

Université Mohammed Seddik Ben Yahia-Jijel
Faculté des Sciences exactes et informatique
Département de Physique

Techniques Spectroscopiques

Cours pour M2: Physique des Matériaux
2023-2024

M.A. Lahmer

Plan du cours

Techniques Spectroscopiques

Introduction générale

Chapitre 1:

Spectroscopie Infra-rouge (IR)

Chapitre 2:

Spectroscopie Raman

Chapitre 3:

Spectroscopie électronique

Chapitre 4:

Ellipsométrie Optique

Chapitre 5:

Photoluminescence et XPS

Chapitre 6:

Spectroscopie de masse (SM)

Chapitre 7:

Méthodes de résonances (RMN, ..)

Chapitre 8:

Méthodes électriques

Introduction générale

Les matériaux sont probablement plus profondément ancrés dans notre culture que la plupart d'entre nous ne le pensent. Transport, logement, habillement, communication, loisirs et production alimentaire - pratiquement tous les segments de notre vie quotidienne sont influencés à un degré ou à un autre par les matériaux.

La caractérisation donc des matériaux est une étape indispensable afin de contrôler les propriétés et les performances de ces derniers. Dans ce contexte, les méthodes de caractérisation (dites aussi techniques spectroscopiques) jouent un rôle important dans la détermination de la composition, la structure, et les propriétés physiques et chimiques des nouveaux matériaux.

Introduction générale

La spectroscopie

Par définition, La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre la matière et les radiations électromagnétiques.

Le mot spectroscopie est composé de deux mots dont l'un est un mot latin '*spectrum*' qui signifie en latin spectre, fantôme, ou plus généralement illusion.

Si la matière, les atomes, ou les molécules absorbent de l'énergie, il s'agit donc de spectroscopie d'absorption telle que IR, et UV-Vis.

Si la matière, les atomes, ou les molécules émettent de l'énergie, il s'agit donc de spectroscopie d'émission telle que XPS, et photoluminescence.

Introduction générale

Applications de la spectroscopie

La spectroscopie occupe une place très particulière en chimie, en physique et dans les sciences en général.

Chimie

Elle est capable de fournir des réponses précises à certaines des questions les plus approfondies, notamment celles concernant la structure atomique et moléculaire. Pour les petites molécules, Elle peut fournir des valeurs précises des longueurs et des angles de liaison. Pour les molécules plus grosses, des détails de conformation peuvent être obtenus. Une molécule est-elle plane? Si elle n'est pas plane, quelle est la barrière énergétique pour quelle devienne plane?

Introduction générale

Applications de la spectroscopie

Astronomie

La spectroscopie fournit des techniques essentielles à l'analyse chimique et à l'étude de la composition des planètes, des comètes, des étoiles et du milieu interstellaire.

Science des matériaux

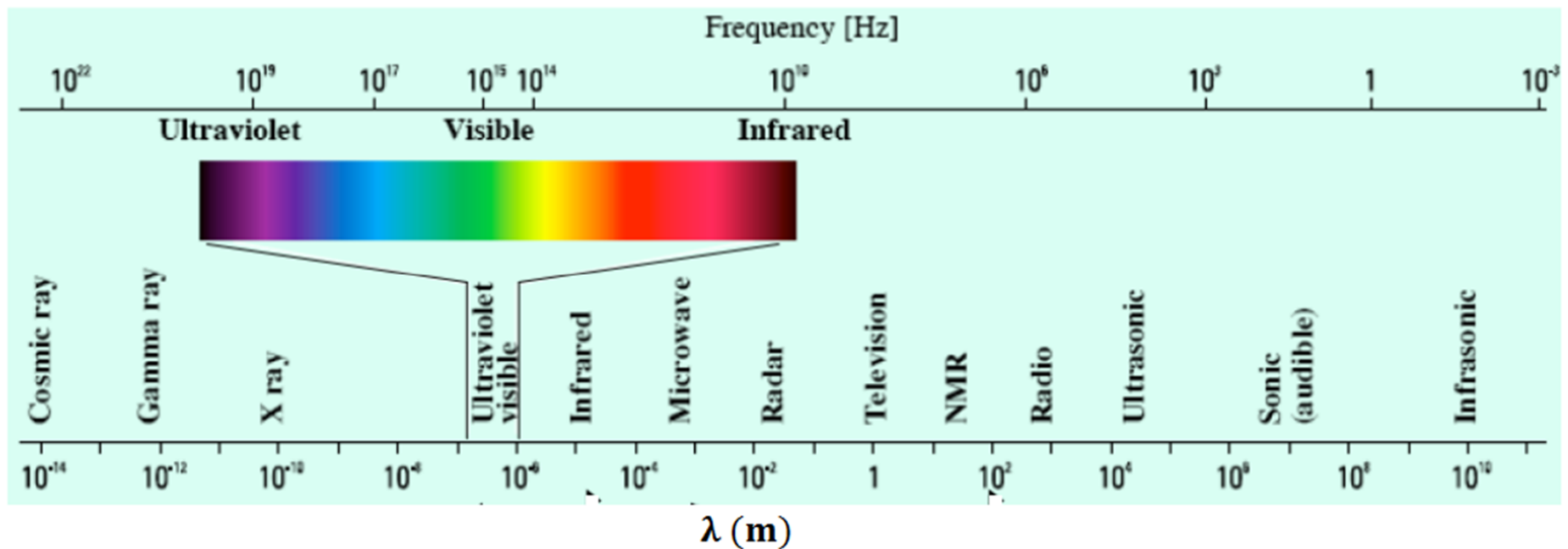
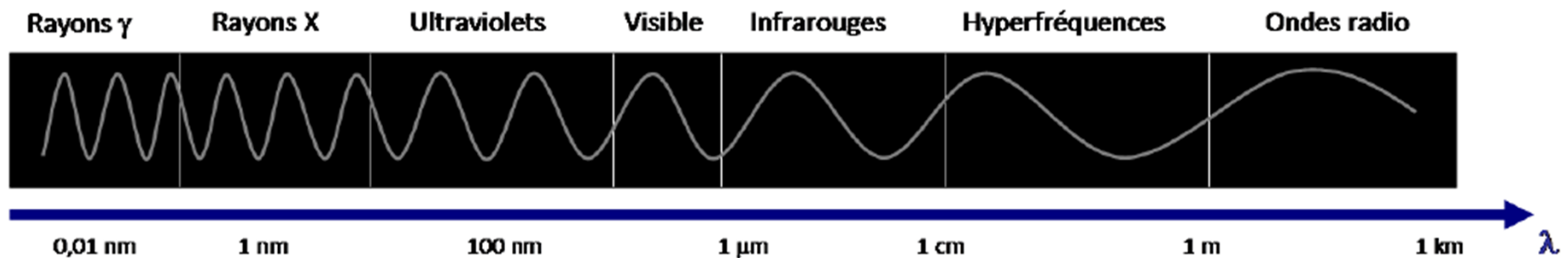
Les techniques spectroscopiques sont largement utilisés pour l'analyse des matériaux, la détermination de leurs compositions, leurs propriétés optiques et magnétiques.

Biologie

Les techniques spectroscopiques sont largement utilisés pour en biologie pour la détermination de la structure des protéines, Enzymes, Virus, ..etc et aussi leurs propriétés.

Introduction générale

Le spectre électromagnétique



Introduction générale

Le spectre électromagnétique représente la répartition en énergie (**E**: eV), longueur d'onde (**λ** : Å) ou bien en fréquence (**ω** : **Hz**) des ondes électromagnétiques.

Une onde électromagnétique est caractérisée par une longueur d'onde (**λ**), une fréquence (**ω** ou **ν**), et un nombre d'onde (**$\bar{\nu}$**). Ces grandeurs sont liées entre eux par les relations suivantes:

$$\omega = 2\pi\nu$$

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

$$\nu = c/\lambda$$

Avec c c'est la vitesse de la lumière.

En plus de la nature ondulatoire, la lumière (photons) présent aussi une nature corpusculaire.

Le photon est une particule qui se déplace par la vitesse c et possède une énergie (**E**) bien quantifié:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$: est la constant de Planck

Introduction générale

Structure et énergie d'une molécule

L'Atome est constituée d'un nombre d'électrons qui tournent autour d'un noyau dans des orbitaux appelés orbitaux atomiques.

Une molécule est formée de deux atomes ou plus liées entre eux de telle sorte que son énergie totale est inférieure à la somme des énergies des constituants. Généralement, ces atomes sont liés entre eux par des liaisons ioniques ou covalentes.

La molécule possède:

- un mouvement interne des électrons et donc une *énergie électronique* (E_{el}).

Introduction générale

Structure et énergie d'une molécule

- un mouvement de vibration des atomes et donc une *énergie Vibrationnelle* (E_{vib}).
- un mouvement de rotation des atomes et donc une *énergie rotationnelle* (E_{rot}).

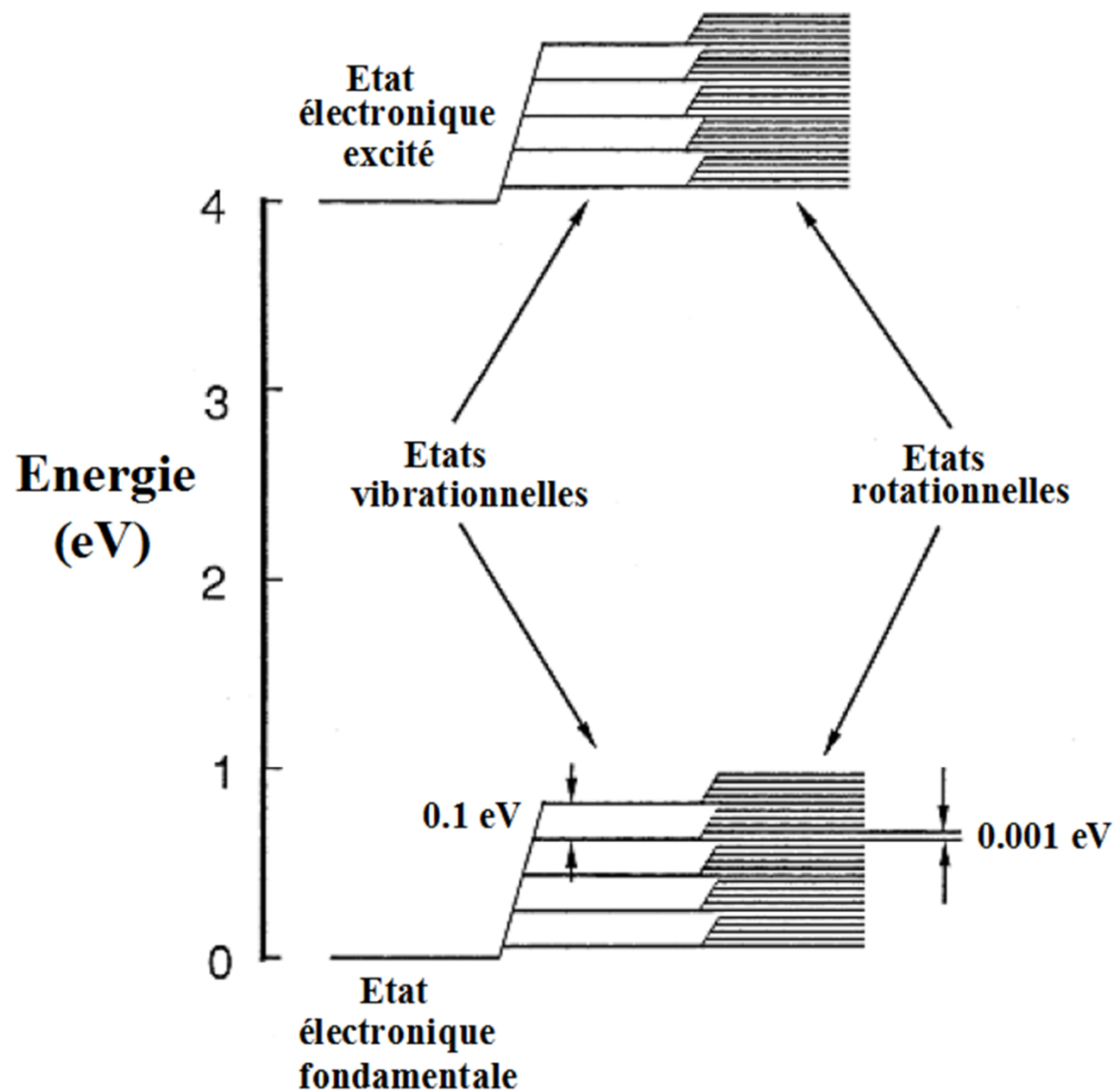
En première approximation, l'énergie de la molécule peut être donnée par:

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

Ces trois quantités ont des ordres de grandeurs différents et généralement on a:

$$E_{el} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$$

Introduction générale



Introduction générale

Domaine	Rayons X	UV	Visible	Infrarouge proche	Infrarouge lointain	Micro-ondes	Ondes radio
Type d'excitation	Transitions électroniques des électrons de cœur	Transitions électroniques des électrons de valence		Transitions vibrationnelles	Transitions rotationnelles		Transitions des états du spin nucléaire
Technique spectroscopique	RX	UV-Vis		IR			RMN

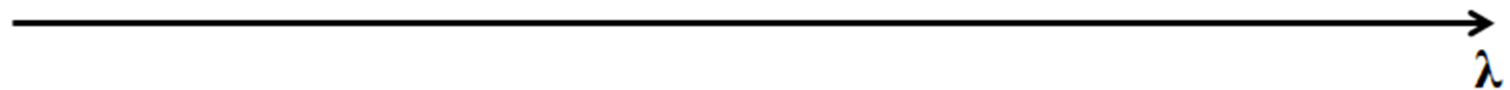
50nm

800 nm

20 μ m

1mm

1m



Introduction générale

Principaux types de spectroscopie

Le choix d'une technique spectroscopique est lié principalement au type de la cible (atome, molécule, solide, liquide, ..etc) et aussi au type d'information à extraire.

1. Atomes:

Spectroscopie d'absorption atomique (appelée aussi spectres atomiques ou spectres de raies); elle implique une excitation électronique.

2. Molécules:

- *Spectroscopie micro-ondes* : elle implique une excitation rotationnelle.
- *Spectroscopie infrarouge et Raman* : elle implique une excitation vibrationnelle et rotationnelle.

Introduction générale

- *Spectroscopie UV-visible* : elle implique une excitation électronique accompagnée de modifications vibrationnelles et rotationnelles.
- *Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire* (RMN) : elle implique une excitation de noyaux atomiques magnétiques dans un champ magnétique, induite par une radiation RF.
- *Spectrométrie de masse* (SM) : bombardement des molécules par des électrons d'énergie moyenne et détermination de la distribution et de la masse des fragments chargés résultants.

Introduction générale

3. Solide:

- *Spectroscopie infrarouge et Raman* : elle implique une excitation vibrationnelle et rotationnelle.
- *Spectroscopie UV-Vis* : elle implique une excitation électronique accompagnée de modifications vibrationnelles et rotationnelles.
- *Spectroscopie XPS*: elle implique une excitation des électrons du cœur.
- *Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)* : elle implique une excitation de noyaux atomiques magnétiques dans un champ magnétique, induite par une radiation RF.

Introduction générale

Phénomènes spectroscopiques

1. Absorption

Sous l'action d'un faisceau lumineux d'énergie $E = h\nu$, une transition électronique dans un système matériel d'un niveau d'énergie E_i vers un niveau d'énergie E_f peut avoir lieu si $E_f - E_i = h\nu$ en absorbant le photon d'énergie E .

2. Emission

Dans un système excité, un électron situé initialement dans un niveau d'énergie E_f peut émettre spontanément un photon d'énergie $E_f - E_i = h\nu$ pour descendre à un niveau inférieur E_i .

Introduction générale

Phénomènes spectroscopiques

3. Diffusion

La diffusion est le changement de direction d'une radiation de fréquence ν_0 après collision avec une cible solide et nous distinguons 2 types possibles:

- ***Diffusion Rayleigh***: la collision dans ce cas est de type élastique qui conserve l'énergie et la fréquence de la radiation incidente ($\nu_d = \nu_0$).
- ***Diffusion Raman***: la collision dans ce cas est de type inélastique qui ne conserve plus l'énergie et la fréquence de la radiation incidente ($\nu_d \neq \nu_0$).

Introduction générale

Techniques spectroscopiques basée sur l'absorption

Technique	Spectrométrie Mossbauer	Spectrométrie d'absorption des rayons X	Spectrométrie UV-Vis	Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	Spectrométrie IR
Région spectrale	RX	RX	UV-Vis	UV-Vis	IR
Spectrométrie Raman	Spectrométrie micro-ondes	Spectrométrie Raman	Spectrométrie de résonance de spin d'électron	Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	
IR	micro-ondes	IR	micro-ondes	Ondes radio	

Introduction générale

Techniques spectroscopiques basée sur l'émission

Technique	Spectrométrie Mossbauer	Spectrométrie de Fluorescence X	Spectrométrie de Fluorescence moléculaire	Spectrométrie de phosphorescence moléculaire	Spectrométrie de Fluorescence atomique
Région spectrale	UV-Vis	RX	UV-Vis	UV-Vis	UV-Vis
Technique	UPS	XPS			
Région spectrale	UV-Vis	RX			