

Chapitre I

CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA SPECTROSCOPIE

I - DEFINITION

La spectroscopie est l'analyse du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par les atomes ou les molécules. Elle fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules du fait de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière.

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.

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.

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 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.

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.

III - DOMAINES D'APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE

La spectroscopie permet d'expliquer un grand nombre de phénomènes qui nous entourent en permanence : la couleur de nos habits, la couleur du ciel....

Dans les laboratoires, elle permet :

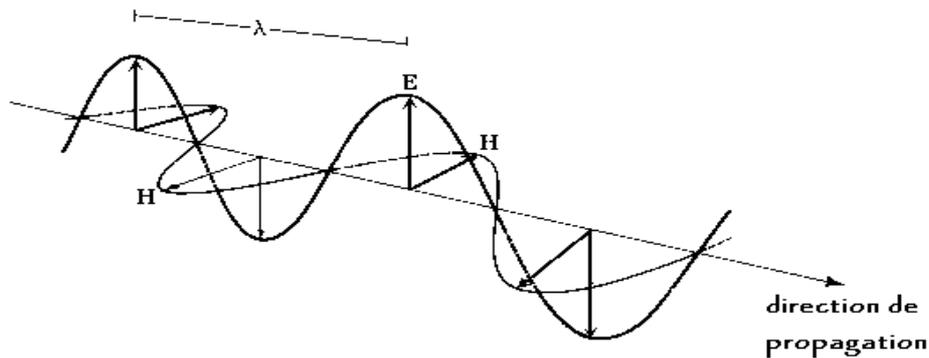
- l'identification des molécules
- la détermination des structures
- l'étude des cinétiques de réaction
- la détermination des mécanismes réactionnels
- les dosages
- les analyses médicales (IRM, scintigraphie, mammographie...)

Elle connaît aussi des applications importantes en astrochimie.

IV - INTERACTION RAYONNEMENT-MATIÈRE

IV.1 - Rayonnement

- 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.

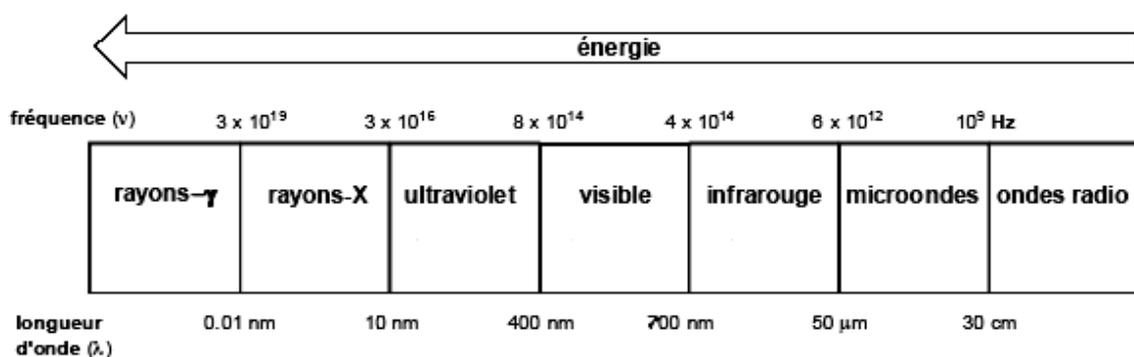


On caractérise un rayonnement électromagnétique par sa fréquence, sa longueur d'onde ou son nombre d'onde.

fréquence (Hertz)	longueur d'onde (mètre)	nombre d'onde (cm ⁻¹ ou m ⁻¹)
$\nu = \frac{1}{T}$	$\lambda = cT = \frac{c}{\nu}$	$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$
↓ période (seconde)	↓ vitesse de la lumière (3.10 ⁸ m.s ⁻¹)	

L'énergie du rayonnement est reliée aux grandeurs précédentes par la relation fondamentale de Planck : $E = h\nu$; h est la **constante de Planck**. Elle est égale à 6,624.10⁻³⁴ J.s.

L'ensemble des radiations constitue le spectre électromagnétique.



- Nature corpusculaire : La nature ondulatoire de la lumière ne permet pas à elle seule d'interpréter les phénomènes d'interaction entre lumière et matière. Planck puis Einstein proposèrent la théorie des quanta :

La lumière est composée de grains d'énergie : les photons.

*Le photon est une particule qui se propage à la vitesse de la lumière et possède un quantum d'énergie : $E = h \nu$; h est la **constante de Planck**.*

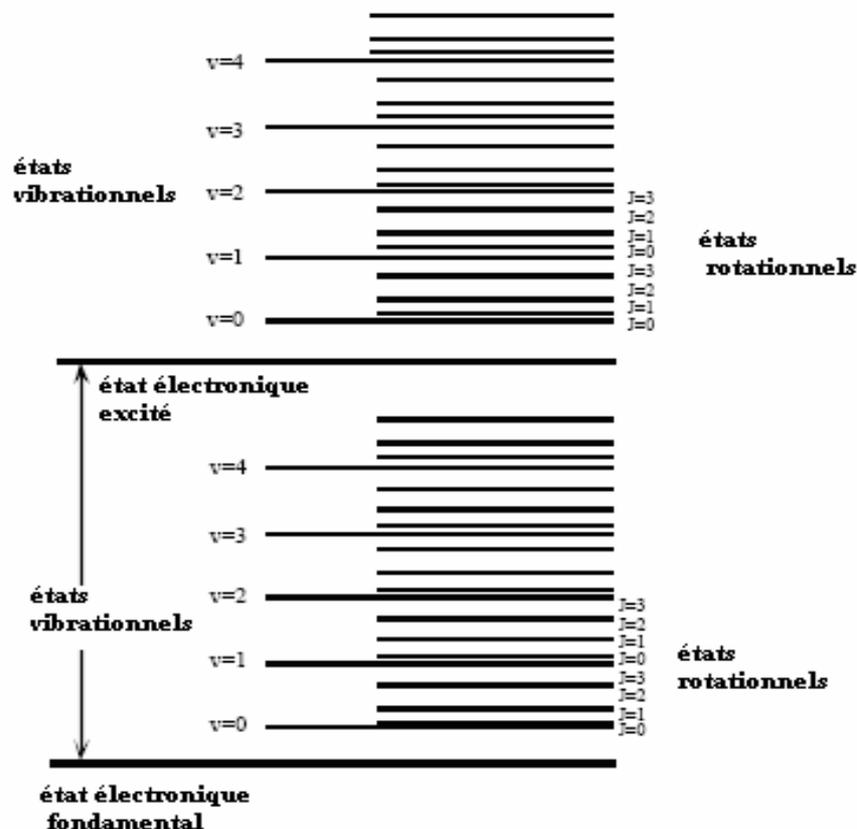
IV.2 - Niveaux d'énergie moléculaire

Une particule élémentaire (atome, ion ou molécule) ne peut exister que dans certains états d'énergie quantifiés. Dans le cas d'une molécule, on considère que l'énergie totale est la somme des termes :

$$E = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{spin}}$$

Les ordres de grandeurs sont très différents : $E_e \gg E_v \gg E_r \gg E_s$.

Les niveaux d'énergie électronique, de vibration et de rotation sont représentés par un diagramme dans lequel chaque niveau est schématisé par un trait horizontal et caractérisé par un ensemble de nombres quantiques n , v et J reliés respectivement aux mouvements électroniques, de vibration et de rotation de la molécule.



Une 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 un niveau i 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 dans l'état excité i

N_0 : nombre de particules dans l'état fondamental 0

g_i et g_0 : dégénérescence des états i et 0 respectivement

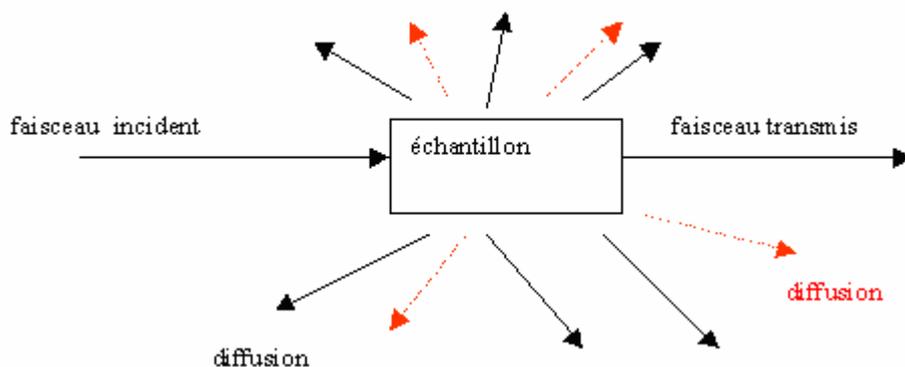
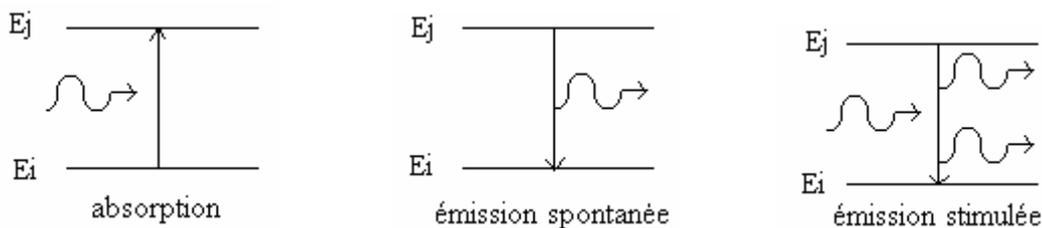
E_i et E_0 : énergie des états i et 0 respectivement

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

T : température en Kelvin.

IV.3 - Interaction entre l'onde et la matière

Les échanges d'énergie entre matière et rayonnement ne peuvent s'effectuer que par quanta: $\Delta E = h\nu$. Quatre processus sont à la base des phénomènes spectroscopiques: l'absorption, l'émission spontanée, l'émission stimulée (cas des lasers) et la diffusion.



Suite à l'échange d'énergie, le rayonnement électromagnétique entraîne une perturbation du mouvement interne moléculaire d'où une transition d'un niveau d'énergie donné vers un autre selon le type de mouvement provoqué.

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 ultraviolet	Saut des électrons de valence
Rayons X	Extraction des électrons des couches internes de l'atome

V - REGLES DE SELECTION

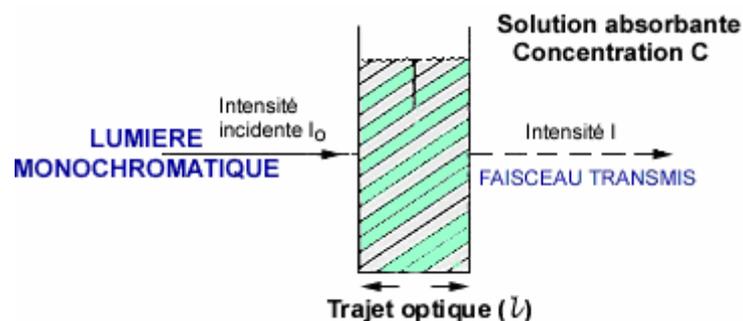
L'interaction onde-matière étant un phénomène quantique, il s'accompagne de **règles de sélection**. Les règles de sélection déterminent si une transition est autorisée ou interdite. L'interaction onde-molécule ne peut se faire que si :

- la fréquence de la lumière correspond à l'écart énergétique (ΔE) entre les niveaux concernés
- le mouvement provoque, à la même fréquence, la variation du moment dipolaire μ du système.

Si μ est le moment dipolaire électrique, alors les **transitions sont de type dipolaire électrique**. Les phénomènes observés dans l'UV, le visible et l'IR relèvent essentiellement de ce mécanisme. Si μ est le moment dipolaire magnétique, on a affaire, dans ce cas, à des **transitions dipolaires magnétiques**. De telles transitions sont responsables des phénomènes de résonance magnétique nucléaire et de résonance paramagnétique électronique.

VI - LOI D'ABSORPTION DE LA LUMIERE - LOI DE BEER-LAMBERT

Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène de longueur ℓ (trajet optique), une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste, noté I , est transmis. La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de longueur ℓ est donnée par la loi de Beer-Lambert : $A = \log(I_0/I) = \epsilon \ell C$.



A : absorbance autrefois appelée densité optique (D.O.)

l : épaisseur de la cuve exprimée en centimètres

ε : coefficient d'extinction. C'est une grandeur caractéristique du composé. Si la concentration est exprimée en gramme par litre, ε est appelé coefficient d'extinction spécifique. Si la concentration est exprimée en mole par litre, ε est appelé coefficient d'extinction molaire.

On définit également la transmission T comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente : $T = I / I_0$ $\log (1/T) = A$

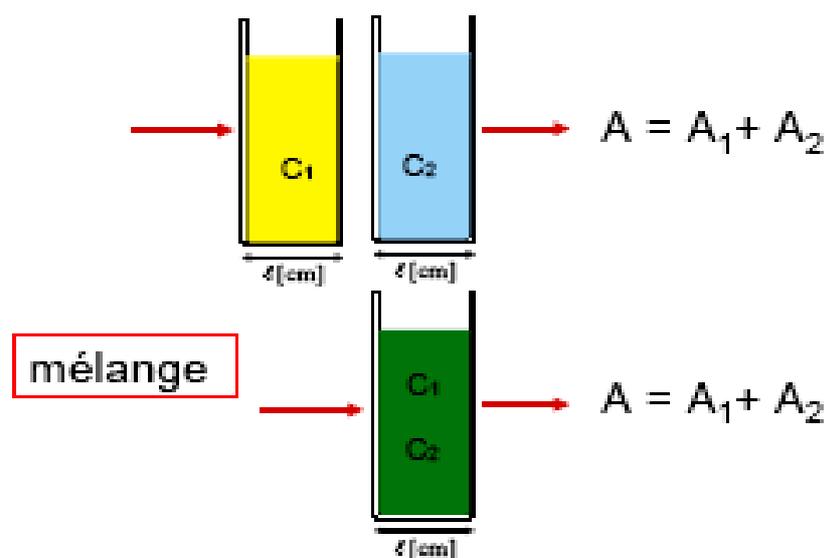
Le pourcentage de la transmission (% T) est la **transmittance**.

Validité de la loi de Beer-Lambert

- Lumière monochromatique
- Faibles concentrations
- La solution ne doit être ni fluorescente, ni hétérogène (bulles, précipité...)
- La solution n'est pas le siège d'une réaction photochimique.

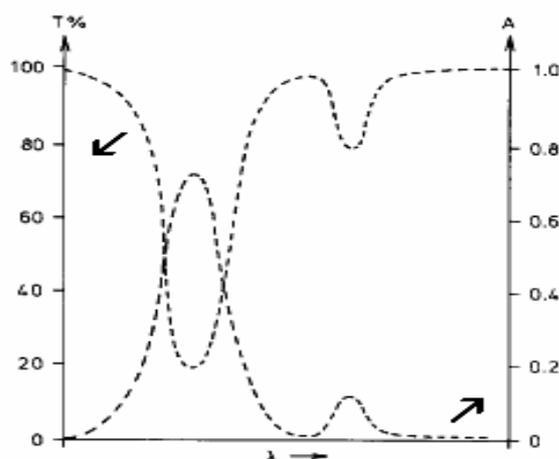
Additivité des absorbances

Dans le cas où la solution à étudier contient plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance mesurée à une longueur d'onde donnée est la somme des absorbances des espèces prises séparément, à condition que ces dernières n'interagissent pas l'une sur l'autre.



VII - SPECTRE D'ABSORPTION

L'enregistrement graphique - réalisé par un appareil appelé spectrophotomètre - de la quantité de lumière absorbée ou transmise par une substance en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde donne le spectre d'absorption de la substance. Selon une représentation en absorbance ou en transmittance, on a les allures suivantes :



La position du maximum d'absorption d'une bande correspond à la longueur d'onde de la radiation qui a provoqué la transition. Quant à l'intensité, on peut montrer qu'elle est liée au moment dipolaire.

VIII - UNITES, CONVERSIONS ET CONSTANTES USUELLES

VIII.1 - Unités

Selon le domaine considéré, par commodité, on utilise une grandeur différente pour caractériser l'onde.

IR : le nombre d'onde (cm^{-1}). **UV-visible** : le nanomètre (nm). $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$.

VIII.2 - Facteurs de conversion pour unités d'énergie employées en spectroscopie

Unité	kJ.mole^{-1}	eV	Hz	cm^{-1}
1 cm^{-1}	$1,19.10^{-2}$	$1,24.10^{-4}$	3.10^{10}	1
1 Hz	$3,98.10^{-13}$	$4,13.10^{-15}$	1	$3,33.10^{-11}$
1 kJ.mole^{-1}	1	0,18	$4,39.10^{13}$	$1,68.10^3$
1 eV	96,56	1	$2,42.10^{14}$	$8,07.10^3$

VIII.3 - Constantes usuelles

Charge de l'électron	$E = 1,6021773 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron au repos	$m_e = 9,1093898 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du proton	$m_p = 1,6726231 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N} = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ molécules.mole}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$
Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 2,9979246 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k = 1,3806581 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

IX - EXERCICES D'APPLICATION

I - Parmi les rayonnements micro-ondes, visibles et RX, quel est le plus énergétique ? Justifier votre réponse.

II - La thermographie permet de mettre en évidence les différences de température au niveau de la peau du corps humain. Lors de cet examen, un rayonnement de fréquence $\nu = 3,22 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ et de longueur d'onde λ est émis par le corps humain et capté par le système de détection de l'appareil. On donne la relation : $\lambda = c / \nu$.

1 - Calculer en micromètre la longueur d'onde λ du rayonnement émis.

2 - Calculer l'énergie libérée par ce rayonnement.

Données : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $h = 6,624 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

III - On donne pour la cobalamine, en solution de concentration C , les valeurs des intensités des rayonnements incident I_0 et transmis I .

Calculer le coefficient d'extinction molaire de la cobalamine à la longueur d'onde 351 nm. Longueur du trajet optique : 1 cm.

$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	I_0	I
$1,95 \cdot 10^{-5}$	94,2	32,8