

Département de Physique
Master International :
Physique Appliquée et Ingénierie Physique

Introduction à la spectroscopie
Abdelhai Rahmani

Année universitaire 2019-2020

- 1. Définition de la spectroscopie**
- 2. Spectre électromagnétique**
- 3. Interaction matière-rayonnement électromagnétique**
- 4. Bases des phénomènes spectroscopiques**
- 5. Les diverses spectroscopies**

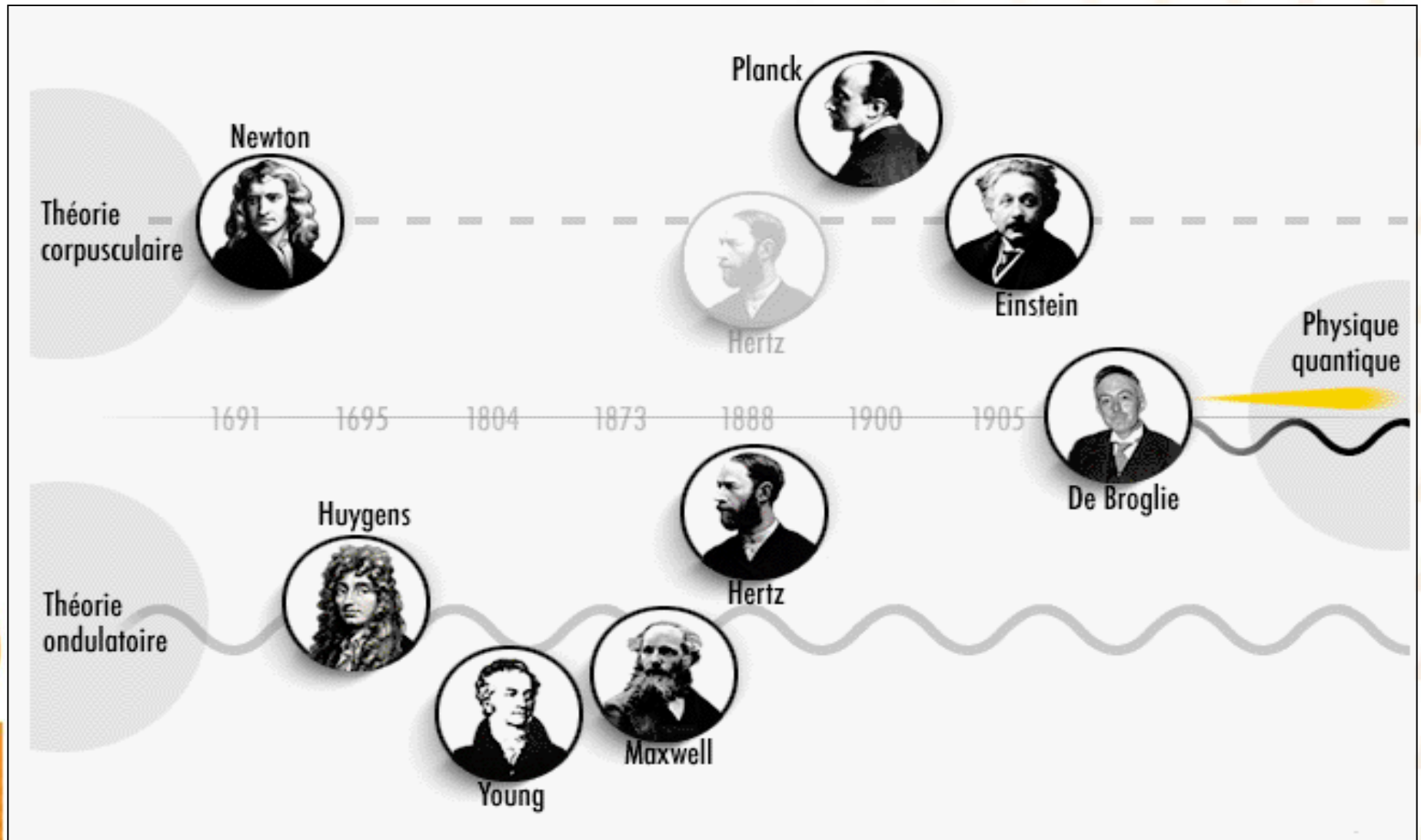
La spectroscopie est l'étude des interactions d'un rayonnement électromagnétique avec la matière (atomes, molécules, ions...)

Interactions pousse la Matière a effectué une transition d'un état quantique à un autre état quantique.

Il est possible d'interpréter les résultats de cette interaction pour en déduire des informations quant à la structure atomique et moléculaire de la matière irradiée et/ou pour doser cette matière.

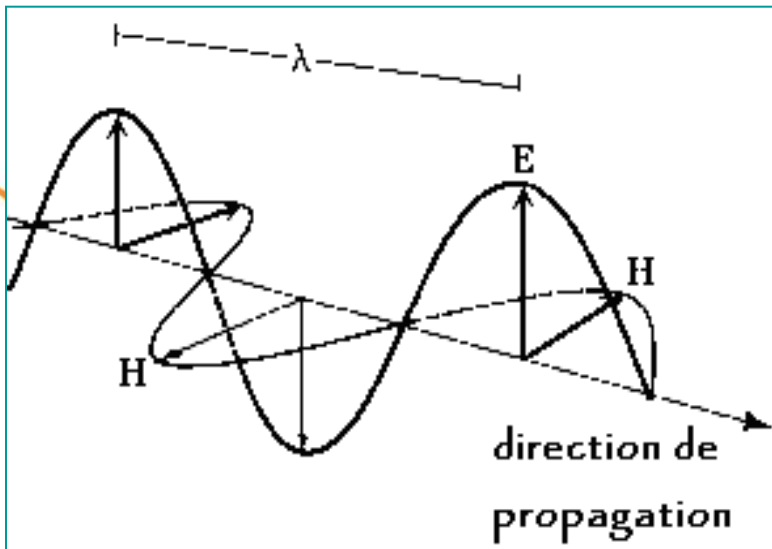
SPECTRE ÉLECTROMAGNÉTIQUE

Domaine de la spectroscopie : Tout le spectre électromagnétique.



Modèle ondulatoire

YOUNG (début du 19^{ième})

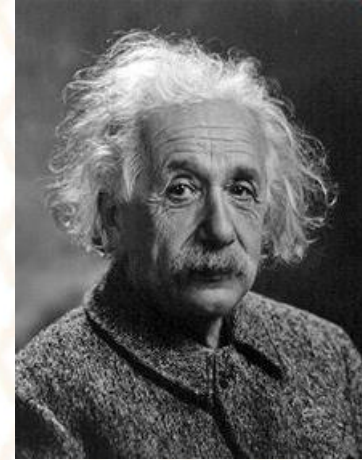
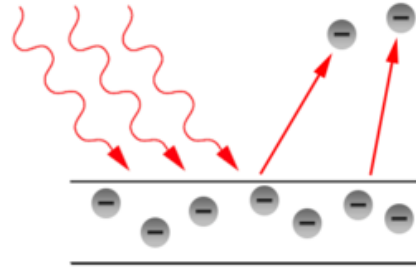


- Fréquence ν de l'oscillation périodique des champs
- Longueur d'onde λ , distance séparant deux maxima successifs :
$$\lambda = c/\nu$$
- Rayonnement porteur d'une énergie E dont la valeur dépend de la fréquence

Modèle corpusculaire



Les découvertes de l'effet, photoélectrique et du rayonnement, du corps noir conduisent. PLANCK et. EINSTEIN (20^{ième}) à revenir à un modèle corpusculaire



Rayonnement électromagnétique =

flux de particules : les **photons** ou quanta, se déplaçant à la vitesse de la lumière

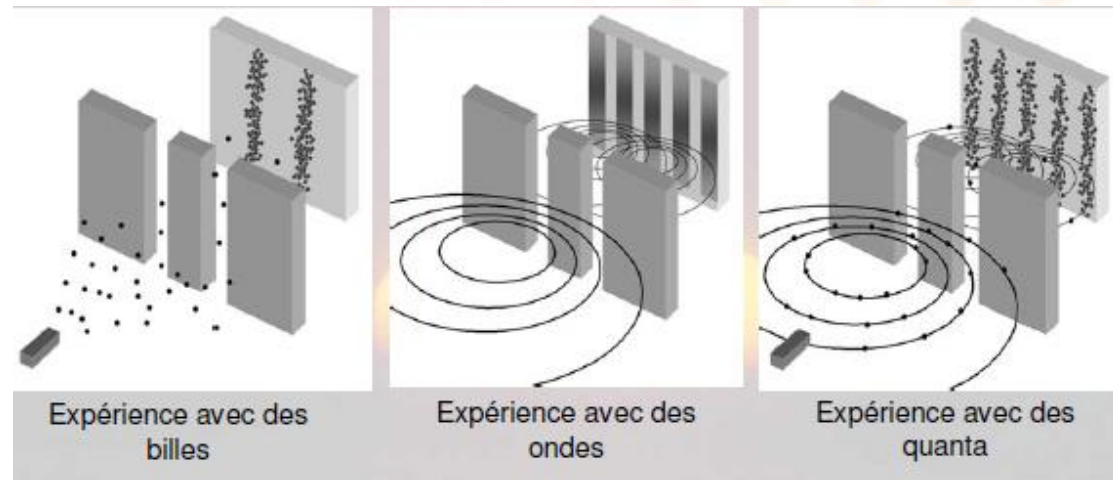
Energie d'un photon donnée par l'équation de Bohr :

$$E = h\nu$$

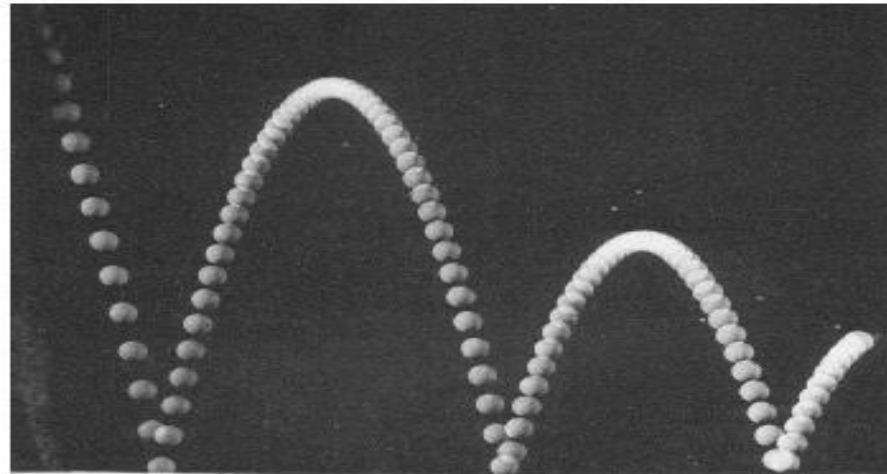
h = $6,624 \cdot 10^{-34}$ J.s ; constante de Planck

ν : fréquence classique de l'onde

Dualité onde - corpuscule



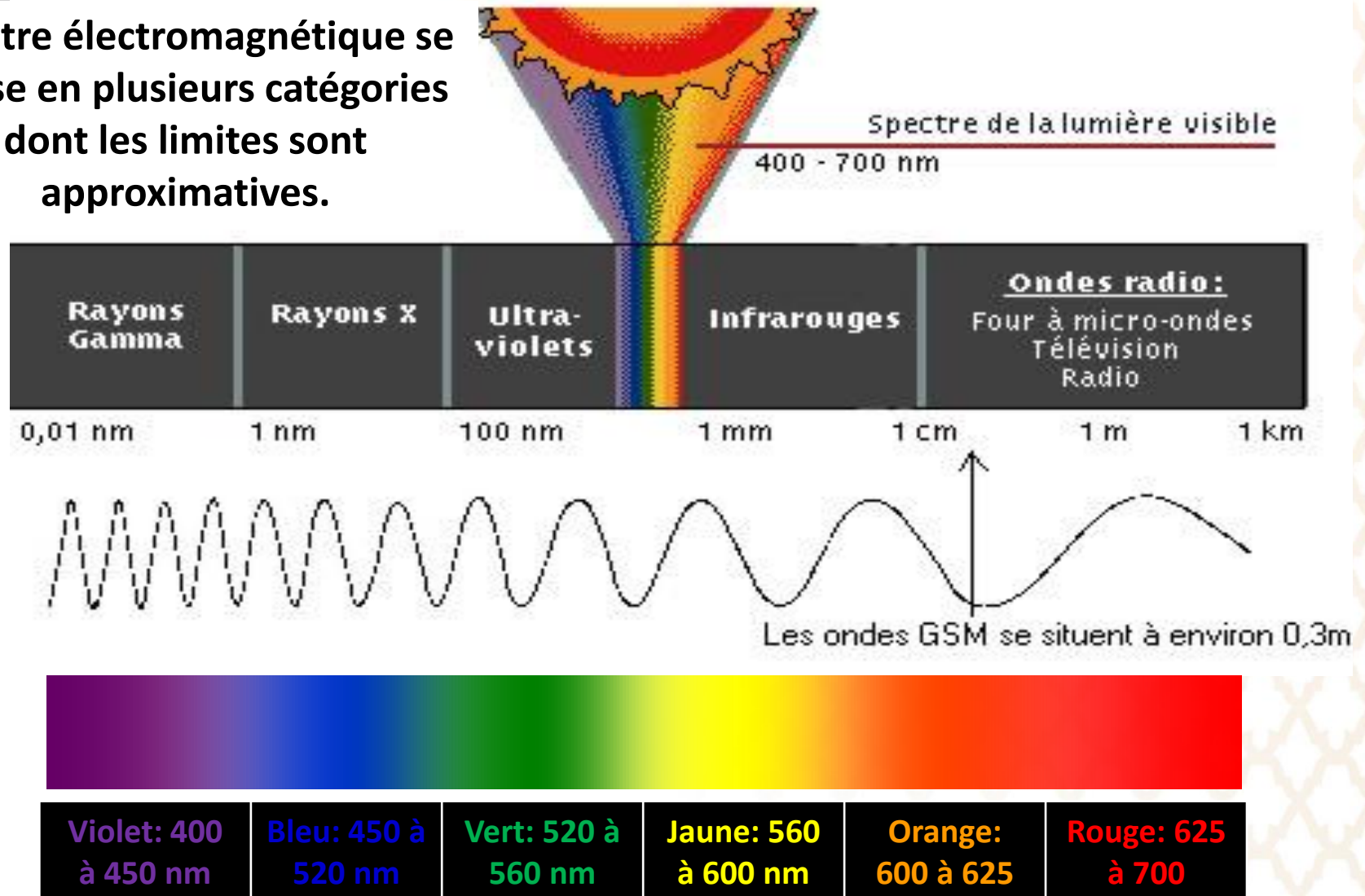
Louis de Broglie (1924)



Source: « Le monde des particules »,
Steven Weinberg, 1985, Ed. Belin, Paris.

SPECTRE ÉLECTROMAGNÉTIQUE

Spectre électromagnétique se divise en plusieurs catégories dont les limites sont approximatives.



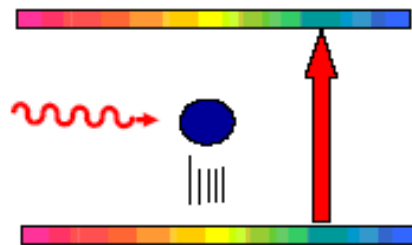
Echanges d'énergie entre matière et rayonnement se font par quantités finies et élémentaires d'énergie appelées *quanta*

quanta : pluriel de quantum, quantité en latin

$$\Delta E = h\nu$$

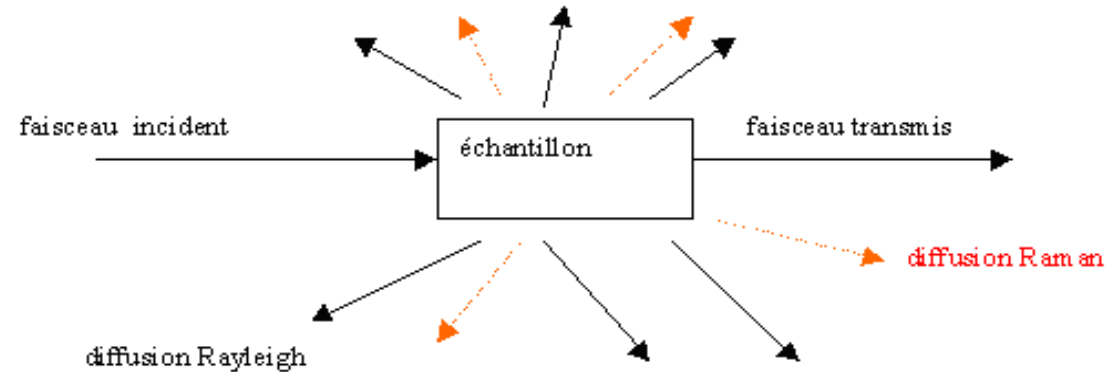
Quatre processus à la base des phénomènes spectroscopiques

Absorption

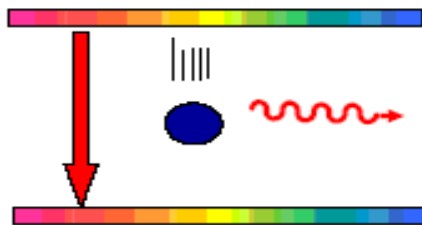


Absorption

Diffusion

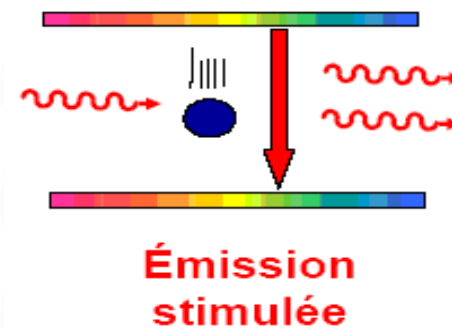


Emission spontanée



Émission spontanée

Emission induite

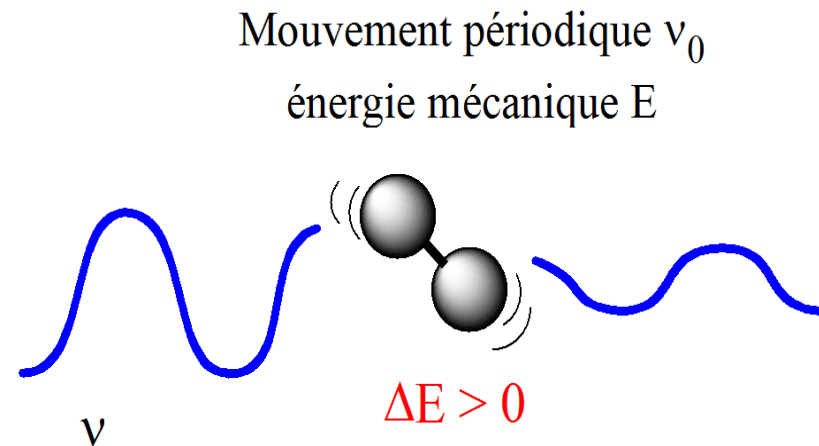


Émission stimulée

Probabilité de transition

Interaction onde-molécule →

transition : changement énergétique d'un niveau discret à un autre niveau discret



Transition **permise** ou **interdite** selon sa **probabilité**

Probabilité de transition

Deux conditions pour que la transition soit permise:

- ① Fréquence de la lumière correspond à l'écart énergétique (ΔE) entre les niveaux concernés
- ② Le mouvement doit provoquer, à la même fréquence, la variation du **moment dipolaire** du système

Types de transitions

- Couplage entre **moment dipolaire électrique** du système et **champ électrique** de la radiation :
Transition dipolaire électrique
- Couplage entre **moment dipolaire magnétique** du système et **champ magnétique** de la radiation :
Transition dipolaire magnétique

Les différentes formes d'énergie

➤ 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.

➤ L'énergie du système est additive :

$$E_{\text{totale}} = E_r + E_v + E_e$$

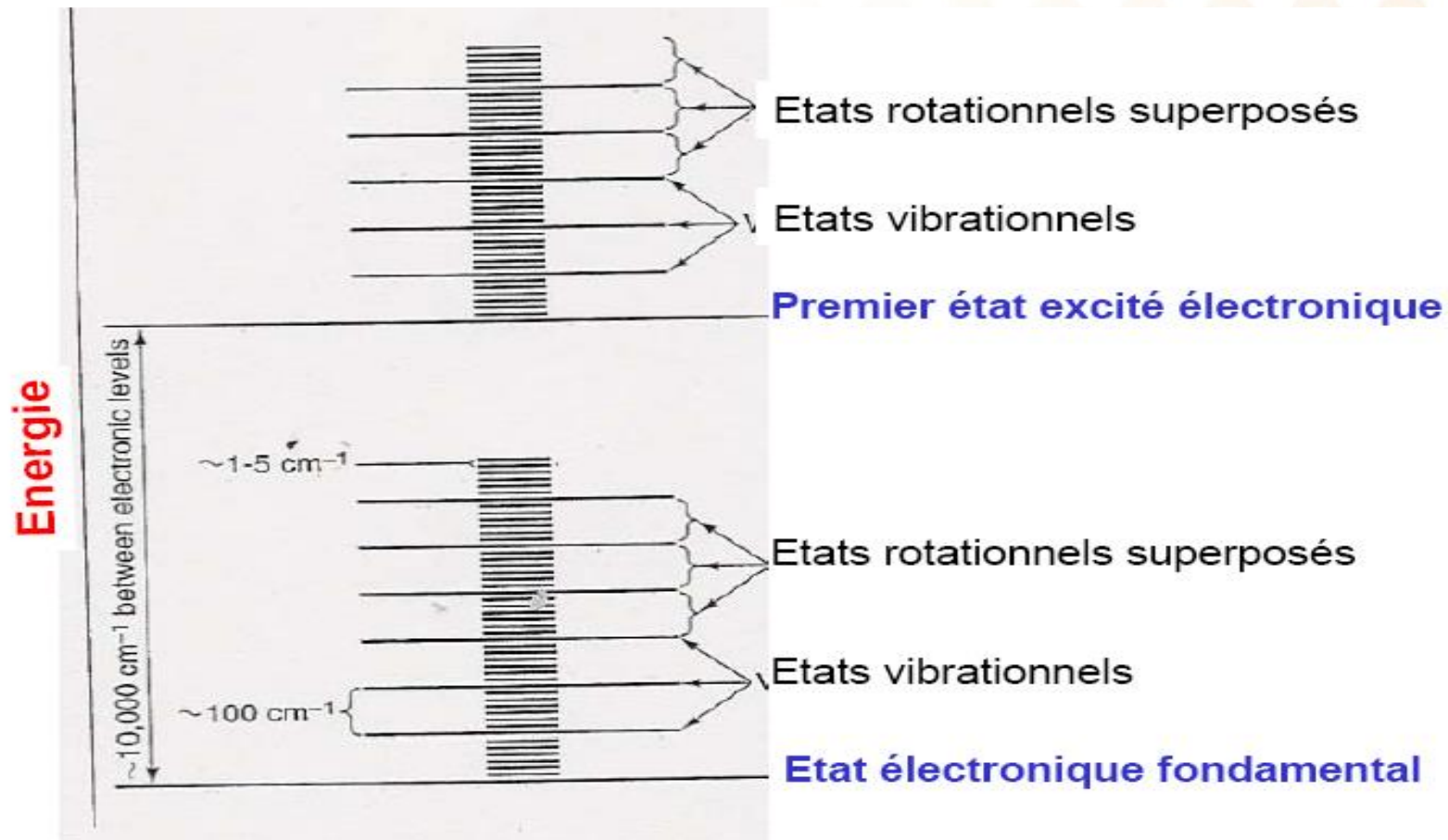
Les 3 formes d'énergies sont fonction des nombres quantiques :

J pour la rotation

v pour la vibration

n pour l'énergie électronique

➤ 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 :



Répartition d'une population de molécules sur les divers niveaux d'énergie

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

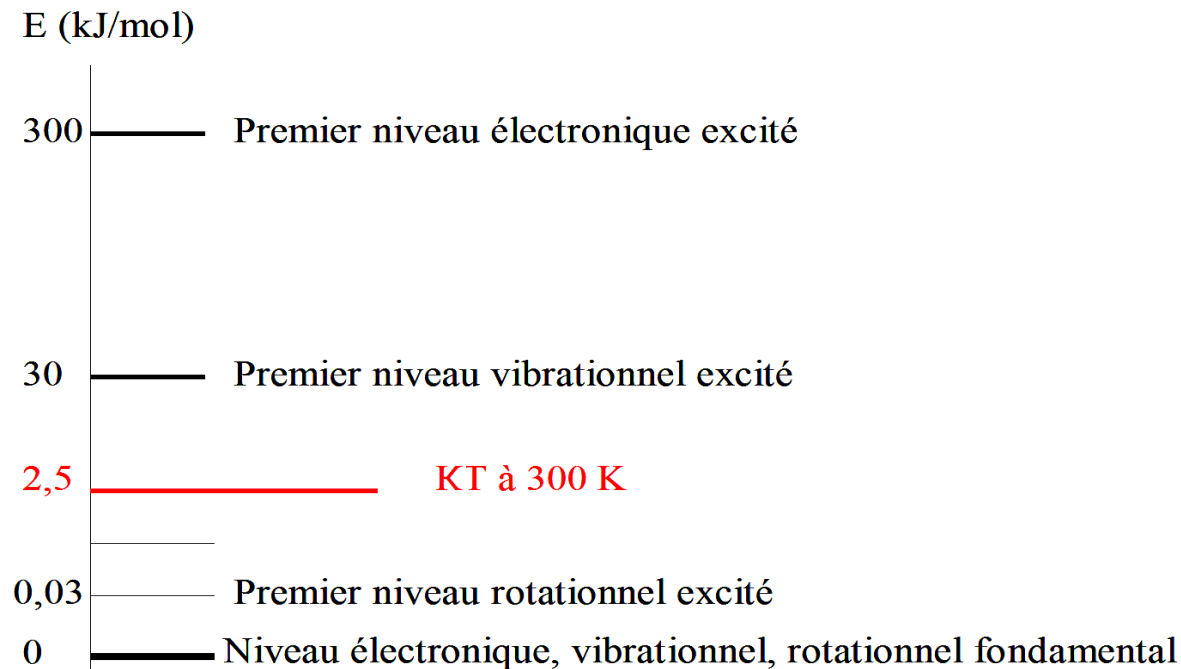
E_i et E_0 : énergie des états i et 0 respectivement

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

T : température en Kelvin

Soit kT : énergie A la température ordinaire (300 K),
 $kT \approx 2,5 \text{ kJ/mol}$

premier niveau vibrationnel excité
&
premier niveau électronique excité } énergies $> kT$



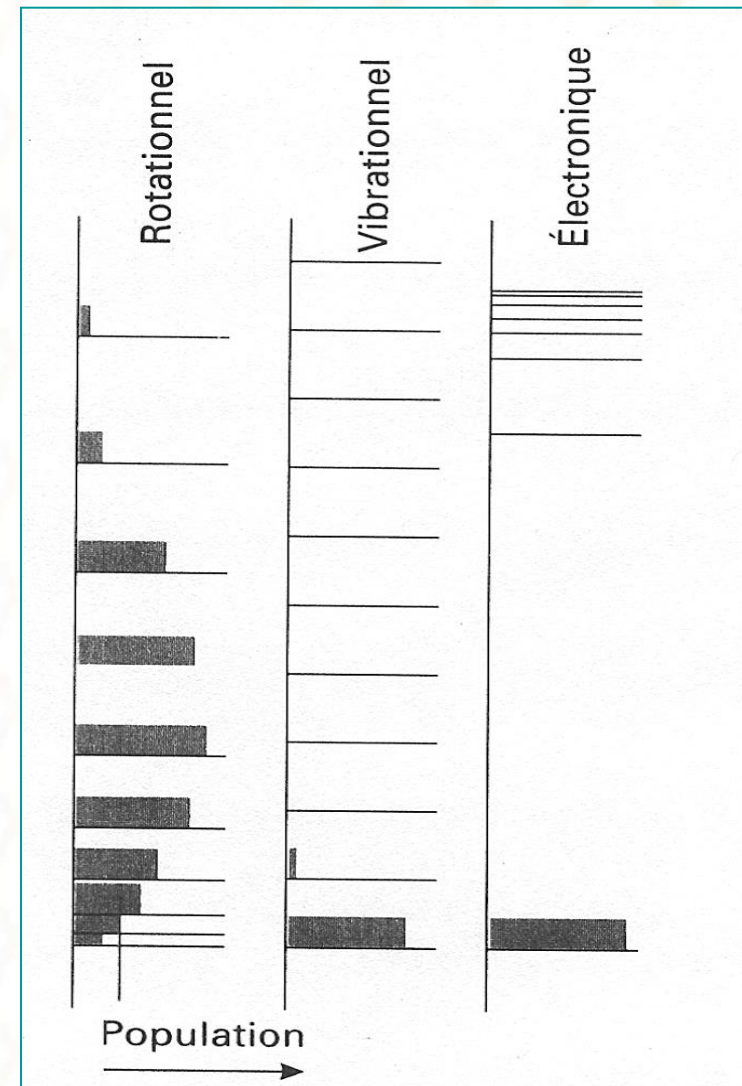
Selon la relation de Boltzmann

électronique: seul le niveau fondamental est peuplé

vibrationnel: niveau vibrationnel fondamental peuplé par plus de 90 % des molécules, quelques % sur le premier niveau excité

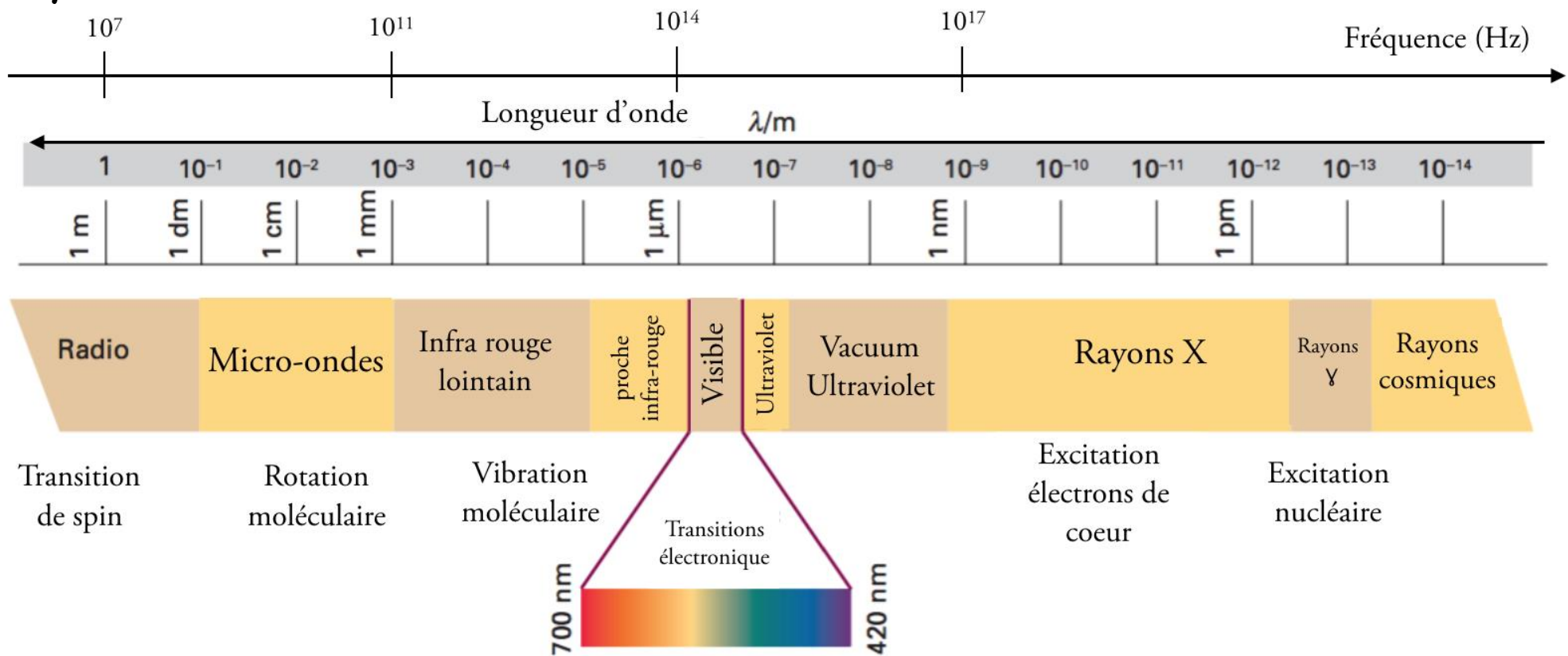
rotationnel: un certain nombre de niveaux rotationnels largement peuplés

à T ambiante



LES DIVERSES SPECTROSCOPIES

A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique, correspond un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement.



LES DIVERSES SPECTROSCOPIES

Selon la fréquence de la radiation, donc selon l'énergie émise, on provoque des effets au niveau : atomique, électronique ou moléculaire. D'où plusieurs techniques différentes

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

Spectroscopies optiques : utilisant des radiations
RX, UV, visibles et IR

mécanisme dipolaire électrique

Spectroscopies hertziennes : utilisant micro-ondes
et ondes radio

mécanisme dipolaire magnétique

Domaine UV / Visible : entre 200 et 800 nm

Le rayonnement est énergétique et il va pouvoir affecter les électrons des orbitales atomiques périphériques et/ou des orbitales moléculaires. Ces interactions sont utilisées notamment dans **la spectroscopie d'émission atomique (SEA), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la spectroscopie moléculaire (UV-Vis).**

Domaine Micro-ondes : Entre 3 mm et 3 cm

Le rayonnement est très faiblement énergétique et ne peut affecter que les modes de rotation des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans **la spectroscopie micro-onde. Rotation autour des liaisons**

Domaine des ondes radio : $\lambda \approx 3 \text{ m}$, fréquence 60 et 600 Hz
ces fréquences sont capable de produire des modifications de l'alignement des aimants qui sont les noyaux dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans **la spectroscopie RMN** qui met en jeu les moments magnétiques des noyaux.

Domaine des γ et des RX

Le rayonnement est extrêmement énergétique et il va pouvoir affecter les électrons des orbitales atomiques profondes. Il est Capable de promouvoir les électrons des atomes depuis les couches internes vers les couches externes. Ces Interactions sont utilisées notamment dans **la spectroscopie γ et dans la fluorescence X**.

Domaine IR : Entre 2,5 et 25 μm

De l'infrarouge (IR) le rayonnement est faiblement énergétique et ne peut affecter principalement que les modes de vibration des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la **spectroscopie IR et spectroscopie Raman**.