

CHAPITRE I

CONNAISSANCES DE BASE DE LA SPECTROSCOPIE

I - DEFINITION

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.

II – HISTORIQUE

L'histoire de la spectroscopie commence avec la théorie des couleurs proposée par Isaac **Newton** en 1672. La lumière « blanche » est décomposée par un prisme en ses composantes élémentaires (élémentaires puisqu'elles ne sont plus décomposées par un autre prisme) constituant les sept couleurs de l'arc en ciel. Ces couleurs sont en fait une succession de radiations visibles de longueurs d'onde continuellement variables.

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**.

Le rayonnement infrarouge fut découvert par **Frédéric Wilhelm Herschel** en 1800: en mesurant les températures dans différentes zones du spectre solaire, il constata que le maximum se situait en dehors du domaine visible.

Le physicien **Gustav Robert Kirchhoff** et le chimiste **Robert Wilhelm Bunsen** énoncèrent, en 1860, le principe de l'analyse chimique fondée sur l'observation du spectre. Leurs expériences prouvèrent que les sels des métaux alcalins et alcalino-terreux introduits dans la flamme du brûleur de Bunsen ont des spectres caractéristiques de ces métaux.

Au début du XX^{ème} siècle, il n'existait que quelques spectromètres permettant d'étudier ces radiations. Après 1945, leur nombre s'est accru dans des proportions considérables. Cela est dû d'une part au développement de la technologie et d'autre part à l'utilisation croissante de la spectroscopie par les physico-chimistes et les chimistes.

III – INTERACTION DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES AVEC LA MATIERE

Selon Max Planck, les échanges d'énergie entre matière et rayonnement se font par quanta d'énergie : $\Delta E = h\nu$. h est la **constante de Planck**. Elle est égale à $6,624.10^{-34}$ joule.seconde.

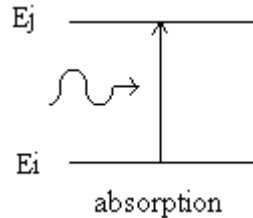
En d'autres termes, l'énergie rayonnée par la matière est proportionnelle à la fréquence du rayonnement avec lequel elle interagit.

III.1 - Processus fondamentaux de l'interaction rayonnement - matière

Trois processus sont à la base de tous les phénomènes spectroscopiques.

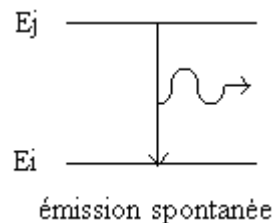
III.1.1 - Absorption

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 : $h\nu = E_j - E_i$.



III.1.2 - Emission

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



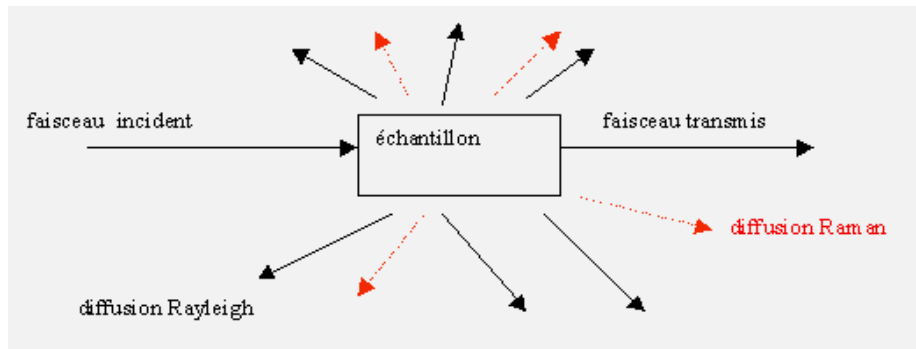
Le plus simple exemple d'émission spontanée est la lampe à incandescence. Le filament de tungsten est porté à une température d'incandescence par effet joule, dû au courant électrique. Les électrons des couches externes des atomes de tungsten sont alors dans un état excité et vont relaxer par émission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

III.1.3 - Diffusion

Le **choc** entre la matière et une radiation de fréquence ν_0 peut renvoyer le photon dans une autre direction, avec ou sans modification de son énergie. On dit qu'il y a diffusion.

- 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 ($\nu_0 = \nu_d$; ν_d : fréquence de l'onde diffusée).

- 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.



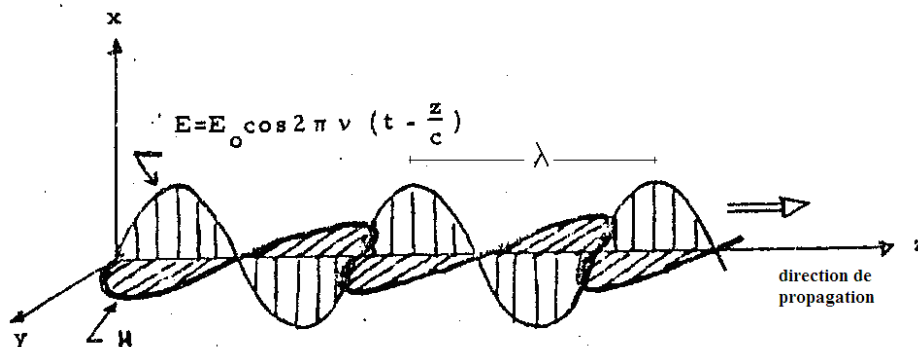
La fréquence de l'onde diffusée vérifie la relation : $h\nu_d - h\nu_0 = |E_i - E_j|$

IV - LA NATURE DE LA LUMIERE : DUALITE ONDE - CORPUSCULE

IV.1 - Dualité de la lumière

VI.1.1. La théorie ondulatoire du rayonnement électromagnétique

De façon simplifiée, 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 $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.



Propagation de l'onde électromagnétique

La fréquence ν de l'oscillation périodique des champs caractérise la nature de la radiation. La longueur d'onde λ , 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 dont la valeur dépend de la fréquence.

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 $h = 6,624 \cdot 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck et ν 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 $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ une longueur d'onde dite onde de de Broglie : $\lambda = h/p$ où h est la constante de Planck.

V - PROBABILITE DE TRANSITION

En physique classique, il peut y avoir échange d'énergie entre une onde électromagnétique de fréquence ν et un système possédant une certaine énergie mécanique due à un mouvement périodique de fréquence ν_0 .

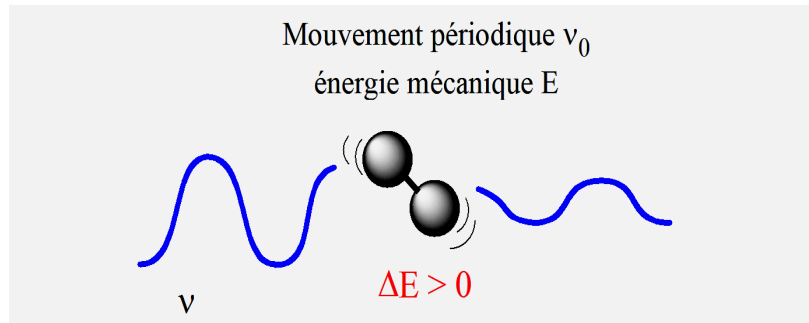


Schéma classique de l'absorption d'énergie électromagnétique convertie en énergie mécanique

L'onde incidente (à gauche) est partiellement absorbée : elle a perdu de l'énergie, ce qui se traduit par la diminution de son amplitude (à droite) notée Q . Cette énergie ΔE est convertie en énergie mécanique par le système absorbant, dont l'amplitude Q_0 augmente. Cette absorption nécessite deux conditions

(i) $\nu = \nu_0$ (résonance)

(ii) $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q} \neq \vec{0}$

La condition (i) signifie que pour qu'une molécule puisse interagir avec une onde électromagnétique, elle doit posséder un dipôle oscillant à la même fréquence que la lumière.

La condition (ii) signifie que le mouvement doit provoquer, à la même fréquence, la variation du moment dipolaire μ 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 ν se traduit par le passage d'un état initial à un état final.

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

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

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

Dans cette relation (iv) :

- 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.

- ψ_i et ψ_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**.

L'étude des conditions de transition précédentes par la mécanique quantique a conduit à établir des **règles de sélection en fonction des nombres quantiques**. Elles précisent, parmi toutes les transitions énergétiquement possibles celles qui donnent lieu à une transition : les **transitions permises**, et celles qui n'y donnent pas lieu : les **transitions interdites**.

VI - DIFFERENTES FORMES D'ENERGIE

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.

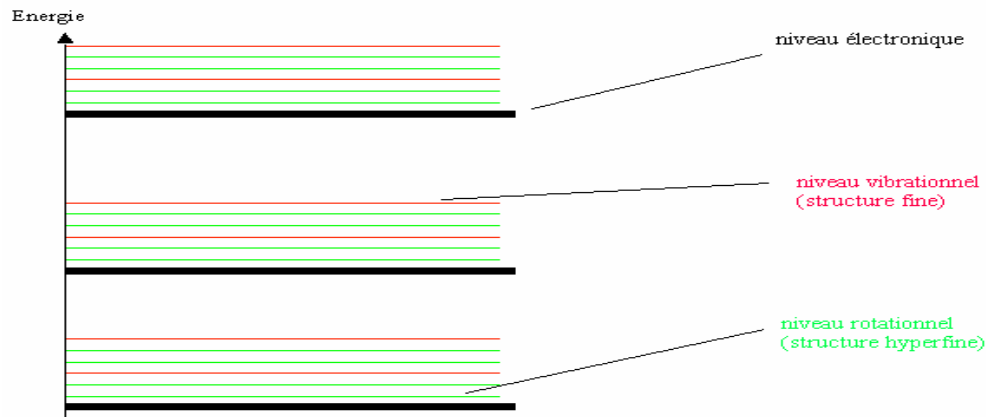
Ensuite, on distingue électrons et noyaux, particules de masses très différentes (les noyaux sont 10^3 à 10^5 fois plus lourds). Les mouvements des électrons sont donc « beaucoup plus rapides » que ceux des noyaux.

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 :



VII- POPULATION DES NIVEAUX D'ENERGIE

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

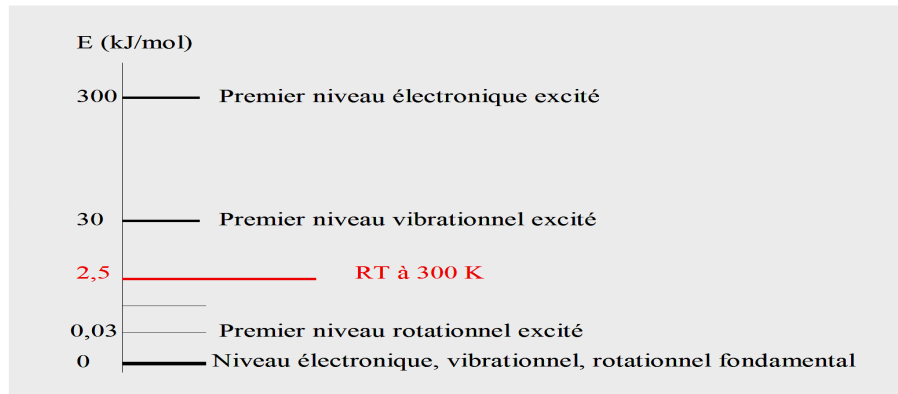
N_i : nombre de particules sur l'état excité i ; N_0 : nombre de particules sur l'état fondamental 0

g_i et g_0 : dégénérescence des états i et 0 respectivement

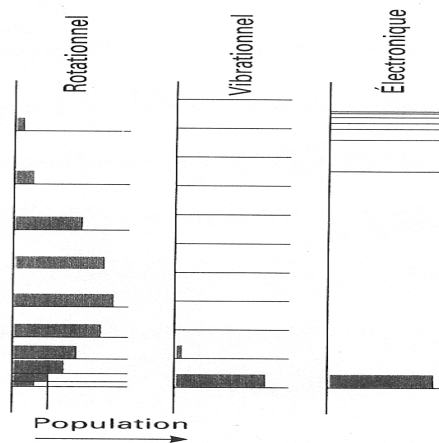
E_i et E_0 : énergie des états i et 0 respectivement

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.



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; 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.

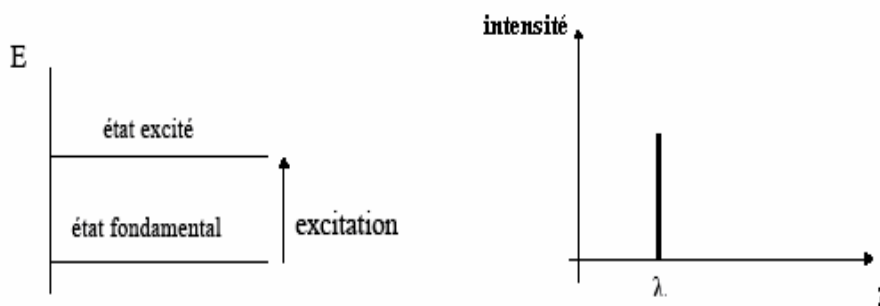


VIII - LES TYPES DE SPECTRES

L'interaction de la matière avec un rayonnement électromagnétique provoque des transitions qui se manifestent par des spectres de raies ou de bandes.

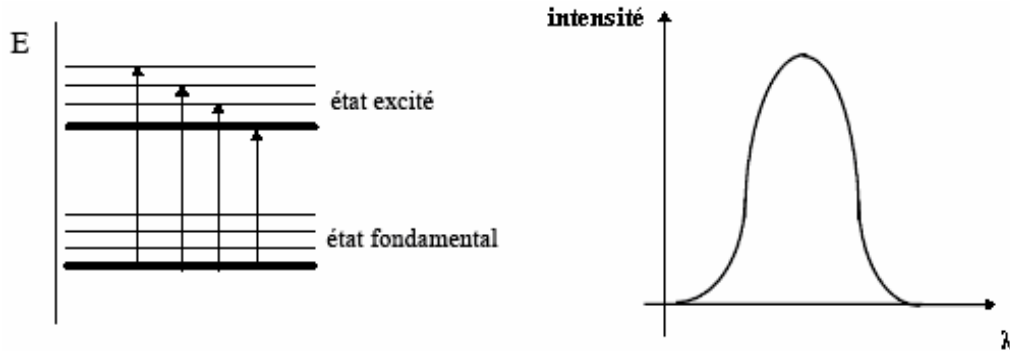
VIII.1 - Spectres de raies

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.



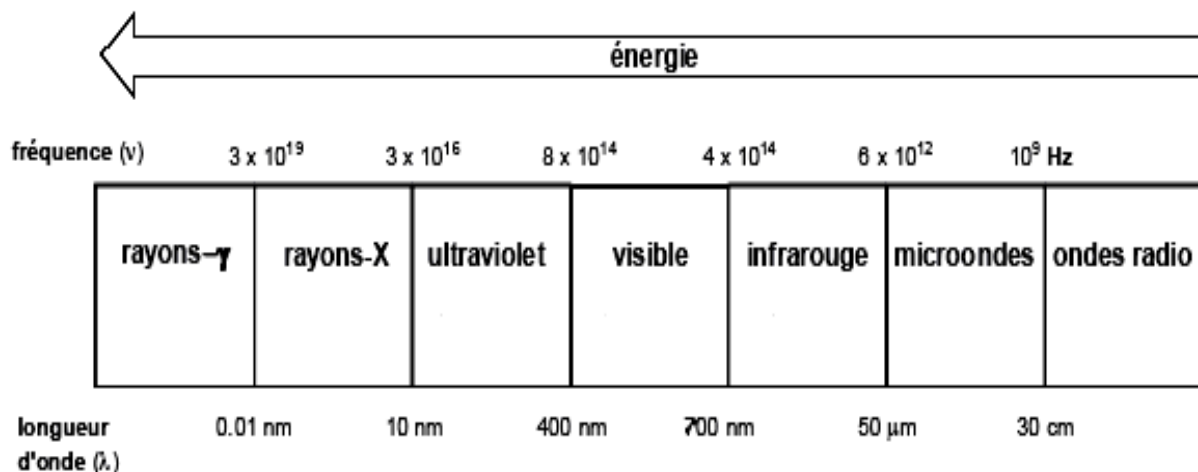
VIII.2 - Spectres de bandes

Théoriquement, le spectre d'une molécule est un spectre de raies (quantification, valeurs discrètes d'énergie). Cependant, outre les niveaux électroniques associés aux électrons des atomes qui les constituent, il existe d'autres niveaux d'énergie correspondant à leurs énergies de rotation et vibration entre lesquels on peut expérimentalement observer des transitions. Ainsi, 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.



IX- SPECTRE ELECTROMAGNETIQUE

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.*



Spectre électromagnétique

X - 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

X.1 - Spectroscopies des rayons γ

Les rayons γ 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 γ sont caractéristiques de l'espèce nucléaire.

X.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

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 - Spectroscopies dans l'IR

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

X.5 - Spectroscopies en micro-ondes

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 - Spectroscopies en ondes radio

Une spectroscopie 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.

Remarque : *On regroupe sous le nom de spectroscopies optiques toutes les spectroscopies qui mettent en œuvre des radiations RX, UV, visibles et IR. Le terme de spectroscopies hertziennes désigne les différentes techniques utilisant des micro-ondes et les ondes radio.*

Dans le domaine optique, les transitions s'effectuent par le mécanisme dipolaire électrique. Dans le domaine hertzien, les transitions relèvent souvent d'une interaction dipolaire magnétique.