

Techniques spectrométriques : Généralités

Etymologie

Nom formé à partir de deux mots, l'un latin

" Spectrum " : il vient lui-même de " spectro " lequel est le fréquentatif de "specio" : c'est un mot latin qui signifie " je regarde ".

Le mot Spectrum en latin signifie spectre, fantôme ou plus généralement illusion (ce que l'on voit mais qui n'a pas d'existence réelle)

1. Définitions :

1.1. Spectroscopie

La spectroscopie est une technique d'analyse des molécules qui se base sur la matière dont celles-ci absorbent les radiations électromagnétiques.

Elle présente les avantages suivants : nécessite de petites quantités, non destructive et très précise.

1.2. Définition d'un Spectre

Sur un axe, tracé en abscisse, sont portées les longueurs d'onde ou les fréquences des énergies pour lesquelles la molécule a présenté des interactions.

À chacune de ces longueurs d'onde va apparaître un signal nommé pic, raie, bande ou massif, selon son aspect. L'ensemble constitue le **spectre**.

Il existe essentiellement plusieurs types de spectroscopies :

- **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)** : RMN : fournit une preuve de l'environnement structurale des noyaux individuels (C, H...)

- **Spectroscopie infrarouge (IR)** : Permet d'identifier certains groupes fonctionnels d'une molécule, tels que C=O, OH,..., elle fournit également une région d'empreintes fonctionnelles en rapport avec le squelette de la molécule.

- **Spectroscopie ultraviolette (UV/Visible)** : Apporte des informations relatives à la structure électronique de certains composés.

- **Spectroscopie de masse (SM)** : Mesure la masse molaire de la molécule.

2. Le spectrophotomètre

Principe

On utilise donc un système de type monochromateur pour fixer la longueur d'onde et un photomultiplicateur vient enregistrer l'absorbance correspondante. Il suffit de faire varier la longueur d'onde sur une plage adéquate pour obtenir un spectre.

Une source de lumière est rendue monochromatique à travers un système dispersant (prisme) ou un système diffractant (réseau). Le faisceau est dédoublé. Un faisceau traverse la cuve et l'autre sert de référence (cuve de solvant). Un photomultiplicateur enregistre le spectre de transmission $T = I / I_0$ puis traite l'information de façon à donner l'absorption. Le spectre est ensuite affiché et traité par un ordinateur qui détermine les différentes longueurs d'onde d'absorption maximale ainsi que les absorptions correspondantes.

3. INTERACTION RAYONNEMENT-MATIERE

3.1. Rappel théorique

Une onde électromagnétique comporte à la fois un champ électrique et un champ magnétique oscillant à la même fréquence. Ces deux champs, perpendiculaires l'un par rapport à l'autre se propagent dans un milieu selon une direction orthogonale.

La propagation de ces ondes s'effectue à une vitesse qui dépend du milieu considéré.

Dans le vide, la vitesse de propagation est égale à 3.10^8 m/s.

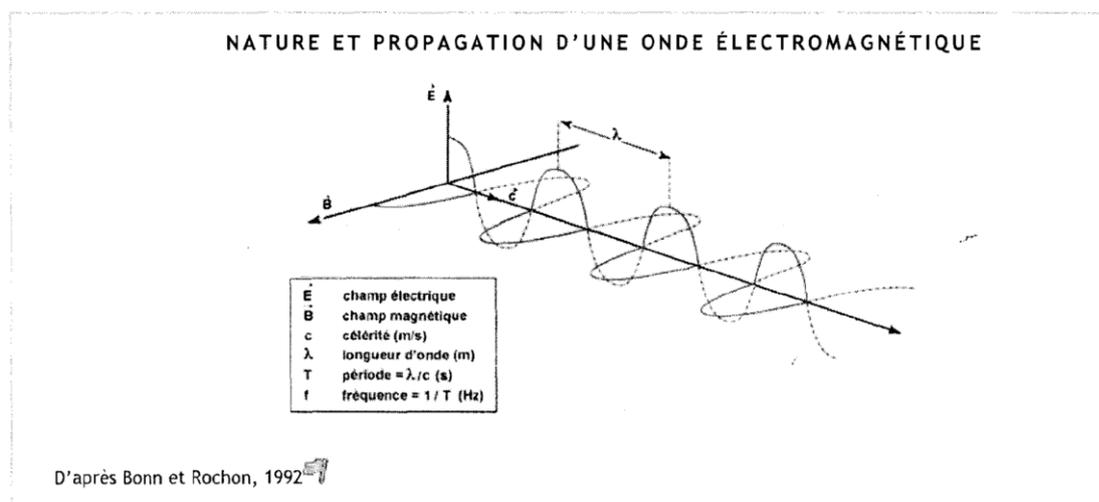


Figure 1 : Représentation d'une onde électromagnétique

Une onde électromagnétique est caractérisée par plusieurs grandeurs physiques :

- **La longueur d'onde (λ) :**

Elle exprime le caractère oscillatoire périodique de l'onde dans l'espace. Elle est mesurée en mètre ou en l'un de ses sous multiples.

- **La période (T)**

Elle présente le temps nécessaire pour que l'onde effectue un cycle. Son unité est la seconde.

- **La fréquence (v) :**

Elle représente l'inverse de la période, elle décrit le nombre de cycles par unité de temps. Elle s'exprime en Hertz.

La relation suivante exprime la quantité d'énergie associée à un photon en fonction de la fréquence de l'onde :

$$E = h\nu$$

3.2. Grandeur caractéristique fondamentales

Cinq grandeurs fondamentales permettent de caractériser une radiation électromagnétique :

Fréquence (v) : nombre d'oscillations de l'onde par seconde (Hz).

Longueur d'onde (λ) : distance entre deux maxima consécutifs de l'onde.

C : la vitesse de la lumière

v : fréquence de la radiation

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Nombre d'onde ($\bar{\nu}$) : inverse de la longueur d'onde.

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

Puissance (P) :

Flux d'énergie véhiculé par la radiation par unité de temps.

Intensité (I) :

Flux d'énergie véhiculé par la radiation par unité de temps et par surface.

3.3. Rayonnement

Nature ondulatoire : Un rayonnement électromagnétique (ou radiation électromagnétique) est une onde constituée par deux champs oscillants : un champ électrique E et un champ magnétique H à la fois perpendiculaires entre eux et perpendiculaires à la direction de propagation.

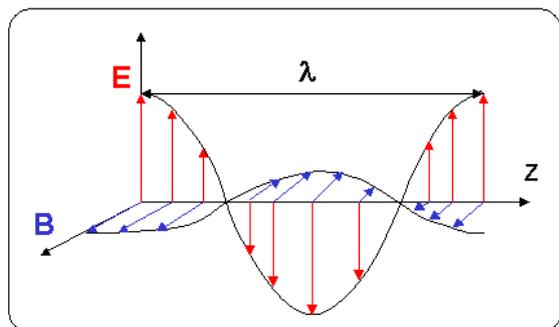


Figure 2 : Nature d'une Onde électromagnétique

On caractérise un rayonnement électromagnétique par sa fréquence, sa

Longueur d'onde ou son nombre d'onde

$$\lambda = c \cdot T$$

T: Période; temps au bout duquel le phénomène se reproduit identique à lui même

$$\nu = 1/T = c / \lambda$$

ν : fréquence (s^{-1} ou Hertz « Hz »)

Un rayonnement électromagnétique est caractérisé par la longueur d'onde λ , ou la fréquence ν .

$$\nu = c / \lambda$$

c : vitesse de la lumière = $2,998 \cdot 10^8$ m/s.

λ est généralement exprimé en nm. (1 nm = 10^{-7} cm)

Nature corpusculaire : La nature ondulatoire de la lumière ne permet pas à elle seule d'interpréter les phénomènes d'interaction entre lumière et matière. Planck puis Einstein proposèrent la théorie des quanta :

La lumière est composée de grains d'énergie : les photons.

Le photon est une particule qui se propage à la vitesse de la lumière et possède un quantum d'énergie :

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

E : Energie du photon en Joules (J)

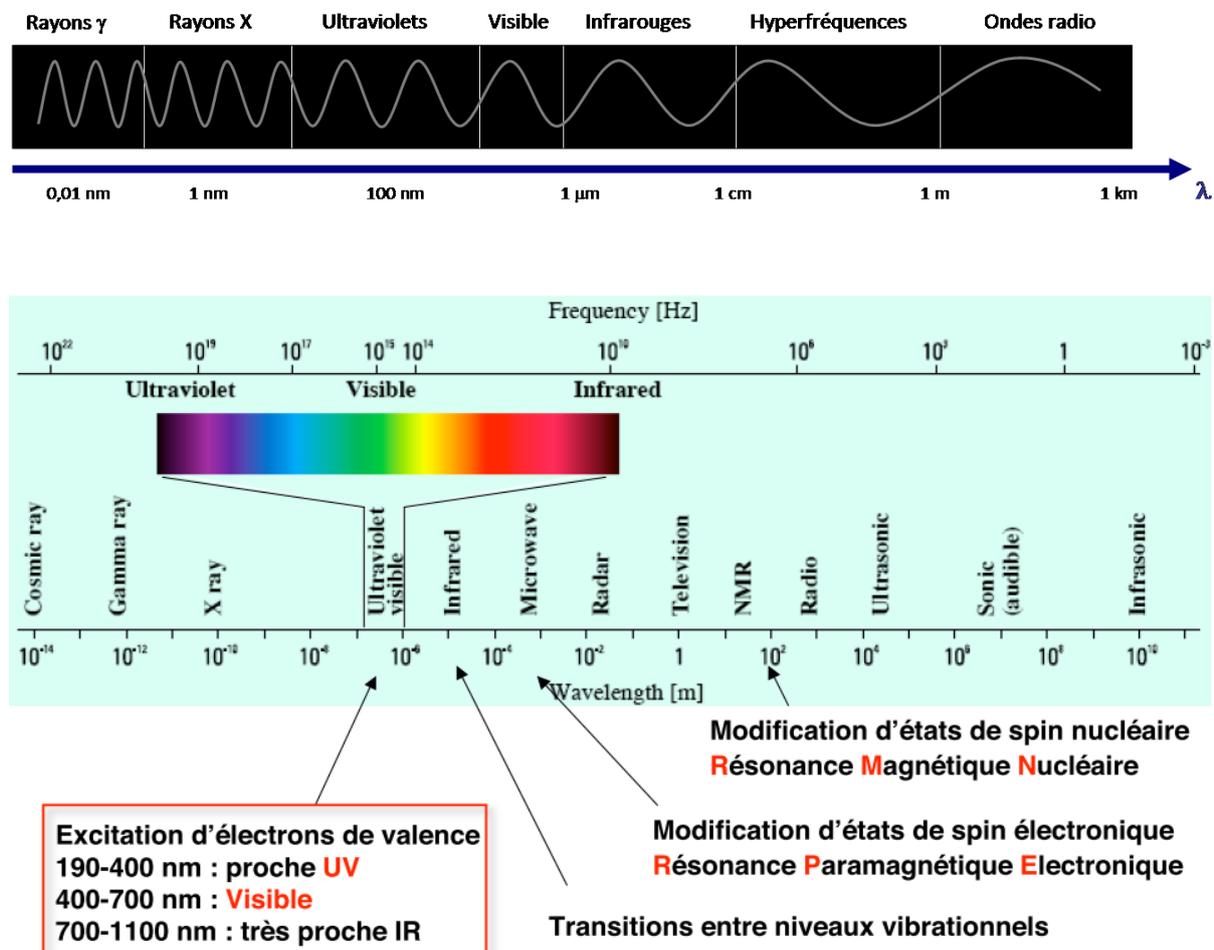
h : constante de Planck = $6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s

Une onde électromagnétique réelle est généralement constituée d'une superposition d'ondes de fréquences différentes. La répartition quantitative de la puissance propagée selon la fréquence est appelée le « spectre » de l'onde.

L'ensemble des radiations constitue le spectre électromagnétique.

4. Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique représente la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie (figure ci-dessous).



radiographies, dans l'industrie. Les rayons X ont des longueurs d'onde comprises entre un milliardième (10^{-12} m) et un cent millième (10^{-8} m) de millimètre.

Les ultraviolets :

Rayonnements qui restent assez énergétiques, ils sont nocifs pour la peau. Leurs longueurs d'onde s'échelonnent de 10^{-8} m à $4 \cdot 10^{-7}$ m.

Le domaine visible

Correspond à la partie très étroite du spectre électromagnétique perceptible par notre œil. Il s'étend de $4 \cdot 10^{-7}$ m - lumière bleue - à $8 \cdot 10^{-7}$ m - lumière rouge.

L'infrarouge

Rayonnement émis par tous les corps dont la température est supérieure au zéro absolu

La gamme des infrarouges couvre les longueurs d'onde allant de $8 \cdot 10^{-7}$ m à 10^{-3} m.

Les ondes radio

Ce domaine de longueurs d'onde est le plus vaste du spectre électromagnétique et concerne les ondes qui ont les plus basses fréquences. Il s'étend des longueurs d'onde de quelques cm à plusieurs km.

5. Interaction radiation électromagnétique-matière

5.1. Energie de molécule

La molécule possède un mouvement interne des électrons, un mouvement de rotation et un mouvement de vibration des atomes. Tous ces mouvements sont quantifiés. On remarque que les mouvements de translation ne sont pas quantifiés on ne les prend pas en compte.

L'énergie d'une molécule en première approximation (approximation de Born-Oppenheimer) est écrite sous la forme suivante :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{el} + \mathbf{E}_{vib} + \mathbf{E}_{rot}$$

E_{el} : Energie électronique (Mouvement des électrons).

E_{vib} : Energie vibrationnelle (Oscillation de noyaux).

E_{rot} : Energie rotationnelle (Rotation d'ensemble de la molécule).

Ces trois énergies ont des ordres de grandeurs très différentes :

$$\mathbf{E}_{el} \gg \mathbf{E}_{vib} \gg \mathbf{E}_{rot}$$

Les niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle sont représentés par un diagramme énergétique et par des nombres quantiques n , v et J .

n : Nombre quantique électronique.

v : Nombre quantique vibrationnelle.

J : Nombre quantique rotationnelle.

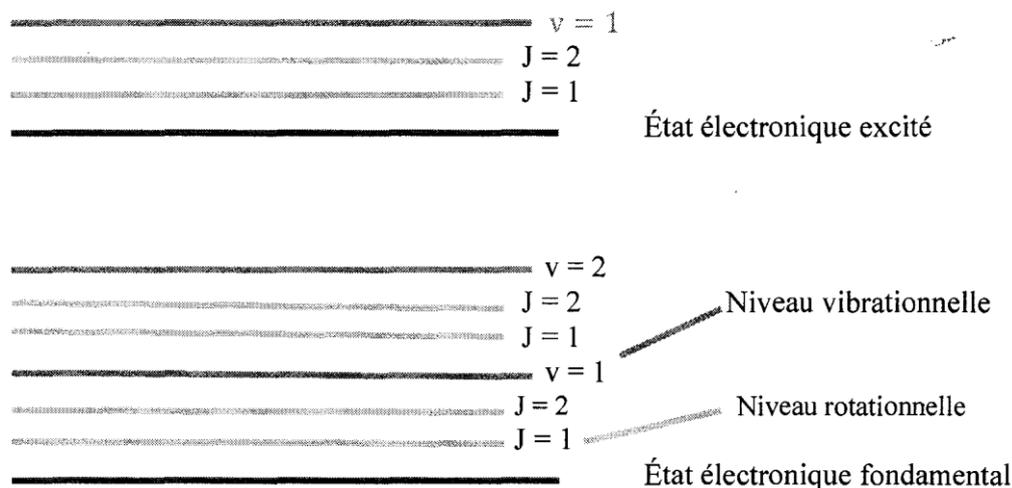


Figure 4 : Schéma de diagramme énergétique.

Il est important de retenir que les différences d'énergie entre de niveaux d'énergie « de même nature » sont très différentes :

$$\Delta E_{rot} \ll \Delta E_{vib} \ll \Delta E_{élec}$$

Ainsi les transitions observées pour passer d'un niveau d'énergie à un autre niveau de même nature ne vont pas mettre en jeu les mêmes énergies, donc pas les mêmes les domaines d'énergie, et donc pas les mêmes domaines de longueurs d'onde du spectre électromagnétique.

$$\Delta E_{rot} \ll \Delta E_{vib} \ll \Delta E_{élec} \text{ implique : } \nu_{rot} \ll \nu_{vib} \ll \nu_{élec} \text{ ou aussi :}$$

$$\Delta E_{rot} \ll \Delta E_{vib} \ll \Delta E_{élec} \text{ implique : } \lambda_{rot} \gg \lambda_{vib} \gg \lambda_{élec} \text{ ou aussi : } \lambda_{élec} \ll \lambda_{vib} \ll \lambda_{rot}$$

5.2. Quantification de l'énergie moléculaire

L'énergie d'un système (noyau, atome ou molécule) ne peut prendre que certaines valeurs précises d'énergie correspondant à des niveaux d'énergie.

On représente souvent les niveaux d'énergie d'un système par un diagramme dans lequel chaque niveau est représenté par un trait horizontal.

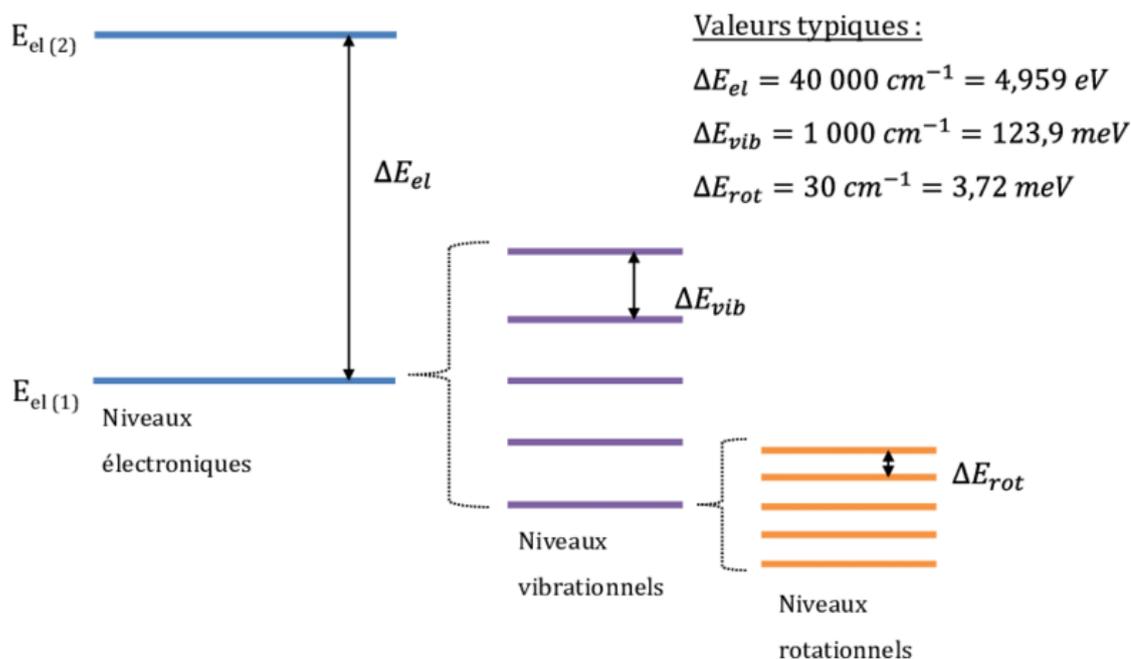


Figure 5 : Schématisation des différents niveaux d'énergie d'une molécule.

Les niveaux bleus sont les niveaux électroniques, les niveaux violets sont les niveaux vibrationnels et les niveaux orange sont les niveaux rotationnels.

5.3. Absorption et les divers types d'excitations moléculaires.

Les rayonnements électromagnétiques apportent une énergie quantifiée. Ainsi, lorsque l'énergie du photon est égale à l'écart énergétique entre deux niveaux E et E' de la molécule l'onde électromagnétique peut être absorbée par celle-ci. Cela a pour conséquence de provoquer le déplacement des atomes ou des électrons moléculaires vers un niveau d'énergie supérieur, on parle d'excitation de la molécule.

Remarque : la molécule retrouve l'état fondamental par des phénomènes de désexcitation, appelés relaxation.

Selon les niveaux énergétiques en jeu dans le processus d'excitation, la longueur d'onde de l'onde absorbée se situe dans différentes parties du spectre des radiations électromagnétiques.

Le tableau suivant donne les transitions occasionnées et les informations qu'on peut en déduire sur la molécule en fonction du domaine du spectre des radiations électromagnétiques considéré.

Tableau1 : Les transitions occasionnées en fonction du domaine du spectre des radiations électromagnétiques

E	=	E _e	+	E _t	+	E _v	+	E _r
		« Niveaux d'énergie électronique »		Energie cinétique de translation (non quantifiée, régie par la température)		Oscillation des noyaux autour de leurs positions d'équilibre		Rotation autour d'un axe passant par le centre de masse
Variation entre deux niveaux consécutifs pour les énergies quantifiées :								
		ΔE_e				ΔE_v		ΔE_r
Ordre de grandeur (eV)		5eV				0,1 à 0,5 eV		$5 \cdot 10^{-3}$ eV
Ordre de grandeur (kJ.mol ⁻¹)		500kJ.mol ⁻¹				10 à 50 kJ.mol ⁻¹		0,5 kJ.mol ⁻¹
Ordre de grandeur λ (m)		250nm				2,5 à 12,4 μ m		12,4mm
Ordre de grandeur σ (cm ⁻¹)		$40 \cdot 10^3$ cm ⁻¹				600 à 4000 cm ⁻¹		80cm ⁻¹
Domaine spectral		UV visible				IR		IR lointain et micro-ondes

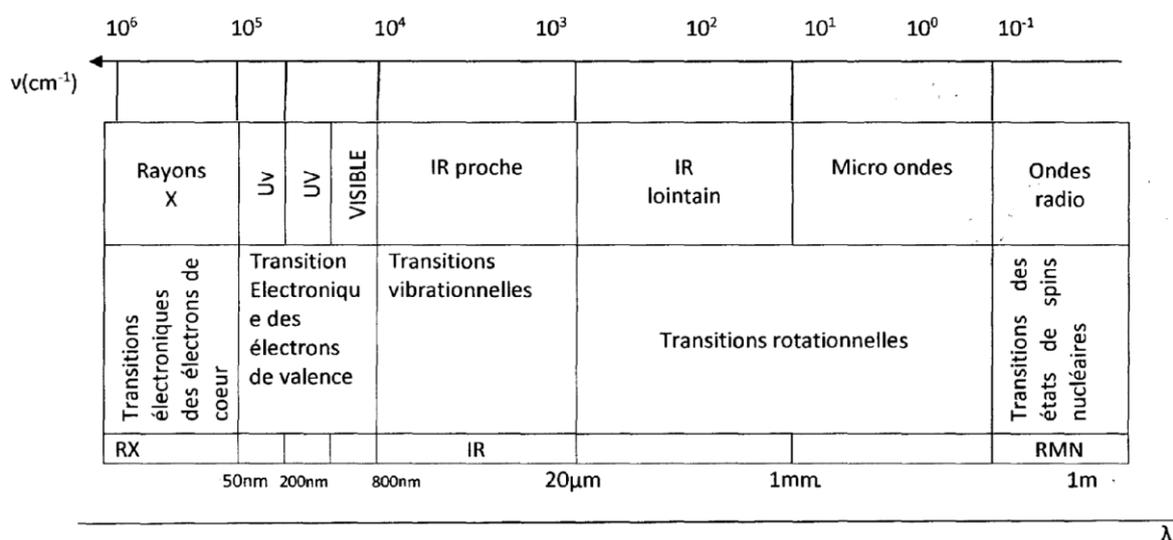


Figure 6 : Les transitions occasionnées en fonction du domaine du spectre des radiations électromagnétiques

Les molécules absorbent les radiations électromagnétiques sous forme de paquets discrets d'énergie, ou quanta. L'absorption d'une radiation n'a lieu que si celle-ci correspond exactement à une différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie de la molécule.

6. Les phénomènes spectroscopiques

1. Absorption :

Si un système matériel est soumis à l'action d'un faisceau de lumière d'énergie donnée, un photon peut être absorbé. Le système passe du niveau d'énergie E_i au niveau d'énergie E_f .

$$h\nu = E_f - E_i$$

$$E_f > E_i$$

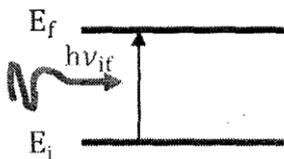


Figure 7 : Schéma illustré le processus d'absorption.

2. Emission

Un système d'énergie E_f peut émettre spontanément un photon pour descendre sur un niveau inférieur E_i tel que :

$$\Delta E = h\nu = E_f - E_i$$

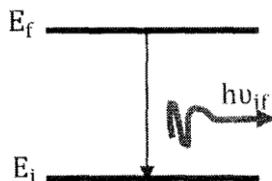


Figure 8 : Schéma illustré le processus d'absorption.

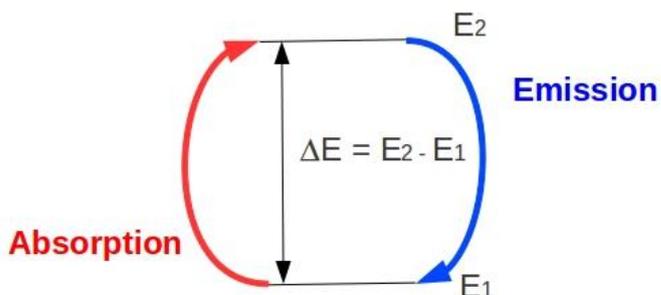


Figure 9 : Schéma illustré le processus d'absorption et émission.

3. Diffusion

Le choc entre la matière et une radiation de fréquence ν_0 peut renvoyer le photon dans une autre direction, avec ou sans modification de son énergie. On dit qu'il y a diffusion.

- Lorsque l'énergie des ondes diffusées reste inchangée par rapport à l'énergie des ondes excitatrices, le choc est dit élastique. Ceci correspond à la **diffusion Rayleigh** ou diffusion élastique, qui conserve la fréquence de l'onde incidente.

$$\nu_0 = \nu_d$$

ν_d : Fréquence de l'onde diffusée.

Lorsque l'énergie des ondes diffusées change par rapport à l'énergie des ondes excitatrices, le choc est dit inélastique. Ce phénomène porte le nom de **diffusion Raman** ou diffusion inélastique.

$$\nu_0 \neq \nu_d$$

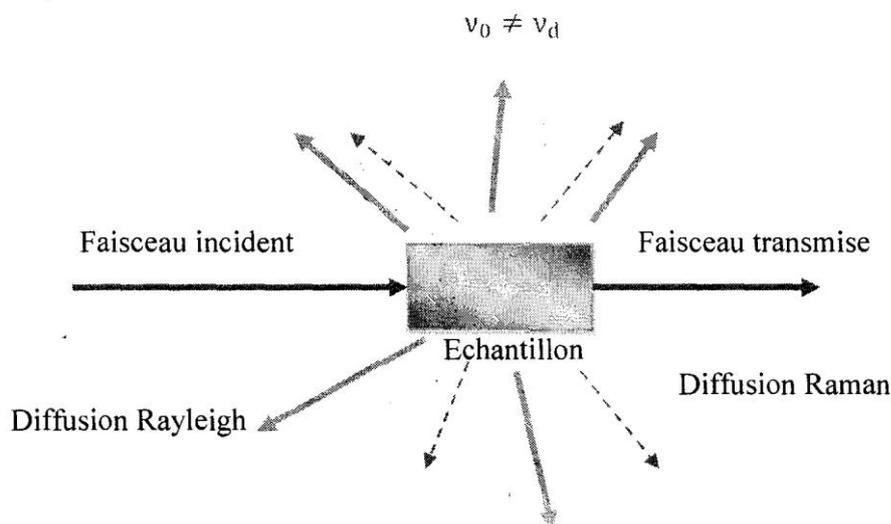


Figure 10 : Schéma illustré le processus de diffusion

4. Transitions spectrales

Spectro UV-visible

Pour un changement de niveau d'énergie électronique (électrons de valence)

$$\Delta E_e \approx 170 \text{ à } 1250 \text{ kJ/mol}$$

Spectro IR

-Pour un changement de niveau d'énergie vibrationnelle $\Delta E_v \approx 4 \text{ à } 40 \text{ kJ/mol}$: domaine de l'IR proche

-Pour un changement de niveau d'énergie rotationnelle $\Delta E_r \approx 10^{-4}$ à 10^{-1} kJ/mol domaine des microondes et IR lointain.

Spectro RMN

Pour un changement de l'alignement des noyaux dans un champ magnétique

$\Delta E \approx 10^{-6}$ kJ.mol/1 (domaine des ondes radios)

Selon la région spectrale (donc la quantité d'énergie mise en jeu), le type de transition énergétique qui lui correspond au niveau de la matière, et selon que l'échange d'énergie se fasse dans un sens ou l'autre (absorption versus émission), plusieurs techniques spectrométriques peuvent être envisagées.

Tableau 2 : Techniques spectrométriques fondées sur l'absorption

<u>Type de transfert d'énergie</u>	<u>Région spectrale</u>	<u>Technique spectrométrique</u>	
Absorption	Rayons γ	Spectrométrie Mossbauer	
	Rayons X	Spectrométrie d'absorption de rayons X	
	UV/Visible		Spectrophotométrie moléculaire d'absorption UV/Visible
			Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)
	Infrarouge		Spectrophotométrie moléculaire d'absorption IR
			Spectrométrie Raman
	Micro-ondes		Spectrométrie micro-ondes
		Spectrométrie de résonance de spin d'électron	
Ondes radio		Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	

Tableau 3 : Techniques spectrométriques fondées sur l'émission

<u>Type de transfert d'énergie</u>	<u>Région spectrale</u>	<u>Technique spectrométrique</u>	
Emission par excitation thermique)	UV/Visible	Spectrométrie d'émission atomique (SEA)	
Photo-luminescence	Rayons X	Spectrométrie de fluorescence X	
	UV/Visible		Spectrométrie de fluorescence moléculaire
			Spectrométrie de phosphorescence moléculaire
			Spectrométrie de fluorescence atomique

7. Domaines d'application de la spectroscopie

Les applications des techniques spectrométriques couvrent différents domaines :

- Domaine d'analyse en biochimie et toxicologie.
- Domaine d'analyse environnementale.
- Domaine industriel (industrie pharmaceutique, chimique).

La spectroscopie permet elle permet :

- L'identification des molécules
- La détermination des structures
- L'étude des cinétiques de réaction
- La détermination des mécanismes réactionnels
- Les dosages
- Les analyses médicales (IRM, scintigraphie, mammographie...)