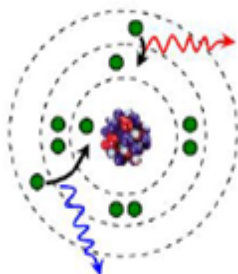
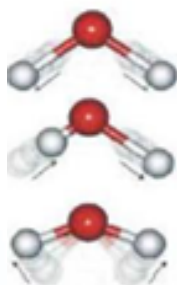
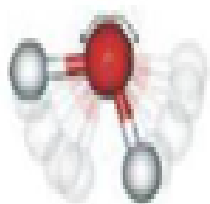


Ministère de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
Université Mohamed Chérif Messaadia Souk-Ahras
Faculté de Sciences et de Technologie
Département des Sciences de la Matière



TECHNIQUES D'ANALYSE SPECTROMETRIQUE



Dr. DJEFALIA Fahima

Maitre de conférences B

Année universitaire : 2020 / 2021

Avant –propos

Ce polycopié est le résultat de l'enseignement que j'ai réalisé dans le module de techniques d'analyse spectrométrique pour le niveau première année Master spécialité « Physique de la Matière Condensée ».

Le contenu de ce polycopié correspond au programme officiel de la matière. Il a été rédigé d'une manière que l'étudiant peut avoir un support d'information et de référence recouvrant les connaissances qui leur sont demandées.

Le polycopié est composé de cinq chapitres :

Chapitre I : Caractéristiques générales des méthodes expérimentales et Rappels sur le rayonnement électromagnétique

Chapitre II : Spectroscopie rotationnelle

Chapitre III : Spectroscopie vibrationnelle

Chapitre IV : Spectroscopie électronique

Chapitre V : Analyse spectrale

Table des Matières

Chapitre I : Caractéristiques générales des méthodes expérimentales et rappels sur le rayonnement électromagnétique

I.1	Introduction	1
I.2	Rayonnement électromagnétique	1
I.2.1	Grandeurs caractéristiques des rayonnements électromagnétiques	2
I.2.2	Spectre électromagnétique	2
I.2.3	Absorption et émission de rayonnement	3
I.3	Caractéristiques générales des méthodes expérimentales	6
I.3.1	Principaux éléments d'une expérience d'absorption	6
I.3.2	Élément de dispersion	7

Chapitre II : Spectroscopie rotationnelle

II.1	Introduction	16
II.2	Molécules diatomiques	16
II.2.1	Description classique et quantique	16
II.2.2	Modèle du rotateur rigide	17
II.2.3	Spectres de rotation des molécules diatomiques	19
II.2.4	Intensité des raies et population des niveaux de rotation	21
II.2.5	Distorsion centrifuge	22
II. 3	Classement des rotateurs	23
II.4	Spectroscopie de Raman rotationnelle	24
II.4.1	Principe	25
II.4.2	Règles de sélection	26
II.4.3	Spectre de Raman rotationnel	26

Chapitre III : Spectroscopie vibrationnelle

III.1	Introduction	28
III.2	Molécules diatomiques	28
III.2.1	Modèle de l'oscillateur harmonique	28
III.2.2	Modèle de l'oscillateur anharmonique	32

III.2.3	Règle de sélection	34
III.3	Molécules polyatomiques	35
III.3.1	Mode de vibration	35
III.3.2	Règle de sélection	36
III.4	Spectre de rotation-vibration	38
III.4.1	Spectres dans l'infrarouge (IR)	39
III.4.2	Spectres Raman	41

Chapitre IV : Spectroscopie électronique

IV.1	Introduction	43
IV.2	Niveaux d'énergie et fonction d'onde électronique	43
IV.2.1	Approximation de Born-Oppenheimer	43
IV.2.2	Etats électroniques des molécules diatomiques	44
IV.2.3	Notation spectroscopiques des états électroniques	47
IV.2.4	Symétrie des états électroniques	47
IV.3	Règles de sélection électronique	49
IV.4	Structure vibrationnelle brute	50
IV.4.1	Courbe d'énergie potentielle des états électroniques	50
IV.4.2	Progressions, séquences et principe de Frank-Condon	51
IV.4.3	Spectre électronique	55
IV.4.4	Energie de dissociation	56

Chapitre V : Analyse spectrale

V.1	Introduction	58
V.2	Spectroscopie UV-Visible	58
V.2.1	Principe de la spectroscopie UV-Visible	59
V.2.2	Appareillage employé	60
V.2.3	Application de la spectroscopie UV-Visible	61
V.3	Spectroscopie infrarouge (IR)	66
V.3.1	Principe de la spectroscopie IR	67
V.3.2	Allure d'un spectre infrarouge	67
V.3.3	Interprétation d'un spectre infrarouge	67
	Références	70
	Annexe	71

Chapitre I

Caractéristiques générales des méthodes expérimentales et rappels sur le rayonnement électromagnétique

I.1 Introduction

La spectroscopie est l'étude de l'absorption, l'émission ou la diffusion d'un rayonnement électromagnétique par des atomes ou des molécules. En particulier, la spectroscopie repose sur l'étude de la structure (comme longueur de liaison, angle de valence et nature des atomes) et des propriétés électroniques (moment dipolaire, énergie d'ionisation, fréquence de transition, etc.) de la matière en interaction avec un rayonnement électromagnétique.

I.2 Rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique est constitué d'un champ électrique (\vec{E}) et un champ magnétique (\vec{B}) oscillant sinusoidalement avec une pulsation $\omega = 2\pi\nu$ dans des directions perpendiculaires à la direction de propagation (voir Fig. I.1). Les deux champs électrique et magnétique sont liés par les équations suivantes :

$$\vec{E} = E_0 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \vec{e} \quad \text{I.1}$$

$$\vec{B} = B_0 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \vec{u} \wedge \vec{e} \quad \text{I.2}$$

Avec : E_0 et B_0 présentent la composante électrique et la composante magnétique successivement.

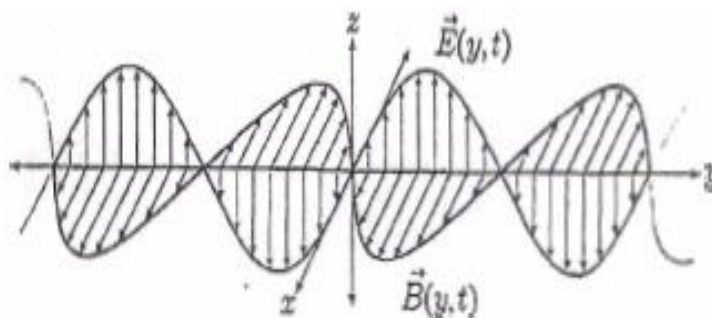


Figure I. 1 : Champ électromagnétique oscillant.

De plus, la densité d'énergie d'un rayonnement électromagnétique est définie par :

$$W = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2 + \frac{1}{2\mu_0} B_0^2 \quad (\text{en Jm}^{-3}) \quad \text{I.3}$$

Avec ; ε_0 est la permittivité du vide et μ_0 est la perméabilité du vide dont : $\varepsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{C^2}$.

Notamment, les énergies d'interaction de ces deux champs (électrique et magnétique) avec un système possédant un moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ et un moment dipolaire magnétique \vec{m} non nuls sont : $w_{elec} = \vec{\mu} \cdot \vec{E}$ et $w_{mag} = \vec{m} \cdot \vec{B}$.

Ainsi, w_{mag} est 10^4 plus faible que l'énergie électrique et que les interactions dipolaires électriques priment sur les interactions quadripolaires électriques, on qualifie les transitions subies par la matière de transitions dipolaires électriques.

I.2.1 Grandeurs caractéristiques des rayonnements électromagnétiques

Le rayonnement électromagnétique se propage sous forme d'onde, donc il peut être caractérisé par sa longueur d'onde λ (en m) ou par sa fréquence ν (en Hz) ou bien par son nombre d'onde, tels que :

- ✓ Longueur d'onde : $\lambda = cT = \frac{c}{\nu}$; c est la vitesse de la lumière ($c=2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ dans le vide).
- ✓ Fréquence : $\nu = \frac{1}{T}$; T est la période (en seconde « s »).
- ✓ Nombre d'onde : $\bar{\nu} = \sigma = \frac{1}{\lambda}$ (en cm^{-1}).

I.2.2 Spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique est la description des différents domaines des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence, de leur nombre d'onde ou bien encore de leur énergie, comme le montre la figure I.2. Les modes d'excitation, les méthodes de spectroscopie et les représentations graphiques des résonances sont également représentés.

Notons qu'à chaque partie du spectre électromagnétique correspond une excitation particulière dont le choix d'une longueur d'onde (fréquence, nombre d'onde ou énergie) donnée est motivé par l'information que l'on souhaite obtenir au niveau microscopique.

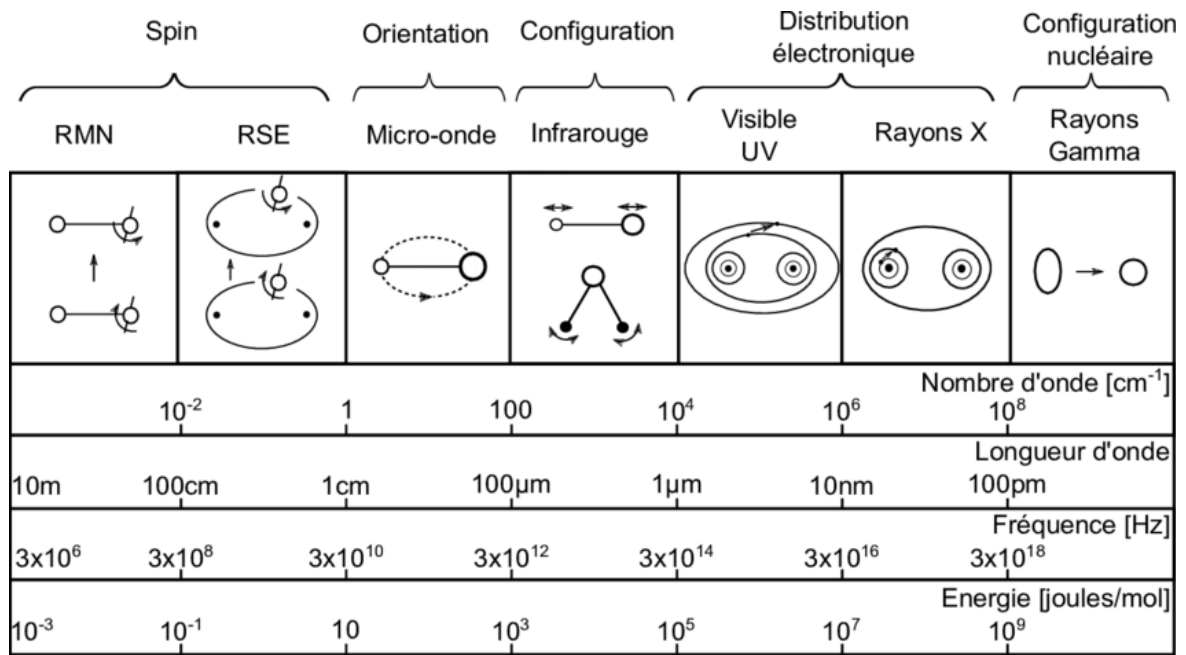


Figure I. 2 : Spectre électromagnétique.

[C. N. Barnwell, E. M. McCach et al. Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill London, 1972]

I.2.3 Absorption et émission de rayonnement

a- Interaction rayonnement-matière

L'interaction rayonnement - matière se produit par absorption ou émission de photons d'énergie :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad \text{I.4}$$

Avec :

h : est la constante de Plank ($h=6,6253 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$).

Du fait de la description quantique du système atomique ou moléculaire, l'énergie du système ne peut prendre qu'une suite discrète de valeurs c.-à-d. la quantification de l'énergie. L'énergie du photon absorbé ou émis est telle que l'énergie échangée correspond à la différence entre deux niveaux d'énergie du système. Autrement dit, toute transition entre deux niveaux d'énergie E_i et E_f (i et f désignent les niveaux initial et final, respectivement) correspond à la différence énergétique entre ces deux niveaux : $\Delta E = h\nu = E_f - E_i$.

Cette transition est effectuée selon deux processus :

✓ Processus résonant, dans laquelle le quantum d'énergie $h\nu$ est égale à l'écart énergétique entre deux niveaux ; c'est la spectroscopie d'absorption ou d'émission électronique (10^4 - 10^8 cm^{-1}), vibrationnelle (10^2 - 10^4 cm^{-1}) et rotationnelle (1 - 10^2 cm^{-1}).

✓ Processus non résonant correspondant à une description d'état virtuels et à la participation de deux photons ; c'est le cas de la spectroscopie Raman vibrationnelle et rotationnelle.

b- Caractéristiques d'absorption et d'émission

Nous déterminons ici les caractéristiques de l'absorption et de l'émission d'un atome ou d'une molécule, en considérant un modèle d'atome (molécule) à deux états énergétiques (électroniques, vibrationnels ou rotationnels) E_1 et E_2 . Lorsque le système est soumis à un rayonnement de fréquence ν , en distinguant trois processus (voir Fig. I.3) correspondant exactement à l'écart entre les niveaux E_1 et E_2 , telle que :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc\bar{\nu} \quad \text{I.5}$$

Ces processus sont :

- 1- Absorption (induite ou stimulée) : l'atome ou la molécule M , absorbant un quantum de rayonnement d'énergie $h\nu$, est excité de l'état (1) d'énergie E_1 vers l'état (2) d'énergie E_2 :



- 2- Emission spontanée : l'atome excité M^* dans l'état (2) émet spontanément un quantum de rayonnement :



- 3- Emission induite (stimulée) : cette émission est différente de celle de l'émission spontanée de telle sorte qu'un quantum de rayonnement donné par l'équation (I.7) est nécessaire pour induire, ou stimuler le passage de l'état (2) à l'état (1) :

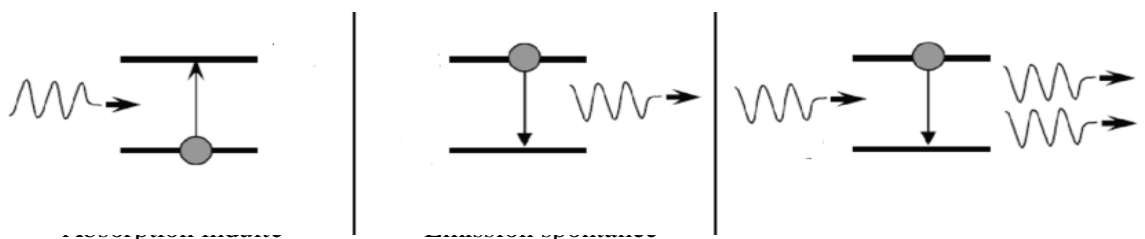


Figure I. 3 : Processus : a) Absorption, b) Emission spontanée et c) Emission induite entre deux états énergétiques E_1 et E_2 .

c- Coefficient d'Einstein

Selon la loi cinétique, la population de l'état (2) « N_2 » dépend des trois processus : l'absorption stimulée, l'émission spontanée et l'émission stimulée. Alors, à l'équilibre thermique, la population de cet état est stationnaire:

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} \rho(\bar{\nu}) - N_2 B_{21} \rho(\bar{\nu}) - N_2 A_{21} = 0 \quad \text{I.9}$$

Où N_1 est la population de l'état (1).

L'équation (I-9) peut s'écrire comme suit :

$$\left(\frac{N_1}{N_2} \cdot B_{12} - B_{21}\right) \rho(\bar{\nu}) = A_{21} \quad \text{I.10}$$

Tel que la population N_2 de chaque processus est donnée par :

- Absorption stimulée : $\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} \rho(\bar{\nu})$;
- Emission stimulée : $\frac{dN_2}{dt} = -N_2 B_{21} \rho(\bar{\nu})$;
- Emission spontanée : $\frac{dN_2}{dt} = -N_2 A_{21}$;

Avec :

B_{12}, B_{21}, A_{21} : sont des constantes appelées coefficients d'Einstein d'absorption stimulée, d'émission stimulée et d'émission spontanée, respectivement.

$\rho(\bar{\nu})$: est la densité spectrale de rayonnement pour le nombre d'onde $\bar{\nu}$ de la transition.

Dans le cas d'un corps noir, elle est donnée par la relation suivante :

$$\rho(\bar{\nu}) = \frac{8\pi h c \bar{\nu}^3}{\exp\left(\frac{hc \bar{\nu}}{k_B T}\right) - 1} \quad \text{I.11}$$

Appliquons la loi de distribution de Boltzmann à l'équilibre thermique, la population des états énergétiques (1) et (2) s'écrit:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{I.12}$$

Où g_1 et g_2 sont les dégénérescences des états (1) et (2), respectivement.

En reportant les deux équations (I.11) et (I.12) dans l'équation (I.10), on trouve :

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad \text{I.13}$$

Et
$$A_{21} = 8\pi h c \bar{\nu}^3 B_{21} \quad \text{I.14}$$

Ce qui implique qu'il y a une augmentation du rapport entre l'émission spontanée et l'émission stimulée avec l'accroissement du nombre d'onde $\bar{\nu}$. Ceci joue un rôle primordial dans la conception des lasers, vu que ce dernier émet des photons produits par une émission stimulée.

I.3 Caractéristiques générales des méthodes expérimentales

Les méthodes spectroscopiques correspondent à des domaines spectraux distincts, et selon l'ordre de grandeurs caractéristiques (fréquence, énergie, longueur d'onde, nombre d'onde), comme l'illustre la figure I.2. Différents processus peuvent apparaître dans un atome ou une molécule illuminé par une source de radiation, tels que les processus rotationnels, vibrationnels, électronique et ionique. De plus, un autre processus apparaît dont la source de radiation est située dans la région du visible ou l'ultraviolet proche; c'est le processus Raman.

I.3.1 Principaux éléments d'une expérience d'absorption

La spectroscopie d'absorption permet d'identifier ou de quantifier des substances inconnues. Elle a des applications dans divers domaines de la physique et de la chimie; ce qui n'est pas le cas en spectroscopie d'émission qui se limite en grande partie aux régions visibles et ultraviolets. En effet, la spectroscopie d'absorption est une technique d'analyse, la plus utilisable, basée sur l'étude des spectres optiques obtenus dans toutes les régions du spectre électromagnétique et pour cela nous nous intéressons dans ce qui suit à la spectroscopie d'absorption.

Alors, une expérience d'absorption est composée de quatre éléments principaux : une source, une cellule d'absorption, un système de dispersion et un détecteur (voir Fig. I.4), tels que :

- ✓ **La source** : est une source continue dans laquelle une radiation est émise sur une large gamme de longueurs d'onde, avec une intensité uniforme.

- ✓ **La cellule d'absorption** : contient la substance à analyser et doit posséder des fenêtres faites d'un matériau qui transmet le rayonnement (assez longue pour que l'absorbance soit suffisante).
- ✓ **L'élément de dispersion** : divise les différentes longueurs d'onde qui composent le rayonnement, en utilisant généralement un prisme, un réseau de diffraction ou un interféromètre, qui sera discuté ci-dessous.
- ✓ **Le détecteur** : reçoit la radiation qui traverse la cellule contenant l'échantillon et le signal électrique produit par l'excitation est converti en spectre affiché sur un enregistreur graphique. Ces spectres sont l'absorbance (A), la transmittance (T) ou son pourcentage en fonction de fréquence ν ou du nombre d'onde $\bar{\nu}$.

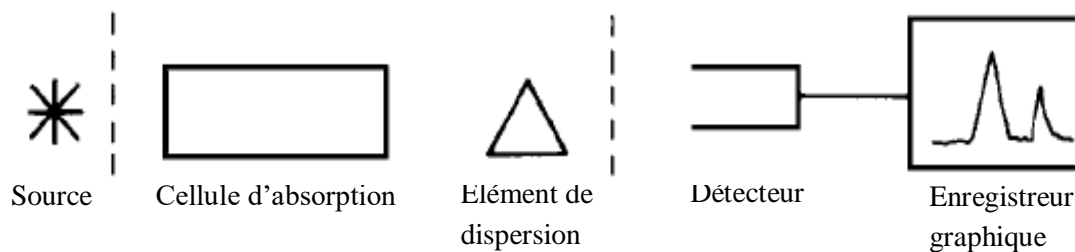


Figure I.4 : Éléments d'une expérience d'absorption.

I.3.2 Élément de dispersion

Comme nous l'avons déjà signalé, l'expérience d'absorption utilise deux principaux types d'élément dispersifs : le prisme et le réseau. Ces deux types de dispersion reposent sur la dispersion spatiale des différentes longueurs d'onde du rayonnement, toutefois leurs principes sont différents, en utilisant les phénomènes de réfraction et de diffraction, respectivement.

a- Dispersion de la lumière par un prisme

Généralement, le prisme est utilisé pour disperser la lumière blanche en ses différentes longueurs d'onde qui constituent le spectre de la lumière visible (rouge, jaune, orangé, vert, bleu, indigo et violet). La figure 1.5 montre le phénomène de dispersion de la lumière visible à travers un prisme.

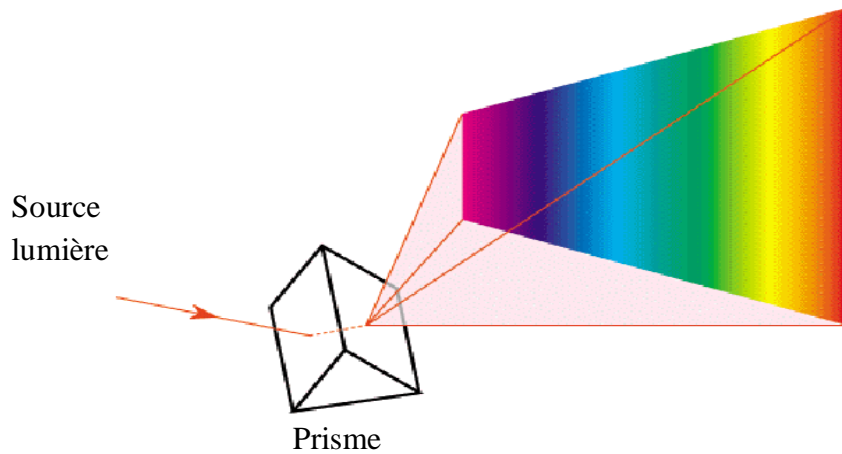


Figure 1.5 : Phénomène de dispersion de la lumière visible à travers un prisme.

✓ **Dispersion et pouvoir de résolution :** Nous considérons ici un prisme caractérisé par une base de longueur « b » avec l'une de ses deux faces totalement éclairée par une radiation, d'une source de lumière visible, parallèle à l'aide d'une lentille « L » comme le montre la figure 1.6. La lentille « L' » focalise la radiation qui est dispersée et résolue à travers un prisme.

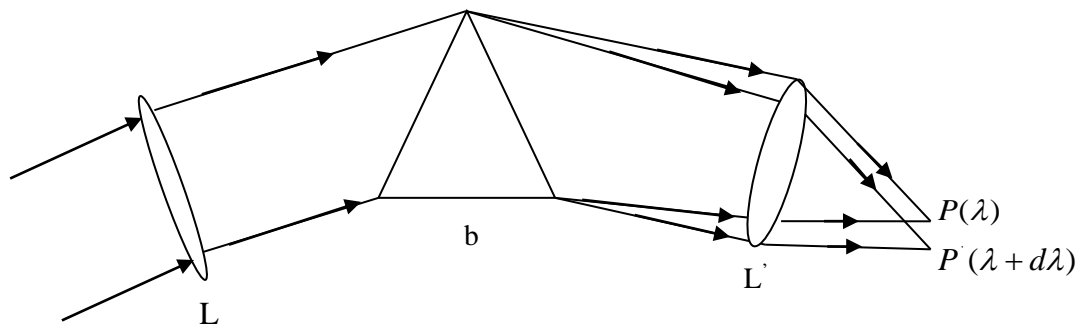


Figure 1.6 : Dispersion et résolution à travers un prisme.

On suppose que λ et $\lambda + d\lambda$ sont deux longueurs d'onde très proche, alors la résolution obtenu est défini par $d\lambda$, ou les intervalles de fréquence $d\nu$ ou bien du nombre d'onde $d\bar{\nu}$ associé.

Ainsi, on définit le pouvoir de la résolution R d'un élément de dispersion par l'expression suivante :

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{\nu}{d\nu} = \frac{\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \quad \text{I.15}$$

Dans le cas d'un prisme, on a :

$$R = b \frac{dn}{d\lambda} \quad \text{I.16}$$

Où n désigne l'indice de réfraction du matériau constituant le prisme.

D'après l'équation (I.16), quand $\frac{dn}{d\lambda}$ est grand, le pouvoir de résolution devient plus élevé.

Par exemple, le verre absorbe à λ inférieur à 360 nm, et son pouvoir de résolution est plus grand dans les domaines de 400 nm et 470 nm. Cependant, l'absorption d'un milieu du quartz se produit à $\lambda < 185$ nm et le pouvoir de résolution est très élevé dans le domaine de 200 à 300 nm mais est faible dans le visible.

Il est important de noter aussi que dans la dispersion linéaire est $\frac{dl}{d\lambda}$ tandis que la dispersion angulaire $\frac{d\theta}{d\lambda}$. Ces deux grandeurs sont définies à partir de la figure I.6, dont P et P' sont deux points séparés par dl . $d\theta$ est la différence entre les angles avec lesquels les rayons dirigés vers P et P' émergent de L'.

b- Dispersion de la lumière par un réseau

Un réseau est constitué par un milieu dur, en verre ou en métal, sur lequel ont été gravés un grand nombre de traits fins, parallèles et équidistants, dont l'écart entre deux traits successifs est appelé le pas du réseau « a ». Chaque trait représente une fente qui diffracte la lumière avec un nombre « N » de traits par unité de longueur (de l'ordre de 500 à 600 traits par millimètre).

Principalement, il existe deux types de réseaux :

- ✓ Réseaux par transmission : ces réseaux sont composés d'une série de fentes parallèles, dont les rayons réfractés sont de l'autre côté du réseau par rapport aux rayons incidents (Fig. I.7).
- ✓ Réseaux par réflexion : qui sont composés de rayons réfléchissants et les rayons réfractés sont du même côté que les rayons incidents (Fig. I.7).

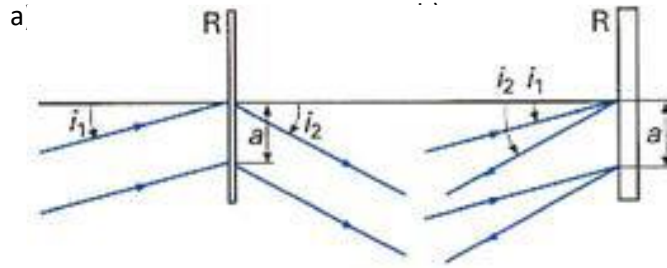


Figure 1.7 : Types de réseaux : a) réseau par diffraction et b) réseau par réflexion.

Lorsqu'une lumière blanche irradie une surface d'un réseau réfléchissant, la lumière est transmise ou réfléchi au niveau des traits du réseau et chaque trait devient une source secondaire de lumière, comme le montre la figure I.8.

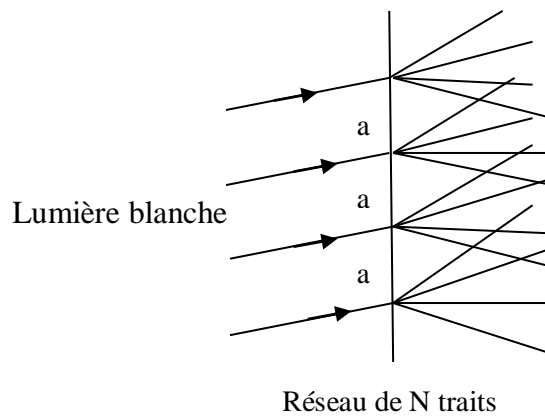


Figure 1.8 : Représentation schématique d'un réseau de pas « a » et de « N » traits.

La diffraction d'un réseau (figure (1.9)) est caractérisée par l'équation :

$$m\lambda = d(\sin \theta_0 + \sin \theta) \tag{I.17}$$

Où :

θ_0 et θ : sont les angles d'incidence et de réflexion respectivement ;

d : est l'espacement des traits,

λ : la longueur d'onde ;

m : est l'ordre de diffraction tel que : $m=0, 1, 2, \dots$

Dans le cas d'un éclairage sous incidence normale ($\theta_0 = 0$), il en résulte que :

$$m\lambda = d \sin \theta \tag{I.18}$$

La dispersion angulaire produite par le réseau est donnée par :

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \theta} \quad \text{I.19}$$

Il est clair, au vu de l'équation (I.19) que $\frac{d\theta}{d\lambda}$ est proportionnelle à l'ordre m .

Ainsi, le pouvoir de la résolution d'un réseau s'écrit comme suit :

$$R = mN \quad \text{I.20}$$

Les deux équations (I.19) et (I.20) montrent clairement que l'utilisation d'un ordre très élevé conduit à une grande dispersion et une forte résolution (Fig. I.9).

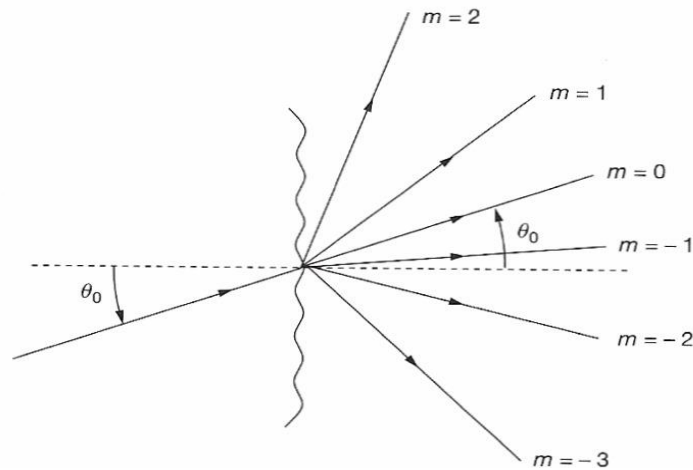


Figure 1.9 : Différents ordre d'un réseau.

Cependant, l'augmentation de l'ordre conduit au problème de recouvrement contrairement au prisme. Pour éviter ces recouvrements, qui rendent les mesures impossibles, il faut soit travailler aux petits ordres, soit réduire la gamme de longueurs d'onde que l'on étudie, appelée intervalle spectrale. Pour cela, il faut filtrer ou pré-disperser la lumière incidente, en utilisant un petit prisme ou un réseau. En outre, les prismes sont bien souvent remplacés par des réseaux. Ils sont encore utilisés en complément de ces derniers pour séparer les différents ordres de diffraction produits par les réseaux.

✓ **Réseau blazé** : La majorité de l'intensité lumineuse, dans un réseau conventionnel, se trouve dans l'ordre 0, où il n'y a pas de diffraction (non intéressant pour la dispersion), ce qui est inutile. Pour éviter cet inconvénient, nous utilisons un réseau en échellette ou blazé (en anglais : a blaze color = resplendissant de couleur), dont ce réseau traite efficacement la

dispersion, de sorte qu'une grande partie de la lumière incidente se concentre dans un ordre m donné, ce qui est conduit à un spectre plus lumineux et moins sensible au recouvrement d'ordre. La figure I.10 représente un schéma d'un réseau blazé, où « ϕ » est l'angle de blaze.

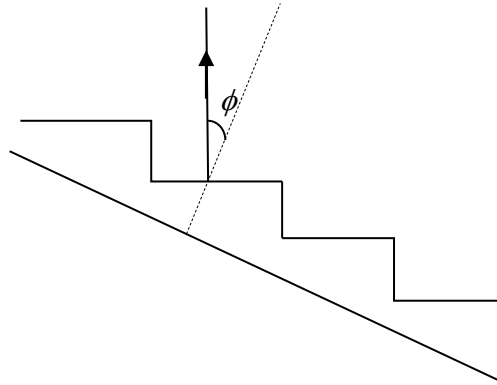


Figure I.10 : Schéma d'un réseau blazé.

Dans le cas où les angles d'incidence et de réflexion sont égaux, l'équation (I.17) devient :

$$m\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{I.21}$$

Toutefois, la difficulté avec ce type de réseau est de savoir quel ordre d'interférence choisi pour un nombre quelconque d'ondes lumineuses, [c.-à-d., ces caractéristiques ne peuvent pas être contrôlées]. Cela conduit à une faible efficacité dans le domaine infrarouge, c'est pour cela qu'ils sont alors utilisés dans un ordre faible (visible et ultraviolet).

c- Interféromètre et transformation de Fourier

A titre d'exemple, nous avons présenté sur la figure I.11 une fine couche d'huile sur l'eau. Cette figure montre clairement des régions de différentes couleurs, suivant la longueur d'onde, dont les différents faisceaux qui émergent peuvent interférer constructivement ou destructivement; on parle ici d'une troisième méthode de dispersion. En effet, il s'agit d'un interféromètre utilisé pour disperser des radiations visibles et ultraviolettes et plus particulièrement des radiations infrarouges.

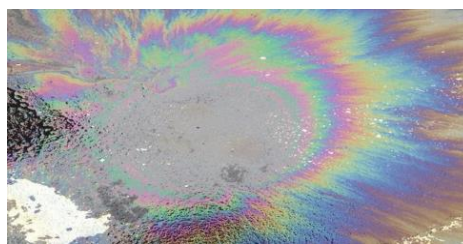


Figure I.11 : Régions de différentes couleurs, cas d'une fine couche d'huile sur l'eau.

Cependant, le signal obtenu à partir d'un interféromètre ne ressemble pas aux spectres provenant d'un spectromètre, car nous sommes plus habitués aux spectres enregistrés dans l'espace des fréquences ν (ou des nombres d'onde $\bar{\nu}$ ou bien des longueurs d'onde λ), mais pas dans l'espace du temps. Afin de passer de l'espace interférométrique à l'espace fréquentiel, nous allons exploiter les propriétés de la transformée de Fourier dont les plus générales sont reprises ci-dessous :

Dans l'espace du temps, le spectre peut s'exprimer comme suit :

$$F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu) \exp(2i\pi\nu t) d\nu \quad \text{I.22}$$

Où $F(\nu)$ est le spectre cherché, dans l'espace du temps des fréquences.

La fonction exponentielle est définie par :

$$\exp(i\phi t) = \cos \phi t + i \sin \phi t \quad \text{I.23}$$

L'équation (I.22) devient :

$$F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu) (\cos 2\pi\nu t + i \sin 2\pi\nu t) d\nu \quad \text{I.24}$$

Pour la discussion, en négligeant la partie imaginaire de l'équation (I.24) et $F(t)$ est une somme d'ondes sinusoïdales. Alors, la transformée de Fourier permet de passer de $F(t)$ à $F(\nu)$ par la relation :

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) \exp(-2i\pi\nu t) dt \quad \text{I.25}$$

Remarque :

- ✿ Pour produire un spectre $F(\nu)$ numérisé, l'ordinateur numérise le spectre dans l'espace du temps $F(t)$ et effectue la transformation de Fourier sous la forme analogique recherchée.
- ✿ L'application des radiations radiofréquences, c'est-à-dire de plus grandes longueurs d'onde, montre le cas le plus simple pour comprendre la transformée de Fourier.

Nous représentons dans la figure I.12 quelques exemples des spectres dans l'espace des temps (t) et les spectres correspondant dans l'espace des fréquences (ν).

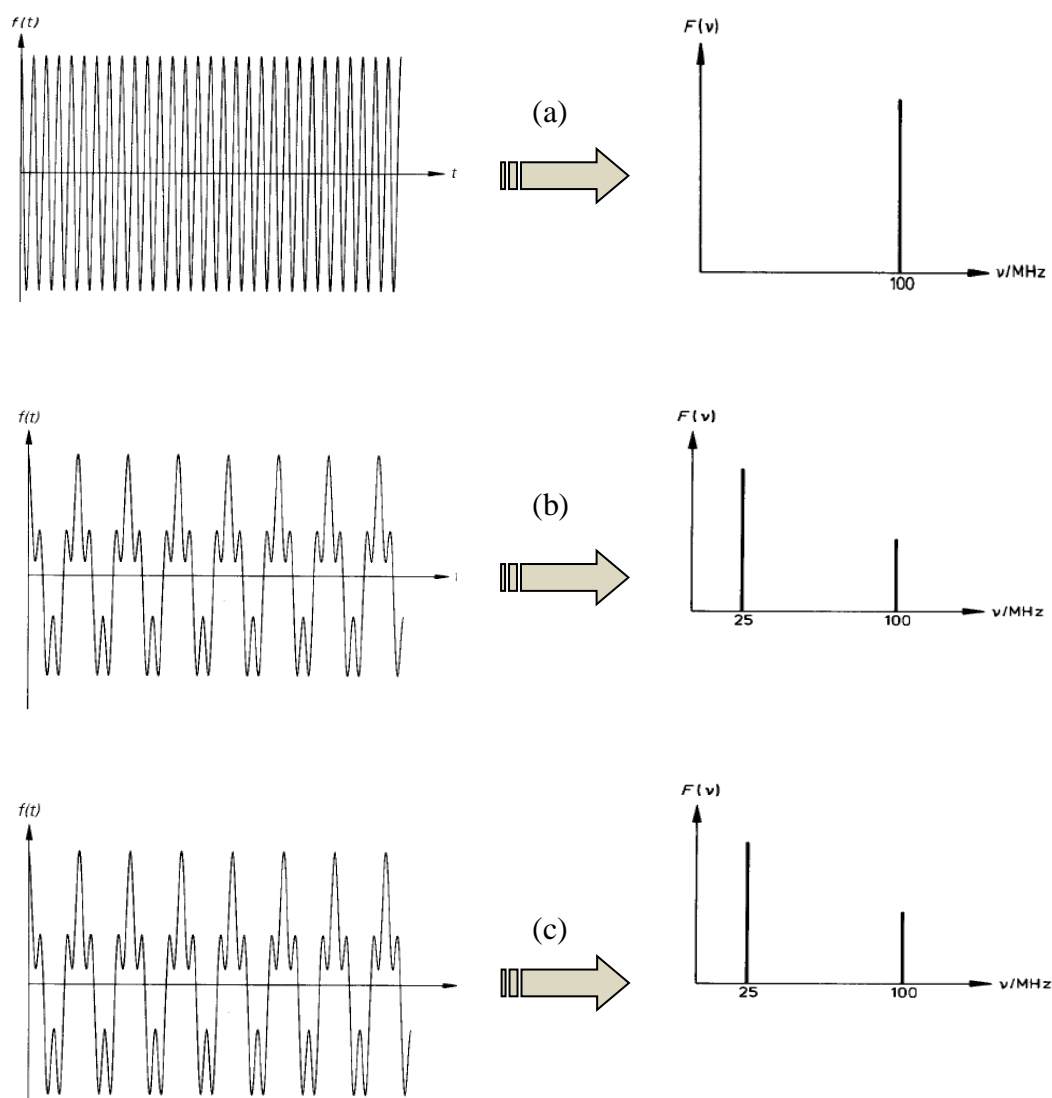


Figure I.12 : A gauche, spectres dans l'espace des temps (t), à droite, spectres correspondant dans l'espace des fréquences (ν) : (a) pour une seule fréquence ; (b) pour différentes fréquences avec un rapport d'intensité de 2 :1, (c) différentes fréquences et un rapport d'intensité 1 :1

[J. M. Hollas, *Spectroscopie, Cours et exercices*, DUNOD, Paris, 1998].

Finalement, nous représentons dans le tableau (I.1) certaines précisions sur les sources, les cellules d'absorption, les éléments de dispersion et les détecteurs typiques utilisés dans différents domaines du spectre électromagnétique.

Tableau I.1 : Sources, cellules d'absorption, éléments de dispersion et détecteurs typiques utilisés dans différents domaines du spectre électromagnétique .

Domaine	Source	Fenêtre de la cellule d'absorption	Élément de dispersion	Détecteur
Micro-onde	Klystron Carcinotron	Mica	Aucun	Diode à quartz
Onde millimétrique	Klystron (fréquence multipliée) Carcinotron	Mica Polymère	Aucun	Comme dans le cas des micro-onde ou de l'infrarouge lointain
Infrarouge lointain	Arc au mercure	Polymère	Réseau Interféromètre	Cellule de Golay Thermocouple Bolomètre Détecteur pyroélectrique
Infrarouge moyen et proche	Filament de Nernst Globalar	NaCl ou KBr	Réseau Interféromètre	Comme le cas de l'infrarouge Détecteur à photoconduction
Visible	Filament de tungstène Arc au xénon	Verre	Prisme Réseau interféromètre	Photomultiplicateur Photodiode Plaque photographique
Ultraviolet proche	Décharge dans le deutérium Arc au xénon	Quartz	Prisme Réseau Interféromètre	Comme dans le cas du visible
Ultraviolet lointain	Décharge micro-onde des gaz rares Décharge de Lyman	LiF (ou pas de fenêtre)	Réseau	Comme dans le cas du visible

Chapitre II

Spectroscopie rotationnelle

II.1 Introduction

La spectroscopie rotationnelle (micro-onde ou Raman de domaine d'énergie (1-100 cm^{-1}) étudie les échanges entre l'énergie de rotation des molécules autour de leurs axes d'inertie, sans modification des positions relatives des atomes, et l'énergie électromagnétique des radiations. Des données structurales peuvent être obtenues notamment concernant les longueurs de liaison et les angles de liaison, mais cette spectroscopie se limite en général à l'étude des molécules de petites tailles. De plus, la spectroscopie rotationnelle est par ailleurs très utilisée dans la détection des molécules interstellaires à l'aide des radiotélescopes.

II.2 Molécules diatomiques

II.2.1 Description classique et quantique

La description classique de la rotation d'une particule ponctuelle s'appuie sur l'expression de son énergie cinétique de rotation suivante :

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \sum_i I_i \omega_i^2 = \sum_i \frac{L_i^2}{2I_i} \quad \text{II.1}$$

Avec :

I : Moment d'inertie ($I = mr^2$), dont chaque molécule a trois axes principaux d'inertie qui ont des vecteurs de base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Les moments d'inerties correspondant sont I_a, I_b, I_c et par convention $I_a \leq I_b \leq I_c$.

ω_i : Vitesse angulaire du rotateur autour de l'axe « i ».

L_i : Moment angulaire autour de l'axe « i ».

En mécanique quantique, en remplaçant les moments angulaires « L » par les opérateurs du moment angulaire correspondants « J » dans l'expression de l'Hamiltonien, nous obtenons :

$$H_{rot} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad \text{II.2}$$

II.2.2 Modèle du rotateur rigide

On considère une molécule diatomique AB constituée de deux atomes A de masse m_1 et B de masse m_2 qui sont liés par une tige rigide et sans masse, comme le montre la figure II.1 :

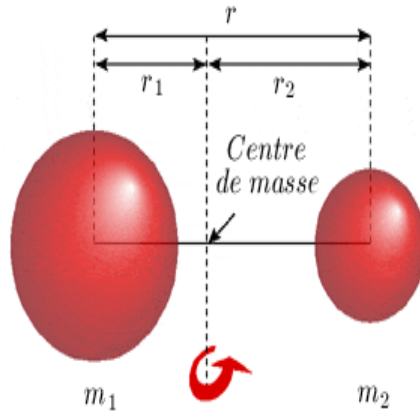


Figure II.1 : Molécule diatomique.

L'Hamiltonien nucléaire de cette molécule est défini par :

$$H_N = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2\partial}{r\partial r} - \frac{J^2}{r^2\hbar^2} \right) + V(r) \right] \quad \text{II.3}$$

Où :

μ : La masse réduite de la molécule diatomique avec : $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$;

r : La distance entre les deux atomes A et B avec : $r = r_1 + r_2$;

Dans le modèle du rotateur rigide, nous considérons que $r = r_0$ (distance entre les noyaux à l'équilibre). Alors, pour simplifier, on pose que $V(r_0) = 0$ et les termes de dérivation par rapport à « r » s'annulent; dans ce cas l'équation (II.3) devient :

$$H_{rot} = -\frac{1}{2\mu} \frac{J^2}{r_0^2} \quad \text{II.4}$$

Avec J est le moment angulaire de rotation, donné par :

$$J^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \quad \text{II.5}$$

✓ **Niveaux d'énergie du rotateur**

La résolution de l'équation de Schrödinger montre que les seules valeurs d'énergie possibles d'un niveau rotationnel d'une molécule diatomique, dans l'approximation du rotateur rigide, sont données par la relation suivante:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_0^2} J(J+1) \quad \text{II.6}$$

Où J est le nombre quantique de rotation ($J=0, 1, 2, 3, \dots$), dont chaque niveau d'énergie est dégénéré $2J+1$ fois correspondant aux diverses valeurs de M_J .

La différence énergétique entre deux niveaux rotationnels successifs est :

$$\Delta E_{rot} = h \nu_{rot} \quad \text{II.7}$$

L'équation (II.7) implique que la fréquence de rotation est donnée par l'expression suivante :

$$\nu_{rot} = \frac{h}{8\pi^2 I} [J'(J'+1) - J(J+1)] \quad \text{II.8}$$

Avec $J' = J \pm 1$, alors :

$$\nu_{rot} = 2(J+1) \frac{h}{8\pi^2 I} \quad \text{II.9}$$

En définissant la constante rotationnelle B par:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (\text{en s}^{-1}) \quad \text{II.10}$$

A noter que la constante rotationnelle B est souvent exprimée en nombre d'onde avec :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (\text{en cm}^{-1}) \quad \text{II.11}$$

On obtient :

$$\nu_{rot} = 2(J+1)B \quad \text{II.12}$$

La différence $\Delta \nu_{rot}$ des fréquences de deux raies consécutives d'un spectre de rotation pure est constante et égale à:

$$\Delta \nu_{rot} = \frac{2h}{8\pi^2 I} = 2B \quad \text{II.13}$$

Il résulte en effet qu'un spectre de rotation est constitué de raies équidistantes (voir Fig. II.2), la séparation entre deux raies successives vaut $2B$, dont cette dernière conduit à déterminer le moment d'inertie « I » de la molécule et par conséquent la distance internucléaire « r_0 ».

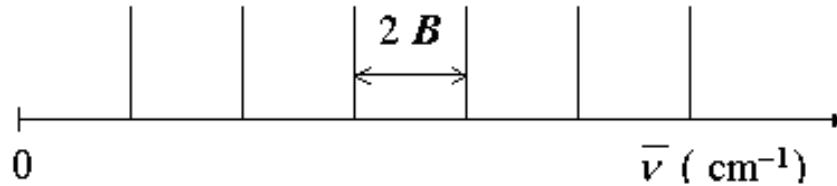


Figure II.2: Représentation schématique d'un spectre de rotation de raies équidistantes.

II.2.3 Spectres de rotation des molécules diatomiques

Habituellement, les énergies de rotation sont exprimées en utilisant des termes dits rotationnels $F(J)$, tels que :

$$F(J) = \frac{E_{rot}}{h} = BJ(J+1) \quad (\text{avec } B \text{ en } s^{-1}) \quad \text{II.14}$$

Ou :

$$F(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = BJ(J+1) \quad (\text{avec } B \text{ en } cm^{-1}) \quad \text{II.15}$$

Un spectre rotationnel est constitué d'une série de raies d'énergie, dont les fréquences ou les nombres d'onde d'une transition sont donnés par :

$$\nu = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) \quad (B \text{ en } s^{-1}) \quad \text{II.16}$$

Ou bien :

$$\bar{\nu} = \sigma = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) \quad (B \text{ en } cm^{-1}) \quad \text{II.17}$$

Alors, l'écart énergétique entre deux raies consécutives est constant et égal à : $\Delta\bar{\nu} = 2B$.

A titre d'exemple, nous présentons sur la figure II.3 une partie du spectre d'un monoxyde de carbone (CO) dans le domaine de l'infrarouge lointain, de 14 à 40 cm^{-1} . Il apparaît clairement que l'espacement des transitions adjacentes est pratiquement constant.

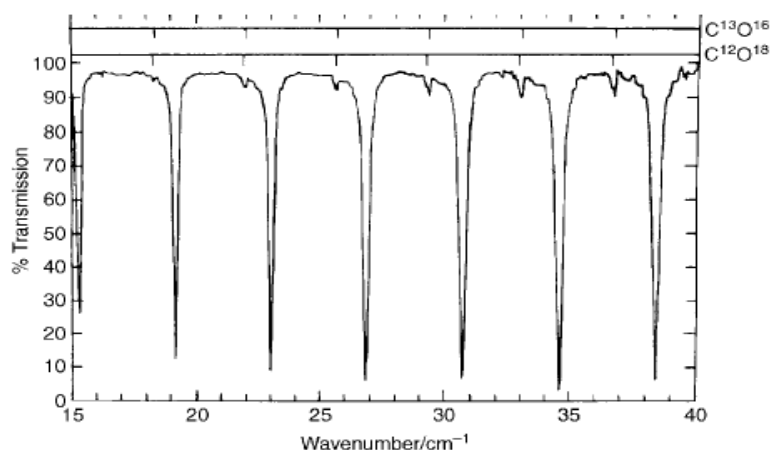


Figure II.3: Spectre de rotation de CO, montrant les transitions entre J et $J+1$ avec $J=3, 4, \dots, 9$.
 [J. W. Fleming et J. Chamberlain, *Infrared Phys.* 14 (1974) 277]

✓ Règle de sélection

Lorsqu'une molécule absorbe ou émet une radiation électromagnétique, une interaction entre l'onde électromagnétique et le moment dipolaire de la molécule se produit, ce qui conduit à l'apparition d'une raie. Alors, les molécules diatomiques hétéronucléaires qui ont un moment dipolaire électrique permanent, tel que : le monoxyde de carbone (CO), le monoxyde d'azote (NO) et le fluorure d'hydrogène (HF), présentent un spectre de rotation pure, mais pas pour les molécules diatomiques homonucléaires (H_2 , Cl_2 ...etc.). Tandis que, les molécules symétriques linéaires (celles qui possèdent un centre d'inversion comme $S=C=S$ et $H-C\equiv C-H$) n'ont pas de spectre de rotation. Par contre, les molécules polyatomiques linéaires non symétriques (celles qui n'ont pas de centre d'inversion comme $O=C=S$, $H-C\equiv N$), les transitions rotationnelles sont autorisées.

Il en résulte que le moment de transition est relié au moment dipolaire de la molécule, et par conséquent les règles de sélection sont les suivantes :

- ✓ La molécule doit posséder un moment dipolaire permanent ;
- ✓ $\Delta J = \pm 1$ pour les molécules hétéronucléaires, dont les transitions permises sont : entre un niveau J et un niveau $J+1$ en absorption et entre un niveau J et un niveau $J-1$ en émission;
- ✓ $M_J = 0, \pm 1$ est une règle importante dans le cas où la molécule est dans un champ électrique ou magnétique (avec la transition interdite : $0 \rightarrow 0$).

Remarquant que, où le signe « + » correspond à une absorption, et le signe « - » à une émission.

Nous représentons sur la figure (II.4) les transitions autorisées entre les niveaux d'énergie de rotation en absorption.

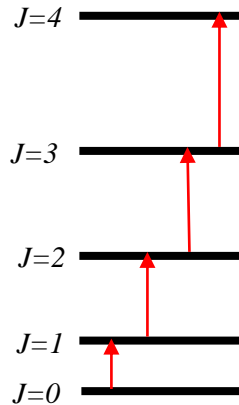


Figure II.4 : Transitions autorisées entre les niveaux d'énergie de rotation en absorption.

II.2.4 Intensité des raies et population des niveaux de rotation

Comme l'indique la figure II.5, les raies du spectre de rotation réelles de HCl n'ont pas les mêmes intensités, dont ces intensités dépendent fréquemment de la population des niveaux de rotation. La population N_J du niveau excité J , par rapport à N_0 (état fondamental), est obtenue à partir de la loi de distribution de Boltzmann, tel que :

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{rot}}{k_B T}\right) = (2J + 1) \exp\left(-\frac{BhcJ(J + 1)}{k_B T}\right) \quad \text{II.18}$$

Rappelant toujours que $(2J+1)$ est la dégénérescence du niveau J .

L'équation (II.18) montre clairement que la population présente un maximum pour une valeur de $J=J_{max}$, correspondant à $\left(\frac{d(N_J/N_0)}{dJ} = 0\right)$, ce qui donne :

$$J_{max} = \left(\frac{k_B T}{2hcB}\right)^2 - \frac{1}{2} \quad \text{II.19}$$

Pour les grands nombres rotationnels, l'intensité de la transition est dominée par l'évolution de la population du niveau excité. Alors, le spectre de raies présente le même maximum à J_{max} .

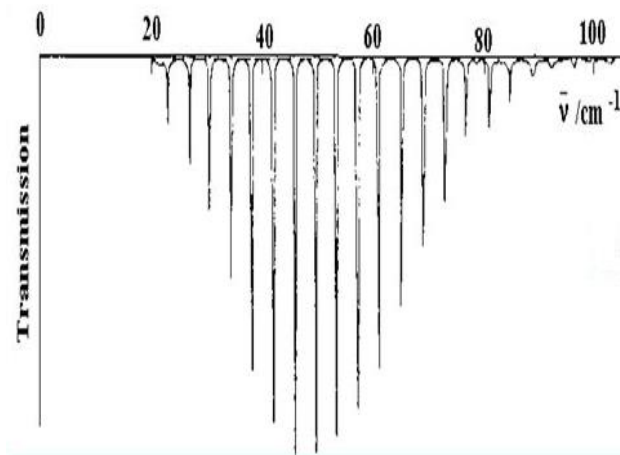


Figure II.5 : Spectre de rotation réelle de HCl.

[<https://slideplayer.fr/slide/1147349>]

II.2.5 Distorsion centrifuge

La réalité physique montre que les liaisons entre les atomes ne sont pas totalement rigides et par conséquent la distance interatomique a tendance à augmenter avec le nombre quantique J , autrement dit avec l'accroissance de la vitesse de rotation et l'existence de mouvements vibrationnels, qui sera traité dans le chapitre suivant. L'approximation du rotateur rigide ne tient pas compte de l'élongation de la liaison atomique causée par la force centrifuge qui peut devenir importante lorsque J est grand. Alors, comme la distance interatomique r augmente avec J , la constante de rotation B diminue. Pour tenir compte de cet effet, l'équation (II.15) devient :

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad \text{II.20}$$

Où D est la constante de distorsion centrifuge qui est toujours positive pour les molécules diatomiques. Tandis que, les expressions des équations (II.16) et (II.17) sont transformées en :

$$\nu(\text{ou } \bar{\nu}) = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad \text{II.21}$$

Dans l'approximation harmonique, la constante D est donnée par :

$$D = \frac{4B^3}{\nu_{vib}^2} \quad \text{II.22}$$

Avec :

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \text{ est la fréquence de vibration de la liaison.}$$

Remarque :

- ✿ L'écart entre deux raies consécutives $\Delta\bar{\nu}$ diminue avec J . Comme la valeur de \bar{D} est 10^4 fois plus petite que celle de B , il en résulte que l'effet de la distorsion centrifuge sur le rapprochement des transitions est assez faible.

II.3 Classement des rotateurs

En fonction de leur symétrie, il existe différents types de rotateurs moléculaires : linéaire (CO_2), sphériques (SF_6), symétriques prolates (CH_3Cl), symétrique oblate (BF_3) et asymétriques (H_2O). La figure II.6 montre schématiquement les rotateurs symétriques (oblate et prolates).

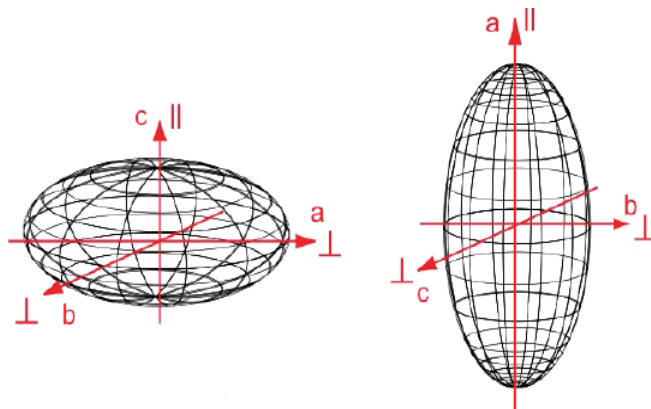


Figure II.6: Rotateurs symétriques : (a) oblate et (b) prolates.

Nous regroupons dans le tableau (II.1) les différents types de rotateurs, selon K qui est un deuxième nombre quantique et représente la projection du moment angulaire J sur l'axe (Oz) de la molécule, tel que : $-J \leq K \leq +J$.

$$\text{Ainsi, } A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} ; B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} ; C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} ; \bar{B} = \frac{1}{2}(A + B) \text{ pour un rotateur oblate,}$$

et $\bar{B} = \frac{1}{2}(B + C)$ pour un rotateur prolates (voir Fig. II.7).

Tableau (II.1) : Différents types de rotateurs.

Rotateur	Symétrique		Asymétrique	Sphérique
	Oblate	Prolate		
Hamiltonien (H_{rot})	$\frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J^2 - J_a^2}{2I_b}$	$\frac{J_c^2}{2I_c} + \frac{J^2 - J_c^2}{2I_b}$	$\frac{J_c^2}{2I_c} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_a^2}{2I_a}$	$\frac{J^2}{2I}$
Energie d'un niveau rotationnel $F(J)$	$BJ(J+1) + (A-B)K^2$	$BJ(J+1) + (C-B)K^2$	$\bar{B}J(J+1) + (A-\bar{B})K^2$ (1) Ou $\bar{B}J(J+1) + (C-\bar{B})K^2$ (2)	$BJ(J+1)$
Dégénérescence du niveau	$2(2J+1)$ pour $K \neq 0$ $2J+1$ pour $K=0$		seuls J et M demeurent de bons nombres quantiques	$(2J+1)^2$
Règles de sélection en spectroscopie microondes	$\Delta J=0, \pm 1$ si $K=0$ et $J \neq 0$ (sinon $\Delta J=\pm 1$) $\Delta M=0, \pm 1$ $\Delta K=0$		$\Delta J=0, \pm 1$ $\Delta M=0, \pm 1$	$\Delta J=0, \pm 1$ $\Delta M=0, \pm 1$

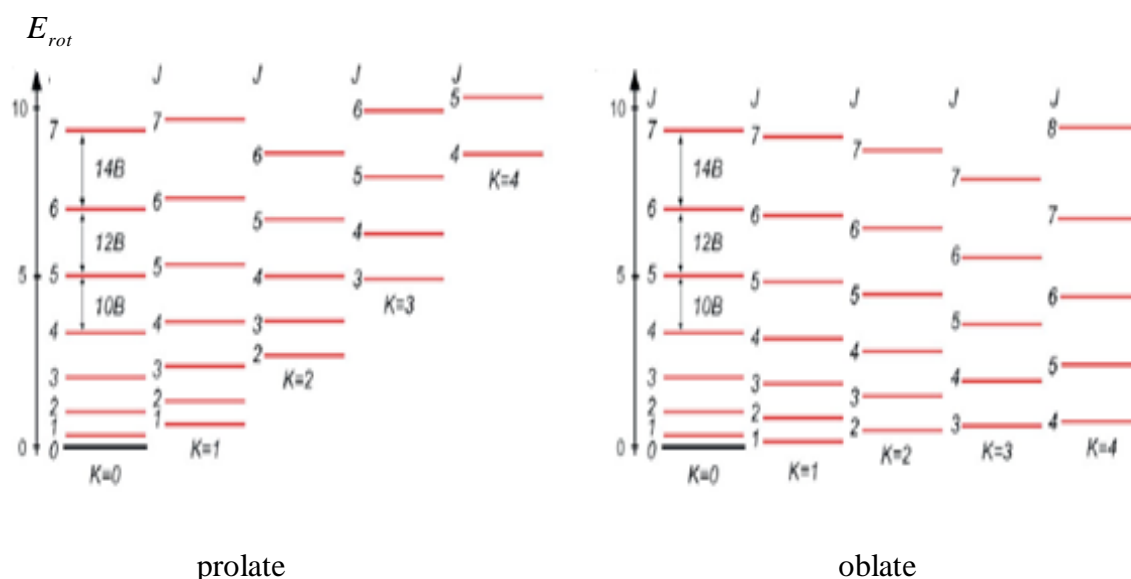


Figure II.7 : Niveaux d'énergie pour des rotateurs symétriques.

II.4 Spectroscopie de Raman rotationnelle

La spectroscopie Raman est un outil précieux dans l'étude des propriétés de la matière. Dans le domaine de la physique moléculaire, elle permet de déterminer les caractéristiques fondamentales des molécules qui sont l'énergie des liaisons entre atomes et les propriétés de symétrie. En physique de l'état solide, les spectres Raman permettent de caractériser les mouvements collectifs des atomes et leur organisation à l'échelle microscopique. Le

processus mis en jeu est lié à une variation de la polarisabilité de la molécule au cours d'une transition à un photon entre niveaux d'énergie rotationnelle voisins.

II.4.1 Principe

Le principe de cette spectroscopie consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Les photons incidents sont ainsi transmis, ou absorbés ou réfléchis ou subissent l'effet Raman (voir Fig. II.8).

L'analyse spectroscopique de la lumière diffusée montre que l'essentiel des photons réémis ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement incident. Cette diffusion sans changement de fréquence est appelée diffusion Rayleigh (ou diffusion élastique).

Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. Alors, on distingue deux cas :

- ✓ Si l'énergie du photon réfléchi est inférieure à celle du photon incident, le phénomène est appelé effet Stokes, dont la molécule a été portée à un niveau rotationnel plus élevé.
- ✓ Si l'énergie du photon renvoyé est plus élevée, on parle alors d'effet anti-Stokes, dont la molécule a été portée à un niveau rotationnel moins élevé.

Le tracé des intensités de la lumière réfléchie en fonction de la différence d'énergie constitue un spectre Raman.

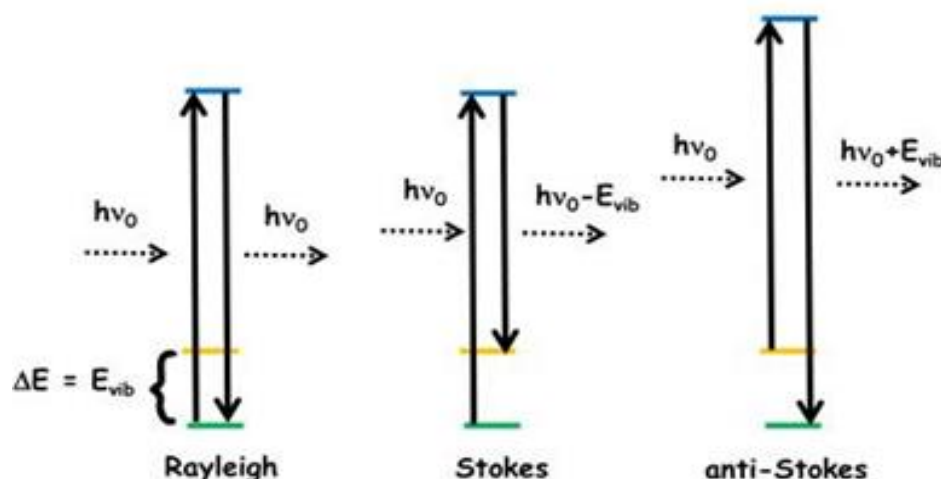


Figure II.8: Effet de Raman.

II.4.2 Règle de sélection

Toutes les molécules linéaires diatomiques ou polyatomiques ont une activité Raman rotationnelle, car la polarisabilité n'est pas nulle. Alors, les règles de sélections pour les transitions Raman rotationnelles de ces molécules sont :

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad \text{II.23}$$

Il est important de signaler que les transitions $\Delta J = 0$ sont sans intérêt puisqu'elles correspondent à la diffusion de Rayleigh intense.

II.4.3 Spectre de Raman rotationnel

Comme l'indique la figure II.9, un spectre de Raman rotationnel est constitué de trois zones:

- ✓ **Zone 1** : Une raie centrale de forte intensité et de fréquence inchangée (raie Rayleigh).
- ✓ **Zone 2** : Une raie diffusée à plus basse énergie, de fréquence plus basse et de $\Delta J > 0$ (la molécule a été portée dans un état vibrationnel supérieur) (raie Stokes).
- ✓ **Zone 3** : Une raie diffusée à plus haute énergie, de fréquence plus élevée et de $\Delta J < 0$ (la molécule s'est relaxée vers un état vibrationnel inférieur) (raie anti-Stokes).

Notant que les séries des transitions rotationnelles, situées de part et d'autre des raies de Rayleigh, sont nommées branches, et le tableau (II.2) indique les différentes branches correspondant les valeurs de ΔJ :

Tableau (II.2) : Différentes branches correspondant les valeurs de ΔJ .

branche	O	P	Q	R	S
ΔJ	-2	-1	0	+1	+2

✓ Ecart d'énergie entre deux raies

L'écart d'énergie ΔE_{rot} , entre le niveau final et le niveau initial d'une transition de Raman s'écrit comme suit :

$$\Delta E_{rot} = \pm E_{rot}(J+2) \mp E_{rot}(J) = \pm(4J+6)hB \quad \text{II.24}$$

Où la valeur positive correspond à un processus Stokes et la valeur négative à un processus anti-Stokes.

Alors :

- ✓ Branche P ou R ($\Delta\bar{\nu} = 2B$): la première raie est éloignée de $4B$ par rapport à la raie centrale.
- ✓ Branche O ou S ($\Delta\bar{\nu} = 4B$): la première raie est éloignée de $6B$ par rapport à la raie centrale.

Nous représentons sur la figure (II.9) un spectre de Raman rotationnel de $^{15}\text{N}_2$. Ce spectre est constitué de branches suivantes : Branches S \rightarrow ($\Delta J = +2$) et Branches O \rightarrow ($\Delta J = -2$).

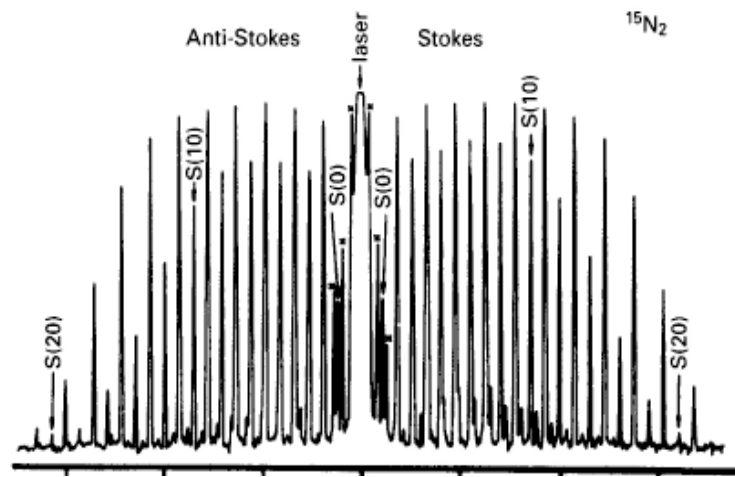


Figure II.9 : Spectre de Raman rotationnel de $^{15}\text{N}_2$.

[Modern Spectroscopy, J. M. Hollas, Wiley, Weinheim, 2004]

Chapitre III

Spectroscopie vibrationnelle

III.1 Introduction

La spectroscopie vibrationnelle (domaine de nombre d'onde 10^2 - 10^4 cm^{-1}) est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules. Elle permet d'accéder à des propriétés physiques, comme longueur de liaison, énergie de dissociation...etc.), de la molécule aussi bien en phase gazeuse, liquide ou solide. La spectroscopie vibrationnelle étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence adéquate.

Deux grandes familles de spectroscopies vibrationnelles sont à considérer:

- ✓ La spectroscopie infrarouge : une technique incontournable dans l'étude de groupement d'atomes spécifiques.
- ✓ La spectroscopie Raman : qui conduit à des informations voisines et complémentaires, moins développées mais parfois incontournable (fonction symétrique qui conduit à une absence de moment dipolaire donc inobservable en infrarouge).

III.2 Molécules diatomiques

III.2.1 Modèle de l'oscillateur harmonique

Les atomes d'une molécule diatomique AB se modélise par deux masses M_A et M_B , à distances respectives r_A et r_B de leur centre de masse G , reliées par un ressort de constante de raideur k (voir Fig. III.1).

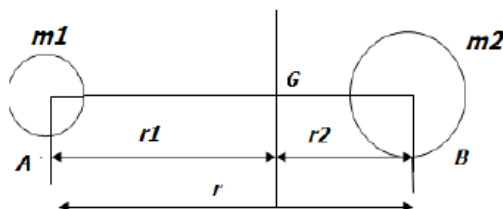


Figure III.1 : Modèle mécanique de la molécule diatomique.

✓ **De la mécanique classique à la mécanique quantique**

Comme dans le cas du rotateur, on suppose que la distance variable $r = r_1 + r_2$, alors :

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r, \text{ et } r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad \text{III.1}$$

D'après les lois de la mécanique classique, les forces d'attraction de l'atome A sur l'atome B, et inversement, sont :

$$f_{1/2} = f_{2/1} = \mu \frac{dr^2}{dt^2} \quad \text{III.2}$$

Où μ est la masse réduite.

Considérons la distance à l'équilibre « r_e » entre les deux atomes de la molécule diatomique, distance correspondant l'énergie minimale de la molécule, il convient de distinguer deux types de mouvements de vibration : élongation et contraction. Alors, l'équation du mouvement est écrite comme suit :

$$\frac{dx^2}{dt^2} + \frac{k}{\mu} x = 0 \quad \text{III.3}$$

En posant que : $x = r - r_e$.

Il apparait que l'équation (III.3) décrit une particule de masse μ effectuant un mouvement d'oscillation harmonique simple le long de r . Il en résulte que le modèle de l'oscillateur harmonique peut être utilisé pour décrire le mouvement de vibration dans une molécule diatomique.

Alors, la solution de l'équation (III.3) permet de déduire la fréquence de vibration de la molécule :

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{III.4}$$

L'énergie potentielle de notre molécule est :

$$E_p = -\int F dx = \frac{1}{2} kx^2 \quad \text{III.5}$$

Il est évident que cette énergie potentielle a une forme parabolique, comme l'indique la figure III.2.

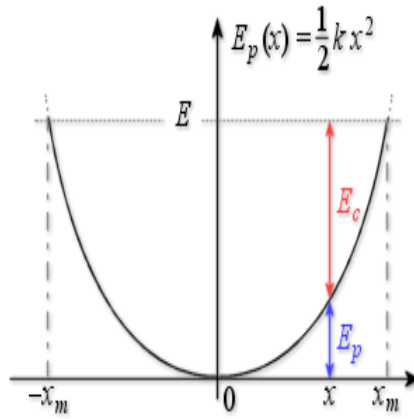


Figure III.2 : Energie potentielle dans le modèle de l'oscillateur harmonique classique.

En mécanique quantique, en s'appuyant sur la séparation des fonctions d'onde rotationnelles et vibrationnelles ainsi que l'approximation du rotateur rigide, la résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer la fonction d'onde de vibration « ψ_{vib} » et les énergies de vibration de la molécule « E_{vib} ». Sachant que, le seul mode normal de vibration engendre de faibles déplacements des noyaux le long de l'axe internucléaire par rapport à leur position d'équilibre. Dans ce cas l'équation de Schrödinger est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{d^2\psi_{vib}}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\psi_{vib} = 0 \quad \text{III.6}$$

Il est alors facile d'en déduire l'énergie vibrationnelle :

$$E_{vib} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) = h\nu_{vib} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad \text{III.7}$$

D'où la fréquence de vibration ν_{vib} est donnée par la loi de Hooke:

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{III.8}$$

Avec : ν un nombre d'onde de vibration, tel que : $\nu = 0, 1, 2, \dots$

✓ **Energie de point zéro**

Il est clair d'après l'équation (III.7) que l'énergie du niveau vibrationnel $\nu=0$ vaut $\frac{1}{2} h \nu_{vib}$; c'est l'énergie vibrationnelle la plus petite que puisse prendre la molécule. Elle est nettement différente de l'énergie au bas du puits potentiel harmonique (qui est nulle par convention).

✓ **Ecart d'énergie entre deux niveaux vibrationnels**

La variation d'énergie entre deux niveaux de vibration consécutifs est :

$$\Delta E_{vib} = \left[\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(\nu + 1 + \frac{1}{2} \right) \right] - \left[\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right] = h \nu \quad \text{III.9}$$

Cette dernière équation implique que :

$$\nu = \nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{III.10}$$

Alors, la fréquence de la lumière émise ou absorbée ν est égale à la fréquence de l'oscillateur harmonique classique et donc la molécule vibre à une fréquence égale à celle de la radiation absorbée ou émise. Le diagramme de niveaux d'énergie possibles, dans l'approximation harmonique, est représenté par des lignes horizontales équidistantes, comme l'illustre la figure III.3. De plus, l'énergie vibrationnelle est toujours représentée par une parabole.

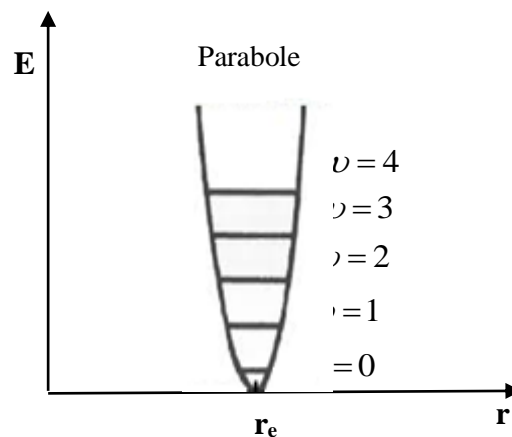


Figure III.3 : Niveaux d'énergie vibrationnelle dans l'approximation de l'oscillateur harmonique.

✓ Règle de sélection

Ici, nous rappelons que la variation du moment dipolaire est nécessaire pour que la molécule soit active spectroscopiquement. En effet, lorsque la liaison d'une molécule diatomique homonucléaire s'étire, le moment dipolaire reste nul et donc elle n'a pas de spectre de vibration. Le moment dipolaire d'une molécule hétéronucléaire varie avec la longueur de liaison, donc elle montre un spectre de vibration.

Alors, pour un oscillateur harmonique, la règle de sélection entre niveaux vibrationnels de nombres quantiques ν est : $\Delta\nu = \pm 1$, où le signe « + » correspond à une absorption, et le signe « - » à une émission.

Notons que à la température ambiante, seul le niveau zéro est peuplé. On ne devrait donc observer qu'une seule bande. Ainsi, la transition dominante dans la spectroscopie IR correspond au passage « $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ ».

A partir de l'expression de l'énergie vibrationnelle, en définissant le terme vibrationnel, ou le terme spectral (en cm^{-1}) comme suit :

$$G(\nu) = \frac{E_{vib}}{hc} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) = \bar{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad \text{III.11}$$

D'où $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde vibrationnel, noté aussi σ tel que :

$$\bar{\nu} = \sigma = G(\nu+1) - G(\nu) \quad \text{III.12}$$

Alors, la connaissance du nombre d'onde suffit pour déduire la constante de raideur k :

$$k = 4\pi^2 \sigma^2 c^2 \mu \quad \text{III.13}$$

III.2.2 Modèle de l'oscillateur anharmonique

Le modèle de l'oscillateur harmonique n'est plus valide sauf au voisinage du minimum de la courbe de l'énergie vibrationnelle. Pour une énergie suffisante, l'accroissance de la distance interatomique conduit à la diminution de la force d'attraction entre les atomes, il en résulte une dissociation moléculaire et les transitions n'obéissent plus à la règle de sélection $\Delta\nu = \pm 1$. Il faut prendre en compte les interactions réelles. Alors, une meilleure description est obtenue en utilisant un oscillateur anharmonique. Cet effet donne une courbe d'énergie potentielle plus abrupte que pour un oscillateur harmonique, comme le montre la figure III.4. Les déviations observées dans la courbe d'une molécule réelle, par rapport à celle qui résulte de l'approximation de l'oscillateur harmonique, sont dues à l'anharmonicité.

Par la prise en compte de l'anharmonicité, le développement en série de l'expression de l'énergie potentielle permet de trouver la valeur proche de l'énergie réelle :

$$E_p = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 = k \left[\frac{1}{2}(r - r_e)^2 - x_e(r - r_e)^3 + y_e(r - r_e)^4 \dots \right] \quad \text{III.14}$$

Alors, la résolution de l'équation de Schrödinger conduit à l'énergie de vibration réelle suivante :

$$E_{vib} = h\nu_{vib} \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 \dots \right] \quad \text{III.15}$$

Où x_e et y_e sont les coefficients d'anharmonicité; ils ont des valeurs numériques très faibles ce qui permet de se limiter aux premiers termes du développement limité :

$$E_{vib} = h\nu_{vib} \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad \text{III.16}$$

Et pour cela, les termes vibrationnels s'écrivent comme suit :

$$G(\nu) = \frac{E_{vib}}{hc} = \bar{\nu}_e \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad \text{III.17}$$

Où : $\bar{\nu}_e$ est le nombre d'onde de vibration qu'un oscillateur classique aurait pour un déplacement infinitésimal par rapport à l'équilibre.

Il en résulte que les niveaux d'énergie vibrationnelle ne sont plus équidistants et ils sont de plus en plus rapprochés lorsque ν augmente et tendent vers l'énergie de dissociation de la molécule (voir Fig. III.4).

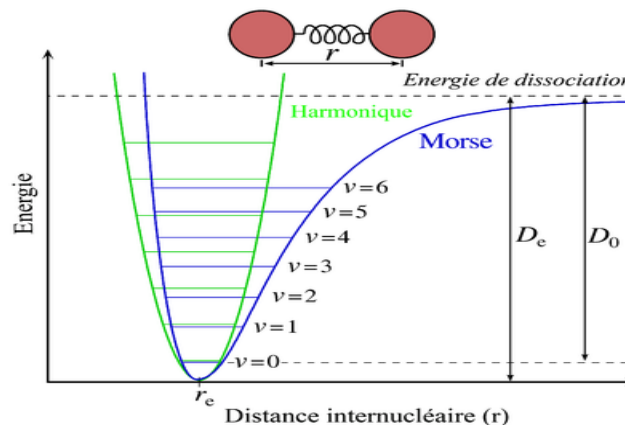


Figure III.4 : Courbes de potentiel harmonique et anharmonique

[\[https://fr.wikipedia.org/wiki/Potentiel_de_Morse\]](https://fr.wikipedia.org/wiki/Potentiel_de_Morse)

Il est important de signaler que la courbe d'énergie vibrationnelle est très souvent décrite par la courbe du potentiel de Morse, comme le montre la figure III.4, dont :

- ✓ D_e : l'énergie de dissociation spectroscopique (ou énergie de liaison) c'est l'intervalle compris entre l'asymptote et le minimum.
- ✓ D_0 : l'énergie de dissociation chimique (déterminée par thermochimie) c'est l'intervalle entre l'énergie du point zéro et l'asymptote de dissociation.

Approximativement, ces deux énergies sont liées par la relation suivante :

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} h \nu_{vib} \quad \text{III.18}$$

Avec : $D_e = \frac{\bar{V}_e^2}{4\bar{V}_e x_e}$

Noter que l'approximation étant due au fait que toutes les constantes anharmoniques autres que $\bar{V}_e x_e$ sont négligées.

III.2.3 Règle de sélection

Comme nous l'avons déjà signalé, les niveaux d'énergie sont équidistants à propos du modèle de l'oscillateur harmonique. Autrement dit, toutes les transitions génèrent des photons de même fréquence ($\nu = \nu_{vib}$). Au contraire, dans le cas de l'anharmonicité dont les transitions donnent des fréquences différentes et par conséquent plusieurs raies apparaissent sur le spectre vibrationnel. Alors :

$$\Delta E = h \nu = h \nu_{vib} [1 - 2(\nu + 1)x_e] \quad \text{III.19}$$

Il est alors facile d'en déduire la fréquence:

$$\nu = \nu_{vib} [1 - 2(\nu + 1)x_e] \quad \text{III.20}$$

Notons en fin que le modèle de l'oscillateur anharmonique consiste à modifier la règle de sélection, qui vérifie les conditions suivantes :

- ✓ $\Delta \nu = \pm 1$ correspond aux harmoniques primaires ou fondamentales (transitions avec une grande probabilité).
- ✓ $\Delta \nu = \pm 2, \pm 3, \dots$ correspond aux harmoniques secondaires (transitions avec une faible probabilité), comme l'illustre la figure III.5.

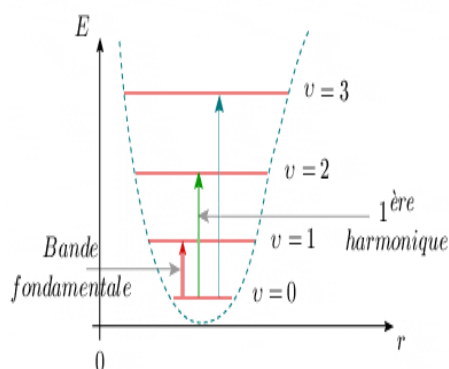


Figure III.5 : Transitions vibrationnelles.

[<http://benhur.teuq.uqam.ca.>]

III.3 Molécules polyatomiques

Dans une molécule polyatomique comportant N atomes, les atomes peuvent exécuter des mouvements de vibration autour de leur position d'équilibre. Les vibrations assez faibles de la molécule provoquent des petits déplacements des atomes constitués. De plus, une molécule à N atomes possède $3N-6$ ($3N-5$ pour une molécule linéaire) degrés de liberté de vibration. A titre d'exemple, la molécule H_2O a 3 modes vibrationnels et 3 rotationnels, tandis que la molécule CO_2 a 4 modes vibrationnels et 2 rotationnels.

III.3.1 Mode de vibration

Comme nous l'avons déjà écrit plus haut, pour une molécule polyatomique non linéaire (respectivement linéaire) possédant N atomes, il existe $3N-6$ (respectivement $3N-5$) vibrations dites fondamentales. En première approximation, ces mouvements ou modes de vibration sont classés en fonction de deux paramètres :

- ✓ **Variation de la distance interatomique :** c'est le mode de vibration d'élongation (stretching ou encore vibration de valence) qui correspond à un déplacement des atomes selon l'axe de la liaison, néanmoins les angles qui forment ces liaisons restent constants. En distinguant, ainsi le mode symétrique et le mode anti-symétrique (voir Fig. III.6.a);
- ✓ **Variation de l'angle entre les liaisons :** c'est le mode de déformation angulaire qui correspond à une modification des angles de liaison. Il existe quatre modes de déformation angulaire possibles, qu'ils sont représentés dans la figure III.6.b;

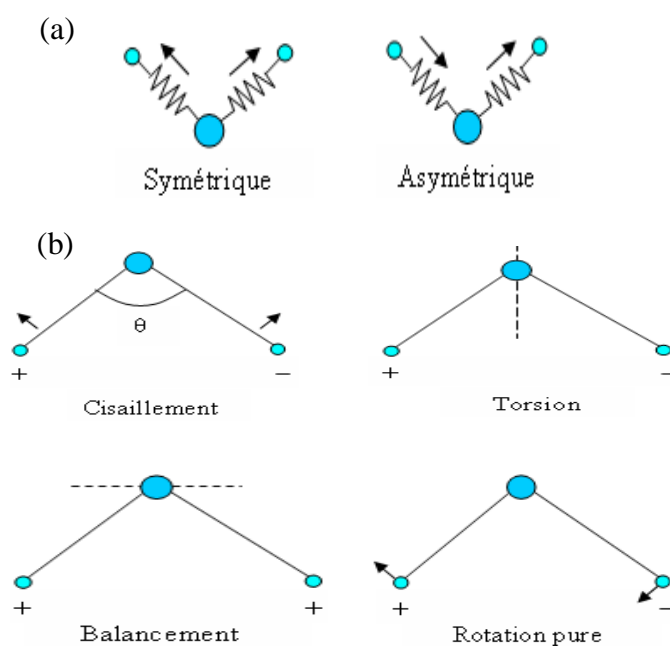


Figure III.6 : Mode de vibration de valence : (a) mode de vibration d'élongation, (b) mode de vibration de déformation angulaire.

III.3.2 Règle de sélection

Comme dans le cas des molécules diatomiques, la règle de sélection la plus probable est : $\Delta\nu = \pm 1$. Cependant, autres règles ont été observées pour les transitions faibles: $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$

A titre d'exemple, nous considérons la molécule H_2O dont il existe $3N-6$ modes normaux de vibration caractérisés par trois nombres quantiques vibrationnels : ν_1 , ν_2 et ν_3 qui correspondent, respectivement, aux nombres d'onde de : 3652 cm^{-1} , $3755,8 \text{ cm}^{-1}$ et 1595 cm^{-1} . Ces modes sont responsables aux déplacements infinitésimaux (voir fig. III.7) de chaque atome à condition que le centre de gravité reste invariant. L'attribution des nombre d'ondes à un mode normal particulier se fonde sur le calcul à priori des fréquences. Ici il faut noter qu'un mode de vibration est actif en infrarouge (IR), c'est-à-dire observable en IR, si le moment dipolaire de la molécule varie au cours de la vibration.

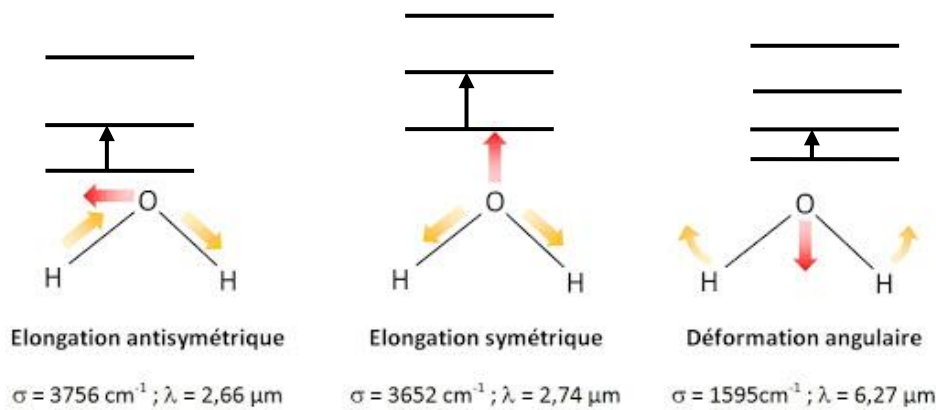


Figure III.7 : Différents modes de vibration de H₂O et les transitions correspondantes : a) Vibration antisymétrique de valence, b) vibration de valence, c) Vibration de déformation.

[http://accés.ens-lyon.fr/accés/thématiques/limites/eau/comprendre/eau_univers/rappels-physiques/la-spectroscopie-infrarouge-i-r]

Il est clair d'après cette figure que dans le cas des molécules polyatomiques, les transitions correspondant les vibrations d'élongation nécessitent plus d'énergie que celle de déformation.

La molécule de CO₂ :

La molécule de dioxyde de carbone, CO₂, est linéaire. A l'état fondamental, les deux liaisons carbone-oxygène sont de même longueur; le moment dipolaire de cette molécule est alors nul. Cependant, ces deux liaisons carbone-oxygène peuvent vibrer ce qui permet à la molécule d'atteindre des états d'énergie de vibration différents, dont on distingue quatre modes de vibration (voir Fig. III.8) : disque noir pour l'atome de carbone et disques rouges pour les atomes d'oxygène):

- ✓ **Les vibrations d'élongation symétriques** où l'atome de carbone est entraîné vers l'un et l'autre atome d'oxygène;
- ✓ **Les vibrations d'élongation antisymétriques** où les deux atomes d'oxygène ont des mouvements dans le même sens contrairement au mouvement de l'atome de carbone;
- ✓ **Les vibrations de déformation d'angle dans le plan** où les deux atomes d'oxygène ont des mouvements dans le même sens contrairement à l'atome de carbone; les liaisons ne sont plus alors parallèles;
- ✓ **Les vibrations de déformation d'angle hors du plan** (même description que ci-dessus mais hors du plan).

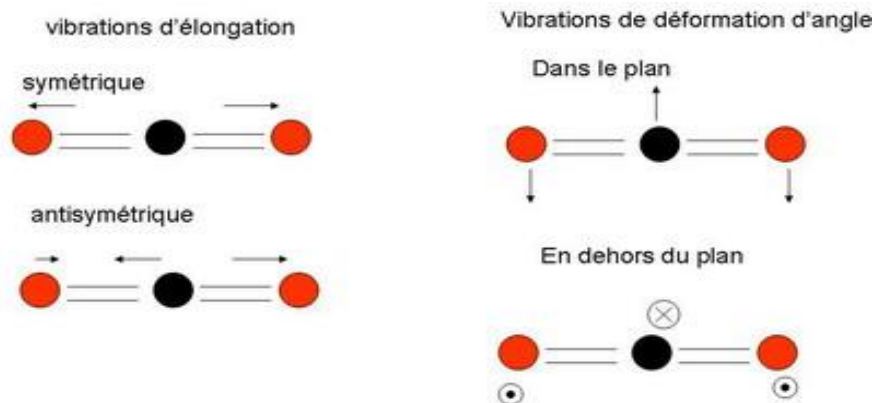


Figure III. 8 : Différents modes de vibration de la molécule CO₂ : à gauche : vibration d'élongation, à droite : vibration de déformation d'angle.

[<http://acces.ens-lyon.fr/acces/thematiques/CCCIC/ressources/irspco2>]

Le spectre d'absorption IR de CO₂ montre des bandes correspondant à une absorption d'énergie. On distingue trois bandes, dont les deux les plus intenses sont :

- ✓ A 2349 cm⁻¹ : qui correspond aux vibrations d'élongation antisymétrique ;
- ✓ A 667 cm⁻¹ : qui correspond aux vibrations de déformation d'angle dans le plan.

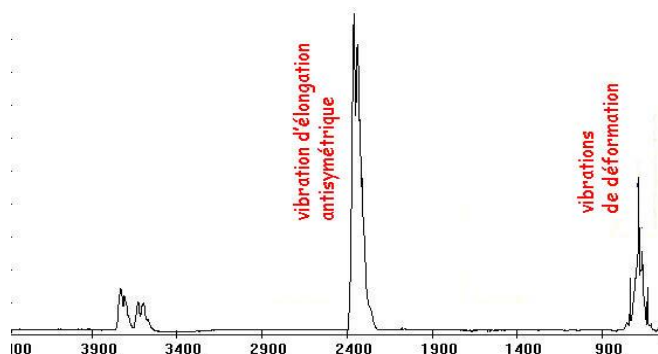


Figure III. 9 : Spectre d'absorption IR de la molécule CO₂.

[<http://www.meine-mathe.de/Chimie/eModules/2b1/presspectreco2.html>]

III.4 Spectre de rotation-vibration

Le spectre de rotation-vibration traduit les mouvements de rotation et de vibration de la molécule. La molécule est considérée comme un rotateur rigide et un oscillateur harmonique. Chaque mouvement garde ses caractéristiques:

- Niveaux d'énergie ;
- Nombres quantiques ;
- Règles de sélection.

Avec un appareil de résolution suffisante, une bande d'absorption vibrationnelle des molécules diatomiques montre un certain nombre de composantes ou une structure fine due à des transitions rotationnelles. On parle alors de spectre de rotation-vibration. La figure III.10 représente un spectre de vibration*rotation de la molécule HCl.

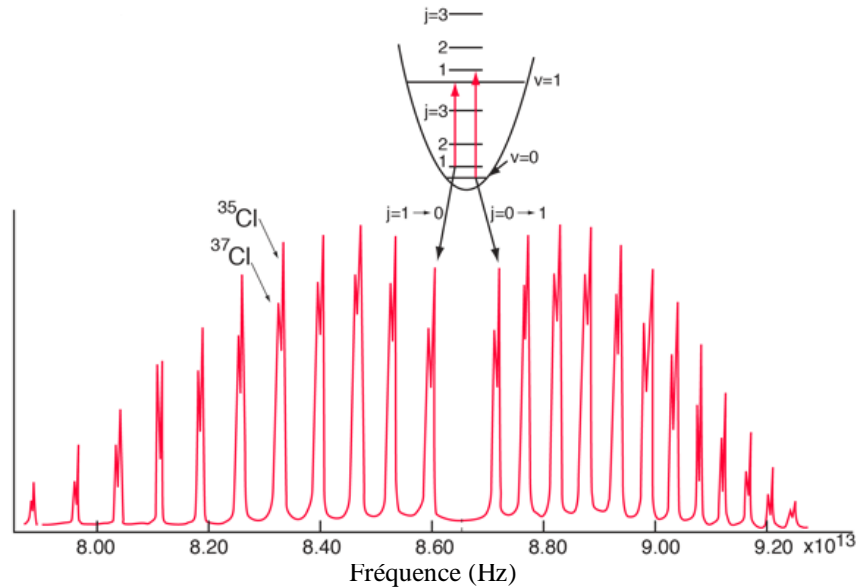


Figure III.10 : Spectre de vibration-rotation de la molécule HCl.

[<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/vibrot2.html#c1>]

III.4.1 Spectres dans l'infrarouge (IR)

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les énergies de rotation et de vibration sont séparables, tenant en compte le modèle de rotateur rigide et celui-ci de l'oscillateur harmonique, l'énergie de rotation et de vibration vaut :

$$E_{\nu, J} = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + BhJ(J+1) \quad \text{III.21}$$

Dans ce cas, les règles de sélection sont : $\Delta\nu = \pm 1$ et $\Delta J = \pm 1$.

Nous représentons dans la figure III.11 deux états vibrationnels correspondant à $\nu = 0$ et $\nu = 1$, avec des états rotationnels désignés par J dans l'état $\nu = 0$ et par J' dans l'état $\nu = 1$. A noter que, une transition d'un niveau vibrationnel vers un niveau voisin est associée qu'au même temps, d'une transition entre deux niveaux rotationnels voisins.

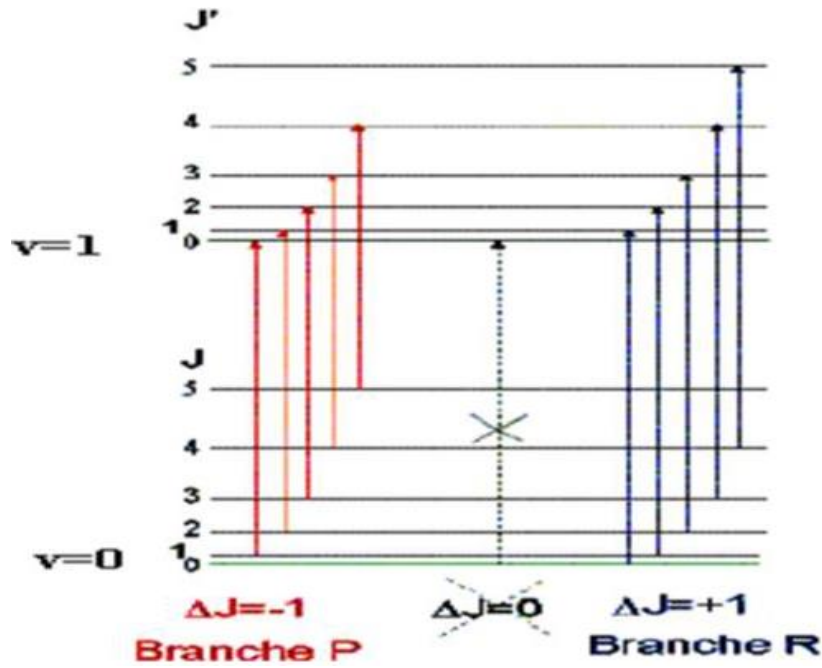


Figure III.11 : Transitions vibration-rotation (signe « × » indique une transition non autorisée, les autres sont autorisées).

✓ **Ecart d'énergie de vibration-rotation**

L'écart d'énergie entre un niveau supérieur de nombre quantique (v', J') et un niveau inférieur de (v, J) entraîne un changement d'énergie $\Delta E_{v,J}$:

$$\Delta E_{v,J} = E_{v',J'} - E_{v,J} = h\nu_0(v' - v) + Bh[J'(J' + 1) - J(J + 1)] \quad \text{III.22}$$

Il en résulte, dans le cas où $v' - v = 1$, que :

$$\Delta E_{v,J} = h\nu_0 + Bh[J'(J' + 1) - J(J + 1)] \quad \text{III.23}$$

Il est clair d'après l'équation (III.23) qu'un changement de nombre quantique vibrationnel, correspond deux changements de nombres quantiques rotationnels.

Revenons à la figure III.11 :

- ✓ les transitions de $J \rightarrow J' = J - 1$ ($\Delta J = -1$), à plus faible nombre d'onde, équidistantes de $2B$, partie appelée branche « P ». Les fréquences autorisées de cette branche « P » sont :

$$\nu_P = \frac{\Delta E_{v,J}}{h} = \nu_0 + B[J'(J'+1) - J(J+1)] = \nu_0 - 2JB \quad \text{III.24}$$

Alors, la branche « P » correspond à une série de raies équidistantes vers les fréquences inférieures à ν_0 .

- ✓ les transitions $J \rightarrow J' = J + 1$ ($\Delta J = +1$), à plus grand nombre d'onde, également équidistantes de $2B$, partie appelée branche « R ». Les fréquences autorisées, dans ce cas, sont :

$$\nu_P = \frac{\Delta E_{v,J}}{h} = \nu_0 + 2(J+1)B = \nu_0 + 2J'B \quad \text{III.25}$$

La branche « R » correspond à une série de raies équidistantes vers les fréquences supérieures à ν_0 .

A noter que les transitions centrales ($\Delta J = 0$) se sont des transitions interdites et c'est la partie appelées branche Q.

III.4.2 Spectres Raman

Comme nous l'avons vu précédemment, pour qu'une rotation ou une vibration moléculaire soit active en Raman, elle doit provoquer un changement d'une composante de la polarisabilité moléculaire. C'est la raison pour laquelle les molécules diatomiques homonucléaires et hétéronucléaires donnent des spectres de vibration Raman.

Rappelant ici que la règle de sélection pour la vibration Raman est $\Delta v = \pm 1$, de sorte que :

- $\Delta v = +1$ correspond aux raies de Stokes.
- $\Delta v = -1$ pour les raies d'anti-Stokes.

Généralement, il existe une structure de branches superposées à ces raies en raison des mouvements de rotation des molécules, dont les règles de sélection de ces transitions rotationnelles sont : $\Delta J = 0, \pm 2$. Il en résulte un spectre de trois branches, c'est ce que représente la figure III.12, à savoir :

- ✓ Branche « S » $\rightarrow \Delta J = +2$: correspond aux raies Stokes du spectre avec : $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - 4BJ + 6B$.
- ✓ Branche « Q » $\rightarrow \Delta J = 0$: souvent une branche centrale étroite (Raie de Rayleigh).

- ✓ Branche «O» → $\Delta J = -2$: c'est les raies anti-Stokes du spectre avec :
 $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + 4BJ - 2B$

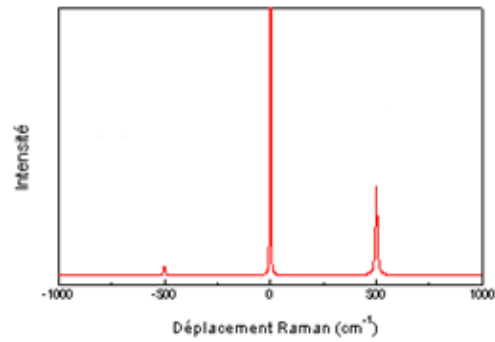


Figure III.12 : Branches S, O, Q d'un spectre Raman de vibration –rotation.

Chapitre IV

Spectroscopie électronique

IV.1 Introduction

La spectroscopie électronique, domaine d'énergie ($10^5 - 10^7 \text{ J.mol}^{-1}$), s'appuie sur l'étude de l'excitation (ou de la relaxation) d'un électron appartenant aux couches externes afin de décrire les états électroniques des molécules ou des atomes. Le domaine spectral correspondant est celui de l'ultra-violet au visible. Toutes les transitions électroniques provoquent la redistribution des charges électriques où il en résulte une variation du moment dipolaire électrique instantanée. Ces transitions électroniques sont aussi associées à des transitions vibrationnelles et rotationnelles.

IV. 2 Niveaux d'énergie et fonction d'onde électronique

IV. 2. 1 Approximation de Born-Oppenheimer

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, les mouvements des noyaux sont bien plus lents que ceux des électrons; alors ils peuvent être traités indépendamment. De plus, les mouvements de rotation sont bien plus lents que ceux de vibration. Ainsi, tous ces mouvements peuvent être découplés et l'Hamiltonien de notre système ainsi est donné par :

$$H_{el} = T_{el} + V_{el/el} + V_{el/N} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{r_{iN}} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad \text{IV.1}$$

Avec :

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} : \text{L'opérateur de l'énergie cinétique de l'électron (i).}$$

r_{iN} : La distance entre l'électron (i) et le noyau (N).

r_{ij} : La distance entre l'électron (i) et l'électron (j).

La résolution de l'équation de Schrödinger n'est jamais simple, en utilisant l'approximation orbitalaire qui consiste à prendre les répulsions électrostatiques exercées entre les électrons comme un potentiel moyen $V(r_i)$. Alors, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H_{el} = \sum_i h_i \quad \text{IV.2}$$

Avec :

$$h_i = \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \quad \text{IV.3}$$

Dans ce cas, l'énergie électronique totale est :

$$E_{el} = E_1 + E_2 + \dots \quad \text{IV.4}$$

Et la fonction d'onde électronique totale est :

$$\psi_{el} = \phi_1 + \phi_2 + \dots \quad \text{IV.5}$$

Où E_i et ϕ_i désignent, respectivement, l'énergie et la fonction d'onde monoélectroniques.

A noter que la fonction d'onde monoélectronique ϕ_i est nommée orbitale moléculaire (OM), et chaque orbitale moléculaire peut s'écrire comme la combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA).

IV. 2. 2 Etats électroniques des molécules diatomiques

Les transitions électroniques entre deux états énergétiques électroniques sont également régies par des règles de sélection. Ces états électroniques sont désignés par des termes spectroscopiques dont l'expression dépend fortement des couplages entre les moments angulaires. Habituellement, la caractérisation d'une molécule diatomique se fait par quatre moments angulaires :

- ✓ Moment angulaire orbitaire électronique (\vec{L}): dépend des coordonnées spatiales des électrons. Le nombre quantique associé est « l ».
- ✓ Moment angulaire de spin (\vec{S}) des électrons : dépend des coordonnées de spin des électrons. Le nombre quantique associé est « s ».
- ✓ Moment angulaire de rotation de la molécule \vec{R} : est perpendiculaire à l'axe internucléaire.
- ✓ Moment angulaire de spin nucléaire \vec{I} : est associé aux spins des noyaux qui donnent lieu à la structure hyperfine des spectres électroniques. Nous le négligerons dans la suite de ce chapitre.

Cependant, la nature et la force des couplages entre les différents moments angulaires définis par quatre cas limites (cas de Hund (a), (b), (c) et (d)), où ces quatre cas permettent de décrire tous les états électroniques de la molécule diatomique.

✓ Cas (a) de Hund:

La distribution des charges électriques au sein d'une molécule diatomique produit un champ électrostatique intense avec une symétrie axiale. On considère ici des états

électroniques moins excités, alors le champ électrostatique exerce un fort effet de couplage sur le moment angulaire \vec{L} des électrons, et dans ce cas là ce moment ne représente pas un bon nombre quantique. Il faut donc considérer la projection de \vec{L} sur l'axe de la molécule : M_L comme un bon nombre quantique, tel que : $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ etc.

En utilisant la notation $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi \dots$ correspondant à $\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, 3, \dots$, voir tableau (IV.1).

Tableau (IV.1): Caractérisation des états atomique, et moléculaire.

Valeur du \vec{L}	0	1	2	3	Etc.
Etat de l'atome	S	P	D	F	Etc.
Etat de la Molécule	Σ	Π	Δ	Φ	Etc.

En revanche, comme la symétrie moléculaire ne s'impose pas à l'espace des spins, « S » reste un bon nombre quantique (sauf dans le cas de forts couplages spin-orbite). Suite au champ magnétique créé par le mouvement orbital des électrons, le moment angulaire de spin subit un couplage spin-orbite avec la composante Λ .

Comme il est indiqué au-dessus, la composante Σ est la projection de \vec{S} sur l'axe internucléaire, telle que : $\Sigma = M_S = S, S-1, \dots, -S$. Alors, il existe $2S+1$ composantes pour les états $\Lambda > 0$. Tandis que, la composante du moment angulaire électronique total, résultante du couplage (voir Fig. IV.1), est :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad \text{IV.6}$$

Mais en réalité, le moment angulaire total \vec{J} est défini par :

$$\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{R} \quad \text{IV.7}$$

On en déduit l'expression de l'énergie rotationnelle dans ces conditions par :

$$E_{rot} = BJ(J+1) + (A-B)\Omega^2 \quad \text{IV.8}$$

Et tenant compte de distorsion centrifuge, l'équation (IV.8) devient :

$$E_{rot} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + (A-B)\Omega^2 \quad \text{IV.9}$$

Où A représente la constante de couplage spin-orbite.

A noter que, si \vec{J} reste faible, tous les états moléculaires ($\Lambda \neq 0$) sont décrite par le cas (a) de Hund.

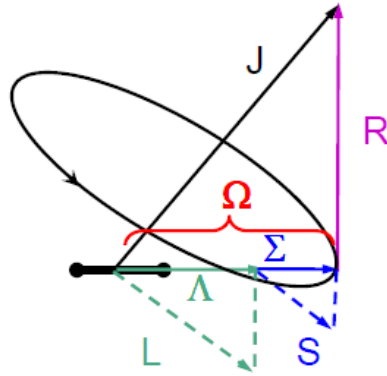


Figure IV.1: Représentation de cas (a) de Hund.

✓ **Cas (b), (d) et (c) de Hund**

Dans le cas où la rotation de la molécule s'accélère, c.-à-d. \vec{J} devient élevé, les deux moments angulaires \vec{L} et \vec{S} se découplent immédiatement sur l'axe (OZ) pour se coupler avec le moment de rotation des noyaux. Il en résulte les deux cas (b) et (d) de Hund de sorte que :

- **Cas (b) de Hund :** dans ce cas le couplage se fait entre \vec{S} et \vec{R} et les molécules qui rencontrent ce couplage sont les molécules légères (rotation accélérée) et les molécules ayant $\Lambda = 0$.
- **Cas (d) de Hund :** dans ce cas le couplage se fait entre \vec{L} et \vec{R} , se rencontrant pour des états électroniques excités de hauts énergie (états de Rydberg).

Cependant, les molécules lourdes ont un couplage entre \vec{L} et \vec{S} , alors que le cas (c) de Hund est rencontré pour décrire les états gouvernés par ce type de couplage. Le moment angulaire électronique est donné par :

$$\vec{J}_{el} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{IV.10}$$

Nous supposons que Ω est la projection de \vec{J}_{el} sur l'axe internucléaire. Λ et Σ ne peuvent pas être des bons nombres quantiques.

Le moment angulaire total \vec{J} est toujours défini par : $\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{R}$, mais cette fois l'expression de l'énergie rotationnelle devient :

$$E_{rot} = B[J(J+1) - \Omega^2] \quad \text{IV.11}$$

Car la constante de couplage spin-orbite A est incorporée dans l'expression de l'énergie électronique.

IV. 2. 3 Notations spectroscopiques des états électroniques

Chaque état électronique d'une molécule diatomique est défini par un terme spectroscopique : $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$.

Où :

$2S+1$: La multiplicité de l'état électronique.

Ω : La composante du moment angulaire électronique totale (orbital et spin), telle que :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad \text{IV.12}$$

Exemple :

Prenons le cas de $\Lambda = 1$, qui désigne l'état électronique moléculaire Π .

Alors, $\Sigma = 1, 0, -1$ comme dans l'atome, il en résulte trois termes spectroscopiques (trois états électroniques) qui sont symbolisés par : $^3\Pi_2, ^3\Pi_1, ^3\Pi_0$.

Remarque :

- ✿ Lorsque les électrons des couches fermées, exhibent une contribution totalement symétrique à la partie orbitale de la fonction d'onde électronique, aucune contribution au spin électronique total n'apparaît, et le terme spectroscopique correspondant est $^1\Sigma$.
- ✿ De manière générale, la notation $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ est précédée d'une lettre « X, A, B, C... » correspond respectivement à l'état fondamental, au premier état excité, au deuxième état excité et ainsi de suit. Si la multiplicité de l'état excité est différente de celle de l'état fondamental, on utilise les lettres « a, b, c,... ».
- ✿ Le couplage spin-orbite sépare les composantes en niveau d'énergie déplacé de $\Delta E = A\Lambda\Sigma$. Cette séparation produit ce qu'on appelle un multiplet normal dans le cas où la composante de Ω le plus faible a l'énergie la plus faible (A est positif). Contrairement, un multiplet inverse apparaît lorsque la composante de Ω le plus faible a l'énergie la plus élevée (A est négatif).

IV.2.4 Symétrie des états électroniques

Selon le comportement de la configuration électronique par rapport aux différentes opérations de symétrie (symétrique ou antisymétrique), on distingue les états électroniques d'une molécule, à savoir :

- ✓ **Symétrie par inversion** : c'est la symétrie ou l'anti-symétrie de la fonction d'onde électronique ψ_{el} vis-à-vis de l'inversion par rapport au centre de la molécule, noté « g » (et « u » dans le cas contraire). Ce type s'applique uniquement dans les molécules hmononucléaires, à cause de la présence de centre d'inversion.
- ✓ **Symétrie par réflexion** : c'est le cas des molécules diatomiques dont la symétrie de la fonction d'onde se fait par réflexion, noté « + » dans le cas où la fonction d'onde est symétrique (et « - » dans le cas contraire).

Exemple : transition ($X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$) de la molécule OH (voir Fig. IV.2)

- L'état fondamental est $X^2\Pi$

Alors : $2S+1=2 \Rightarrow S=1/2$

Etat $\Pi \Rightarrow \Lambda = 1$, donc $N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2 + \dots = 1, 2, 3, \dots$

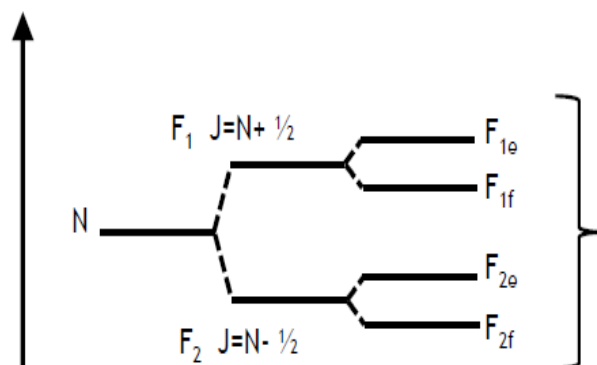


Figure IV.2 : Energie des niveaux rotationnels de la molécule OH (état fondamental $X^2\Pi$).

- L'état excité est $A^2\Sigma$ (voir Fig. IV.3).

Alors : $2S+1=2 \Rightarrow S=1/2$

Etat $\Sigma \Rightarrow \Lambda = 0$, donc $N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2 + \dots = 0, 1, 2, 3, \dots$

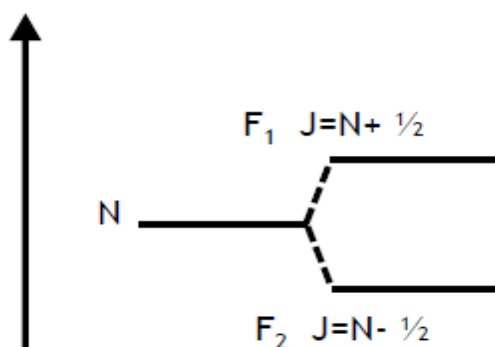


Figure IV.3 : Energie des niveaux rotationnels de la molécule OH (état excité $A^2\Sigma$).

La figure IV.4 montre la transition ($X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$) avec les différents niveaux d'énergie rotationnels.

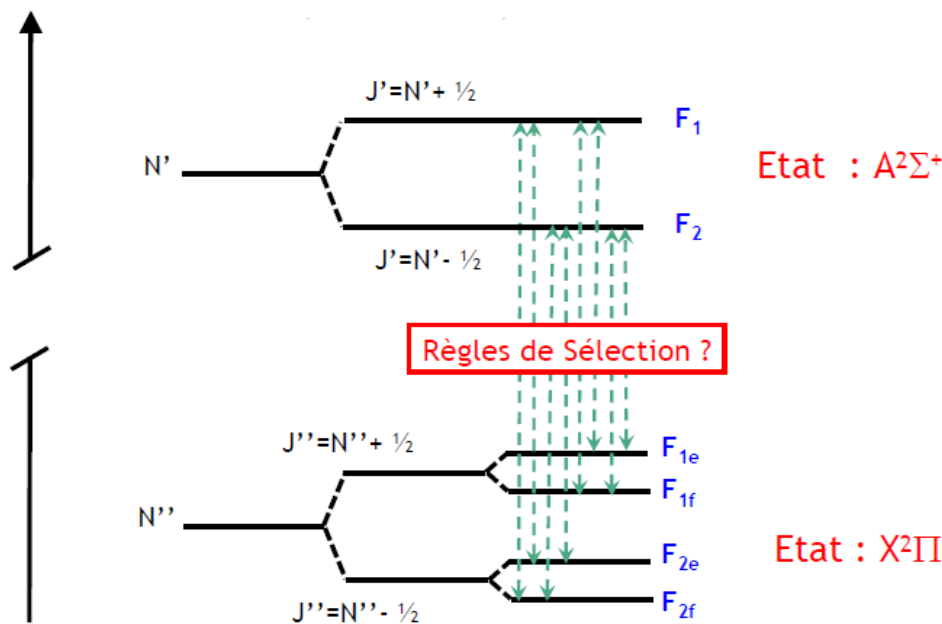


Figure IV.4 : Transition ($X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$).

On peut aisément conclure que, pour les états électroniques possédant une composante $\Lambda \neq 0$, c.-à-d. états Π, Δ, Φ, \dots , la composante rotationnelle est divisée en deux niveaux d'énergie différencie par les indice « e » et « f », dont cette levée de dégénérescence, nommée lambda-doubling, est toujours extrêmement faible.

IV. 3 Règles de sélection électronique

Le type dipolaire électrique des transitions électroniques implique les règles de sélections suivantes :

- ✓ $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$, par exemple, les transitions $\Sigma \rightarrow \Sigma$, $\Pi \rightarrow \Sigma$, $\Delta \rightarrow \Pi$ sont permises selon cette règle.
- ✓ $\Delta S = 0$, lorsque les interactions spin-orbite sont faible, par exemple, la transition $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ de la molécule CO est de faible intensité.
- ✓ $\Delta\Sigma = 0; \Delta\Omega = 0, \pm 1$, c'est le cas des transitions entre les composantes des multiplets.
- ✓ $+\leftrightarrow+, -\leftrightarrow-$: ces règles concernent uniquement les transitions $\Sigma \rightarrow \Sigma$ dans lesquelles les deux transitions $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ et $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$ sont permises.

- ✓ $g \leftrightarrow u$: dont les transitions $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_g^+$ et $\Pi_u \rightarrow \Sigma_u^-$ sont non permises mais les transitions $\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$ et $\Pi_u \rightarrow \Sigma_g^+$ sont permises.

IV. 4 Structure vibrationnelle brute

IV.4.1 Courbe d'énergie potentielle des états électroniques

Pour chaque niveau électronique excité d'une molécule diatomique, il y a une courbe d'énergie potentielle. Dans la plus part des cas, cette courbe ressemble à celle de la figure III.4 du chapitre précédent. Nous représentons sur la figure IV.5 des exemples de ces courbes d'énergie potentielle pour différents états (fondamentales et excités) de la molécule C_2 à courte durée de vie. La configuration électronique fondamentale est :

$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\pi_u 2p)^4$, ce qui donne l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Les premiers états électroniques excités sont issus des configurations dans lesquelles un électron est promu de l'orbital $\pi_u 2p$ ou $\sigma_u 2s$ vers l'orbital $\sigma_g 2p$.

Dans le cas où la molécule C_2 se dissocie, il résulte deux atomes de carbone, dont chaque atome étant soit dans un état fondamental, soit dans un état excité. Par exemple, la configuration fondamentale de l'atome du carbone conduit à trois termes, à savoir : le terme fondamental (3P) et les termes excités successifs (1D et 1S). La figure IV.5 montre que les six états de C_2 , y compris l'état fondamental, se dissocient en donnant deux atomes de carbone 3P et d'autres états se dissocient en donnant les termes 1D ou 1S pour l'un ou les deux atomes de C_2 .

Alors, dans les états électroniques excités les molécules peuvent vibrer ou tourner, comme dans l'état fondamental. Pour une molécule ayant un terme électronique T correspondant à la différence d'énergie des configurations à l'équilibre, et avec des termes vibrationnel et rotationnel $G(\nu)$ et $F(J)$, la valeur totale du terme (S) est donnée par :

$$S = T + G(\nu) + F(J) \quad \text{IV.13}$$

Pour tout état électronique, fondamental ou bien excité, les valeurs des termes vibrationnels sont toujours données par :

$$G(\nu) = \bar{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \bar{\nu}_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \bar{\nu}_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad \text{IV.14}$$

Où le nombre d'onde $\bar{\nu}_e$ et les constantes anharmoniques ($\bar{\nu}_e x_e, \bar{\nu}_e y_e$) dépendent de l'état électronique

Remarque :

- ☀ La figure IV.5 montre que chaque état électronique a une distance internucléaire d'équilibre r_e spécifique.

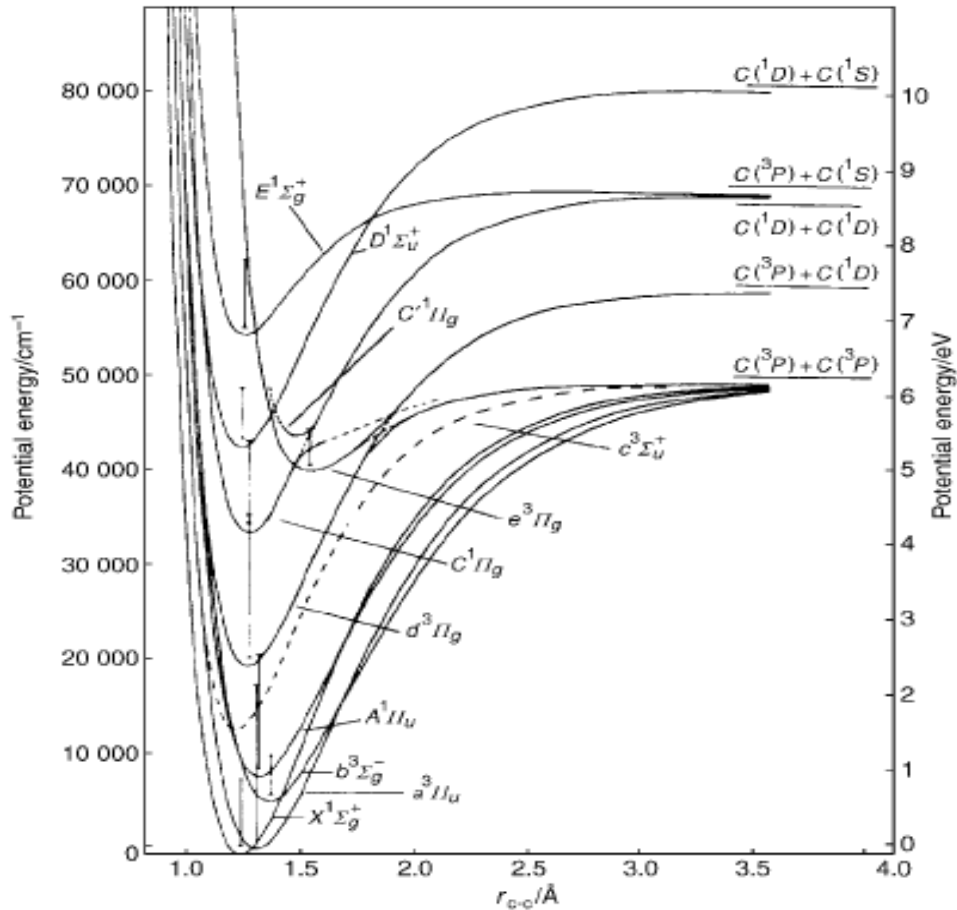


Figure IV.5 : Courbes d'énergie potentielle pour l'état fondamental et les différents états excités de C_2 .

[Ballik, E. A. and Ramsay, D. A., *Astrophys. J.*, 137, 84, 1963 published by the University of Chicago Press; Copyright 1963 the American Astronomical Society.]

IV.4.2 Progressions, séquences et principe de Frank-Condon

Une partie essentielle de l'information électronique est dissimulée dans les progressions vibroniques qui sont la manifestation du principe Franck-Condon reposant sur l'approximation Born-Oppenheimer. Lors d'une transition électronique et selon cette dernière approximation, la configuration des noyaux ne change pas, seulement celle des électrons. Alors, à l'instant suivant la transition électronique, la molécule se trouve dans l'état électronique final dans la même géométrie qu'elle était dans l'état initial avant la transition. A

l'aide de cette approximation, on obtient une donnée importante qui est le facteur Franck-Condon :

$$S_{v_1 v_2} = \left| \langle \psi_{vib}^2 | \psi_{vib}^1 \rangle \right|^2 \quad \text{IV.15}$$

Le facteur de Franck-Condon est le recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles des deux états vibroniques impliqués dans la transition (Fig. IV.6).

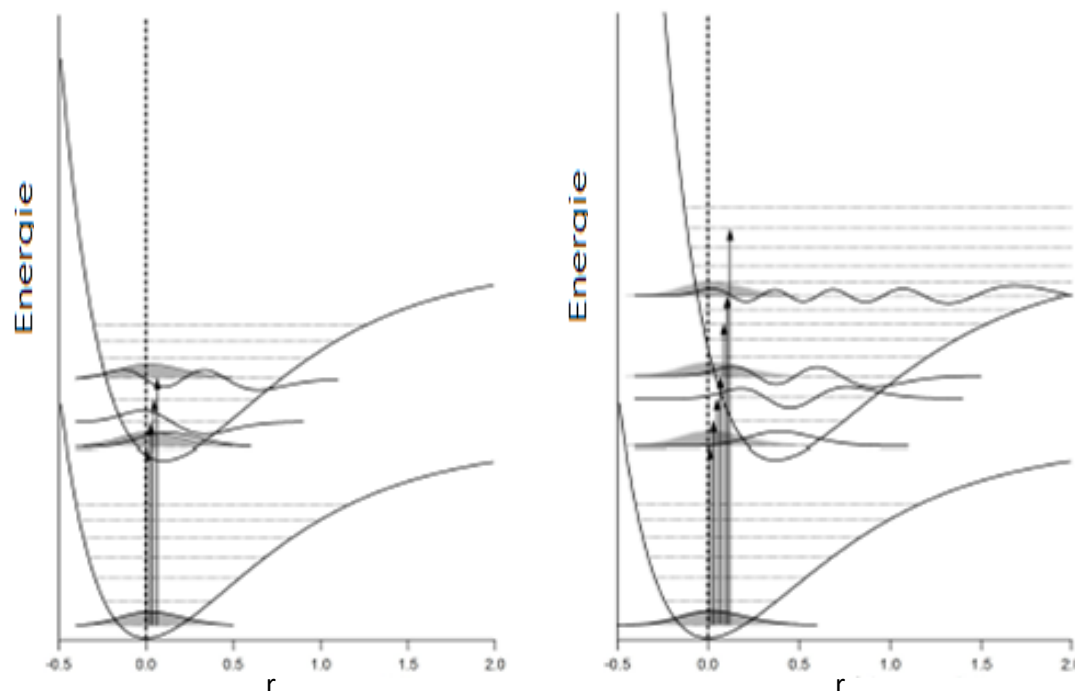


Figure IV.6 : Facteur Franck-Condon. Recouvrement (forme grise) entre deux fonctions d'onde vibrationnelles appartenant à deux états électroniques différents. (Gauche) petite valeur de $\Delta r = 0,10$ et (droite) grande valeur de $\Delta r = 0,37$.

[Daniel C. Harris et Michael D. Bertolucci. *Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover Publications, Inc., New York, 1989].

L'implication des électrons est cachée par l'approximation de Born-Oppenheimer. En effet, les fonctions d'onde vibrationnelles dépendent de la surface électronique sur laquelle elles évoluent. Connaître les fonctions d'onde vibrationnelles des deux états électroniques, nous renseigne ainsi sur la nature de ces derniers. De plus, si les deux états sont liants, il est possible que leur géométrie d'équilibre ne soit pas la même, ce qui se traduit en une bande plus ou moins large dans le spectre selon le facteur de Franck-Condon.

Lorsqu'on désire comparer l'intensité des transitions n'ayant pas les mêmes niveaux électroniques initial et final, on doit considérer le moment de transition électronique (μ_e) en

plus de facteur de Franck-Condon. Alors, il est commode de diviser les transitions vibroniques en progressions et en séquences, comme le montre la figure IV.7.

- ✓ **Progressions** : (de Franck-Condon) pour désigner toute série de transitions vibroniques ayant en commun un même niveau vibrationnel initial ou final. Par exemple, les membres de la progression $\nu'' = 0$ ont tous en commun le niveau inférieur $\nu' = 0$.
- ✓ **Séquences** : pour désigner toute série de transitions vibroniques faisant intervenir une même différence de nombre quantique vibrationnel $\Delta\nu$ entre les niveaux vibrationnels initiaux et finaux.

Par exemple, nous savons que les transitions singlet-triplet sont interdites (intensité faible) et que les transitions singlet-singlet sont permises (intensité plus forte). En considérant le moment de transition électronique, nous obtenons le bon comportement. Lorsque les spectres contiennent plusieurs systèmes de bandes, on doit prendre en considération le moment de transition électronique de chaque système de bande si on désire comparer leurs intensités relatives. Par contre, lorsqu'on a seulement deux états électroniques impliqués, le moment de transition électronique est le même pour chaque transition dans l'approximation du Franck-Condon.

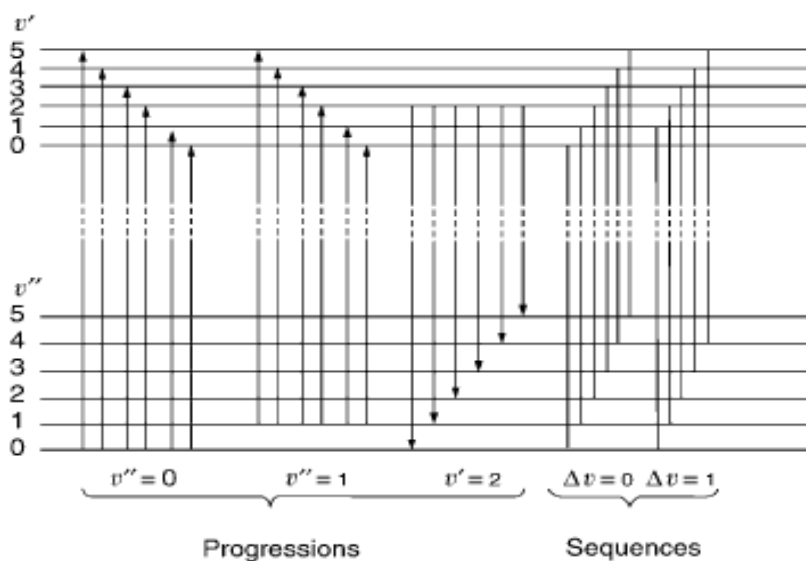


Figure IV.7 : Progressions et séquences vibrationnelles dans le spectre électronique d'une molécule diatomique.

[J. M. Hollas, Spectroscopie, Cours et exercices, DUNOD, Paris, 1998]

A noter que, la population $N_{\nu''}$ d'un niveau ν'' est reliée à celle du niveau $\nu'' = 0$, dans les conditions d'équilibre, par l'équation de Boltzmann :

$$\frac{N_{v'}}{N_0} = \exp\left\{-\left[G(v') - G(0)\right] \frac{hc}{k_B T}\right\} \quad \text{IV.16}$$

Comme la transition électronique est quasi-instantanée (10^{-15} s), la position et la vitesse des noyaux ne varient pas au cours de la transition. On parle de transition verticale. L'état final le plus probable est alors celui qui maximise le recouvrement de sa fonction d'onde avec celle de l'état vibrationnel initial. La distribution d'intensité des progressions vibrationnelles traduit donc la position relative des courbes de potentiel des deux états électroniques (états liés, états dissociatifs, état final plus liant ou plus anti-liant que l'état initial). La figure IV.8 illustre des distributions typiques d'intensité des progressions vibrationnelles.

Alors, seul niveau $v'' = 0$ est majoritairement peuplé à l'état fondamental. Plusieurs cas sont possibles :

- ✓ $r_e' \approx r_e''$: mêmes positions d'équilibre ; la transition la plus forte est $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$.
- ✓ $r_e' < r_e''$: ce cas est rare et n'intervient que lorsque l'électron a été promu dans une OM plus liante que l'OM initiale.
- ✓ $r_e' > r_e''$: l'électron est promu vers une OM moins liante que l'OM initiale ; la molécule, à l'état excité, présente une longueur de liaison plus grande que celle de l'état fondamental.
- ✓ $r_e' \gg r_e''$: on peut perdre la structure discrète des progressions en faveur d'un continuum. Soit la molécule acquiert une énergie supérieure à celle nécessaire et subit une dissociation, soit la molécule est portée dans un niveau vibrationnel excité couplant l'état électronique excité lié avec un état excité dissociatif. Alors, la molécule subit une prédissociation et la structure vibrationnelle disparaît avant que la limite de dissociation ait été atteinte ($\bar{\nu}_{limite}$).

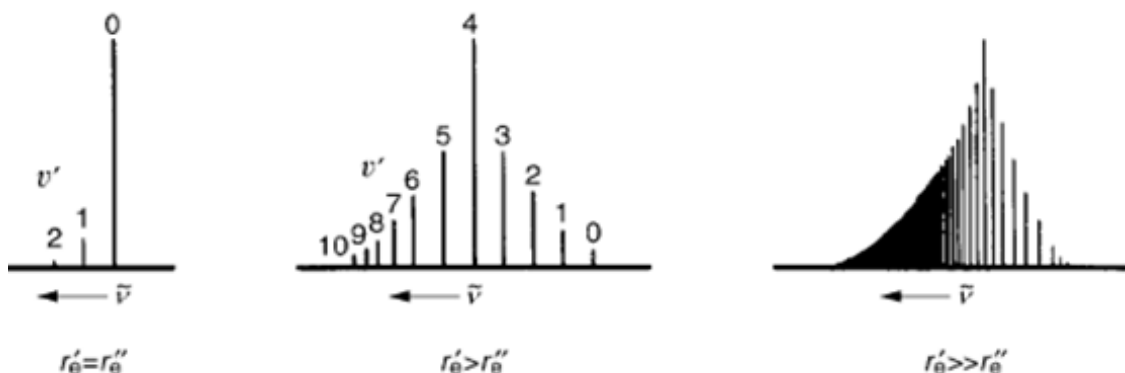


Figure IV.8 : Distributions typiques d'intensité de progressions vibrationnelles [J. M. Hollas, Spectroscopie, Cours et exercices, DUNOD, Paris, 1998].

Remarque :

- ✿ On se rappellera que la densité de probabilité de présence des fonctions d'onde vibrationnelles, excepté la fonction d'onde vibrationnelle fondamentale, est maximale aux points extrêmes de la courbe de potentiel électronique.

IV.4.3 Spectre électronique

La figure IV.9 montre un spectre d'un système de transitions vibroniques entre deux états électroniques. Chaque bande possède le même état vibronique initial (vibrationnel et électronique), soit l'état fondamental du système, car on est à très basse température. La différence d'énergie entre chaque paire de bandes provient du fait que l'état vibronique final de chaque transition est différent (la partie vibrationnelle), il n'est pas à la même énergie dans chaque cas. Dans la situation d'un système idéalisé ayant une seule coordonnée vibrationnelle, les niveaux finaux sont voisins les uns des autres. On obtient alors la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels de l'état électronique excité en mesurant la différence d'énergie entre deux bandes successives.

Cependant, il existe un cas pour lequel la symétrie des fonctions d'onde interdit l'accès à des niveaux finaux. Dans ce cas, la différence entre deux bandes ne correspond pas à la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels. Ce cas ne sera pas davantage traité.

La figure IV.9 (gauche) montre clairement que la bande la plus intense est la première du système. En combinant cette observation et le facteur de Franck-Condon, on déduit que la géométrie à l'équilibre de l'état initial et celle de l'état final est très similaire. Car les fonctions d'onde vibrationnelles de basse énergie ont davantage d'amplitude autour d'une géométrie précise, celle correspondant au minimum de la surface d'énergie potentielle, soit la géométrie d'équilibre de l'état électronique. Plus on monte en énergie, plus l'amplitude des fonctions se trouve loin de la géométrie d'équilibre.

Dans le spectre, la première bande est la plus intense, alors le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles est le meilleur pour ces deux niveaux vibroniques. On sait que lors d'une transition électronique, les noyaux ne bougent presque pas selon le principe Franck-Condon. Il en découle que la géométrie d'équilibre de l'état excité est similaire à celle de l'état fondamental. Dans un exemple illustré par la figure IV.9 (droite), on voit que la troisième bande est la plus intense du spectre. Alors que selon le principe Franck-Condon, le plus grand recouvrement (le plus grand facteur de Franck-Condon) est entre le troisième état vibrationnel de l'état électronique excité et l'état initial de la transition. Etant donné que pour les états vibrationnels excités, l'amplitude de la fonction d'onde vibrationnelle est localisée

loin de la géométrie d'équilibre de l'état électronique, alors que la géométrie d'équilibre doit être différente entre les deux états électroniques.

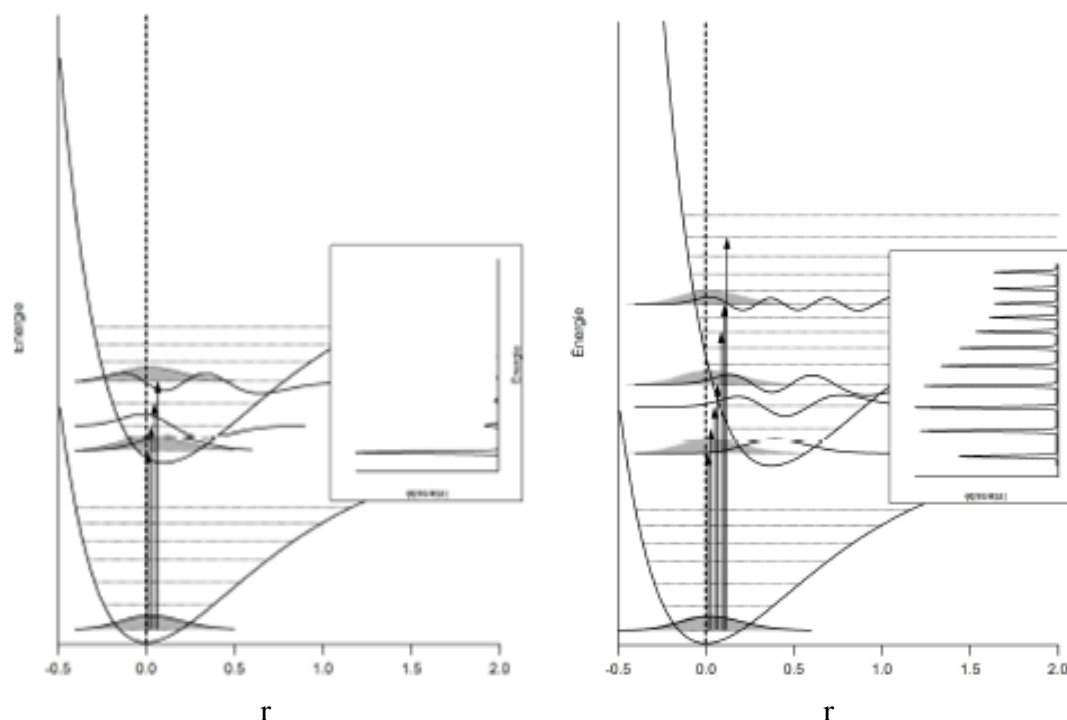


Figure IV.9 : Spectre électronique calculé à partir du recouvrement (surface grise) entre deux fonctions d'onde vibrationnelles qui appartiennent à deux états électroniques différents.

[Etienne Lanthier, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2009)].

IV.4.4 Energie de dissociation

La connaissance précise des positions relatives des diverses courbes potentielles permet, via l'extrapolation de Birge-Sponer, de déterminer l'énergie de dissociation. Pour un état électronique excité, la plupart des déterminations sont effectuées à partir d'un spectre d'émission électronique d'un ou plusieurs états électroniques excités. A noter qu'il est impossible d'obtenir une valeur précise de l'énergie de dissociation D_0'' pour l'état électronique fondamental car la population des niveaux décroît rapidement avec le nombre d'onde de vibration de l'état fondamental v'' .

La figure IV.10 présente le nombre d'onde $\bar{\nu}_{\text{limite}}$ obtenu avec une bonne précision à travers une extrapolation que par observation directe. Alors, cette figure montre clairement que :

$$\bar{\nu}_{\text{limite}} = D_0' + \bar{\nu}_0 = D_0'' + \Delta\bar{\nu}_{\text{atomique}} \quad \text{IV.17}$$

A noter que, l'énergie D'_0 peut être obtenue à partir de $\bar{\nu}_{\text{lim } ite}$, si le nombre d'onde $\bar{\nu}_0$ de la bande 0 — 0 est connu.

L'équation IV.17 montre également qu'on peut obtenir D''_0 à partir de $\bar{\nu}_{\text{lim } ite}$ puisque $\Delta\bar{\nu}_{\text{atomique}}$ est la différence des nombres d'onde entre deux états atomiques. Par exemple, l'état fondamental de l'atome d'iode $^2P_{3/2}$ et le premier état excité $^2P_{1/2}$ sont connus avec précision grâce au spectre atomique.

Les énergies de dissociation relatives aux minima des courbes de potentiel D_e et D''_e sont obtenues à partir de D'_0 et D''_0 par la relation suivante :

$$D_e = D_0 + G(0) \quad \text{IV.18}$$

Où $G(0)$ est la valeur du terme vibrationnel du point zéro.

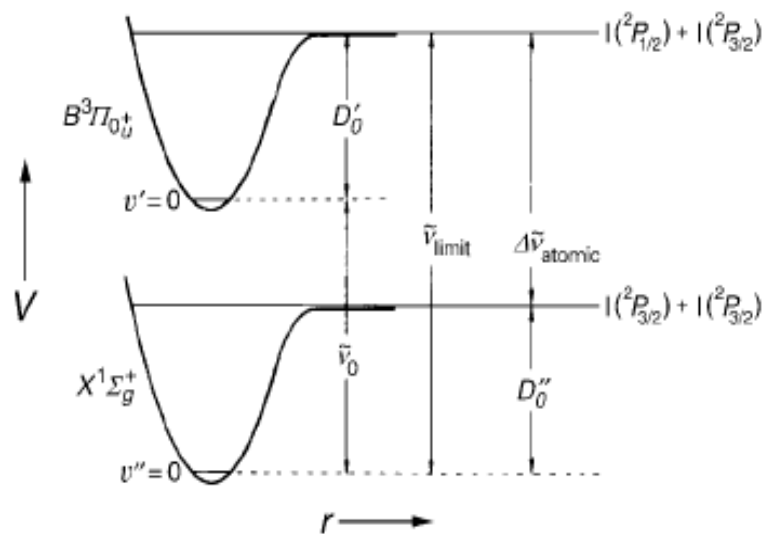


Figure : Méthode de calcul des énergies de dissociation dans une progression de I_2 .

[J. M. Hollas, Spectroscopie, Cours et exercices, DUNOD, Paris, 1998].

Chapitre V

Analyse spectrale

V.1 Introduction

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, la spectroscopie est une technique d'analyse et d'identification de la matière basée sur l'étude des interactions de la matière avec des rayonnements électromagnétiques. L'analyse spectrale est définie comme l'étude de l'intensité du rayonnement en fonction des longueurs d'ondes (ou nombre d'onde ou énergie), et selon les énergies des rayonnements considérées, différentes informations sur la matière étudiée peuvent être collectées. Plus précisément, l'analyse spectrale permet de connaître la composition des éléments plus ou moins grands de manière non invasive, c'est-à-dire sans dégrader l'échantillon et sans même le sortir de son milieu.

Dans ce chapitre, nous allons discuter le côté expérimental de la spectroscopie étudiée précédemment, à savoir : la spectroscopie UV-Visible (transition électronique) et la spectroscopie vibrationnelle (infrarouge « IR » et Raman). De ce fait, nous présentons l'appareillage employé et l'interprétation des spectres obtenus.

V.2 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique quantitative et non destructive qui repose sur l'interaction des radiations lumineuses et la matière étudiée dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR, nommé UV-Visible, qui est entre 180 et 1100 nm (Fig. V.1). C'est une technique qui permet de travailler sur des faibles quantités de matière.

D'un point de vue fondamental, cette technique concerne l'absorption d'une énergie électromagnétique qui correspond à des transitions des électrons des orbitales moléculaires (passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre). A la fin, un spectre des transitions électroniques, qui relie l'intensité lumineuse et la longueur d'onde ou le nombre d'onde, est obtenu afin de connaître quelques propriétés physico-chimiques de la matière analysée. A noter que ce type de spectroscopie déborde un peu dans le domaine de l'infrarouge.

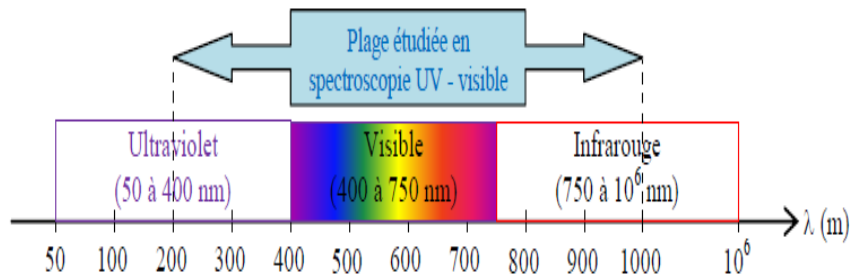


Figure V.1 : Domaine spectrale de la spectroscopie UV-Visible.

V.2.1 Principe de la spectroscopie UV-Visible

Le principe de cette technique repose sur l'interaction des radiations lumineuses et l'échantillon à analyser dans le domaine s'étendant du proche ultra-violet au très proche infrarouge (domaine UV-Visible). Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. L'absorption d'énergie lumineuse par une substance dans le domaine de UV et du visible provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules.

Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale occupée et une autre excitée vacante, par l'absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité, la figure V.2 illustre un exemple d'une transition électronique entre un état fondamental E_1 et un état excité E_2 .

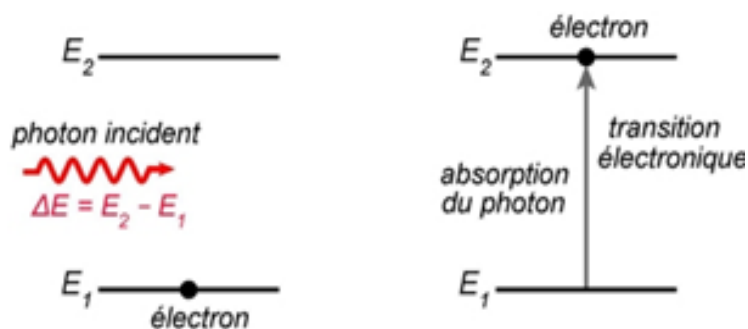


Figure V.2 : Exemple d'une transition électronique.

Cependant, toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Ici nous rappelons que les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition est permise si : $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$, c'est-à-dire, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la

transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron. D'une autre manière, les transitions permises sont : $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$.

A noter que, dans les complexes des métaux de transition, il y a un levé de dégénérescence des orbitales « d » sous l'effet du champ cristallin, et l'absorption dans le visible est souvent due à une transition $d \rightarrow d$ où on a un passage d'un électron d'une orbitale « d » de plus basse énergie vers une autre « d » de plus haute énergie.

V.2.2 Appareillage employé

Généralement, un spectrophotomètre comporte les principaux éléments suivants:

- ✓ **Un monochromateur composé** d'un réseau et d'une fente qui permet de n'envoyer vers l'échantillon qu'un intervalle bien précis de longueurs d'onde très limitées $\Delta\lambda$ (de l'ordre du nanomètre) autour d'une longueur d'onde « λ » appelée bande passante, dont elle peut varier dans des domaines déterminés ;
- ✓ **Un miroir** qui permet d'envoyer le faisceau incident sur l'échantillon;
- ✓ **Un détecteur** qui mesure l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

Il existe deux types de spectrophotomètre UV-Visible : spectrophotomètre à mono-faisceau et l'autre à double faisceau. La figure V.3 illustre les éléments composés un spectrophotomètre.

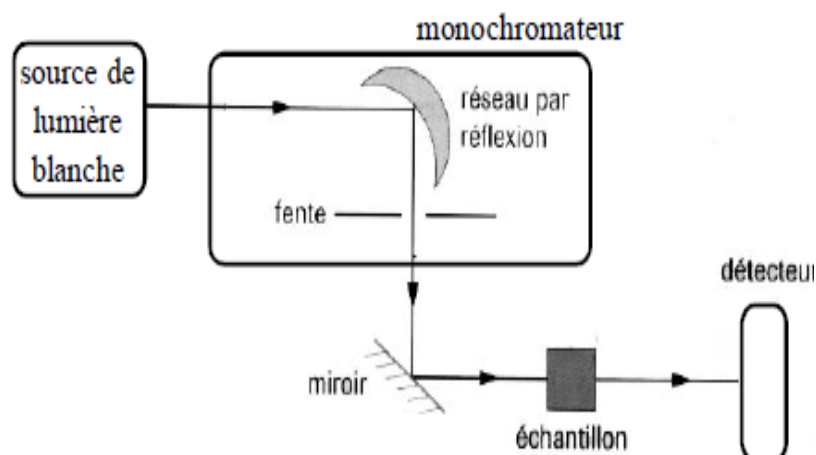


Figure V.3 : Présentation schématique d'un spectrophotomètre.

Cependant, le détecteur doit être sensible à la radiation qu'il reçoit et le spectre est très souvent affiché sur un enregistreur graphique. D'ailleurs, différentes grandeurs physiques peuvent être affichées, à savoir :

✓ **La transmission « T »** qui est définie par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{V.1}$$

Où « I_0 » est l'intensité lumineuse incidente et « I » l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon (voir Fig. V.4). Elle s'exprime en pourcentage et n'a pas d'unité. Elle est utilisée souvent dans la caractérisation optique des couches minces.

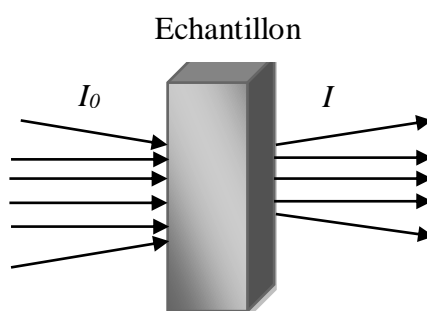


Figure V.4 : Intensité lumineuse incidente et transmise par l'échantillon.

✓ **L'absorption** (n'a pas d'unité) est définie par :

$$a = 1 - T \quad \text{V.2}$$

✓ **L'absorbance** (s'exprime sans unité) : il s'agit d'une échelle logarithmique car elle est définie par :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad \text{V.3}$$

V.2.3 Application de la spectroscopie UV-Visible

❖ Aspect quantitative

La spectroscopie UV – visible est une technique d'analyse quantitative, elle permet en effet de déterminer la quantité d'une espèce absorbante présente dans un échantillon. Généralement, la grandeur physique mesurée est l'absorbance « A » pour une longueur d'onde donnée.

❖ Détermination de la concentration d'une solution par étalonnage :

Nous considérons une cuve de longueur « l », traversée par un rayonnement de longueur d'onde « λ » et d'intensité lumineuse incidente « I_0 ». On introduit dans cette cuve un échantillon en solution de concentration C. dans le cas d'une absorption, le rayon sortira de l'échantillon avec une intensité I (Fig. V.5) où : $I < I_0$.

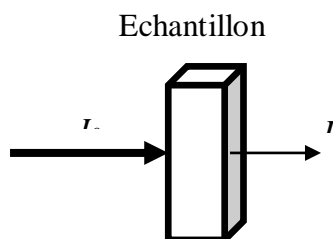


Figure V.5 : Echantillon traversé par une intensité lumineuse.

Alors, il est possible de déterminer la concentration d'une espèce en mesurant son absorbance et en appliquant la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad \text{V.4}$$

Où :

ε est le coefficient d'extinction ou le coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Remarque :

☀ l'absorbance A est appelée densité optique ($A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$).

☀ A une longueur d'onde λ , l'absorbance A d'un mélange de N espèces absorbantes est

la somme des absorbances des espèces ($A = \sum_{i=0}^N A_i \varepsilon_i C l_i$).

En effet, généralement nous suivons le protocole expérimental suivant :

- On prépare une série de solution à différentes concentrations « C_i », et on mesure l'absorbance « A_i » de chacune de ces solutions à λ_{max} , comme le montre la figure (V.6).
- On trace la courbe d'étalonnage $A_i = f(C_i)$.
- On mesure l'absorbance A de notre solution de concentration inconnue à λ_{max} .

Par conséquent, à partir de la courbe on peut lire la concentration C de notre solution inconnue d'absorbance A.

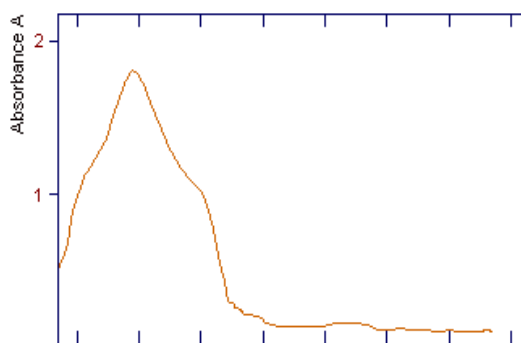


Figure V.6 : Spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

[<http://physique.chimie.pagesperso-orange.fr>]

❖ **Détermination de l'épaisseur d'une couche mince par les franges d'interférence :**

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Ainsi, les propriétés physiques d'une couche mince et tout particulièrement les propriétés optiques sont très fortement dépendantes de cet épaisseur qui est demandé d'être connu il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible. Malheureusement en pratique, il faut savoir que la notion d'épaisseur d'une couche mince n'est pas du tout simple.

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, ce qu'il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. En exploitant ces spectres, il est possible d'estimer l'épaisseur des couches minces « d », et de déterminer ses caractéristiques optiques; telles que : le coefficient optique α , la largeur de la bande interdite (gap optique), E_g , et l'énergie d'Urbach désordre) E_{00} .

Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes des deux maxima consécutifs T_{M1} et T_{M2} , et T_m la transmission du minima qui se trouve entre T_{M1} et T_{M2} (Fig. V.7).

Ainsi, l'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{V.5}$$

Où les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , respectivement, sont tirés de la relation :

$$n_{12} = [N_{12} + (N_{12}^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{V.6}$$

Où :

S est l'indice de réfraction du substrat ;

Et $N_{1,2}$ sont calculés à partir de la relation suivante:

$$N_{12} = 2S \cdot \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad \text{V.7}$$

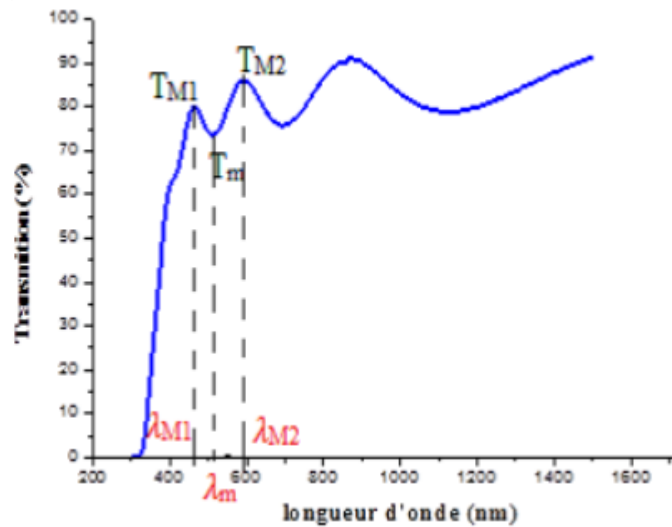


Figure V.7: Spectre d'une transmittance typique.

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde et on peut par la suite définir le gap optique E_g .

En utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, souvent connue par la loi de Beer :

$$T = e^{-ad} \quad \text{V.7}$$

Où:

T : la transmittance.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad \text{V.8}$$

Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad \text{V.9}$$

Avec d : l'épaisseur de la couche mince.

❖ Détermination de la largeur de la bande interdite E_g (Gap optique):

Dans le domaine de fort absorption ($\alpha \succ 10^4 \text{ cm}^{-1}$), « α » s'exprime en fonction de gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{V.10}$$

Où :

A: constante

E_g : gap optique en eV

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} : \text{l'énergie d'un photon en eV}$$

En balayant tout le domaine de l'énergie, l'intersection du prolongement de la tangente à la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^n$ avec l'axe des abscisses $h\nu$ donne la valeur de E_g (Fig. V.8).

$$\text{Où: } E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \text{ (en eV),}$$

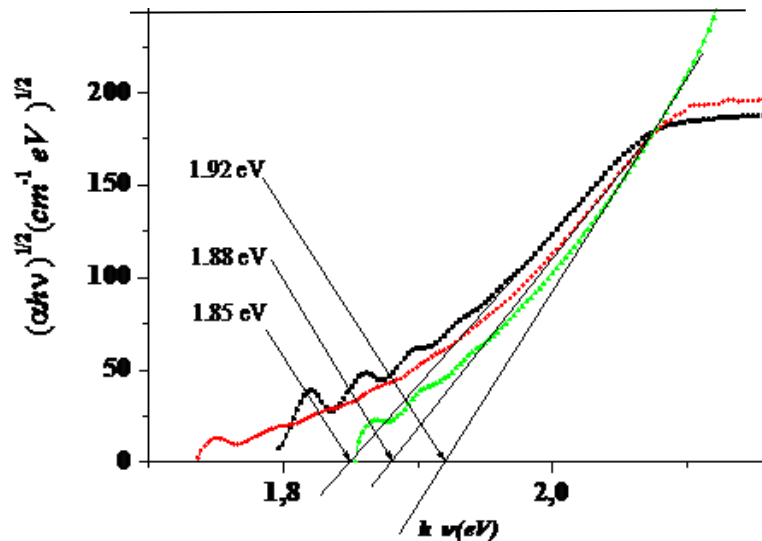


Figure V.8: Détermination de l'énergie de gap du sélénium amorphe

[F. Djefafia, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2015]

❖ Détermination de l'énergie d'Urbach (désordre):

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distance interatomique, de longueurs ou des angles de liaison, il apparaît ce qu'on l'appelle un désordre qui est caractérisé par l'énergie d'Urbach (E_{00}).

D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad \text{V.11}$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure V.9), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad \text{V.12}$$

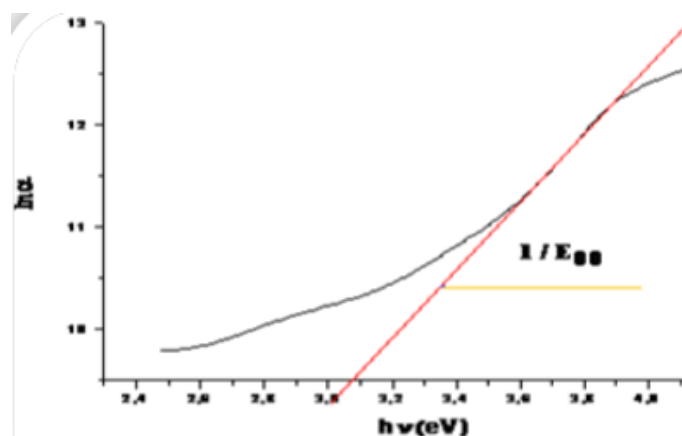


Figure V.9 : Détermination du désordre.

V.3 Spectroscopie infrarouge (IR)

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption d'un rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge d'un spectre électromagnétique.

Habituellement, le domaine de l'infrarouge utilisé sur les spectres se situe entre 400 et 4000 cm^{-1} , ce qui correspond à des énergies situées autour de 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette énergie est suffisante pour produire des changements dans l'énergie de vibration des molécules, mais elle ne peut pas provoquer des transitions électroniques comme en UV-Visible, la figure V.10 montre les différentes régions énergétiques d'un spectre électromagnétique.

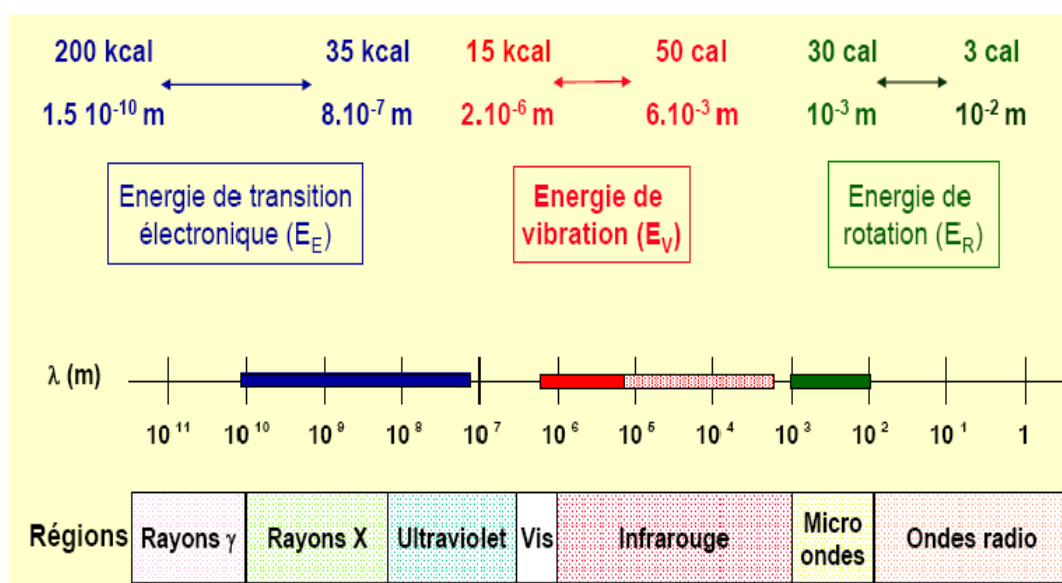


Figure V.10 : Différentes régions énergétiques d'un spectre électromagnétique.

A noter que la partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois zones :

- ✓ Le proche infrarouge (Near IR) : c'est la région la plus énergétique qui s'étend de 1400 à 4000 cm^{-1} ou de 0,7 à 2,5 μm en longueur d'onde;
- ✓ Infrarouge moyen (Mid IR) : qui va de 400 à 4000 cm^{-1} ou 2,5 – 25 μm ;
- ✓ Infrarouge lointain (Far IR) : c'est la zone qui couvre le domaine spectral de 10 à 400 cm^{-1} .

V.3.1 Principe de la spectroscopie IR

La spectroscopie IR est dans son principe semblable à la spectroscopie UV-visible. La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon (gaz, solide, et liquide), puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie est apparait donc comme une technique susceptible de fournir des informations sur la structure et la composition chimique des échantillons étudiés. Alors, la spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. De plus, la loi de Beer-Lambert est vérifiée en infrarouge, ce qui en fait aussi une méthode d'analyse quantitative.

V.3.2 Allure d'un spectre infrarouge

Un spectre infrarouge est souvent présenté en transmittance « T », fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente, exprimée en pourcentage, et l'axe des abscisses en fonction du nombre d'onde « $\bar{\nu}$ » ou « σ », inverse de la longueur d'onde « λ » (Fig. V.11).

V.3.3 Interprétation d'un spectre infrarouge

L'analyse des spectres infrarouges obtenus en transmission nécessite idéalement d'extraire les signaux de grandeurs communes et intrinsèques aux échantillons qui permettent une interprétation la plus quantitative possible.

Nous rappelons ici qu'une molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude des vibrations des liaisons moléculaires augmente et le retour à l'état normal libère de la chaleur. Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe

d'atomes donné et à chaque mode correspond une fréquence caractéristique. Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption.

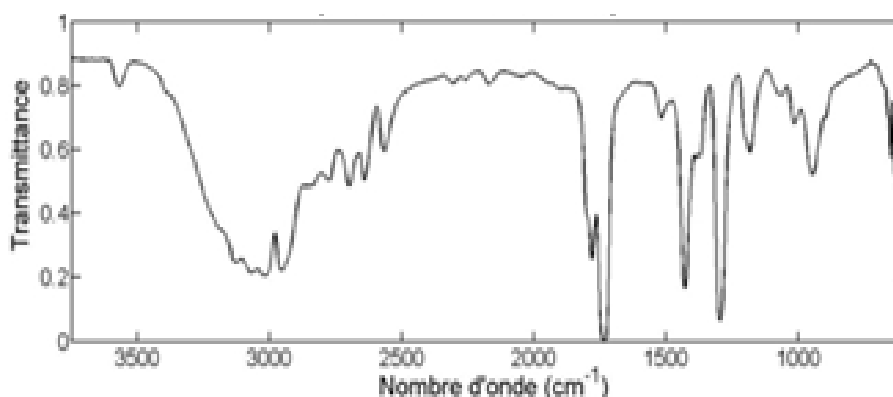


Figure V.11 : Type d'un spectre infrarouge.

[<https://www.maxicours.com/se/abonnements/>]

❖ Différentes régions d'un spectre infrarouge

Généralement, nous distinguons deux zones principales dans un spectre infrarouge :

- ✓ **Première zone** : correspondant aux nombres d'onde compris entre 4000 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} , elle rassemble des bandes d'absorption caractéristiques de certaines liaisons chimiques. Cette région sert à détecter la présence des groupements fonctionnels présents dans la molécule. Chaque bande est caractérisée par:
 - ✓ Sa position dans le spectre, c'est à dire par la valeur du nombre d'onde du minimum de transmittance;
 - ✓ Sa largeur (bande large ou fine), comme le montre la figure V.12;
 - ✓ Son intensité (faible, moyenne ou forte), correspondant à la valeur minimale de la transmittance.
- ✓ **Deuxième zone** : correspondant aux nombres d'onde compris entre 1500 et 400 cm^{-1} , elle n'est généralement exploitée qu'en comparaison avec un spectre de référence. Cette zone s'appelle l'empreinte digitale de la molécule.

Remarque :

- ☀ La position des bandes dépend d'une part de la masse réduite des atomes, c'est pourquoi les atomes légers donnent des fréquences et des nombres d'onde élevés. D'autre part, elle dépend de la force de la liaison, cela implique que les liaisons fortes donnent des fréquences et des nombres d'onde élevés.
- ☀ L'intensité de la bande dépend de la variation du moment dipolaire et par conséquent un grand moment dipolaire donne une absorption intense.

- ❁ La largeur de la bande dépend des liaisons d'hydrogène, alors une liaison H forte donne une bande large.

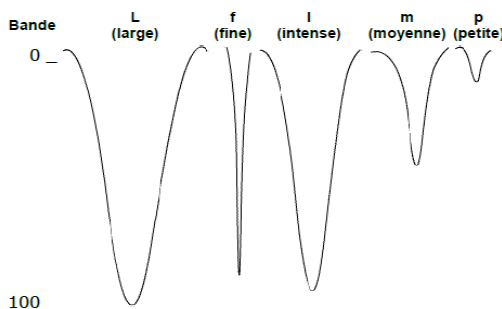


Figure V.12 : Différents types de largeur d'une bande.

A noter que chaque type de liaison chimique produit une bande d'absorption caractéristique dont le nombre d'onde se trouve dans les plages proposées dans des tables comme une base des données d'infrarouge.

Exemple :

Prenons l'exemple d'un spectre infrarouge d'un polymère conducteur qui est la polyaniline (PANI) (voir Fig. V.13). Il est clair d'après cette figure que ce spectre contient des bandes caractéristiques que nous regroupons dans le tableau (V.1). Ces bandes avec leurs propriétés, en utilisant le table de donnée infrarouge cité en annexe (A).

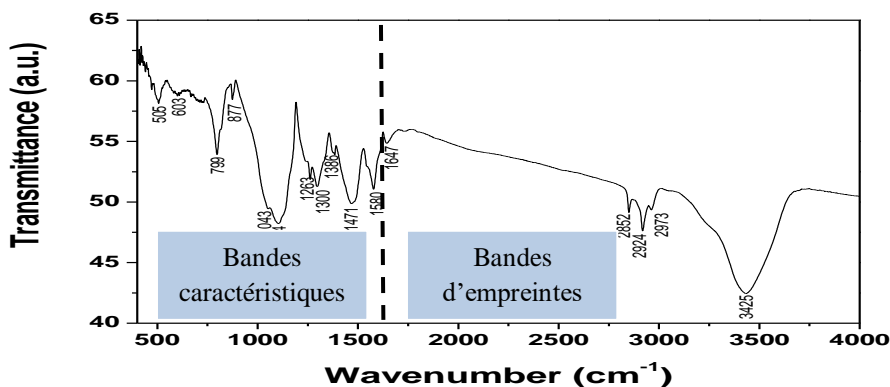


Figure V.13 : Spectre infrarouge de PANI.

Tableau (V.1) : Bandes caractéristique de PANI.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	liaison	Type de vibration	Intensité
3429	N-H	élongation asymétrique	Moyenne
2913	C-H	élongation asymétrique	Forte
1472-1579	C=C	Elongation	Variable
1291	C-N	Elongation	moyenne à forte

Références

1. J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Fourth Edition, Wiley, 2004.
2. J. M. Brown, *Molecular Spectroscopy*, Edition OCP, 1998.
3. J. L. McHale, *Molecular Spectroscopy*, Edition Prentice Hall, 1999.
4. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand, New York, 1945.
5. J. E. Wollrab, *Rotational Spectra and Molecular Structure*, Academic Press, New York, 1967.
6. L. A. Woodward, *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibration Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1972.
7. T. P. Softley, *Atomic Spectra*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
8. F. Rouessac et A. Rouessac, *Analyse Chimique, Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes*, Edition, Dunod, Paris 2000.

Annexe

TABLES DE FREQUENCE DES VIBRATIONS DE VALENCE CARACTERISTIQUES EN IR

Groupement	Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration	Intensité
Alcools et phénols	O-H libre	3650-3590	élongation	variable et fine
Alcools et phénols	O-H assoc.	3400-3200	élongation	forte et large
Acides	O-H assoc.	3300-2500	élongation	forte et très large
Amines primaires	N-H	3500	élongation asymétrique	moyenne
		3410	élongation symétrique	moyenne
Amines secondaires	N-H	3500-3310	élongation	moyenne
$\equiv\text{C-H}$ (alcynes)	C-H	≈ 3300	élongation	moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	élongation	variable
$\text{HC}=\text{CH}_2$ (vinyl)	C-H	3095-3075	élongation	moyenne
		3040-3010	élongation	moyenne
$=\text{CH}_2$ (alcènes disubstitués gémés)	C-H	3095-3075	élongation	moyenne
		3040-3010	élongation	moyenne
$\text{HC}=\text{CH}$ ou $\text{C}=\text{CH}$	C-H	3040-3010	élongation	moyenne
$-\text{CH}_3$ (alcanes)	C-H	≈ 2960	élongation asymétrique	forte
		≈ 2870	élongation symétrique	forte
$-\text{CH}_2-$ (alcanes)	C-H	≈ 2925	élongation asymétrique	forte
		≈ 2850	élongation symétrique	moyenne à forte
$-\text{C-H}$ (aliphatiques)	C-H	2890-2880	élongation	faible
Aldéhydes	C-H	2900-2800	élongation	faible
		2775-2700	élongation	moyenne
Nitriles	$\text{C}\equiv\text{N}$	2260-2210	élongation	moyenne à forte
Alcynes	$\text{C}\equiv\text{C}$	2140-2100	élongation	faible
Aldéhydes aliphatiques	$\text{C}=\text{O}$	1740-1720	élongation	forte
Aldéhydes aromatiques	$\text{C}=\text{O}$	1715-1690	élongation	forte

Cétones aliphatiques	C=O	1725-1705	élongation	forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	élongation	forte
Acides	C=O	1725-1700	élongation	forte
Esters aliphatiques	C=O	1750-1730	élongation	forte
Alcènes	C=C	1675-1645	élongation	moyenne
Aromatiques	C=C	1600 ; 1580 1500 ; 1450	élongation ; 4 bandes	variables
Groupement nitro (aliphatique)	C-NO ₂	1570-1550 1380-1370	élongation élongation ; 2 bandes	intense
Groupement nitro (aromatique)	C-NO ₂	1570-1500 1370-1300	élongation élongation ; 2 bandes	intense
Amines aliphatiques	C-N	1220-1020	élongation	moyenne
Amines aromatiques	C-N	1360-1180	élongation	moyenne à forte
Esters	C-O	1300-1050	élongation ; 2 bandes	fortes
Acides	C-O	1300-1200	élongation	forte
Alcools tertiaires	C-O	1200-1125	élongation	variable
Alcools secondaires	C-O	1125-1085	élongation	variable
Alcools primaires	C-O	1085-1050	élongation	variable
Ethers	C-O	1150-1020	élongation	forte

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Chérif Messadia
Souk-Ahras



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة محمد الشريف مساعدي
سوق أهراس

Faculté des Sciences et de la Technologie
Vice doyen Chargée de la Post-Graduation, de la Recherche Scientifique et
des Relations Extérieures

كلية العلوم و التكنولوجيا

نيابة العميد لما بعد التخرج و البحث العلمي و العلاقات الخارجية

الرقم: م.م.ت.ف.ب.ت/ن.م.م.ب.ت.ب.ع/ك.ع.ت/ج.م.ش.م.س/2021/1

01 JUN 2021

سوق اهراس له:

مسنخرج من محضر اجتماع المجلس العلمي للكلية (دورة استثنائية)

المنعقد بتاريخ 2021/05/25

وفقا لمحضر اجتماع المجلس العلمي للكلية رقم 04 المنعقد بتاريخ 2021/05/25 وافق المجلس على

مطبوعة الدروس المقدمة من طرف الأستاذة: جفافلية فهيمة أستاذ محاضر قسم ب، قسم علوم

المادة تحت عنوان: «Techniques d'analyse spectrométriques»

المجلس العلمي للكلية

رئيس المجلس العلمي

كلية العلوم و التكنولوجيا

مسعودي كمال

