

## **CHAPITRE I**

### **NOTIONS DE BASE DE LA SPECTROSCOPIE**

#### **I - INTRODUCTION**

La spectroscopie est l'ensemble des techniques qui permettent d'analyser :

- la lumière émise par une source lumineuse
- la lumière transmise ou réfléchiée par un corps absorbant.

L'interaction de la lumière avec la matière est à l'origine de la majeure partie des phénomènes électriques, magnétiques, optiques et chimiques observés dans notre environnement proche.

#### **II - L'EVOLUTION DE LA SPECTROSCOPIE**

Isaac Newton est le fondateur de la spectroscopie. Il a été le premier à comprendre en 1666 que l'étalement des couleurs, constituant les sept couleurs de l'arc en ciel, par un prisme, est lié à la nature de la lumière. Ces couleurs sont en fait une succession de radiations visibles de longueurs d'onde continuellement variables. Le premier spectroscope fut construit par Isaac Newton.

En 1800, William Herschel a découvert les effets thermiques du rayonnement infrarouge.

En 1803, Inglefield suggéra qu'il pouvait y avoir des rayons invisibles au-delà du violet. L'existence de ces rayons ultraviolets fut démontrée par Ritter et Wollaston

La spectroscopie a réellement débuté avec Bunsen et Kirchhoff (1824-1887). Une des premières applications de la spectroscopie fut d'essayer la composition chimique du Soleil et des étoiles.

Au début du XXe siècle, le développement des appareillages a permis une grande utilisation de la spectroscopie pour diverses applications.

#### **III- DOMAINES D'APPLICATION**

La spectrophotométrie est utilisée dans divers domaines : chimie, pharmacie, environnement, agroalimentaire, biologie etc..., aussi bien au laboratoire que sur site industriel.

Exemple : Dans l'industrie pharmaceutique, de nombreux dosages de médicaments sont réalisés par spectrophotométrie d'absorption UV-VIS.

#### **IV - LE RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE : DUALITE ONDE - CORPUSCULE**

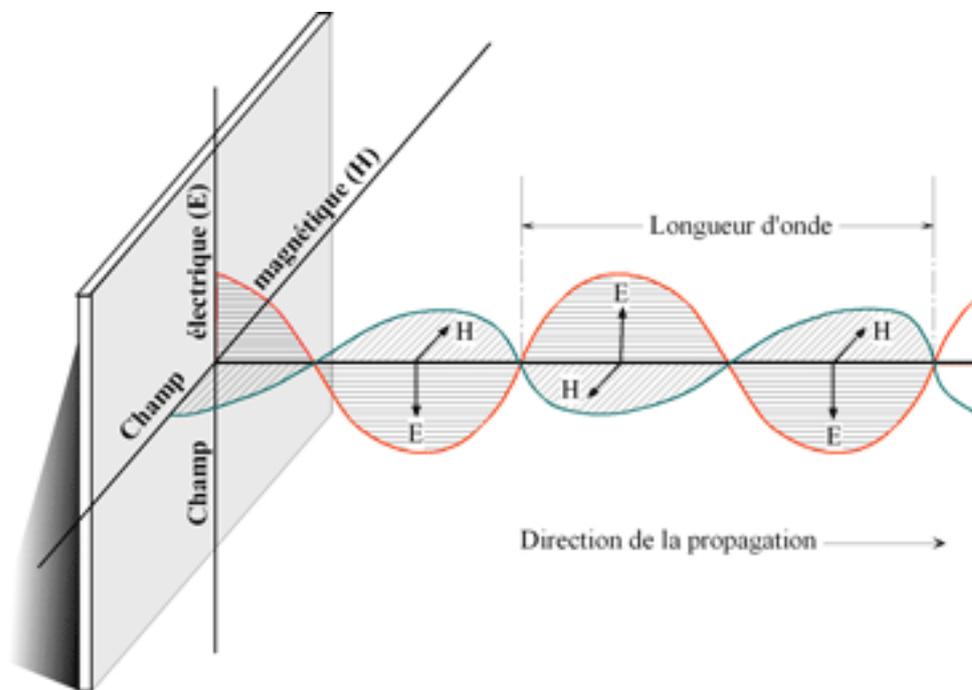
Le rayonnement électromagnétique désigne une forme de transfert d'énergie.

Il peut être décrit de manière corpusculaire comme la propagation de photons ou de manière ondulatoire comme une onde électromagnétique.

## IV.1 - Dualité du rayonnement électromagnétique

### VI.1.1. La théorie ondulatoire du rayonnement électromagnétique

On peut considérer l'onde comme formée d'un champ électrique et d'un champ magnétique périodiques en phase, perpendiculaires entre eux et perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde. Cette propagation se fait à une vitesse d'environ  $3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ .



### Propagation de l'onde électromagnétique

La fréquence  $\nu$  de l'oscillation périodique des champs caractérise la nature de la radiation. La longueur d'onde  $\lambda$ , distance qui sépare deux maxima successifs, est liée à la fréquence par la relation :  $\lambda = c/\nu$ .

Tout rayonnement est porteur d'une énergie  $E=h\nu$ .

### IV.1.2 - La théorie corpusculaire du rayonnement électromagnétique

La propagation de l'onde est bien décrite par la théorie ondulatoire. Cependant, l'interaction du rayonnement avec la matière a conduit à attribuer également une nature corpusculaire à 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.

L'énergie d'un photon est donnée par l'équation de Bohr :

$$E = h\nu$$

où  $h = 6,624.10^{-34} \text{ J.s}$  est la constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence classique de l'onde.

## IV.2 - Dualité de la matière

### Postulat de De Broglie

Après la quantification du champ électromagnétique par Einstein en lui donnant un caractère corpusculaire, Louis de Broglie, à son tour, reprend le dualisme "onde-corpuscule" et attribue l'aspect ondulatoire à toute particule constituant la matière :

*De la même façon que les ondes peuvent se comporter comme des particules, les particules peuvent se comporter comme des ondes.*

En 1924, De Broglie associa donc à toute particule matérielle douée d'une quantité de mouvement  $\mathbf{p}=\mathbf{mv}$  une longueur d'onde dite onde de De Broglie :  $\lambda=\mathbf{h}/\mathbf{p}$  où  $h$  est la constante de Planck.

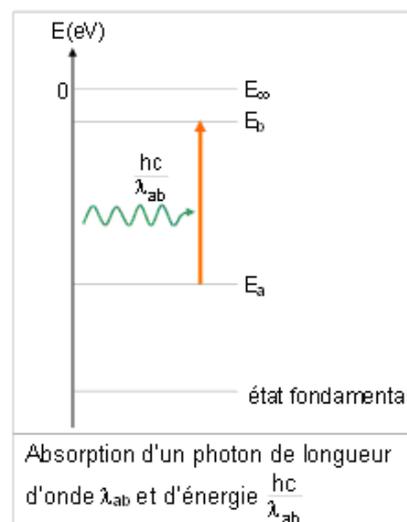
## V- INTERACTION RAYONNEMENT - MATIERE

### V.1- Les différents processus d'interaction rayonnement-matière

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière peut prendre différentes formes ; nous distinguerons ainsi successivement les processus qui sont à la base de tous les phénomènes spectroscopiques : l'absorption, l'émission et la diffusion.

#### V.1.1- L'absorption

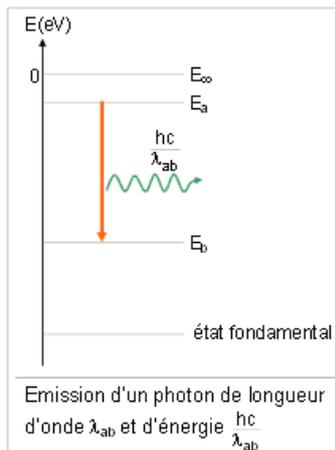
Lorsqu'un atome est soumis à une onde lumineuse, il peut absorber un photon. L'atome, initialement dans un état d'énergie électronique  $E_a$ , passe alors dans un état électronique d'énergie supérieure  $E_b > E_a$ .



#### V. 1.2- L'émission

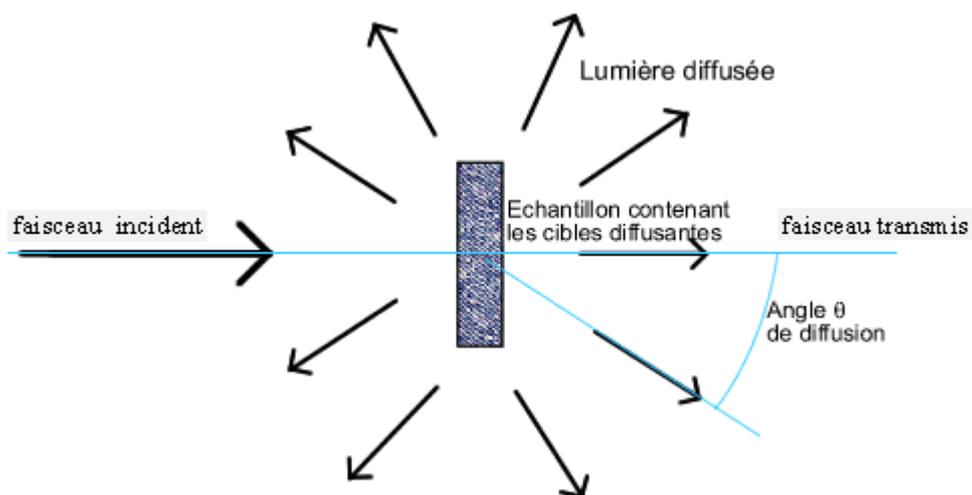
La présence d'un rayonnement incident peut induire un atome excité à émettre un photon ayant les mêmes caractéristiques que les photons incidents.

Ce processus est à la base du fonctionnement des lasers



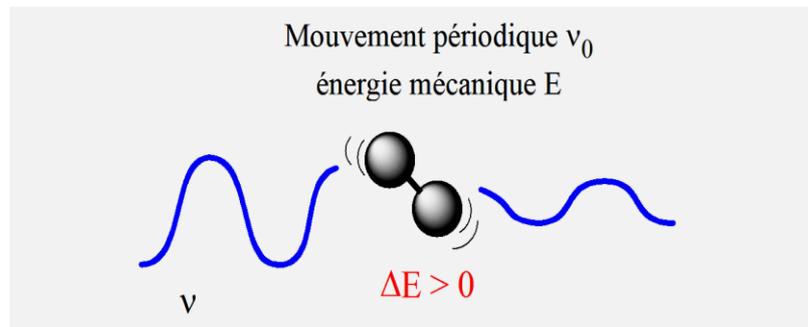
### V. 1.3 – La diffusion

La **diffusion** est le phénomène par lequel un rayonnement, comme la lumière, le son ou une particule en mouvement, est dévié dans de multiples directions par une interaction avec d'autres objets.



## VI - PROBABILITE DE TRANSITION

En physique classique, il peut y avoir échange d'énergie entre une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$  et un système possédant une énergie mécanique due à un mouvement périodique de fréquence  $\nu_0$ .



**Schéma classique de l'absorption d'énergie électromagnétique convertie en énergie mécanique**

L'absorption de la lumière nécessite deux conditions

*1<sup>ère</sup> condition : pour qu'une molécule puisse interagir avec une onde électromagnétique, elle doit posséder un dipôle oscillant à la même fréquence que la lumière.*

*2<sup>ème</sup> condition : le mouvement doit provoquer, à la même fréquence, la variation du moment dipolaire  $\mu$  du système.*

**En physique quantique**, dans un système dont l'énergie est quantifiée, le phénomène d'absorption ou d'émission d'un photon de fréquence  $\nu$  se traduit par le passage d'un état initial à un état final.

Ce phénomène est soumis à 2 conditions, équivalents quantiques des conditions (1) et (2) :

$$(3) \quad E_j - E_i = h\nu \quad (\text{résonance})$$

$$(4) \quad \vec{M}_{ij} = \langle \psi_i | \hat{\vec{\mu}} | \psi_j \rangle \neq 0$$

Dans cette relation (4) :

- La quantité vectorielle  $M_{ij}$  est le **moment de transition**. On peut montrer que la probabilité d'absorption ou d'émission par un système d'un photon  $h\nu$  est proportionnelle au carré de cette intégrale.

-  $\psi_i$  et  $\psi_j$  sont les fonctions d'onde du système à l'état initial et final respectivement.

- L'opérateur  $\hat{\vec{\mu}}$  est l'**opérateur associé au moment dipolaire**. Ce moment peut être électrique ou magnétique.

Le couplage rayonnement-matière peut s'effectuer entre le moment dipolaire électrique du système et le champ électrique de la radiation. On parle alors de **transitions dipolaires électriques**.

Le couplage peut également s'établir entre le moment dipolaire magnétique et le champ magnétique de la radiation. On a affaire, dans ce cas, à des **transitions dipolaires magnétiques**.

En mécanique quantique, il y a des **règles de sélection en fonction des nombres quantiques**. Parmi les transitions énergétiquement possible, certaines **transitions** sont **permises**, d'autres sont **interdites**.

## VII - LES ETATS D'ENERGIE

L'énergie des atomes et des molécules est quantifiée. Cette énergie peut être d'origine diverse :

- Molécules : rotation, vibration et énergie électronique.
- Atomes : énergie électronique.

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 uniforme d'ensemble de la molécule dont l'énergie n'est pas quantifiée.

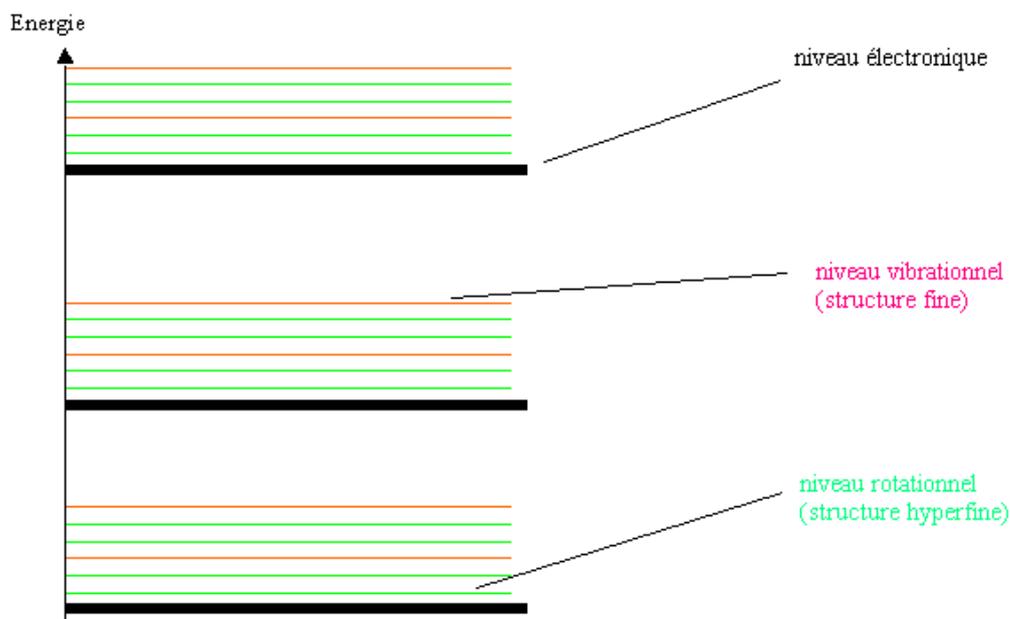
Ensuite, on distingue électrons et noyaux, particules de masses très différentes (les noyaux sont  $10^3$  à  $10^5$  fois plus lourds). Les mouvements des électrons sont donc « beaucoup plus rapides » que ceux des noyaux.

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 sous la forme :  $E_T = E_e + E_v + E_r$ . Ces trois énergies ont des ordres de grandeurs très différents:  $E_e \gg E_v \gg E_r$ .

On peut résumer ceci sur le diagramme d'énergie suivant :



## VIII- REPARTITION DE LA POPULATION ENTRE LES DIFFERENTS ETATS

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. Le nombre de particules sur un niveau énergétique donné s'appelle la **population**.

La population sur chaque niveau par rapport à la population du niveau fondamental obéit à la loi de distribution de Maxwell - Boltzmann :  $N_i / N_0 = (g_i / g_0) e^{-((E_i - E_0) / kT)}$

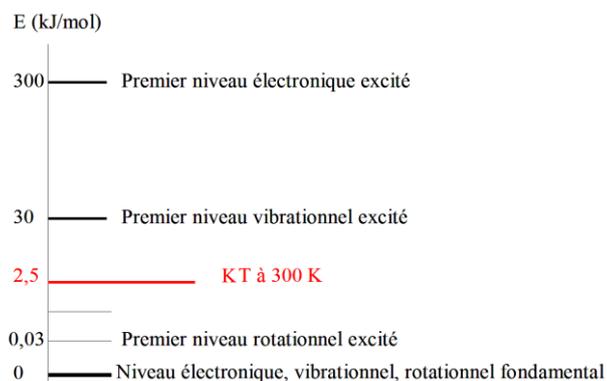
$N_i$  : nombre de particules sur l'état excité  $i$  ;  $N_0$  : nombre de particules sur l'état fondamental 0

$g_i$  et  $g_0$  : dégénérescence des états  $i$  et 0 respectivement

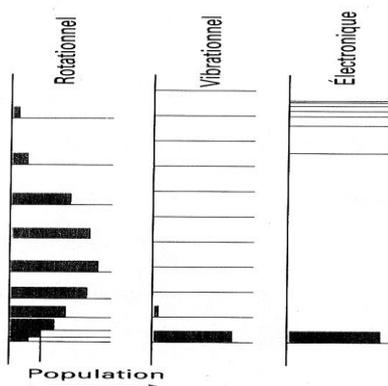
$E_i$  et  $E_0$  : énergie des états  $i$  et 0 respectivement

$k$  : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) ;  $T$  : température en Kelvin.

A la température ambiante, 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.



A la température ambiante, le niveau électronique fondamental est le seul niveau électronique peuplé ; 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 peuplés.



## IX- PRESENTATION D'UN SPECTRE

C'est un diagramme à deux dimensions :

### Les abscisses :

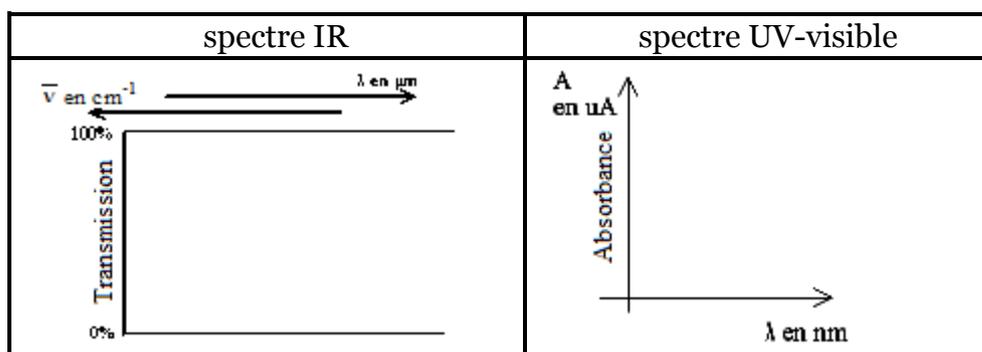
On porte

- soit la longueur d'onde  $\lambda$  en cm pour le domaine micro-onde, en  $\mu\text{m}$  pour l'IR et en nm pour l'UV-visible
- soit le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$  quel que soit le domaine concerné.

### Les ordonnées :

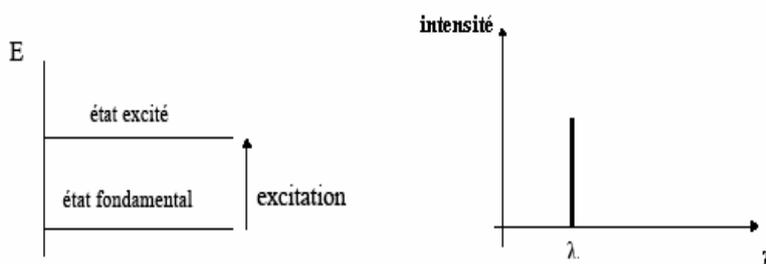
En absorption : deux grandeurs peuvent être utilisées : la transmission et l'absorbance

### Présentation des spectres :



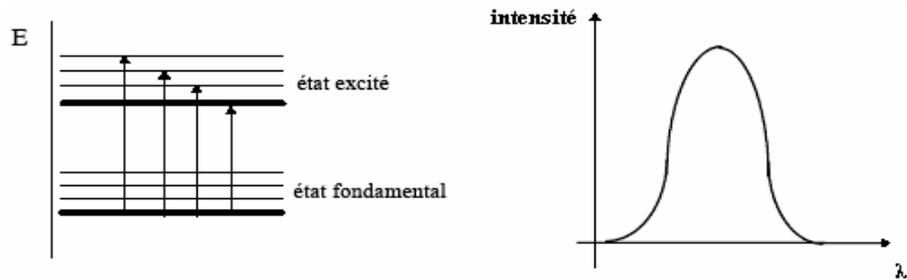
### IX.1 - Spectres de raies

Dans un atome, une variation de l'énergie électronique donne naissance à une seule raie spectrale. La position de chaque raie correspond à une radiation monochromatique.



### IX.2 - Spectres de bandes

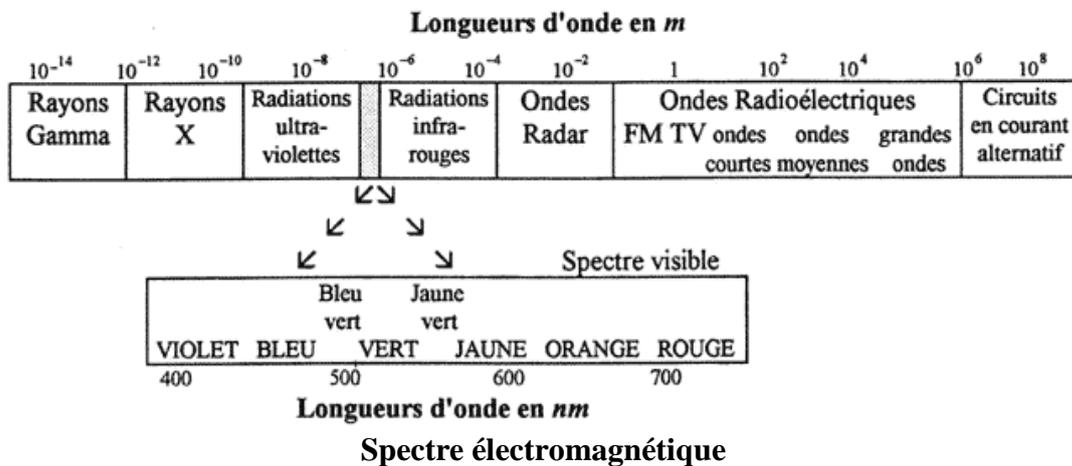
Théoriquement, le spectre d'une molécule est un spectre de raies (quantification, valeurs discrètes d'énergie). Cependant expérimentalement par exemple une transition entre deux niveaux électroniques peut conduire à une modification des énergies à la fois de vibration et de rotation, donc à un ensemble de transitions d'énergies très voisines ce qui conduit à un spectre de bandes.



## X - SPECTRE ELECTROMAGNETIQUE

Un spectre électromagnétique est la décomposition d'un rayonnement électromagnétique en fonction de sa longueur d'onde, ou de sa fréquence

Pour des raisons historiques, les ondes électromagnétiques sont désignées par différents termes, en fonction des gammes de fréquence (ou de longueurs d'onde) .



**X.1-le rayonnement  $\gamma$**  est produit par la radioactivité lors de la désexcitation d'un noyau. Ils sont donc en particulier émis par les matériaux radioactifs et les réacteurs nucléaires. Ils sont dangereux pour les cellules humaines. Les spectres des rayons  $\gamma$  sont caractéristiques de l'espèce nucléaire.

**X.2.- Les rayons X** sont produits lors des transitions électroniques de haute énergie. Ils 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.

### X.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.

#### X.3.1 - Spectroscopies atomiques

\* Les spectres de particules atomiques analysées par un spectroscope 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.

### **X.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.

**X.4- Le rayonnement infrarouge** est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, la spectroscopie **infrarouge** est employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les spectres sont dus à des modifications dans l'état de rotation et de vibration des molécules.

**X.5-** Les **micro-ondes** sont de longueur d'onde intermédiaire entre l'infrarouge et les ondes de radiodiffusion. Le terme de micro-onde provient du fait que ces ondes ont une longueur d'onde plus courte que celles de la bande VHF, utilisée par les radars pendant la Seconde Guerre mondiale. On peut citer dans cette catégorie la spectroscopie de rotation en micro-onde qui est concernée par les mouvements de rotation des molécules.

**X.6- Les ondes radio** sont produites par des courants électriques de haute fréquence. Une spectroscopies se rattachant à cette région est la résonance magnétique nucléaire (RMN). La technique 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.

**Les caractéristiques essentielles de ces différentes spectrométries sont présentées dans le tableau suivant :**

entité concernée	processus physique	domaine spectral	nom	aspect du spectre	applications
molécule	rotation uniquement en phase gazeuse	micro-ondes	de rotation ou micro-ondes	raies	géométrie des molécules
molécule	vibrations intramoléculaires	infrarouge	IR ou de vibration	pics	analyse structurale
molécule	états électroniques électrons de liaison	UV-visible	électronique ou UV-visible	bandes	analyse quantitative
atome	états électroniques électrons externes	UV-visible	atomique	raies	analyse