

Chapitre I

Généralités sur la spectroscopie

I-Définitions :

La spectroscopie est l'étude des interactions d'un rayonnement électromagnétique avec la matière (atomes, molécules, ions...). Il est possible d'interpréter les résultats de cette interaction pour l'analyse et la détermination structurale des systèmes chimiques et qui a des applications diverses dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques : chimie, astronomie, environnement, biologie, médecine, industries pharmaceutiques et agroalimentaires, etc.

II) Le rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique dont, les rayons γ , les rayons X, les radiations ultraviolettes, la lumière visible, le rayonnement infrarouge, les microondes et les ondes radios en font partie est une forme d'énergie constituée d'ondes. (Figure 1)

La nature de ces radiations est longtemps restée mystérieuse, les premiers éléments de réponse ont été apportés par Maxwell en 1864 dans son article sur la théorie électromagnétique de la lumière, selon laquelle, les radiations électromagnétiques sont des ondes constituées d'un champ électrique et d'un champ magnétique oscillants et perpendiculaires l'un à l'autre, et qui se propagent en ligne droite dans le vide ou dans un milieu transparent.

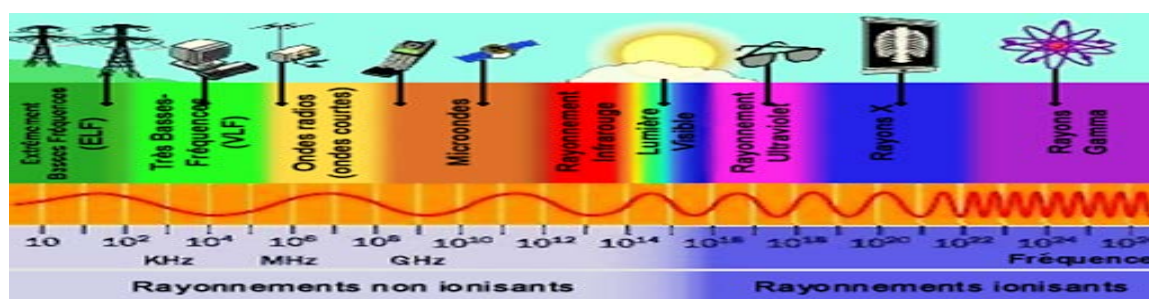


Fig1: Domaines du spectre électromagnétique

Un rayonnement électromagnétique est caractérisé par sa longueur d'onde et sa fréquence. La longueur d'onde symbolisée par la lettre λ représente la distance entre deux points correspondants de deux cycles consécutifs. La fréquence d'onde désignée par la lettre ν est

le nombre de cycles par seconde. L'onde possède également une autre caractéristique : l'amplitude, elle correspond à la hauteur de l'onde. (Figure 2)

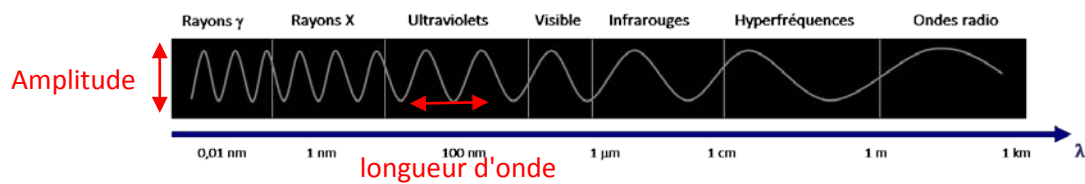


Fig2 : Grandeurs caractéristiques d'une onde (longueur et amplitude)

La vitesse de propagation des radiations électromagnétiques dans le vide est appelée vitesse ou célérité de la lumière, elle vaut environ 300 000 km par seconde.

Elle est également le produit de la longueur d'onde en mètre et de la fréquence en Hertz ($c = \lambda \nu$). l'énergie E d'un rayonnement dépend de la fréquence de l'onde.

Les ondes électromagnétiques sont classées par leur longueur d'onde, pour chaque gamme du rayonnement électromagnétique, correspond une classe de spectroscopie qui traite l'interaction particulière de la matière avec ce rayonnement.

Par ordre décroissant de longueur d'onde, on distingue :

- ☐ Les ondes radio dont la longueur d'onde s'étend de quelques cm à plusieurs km.

Ce domaine est utilisé pour la transmission de l'information (radio, télévision et téléphone).

- ☐ Les rayonnements infrarouges (IR) dont la longueur d'onde va du mm à 0,8 micron ; ce rayonnement émis par tous les corps dont la température est supérieure au zéro absolu (-273°C).

- ☐ La lumière visible dont la longueur d'onde est comprise entre 0,8 et 0,4 micron , elle correspond au domaine du visible qui est détecté par l'oeil humain.

- ☐ Les ultraviolets (UV) dont la gamme couvre les longueurs d'onde allant de 0,4 micron à quelques angströms.

- ☐ Les rayons X, ce rayonnement est très utilisé en imagerie médicale, il s'étend de 5 picomètres à 10 nanomètres.

□ Les rayons gamma, ce sont des rayonnements très pénétrants, ils sont dus aux radiations émises par les éléments radioactifs, leurs longueurs d'ondes sont inférieures à 1 picomètre.

III- Dualité Onde-Corpusculaire

Le rayonnement électromagnétique se comporte comme un flux de particules, les photons ou quanta, se déplaçant à la vitesse de la lumière ($c \approx 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$) selon un mouvement ondulatoire. 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 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 :

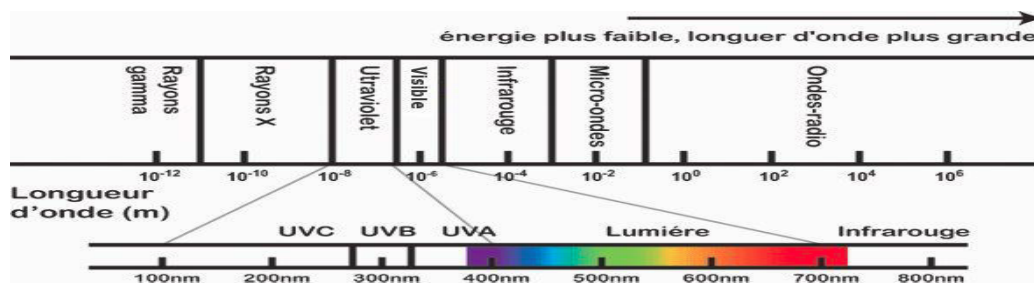
- la fréquence angulaire ou pulsation $\omega = 2 \pi \nu$ en radian/s.

- la longueur d'onde $\lambda = c/\nu$ en unité de longueur

(le mètre et ses divisions. $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$, $1\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$, $1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

- le nombre d'onde $\nu = \nu/c = 1/\lambda$ dont l'unité pratique est le cm^{-1} .

L'ensemble des radiations constitue le spectre électromagnétique.



IV) Le modèle de l'atome d'hydrogène

IV-1) Absorption et émission de la lumière

L'électron de l'atome d'hydrogène est initialement au niveau d'énergie le plus bas qui correspond à l'état fondamental. Si l'énergie apportée par un photon lumineux est absorbée par cet électron, il provoque la transition vers un niveau supérieur, on dit que l'atome est dans un état excité. L'atome excité peut aussi émettre de l'énergie sous forme de photons pour revenir à son état fondamental.

Ce processus fondamental de l'interaction rayonnement-matière est représenté sur la figure 3

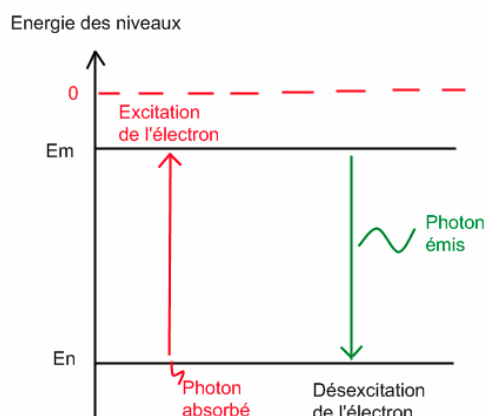


Figure 3. Interaction rayonnement-matière absorption et émission de la lumière

IV-2) Le spectre de l'hydrogène

Si on soumet le dihydrogène gazeux à une décharge électrique, les molécules H_2 se dissocient et produisent des atomes d'hydrogène excités qui émettent un rayonnement de fréquences discrètes, produisant un spectre qui se décompose en plusieurs séries et l'on obtient un spectre de raies (Figure 4)

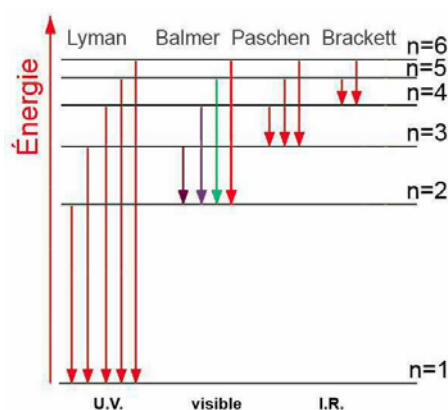


Figure 4. Principales séries de raies spectrales de l'atome d'hydrogène.

Ce spectre est composé de longueurs d'onde discrètes dont les valeurs sont données par la formule de Rydberg :

$$1/\lambda = R_H (1/n^2 - 1/m^2)$$

R_H est la constante de Rydberg $R_H = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. La série de Balmer a été découverte en premier car elle correspond à des raies comprises dans le domaine du visible, la série de Lyman est située dans l'ultraviolet et celles de Paschen, Bracket et Pfund sont toutes dans l'infrarouge plus ou moins lointain.

V- Les Différents Etats D'énergie d'une Molécule :

Les molécules se forment par un assemblage de plusieurs atomes. Quand une molécule interagit avec un rayonnement électromagnétique son état énergétique sera perturbé et son spectre électronique sera affecté par les électrons des atomes voisins, la molécule possède également des degrés de liberté auxquels correspondent des énergies plus ou moins importantes, et comme pour la spectroscopie atomique, les niveaux d'énergie sont quantifiés et des règles de sélection s'imposent pour les transitions électroniques.

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 : **$E_{totale} = E_T + E_r + E_v + E_e$** .

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 : $E_e \gg E_v \gg E_r$ ce qui permet de construire pour la molécule un diagramme de niveaux d'énergie.

Comme les noyaux sont beaucoup plus lourd que les électrons, leur mouvement peut être découplé de celui des électrons, ainsi l'approximation de Born-Oppenheimer permet d'étudier les mouvements en considérant les noyaux comme immobiles.

Les ordres de grandeur des énergies sont différents : $\Delta E_r \ll \Delta E_v \ll \Delta E_e$

La représentation des différents niveaux d'énergie (vibrationnels, rotationnels et électronique) des molécules est illustrée sur la figure 5.

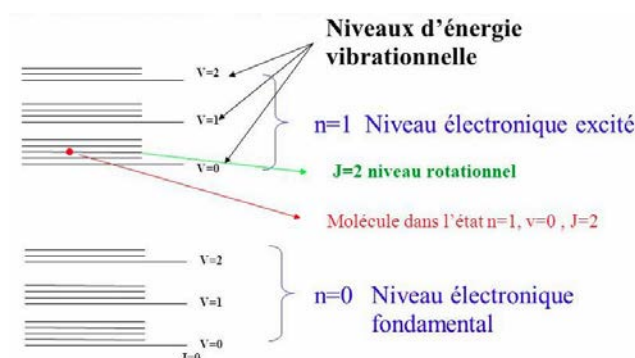


Figure 5. Diagramme énergétique d'une molécule diatomique

V - LES DIVERSES SPECTROSCOPIES

On rencontre différents types de spectroscopies, avant tout basées sur le mode d'interaction lumière / matière , ou On peut observer de divers types de transitions et de spectres, selon l'énergie fournie à la molécule par la radiation ::

- absorption : les spectroscopies d'absorption reposent sur une excitation après absorption d'un quanta d'énergie ;
- émission : inversement les spectroscopies d'émission s'inscrivent dans un processus de retour à l'état fondamental (relaxation) avec émission d'un photon.

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.

V.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.

V.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.

V.3 - Spectroscopies dans l'UV et le visible

Dont le domaine s'étend de 800 à 10 nm et concerne les transitions entre les niveaux électroniques avec modifications des sous-niveaux vibrationnels et rotationnels

V.4 - Spectroscopies en micro-ondes

dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 0,1 mm à quelques dizaines de centimètres et concerne les transitions entre niveaux rotationnels.

IV.5 - Spectroscopies dans l'IR

qui se caractérise par des longueurs d'onde plus importantes que celles de la lumière visible et des ultraviolets, son domaine varie entre 0.78 μm et 1000 μm et concerne des transitions entre les niveaux vibrationnels avec modification des sous-niveaux rotationnels, d'où l'obtention de bandes d'absorption plutôt que des pics.