

PRINCIPES GENERAUX DE LA SPECTROSCOPIE

I - INTRODUCTION

L'interaction de la lumière avec la matière est à l'origine de la majeur partie des phénomènes électriques, magnétiques, optiques et chimiques observables dans notre environnement proche.

Exemple 1 : Arcs en ciel

Les arcs-en-ciel sont produits par la décomposition de la lumière du Soleil en ses différentes couleurs par la présence de gouttelettes d'eau dans l'air.

C'est Isaac Newton (1642-1727) qui, le premier, observa de façon scientifique le phénomène de séparation des couleurs en notant qu'un prisme de verre pouvait diviser un faisceau de lumière blanche en les différentes couleurs de l'arc-en-ciel. Cela se passait vers la fin du XVII^{ème} siècle.

Exemple 2 : Etoiles

Les étoiles et les astres en général ne sont pas atteignables et seul leur rayonnement parvient à nous. Les astronomes ont dû se résoudre à « *faire parler* » la lumière. Ils ont donc été rapidement amenés à se poser les questions suivantes : pourquoi un astre est-il lumineux ? Quelle est la relation entre la matière et la lumière ? Ces premières réflexions sont à l'origine de la spectroscopie.

II - DEFINITION ET APPLICATIONS

II.1 - Définition

La spectroscopie est l'étude des rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. Celle-ci effectue une transition d'un état quantique à un autre état quantique.

II.2 - Applications

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 de recherche, les méthodes spectroscopiques permettent de mesurer des cinétiques de réaction ou de déterminer les mécanismes réactionnels. Ce sont les outils les plus puissants de détermination des structures et d'identification des molécules.

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu sur les principes de base qui régissent les interactions onde-matière. Puis nous présenterons brièvement les divers types de spectres et de spectroscopies.

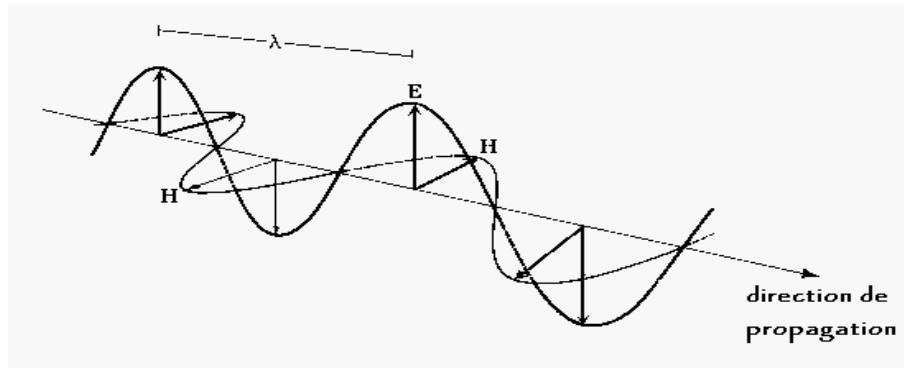
III - DUALITE ONDE - CORPUSCULE

III.1 - Dualité de la lumière

III.1.1. La théorie ondulatoire du rayonnement électromagnétique

De façon simplifiée, on peut considérer l'onde comme formée d'un champ électrique et d'un champ magnétique périodiques en phase, perpendiculaires entre eux et

perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde. Cette propagation se fait à une vitesse d'environ $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹.



Propagation de l'onde électromagnétique

La fréquence ν de l'oscillation périodique des champs caractérise la nature de la radiation. La longueur d'onde λ , distance qui sépare deux maxima successifs, est liée à la fréquence par la relation : $\lambda = c/\nu$.

Tout rayonnement est porteur d'une énergie E dont la valeur dépend de la fréquence.

III.1.2 - La théorie corpusculaire du rayonnement électromagnétique

La propagation de l'onde est bien décrite par la théorie ondulatoire. Cependant, l'interaction du rayonnement avec la matière a conduit à attribuer également une nature corpusculaire à l'onde électromagnétique.

Le rayonnement électromagnétique se comporte comme un flux de particules, **les photons ou quanta**, se déplaçant à la vitesse de la lumière.

L'énergie d'un photon est donnée par l'équation de Bohr :

$$E = h\nu$$

où $h = 6,624 \cdot 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck et ν est la fréquence classique de l'onde.

III.2 - Dualité de la matière

Postulat de de Broglie

Après la quantification du champ électromagnétique par Einstein en lui donnant un caractère corpusculaire, Louis de Broglie, à son tour, reprend le dualisme "onde-corpuscule" et attribue l'aspect ondulatoire à toute particule constituant la matière :

De la même façon que les ondes peuvent se comporter comme des particules, les particules peuvent se comporter comme des ondes.

En 1924, de Broglie associa donc à toute particule matérielle douée d'une quantité de mouvement $p=mv$ une longueur d'onde dite onde de de Broglie : $\lambda=h/p$ où h est la constante de Planck.

IV - INTERACTION RAYONNEMENT - MATIERE

IV.1 - L'effet photoélectrique

Le 14 décembre 1900, Max Planck émit une hypothèse révolutionnaire selon laquelle les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement se font par des quantités finies et élémentaires d'énergie appelées quanta (quanta est le pluriel de quantum, celui-ci signifie quantité en latin).

En d'autres termes, l'énergie rayonnée par la matière est proportionnelle à la fréquence du rayonnement avec lequel elle interagit. Planck trouva pour le coefficient de proportionnalité h , appelée depuis constante de Planck, une valeur numérique de $6,624 \cdot 10^{-34}$ joule.seconde.

En résumé, les échanges d'énergie entre matière et rayonnement se font par quanta d'énergie : $\Delta E = h\nu$.

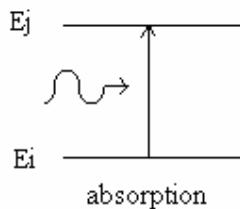
IV.2 - Processus fondamentaux de l'interaction rayonnement - matière

Un système matériel donné (atome, ion, molécule...) peut occuper un certain nombre d'états discrets notés (1), (2)...dont chacun possède une énergie bien déterminée E_1, E_2, \dots

Le système peut dans certaines conditions passer d'un état (i) à un état (j). Les processus à la base des phénomènes spectroscopiques sont: l'absorption, l'émission et la diffusion.

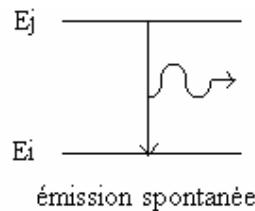
IV.2.1 - Absorption

Si un système matériel est soumis à l'action d'un faisceau de lumière d'énergie donnée, un photon peut être absorbé. Le système passe du niveau d'énergie E_i au niveau E_j : $h\nu = E_j - E_i$.



IV.2.2 - Emission

Un système d'énergie E_j peut émettre spontanément un photon pour descendre sur un niveau inférieur E_i tel que $h\nu = E_j - E_i$.



Le plus simple exemple d'émission spontanée est la lampe à incandescence. Le filament de tungsten est porté à une température d'incandescence par effet joule, dû au courant

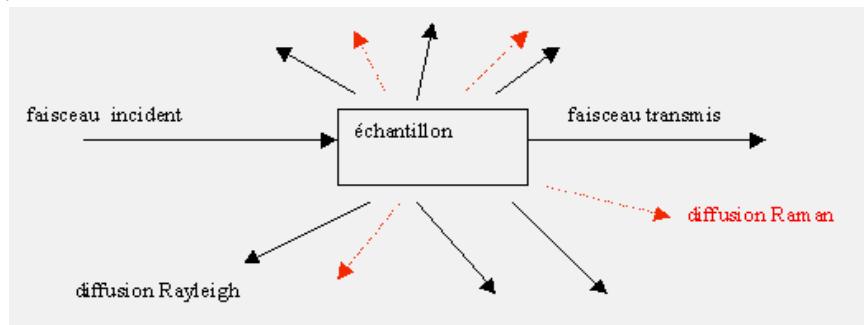
électrique. Les électrons des couches externes des atomes de tungsten sont alors dans un état excité et vont relaxer par émission d'un spectre continu d'ondes.

IV.2.3 - Diffusion

Le **choc** entre la matière et une radiation de fréquence v_0 peut renvoyer le photon dans une autre direction, avec ou sans modification de son énergie. On dit qu'il y a diffusion.

- Lorsque l'énergie n'est pas changée, le choc est dit élastique. Ceci correspond à la **diffusion Rayleigh** ou diffusion élastique, qui conserve la fréquence de l'onde incidente ($v_0 = v_d$; v_d : fréquence de l'onde diffusée).

- Lorsque le photon emprunte ou cède de l'énergie au système, qui passe d'un état E_i à un état E_j , le choc est dit inélastique. Ce phénomène porte le nom de **diffusion Raman** ou diffusion inélastique.



La fréquence de l'onde diffusée vérifie la relation : $h\nu_d - h\nu_0 = |E_i - E_j|$

V - PROBABILITE DE TRANSITION

En physique classique, il peut y avoir échange d'énergie entre une onde électromagnétique de fréquence v et un système possédant une certaine énergie mécanique due à un mouvement périodique de fréquence v_0 .

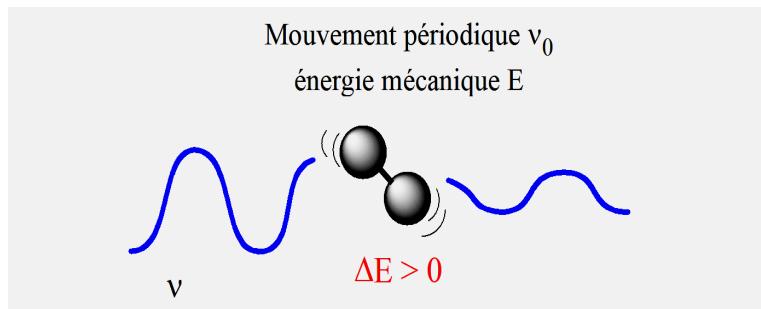


Schéma classique de l'absorption d'énergie électromagnétique convertie en énergie mécanique

L'onde incidente (à gauche) est partiellement absorbée : elle a perdu de l'énergie, ce qui se traduit par la diminution de son amplitude (à droite) notée Q . Cette énergie ΔE est

convertie en énergie mécanique par le système absorbant, dont l'amplitude Q_0 augmente. Cette absorption nécessite deux conditions

- (i) $\nu = \nu_0$ (résonance)
- (ii) $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q} \neq \vec{0}$

La condition (i) signifie que pour qu'une molécule puisse interagir avec une onde électromagnétique, elle doit posséder un dipôle oscillant à la même fréquence que la lumière.

La condition (ii) signifie que le mouvement doit provoquer, à la même fréquence, la variation du moment dipolaire μ du système.

En physique quantique, dans un système dont l'énergie est quantifiée, le phénomène d'absorption ou d'émission d'un photon de fréquence ν se traduit par le passage d'un état initial à un état final.

Ce phénomène est soumis à 2 conditions, équivalents quantiques des conditions (i) et (ii) :

- (iii) $E_f - E_i = h\nu$ (résonance)
- (iv) $\tilde{M}_{ij} = \langle \psi_i | \hat{\mu} | \psi_j \rangle \neq 0$

Dans cette relation (iv) :

- La quantité vectorielle M_{ij} est le **moment de transition**. On peut montrer que la probabilité d'absorption ou d'émission par un système d'un photon $h\nu$ est proportionnelle au carré de cette intégrale.

- ψ_i et ψ_f sont les fonctions d'onde du système à l'état initial et final respectivement.

- L'opérateur $\hat{\mu}$ est l'**opérateur associé au moment dipolaire**. Ce moment peut être électrique ou magnétique.

Le couplage rayonnement-matière peut s'effectuer entre le moment dipolaire électrique du système et le champ électrique de la radiation. On parle alors de **transitions dipolaires électriques**.

Le couplage peut également s'établir entre le moment dipolaire magnétique et le champ magnétique de la radiation. On a affaire, dans ce cas, à des **transitions dipolaires magnétiques**.

L'étude des conditions de transition précédentes par la mécanique quantique a conduit à établir des **règles de sélection en fonction des nombres quantiques**. Elles précisent, parmi toutes les transitions énergétiquement possibles celles qui donnent lieu à une transition : les **transitions permises**, et celles qui n'y donnent pas lieu : les **transitions interdites**.

VI - DIFFERENTES FORMES D'ENERGIE

On distingue 4 modes de mouvement, et donc d'énergie, pour les molécules :

- ⇒ La translation
- ⇒ La rotation
- ⇒ La vibration
- ⇒ Electronique (déformation du nuage)

Une première simplification consiste à séparer le mouvement de translation uniforme d'ensemble de la molécule dont l'énergie n'est pas quantifiée.

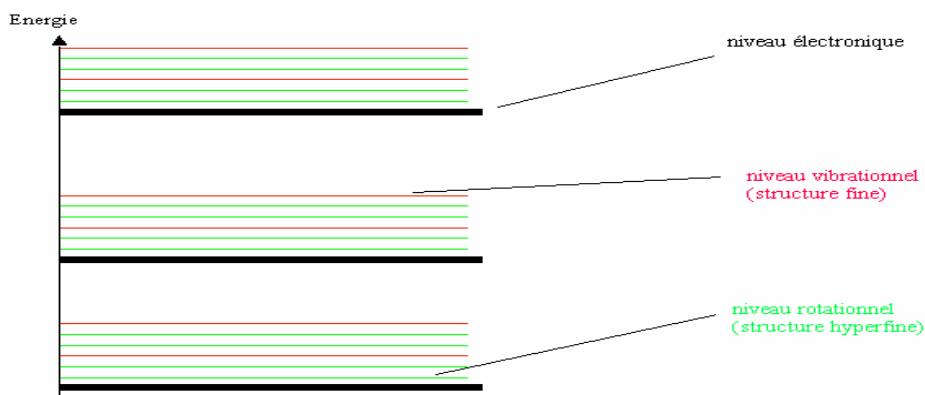
Ensuite, on distingue électrons et noyaux, particules de masses très différentes (les noyaux sont 10^3 à 10^5 fois plus lourds). Les mouvements des électrons sont donc « beaucoup plus rapides » que ceux des noyaux.

Les mouvements des électrons pourront être étudiés en considérant les noyaux comme fixes (approximation de Born-Oppenheimer).

Ceci revient à séparer les énergies : d'une part l'énergie électronique E_e et d'autre part l'énergie due au mouvement des noyaux dont on distingue deux composantes : l'énergie de vibration E_v et l'énergie de rotation E_r .

Ainsi, on peut écrire l'énergie totale sous la forme : $E_T = E_e + E_v + E_r$. 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 :

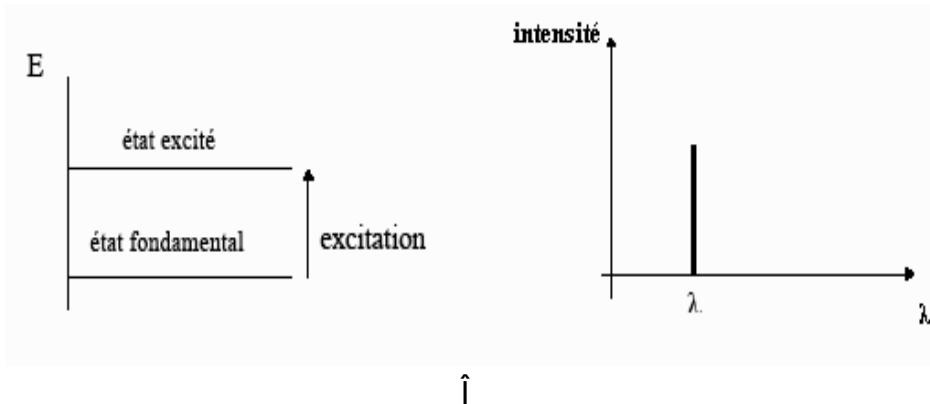


VII - LES TYPES DE SPECTRES

L'interaction de la matière avec un rayonnement électromagnétique provoque des transitions qui se manifestent par des spectres de raies ou de bandes.

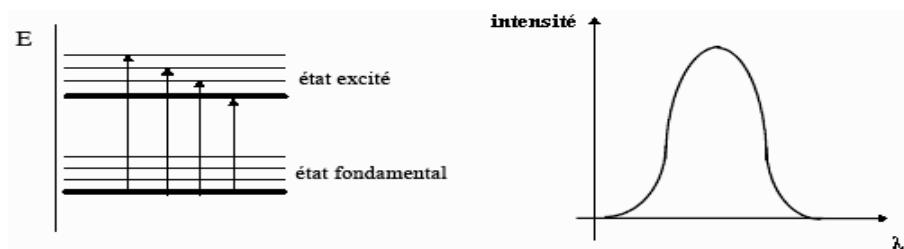
VII.1 - Spectres de raies

Dans un atome, une variation de l'énergie électronique donne naissance à une seule raie spectrale. La position de chaque raie correspond à une radiation monochromatique.



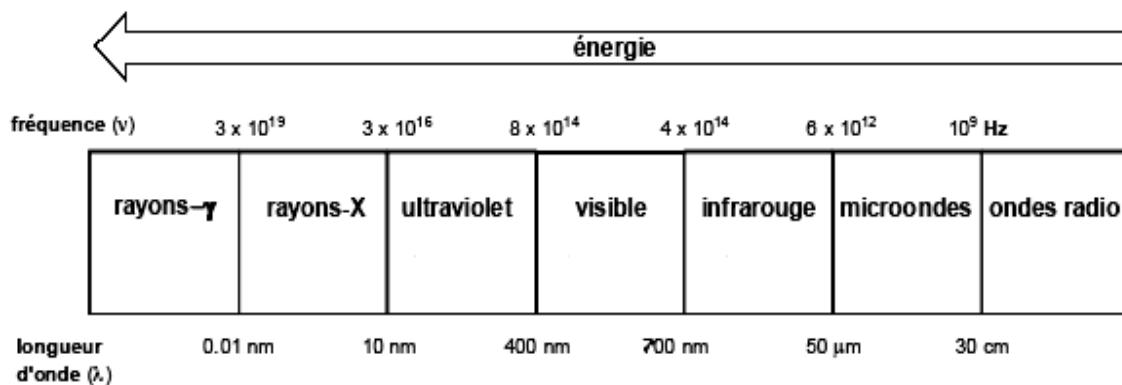
VII.2 - Spectres de bandes

Théoriquement, le spectre d'une molécule est un spectre de raies (quantification, valeurs discrètes d'énergie). Cependant, outre les niveaux électroniques, il existe d'autres niveaux d'énergie entre lesquels on peut expérimentalement observer des transitions. Ainsi, une transition entre deux niveaux électroniques peut conduire à une modification des énergies à la fois de vibration et de rotation, donc à un ensemble de transitions d'énergies très voisines ce qui conduit à un spectre de bandes.



VIII - SPECTRE ELECTROMAGNETIQUE

La région visible du spectre de la lumière solaire ne représente qu'une petite partie du spectre total. Il existe d'autres régions invisibles caractérisées par des longueurs d'onde différentes et précisées sur la figure représentant le spectre électromagnétique. Ce dernier représente donc un *ensemble continu des ondes électromagnétiques connues, classées dans l'ordre de leurs longueurs d'onde, de leurs fréquences et de leurs énergies*.



Spectre électromagnétique

ZK- 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.

ZK.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.

ZK.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.

ZK.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.

ZK.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.

ZK.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.

ZK.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.

ZK.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.

ZK.6 - Spectroscopies en ondes radio

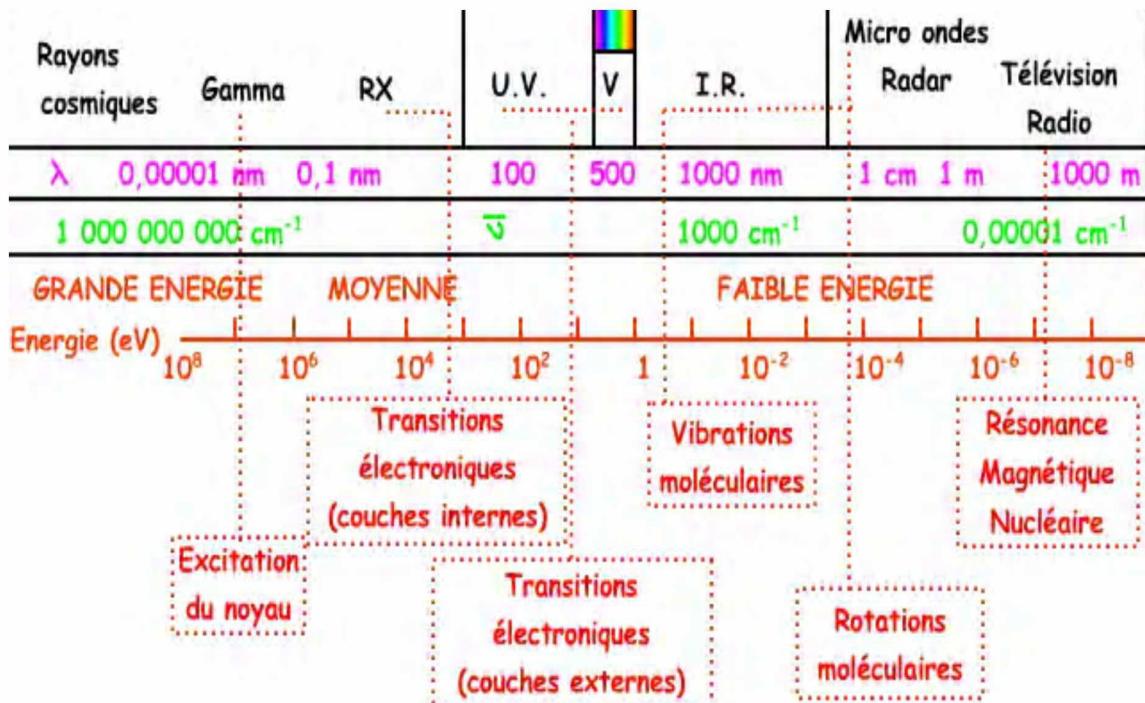
Deux principaux types de spectroscopies se rattachent à cette région : la résonance magnétique nucléaire et la résonance nucléaire quadrupolaire.

* 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.