
UE 4TPC603U

Mécanique Quantique Approfondie et Spectroscopies

Mécanique Quantique Approfondie

Pr. Eric Mevel

eric.mevel@u-bordeaux.fr

Spectroscopies

Pr. Jean-Christophe SOETENS

jean-christophe.soetens@u-bordeaux.fr

université
de **BORDEAUX**

Organisation

Licence mention Physique-Chimie
4TPC603U / Partie Spectroscopies

Semestre 6
(PC600 A1)

Cours/TD/TP : Jean-Christophe Soetens
ISM/A12 jean-christophe.soetens@u-bordeaux.fr

Objectifs

Présenter les méthodes expérimentales de spectroscopie usuelles en chimie et leurs domaines d'applications. En se limitant à quelques spectroscopies, l'objectif de cet enseignement est d'introduire les aspects fondamentaux essentiels à la compréhension des méthodes (phénomènes, appareillages, grandeurs mesurées) et des applications pratiques de ces techniques.

Programme

Principes fondamentaux d'une expérience de spectroscopie:

- Processus d'interaction matière-rayonnement
- Spectroscopie et mécanique quantique

Spectroscopies optiques:

- Vibrationnelles (absorption IR, diffusion Raman)
- Electroniques (absorption UV-Visible, fluorescence moléculaire)

Caractéristiques générales des méthodes expérimentales:

- Gamme spectrale
- Analyse spectrale
- Description des configurations instrumentales
- Usages des différentes techniques

Organisation des enseignements

Cours magistraux : 10 séances (1h20)

Travaux dirigés : 5 séances (1h20)

Travaux pratiques : 3 séances (3h00, bâtiment A22, extrémité ouest du 4^{ème} étage)

Evaluations

DS partie spectroscopie : 1h20, coefficient 0.10

DS partie mécanique quantique : 1h20, coefficient 0.20

Home work de TP spectroscopie: coefficient 0.10

DST (MQ + spectroscopie) : 3h00, coefficient 0.60

Références

Physical chemistry – Atkins (Oxford UP), toutes versions.

Spectroscopie – J-M. Hollas (Dunod)

Informations et compléments

<http://theo.ism.u-bordeaux.fr/J-C.Soetens/teach.html>

I- Introduction

Définition, historique, applications

Principe général d'une expérience

La quantification des états de la matière

Processus élémentaires d'interaction lumière matière

Intensité et largeur de bande, règles de sélection

Schéma expérimental général

II- Spectroscopie d'absorption UV-Visible

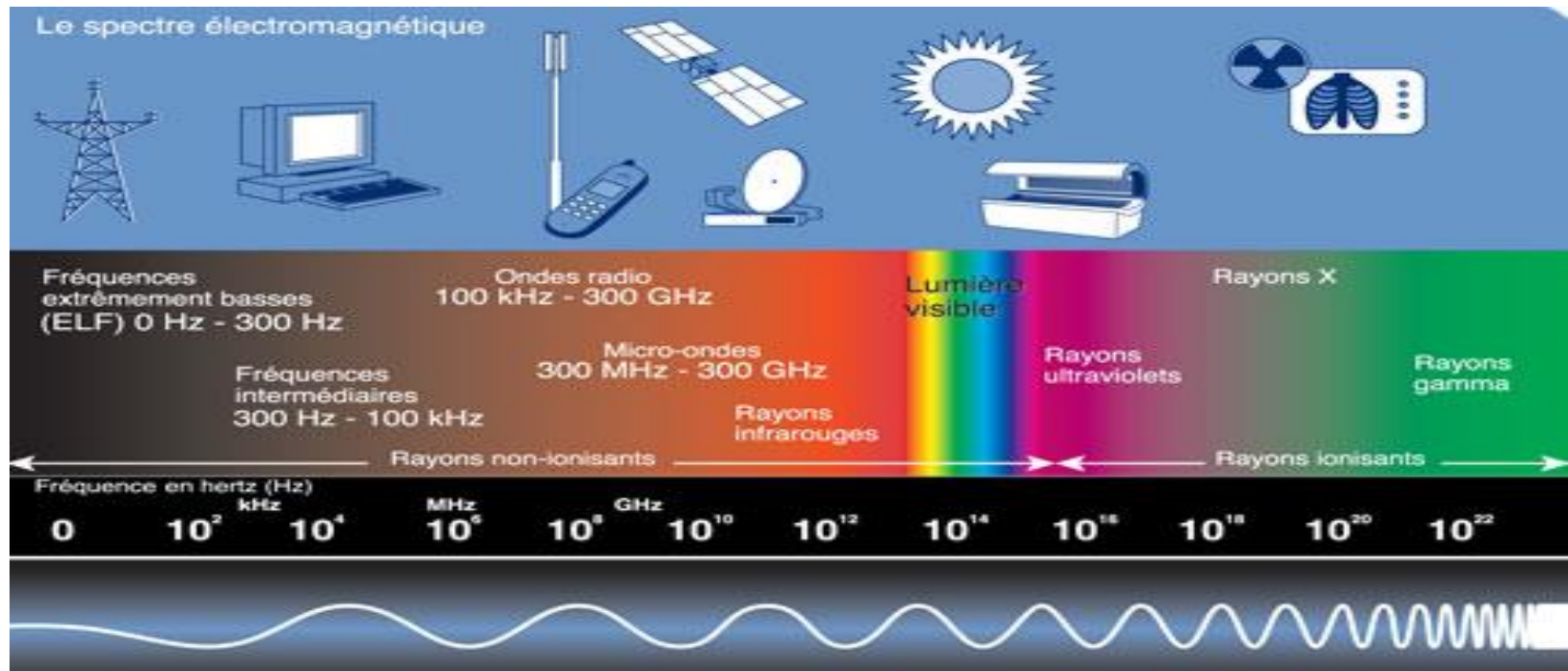
III- Spectroscopie d'absorption IR

IV- Spectroscopie de diffusion Raman

V- Spectroscopie de Fluorescence moléculaire

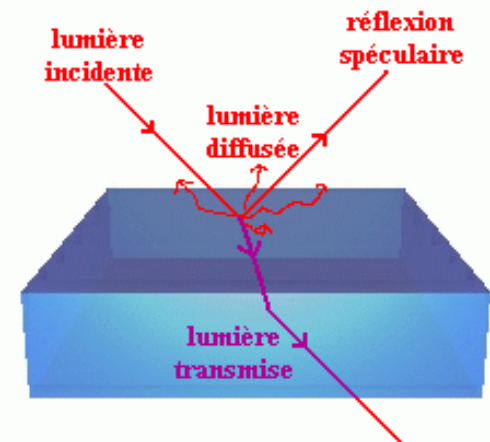
VI- Compléments

Définition



La spectroscopie est l'ensemble des techniques qui permettent d'analyser :

- la lumière émise par une source lumineuse.
- la lumière transmise, réfléchie, diffusée par un corps (un échantillon...).



Définition

Spectroscopie = étude des **interactions** entre les ondes électromagnétiques et la matière.

Interactions : la matière effectue une transition d'un état d'énergie à un autre état d'énergie, d'un état quantique à un autre état quantique.

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



Interaction entre le vent solaire et le champ magnétique des planètes.



Arc-en-ciel

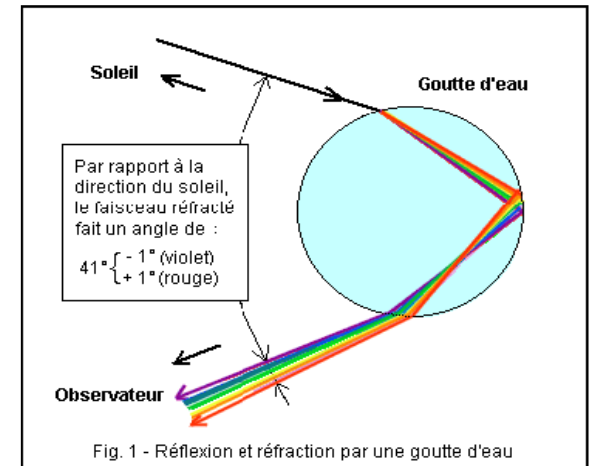


Fig. 1 - Réflexion et réfraction par une goutte d'eau

Définition

Autres exemples de phénomènes qui nous entourent où lumière et matière sont étroitement liés

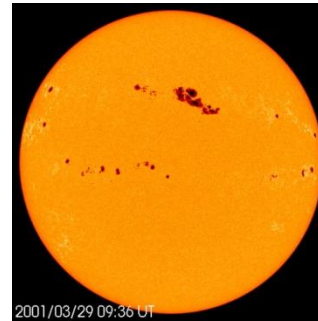
Couleurs dans notre environnement



Arc en ciel



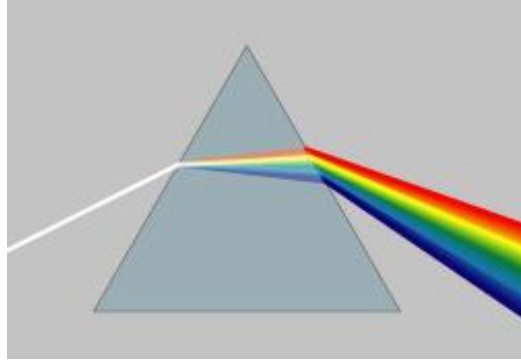
Astrochimie



Feu d'artifices

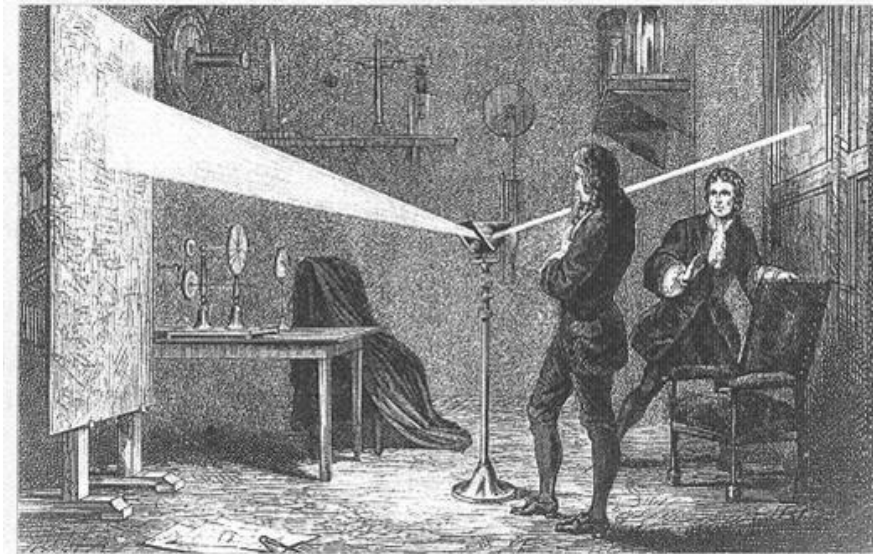


Théorie des couleurs proposée par



Isaac Newton
1643 - 1727

*Newton enfermé dans une pièce.
Tous les volets sont hermétiquement
fermés, l'un étant percé d'un petit trou
par lequel la lumière solaire pénètre.
Devant cet étroit faisceau, il laisse le
rayon traverser la pièce pour former
une tâche lumineuse blanche sur le
mur en face.
Puis il place un prisme sur le faisceau...*



Newton en train de réaliser l'expérience des couleurs (1666). (Gravure du XIX^e siècle.)

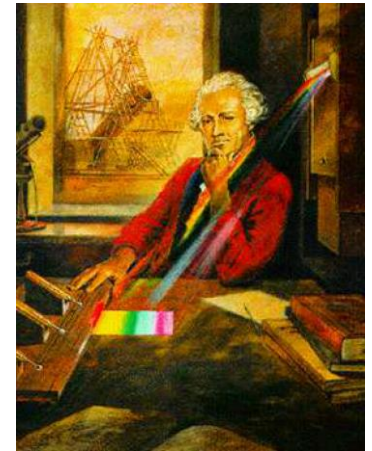
Le rayonnement infrarouge

En 1800 : découvert par Frédéric
Wilhelm Herschel

Herschel s'intéressait aussi à la chaleur et à sa relation avec la lumière. Il avait remarqué que les différentes couleurs de la lumière semblaient avoir des températures différentes. Après avoir remarqué le changement de température pour les différentes couleurs de la lumière visible, il a décidé d'essayer de mesurer la température au-delà du spectre visible.



Wilhelm Herschel
1738 - 1822



Il découvre une forme de lumière (ou radiation) au-delà de la lumière rouge, qu'on connaît aujourd'hui sous le nom de **radiation infrarouge**.

Rayons ultraviolets

En 1803 : **Inglefield** suggéra qu'il pouvait y avoir des rayons invisibles au-delà du violet.

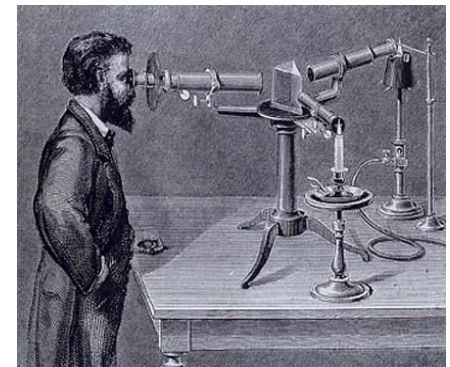
L'existence de ces rayons ultraviolets fut démontrée indépendamment par **Ritter** (1776-1810) et **Wollaston** (1766-1828).

Analyse chimique par spectroscopie

En 1860 : Le physicien **Gustav Robert Kirchhoff** et le chimiste **Robert Wilhelm Bunsen** énoncèrent le principe de l'analyse chimique fondée sur l'observation du spectre.

Les éléments introduits dans une source convenable d'excitation, émettent un ou plusieurs rayonnements caractéristiques.

Ces émissions constituent un moyen sûr d'identification.



Autres travaux

Faraday (1791-1867) : relations entre lumière et électromagnétisme.

Maxwell (1831-1879) : travaux sur les ondes électromagnétiques.

Hertz (1857-1894) en 1886 : montre l'existence des ondes électromagnétiques.

Vers **1885** : **Balmer** et **Rydberg** expliquent les raies du spectre d'émission de l'hydrogène.

1913 : **Bohr** propose un modèle théorique de l'atome.

Dans les laboratoires :

De chimie :

- identification des molécules
- détermination des structures
- mesure des cinétiques de réaction
- détermination des mécanismes réactionnels
- détermination de quantités : techniques de dosages

Et autres...

- recherche de traces de molécules : par exemple en police scientifique
- analyses et expertises d'œuvres d'art
- analyses médicales (radiographie X, IRM, scintigraphie, mammographie...)
- analyse conformationnelle en biologie

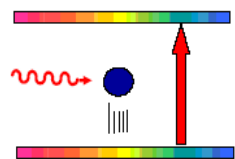
Objectifs de cette UE sur les spectroscopies

Divers domaines du spectre électromagnétique sont mis en jeu.

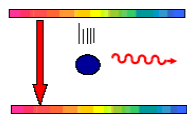
Phénomènes se manifestent de diverses manières mais tous gouvernés par un nombre limité de principes généraux, relativement simples.

Echanges d'énergie entre matière et rayonnement se font par quantités finies et élémentaires d'énergie appelées **quanta** : $\Delta E = h\nu$

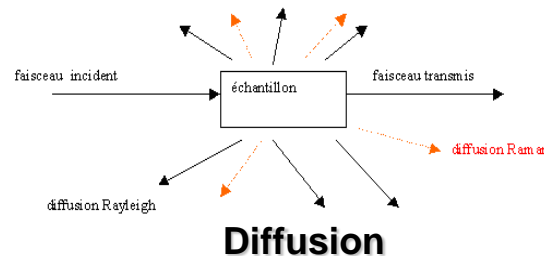
Quatre processus à la base des phénomènes spectroscopiques



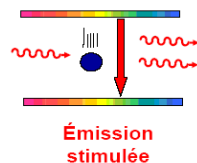
Absorption



Émission spontanée



Diffusion

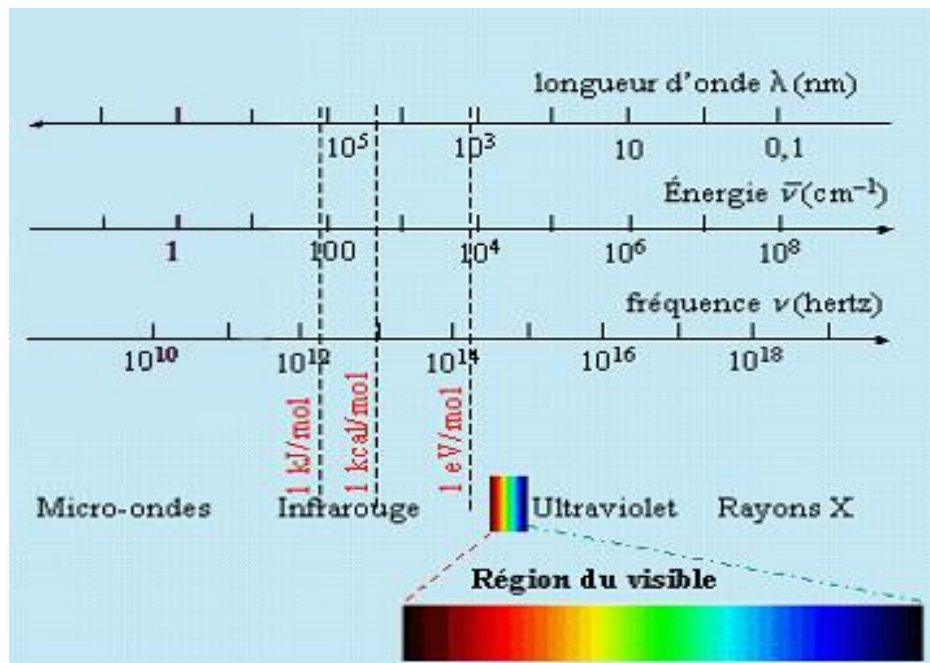
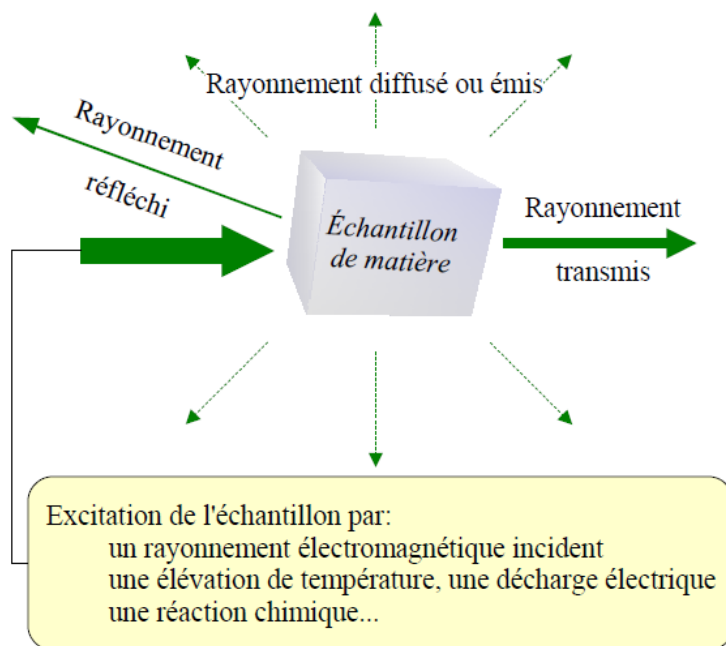


Émission stimulée

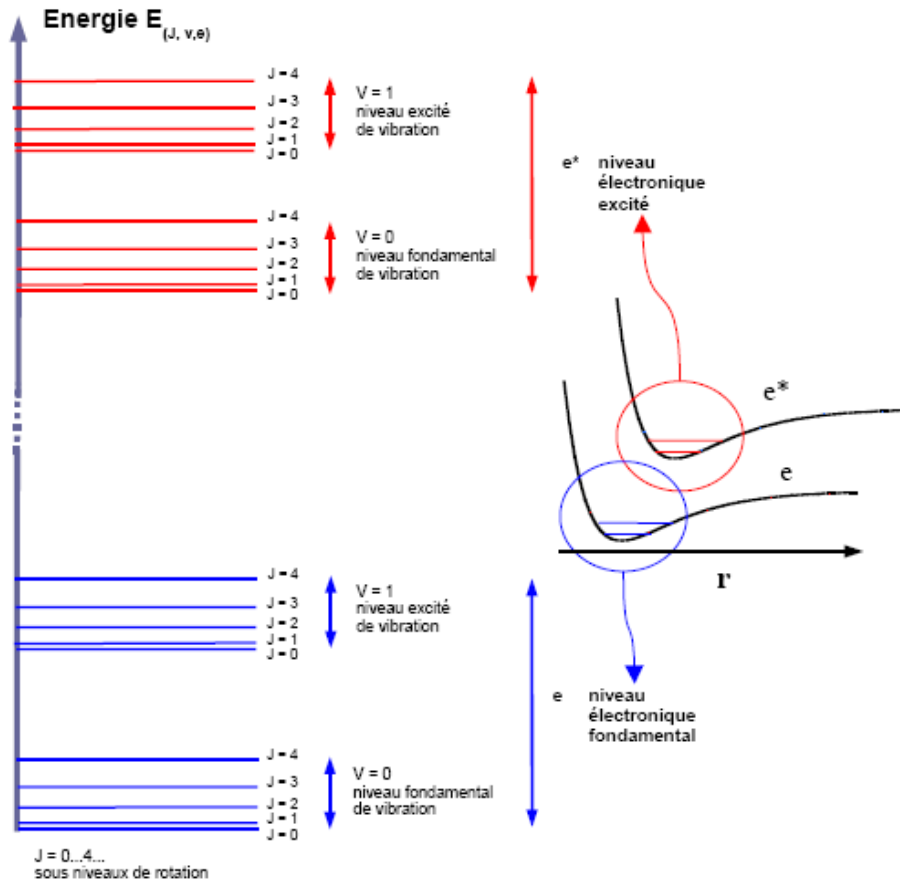
Ce cours :

- Absorption en UV-Visible (TP)
- Absorption en IR (TP)
- Diffusion Raman (TP indirectement)
- Emission de Fluorescence (TP)

Principe général d'une expérience

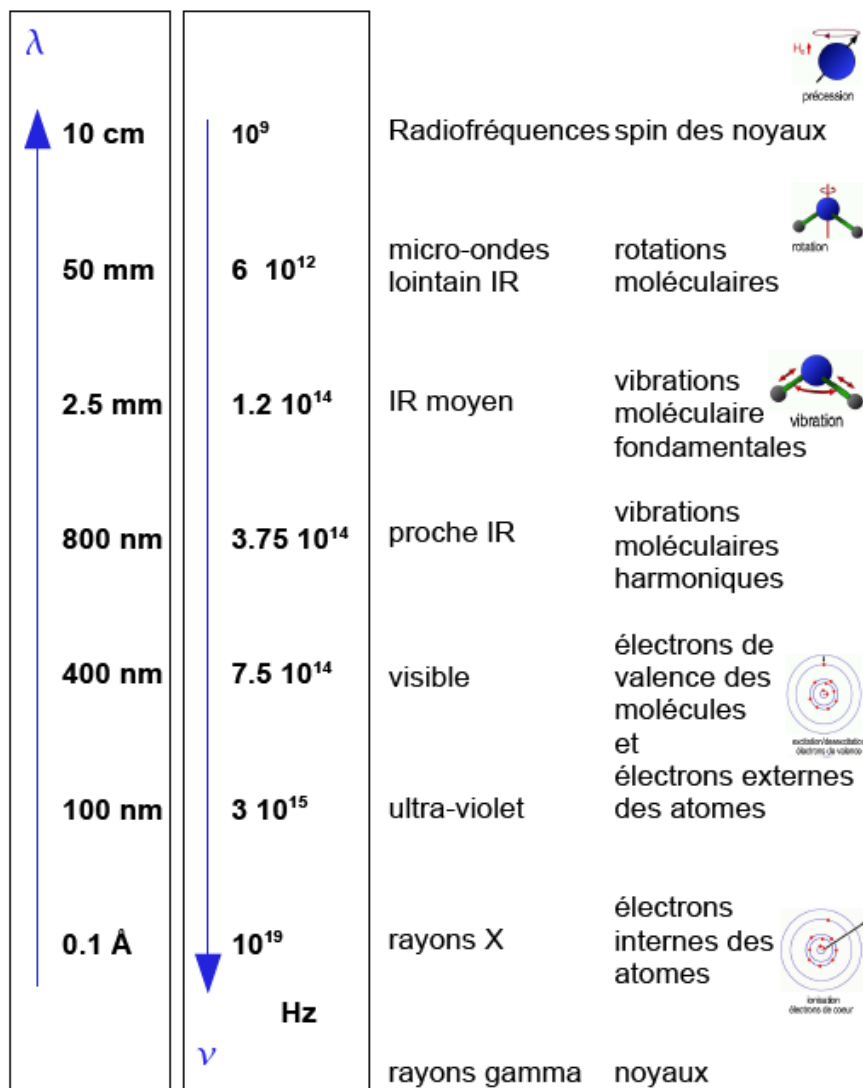


Quantification des niveaux d'énergies



- J nombre quantique de rotation
- v nombre quantique de vibration
- e symbole d'une configuration électronique

Quantification des niveaux d'énergies



⇒ Interféromètre IR

⇒ Spectrophotomètres à réseau
en absorption UV/Visible
et Spectrofluorimètres à réseau
en émission de fluorescence

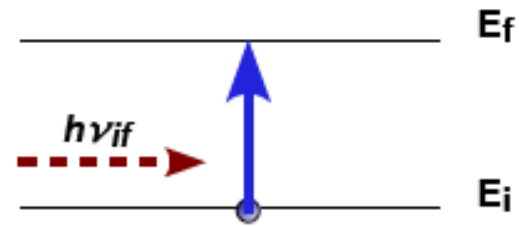
Applications des spectroscopies optiques

Spectroscopies optique

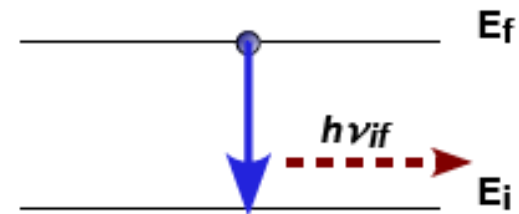
- *spectroscopie MOSSBAUER:*
sonde les noyaux des atomes
- *spectroscopies rayons X (diffraction, fluorescence):*
sonde les électrons des couches internes
- *spectroscopie d'absorption UV/Visible:*
absorption moléculaire par les électrons de valence
- *spectroscopie d'absorption et d'émission atomique:*
absorption et émission par les électrons périphériques des atomes
- *fluorescence moléculaire:*
émission moléculaire des électrons de valence
- *diffusion RAMAN:*
vibrations moléculaires
- *absorption proche et moyen InfraRouge:*
vibrations moléculaires
- *absorption lointain IR et Micro-ondes:*
rotations moléculaires
- *Résonance Magnétique Nucléaire*
sonde les moments magnétiques des noyaux
- *Résonance Paramagnétique Électronique*
sonde les spins des électrons
- etc...

Processus d'interaction rayonnement-matière

→ Absorption de photon résonnant

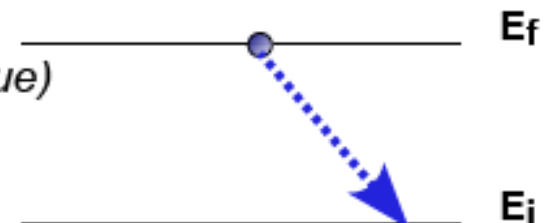


→ Émission spontanée de photon



→ Transition non-radiative

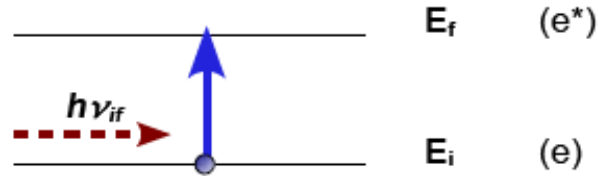
(Relaxation dans le bain thermique)



Processus d'interaction rayonnement-matière

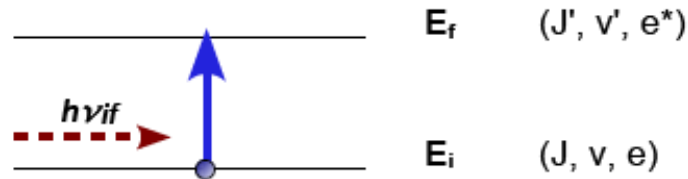
Absorption

→ Atomiques:



e -----> e^* *modification énergétique des électrons de la couche externe*

→ Moléculaires:



J, v, e -----> J', v, e *rotation pure
micro-ondes, lointain IR*

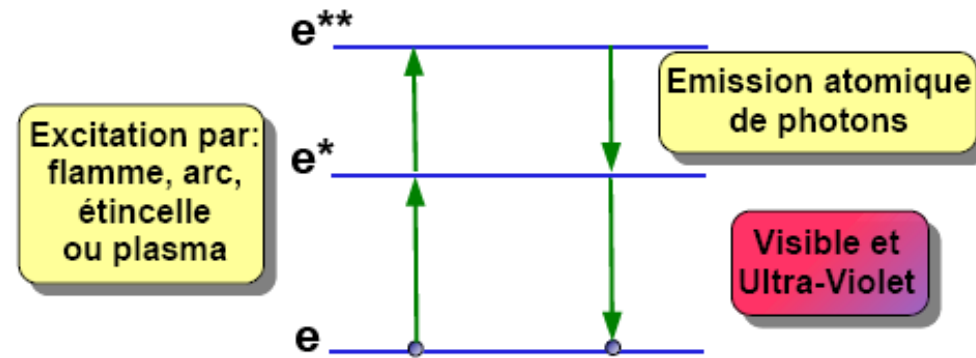
J, v, e -----> J, v', e *vibration et*
-----> J', v', e *vibration-rotation
infrarouge moyen et proche*

J, v, e -----> J, v, e^* *électronique*
-----> J, v', e^* *vibronique*
-----> J', v', e^* *rovibronique
visible et ultra-violet*

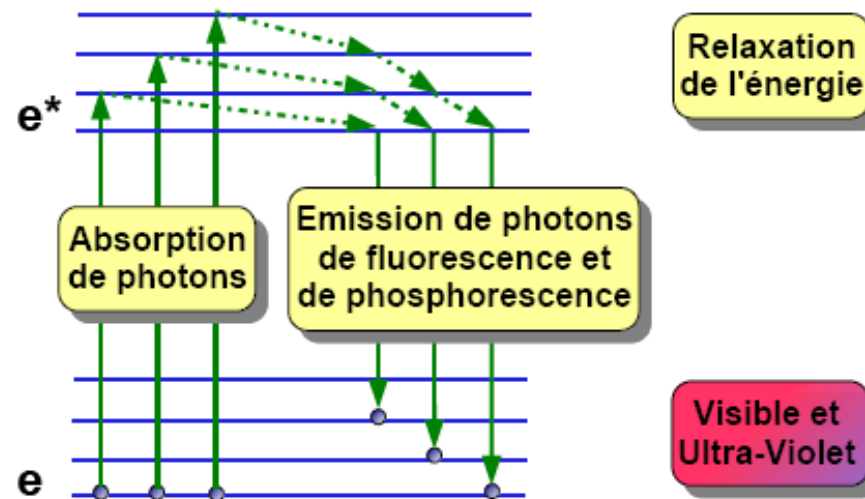
Processus d'interaction rayonnement-matière

Emission

→ **Atomiques:**



→ **Moléculaires:**



Processus d'interaction rayonnement-matière

Diffusion

