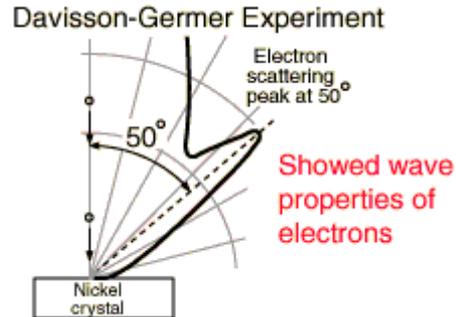
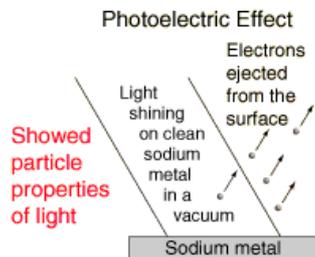


# Introduction à la spectroscopie



Repères historiques

Éléments de mécanique quantique

**Le spectre électromagnétique**

Spectroscopie au quotidien

Les différentes spectroscopies

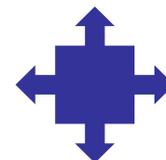
Diffraction des rayons X

Spectrométrie de masse

C. Bonhomme - Professeur

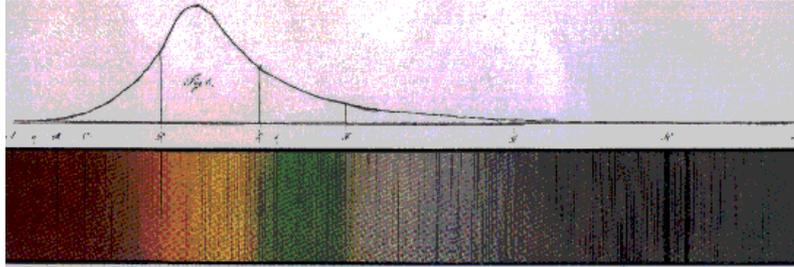
Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée

UMR CNRS 7574 - Sorbonne Université, Paris



# Repères historiques

J. von Fraunhofer (1787-1826)



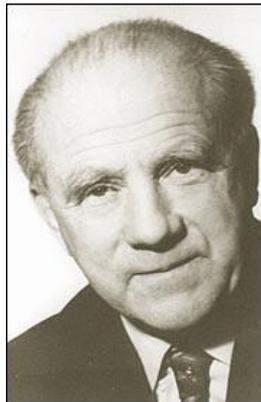
J. C. Maxwell (1831-1879)



*James Clerk Maxwell*

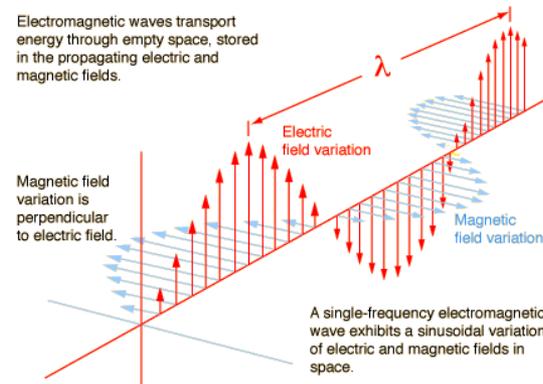
W. Heisenberg (1901-1976)

E. Schrödinger (1887-1961)



*W. Heisenberg*

Electromagnetic waves transport energy through empty space, stored in the propagating electric and magnetic fields.



# La spectroscopie

## Données et propriétés d'ensemble

analyse chimique  
point d'ébullition,  
de fusion...  
indice de réfraction...

Thermodynamique  
Cinétique

Interactions entre la  
matière et le rayonnement !

## Données et propriétés individuelles au niveau atomique et moléculaire

Spectroscopie

Structure électronique

Distances

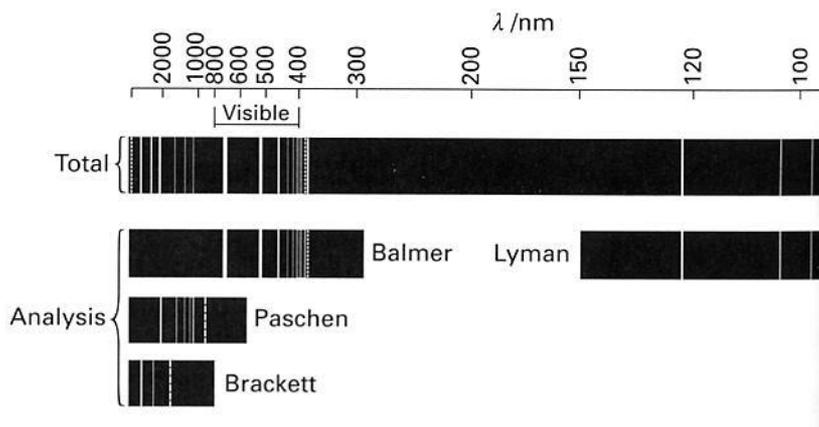
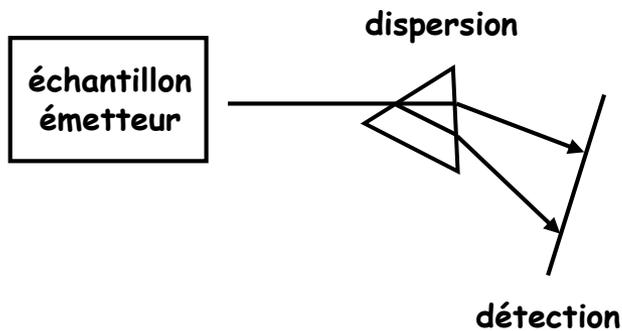
Angles

Dynamique

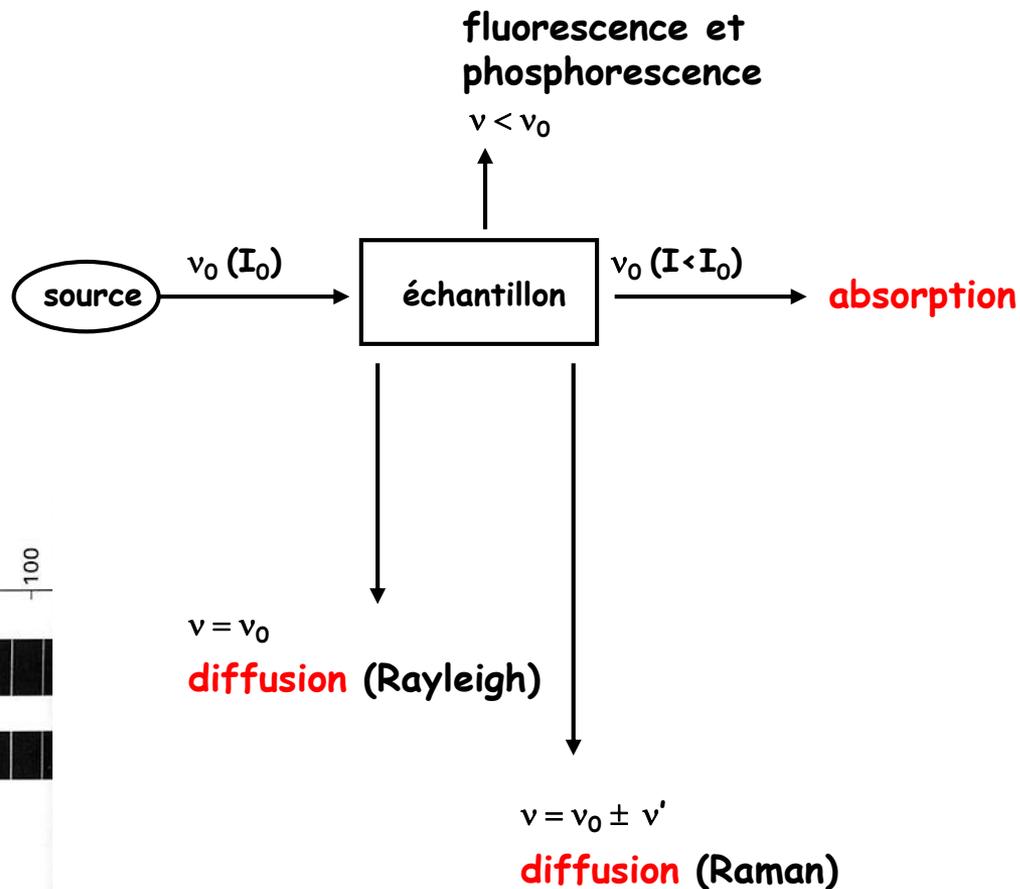
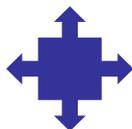
⋮

# Interactions entre matière et rayonnement

émission



Spectre atomique de l'hydrogène



$\nu = \nu_0$

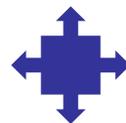
diffusion (Rayleigh)

$\nu = \nu_0 \pm \nu'$

diffusion (Raman)

J. W. Rayleigh (1842-1919)

C. V. Raman (1888-1970)



émission

absorption

diffusion

diffraction

## fréquences et intensités



"If you want to understand function, study structure..." (F. H. C. Crick)

Structure !



fréquences/intensités  $\Leftrightarrow$  paramètres atomiques/moléculaires

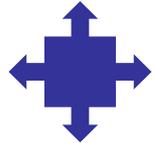
Pour chaque "branche" de la spectroscopie :

Mécanique quantique



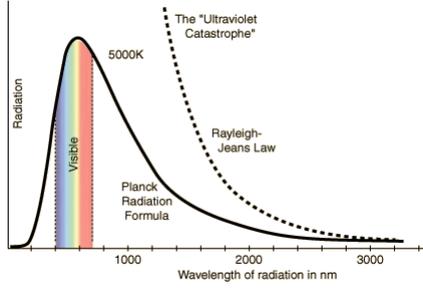
Niveaux d'énergie

- ◆ "nature"
- ◆ règles de sélection
- ◆ transitions permises/interdites



# Vers une nouvelle mécanique

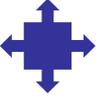
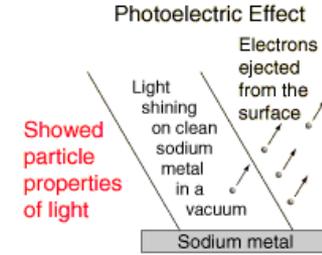
## Quantification de l'énergie



M. Planck (1858-1947)

rayonnement du corps noir

## Dualité onde-particule



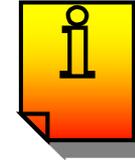
A. Einstein (1879-1955)

effet photoélectrique

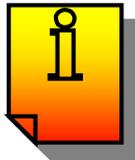
$$E = n h \nu \text{ (n entier !)}$$

constante de Planck :  
 $h = 6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

$$\text{Photon } (h\nu)$$

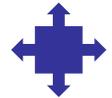
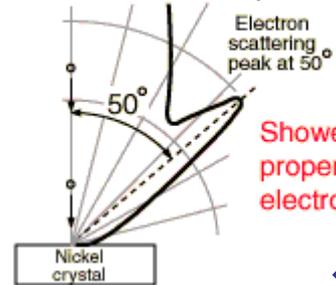


L. de Broglie (1892-1987)



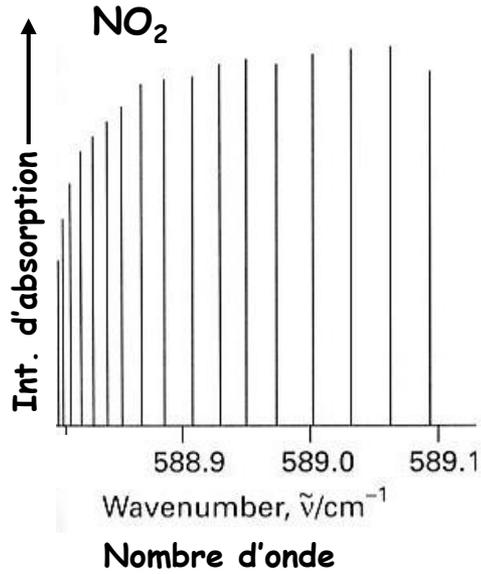
$$\lambda = h / p$$

## Davisson-Germer Experiment



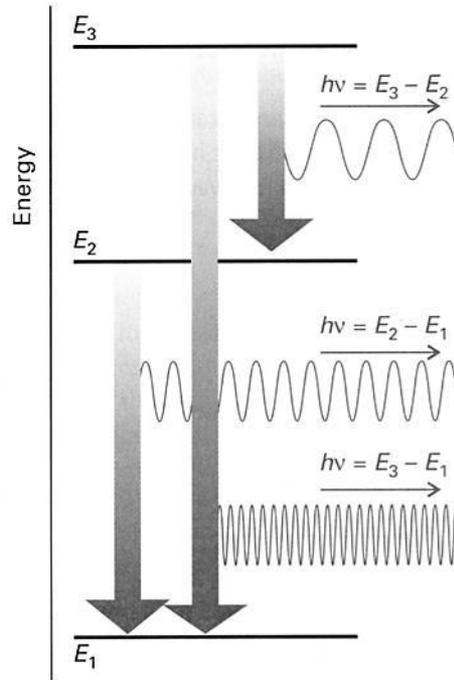
expérience de Davisson et Germer

# Particule, onde...

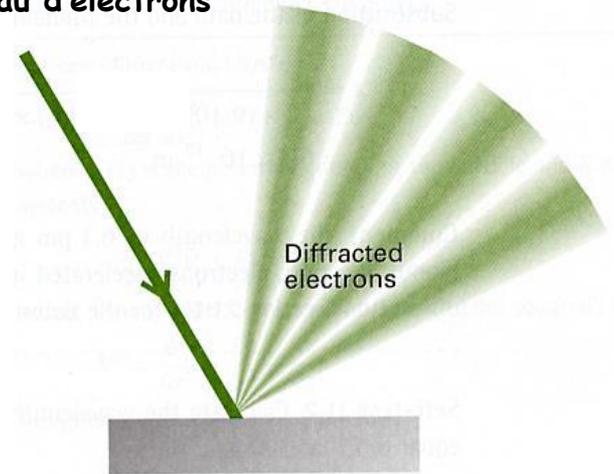


Relation de Bohr

$$\Delta E = h \nu$$



Faisceau d'électrons



# Equation de Schrödinger, inégalités d'Heisenberg

~~Concept de trajectoire~~ → fonction d'onde  $\Psi$



$$-\hbar^2/2m \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E \Psi$$

Solutions "physiquement acceptables"

Quantification

Interprétation probabiliste de Born



"mécanique quantique"

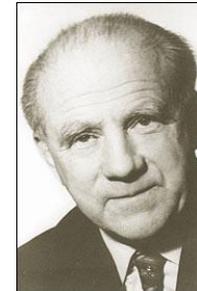
$$P \propto |\Psi|^2 dx$$

M. Born (1882-1970)

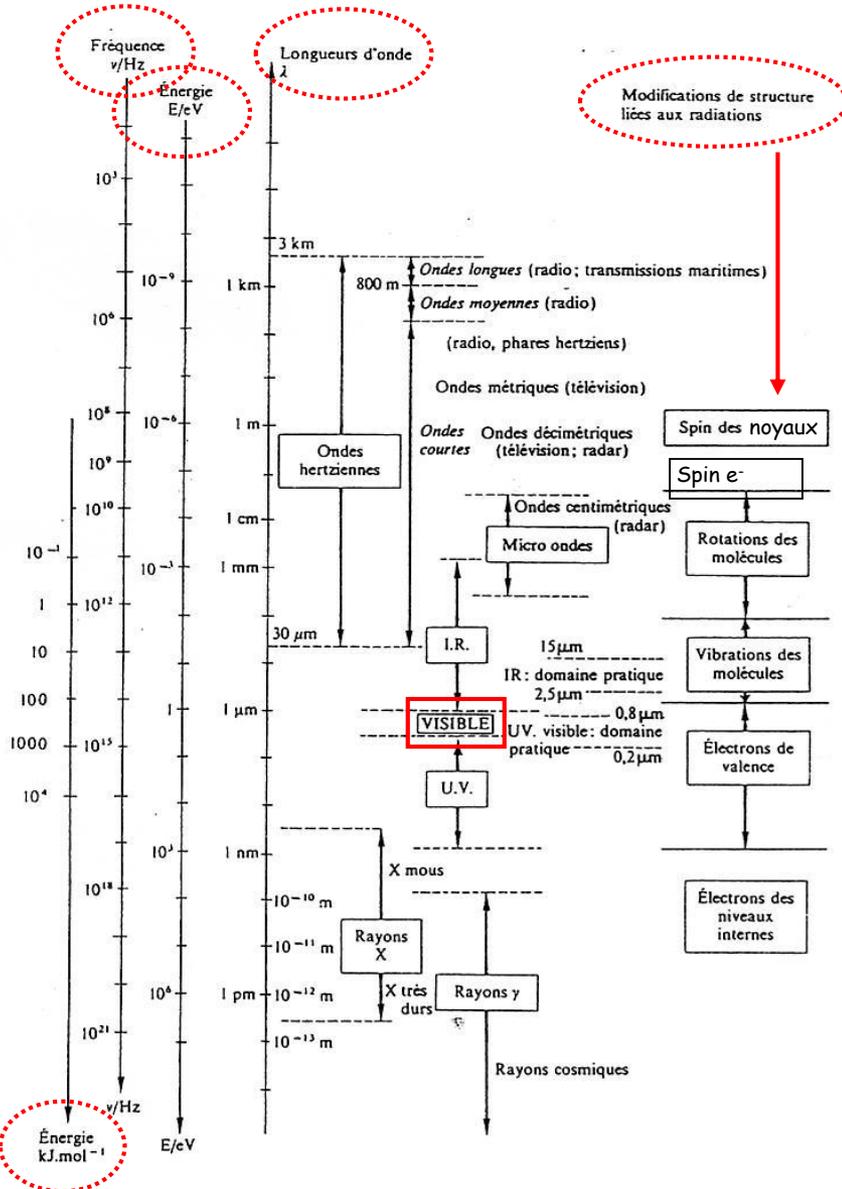
Principe d'incertitude

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$$

$$\Delta E \Delta \tau \geq \hbar$$



# Le spectre électromagnétique



fréquence  $\nu$  (Hz)

longueur d'onde  $\lambda = c/\nu$  (m)

nombre d'onde  $\bar{\nu} = 1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>)

énergie  $h\nu$  (J)

unités : eV, kJ.mol<sup>-1</sup>, cm<sup>-1</sup>



visible

Colour	$\lambda$ /nm	$\nu/(10^{14}$ Hz)	$\bar{\nu}/(10^4$ cm <sup>-1</sup> )	$E$ /eV	$E/(kJ\ mol^{-1})$
Infrared	> 1000	< 3.00	< 1.00	< 1.24	< 120
Red	700	4.28	1.43	1.77	171
Orange	620	4.84	1.61	2.00	193
Yellow	580	5.17	1.72	2.14	206
Green	530	5.66	1.89	2.34	226
Blue	470	6.38	2.13	2.64	254
Violet	420	7.14	2.38	2.95	285
Near ultraviolet	300	10.0	3.33	4.15	400
Far ultraviolet	< 200	> 15.0	> 5.00	> 6.20	> 598

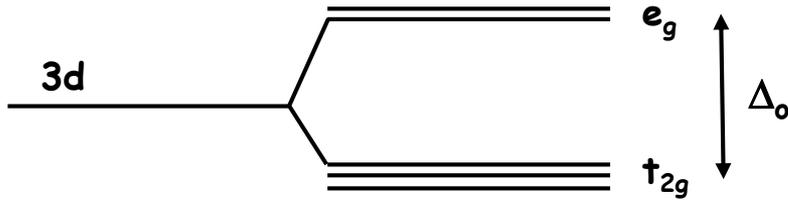
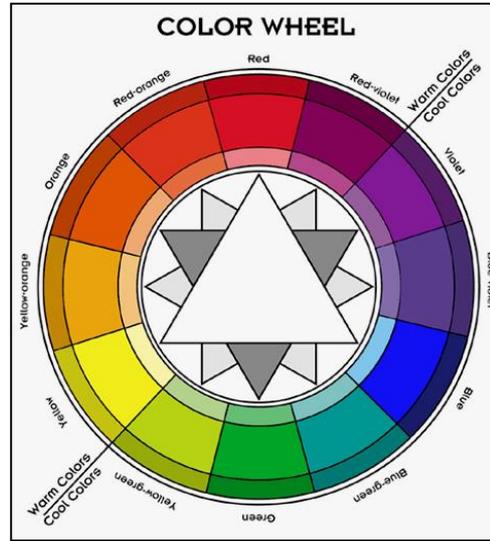
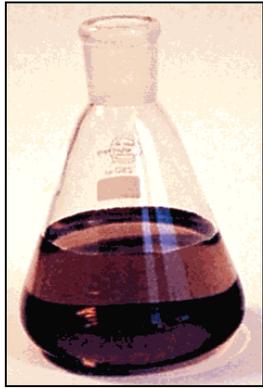
Data: J.G. Calvert and J.N. Pitts, *Photochemistry*. Wiley, New York (1966).

Les radiations électromagnétiques.

# Spectroscopie au quotidien - 1

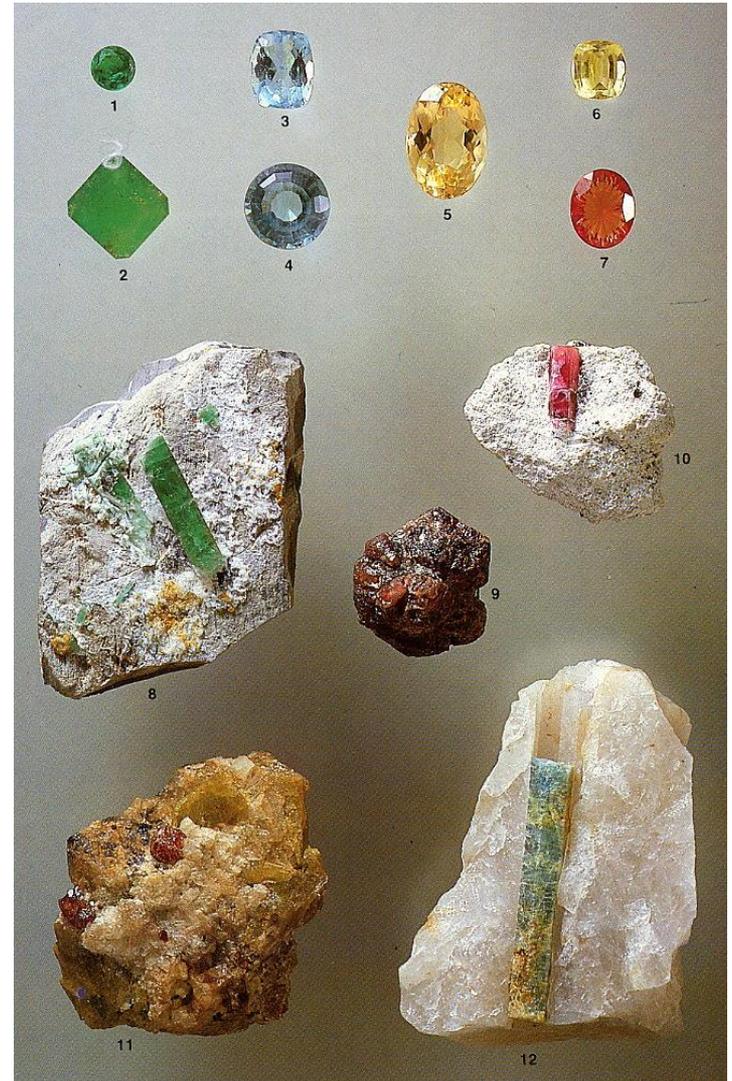
## Complexes de métaux de transition

ex:  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



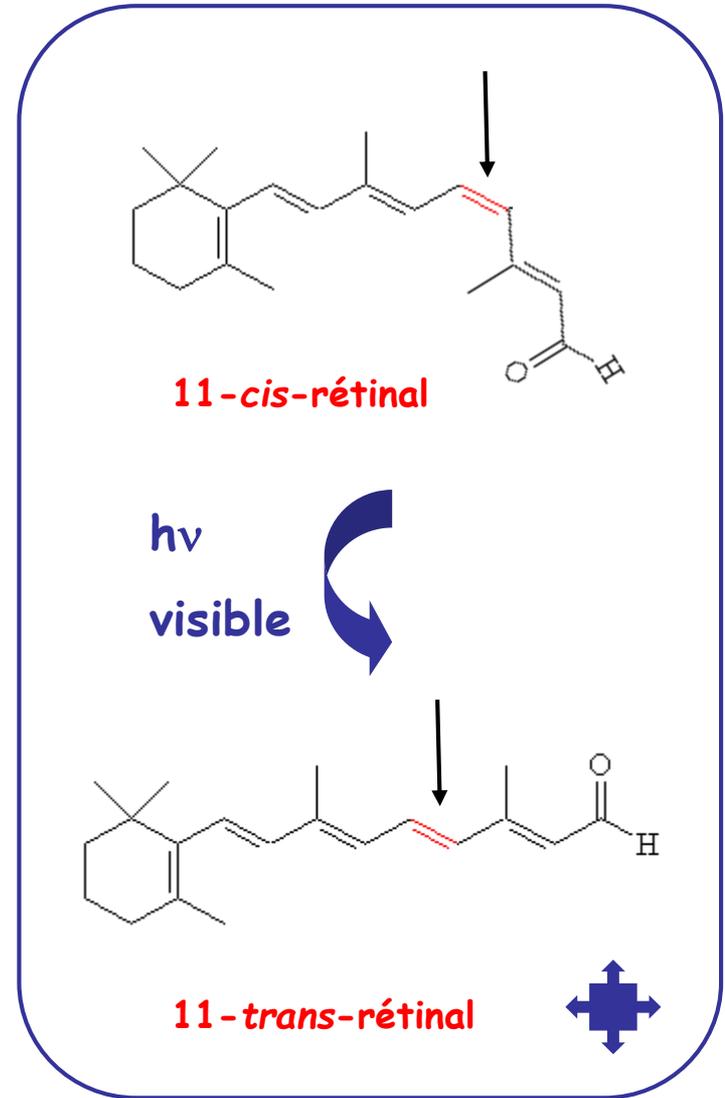
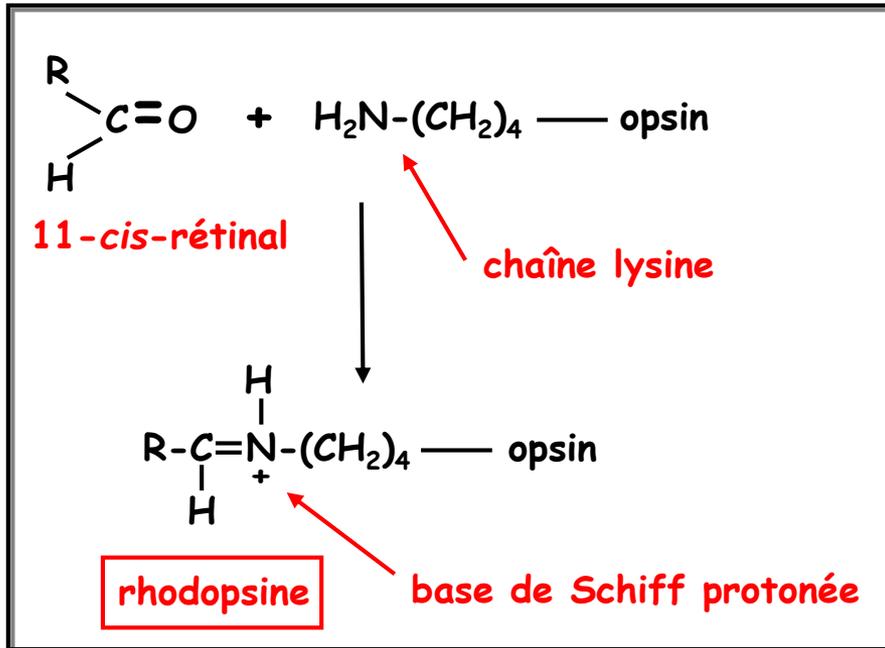
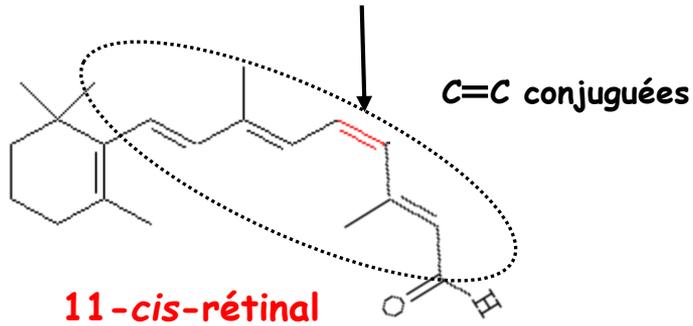
$\Delta_o \sim 18000 \text{ cm}^{-1}$

abs. : **jaune-vert**  
↓  
**violet**



# Spectroscopie au quotidien -2

## Mécanismes de la vision



# Travaux dirigés - Séance 1

**Exercice 1** : une lampe de 100W émet un rayonnement caractérisé par une longueur d'onde de 560 nm pendant une durée de 1 s. De quel type de rayonnement s'agit-il ? Calculer le nombre de photons émis. Combien de temps faut-il pour produire une mole de photons ?

$$h = 6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} ; c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} ; N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

**Exercice 2** : calculer la quantité de mouvement de photons de longueur d'onde 350 nm. Quelle doit être la vitesse d'une molécule de dihydrogène  $\text{H}_2$  pour être caractérisée par la même quantité de mouvement ?

$$h = 6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} ; m_e = 0,911 \cdot 10^{-30} \text{ kg} ; m_p = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \approx 1836 m_e.$$

**Exercice 3** : l'énergie nécessaire pour l'ionisation d'un atome donné est de 5,12 aJ =  $5,12 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ . L'absorption d'un photon conduit à l'ionisation de l'atome et à l'éjection d'un électron caractérisé par une vitesse de 345 km.s<sup>-1</sup>. Quelle est la longueur d'onde du rayonnement incident ?

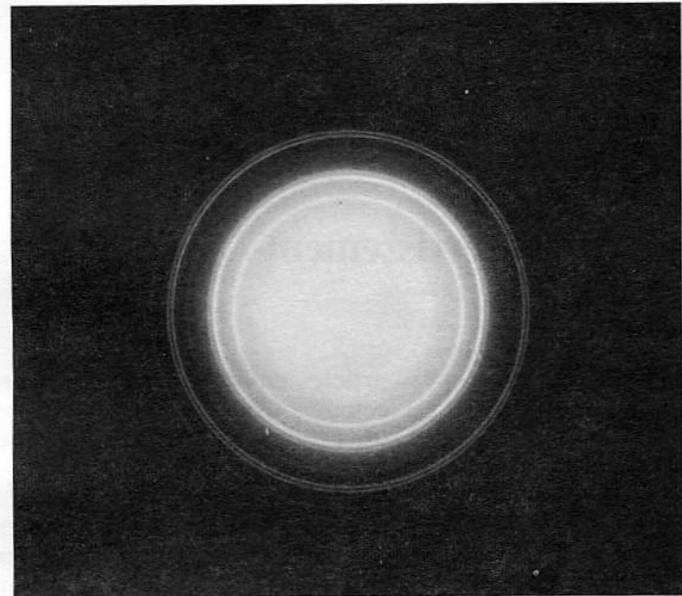
$$h = 6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} ; m_e = 0,911 \cdot 10^{-30} \text{ kg} ; c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}.$$

**Exercice 4** : commenter le cliché présenté ci-contre.

De quelle expérience s'agit-il ?

Que démontre-t-elle ? Commenter toutes les informations contenues dans la légende.

$$h = 6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} ; m_e = 0,911 \cdot 10^{-30} \text{ kg} ; e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}.$$



Anneaux de diffraction obtenus en faisant traverser une mince couche d'aluminium à un faisceau d'électrons d'intensité 0,7 A accéléré sous 40 kV (longueur d'onde de L. de Broglie : 0,06 Å).

# Résonance magnétique nucléaire - 1



W. Pauli (1900-1958)



G. E. Uhlenbeck (1900-1988)

S. A. Goudsmit (1902-1978)

spin  
↓  
electron 1/2

neutron 1/2

proton  $I=1/2$

photon 1

Moment angulaire  
intrinsèque

$$I = n/2$$

$n$ : entier

*Most abundant isotopes in the periodic table*

H																			He					
Li	Be																		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
Fr	Ra	Ac																						
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								

SPIN-1/2  
INTEGER SPINS  
HALF-INTEGER QUADRUPOLAR SPINS

Carte d'identité :

isotope

$^{13}\text{C}$

spin  $I$  ( $m_I$ )

abondance naturelle (%)

rapport gyromagnétique ( $\text{rad s}^{-1} \text{T}^{-1}$ )

**!  $I \neq 0$  !  $\longrightarrow$  RMN...**

$^{13}\text{C}$ :  $I = \frac{1}{2}$  (1.1%)

$^{12}\text{C}$ :  $I = 0$  (98.9%)

# Résonance magnétique nucléaire -2

$$\hat{\mu} = \gamma \hbar \hat{I}$$

moment magnétique

moment angulaire de spin

rapport gyromagnétique

$$E = - \mu \cdot B$$

équation de Boltzmann  
loi de Curie

$$M = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 B_0 I(I+1)}{12 \pi^2 kT}$$

M  
↑

$B_0$  (~10T)



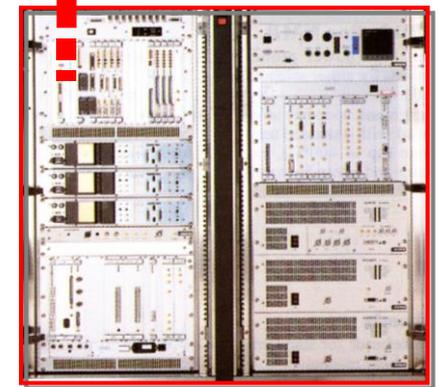
$m_I = -1/2$

$\Delta m_I = \pm 1$

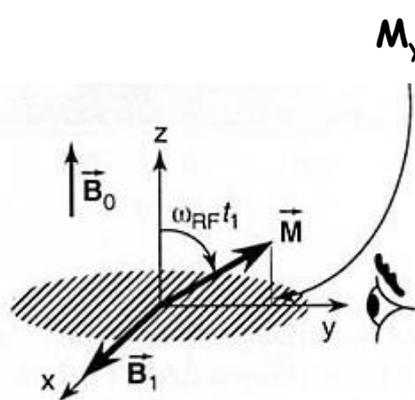
$m_I = +1/2$

$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$

Fréquence de Larmor !



$B_1$  (RF) à la résonance !

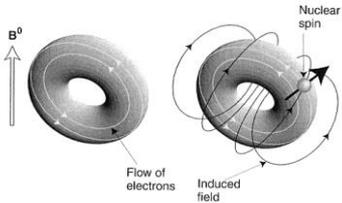


Man, Encyclopedia of analytical chemistry, 2000, 12228.

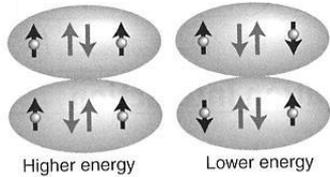


# Résonance magnétique nucléaire -3

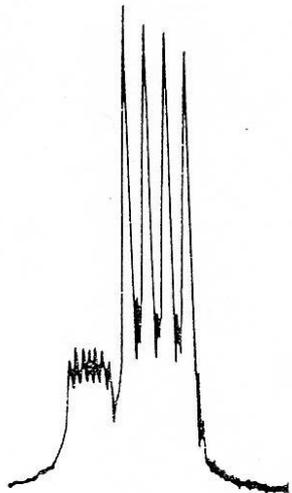
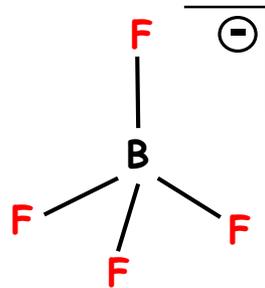
## interactions



déplacement chimique :  $\delta$



couplage indirect :  $J$

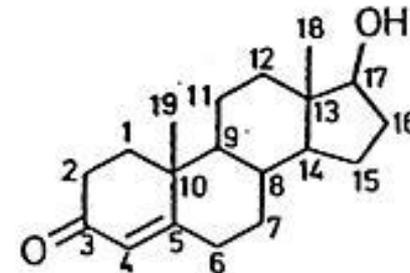
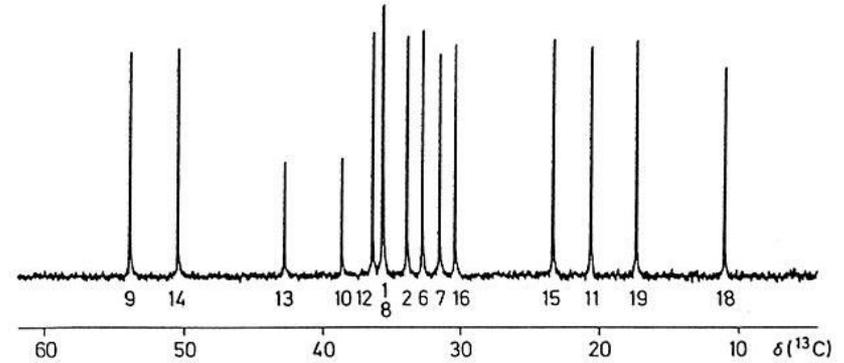


ex: spectre  $^{19}\text{F}$  de  $\text{BF}_4^-$

Multiplets ( $J$  en Hz)  
 $\delta$  en ppm

0.047 ppm

## $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ : un stéroïde

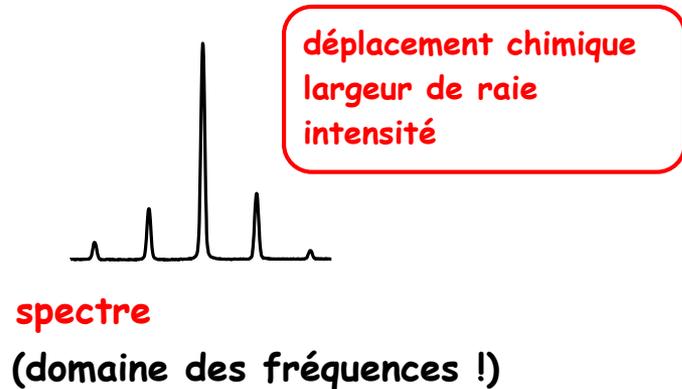
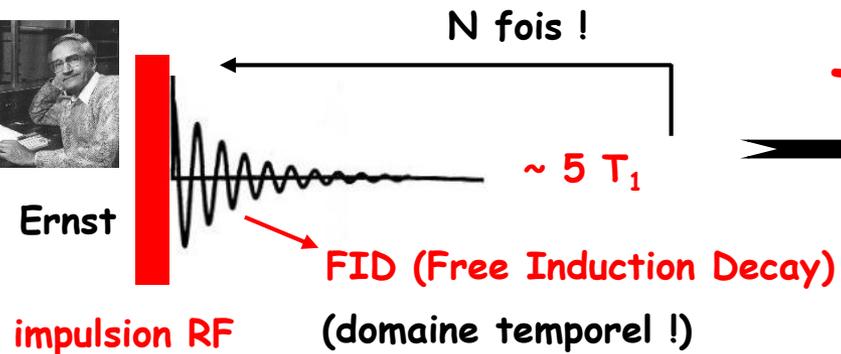


# Résonance magnétique nucléaire -4

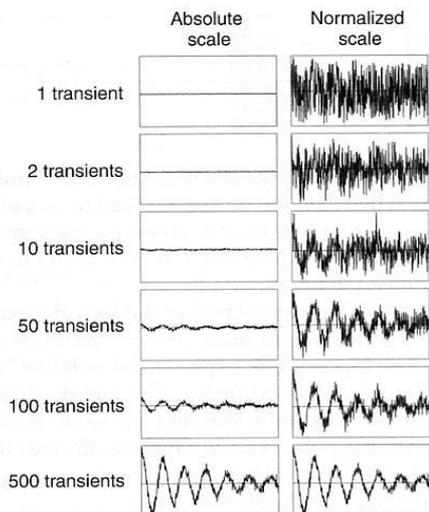
## RMN par impulsions - transformation de Fourier



R. Ernst

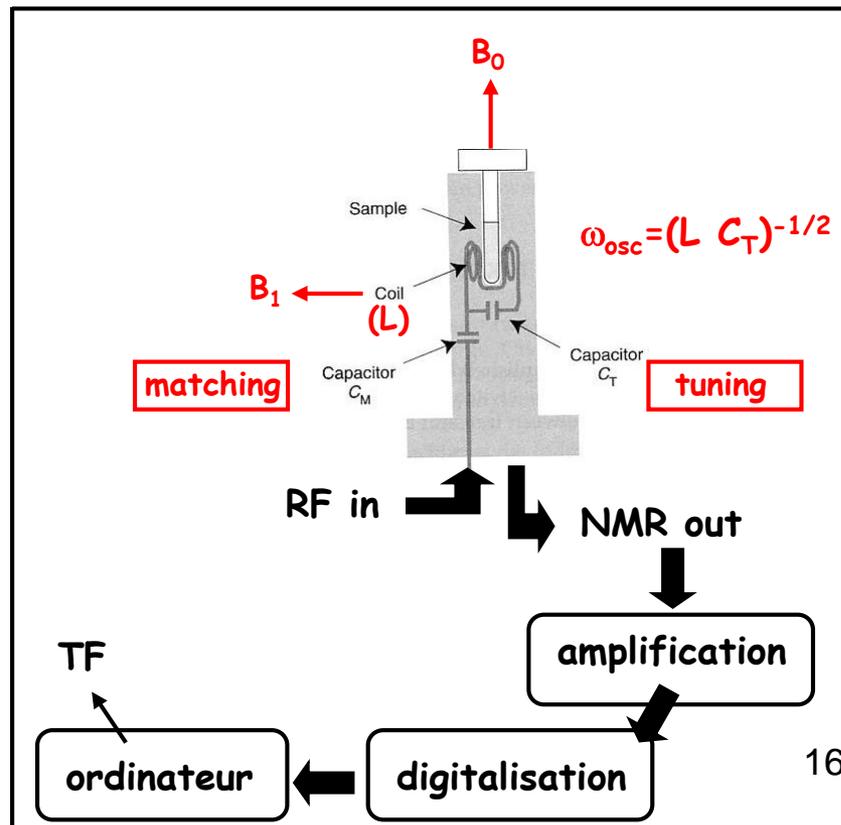


retour à l'équilibre !



Signal/Bruit  $\sim \sqrt{N}$

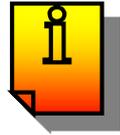
Levitt, Spin dynamics, 2002.



# Résonance paramagnétique électronique

Cas du proton

$$\hat{\mu} = \gamma \hbar \hat{I}$$



$$\gamma \hbar = g_N \beta_N$$

$$g_N = 5,5855$$

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$$
$$= 5,051 \cdot 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$$

Cas de l'électron

$$g_e = 2,0023$$

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e}$$
$$= 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$$

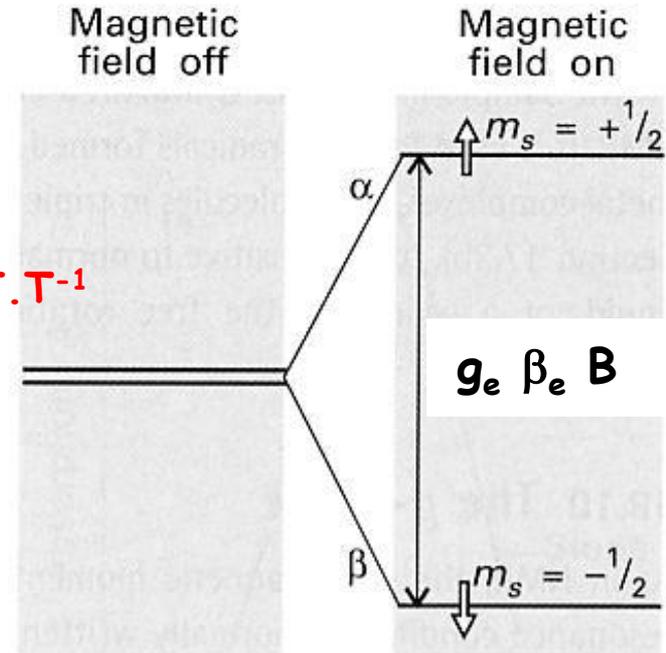
Ordre de grandeur



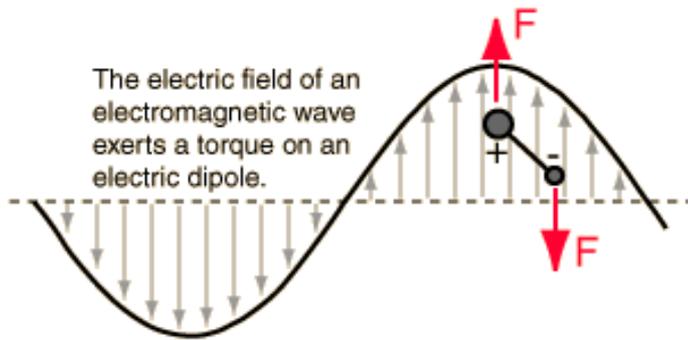
$$B \approx 0,3 \text{ T}$$

$$\nu = 9 \text{ GHz} = 9 \cdot 10^9 \text{ Hz} ; \lambda \approx 3 \text{ cm}$$

**! microondes !**



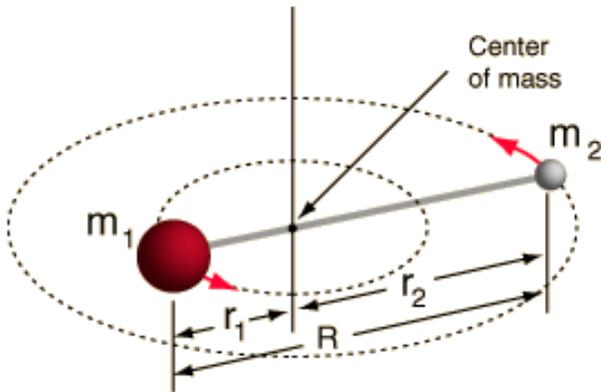
# Spectroscopie rotationnelle - 1



## Quantification

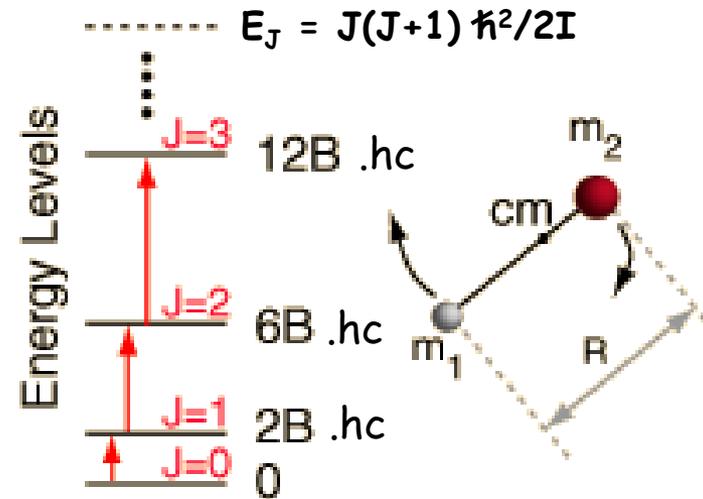
$$E_{\text{classique}} = J^2/2I$$

$$J^2 \longrightarrow J(J+1) \hbar^2 \quad J=0, 1, 2, \dots$$



$$I = \mu R^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2$$

masse réduite



$$hc \mathbf{B} = \hbar^2/2I$$

constante rotationnelle

Règles de sélection

molécule polaire

$$\Delta_J = \pm 1$$

intervalle régulier entre  
raies d'absorption



mesure de B



évaluation de I



évaluation de R,  
longueur de liaison !!

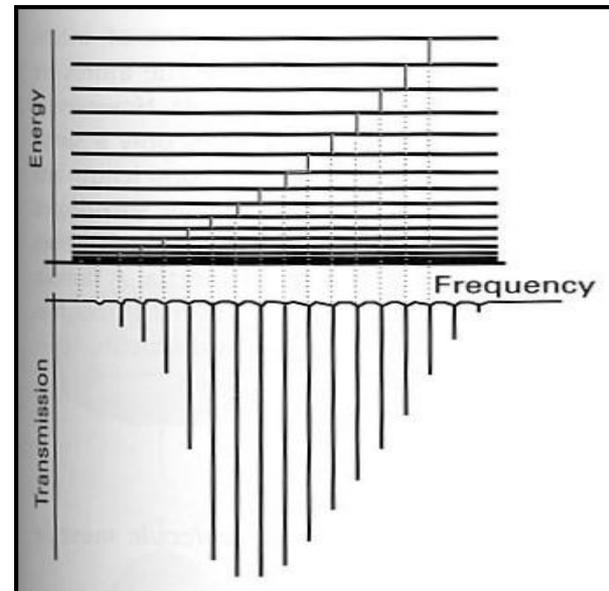
Ordre de grandeur

ex :  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$      $I = 2,73 \cdot 10^{-47} \text{ kg.m}^2$

$$B \approx 10,24 \text{ cm}^{-1}$$



**! microondes !**



Effet Stark

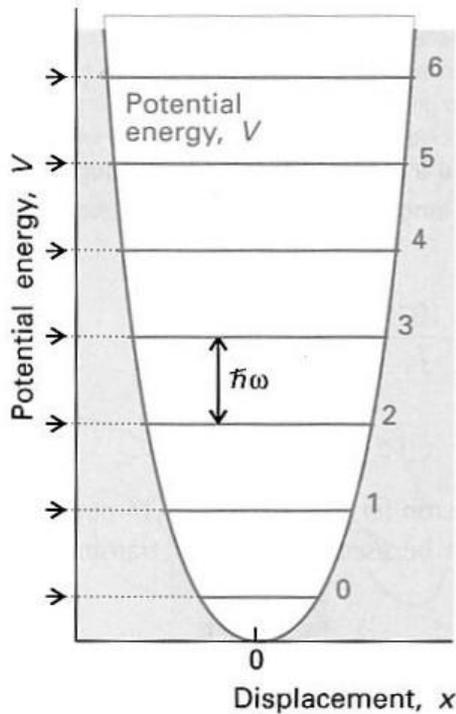
Distorsion due à la centrifugation

# Spectroscopie vibrationnelle - 1

## Oscillateur harmonique

$$-\hbar^2/2m \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E \Psi$$

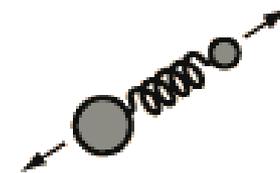
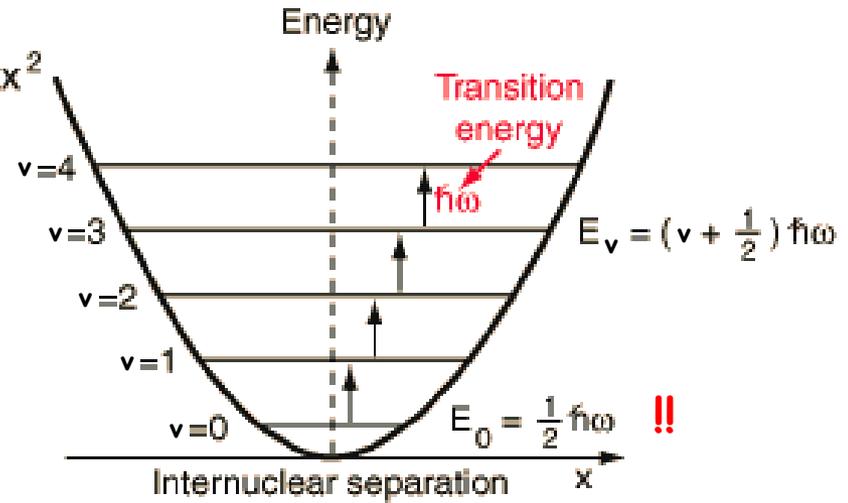
$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2$$



$$E_v = (v+1/2) \hbar\omega \quad \omega = (k/m)^{1/2}$$

Potential energy  
of form

$$\frac{1}{2} kx^2$$



$x=0$  represents the equilibrium  
separation between the nuclei.

$$\omega = (k/\mu)^{1/2}$$

$k$  : constante de force

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

# Spectroscopie vibrationnelle -2

Règles de sélection

variation du moment dipolaire électrique

$$\Delta_v = \pm 1$$

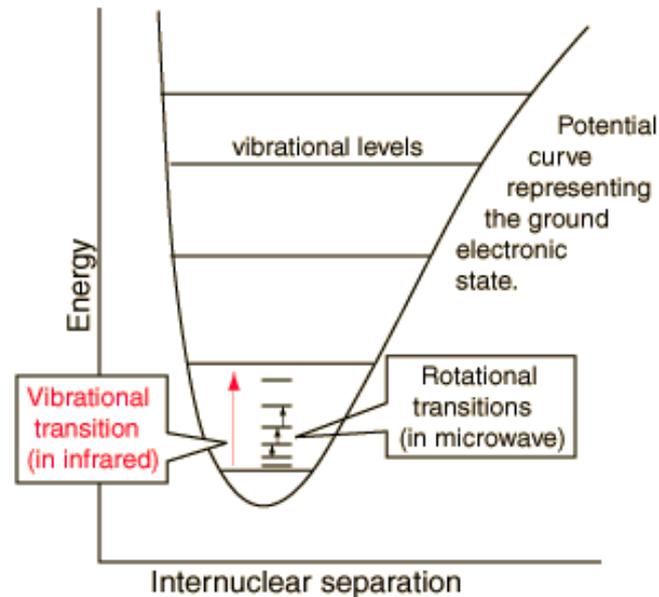
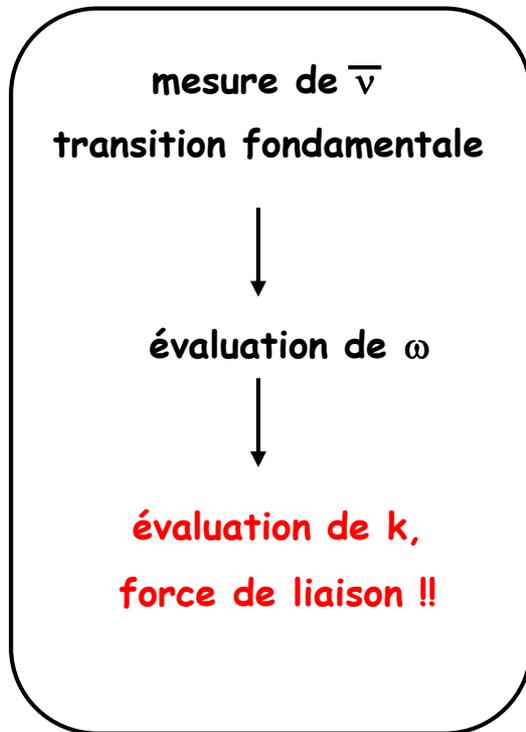
Ordre de grandeur

ex : HCl  $k = 516 \text{ N.m}^{-1}$

$\bar{\nu} = 2990 \text{ cm}^{-1}$   $\lambda = 3,35 \mu\text{m}$



**! infrarouge !**



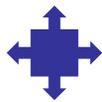
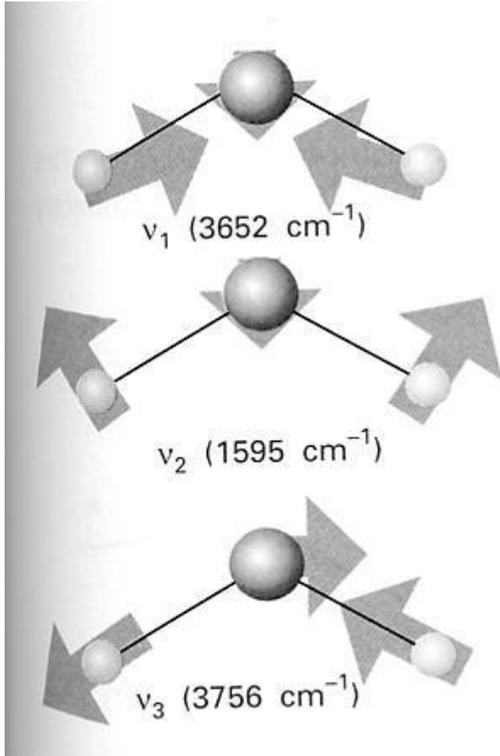
Anharmonicité

Vibration-rotation

# Spectroscopie vibrationnelle -3

## Modes normaux de vibration

ex : H<sub>2</sub>O



**Symétrie**

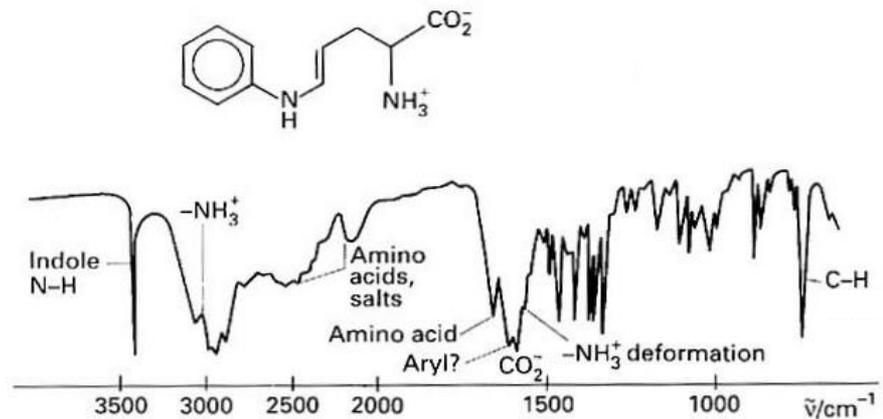
**Théorie des groupes**

**Modes actifs/inactifs en IR**

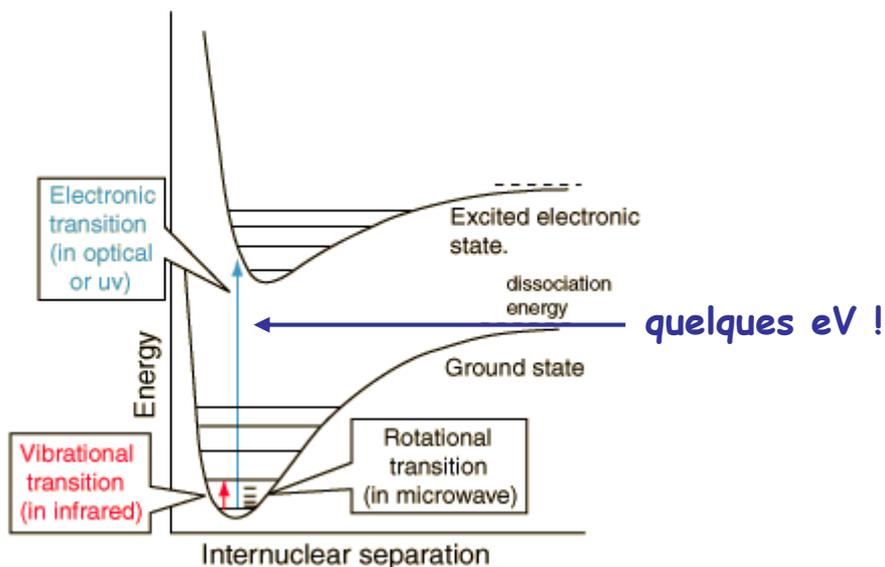
Fréquences caractéristiques : quelques ex.

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$

C—H stretch	2850–2960
C—H bend	1340–1465
C—C stretch	700–1250
C=C stretch	1620–1680



# Spectroscopie électronique - 1



Rappel :

1 eV ou 8000 cm<sup>-1</sup> ou  
100 kJ.mol<sup>-1</sup>

Colour	$\lambda/\text{nm}$	$\nu/(10^{14} \text{ Hz})$	$\tilde{\nu}/(10^4 \text{ cm}^{-1})$	$E/\text{eV}$	$E/(\text{kJ mol}^{-1})$
Infrared	> 1000	< 3.00	< 1.00	< 1.24	< 120
Red	700	4.28	1.43	1.77	171
Orange	620	4.84	1.61	2.00	193
Yellow	580	5.17	1.72	2.14	206
Green	530	5.66	1.89	2.34	226
Blue	470	6.38	2.13	2.64	254
Violet	420	7.14	2.38	2.95	285
Near ultraviolet	300	10.0	3.33	4.15	400
Far ultraviolet	< 200	> 15.0	> 5.00	> 6.20	> 598

Data: J.G. Calvert and J.N. Pitts, *Photochemistry*. Wiley, New York (1966).

## Chromophores

Group	$\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}/(\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
C=O( $\pi^* \leftarrow \pi$ )	61 000	163	15 000
	57 300	174	5 500
C=O( $\pi^* \leftarrow n$ )	37–35 000	270–290	10–20
H <sub>2</sub> O( $\pi^* \leftarrow n$ )	60 000	167	7 000

### Loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon [c] L$$

coefficient d'absorption molaire

### Ordre de grandeur

ex : C=C  $\pi^* \leftarrow \pi$

7 eV soit 180 nm (UV)

C=C conjuguées  $\pi^* \leftarrow \pi$

déplacement vers 500 nm (visible)



# Spectroscopie électronique -2

## Fluorescence et phosphorescence

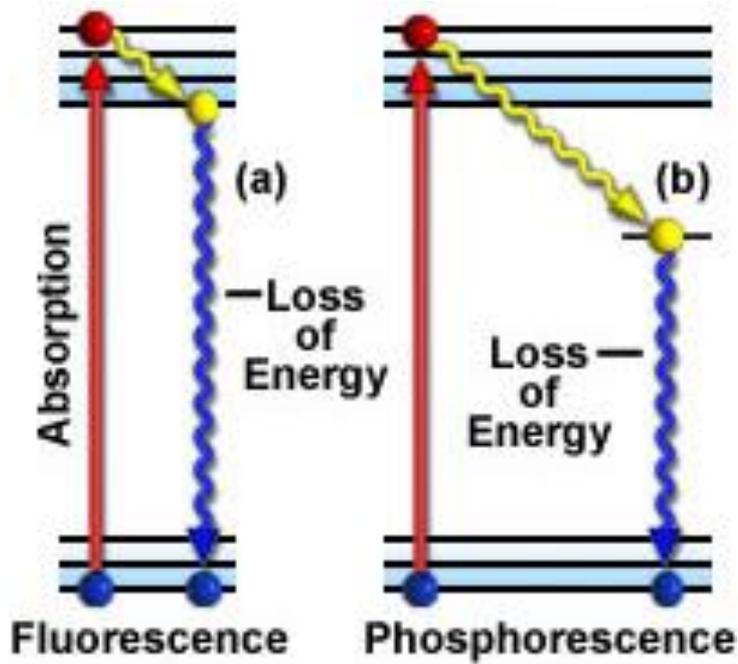
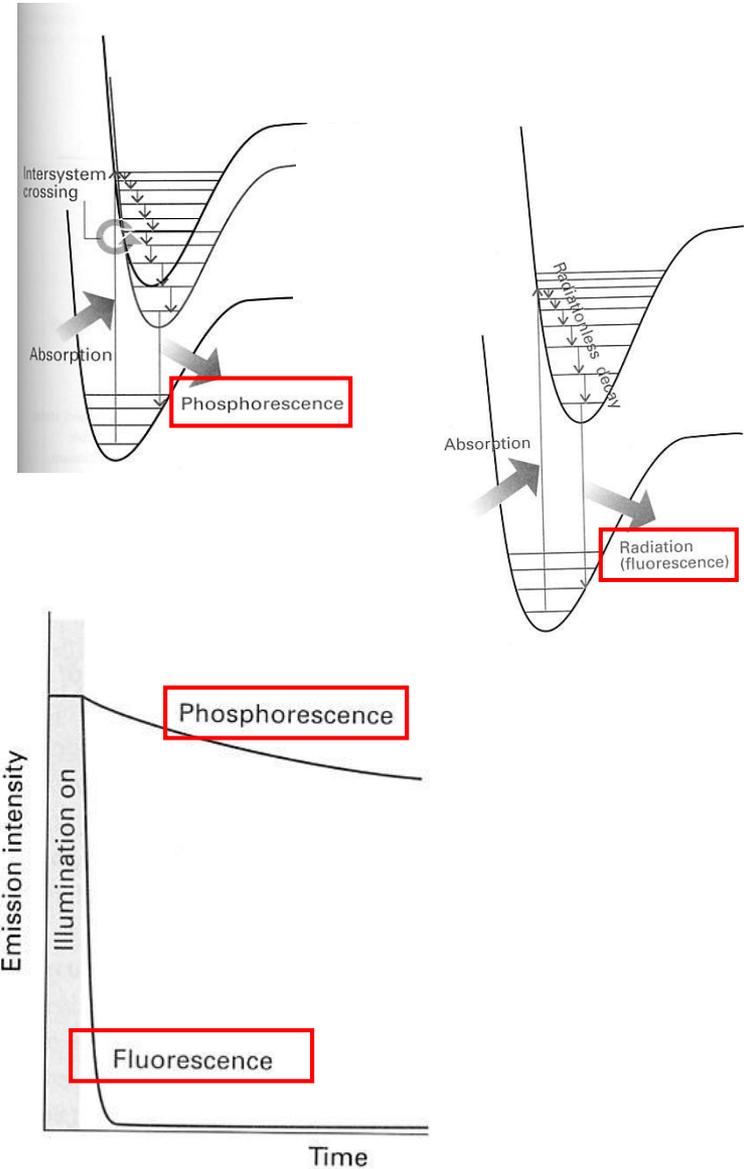


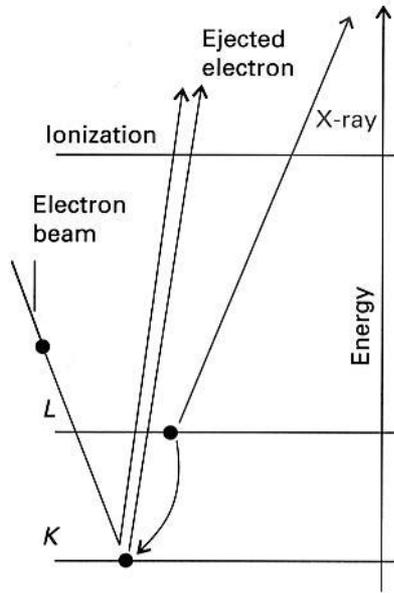
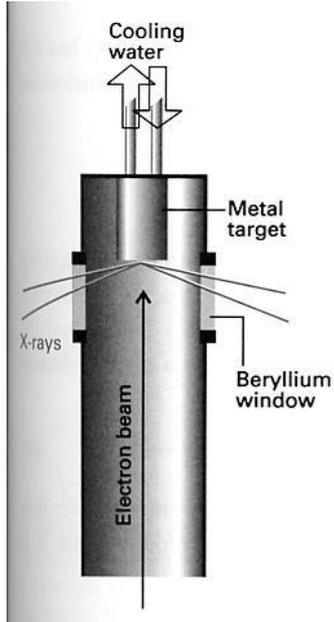
Diagramme de Jablonski (1898-1980)



# Diffraction des rayons X -1

Longueur d'onde caractéristique :  $\lambda \approx 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$

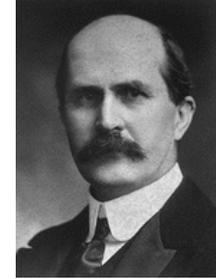
Nature ondulatoire : 1913



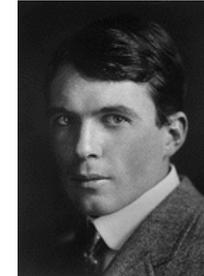
W. Röntgen  
(1845-1923)



M. von Laue  
(1879-1960)

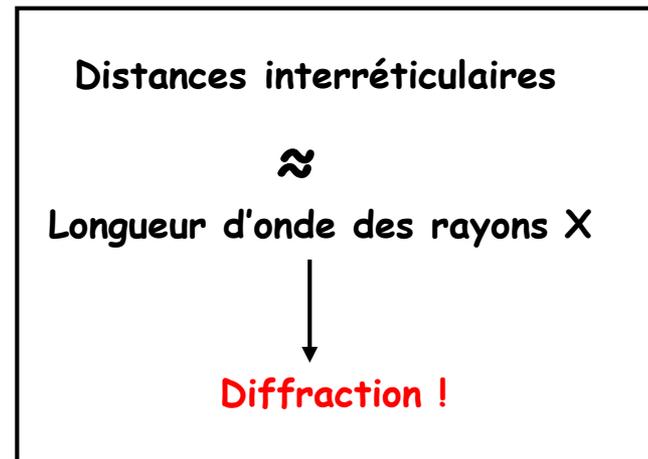


W. H. Bragg  
(1862-1942)



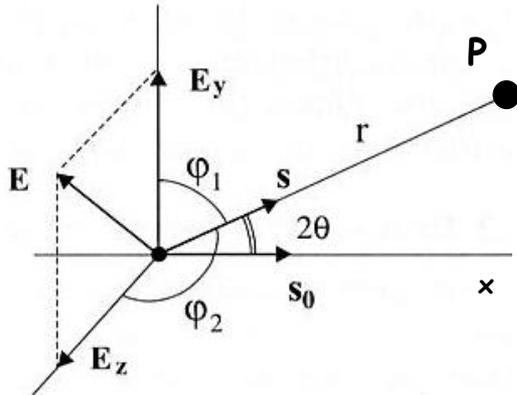
W. L. Bragg  
(1890-1971)

Gamme :  $\lambda \rightarrow 0,1 \text{ \AA} \text{ à } 100 \text{ \AA}$   
 $E \rightarrow 100 \text{ à } 0,1 \text{ keV}$



# Diffraction des rayons X -2

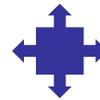
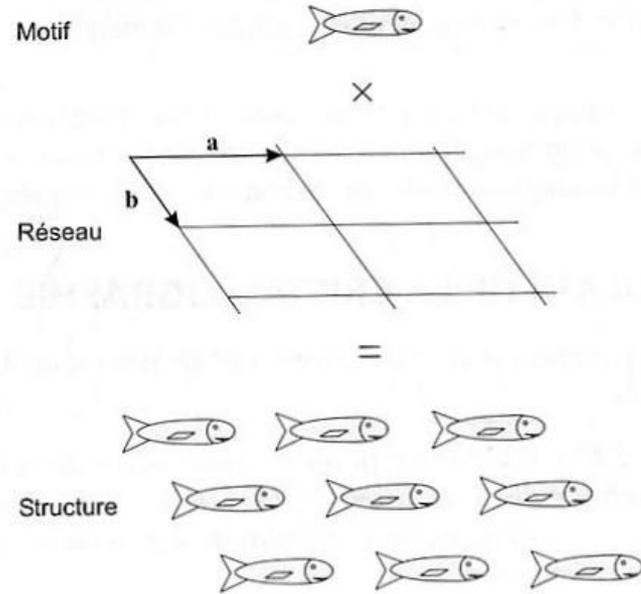
Formule de Thomson (1856-1940)



$$\frac{I_{\text{diffusé}}}{I_{\text{incident}}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 m^2 \frac{e^4}{r^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

Comme  $m_p \gg m_e$  : seule la contribution des électrons est notable !!

Structure cristalline périodique



Symétrie

Motif

Maille

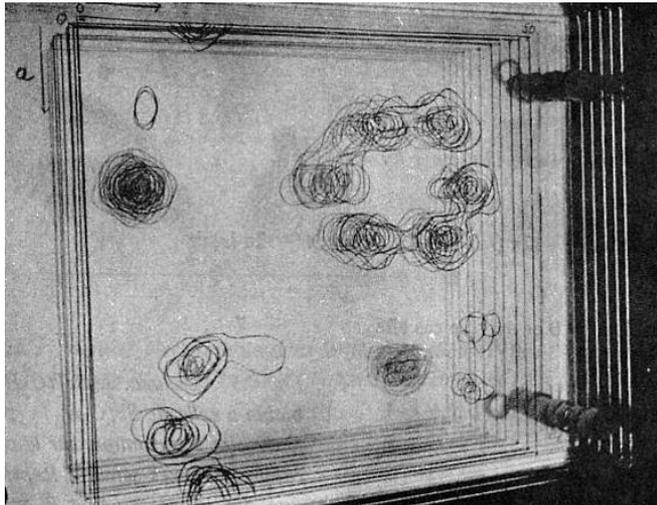
Groupe ponctuel / d'espace

# Diffraction des rayons X -3

Structure périodique -> figure de **diffraction** !

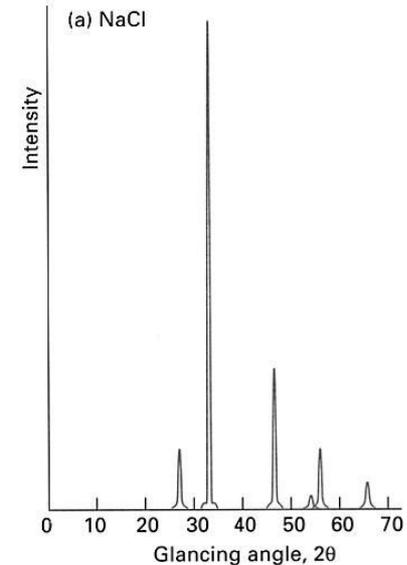
diffraction du motif  $\times$   $f^\circ$  caractéristique de la périodicité

Calcul de la densité électronique !

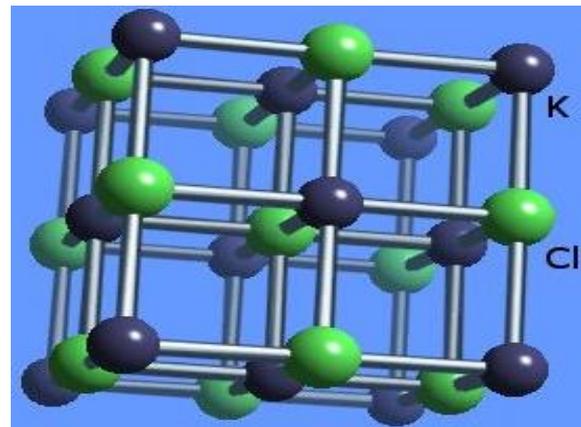


Une présentation ancienne :  $\text{LiCl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

## Diffraction sur poudre

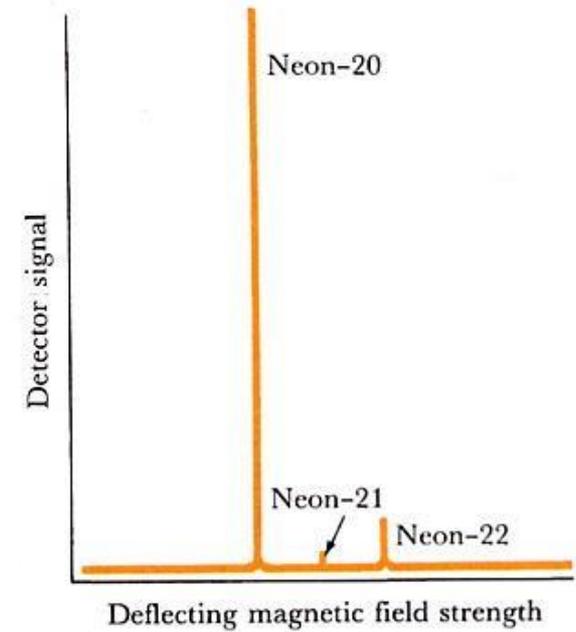
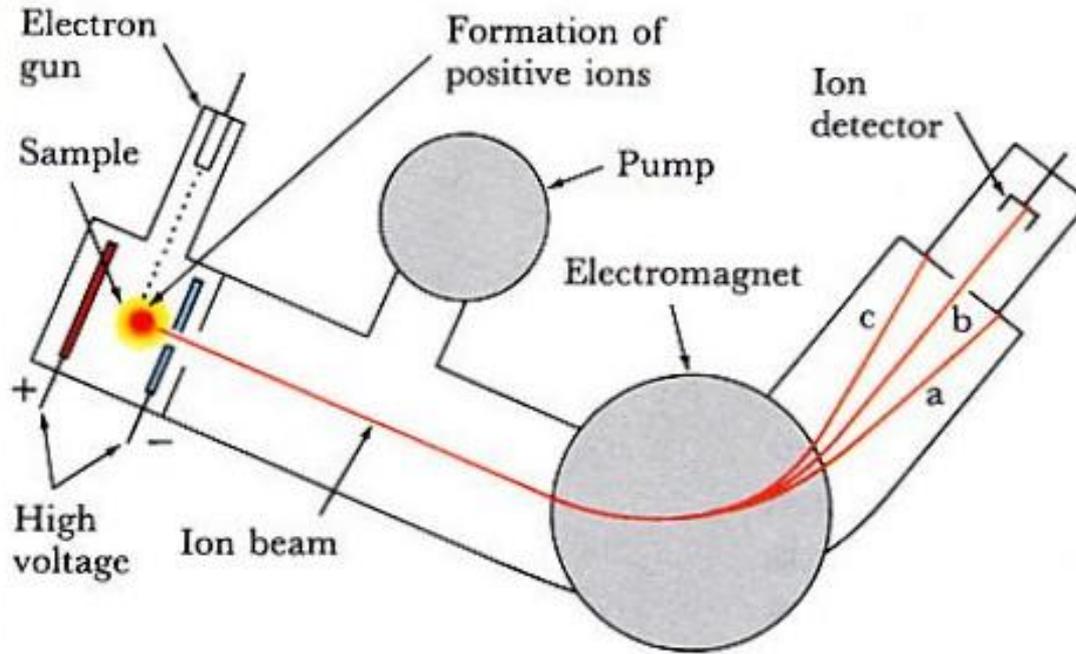


## Diffraction sur monocristal



...jusqu'à des protéines !...

# Spectrométrie de masse - 1



## Travaux dirigés - Séance 2

**Exercice 1** : l'Alexandrite est un minéral naturel, dont la structure est proche de celle du chrysoberyl :  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Des ions  $\text{Cr}^{3+}$  remplacent partiellement certains ions  $\text{Al}^{3+}$  ( $\approx 1\%$ ). Lors de sa découverte en 1831 au fond d'une mine russe, l'Alexandrite est apparue rouge-sombre aux mineurs. Mais en surface, l'Alexandrite était d'un bleu profond... Pourquoi ?

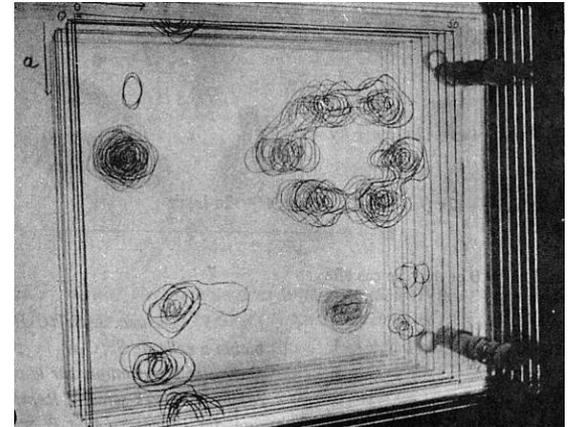
**Exercice 2** : voici une présentation de la densité électronique relative à :  $\text{LiCl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (noyau pyridine). Qui est qui ?...

**Exercice 3** : un composé de masse molaire  $135,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  est caractérisé par une maille orthorhombique ( $a = 589 \text{ pm}$ ,  $b = 822 \text{ pm}$ ,  $c = 798 \text{ pm}$ ). La densité du solide est estimée à  $2,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Donner le nombre d'unités formulaires dans la maille.

**Exercice 4** : on considère un colorant de structure polyène. Le but est d'intensifier la couleur en modifiant la structure du polyène. Doit-on allonger ou raccourcir la chaîne polyène ? La couleur observée sera-t-elle décalée vers le "rouge" ou le "bleu" ?

**Exercice 5** : une cellule de  $2,50 \text{ mm}$  a été remplie à l'aide d'une solution contenant un colorant. La concentration du colorant est  $0,0155 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calculer le coefficient d'absorption molaire, sachant que la transmission est de  $32\%$ . Que devient la transmittance dans le cas d'une cellule de  $4,50 \text{ mm}$ , à la même longueur d'onde ?

**Exercice 6** : l'espacement entre les raies du spectre microonde de  $^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$  est constant et vaut  $1,033 \text{ cm}^{-1}$ . Calculer le moment d'inertie et la longueur de liaison de cette molécule ( $m(^{35}\text{Cl}) = 34,9688 \text{ u}$ ,  $m(^{19}\text{F}) = 18,9984 \text{ u}$ ).



## Travaux dirigés - Séance 2

---

**Exercice 7** : le composé  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$  est caractérisé par un nombre d'onde de vibration fondamentale égal à  $2649,7 \text{ cm}^{-1}$ . Calculer la constante de force de la liaison. Prévoir le nombre d'onde correspondant au dérivé  $\text{D}^{81}\text{Br}$ . ( $m(^1\text{H}) = 1,008 \text{ u}$ ,  $m(^2\text{D}) = 2,014 \text{ u}$ ,  $m(^{81}\text{Br}) = 80,9163 \text{ u}$ ).

**Exercice 8** : un expérimentateur s'intéresse à la possibilité d'effectuer des expériences de résonance de spin neutronique. Il possède un champ RF de  $300 \text{ MHz}$ . Quelle doit être la valeur du champ statique ? Quel état de spin du neutron est le plus bas en énergie ? ( $\gamma_n = -18,32 \cdot 10^7 \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

**Exercice 9** : la molécule  $\text{NO}_2$  possède un électron célibataire. Quand le champ appliqué est parallèle à la direction O-O, le centre du spectre est situé à  $333,64 \text{ mT}$  (le spectromètre opère à  $9,302 \text{ GHz}$ ). Quand le champ appliqué est parallèle à la bissectrice de l'angle O-N-O, la résonance est centrée sur  $331,94 \text{ mT}$ . Quelles sont les valeurs de  $g$  pour ces deux orientations ?

**Exercice 10** : un expérimentateur utilise un spectromètre RMN de type "500 MHz". Quelle fréquence faut-il utiliser pour détecter le noyau  $^{31}\text{P}$  ? Donner l'allure des spectres  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  relatifs à l'entité  $\text{PH}_4^+$ .

( $\gamma(^{31}\text{P}) = 10,841 \cdot 10^7 \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\gamma(^1\text{H}) = 26,752 \cdot 10^7 \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )

---