

## Chapitre 6 : Spectroscopies moléculaire et atomique

### 1. Définition et applications

La spectroscopie est l'étude des rayonnements électromagnétiques *absorbés*, *émis* ou *diffusés* par la matière.

Parmi ses applications : (i) identification des constituants élémentaires de la matière (atomes ou molécules) ; (ii) détermination de la structure et les niveaux énergétiques des atomes et molécules ; (iii) dosages.

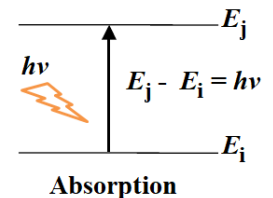
### 2. Absorption, émission et diffusion des rayonnements

En 1900, Max Planck a démontré que l'énergie des rayonnements est quantifiée ( $\Delta E = h\nu$ ), et le système matériel (atomes, molécules) peut passer d'un état quantique « i » d'énergie «  $E_i$  » à un autre « j » d'énergie «  $E_j$  » sous l'effet d'irradiation par un rayonnement. La transition entre niveaux énergétiques est permise si :

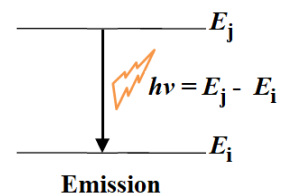
(a) L'énergie du photon ( $h\nu$ ) absorbée ou émise est égale à différence énergétique ( $\Delta E = E_j - E_i$ ) entre les deux niveaux i et j.

(b) L'interaction photon-système (absorption, l'émission ou diffusion) provoque une variation du moment dipolaire électrique ou magnétique.

• **Absorption** : se produit quand le système matériel absorbe un photon d'énergie  $h\nu$ , et passe donc d'un niveau énergétique  $E_i$  à un niveau plus énergétique  $E_j = E_i + h\nu$



• **Emission** : c'est le processus inverse de l'absorption : le retour spontané du système du niveau  $E_j$  à un niveau moins énergétique  $E_i$  est accompagné par l'émission d'un photon d'énergie :  $h\nu = E_j - E_i$



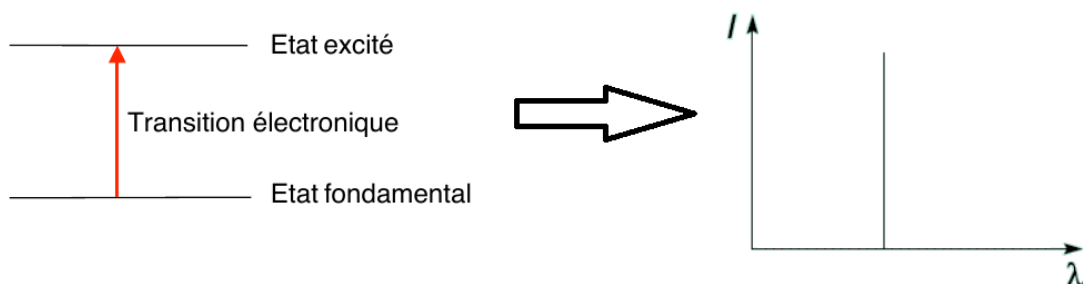
• **Diffusion** : quand un système matériel est exposé à une radiation de fréquence  $\nu_i$  et d'énergie  $E_i$ , le système peut renvoyer cette radiation (photon) dans une autre direction : c'est le phénomène de diffusion Si :

$\nu_f$  (photon diffusé) =  $\nu_i$  (photon incident)  $\rightarrow E_f = E_i$  : la diffusion est dite élastique (diffusion Rayleigh)

$\nu_f$  (photon diffusé)  $\neq \nu_i$  (photon incident)  $\rightarrow E_f \neq E_i$  : la diffusion est dite inélastique (diffusion Raman)

### 3. Types des spectres

a) **Spectre de raies** : l'absorption (ou l'émission) d'un rayonnement par un atome donne naissance à une seule raie spectrale. La position de chaque raie correspond à une radiation monochromatique.



Exemples d'applications : spectroscopie atomique d'absorption et d'émission

b) **Spectre de bandes** : l'énergie totale  $E_{tot}$  d'une molécule soumise à l'action d'un rayonnement

électromagnétique s'écrit comme suit :  $E_{tot} = E_T + E_n + E_v + E_J$

Où :  $E_T$  est l'énergie de translation (n'est pas quantifiée) ;  $E_n$  est l'énergie électronique de la molécule résultant des transitions entre niveaux électroniques ( $S_0, S_1, S_2$ ) ;  $E_v$  est l'énergie de vibration ; et  $E_J$  est l'énergie de rotation. Les trois énergies ( $\Delta E_n \gg \Delta E_v \gg \Delta E_J$ ) sont quantifiées et sont fonction des nombres quantiques suivants :  $n$  pour l'énergie électronique,  $v$  pour la vibration, et  $J$  pour la rotation. La présence des niveaux énergétiques de vibration et de rotation (voir figure ci-dessous) très voisines conduit à l'élargissement du spectre : c'est le **spectre de bandes**

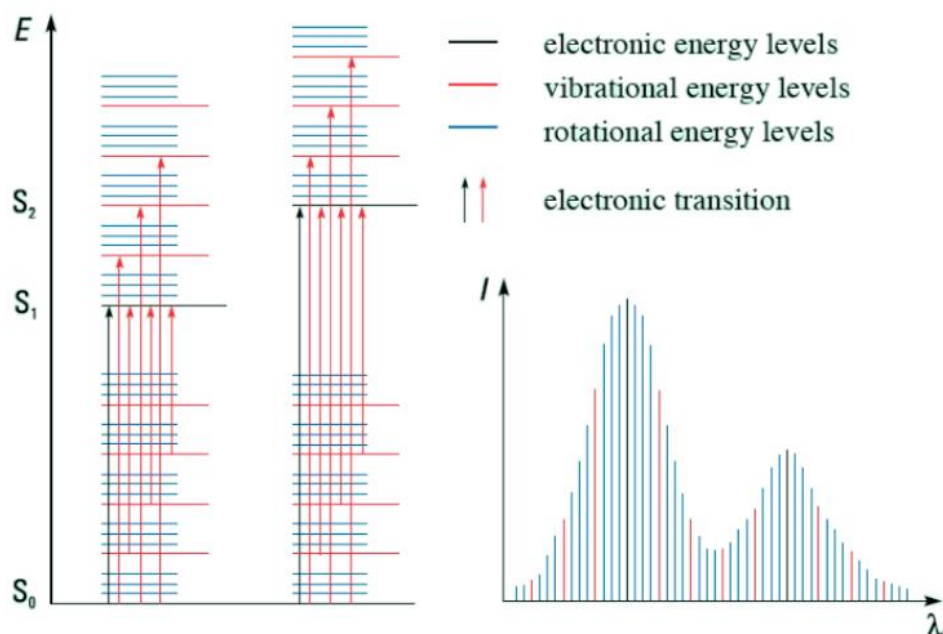
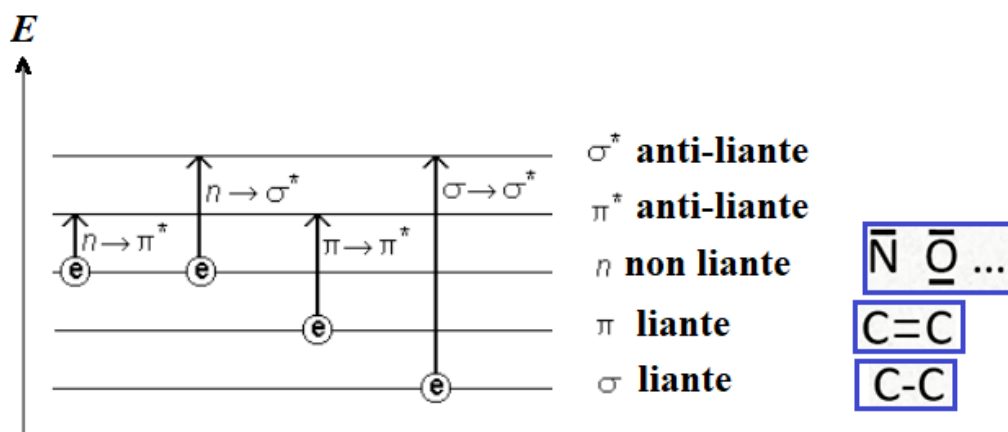


Figure : à droite → diagramme énergétique d'une molécule ; et à gauche → spectre de bandes

Exemples d'applications : spectroscopie UV-Visible, fluorimétrie, spectroscopie IR

#### 4. Transitions électroniques dans les composés organiques

Dans le cas des composés organiques, les transitions électroniques résultent du passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ( $\sigma$  et  $\pi$ ) ou non liantes (doublet non liant  $n$ ) remplies, vers des orbitales moléculaires anti-liantes non remplies ( $\sigma^*$  et  $\pi^*$ ).



## 5. Population des niveaux d'énergie

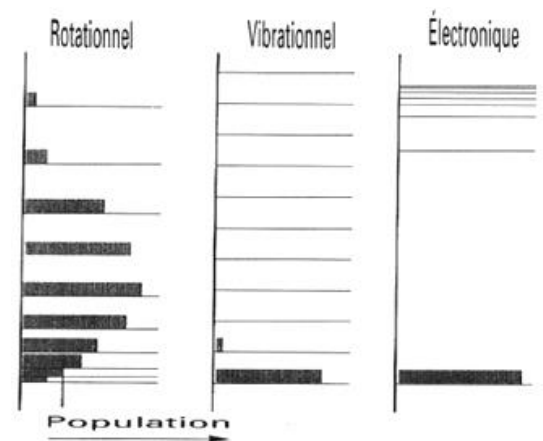
Sous l'effet d'un échange énergétique (par exemple absorption d'un rayonnement ou porter le système matériel à des températures élevées), le système matériel évolue d'un état énergétique à un autre, et une particule du système peut se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états. A l'équilibre thermodynamique (pas d'échange ni de particules ni d'énergie), la **loi de distribution de Maxwell - Boltzmann** permet de connaître la répartition d'une population d'atomes ou molécules sur les divers niveaux énergétiques :

$$\frac{N_e}{N_0} = \frac{g_e}{g_0} e^{-(E_e - E_0)/K_B T}$$

$N_e$  : le nombre de particules dans le niveau excité d'énergie  $E_e$  ;  $N_0$  : le nombre de particules dans le niveau fondamentale d'énergie  $E_0$  ;  $g_e$  : le facteur de dégénérescence du niveau (e) ;  $g_0$  : le facteur de dégénérescence de l'état fondamental (le plus souvent égal à 1) ;  $K_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  : la constante de Boltzmann ; et  $T$  : la température en K

Pour les molécules : en utilisant cette relation on démontre qu'à la température ordinaire :

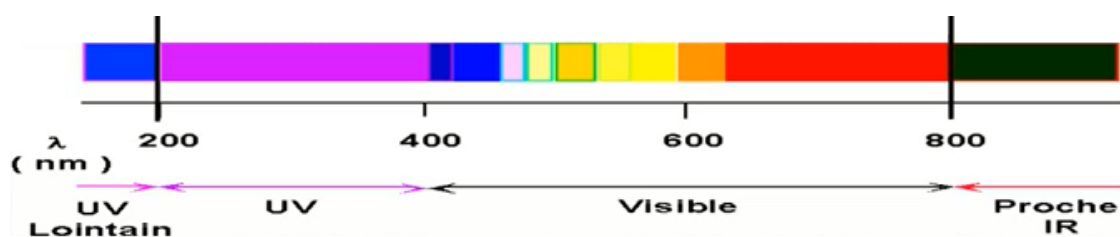
- (i) La majorité des niveaux de rotation sont peuplés ;
- (ii) Le niveau vibrationnel fondamental est peuplé par plus de 90 % ;
- (iii) Quelques % se plaçant sur le premier niveau vibrationnel excité ;
- (iv) Toutes les molécules sont dans l'état électronique fondamental.



## 6. Spectroscopie moléculaire UV-Visible

### 6.1. Principe

Le principe de la spectrophotométrie UV-Vis., repose sur l'absorption d'une radiation monochromatique dans le domaine UV-Vis de fréquence  $\nu$  par les **électrons de valences des molécules**. Après absorption des photons, les électrons de valence dans le niveau fondamental passent à des états excités, et le retour à l'état fondamental se fait par une **relaxation non rayonnante** accompagné par une restitution de l'énergie sous forme de chaleur. Les transitions électroniques s'accompagnent de transitions vibrationnels et rotationnels qui conditionnent l'allure du spectre de bandes d'absorption UV-Vis.

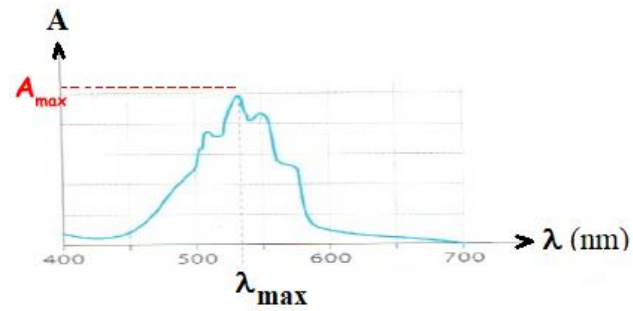


**UV-visible**: [10nm -- 800 nm]; **Visible**: [400 nm (indigo) -- 800 nm (rouge)]

**UV- proche** : [200 nm -- 400 nm (utilisé en pratique)] ; **UV-lointain** : [10 nm -- 200 nm]

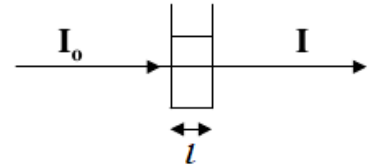
## 6.2. Spectre UV-Visible

C'est l'allure de l'absorbance  $A$  (sans unité) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (en nm). Une bande d'absorption est caractérisée par son intensité maximale  $A_{\max}$  qui correspond à une position en longueur d'onde notée  $\lambda_{\max}$ . Un exemple de spectre d'absorption de permanganate de potassium après traversé de la lumière blanche est montré sur la figure ci-contre.



## 6.3. Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une lumière monochromatique arrive sur une solution absorbante de concentration  $C$ , placée dans une cuve de largeur  $l$  (trajet optique), une partie de l'intensité incidente ( $I_0$ ) de cette lumière est absorbée par la solution et le reste est transmise ( $I$ ).



- L'intensité de la lumière absorbée est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C = \text{Log}_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \text{Log}_{10} \left( \frac{1}{T} \right)$$

$A$  (sans unité) : absorbance ou densité optique

$T = I/I_0$  (sans unité) : représente la transmission (en %  $T$  est la transmittance)

$l$  (cm) : largeur de la cuve (épaisseur traversée par la lumière)

$C$  (mol.L<sup>-1</sup>) : concentration molaire de l'espèce chimique en solution

$\varepsilon$  (mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) : coefficient d'extinction ou d'absorption molaire

⇒ Il dépend de la température, du solvant et la longueur d'onde utilisé

⇒ Si la concentration est exprimée en g/L,  $\varepsilon$  est appelé coefficient d'extinction spécifique

- L'absorbance totale d'un *mélange de deux constituants absorbants* (à condition pas d'interaction entre les deux constituants) est la somme des absorbances partielles des deux substances prises séparément :

$$A_{\text{tot}} = A_1 + A_2 = \varepsilon_1 C_1 l + \varepsilon_2 C_2 l = l(\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2)$$

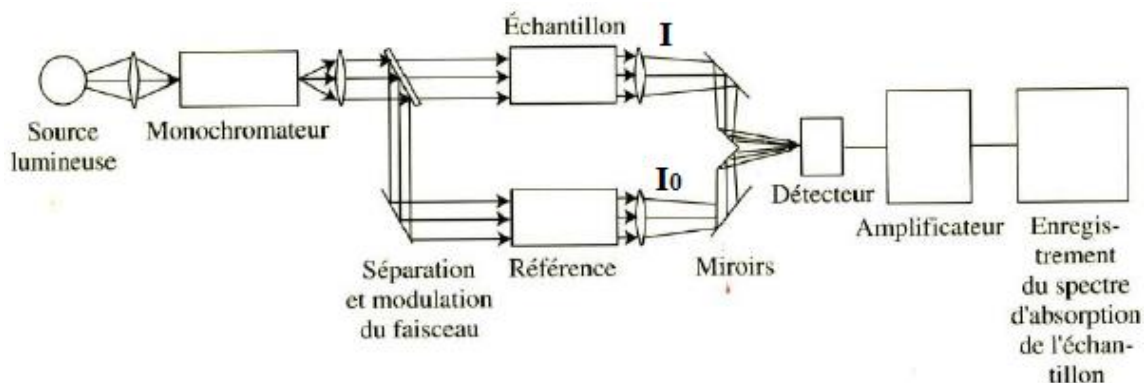
Remarque :  $\text{Log}_{10}(x) = \frac{\text{Ln}(x)}{\text{Ln}(10)} \rightarrow \text{Ln}(x) = 2,3 \text{Log}_{10}(x)$

- Limites de validité de la loi de Beer-Lambert => Les conditions d'utilisation de cette loi sont :

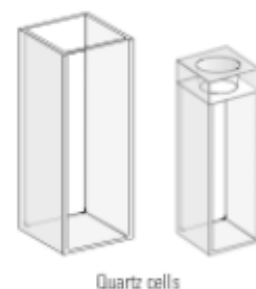
(a) lumière monochromatique ; (b) solution homogène, diluée (faible concentration), et non fluorescente ;  
(c) solvant transparent aux radiations utilisées ; et (d) absence d'interactions solvant/solutés.

## 6.4. Dispositif expérimental « spectromètre ou spectrophotomètre »

Un schéma illustratif du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible est présenté sur la figure ci-dessous :



- *Source lumineuse* : son rôle est de fournir la radiation lumineuse.  
Par exemple : une lampe au deutérium  $D_2$  ( $\lambda < 350\text{nm}$ ) pour le domaine UV, plus une autre en tungstène  $W$  ( $\lambda > 350\text{nm}$ ) pour la région du visible.
- *Monochromateur (prisme ou réseau)* : il permet de disperser la lumière polychromatique issue de la source afin de sélectionner une radiation monochromatique (une seule longueur d'onde).
- *Séparateur de faisceau* : en sortie du séparateur, un faisceau traverse la cuve contenant la référence (le solvant), un second faisceau traverse l'échantillon (la solution) à analyser.
- *Cellules (cuves)* : généralement en plastique, verre ou quartz, d'épaisseur  $l = 1$  à  $100$  mm (standard  $1$  cm). Il faut noter que le solvant dans la cuve de référence est le même que celui utilisé pour préparer la solution à analyser.
- *Détecteur* : est un photomultiplicateur permettant la conversion de la lumière reçue en un signal électrique.
- *Enregistreur* : Un software installé dans un computer qui permet la comparaison des deux faisceaux d'intensités respectives  $I$  (la solution) et  $I_0$  (le solvant) afin de tracer le spectre d'absorption  $A = f(\lambda)$  de l'échantillon analysé.

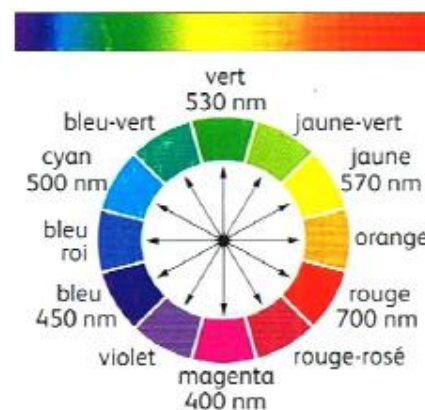


## 6.5. Relation entre spectre d'absorption et couleur

La couleur d'une substance est celle de la somme des couleurs complémentaires des radiations qu'elle absorbe, c.-à-d., l'œil d'un être humain voit la couleur complémentaire de celle qui est absorbée.

Exemples :

- La couleur du complexe  $Ti(H_2O)_6^{3+}$  est rouge-violet, mais il absorbe dans le vert ( $\lambda = 510$  nm)
- L'eau : est une substance incolore (absorbance nulle) : puisqu'elle n'absorbe aucune radiation du visible



## 6.6. Analyse quantitative

Le dosage en chimie analytique est l'action qui consiste à déterminer la quantité de matière, la fraction ou la concentration d'une substance précise présente dans une matrice (ou mélange).

Par exemple : dosage des métaux de transition, dosage d'impuretés dont l'identité est connue ; dosage d'un principe actif d'un médicament.

L'analyse par spectrométrie UV-visible permet de réaliser certains types de dosages à l'aide de la loi de Beer-Lambert.

Le dosage s'effectue soit par comparaison à une seule solution étalon ou par plusieurs solutions étalons :

### • Méthode par un seul étalon

La solution étalon doit avoir une composition voisine de celle de la solution de l'échantillon afin de minimiser les effets des divers constituants (effet de matrice).

Soit :  $A_x$  est l'absorbance de la solution à concentration  $C_x$  inconnue ;

$A_e$  est l'absorbance de la solution étalon à concentration  $C_e$  connue ;

$$\frac{A_x}{A_e} = \frac{\varepsilon \cdot l \cdot C_x}{\varepsilon \cdot l \cdot C_e} = \frac{C_x}{C_e} \Rightarrow C_x = \frac{A_x}{A_e} C_e$$

### • Méthode graphique par plusieurs étalons

Considérons une solution mère de permanganate de potassium de concentration connue 325 mg/L (préparée dans l'eau).

Les étapes à suivre sont :

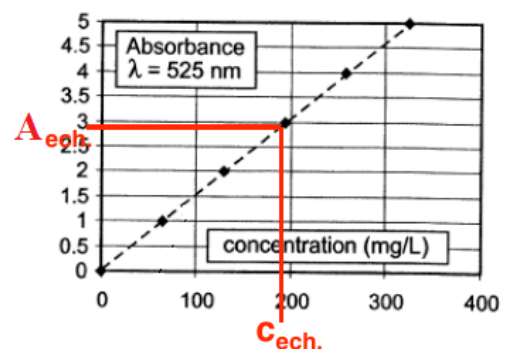
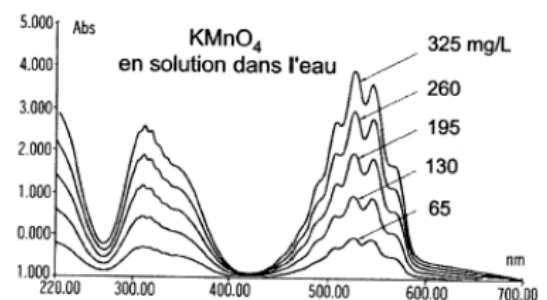
- Mesurer l'absorbance de la solution mère et noter la valeur de  $\lambda_{max}$  correspondante au maximum d'absorption.

- Préparer ensuite des solutions étalons (solutions filles) à partir de la solution mère et mesurer l'absorbance de chaque solution fille ( $A_i$ ,  $C_i$ ) en fixant la longueur d'onde utilisé à  $\lambda_{max}$ .

- Tracer la courbe :  $A_i = f(C_i) = \varepsilon \cdot l \cdot C_i$

(c'est une droite passant par l'origine, de pente =  $\varepsilon l$ ).

- Enfin, la concentration inconnue  $C_{ech}$  de l'échantillon d'absorbance mesurée  $A_{ech}$  est obtenue par lecture graphique de la concentration correspondante à  $A_{ech}$ .



## 7. Spectroscopie moléculaire de fluorescence (ou spectrofluorimétrie)

### 7.1. Définition et applications

- Le phénomène de luminescence est l'*émission* de lumière par fluorescence ou phosphorescence sans dégagement de chaleur par un tel système matériel (solide, liquide ou gaz) sous l'effet d'une *excitation* extérieure (une source de photons)
- La spectroscopie de fluorescence est une méthode très sensible, elle permet :
  - Analyse qualitative : identification des molécules fluorescentes à travers leurs signatures 3D
  - Analyse quantitative : calcul de l'intensité absorbée, concentration, etc.

### 7.2. Principe d'excitation-émission

a) **Etat quantique d'un électron** : est définie par 4 nombres quantiques  $\{n ; l ; m_l ; s = 1/2 ; m_s\}$

$n = 1, 2, 3, \dots$  est le nombre quantique principal ; il définit la couche où se trouve l'é : K ; L, M, ...

$0 \leq l \leq n - 1$  ; Avec :  $l$  est le moment cinétique orbital, il définit les sous couches : s, p, d, f, g, ...

$-l \leq m_l \leq +l$  ; Avec :  $m_l$  est le moment magnétique orbital associé à  $l \rightarrow m_l = 2l + 1$  valeurs possibles ;

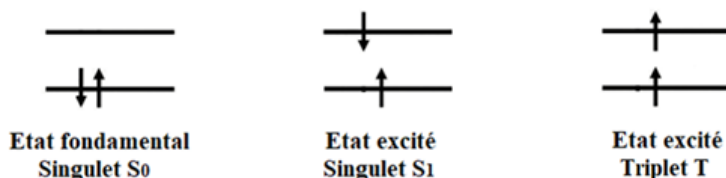
Les électrons sont des fermions :  $s = 1/2$  où  $s$  représente le moment cinétique de spin

$-\frac{1}{2} \leq m_s \leq +\frac{1}{2}$  ; Avec :  $m_s$  est le moment magnétique de spin associé à  $s \rightarrow m_s = \{-\frac{1}{2} ; ou +\frac{1}{2}\}$

**Multiplicité (M)** : est donnée par la relation  $M = 2S + 1$  ; où  $S$  : est la somme des spins en tenant compte leurs orientations. En cas de deux électrons,  $M$  définit deux états électroniques :

$M = 1 \rightarrow$  l'état est dit « Etat Singulet (S) »

$M = 3 \rightarrow$  l'état est dit « Etat Triplet (T) »



➤ Deux spins antiparallèles appariés :  $M = 2 \left[ +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right] + 1 = 1 \rightarrow$  Etat fondamental Singulet  $S_0$

➤ Deux spins antiparallèles **non** appariés :  $M = 2 \left[ +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right] + 1 = 1 \rightarrow$  Etat excité Singulet  $S_1$

➤ Deux spins parallèles **non** appariés :  $M = 2 \left[ +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right] + 1 = 3 \rightarrow$  Etat excité Triplet  $T$

**b) Diagramme énergétique de Jablonski** : il explique l'émission d'un rayonnement électromagnétique par une molécule fluorescente telle qu'un fluophore ou une fluorescéine.

Dans le diagramme de Jablonski (voir figure ci-dessus) :  $S_0, S_1, S_2$  et  $T_1$  sont des niveaux énergétiques électroniques et chaque niveau comporte des niveaux vibrationnels ( $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). L'absorption d'un photon d'énergie suffisante «  $h\nu$  » fournie par une source lumineuse externe (excitation) permet le passage de la molécule d'un état fondamental ( $S_0$ ) à un état excité ( $S_2$ ). Celle-ci est un état instable et l'électron a besoin de retourner à son état fondamental. **Le retour se fait par relaxation** (s'appelle aussi : désactivation ou désexcitation)  $\rightarrow$  On distingue deux manières de relaxation :

(1) **Relaxation par un processus non radiatif** (ou dissipation d'énergie sous forme de chaleur) : se fait soit par **conversion interne (ic)**, soit par **relaxation vibrationnelle (vr)** ou **conversion inter-systèmes (isc)**. Par exemple : après excitation de la molécule, un électron passe au niveau vibrationnel excité ( $v = 5$ ) du niveau électronique excité  $S_2$ , on aura donc :

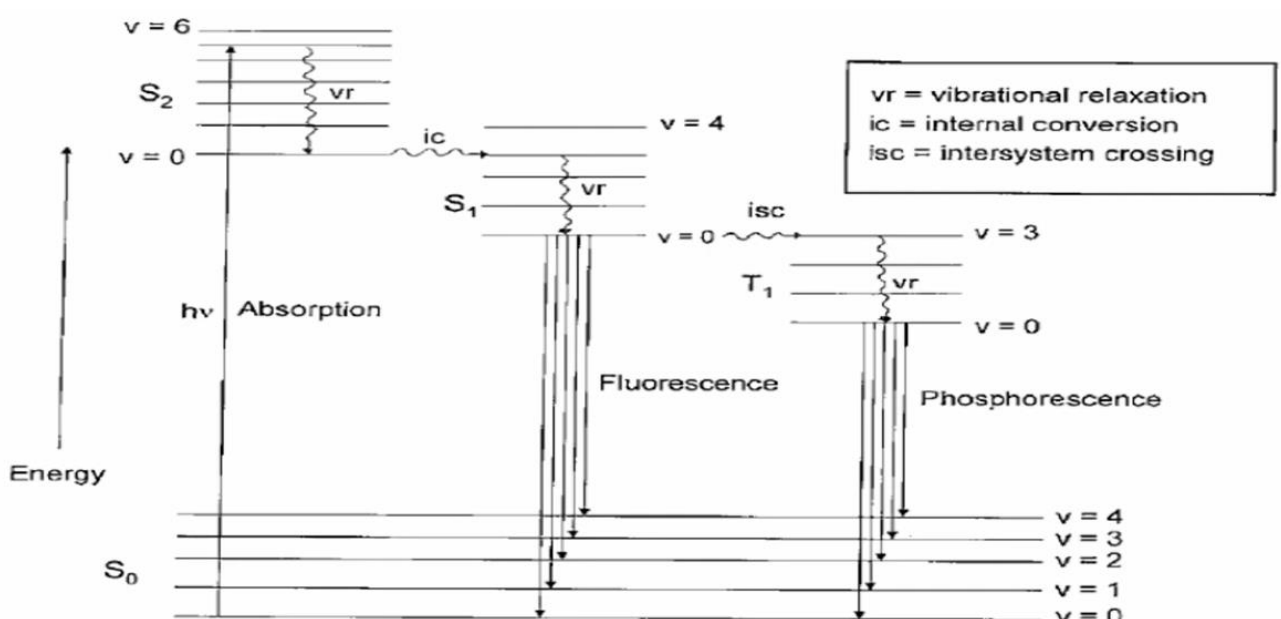
- (**vr**) : une relaxation vibrationnelle vers le niveau vibrationnel fondamentale ( $v = 0$ ) de  $S_2$
- (**ic**) : une relaxation par conversion interne du niveau vibrationnel fondamentale ( $v=0$ ) de  $S_2$  à un autre état électronique excité inférieure ( $S_1, v = 3$ )
- (**isc**) : une relaxation par conversion inter-systèmes par changement de multiplicité résultant d'un retournement de spins d'un état excité singulet  $S_1$  à un état excité triplet  $T_1$

(2) **Relaxation par un processus radiatif** : c'est le phénomène de luminescence par émission de photons qui regroupe la fluorescence et la phosphorescence.

- Le premier processus concerne la *transition directe* entre deux états de même multiplicité [état singulet excité  $S_1 \rightarrow$  état singulet fondamental  $S_0$ ] : l'énergie émise est *plus faible* que celle absorbée et donc de longueur d'onde *plus grande* : **c'est le phénomène de fluorescence**
- Lorsque le processus se fait par une relaxation radiative après un changement de multiplicité de  $M = 3$  à  $M = 1$  (*transition indirecte*) ; la molécule passe d'un état excité triplet  $T_1$  à l'état fondamental singulet  $S_0$  accompagné par émission de lumière de longueur d'onde *plus grande* que celle émise par fluorescence : **c'est le phénomène de phosphorescence**
- La fluorescence à une durée de vie très courte et est caractérisé par une émission immédiate de photon, alors que la phosphorescence demande un peu plus de temps pour qu'elle s'effectue.

Voici l'ordre de grandeur de la durée de vie des différents processus au cours de l'excitation-émission :  
Excitation (ou absorption)  $\sim 10^{-15}$  s ; ic et vr  $\sim 10^{-11} - 10^{-9}$  s ; isc  $\sim 10^{-10} - 10^{-8}$  s ;

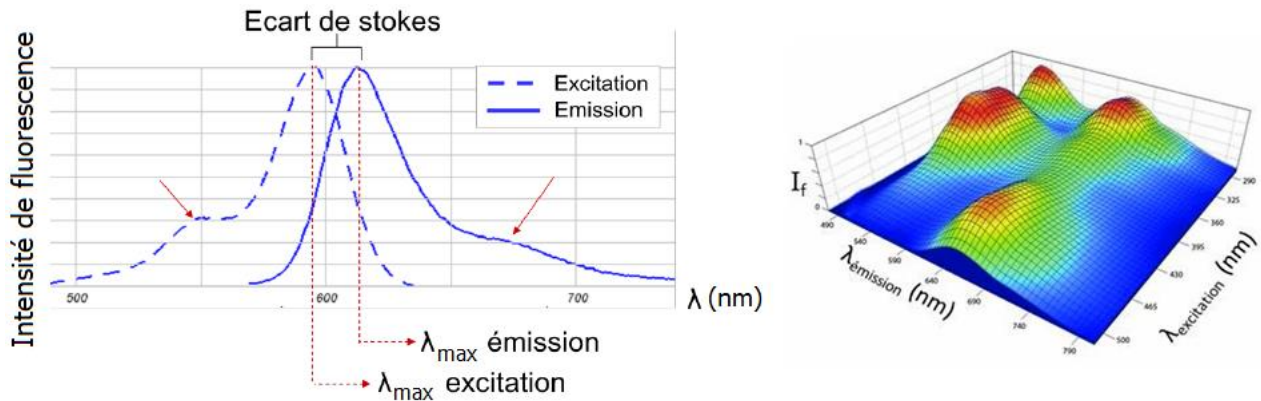
Fluorescence  $\sim 10^{-10} - 10^{-7}$  s ; Phosphorescence  $\sim 10^{-6} - 1$  s





### 7.3. Spectres et appareillage

- **Spectre d'excitation (ou d'absorption)** : c'est la mesure de la *fluorescence émise* à une longueur d'onde d'émission fixe en fonction de la longueur d'onde d'excitation. C-à-d :  $\lambda_{em} = \text{fixe}$  et  $\lambda_{ex} = \text{variable}$
- **Spectre d'émission** : c'est la mesure de la *fluorescence émise* à une longueur d'onde d'excitation fixe en fonction de la longueur d'onde d'émission. C-à-d :  $\lambda_{em} = \text{variable}$  et  $\lambda_{ex} = \text{fixe}$
- La combinaison des deux spectres donne un spectre 3D, ce qui permet l'identification de la molécule



- **Caractéristiques des spectres d'excitation et d'émission**

- Une  $\lambda_{ex}$  (absorption) et une  $\lambda_{em}$  (fluorescence) maximales spécifiques pour chaque substance fluorescente
- $\lambda_{ex}$  est plus faible que  $\lambda_{em}$
- Une symétrie des deux spectres
- L'écart de Stokes : écart entre  $\lambda_{ex}$  et  $\lambda_{em}$  maximales

- **Intensité de fluorescence** :  $I_F = \Phi_F I_A$

Où :  $I_A$  est l'intensité lumineuse absorbée, et  $\Phi_F$  est le rendement quantique de fluorescence

Pour les solutions diluées : l'intensité lumineuse absorbée est évaluée par la loi de Beer-Lambert, et

l'intensité  $I_F$  de fluorescence devient alors :  $I_F = 2,3 \cdot \Phi_F \cdot I_0 \cdot \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$

Où :  $I_0$  est l'intensité de lumière incidente

- **Le rendement quantique  $\Phi_F$  de fluorescence** est :  $\Phi_F = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} = \frac{I_F}{I_A}$

$\Phi_F$  : sans unité et varie entre 0 et 1

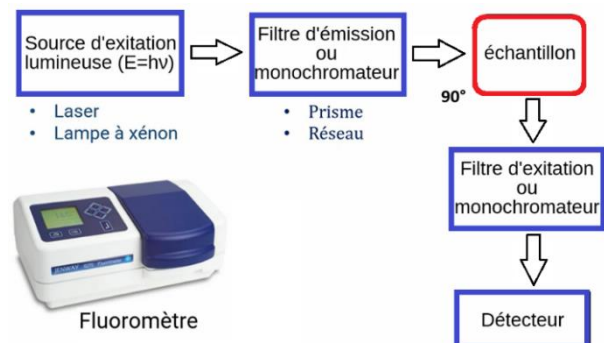
$\Phi_F = 0$  : absence de fluorescence, et  $\Phi_F = 1$  : fluorescence maximale

Pour la fluorescéine  $\rightarrow \Phi_F = 0.85$

- **Appareillage** : L'instrument qui mesure l'intensité de fluorescence est appelé : fluorimètre (ou fluoromètre)

En général un fluorimètre est composé de :

- Une source lumineuse d'excitation (lampe laser à Xénon)
- Un 1<sup>er</sup> monochromateur (prisme ou réseau)
- Une cuve contenant l'échantillon à analyser
- Un 2<sup>ème</sup> monochromateur placé à 90° par rapport au rayon lumineux incident sur l'échantillon
- Un détecteur (photomultiplicateur) dont le rôle est la mesure de l'intensité de fluorescence



## 8. Spectroscopie Infrarouge (IR)

### 8.1. Généralités

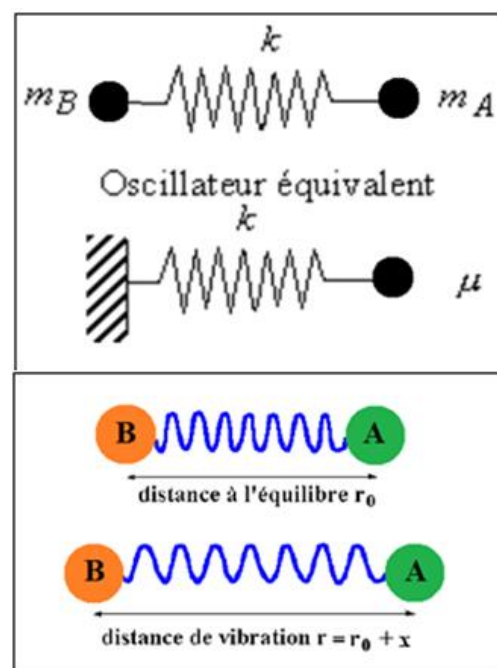
- La spectroscopie IR est l'étude du rayonnement absorbé (ou transmis) par un système matériel (solide, liquide ou gaz) lorsqu'il est exposé à des radiations de fréquences  $\nu$  appartenant au domaine de l'IR.
- Selon les valeurs du nombre d'ondes  $\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1/\lambda$  ; le domaine IR se subdivise en 3 régions :
  - IR proche : 12500 -- 4000  $\text{cm}^{-1}$
  - IR moyen : 4000 -- 400  $\text{cm}^{-1}$  (utilisé en pratique)
  - IR lointain : 400 -- 10  $\text{cm}^{-1}$
- La spectroscopie IR s'utilise en principe pour l'identification des molécules inconnues caractérisées par la présence des liaisons chimiques entre leurs constituants atomiques (C-H, C-C, C=C, N-H, ...).
- Les énergies correspondantes à des radiations IR sont faibles en comparaison avec les radiations UV-Vis et ne peuvent pas provoquer des transitions électroniques d'énergie  $E_n$ , mais par contre elles sont capables de provoquer des transitions entre les niveaux vibrationnels d'énergie  $E_v$  et rotationnels d'énergie  $E_J$ . L'absorption des radiations IR se traduit par des mouvements de vibration et de rotation de la molécule dont l'énergie totale quantifiée est :  $E_T = E_n + E_v + E_J$  ; Avec :  $\Delta E_n \gg \Delta E_v \gg \Delta E_J$
- En spectroscopie IR, seuls les mouvements de vibrations qui reflètent une variation effective du moment dipolaire ( $\Delta E_v \gg \Delta E_J$ ), et chaque transition vibrationnelle s'accompagne de plusieurs transitions rotationnelles qui vont conditionner l'allure du spectre IR. Autrement dit, un spectre IR est formé de bandes d'absorption. Les transitions entre niveaux de rotation demandent des énergies très faibles ( $\Delta E_J \ll \Delta E_v$ ) et s'observent pratiquement dans les domaines IR lointain et  $\mu$ -ondes.
- Remarque sur les transitions entre les différents niveaux énergétiques d'une molécule :
  - Transition électronique ( $E_n$ )  $\rightarrow$  domaine UV-Vis
  - Transition vibrationnelle ( $E_v$ )  $\rightarrow$  domaine du IR proche et moyen
  - Transition rotationnelle ( $E_J$ )  $\rightarrow$  domaine IR lointain et  $\mu$ -ondes

### 8.2. Théorie

Une molécule est formée d'atomes reliés entre eux par des liaisons chimiques (H-O, C-C, C=C, ...). En termes de vibration moléculaire, chaque liaison présente une fréquence d'oscillation propre à elle, appelée *fréquence de résonance* appartient au domaine IR. Il est possible donc d'établir une analogie entre vibration moléculaire et vibration entre masses reliées par des ressorts.

#### a) Description classique

Soit une molécule formée de deux atomes A et B (molécule diatomique : H-O, C=C, ...), de masses  $m_A$  et  $m_B$  respectivement et reliés par un ressort de constante de raideur  $k$  (ou constante de force de rappel :  $F = -k.x$ ).



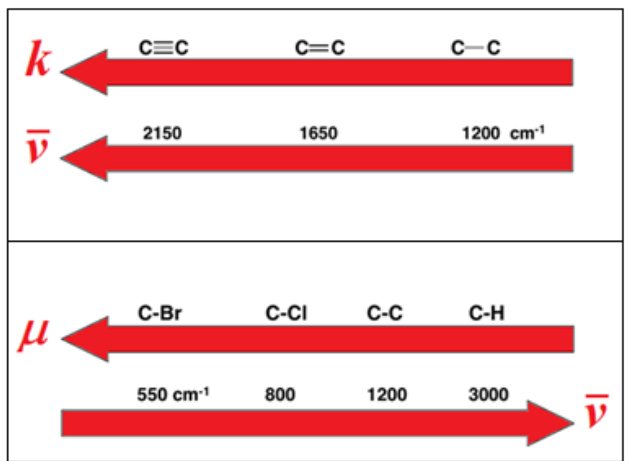
La distance à l'équilibre entre A et B est  $r_0$  (longueur de la liaison). Ecarter les deux masses  $m_A$  et  $m_B$  d'une valeur  $x = r - r_0$  par rapport à la distance d'équilibre  $r_0$  et ensuite relâcher le système va conduire à l'oscillation de celui-ci. Alors, une *molécule diatomique* peut être vue comme un *oscillateur harmonique*. L'oscillation dans l'*approximation harmonique* (déplacement d'élongation très faible) du système AB est caractérisée par une fréquence  $\nu$  donnée par la **loi de Hooke** :  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , Où :  $\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$

$\mu$  : est la masse réduite; et  $k$  : est la constante de *force de la liaison*. La grandeur pratique en spectroscopie vibrationnelle est le nombre d'ondes ( $\bar{\nu}$ ) :  $\nu = \frac{c}{\lambda} = \bar{\nu}c \rightarrow \bar{\nu} = \frac{\nu}{c} \rightarrow \bar{\nu} (cm^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

➤ **Effets de  $k$  et  $\mu$  sur le nombre d'ondes  $\bar{\nu}$  :**

D'après la formule de  $\bar{\nu}$  on déduit que :

- Si  $k \uparrow \Rightarrow$  la liaison est forte  
 $\Rightarrow \bar{\nu} \uparrow$  (ou la fréquence de vibration augmente)
- Si  $\mu \uparrow \Rightarrow$  atomes lourds  
 $\Rightarrow \bar{\nu} \downarrow$  (ou la fréquence de vibration diminue)



Remarque : une molécule diatomique (AB) ne possède qu'un seul degré de liberté de vibration appelée *vibration d'élongation*. C-à-d, un déplacement linéaire (suivant  $x$ ) résultant d'une dilatation ou compression de la liaison entre les deux atomes.

**b) Description quantique**

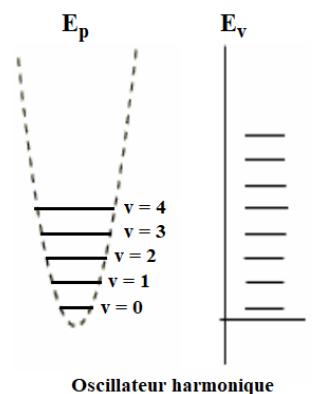
• **Dans le cas de l'approximation harmonique** : l'équation de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$  décrivant le système (AB) de masse  $\mu$  suivant la direction ( $x$ ) est :  $\left[ -\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi(x) = E\Psi$

La forme du potentiel est parabolique dans l'approximation harmonique :  $E_p = \frac{1}{2} kx^2$  et  $x = r - r_0$

La solution de cette équation donne l'énergie  $E$  du système AB :  $E_v = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right)$

$\nu$  : est la fréquence de vibration dans le modèle classique :  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

$v$  : est le nombre quantique de vibration ( $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ )



**L'énergie de vibration** de la molécule AB est :  $E_v = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right)$

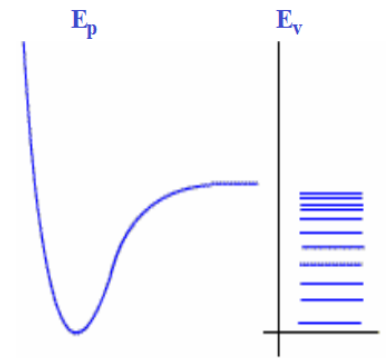
Si :  $v = 0 \Rightarrow E_0 = h\nu \left( \frac{1}{2} \right)$  ;  $v = 1 \Rightarrow E_1 = h\nu \left( \frac{3}{2} \right) \Rightarrow \Delta E_v = h\nu \Rightarrow$  Niveaux de vibrations équidistants

**Cas réel** : Les liaisons dans les molécules ne sont pas des ressorts parfaits :

=> Le potentiel suit la fonction de Morse :

$$E_p(r) = k(1 - e^{\beta(r-r_0)^2})$$

=> Niveaux de vibration de plus en plus rapprochés



Prise en compte de l'anharmonie

### • Energie de rotation

En physique quantique, la description des mouvements de rotation d'une molécule diatomique est obtenue en considérant celle-ci comme un *rotateur rigide* ; et en 2<sup>ème</sup> approximation, les mouvements de rotation et de vibration sont indépendants. L'énergie de rotation est donc :

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1)$$

I : représente le moment d'inertie ( $I = \mu.R^2$ )

J : est le nombre quantique de rotation :  $J = 0, 1, 2, 3, \dots$

• **Energie de rotation et vibration** :  $E(v, J) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right) + \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1)$

### • Règles de sélection : vibration-rotation

Les conditions à satisfaire pour observer une transition de rotation-vibration sont :

- Moment dipolaire permanent variable au cours du mouvement

- Restrictions quantiques : 
$$\begin{cases} \Delta v = 0, \pm 1 \\ et \\ \Delta J = \pm 1 \end{cases}$$

a)  $\Delta v = 0$  → spectre de rotation pure

b)  $\Delta v = -1$  ;  $\Delta J = \pm 1$  → spectre d'émission

c)  $\Delta v = +1$  ;  $\Delta J = \pm 1$  → spectre d'absorption

### • Modes vibrationnels des molécules polyatomiques

L'absorption d'un rayonnement IR par une molécule polyatomique typiquement donne les modes de vibration suivants :

a) **Vibration d'élongation** → mouvement le long de l'axe de la liaison

b) **Vibration de déformation** → mouvement en dehors de l'axe de la liaison

## 8.3. Appareillage et spectre IR

Un spectre IR représente l'allure de la transmittance (T) en fonction du nombre d'ondes  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ).

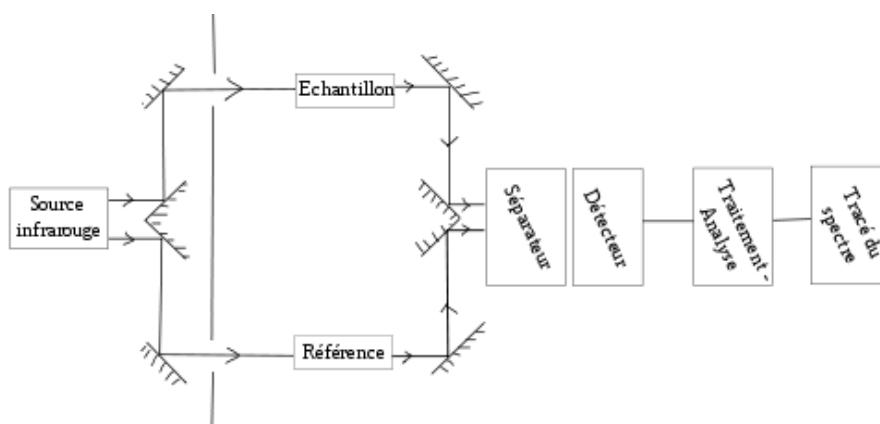
La transmittance :  $T = I/I_0$  ; L'absorbance est :  $A = -\text{Log}(T)$  ; Le nombre d'ondes est :  $\bar{\nu} (cm^{-1}) = 1/\lambda$

$T = 0$  →  $A = 1$  → absorption totale → échantillon opaque

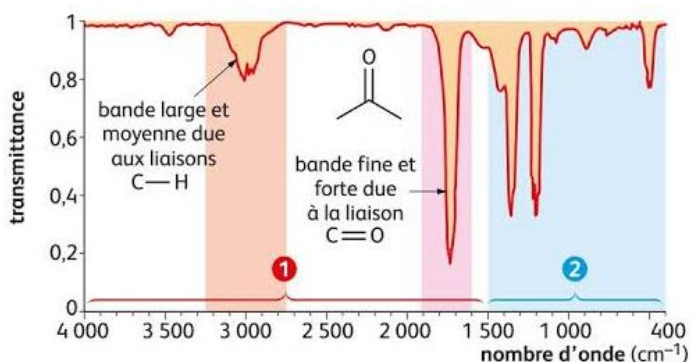
$T = 1$  →  $A = 0$  → aucune absorption → échantillon transparent

Un spectre IR est enregistré au moyen d'un spectromètre IR. Son principe de fonctionnement est similaire à celui d'un spectromètre UV-Vis. La différence entre les deux est la source lumineuse utilisée. En spectroscopie IR, le rôle de la source est de fournir des fréquences dans la gamme 400--4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Un schéma simplifié d'un spectromètre IR est montré sur la figure ci-dessous :



Dans le spectre IR : une bande de transmittance est équivalente à une bande d'absorption ; et l'axe des abscisses ( $\bar{\nu}$ ) est orienté de droite à gauche comme le montre le spectre IR de la propanone en phase gazeuse dans la figure ci-dessous :



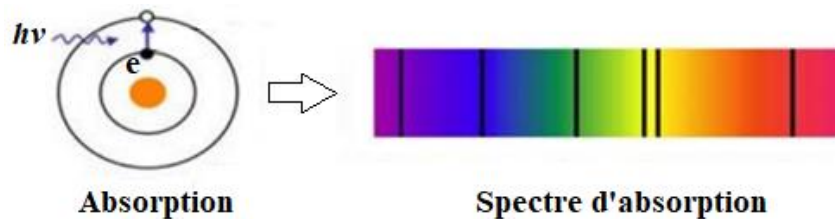
D'une manière générale, un spectre IR se divise en deux régions :

- (i)  $\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) > 1500$  : c'est dans cette zone là où la majorité des liaisons (double, triple ou simple) dans les molécules organiques peuvent être identifier. En effet, il est possible de repérer les groupes caractéristiques de la molécule analysée en considérant les différentes positions des bandes d'absorption, de leurs largeurs et de leurs intensités. Il existe des tables spectroscopiques IR permettant d'attribuer les bandes d'absorption (valeurs des fréquences de vibrations connues dans la littérature) aux différents groupes chimiques présents. Il est important de mentionner que la liaison hydrogène généralement s'observe dans la zone de fréquence élevée  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ . Elle est caractérisée par une forte intensité et une bande d'absorption large.
- (ii)  $\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) < 1500$  : cette zone représente ce qu'on appelle « Empreinte Digitale » de la molécule, elle est difficile à exploiter.

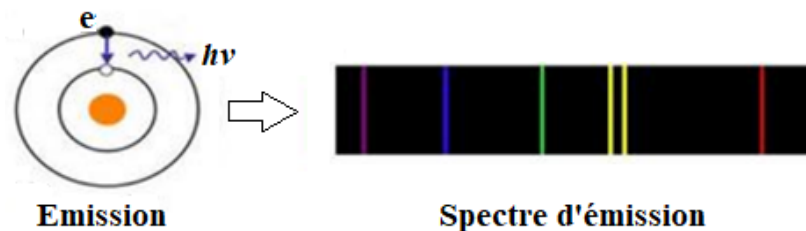
## 9. Spectroscopies d'absorption et d'émission atomique

### 9.1. Fondements et applications

- La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la spectroscopie d'émission atomique (SEA) sont deux techniques de caractérisation à l'échelle atomique utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des atomes (~ 70 éléments du tableau périodique : métaux ou non).
- *Absorption atomique* : c'est un phénomène qui s'observe lorsqu'un atome à l'état fondamental absorbe un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité.  
Conséquence : un spectre de raies noires sur un fond clair → c'est le spectre d'absorption atomique.



- *Émission atomique* : c'est le phénomène inverse de l'absorption. C.-à-d., l'émission d'un rayonnement électromagnétique après le retour d'atome déjà excité à l'état fondamental.  
Conséquence : un spectre de raies claires sur un fond noir → c'est le spectre d'émission atomique.



- La raie de résonance représente la raie la plus intense du spectre observé et correspond à la transition la plus facile et la moins énergétique.
- L'ordre de grandeur des énergies en SAA et SEA est de quelques eV (domaine UV-Vis.). Donc, les transitions électroniques concernées sont celles des électrons des couches périphériques des atomes.
- Les applications de SAA et SEA sont diverses :
  - Analyse des sols et plantes, des poissons et aliments, des eaux ...
  - Dosage de métaux tels que Ca, Sr, Zn dans les os
  - Identification et dosage des substances actives (principes actifs) lors du contrôle des matières premières ou des produits finis pharmaceutiques à base de minéraux (fortifiants, tonifiants, anti-stress ...).

### 9.2. Lois utilisées en SAA et SEA

- En spectrométrie SAA : l'absorbance  $A$  (sans unité) est calculée par loi de Beer-Lambert :  $A = k.C$   
 $k$  : un coefficient caractéristique de élément analysé  
 $C$  : concentration de l'élément (~ mg/L)
- En spectrométrie SEA : l'intensité du rayonnement émis ( $I_e$ ) est calculée par la relation :  $I_e = k.C$
- Lors des mesures de  $A$  et  $I_e$  il faut prendre en considérations que : (i) les concentrations des éléments à analyser doivent être faibles ; (ii) la longueur d'onde doit être spécifique de l'élément à doser.

- **La population atomique** des niveaux énergétiques suit loi de Maxwell-Boltzmann :

$$\frac{N_e}{N_0} = \frac{g_e}{g_0} e^{-(E_e - E_0)/K_B T}$$

Remarque :  $g_e/g_0 = 2$  pour les atomes Na, Cs, Ag et Cu ; et  $g_e/g_0 = 3$  pour les atomes Ca, Pb et Zn

La SEA est réalisée à des températures plus élevées que la SAA car **l'émission dépend de la population des atomes excités ( $N_e$ )**  $\Rightarrow \Delta E^\downarrow$  et  $T^\uparrow \Rightarrow (N_e/N_0)^\uparrow$

La SAA est réalisée à des températures moins élevées  $\rightarrow$  **l'absorbance A dépend de la population des atomes à l'état fondamental ( $N_0$ )**  $\Rightarrow \Delta E^\uparrow$  et  $T^\downarrow \Rightarrow (N_e/N_0)^\downarrow$

- **Règles de sélection** : En général, les niveaux énergétiques d'un tel atome sont bien définis et les transitions électroniques au sein d'un atome poly-électronique résultant de l'absorption ou l'émission d'un rayonnement (par exemple UV-Vis.) obéissent aux restrictions quantiques suivantes :

a)  $\Delta n \geq 1$  ;  $\Delta L = 0, \pm 1$  ;  $\Delta S = 0$

b)  $\Delta J = 0, \pm 1$  (avec impossibilité  $J = 0$ )

Avec :  $n = 1, 2, 3, \dots$  est le nombre quantique principal

L est le nombre quantique du moment cinétique total orbital :  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$

S est nombre quantique du moment cinétique total de spin :  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$

J est le nombre quantique du moment cinétique total :  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

### 9.3. Appareillage et dosage

Les deux spectrométries SAA et SEA mettent en jeu des atomes libres à l'état de vapeur. **L'appareillage donc sert à produire une vapeur atomique à partir de l'échantillon à analyser (solide, liquide ou gaz). Le dosage des éléments peut s'effectuer par comparaison à des étalons.**

**En SAA**, la vapeur atomique de l'élément à doser est obtenu soit par atomisation dans une flamme ( **$T \sim 2000K$  à  $4000K$** ), soit par atomisation électrothermique.

**En SEA**, la vapeur atomique de l'élément à doser est obtenu soit par atomisation dans une flamme, soit par une torche à plasma ( **$T \sim 10000K$** ).

Le plasma représente le quatrième état de la matière (un gaz formé d'atomes, d'ions et des électrons). A l'état d'équilibre, il est constitué d'atomes isolés entre leur forme neutre et forme ionisée (1 à 2 %) et d'électrons ( $10^8/cm^3$ ) assurant l'électroneutralité du milieu.

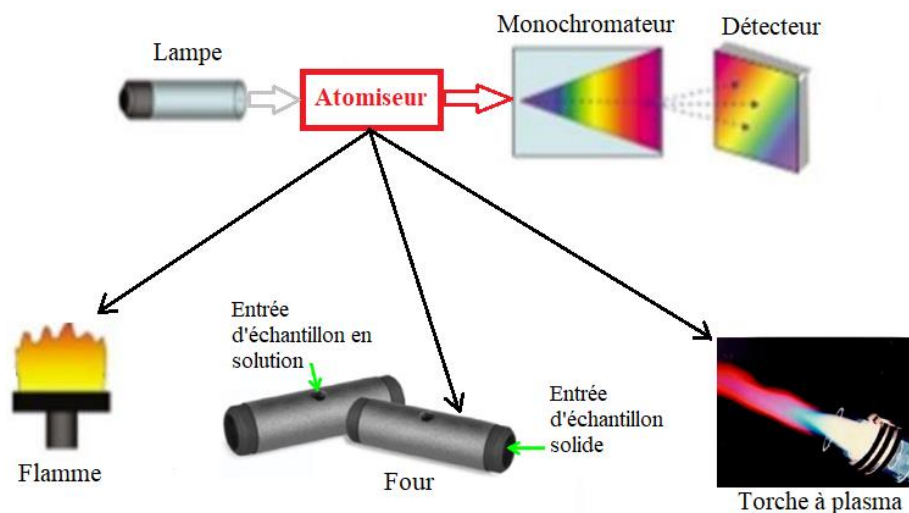
Typiquement, le dispositif expérimental SAA est composé de :

**Une source lumineuse** (absente en SEA) : les sources les plus utilisées sont la lampe à cathode creuse ou à décharge électrique. Le rôle principal de la lampe est de fournir un rayonnement de quelques eV.

**Atomiseur** : peut-être une flamme fournie par un bruleur à fente laminaire ou par un four graphite chauffé par effet Joule.

**Monochromateur** : son rôle est la dispersion du rayonnement absorbé ou émis ce qui permet de sélectionner la raie de résonance de l'élément à doser.

**Détecteur** (photomultiplicateur) : son rôle est la conversion des rayonnements absorbés ou émis en un courant électrique mesurable.



#### 9.4. **Éléments qui peuvent être analysés par spectroscopie atomique :**

- Le tableau suivant regroupe les éléments qu'on peut doser par SAA et SEA (avec flamme)

IA																	VIIIA						
<b>H</b>																	<b>He</b>						
IIA																	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
Li 3	Be 4																	B 5	C	N	O	F	Ne
Na 11	Mg 12	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII						IB	IIB	Al 13	Si 14	P	S	Cl	Ar			
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br	Kr						
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I	Xe						
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac																					
			Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71							
			Th 90	Pa 91	U 92	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw							

élément — M

numéro atomique — XX

flamme air/acétylène

flamme N2O/acétylène

- Les métaux alcalins sont plus facilement analysables par SEA (Flamme) et donnent des flammes colorées
- SEA (avec torche à plasma) permet de doser tous les éléments du tableau périodique sauf les non métaux (N, F, O, H ...)