

---

**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](mailto: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<sup>ème</sup> 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**

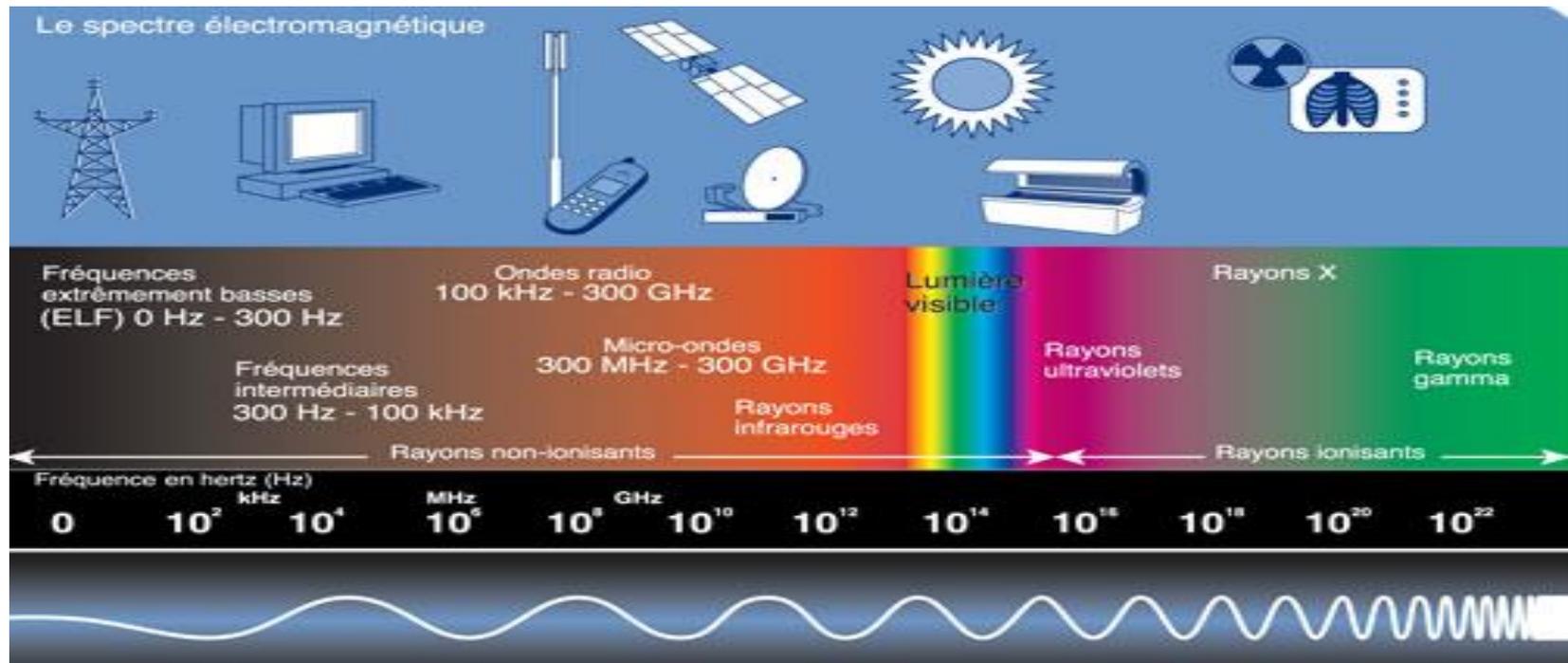
## **III- Spectroscopie d'absorption IR**

## **IV- Spectroscopie de diffusion Raman**

## **V- Spectroscopie de Fluorescence moléculaire**

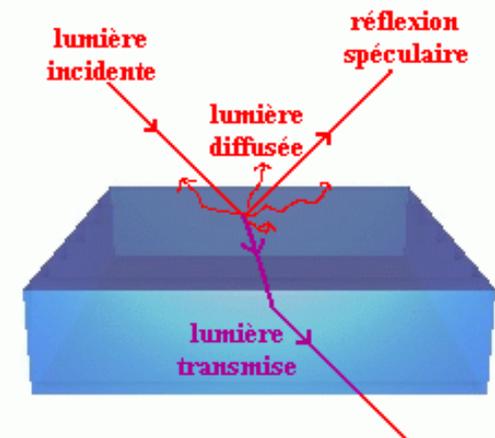
## **VI- Compléments**

# 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.

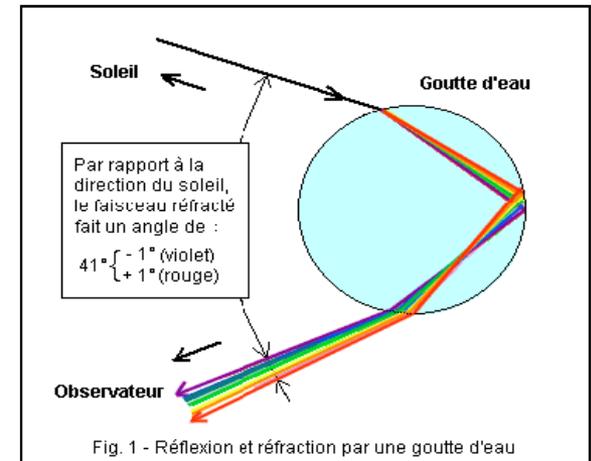
L'interaction entre lumière et matière est à l'origine de la majeure partie des phénomènes électriques, magnétiques, optiques et chimiques observables dans notre environnement proche.



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



*Arc-en-ciel*



# Définition

---

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

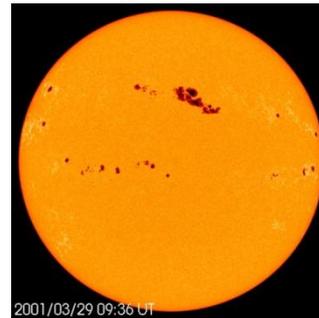
### Couleurs dans notre environnement



### Arc en ciel



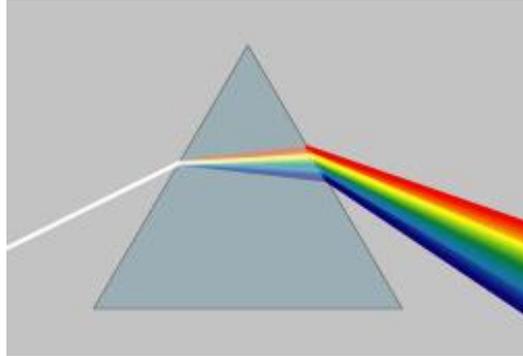
### Astrochimie



### Feu d'artifices

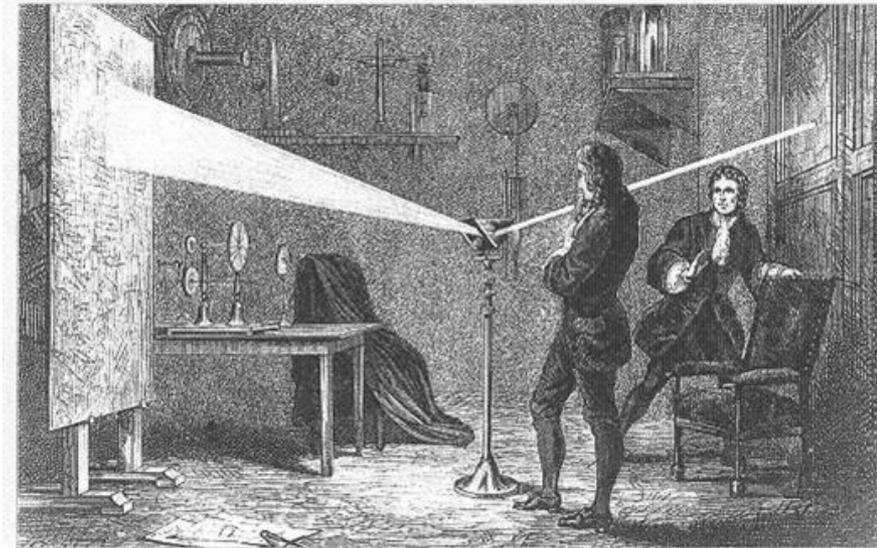


## Théorie des couleurs proposée par



**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<sup>e</sup> siècle.)

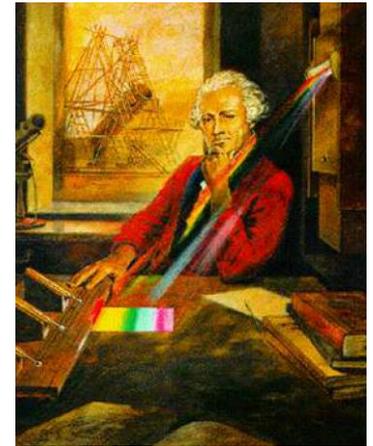
## Le rayonnement infrarouge

**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.

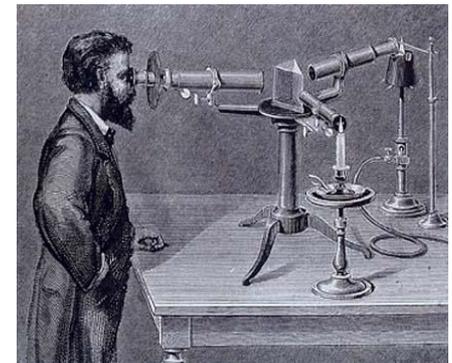
L'existence de ces rayons ultraviolets fut démontrée indépendamment par **Ritter** (1776-1810) et **Wollaston** (1766-1828).

## **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

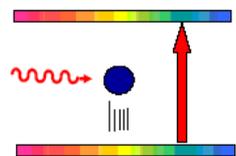
# Objectifs de cette UE sur les spectroscopies

Divers domaines du spectre électromagnétique sont mis en jeu.

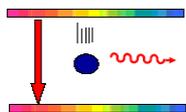
Phénomènes se manifestent de diverses manières mais tous gouvernés par un nombre limité de principes généraux, relativement simples.

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

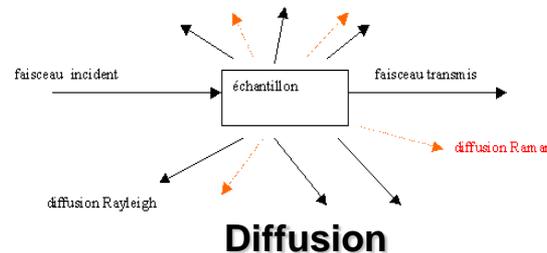
## Quatre processus à la base des phénomènes spectroscopiques



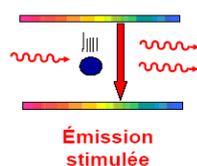
Absorption



Émission spontanée



Diffusion

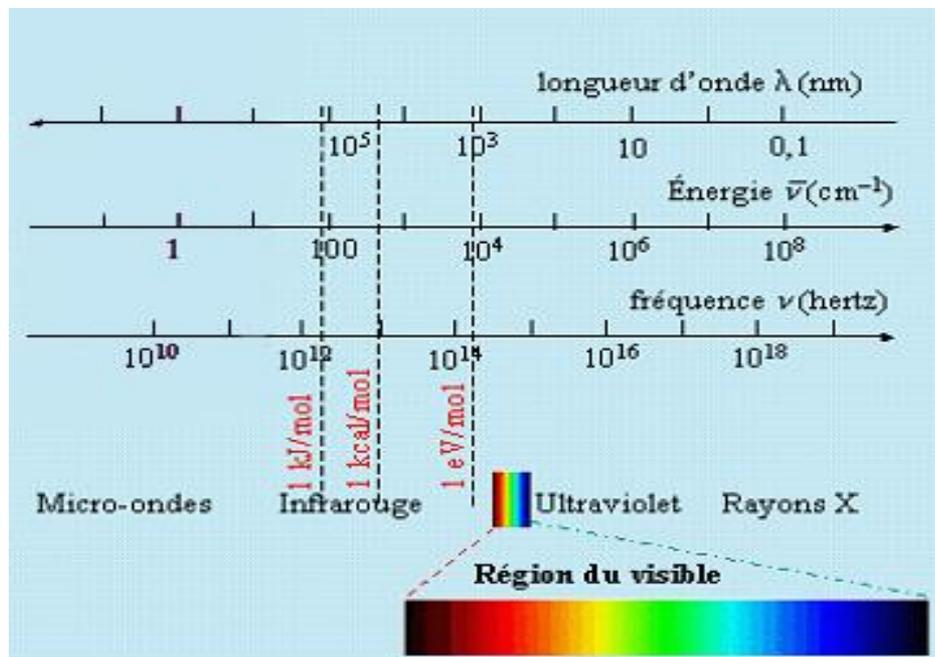
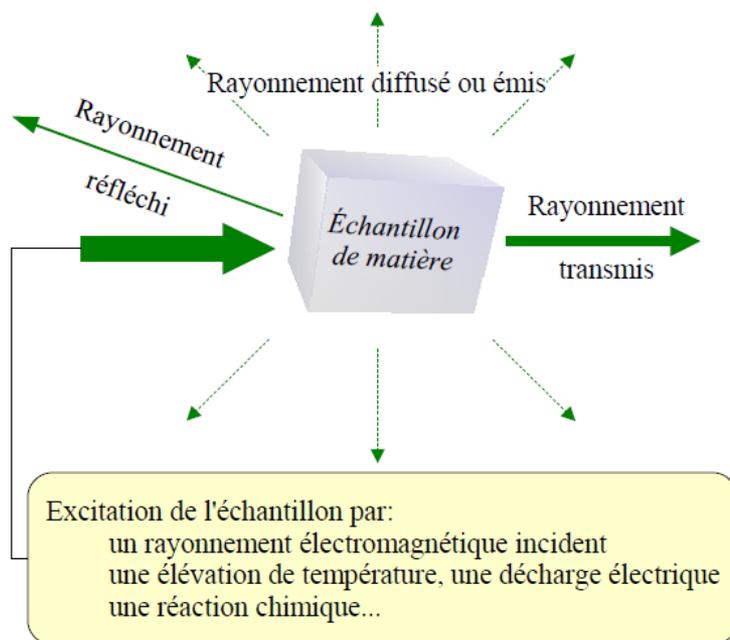


Émission stimulée

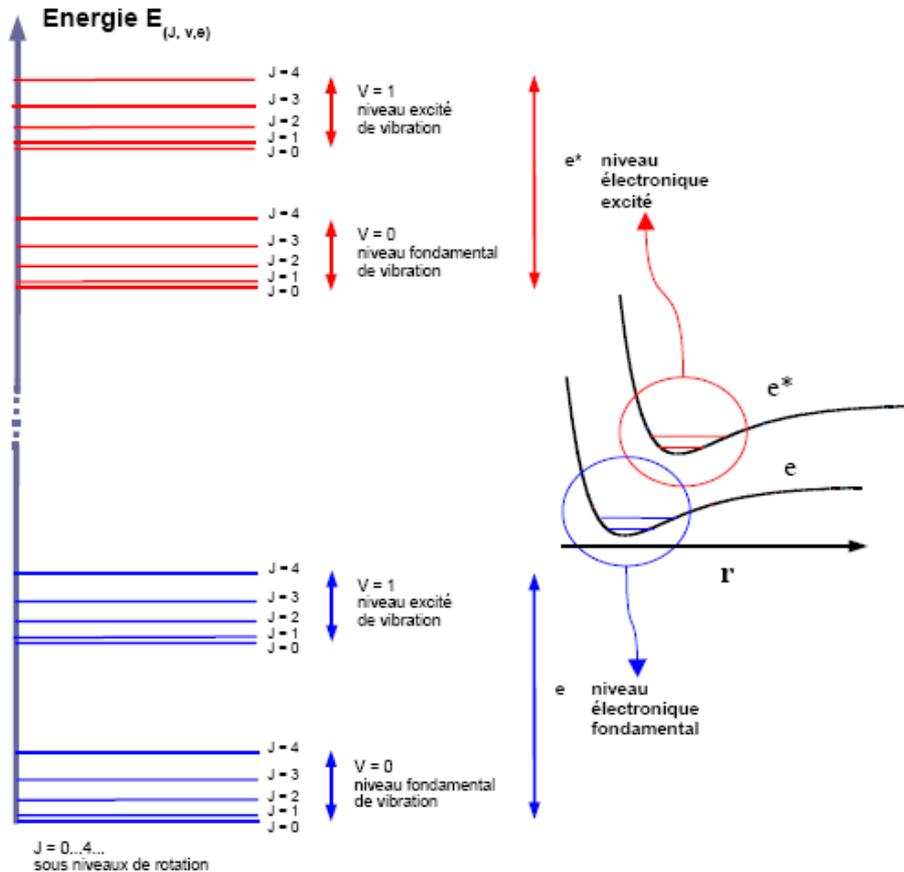
### Ce cours :

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

# Principe général d'une expérience

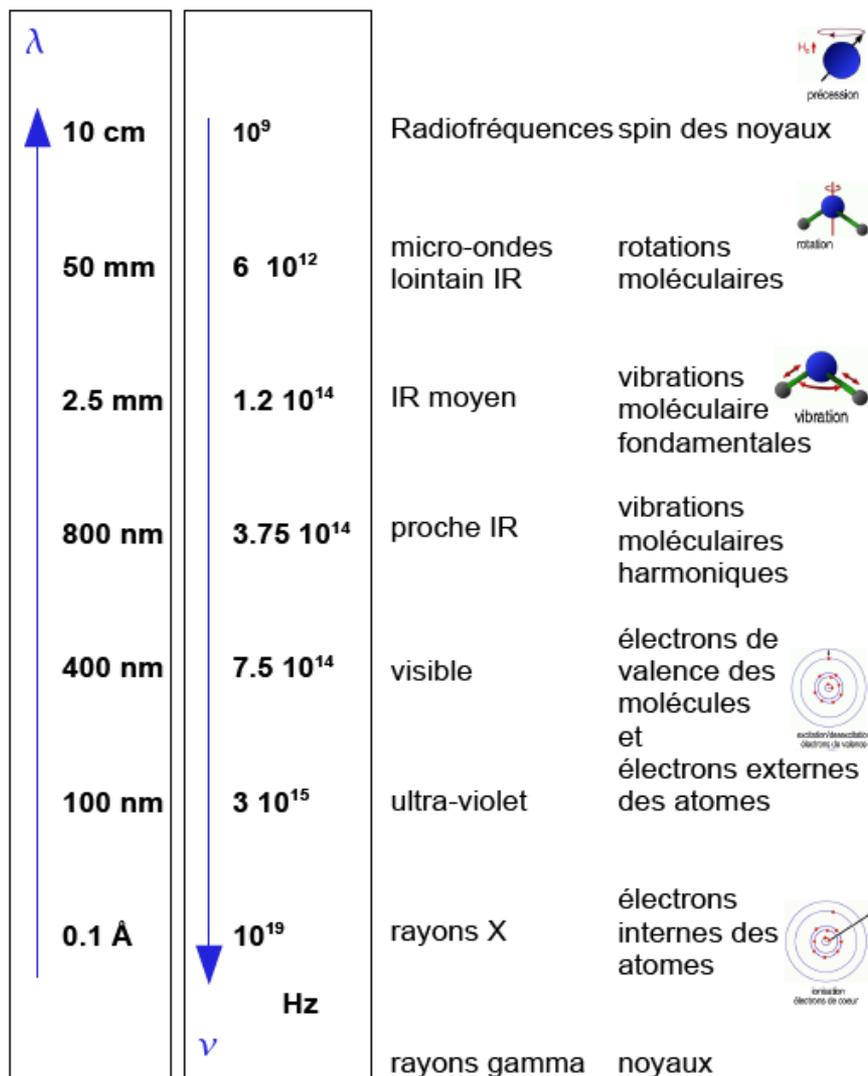


# Quantification des niveaux d'énergies



- 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

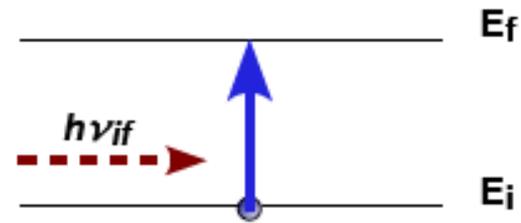
# Applications des spectroscopies optiques

## Spectroscopies optique

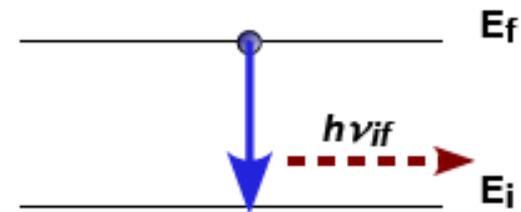
- *spectroscopie MOSSBAUER:*  
sonde les noyaux des atomes
- *spectroscopies rayons X (diffraction, fluorescence):*  
sonde les électrons des couches internes
- *spectroscopie d'absorption UV/Visible:*  
absorption moléculaire par les électrons de valence
- *spectroscopie d'absorption et d'émission atomique:*  
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

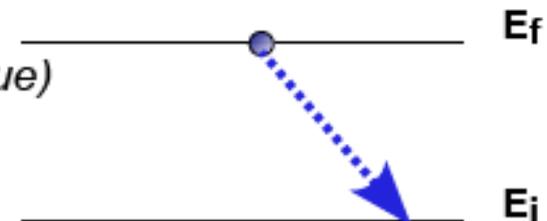
→ Absorption de photon résonnant



→ Émission spontanée de photon



→ Transition non-radiative  
(Relaxation dans le bain thermique)



# Processus d'interaction rayonnement-matière

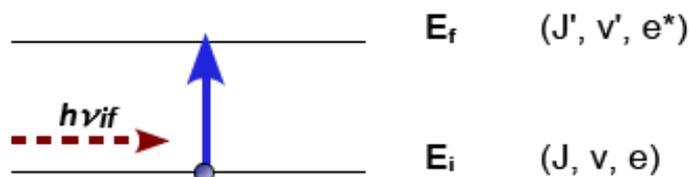
## Absorption

### → Atomiques:



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

### → Moléculaires:



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

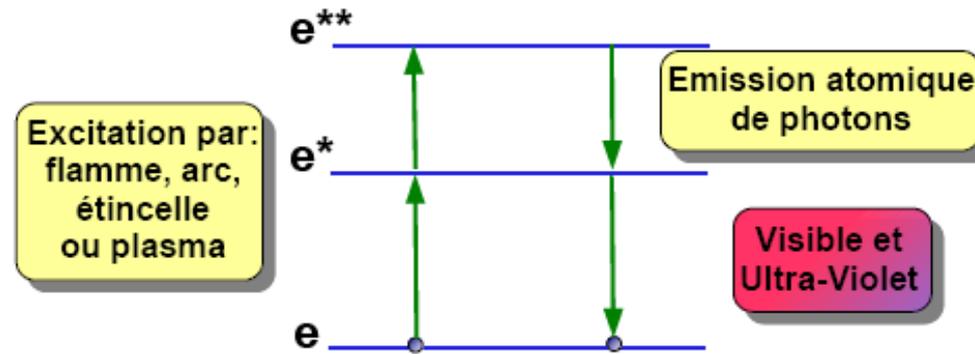
$J, v, e$  ----->  $J, v', e$  *vibration et*  
----->  $J', v', e$  *vibration-rotation  
infrarouge moyen et proche*

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

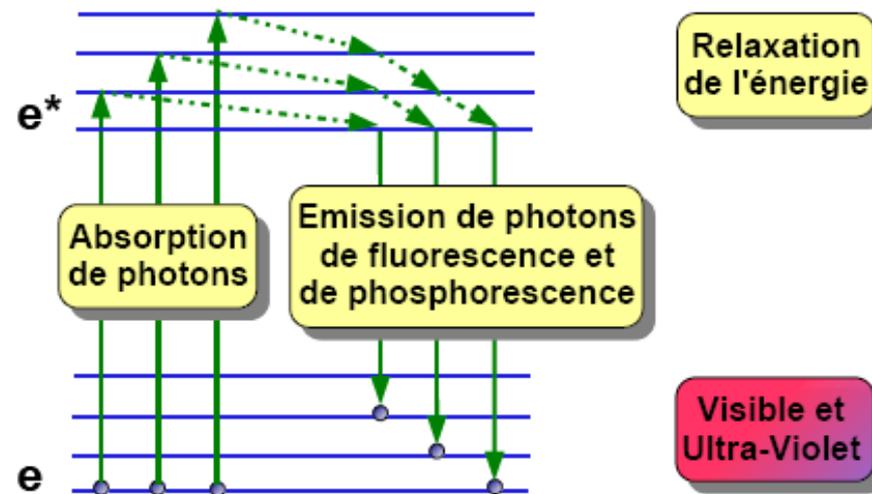
# Processus d'interaction rayonnement-matière

## Emission

→ **Atomiques:**



→ **Moléculaires:**



# Processus d'interaction rayonnement-matière

## Diffusion

