

JEAN-RENÉ LALANNE  
FRANÇOIS CARMONA  
LAURENT SERVANT

# Spectroscopies optiques d'absorption électronique

Cours avec exercices  
et problèmes corrigés



Enseignement  
de la  
Chimie

MASSON 

## Table des matières

(see contents page XI)

Avant-propos.....	XIII
Symboles.....	XVII

---

### PREMIERE PARTIE Supports théoriques

---

<b>Chapitre I. – Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre II. – Description de la lumière en théorie classique du rayonnement.....</b>	<b>5</b>
II.1. Introduction : les différentes représentations de la lumière.....	5
II.2. Théorie classique du rayonnement.....	7
II.2.1. <i>Electromagnétisme et équations de Maxwell</i> .....	7
II.2.1.1. Equations de Maxwell.....	7
II.2.1.2. Equation d'onde.....	10
II.2.2. <i>Trois solutions aux équations de Maxwell</i> .....	11
II.2.2.1. Onde sphérique.....	11
II.2.2.2. Onde plane.....	12
II.2.2.3. Onde gaussienne.....	15
II.3. Exercices et problèmes.....	19
II.3.1. <i>Propagation des ondes électromagnétiques dans le vide</i> .....	19
II.3.2. <i>Recherche d'une solution particulière gaussienne à l'équation d'onde</i> .....	20
II.3.3. <i>Traitement des ondes gaussiennes par les lentilles</i> .....	21
II.4. Appendices.....	22
II.4.1. <i>Tableau synoptique des différentes radiations électromagnétiques</i> .....	22
II.4.2. <i>Divers formalismes des équations de Maxwell</i> .....	23
II.4.3. <i>Trois solutions particulières à l'équation d'onde</i> .....	24
II.5. Bibliographie de sensibilisation.....	24
<b>Chapitre III – Description de la matière et de ses propriétés.....</b>	<b>27</b>
III.1. Mécanique quantique non relativiste.....	27
III.1.1. <i>Idées fondamentales et bref historique</i> .....	27
III.1.1.1. Description probabiliste.....	29
III.1.1.2. Problème de la mesure et opérateurs.....	32
III.1.2. <i>Postulats de la mécanique quantique non relativiste</i> .....	36
III.1.2.1. Postulats de description du système.....	36
III.1.2.2. Postulats de mesure des grandeurs physiques.....	36
III.1.2.3. Postulats d'évolution.....	38
III.1.2.4. Postulat de correspondance.....	39
III.1.2.5. Postulat de création du spin.....	44
III.1.2.6. Postulat d'antisymétrisation.....	45
III.2. Symétrie et théorie des groupes.....	46
III.2.1. <i>Eléments et opérations de symétrie</i> .....	46
III.2.2. <i>Représentation d'une opération par un opérateur</i> .....	47
III.2.3. <i>Structure de groupe et classification</i> .....	47
III.2.4. <i>Représentation des groupes</i> .....	51
III.2.4.1. Notion de représentation.....	51

	III.2.4.2.	Propriétés des représentations .....	
	III.2.4.3.	Produit direct de deux représentations.....	
III.3.		Application de la mécanique quantique et de la théorie des groupes à la description des états électroniques stationnaires des atomes et des molécules.....	
	III.3.1.	<i>Description de la structure électronique de l'atome d'hydrogène et des atomes hydrogénoïdes .....</i>	
	III.3.1.1.	Résolution de l'équation aux valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien .....	
	III.3.1.2.	Energie et modèle en couches .....	
	III.3.1.3.	Vecteur d'état et multiplicité des orbitales atomiques .....	
	III.3.1.4.	Diverses représentations des densités de probabilité de présence ...	
	III.3.1.5.	Couplage spin-orbite.....	
	III.3.2.	<i>Description de la structure électronique des atomes pluriélectroniques.....</i>	
	III.3.2.1.	Approximation de champ central : méthode de Hartree et champ autocohérent .....	
	III.3.2.2.	Interactions électrostatique et magnétique : couplages de Russel-Saunders et de spin-orbite .....	
	III.3.2.3.	Description des configurations .....	
	III.3.3.	<i>Description de la structure électronique des molécules .....</i>	
	III.3.3.1.	Présentation générale.....	
	III.3.3.2.	Méthodologie de résolution de l'équation aux valeurs propres électronique .....	
	III.3.4.	<i>Structures vibrationnelle et rotationnelle des niveaux électroniques atomiques et moléculaires .....</i>	
	III.3.4.1.	Structure vibrationnelle.....	
	III.3.4.2.	Structure rotationnelle .....	
	III.3.4.3.	Interaction vibration-rotation .....	
	III.3.5.	<i>Conclusion et conséquences sur les niveaux électroniques .....</i>	
III.4.		Exercices et problèmes .....	
	III.4.1.	Questions de symétrie : Vrai ou Faux ? .....	
	III.4.2.	Généralités concernant la théorie LCAO.....	
	III.4.3.	Etude orbitale du butadiène 1-3.....	
	III.4.4.	Energie des états singulet et triplet d'un système à deux électrons ...	
III.5.		Appendices.....	
	III.5.1.	Principales propriétés des transformations linéaires et des matrices .....	
	III.5.2.	Représentation d'un opérateur par une matrice .....	
	III.5.3.	Tableau synoptique des postulats de la mécanique quantique .....	
	III.5.4.	Tables de caractères des groupes de symétrie utilisés dans l'ouvrage.....	
III.6.		Bibliographie de sensibilisation .....	

---

DEUXIEME PARTIE

**Spectroscopies optiques d'absorption électronique**

---

	<b>Chapitre IV – Spectroscopie d'absorption UV-visible .....</b>	
IV.1.	Généralités.....	
IV.2.	Techniques expérimentales.....	
	IV.2.1. <i>Le spectromètre UV-visible .....</i>	
	IV.2.1.1. Les sources .....	
	IV.2.1.2. Les éléments dispersifs .....	

IV.2.1.3.	Les détecteurs .....	108
IV.2.1.4.	L'automatisation .....	109
IV.2.1.5.	Les spécifications .....	110
IV.2.2.	<i>L'échantillon et son conditionnement</i> .....	110
IV.3.	Absorption de l'onde optique par les molécules .....	110
IV.3.1.	<i>Présentation classique succincte</i> .....	110
IV.3.1.1.	Description microscopique .....	110
IV.3.1.2.	Description phénoménologique .....	115
IV.3.2.	<i>Description semi-classique</i> .....	117
IV.3.2.1.	Généralités ; les approximations utilisées .....	117
IV.3.2.2.	Calcul du coefficient d'absorption en théorie semi-classique .....	120
IV.3.2.3.	Le phénomène d'absorption et son contenu physique .....	126
IV.4.	Exercices et problèmes .....	140
IV.4.1.	<i>Etude de différents dispositifs expérimentaux dispersifs</i> .....	140
IV.4.2.	<i>Spectrométrie par transformée de Fourier</i> .....	148
IV.4.3.	<i>Théorie classique microscopique de l'absorption 1</i> .....	149
IV.4.4.	<i>Théorie classique microscopique de l'absorption 2</i> .....	155
IV.4.5.	<i>Théorie classique microscopique de l'absorption 3</i> .....	158
IV.4.6.	<i>Largeur de raie</i> .....	160
IV.4.7.	<i>Approximation dipolaire électrique</i> .....	162
IV.4.8.	<i>Lois fondamentales de l'absorption</i> .....	163
IV.4.9.	<i>Spectres électroniques des métaux de transition</i> .....	164
IV.4.10.	<i>Transitions optiques dans les complexes tétraédriques</i> .....	176
IV.4.11.	<i>Transitions optiques dans les complexes octaédriques</i> .....	177
IV.4.12.	<i>Symétrie des spin orbitales et des états électroniques excités</i> .....	178
IV.4.13.	<i>Spectroscopie UV du monoxyde de carbone</i> .....	179
IV.4.14.	<i>Spectroscopie UV du méthanal</i> .....	179
IV.4.15.	<i>Spectroscopie UV du cyclobutadiène</i> .....	184
IV.4.16.	<i>Spectroscopie UV de polyènes linéaires alternés</i> .....	186
IV.4.17.	<i>Spectroscopie visible des indicateurs colorés</i> .....	189
IV.4.18.	<i>Spectroscopie UV de composés aromatiques</i> .....	191
IV.4.19.	<i>Détermination du <math>pK_a</math> d'un composé dans un état électronique excité</i> .....	192
IV.4.20.	<i>Absorption du rayonnement par la matière</i> .....	193
IV.5.	Appendice : de l'opérateur densité à l'opérateur population .....	194
IV.6.	Bibliographie de sensibilisation .....	196
<b>Chapitre V – Spectroscopies d'activité optique</b> .....		197
V.1.	Généralités .....	197
V.2.	Descriptions phénoménologiques et interprétations classique et semi-classique .....	199
V.2.1.	<i>Activité optique naturelle</i> .....	199
V.2.1.1.	Théorie cinématique de Fresnel .....	199
V.2.1.2.	Origine physique de l'effet et théorie tensorielle de Born .....	200
V.2.1.3.	Théories microscopiques classique et semi-classique .....	203
V.2.1.4.	Dispersion de l'activité optique .....	206
V.2.2.	<i>Dichroïsme circulaire</i> .....	207
V.2.2.1.	Extension de la théorie de Fresnel .....	207
V.2.2.2.	Extension de la théorie de Born .....	208
V.3.	Symétrie et structure du tenseur d'activité optique .....	208
V.4.	Techniques expérimentales et quelques exemples de résultats .....	210
V.4.1.	<i>Mesures du pouvoir rotatoire</i> .....	210
V.4.2.	<i>Mesures du dichroïsme circulaire</i> .....	212

V.5.	Exercices et problèmes .....	213
V.5.1.	<i>Polarisation rotatoire</i> .....	213
V.5.2.	<i>Dichroïsme circulaire</i> .....	217
V.5.3.	<i>Cinétique d'inversion du saccharose étudiée par polarimétrie</i> .....	219
V.6.	Appendices .....	221
V.6.1.	<i>Vrai ou pseudo-tenseur</i> .....	221
V.6.2.	<i>Tenseur de Levi-Civita</i> .....	222
V.6.3.	<i>Tenseur d'activité optique (tenseur antisymétrique par rapport aux deux premiers indices)</i> .....	223
V.7.	Bibliographie de sensibilisation .....	225
<b>Chapitre VI – Spectroscopie d'absorption photoélectronique</b> .....		227
VI.1.	Principes .....	227
VI.2.	Techniques expérimentales .....	229
VI.2.1.	<i>Sources de radiation</i> .....	229
VI.2.2.	<i>Mesure des vitesses des photoélectrons</i> .....	230
VI.2.3.	<i>Détection des photoélectrons</i> .....	230
VI.3.	Résultats et apport de la spectroscopie photoélectronique .....	231
VI.3.1.	<i>Spectres et leur interprétation</i> .....	231
VI.3.2.	<i>Apports de la spectroscopie photoélectronique</i> .....	234
VI.4.	Exercices et problèmes .....	235
VI.4.1.	<i>Transitions vibroniques en spectroscopie photoélectronique</i> .....	235
VI.4.2.	<i>Recherche du maximum d'intensité dans un massif vibronique</i> .....	235
VI.4.3.	<i>Spectroscopie photoélectronique de la molécule de diazote</i> .....	238
VI.4.4.	<i>Spectroscopie photoélectronique de la molécule de monoxyde de carbone</i> .....	240
VI.4.5.	<i>Spectroscopie photoélectronique de la molécule d'eau</i> .....	241
VI.4.6.	<i>Spectroscopie photoélectronique de la molécule de benzène</i> .....	241
VI.5.	Bibliographie de sensibilisation .....	242
<b>Chapitre VII – Spectroscopies d'absorption laser</b> .....		243
VII.1.	Généralités concernant les sources laser .....	243
VII.1.1.	<i>Qu'est-ce qu'un laser ?</i> .....	243
VII.1.2.	<i>Propriétés essentielles des oscillateurs laser</i> .....	243
VII.1.3.	<i>Que peut apporter le laser en spectroscopie d'absorption ?</i> .....	248
VII.2.	Principales sources laser utilisées en spectroscopies d'absorption et leurs caractéristiques .....	251
VII.2.1.	<i>Choix de la plage de fréquence et accord</i> .....	252
VII.2.2.	<i>Sélection de mode et finesse de la bande sélectionnée</i> .....	253
VII.2.3.	<i>Balayage en fréquence du mode sélectionné</i> .....	254
VII.2.4.	<i>Asservissement en fréquence du mode sélectionné</i> .....	254
VII.2.5.	<i>Intensité de la source</i> .....	256
VII.2.6.	<i>Stabilisation en intensité</i> .....	257
VII.3.	Spectroscopies sans effet Doppler .....	257
VII.3.1.	<i>Premier exemple : spectroscopie d'absorption saturée</i> .....	259
VII.3.1.1.	<i>Principe de la méthode</i> .....	259
VII.3.1.2.	<i>Analyse théorique</i> .....	261
VII.3.1.3.	<i>Mise en oeuvre expérimentale</i> .....	263
VII.3.1.4.	<i>Exemple de résultat</i> .....	264
VII.3.1.5.	<i>Limitations</i> .....	265
VII.3.2.	<i>Deuxième exemple : spectroscopie d'absorption à deux photons</i> .....	267

VII.3.2.1.	Principe de la méthode.....	267
VII.3.2.2.	Analyse théorique.....	268
VII.3.2.3.	Mise en œuvre expérimentale.....	271
VII.3.2.4.	Exemple de résultat.....	271
VII.3.2.5.	Limitations.....	273
VII.4.	Spectroscopies moléculaires dites « sélectives ».....	273
VII.4.1.	Remarques générales.....	273
VII.4.2.	Spectroscopie d'absorption dite à « hole burning ».....	274
VII.4.2.1.	Principe de la méthode.....	274
VII.4.2.2.	Mise en œuvre expérimentale.....	275
VII.4.2.3.	Quelques domaines d'applications.....	276
VII.4.3.	Spectroscopie de la molécule « unique » en milieu dense.....	278
VII.4.3.1.	Généralités.....	278
VII.4.3.2.	Techniques expérimentales.....	279
VII.4.3.3.	Résultats et perspectives.....	280
VII.5.	Exercices et problèmes.....	280
VII.5.1.	Cavité électromagnétique et laser.....	280
VII.5.2.	Interféromètre de Pérot-Fabry et laser.....	281
VII.5.3.	Absorption à deux photons.....	284
VII.5.4.	Spectroscopie atomique à un photon.....	286
VII.5.5.	Spectroscopie atomique à deux photons.....	287
VII.6.	Bibliographie de sensibilisation.....	289

## INDEX