon le milieu de propagation
- Ne se propagent pas dans le vide

1.2.2. Ondes électromagnétiques

- Se propagent autant dans le vide que dans un milieu matériel.
- Vitesse de propagation selon le milieu de propagation.
- Vitesse de propagation constante dans le vide.
- Deux aspects:
 - Ondulatoire
 - Corpusculaire

a. *Aspect ondulatoire*

- Les ondes électromagnétique possèdent une double périodicité (espace et temps):
- Espace → Longueur d'onde λ [nm]
- Temps → Période T [s] ou son inverse fréquence (ν) en Hz
 - $\lambda = c \times T = c / \nu$
- C: célérité = 3×10^8 m/s

b. Aspect corpusculaire

- Ondes électromagnétique----->photons
- Relation de **de Broglie**:

$$E=h\nu$$

h:constante de Planck

$$h=6.626\times 10^{-34} \text{ J.s}$$

ν :fréquence

Remarques:

- Seule longueur d'onde----->Monochromatique
- Différentes longueurs d'onde----->polychromatique
- ❖ La plus part des sources sont polychromatique

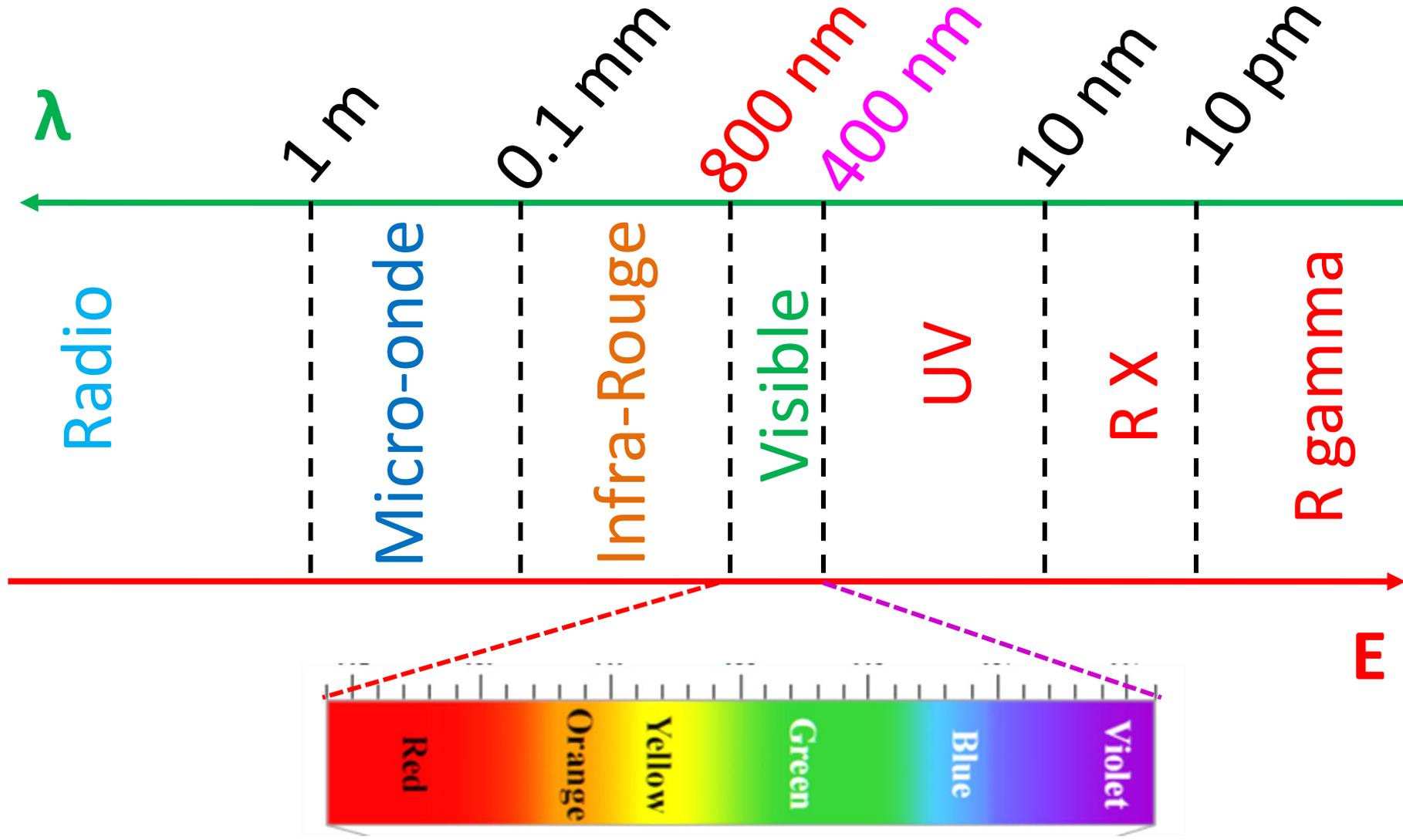
Modula laser DPSS jeane - 532 nm



2. Spectre électromagnétique

- Ensemble des fréquences possibles de rayonnements (vaste domaine)
- Classés en 7 régions (circonstances historiques que physiques)
- Lumière---IR---UV---Radio---RX---Gamma—Micro-ondes

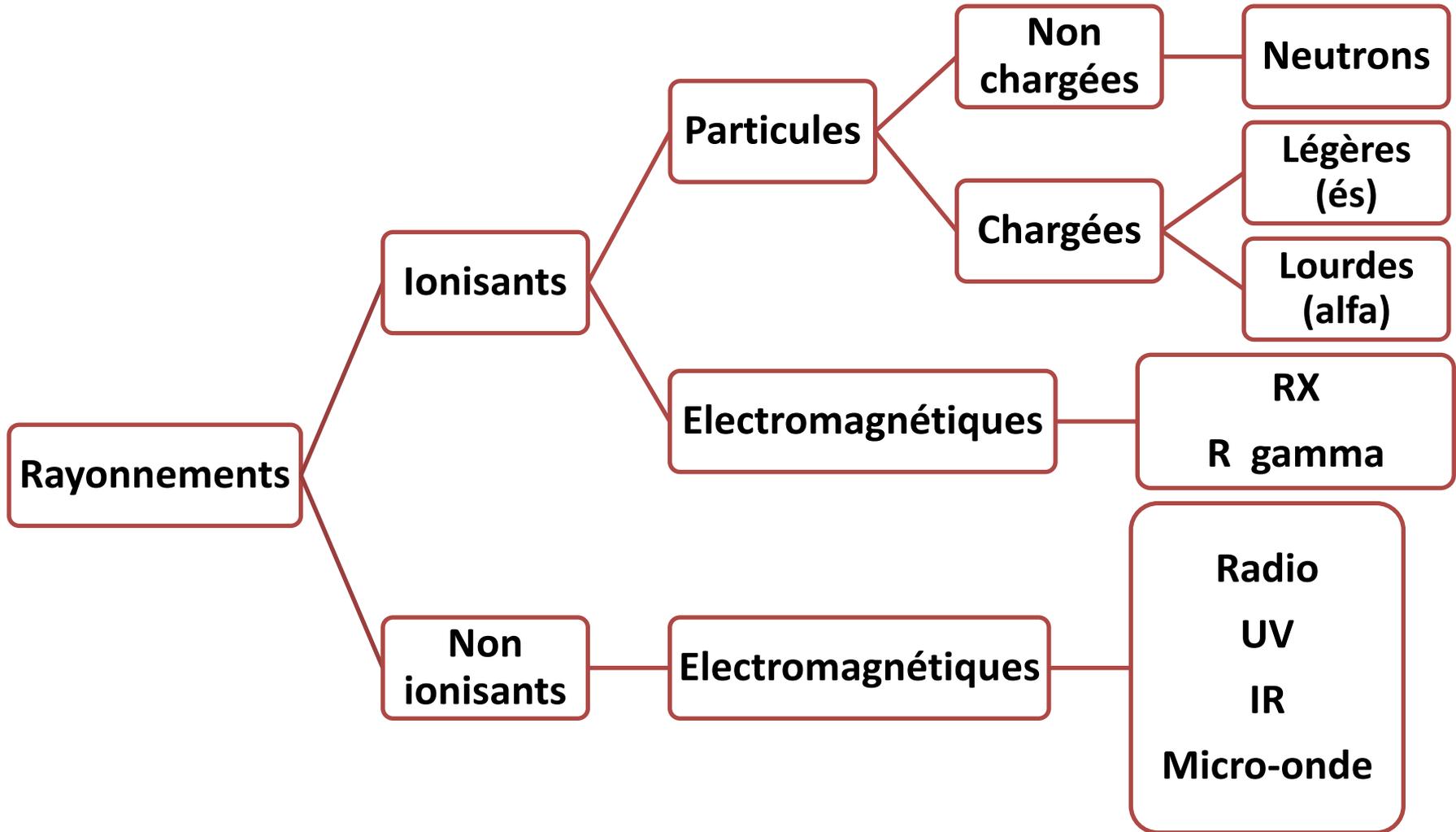
2.1. Régions du spectre électromag.

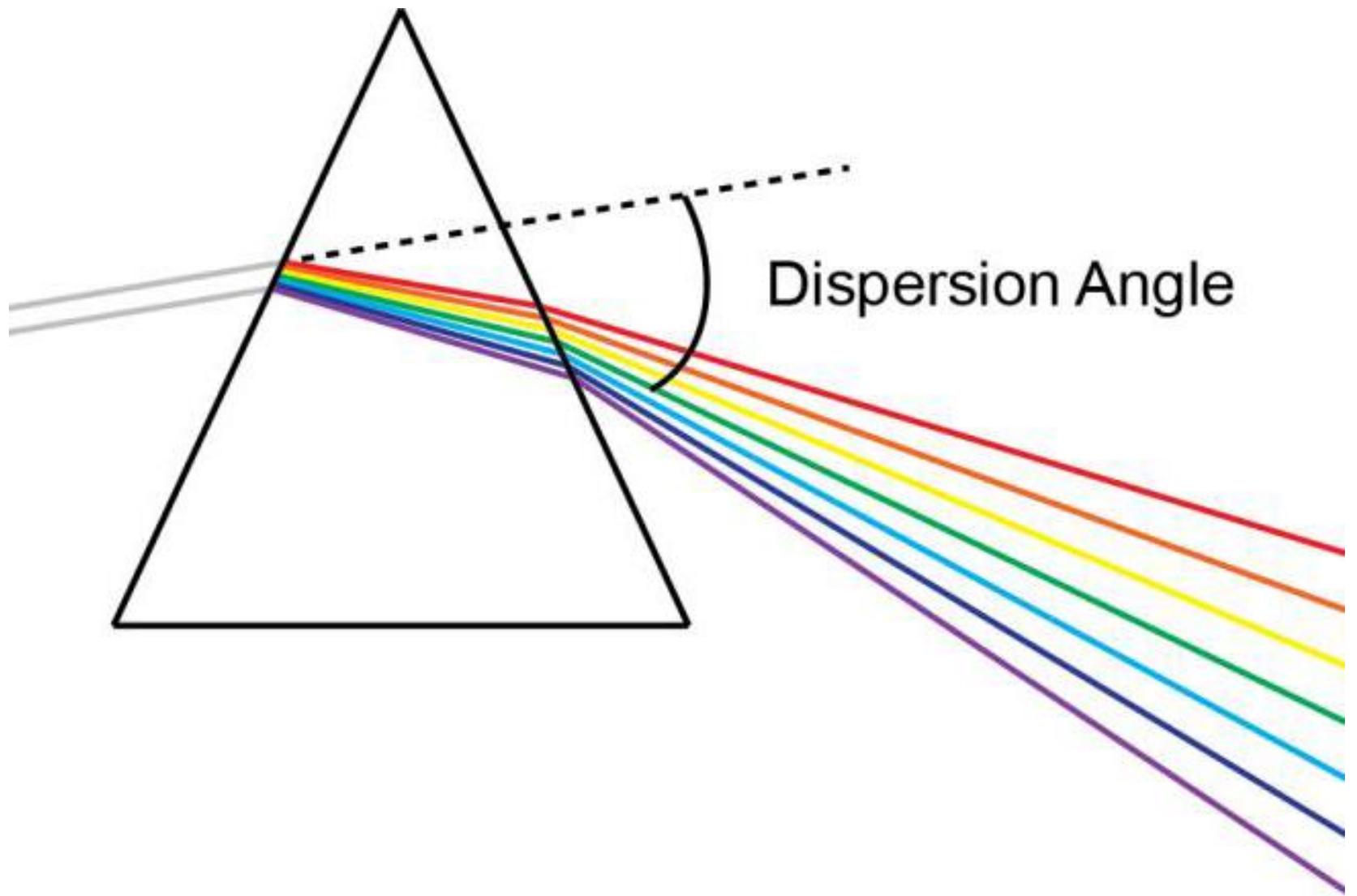


2.2. Sources des # radiations élec

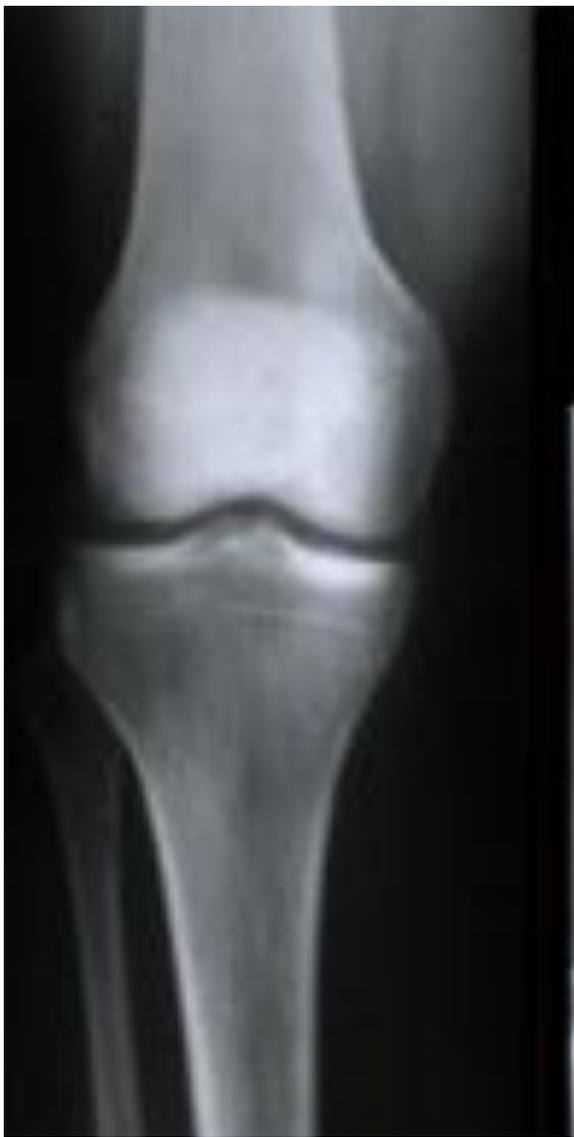
- Rayons gamma - Transitions de l'énergie nucléaire
- Rayons X ----- Transitions d'électrons internes
- Ultraviolet----Transitions d'électrons de valence
- Visible ----- Transitions d'électrons de valence
- Infrarouge ----- Vibrations moléculaires
- Micro-ondes - Rotations moléculaires, Transitions de spin électronique
- Radiofréquence - Transitions de spin nucléaire

2.3. *Nature des rayonnements*











Remarque

A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique correspond un type de spectroscopie

Domaine des rayons γ et des rayons X

- Le rayonnement est extrêmement énergétique de sorte qu'il peut affecter les électrons du cœur (orbitales atomiques).
- ❖ Diffraction des rayons X
- ❖ Fluorescence X

Domaine des rayons UV et du visible

- Rayonnement énergétique
- Capable d'affecter les électrons des orbitales atomiques périphériques et/ou des orbitales moléculaires.
- ❖ Spectrométrie d'émission atomique (SEA),
- ❖ Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)
- ❖ Spectrométrie moléculaire (UV-vis).

Domaine des rayons infra rouge (IR)

- Le rayonnement est faiblement énergétique et ne peut affecter principalement que les modes de vibration des molécules
- Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectrométrie IR et la spectrométrie Raman.

Domaine des ondes Radio

- Faible énergie, longue longueur d'onde
- Ne peut affecter que le spin nucléaire
- Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie RMN

3. Interactions radiatives typiques

- **3.1. Absorption**

- ✓ Transfert d'énergie électromagnétique aux atomes, aux ions ou aux molécules présentes dans l'échantillon
- ✓ l'énergie du photon incident doit être exactement égale à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et l'un des états excités de l'espèce absorbante.

Absorption

```
graph LR; A[Absorption] --- B[Atomique]; A --- C[Moléculaire];
```

Atomique

Moléculaire

3.2. Emission

- Par retour à des états énergétiques plus basses.

3.3. Diffusion

- Diffusion élastique

(Rayleigh) :(conservation de l'énergie) mais une direction de propagation différente (DRX) ;

Diffusion inélastique:

- Pas de conservation de l'énergie (diffusion Raman).