CHAPITRE I
INTRODUCTION A LA SPECTROSCOPIE

I - DEFINITION

La spectroscopie peut être définie comme l'étude des interactions entre les ondes électromagnétiques et la matière. Suite à ces interactions, la matière occupant des niveaux d'énergie discrets effectue une transition d'un état quantique à un autre état quantique.

Le domaine de la spectroscopie s'étend sur tout le spectre électromagnétique. Ses techniques sont nombreuses et variées mais les phénomènes observés sont tous gouvernés par un nombre limité de principes généraux, relativement simples.

II - RAPPELS

Cf COURS DE SPECTROSCOPIE DE SMC4.

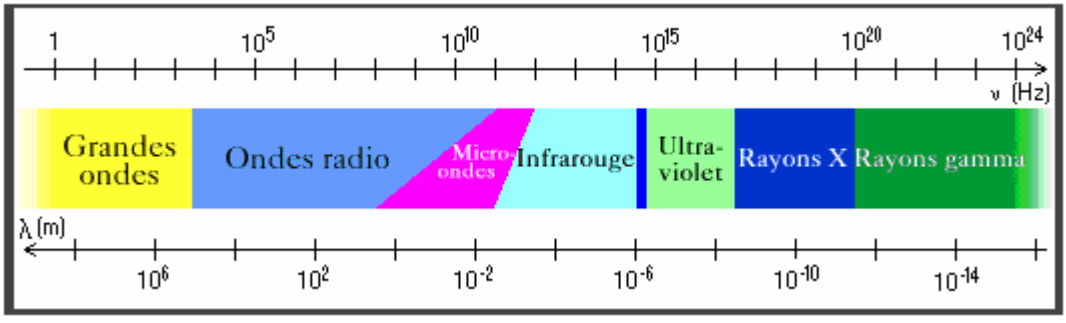
II.1 - Dualité onde-corpuscule

Le rayonnement électromagnétique se comporte comme un flux de particules, les photons ou quanta, se déplaçant à la vitesse de la lumière ($c \approx 3.10^8$ m.s^{-1}) selon un mouvement ondulatoire. L'énergie d'un photon est donnée par l'équation de Bohr : **E = hν** où h = 6,624.10^{-34} J.s est la constante de Planck et ν est la fréquence de l'onde.

ν est en cycles/s ou Hertz (multiples du Hertz : Tera 10^{12}, Giga 10^9, Méga 10^6, Kilo 10^3 ; sous-multiples : Milli 10^{-3}, Micro 10^{-6}, Nano 10^{-9} et Pico 10^{-12}).

Ce rayonnement est défini aussi par :
- la fréquence angulaire ou pulsation $\omega = 2\pi\nu$ en radian/s.
- la longueur d'onde $\lambda = c/\nu$ en unité de longueur
  (le mètre et ses divisions. 1 µm = 10^{-6} m, 1nm = 10^{-9}m, 1Å = 10^{-10} m).
- le nombre d'onde $\bar{\nu} = \nu/c = 1/\lambda$ dont l'unité pratique est le cm^{-1}.

L'ensemble des radiations constitue le spectre électromagnétique.



II.2 - Interaction rayonnement-matière

Les échanges d'énergie entre matière et rayonnement se font par quanta d'énergie : **ΔE = hν**, relation de base de la spectroscopie. Les processus à l'origine de tous les phénomènes spectroscopiques sont l'absorption, l'émission spontanée, l'émission induite ou stimulée et la diffusion.

II.3 - Probabilité 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 :

* La lumière interagissant avec la molécule doit posséder une fréquence correspondant à l'écart énergétique (ΔE) entre les niveaux concernés. Autrement dit, la matière doit posséder un *dipôle oscillant à la même fréquence* que la lumière.

* 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.**

II.4 - Les différentes formes d'énergie

Les molécules sont en perpétuel mouvement et pour cette raison, elles possèdent une certaine énergie. Avec une assez bonne approximation, en utilisant en particulier le principe de Born-Oppenheimer qui permet de séparer la dynamique des noyaux de celle des électrons, on peut admettre que le mouvement de la molécule est une somme de mouvements indépendants :

- de translation E_T
- de rotation E_r
- de vibration E_v
- des électrons E_e

et que l'énergie du système est additive : $\mathbf{E_{totale} = E_T + E_r + E_v + E_e}$.

E_T n'est pas quantifiée. Les trois autres énergies sont quantifiées et sont fonction de nombres quantiques notés J pour la rotation, v pour la vibration et n pour l'énergie électronique. Elles ont des ordres de grandeurs très différents : $E_e >> E_v >> E_r$ ce qui permet de construire pour la molécule un diagramme de niveaux d'énergie.

III - POPULATION DES NIVEAUX D'ENERGIE A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE – LOI DE MAXWELL-BOLTZMANN

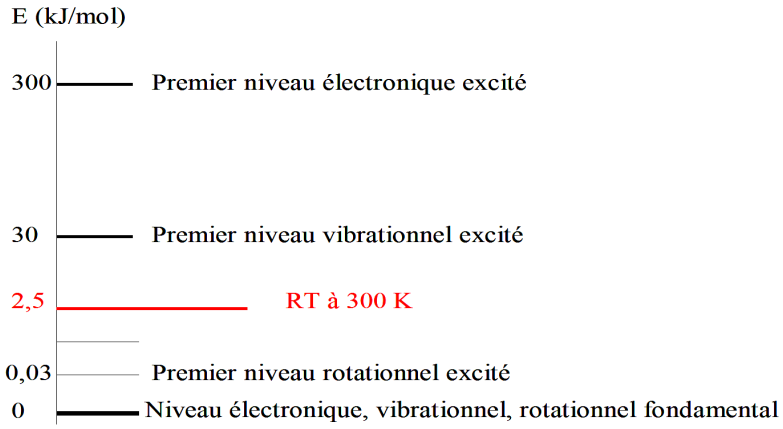
Chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'états énergétiques. La particule peut se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états.

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

$$N_i / N_0 = (g_i / g_0)\, e^{-((Ei-E0)/kT)}$$

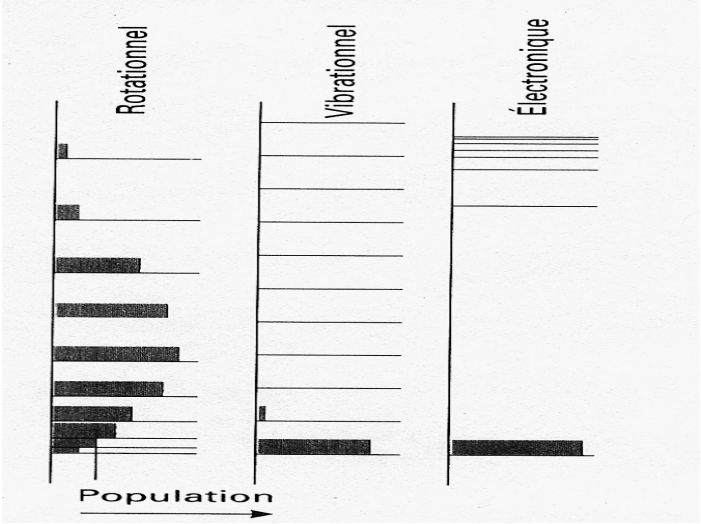
N_i : nombre de molécules dans le niveau d'énergie E_i
N_0 : nombre de molécules dans le niveau d'énergie fondamentale E_0
g_i : facteur de dégénérescence du niveau i
g_0: facteur de dégénérescence de l'état fondamental ; le plus souvent égal à 1
k : constante de Boltzmann = $1{,}38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$
T : température en Kelvin.

kT est une énergie et à la température ordinaire (300 K), elle est de l'ordre de 2,5 kJ/mol. Le premier niveau vibrationnel excité et le premier niveau électronique excité ont une énergie supérieure à cette valeur.



En utilisant cette relation, on montre qu'à la température ordinaire :

- plusieurs niveaux de rotation sont peuplés ;
- le niveau vibrationnel fondamental est peuplé par plus de 90 % des molécules, quelques % se plaçant sur le premier niveau excité ;
- toutes les molécules sont dans l'état électronique fondamental.



IV - LES DIVERSES SPECTROSCOPIES

Les spectroscopies s'intéressent à l'ensemble des sauts d'énergie possibles que permettent de prévoir 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, tant en ce qui concerne les techniques expérimentales qu'en ce qui touche à la nature des phénomènes et des propriétés étudiés. Nous allons balayer rapidement certaines catégories de spectroscopies, des hautes énergies vers les plus faibles.

IV.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.

IV.2 - Spectroscopies des rayons X

Les spectres 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.

IV.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.

IV.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.

IV.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.

IV.4 - Spectroscopies dans l'IR

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

* A cette région appartient la spectroscopie d'absorption infrarouge, plus simplement appelée spectroscopie IR.

* On peut également y associer la spectroscopie Raman qui n'utilise pas de radiations infrarouges mais repose sur des phénomènes de diffusion de lumière visible qui sont régis, eux aussi, par des transitions entre états vibratoires de la molécule.

Ces deux techniques sont regroupées sous le terme de spectroscopie de vibration et donnent des informations importantes sur la structure des molécules.

IV.5 - Spectroscopies en micro-ondes

Cette région englobe :

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

* 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.

IV.6 - Spectroscopies en ondes radio

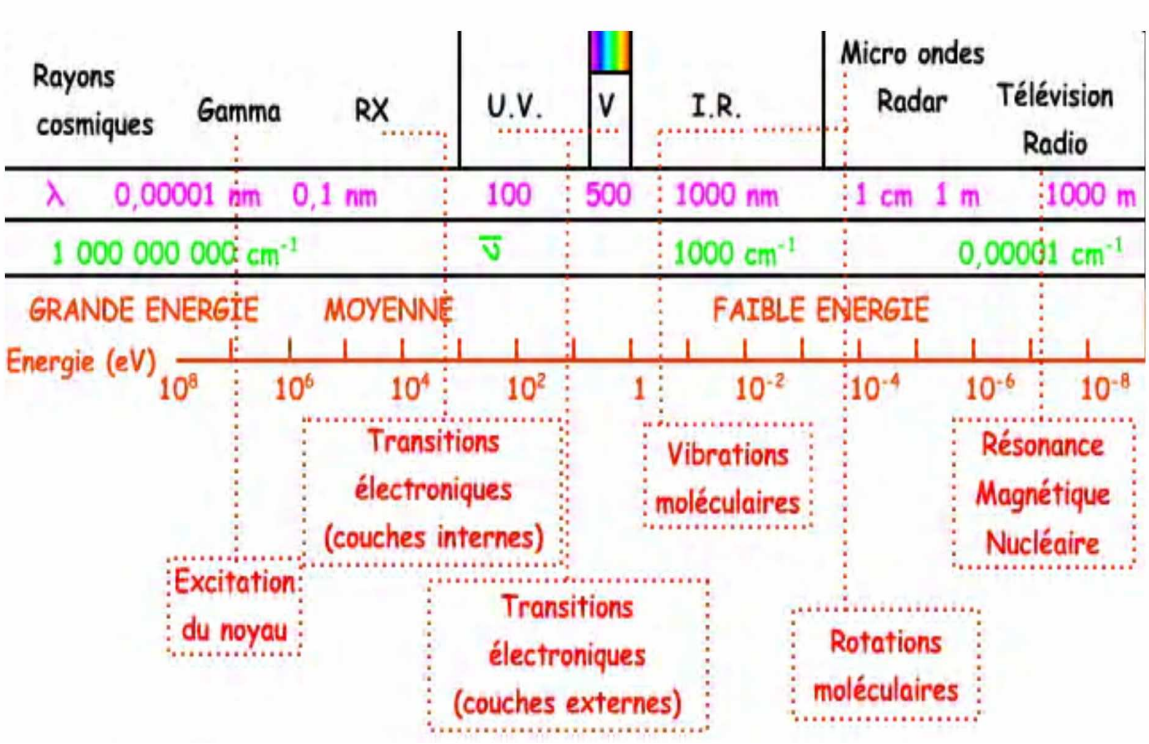
Deux principaux types de spectroscopies se rattachent à cette région : la résonance magnétique nucléaire et la résonance nucléaire quadrupolaire.

* 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.

* La résonance nucléaire quadrupolaire (RQN) 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.



Remarque 1 : 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.

Remarque 2 : Une technique spectroscopique qui connaît un champ d'application considérable est la spectrométrie de masse. Elle n'est pas une spectroscopie en tant que telle car elle ne fait pas appel à des niveaux d'énergie discrets. C'est une méthode destructive : la substance ionisée se trouve dans un état excité qui provoque sa fragmentation. Elle permet à la fois d'accéder à la mesure de la masse moléculaire d'une substance ainsi que d'obtenir des données structurales.