



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement Supérieur et de
la Recherche scientifique

Université Echahid Hamma Lakhdar EL-Oued

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie



Polycopie de cours

Module

Spectroscopie moléculaire et caractérisation

Niveau

3ème Année Licence Chimie Organique

Présenté par

Dr. OUCIF KHALED Mohammed Tayeb

2022 - 2023

Table des matières

PREFACE	1
I. Symétrie moléculaire et la théorie des groupes	2
I-1. Elément de symétrie et opération de symétrie	2
I-1.1. Définition	2
I-1.2. Les axes de symétrie	2
I-1.2.1. L'axe principal	3
I-1.2.2. Les axes conjugués	3
I-1.2.3. Les axes secondaires.....	4
I-1.2.4. l'axe d'ordre infini	5
I-1.3. Les plans de symétrie	5
I-1.3.1. Les plans verticaux	5
I-1.3.2. Les plans horizontaux	6
I-1.4. Axe de symétrie impropre S_n	6
I-1.5. Centre de symétrie ou centre d'inversion	7
I-2. Nomenclature et procédure d'identification des groupes de symétrie.....	7
I.3. Représentations d'un groupe	12
I.3.1. Table de multiplication d'un groupe	12
I.3.2. Représentations réductibles et représentations irréductibles : exemple du groupe C_{2v} ..	12
I.3.3. Table de caractères du groupe C_{2v}	15
I.4. Tables de caractères des autres groupes	16
I.4.1. Groupes non axiaux.....	16
I.4.2. Groupes C_n	16
6. Groupe C_7	17
I.4.3. Groupes D_n	17
I.4.4. Groupes C_{nv}	18
I.4.5. Groupes C_{nh}	19
I.4.6. Groupes D_{nh}	21
I.4.6. Groupes D_{nd}	23
I.4.7. Groupes S_n	24
I.4.8. Groupes cubiques	25
I.4.9. Groupes icosaédriques	26
I.4.10. Groupes linéaires.....	27
I.4.11. Groupes doubles	28
II. Introduction aux techniques spectrales d'analyse	31

II.1. Introduction	31
II.2. Rappels sur le domaine spectral :.....	31
II.3. Les différents processus d'interaction rayonnement-matière	33
II.3.1. L'absorption	33
II.3.2. L'émission	33
II.3.3. La diffusion.....	33
II.3.4. Les énergies d'une molécule	33
II.4. Principes de l'absorption	35
II.4.1. Classification :.....	35
II.5. Types des spectroscopies :	36
II.5.1. Spectroscopie UV-visible:.....	36
II.5.2. Spectroscopie infrarouge (IR):.....	36
II.5.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN):	36
II.6. Applications des techniques spectrales:.....	36
III. La Spectroscopie UV-Visible	39
III.1. Définition :	39
III.2. Principe :	39
III.3. Domaine spectral :	40
III.3.1. Propriétés des UV.....	40
III.3.2. Règle de sélection :.....	40
III.4. Les différents types de transition :.....	41
III.4.1. La transition $\sigma - \sigma^*$:	41
III.4.2. La transition $n - \sigma^*$:	41
III.4.3. La transition $\pi - \pi^*$:	41
III.4.4. La transition $n - \pi^*$:	41
III.5. Loi d'absorption de la lumière-Loi de Beer-Lambert :.....	42
III.5.1. Condition d'utilisation de la loi de Beer et Lambert:.....	43
III.5.2. Additivité de la loi de Beer-Lambert.....	43
III.6. Spectre d'absorption UV/Visible :	43
III.7. Appareillage :	44
III.7.1. Source :	45
III.7.2. Monochromateur :	45
III.7.3. Détecteur :	45
III.8. Intérêts de la spectroscopie UV-Visible :.....	47
III.9. Application de la spectroscopie UV/Visible	47

III.9.1. Analyse qualitative	47
III.9.2. Analyse quantitative	47
III.9.3. Analyse industrielle et pharmaceutique :	47
IV. La Spectroscopie Infra-Rouge (IR).....	52
IV.1. Introduction	52
IV.2. Principe de la spectroscopie infra-rouge.....	52
IV.2.1. Interaction rayonnement-matière	52
a. Description de la lumière.....	52
b. Niveaux d'énergie d'une molécule.....	53
c. Transition de niveaux énergétiques et absorption de rayonnement électromagnétique.....	54
IV.3. Etude des vibrations d'une molécule	55
IV.3.1. Molécule diatomique :.....	55
IV.3.2. Molécule poly atomique	55
Exemple : CO2	56
IV.4. Appareillage.....	57
IV.4. 1. Spectromètre dispersif.....	57
IV.4.2. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	58
a. Mode de fonctionnement du spectromètre à transformée de Fourier	58
IV.5. Présentation de l'échantillon	59
IV.5.1. Cas des solides	59
IV.5.2. Cas des liquides	59
IV.5.3. Cas des gaz	59
IV.6. Analyse de spectres et bandes d'absorption classiques.....	59
IV.6.1. Allure d'un spectre d'absorption infrarouge.....	59
a. Axes	60
b. Zones d'absorption.....	60
Tableau 01 : frequences et intensites observes pour divers modes de vibrations.....	61
IV.6.2. Bandes d'absorption classiques	61
a. La chaîne carbonée.....	61
Figure 10 : Spectre d'absorption IR du propan-1-ol	62
IV.6.3. Groupement caractéristique hydroxyle : fonction alcool	64
Remarque :	65
b. Groupement caractéristique carbonyle	65
c. Groupement caractéristique carboxyle	67
d. La double liaison C=C.....	68

V. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	71
V.1. Introduction.....	71
V.1.1. Historique	71
V.1.2. Définitions.....	71
V.2. Les Propriétés Des Noyaux	72
V.3. Les Objectifs.....	72
V.4. Principe.....	72
V.4.1. Principe physique	72
V.5. Appareillage.....	75
V.6. Blindage des noyaux.....	76
V.7. Déplacement chimique ou Glissement chimique	77
V.8. Caractéristiques essentielles du couplage spin – spin	79
V.9. Traitement du spectre RMN	80
V.9.1. Exemple	80
V.9.2. Courbe d'intégration :	80
V.10. Applications	82
V.10.1. En chimie.....	82
V.10.2. En biologie.....	82
V.10.3. Autres applications.....	82
VI. La spectroscopie de masse (MS).....	85
VI.1. Définition	85
VI.2. Instrumentation de spectrométrie de masse	85
VI.3. Techniques d'ionisation.....	86
VI.3.1. Phase gazeuse	86
- Ionisation chimique	86
VI.3.2. Phase de désorption	86
- Ionisation de désorption laser assistée par matrice	86
VI.4. Analyseurs de masse	87
VI.4.1. Temps de vol	87
VI.4.2. Quadripôle	88
VI.4.3. Analyseurs de masse en orbitrap	88
VI.4.4. Résistance au cyclotron transformée de Fourier - Ion	88
VI.4.5. Tandem Analyseur de masse	89
VI.5. Détecteurs de masse	89
VI.5.1. Multiplicateur d'électrons.....	89

VI.5.2. Coupe Faraday	89
VI.5.3. Photomultiplicateurs	90
VI.6. Principe de fonctionnement	90
VI.6.1. Introduction de l'échantillon :	90
VI.6.2. Ionisation de l'échantillon :	90
VI.6.3. Analyse de l'échantillon:	90
VI.7. Domaines d'application	91
VI.8. Exemple à la détermination de structure	91
Références bibliographiques	92

PREFACE

Cette polycopie couvre le module : « Spectrométrie moléculaire et caractérisation », qui s'adresse principalement aux étudiants de troisième année licence Chimie Organique. Cette polycopie est le fruit de dix années d'enseignement de cette module. Cette polycopie a été présentée séquentiellement selon le programme approuvé, de manière claire et simplifiée et avec une méthodologie bien étudiée. Pour préparer cette polycopie, je me suis appuyé sur de nombreuses références reconnues et approuvées dans ce domaine.

Le domaine de la caractérisation des composés chimiques est très vaste et comprend de nombreuses méthodes et techniques d'analyse physiques, chimiques, électriques, thermiques... Cependant, dans cette polycopie, nous sommes limités aux méthodes spectroscopiques d'analyse, conformément à ce qui était indiqué dans le programme approuvé pour ce module.

Dr. OUCIF KHALED Mohammed Tayeb

Chapitre I

Symétrie moléculaire et la théorie des groupes

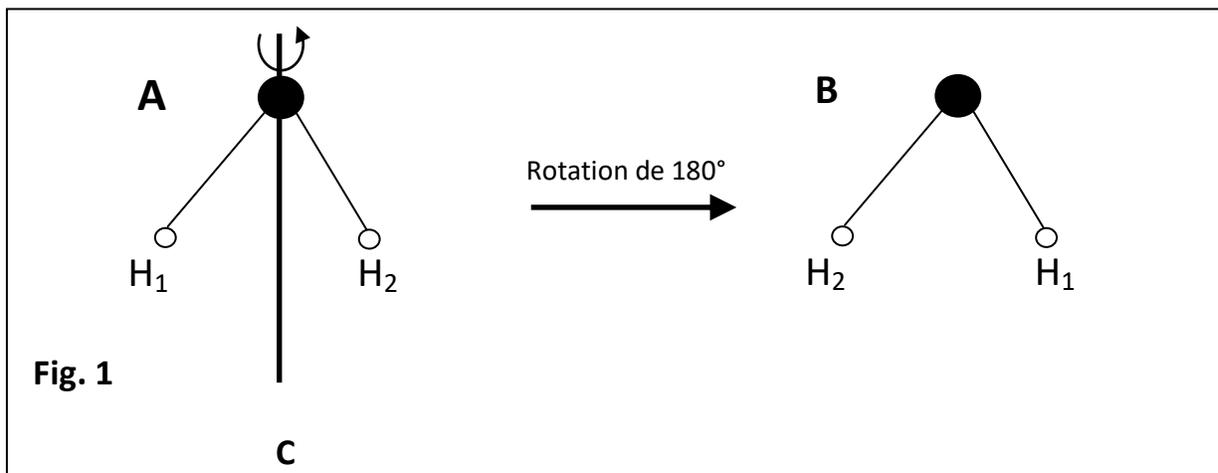
I. Symétrie moléculaire et la théorie des groupes

I-1. Elément de symétrie et opération de symétrie

I-1.1. Définition

Si dans une molécule, les atomes sont symétriques par rapport à certains axes, plans, ou point on dit que cette molécule possède des éléments de symétrie : axe de symétrie, plan de symétrie ou centre de symétrie.

Un axe, plan ou point considéré comme élément de symétrie si l'opération correspond ramène la molécule à une position physique indistincte de la position de départ.



Dans la figure 1, le schéma B est le résultat de la rotation de 180° de la molécule du schéma A autour de l'axe C. Les schémas A et B sont indistinctes, on peut dire que la molécule dans la figure 1 (la molécule d'eau) possède un axe de symétrie (axe C_2) et que l'axe de symétrie C_2 est un élément de symétrie pour la molécule d'eau.

I-1.2. Les axes de symétrie

Les axes de symétrie est notés C_n n est l'ordre de la rotation (l'ordre de l'axe), n implique une rotation d'angle de $2\pi/n$

$C_2 \rightarrow$ l'angle de rotation est de $2\pi/2$ donc un angle de 180°

$C_3 \rightarrow$ l'angle de rotation est de $2\pi/3$ donc un angle de 120°

$C_4 \rightarrow$ l'angle de rotation est de $2\pi/4$ donc un angle de 90°

Exemple1 : La molécule de BF_3 possède un axe de rotation C_3

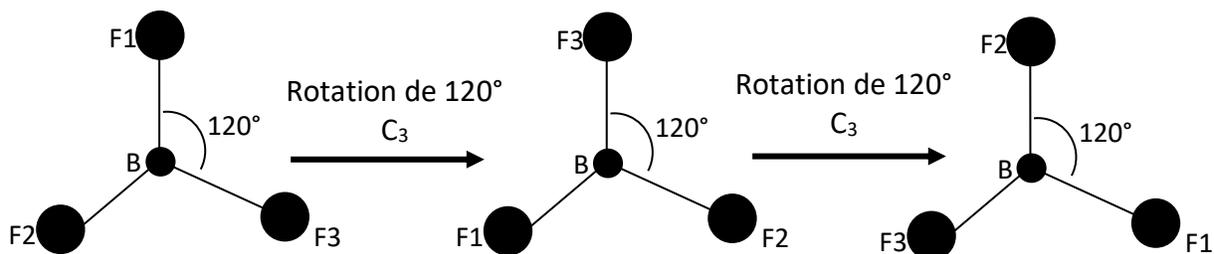


Fig2 : L'axe C_3 exemple de la molécule BF_3

I-1.2.1. L'axe principal

Dans l'ensemble des axes de symétrie d'une molécule, l'axe de l'ordre le plus élevé est appelé l'axe principal (l'axe de l'ordre le plus élevé donc n le plus élevé et l'angle de rotation la plus faible).

I-1.2.2. Les axes conjugués

L'existence de l'axe de rotation C_n peut engendrer des axes conjugués :

$$C_n^1, C_n^2, C_n^3 \dots \dots \dots C_n^{n-1}, C_n^n$$

D'une façon générale ces axes sont notés : C_n^k

C_n^k : donc une rotation d'angle $2\pi k/n$

C_n^n : est l'identité (transformation identique) soit une rotation de 2π , (360°) l'identité est notée E, tous molécules possède cette transformation on la trouve dans toutes les groupes de symétrie.

Les axes conjugués ont le même support mais ont des différents angles de rotation.

I-1.2.3. Les axes secondaires

Ces axes sont perpendiculaires au axe principale, si ces axes existe dans le groupe des éléments de symétrie d'une molécule, leur nombre est égale à n (l'ordre de l'axe principale) et font entre eux un angle de π/n .

La molécule de BF_3 possède trois axes secondaire C_2 perpendiculaire au l'axe principale C_3 et font entre eux un angle de $\pi/3$ soit 120° . Ces axes passant par les liaisons de la molécule.

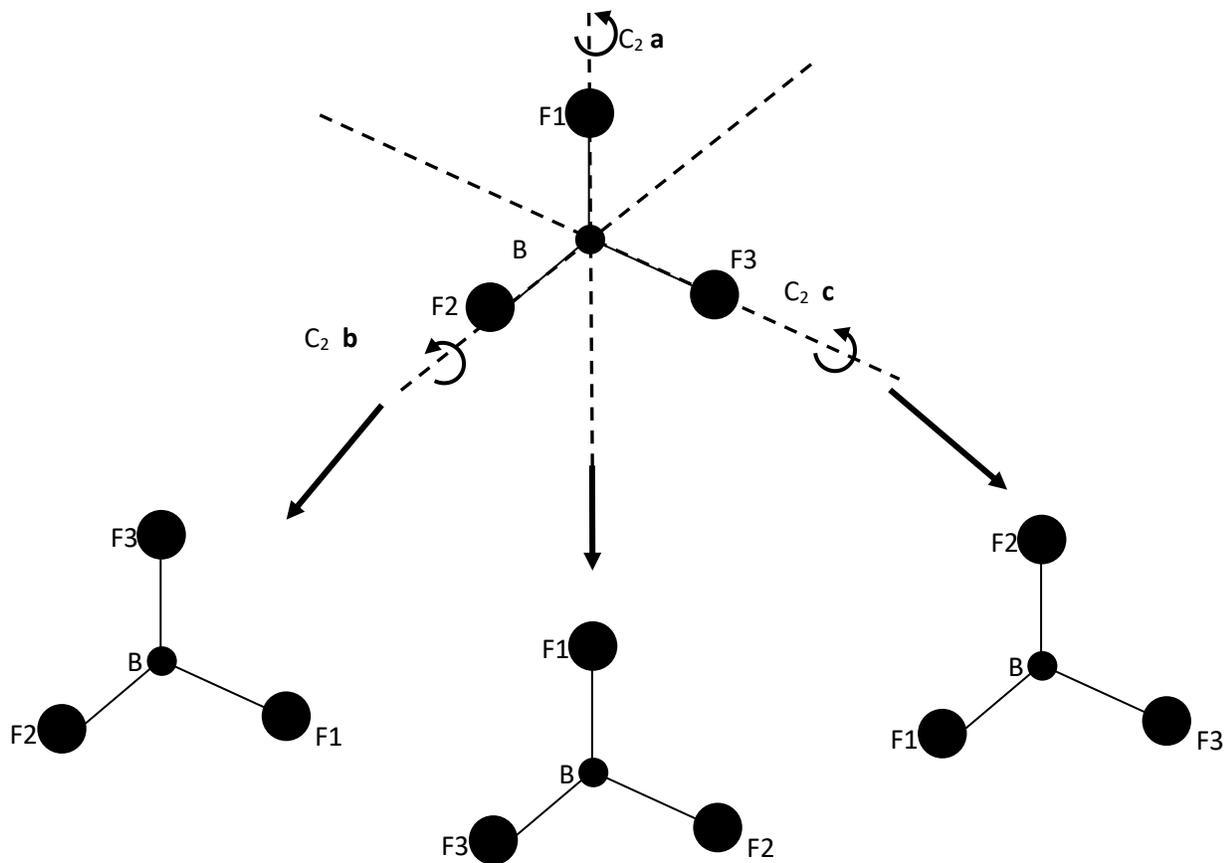


Fig.3 : Exemple de C_2 secondaire cas de la molécule du BF_3

I-1.2.4. l'axe d'ordre infini

Dans les molécules linéaires, la rotation de n'importe quel angle au tour de l'axe qui passe par tous les atomes de la molécule linéaire conduit à une figure indistincte à ce de départ. L'axe de l'ordre infini noté : C_∞

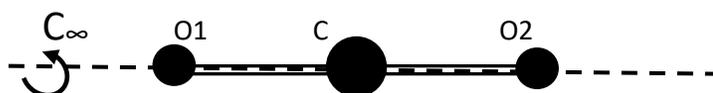


Fig.4. Exemple d'un axe C_∞ cas de la molécule du CO_2

I-1.3. Les plans de symétrie

Par exemple la molécule d'eau H_2O possède deux plans de symétrie qui sont montrés sur la figure suivante et notés σ

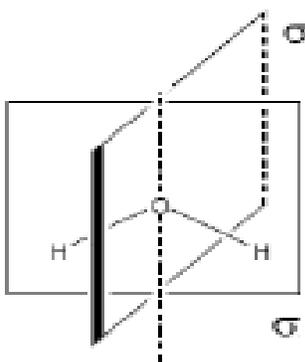


Fig.5. Les plans de symétrie de la molécule d'eau

I-1.3.1. Les plans verticaux

Ce type des plans de symétrie contenant l'axe principale et généralement sont repérés par les axes de la base x,y,z . les plans verticaux sont symboles : σ_v

Dans l'exemple de la molécule d'eau les deux plans sont des σ_v .

I-1.3.2. Les plans horizontaux

Les plans de symétrie horizontaux sont perpendiculaires à l'axe principal et notés σ_h .

Par exemple la molécule de CO_2 possède un nombre infini des plan verticaux et un plan horizontal.

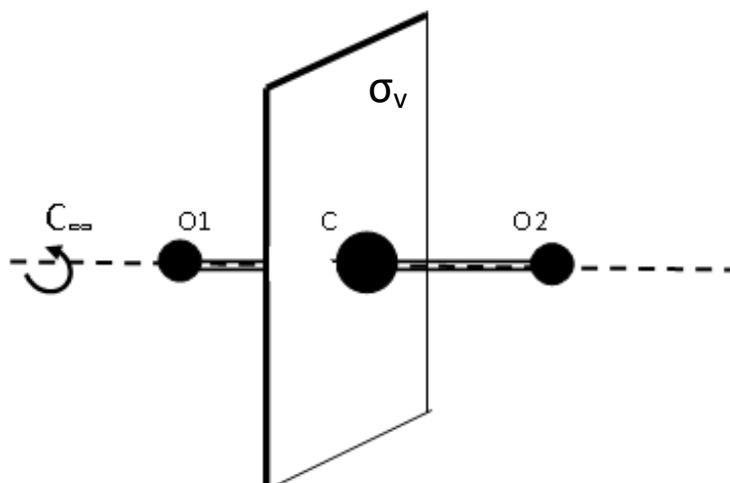


Fig.6. Exemple du σ_v cas de la molécule du CO_2

I-1.4. Axe de symétrie impropre S_n

Il définit une opération de rotation C_n suivie d'une réflexion par rapport à un plan σ_h . L'allène (Fig.7) présente un axe S_4 . L'hydrogène en rouge se transforme en l'hydrogène en violet par la suite des opérations (d'ailleurs commutatives, cf. 2.1) : i) rotation de $2\pi/4$ autour de S_4 (opération C_4) ; ii) symétrie par rapport au plan σ_h . Ici encore la présence d'un axe S_n implique plusieurs opérations.

On vérifie aisément que S_n^2 correspond à une rotation C_n^2 . D'autre part, $S_n^n = E$ si n est pair : il y a eu une rotation de $C_n^n = E$ et un nombre pair de symétries planes, donc retour dans le plan initial. Si n est impair, il y a eu rotation de $C_n^n = E$ et un nombre impair de symétries planes, d'où $S_n^n = \sigma_h$. Pour le benzène, l'axe C_6 est aussi un axe S_3 et S_6 . L'opération S_2 est identique à l'inversion i .

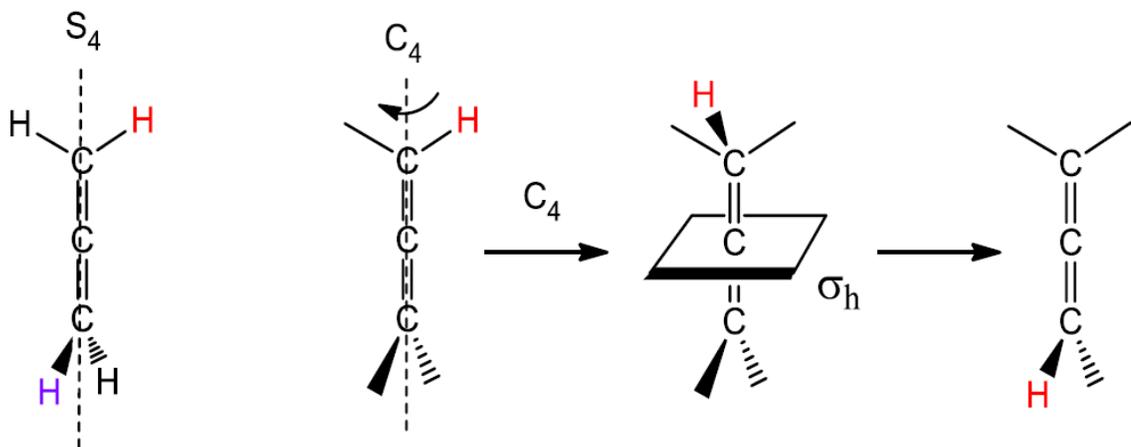


Fig. 7. Axe S_4 de l'allène et décomposition de l'opération S_4 .

I-1.5. Centre de symétrie ou centre d'inversion

Il est noté i . Si un centre d'inversion est présent au point O , l'opération transforme M en M' tel que $OM' = -OM$. Les molécules CO_2 , C_2H_4 , le benzène possèdent un centre de symétrie.

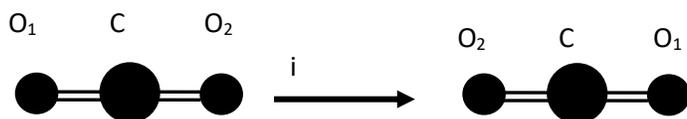
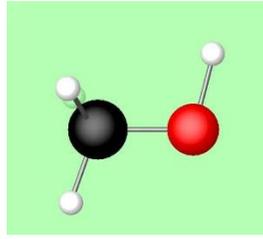


Fig.8. Exemple d'un **centre d'inversion** cas de la molécule du CO_2

I-2. Nomenclature et procédure d'identification des groupes de symétrie

Nous nous limitons ici aux principaux groupes rencontrés en chimie. La procédure d'identification du groupe de symétrie d'une molécule est résumée dans la Fig. 9. On regarde s'il existe un axe de symétrie :

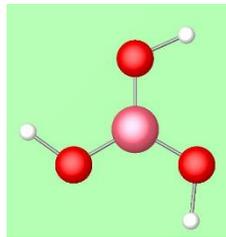
- si « non », mais qu'il existe un plan, on a le groupe C_s : par exemple la molécule du Méthanol (CH_3OH)



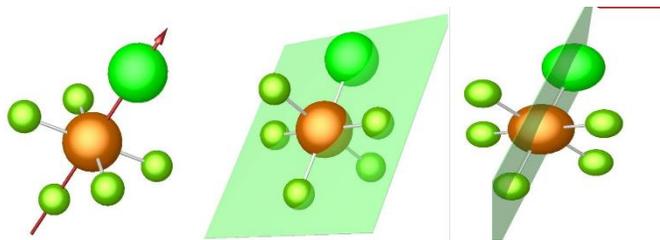
S'il n'y a pas de plan, mais un centre, on a le groupe C_i . S'il n'y a ni plan ni centre, il n'y a aucun élément de symétrie à proprement parler, à part l'axe C_1 qui équivaut à l'identité E , c'est le groupe C_1 .

- si « oui », on cherche l'axe principal d'ordre n , puis la présence de n axes C_2 perpendiculaires à C_n . Si « non », on a les groupes C_{nh} , C_{nv} ou C_n , selon qu'il existe respectivement :

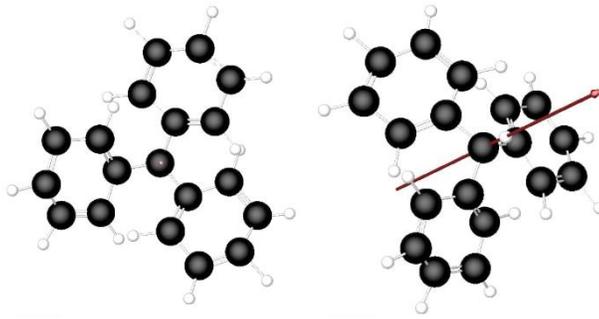
- C_{nh} : Il existe un plan σ_h par exemple la molécule de l'acide borique $B(OH)_3$ appartient au groupe C_{3h} : les éléments de symétrie (E, C_3, σ_h)



- C_{nv} : Il existe n plans σ_v par exemple la molécule de Sulfur chloropentafluoride SF_5Cl appartient au groupe C_{4v} : les éléments de symétrie ($E, C_4, 4\sigma_v$)

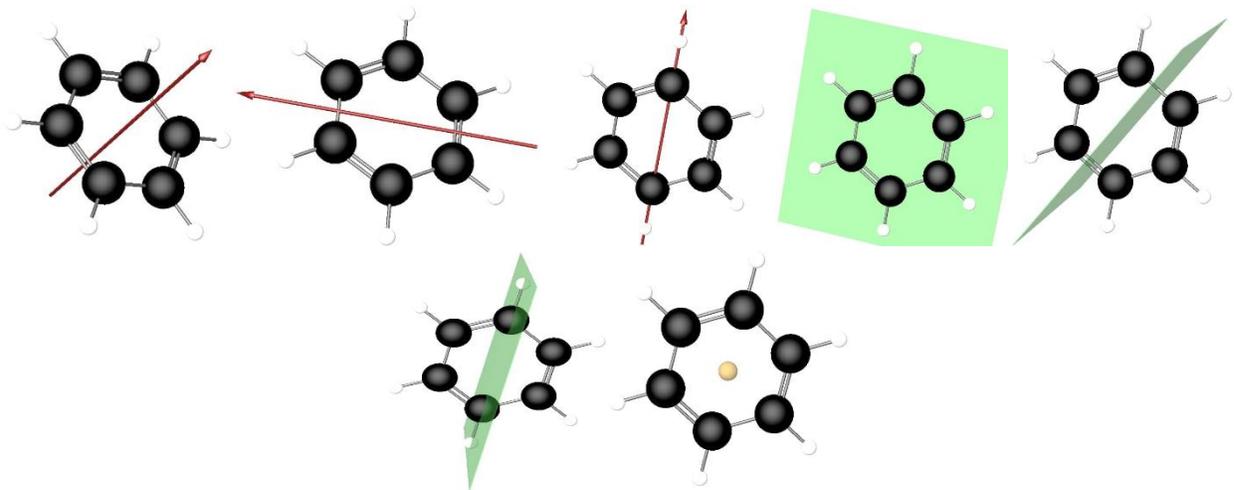


- C_n : Le cas où ni σ_h ni n plans σ_v existent par exemple la molécule de Triphenylméthane $CH(Ph)_3$ appartient au groupe C_3 : les éléments de symétrie (E, C_3).

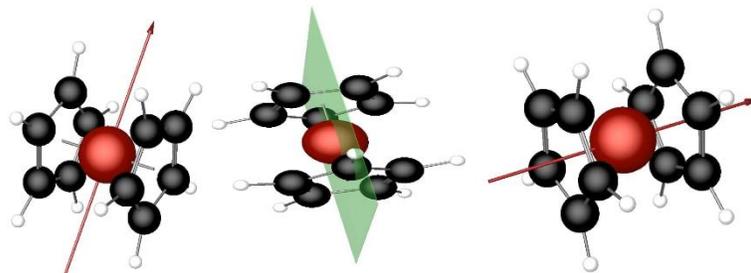


En présence de n axes C_2 on a les groupes D_{nh} , D_{nv} ou D_n comme précédemment :

- D_{nh} : Les éléments de symétrie sont : E , C_n , nC_2 , σ_h et i si n pair par exemple la molécule du Benzène appartient au groupe de symétrie D_{6h} les éléments de symétrie sont : E , C_6 , $6C_2$, σ_h, i .



- D_{nv} : Les éléments de symétrie sont : E , C_n , nC_2 , $n\sigma_v$ par exemple la molécule du Ferrocène $Fe(Cp)_2$ appartient au groupe de symétrie D_{5v} les éléments de symétrie sont : E , C_5 , $5C_2$, $5\sigma_v$



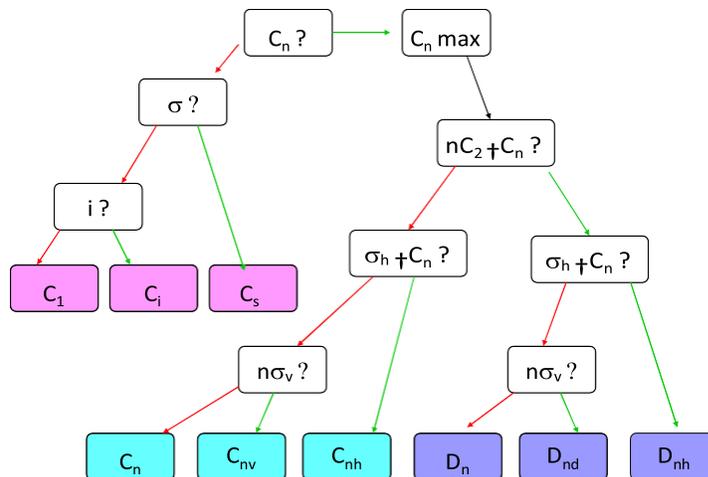
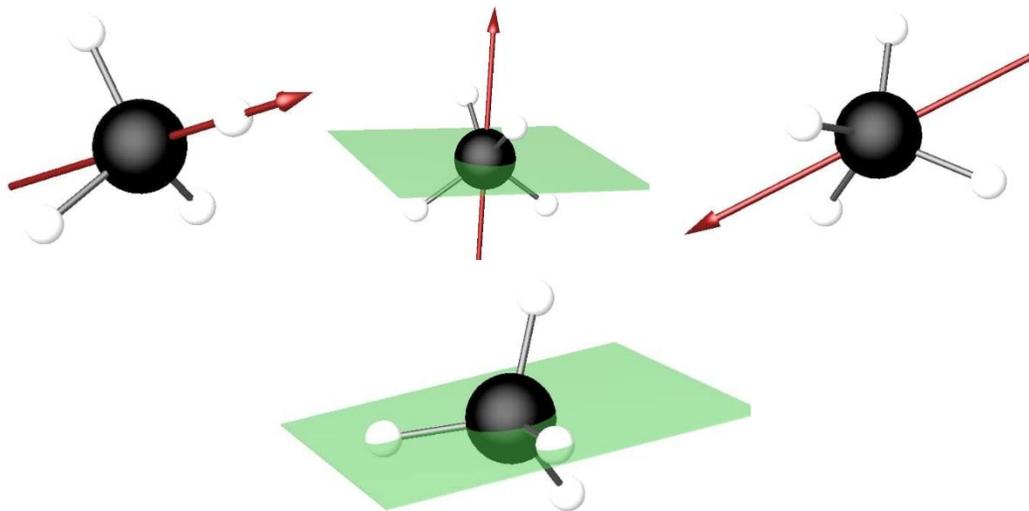


Fig. 9. Procédure dichotomique d'identification du groupe de symétrie d'une molécule. A chaque question (?) la réponse « oui » correspond à une flèche verte, la réponse « non » à une flèche rouge.

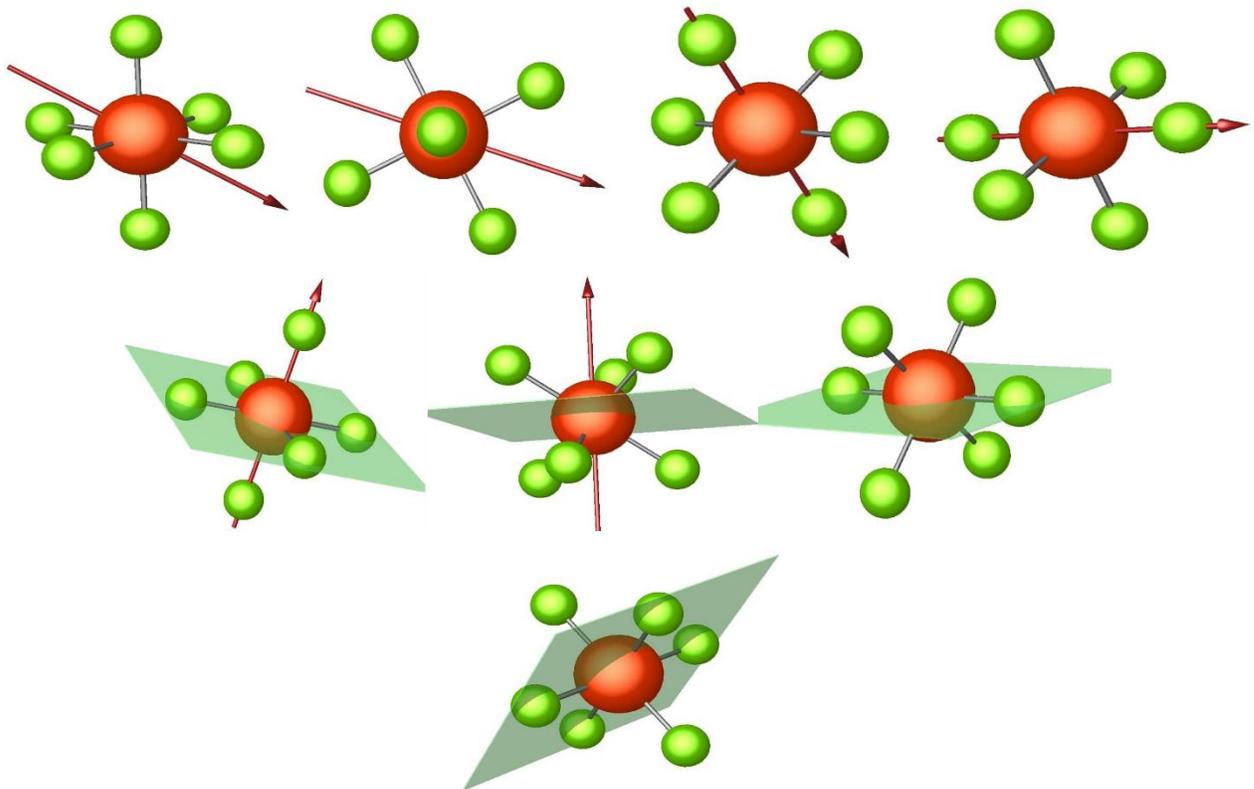
Il existe en outre des groupes de haute symétrie qui sont aisément reconnaissables.

- Le groupe du tétraèdre T_d . C'est celui de toutes les molécules CX_4 : CH_4 , CCl_4 etc.

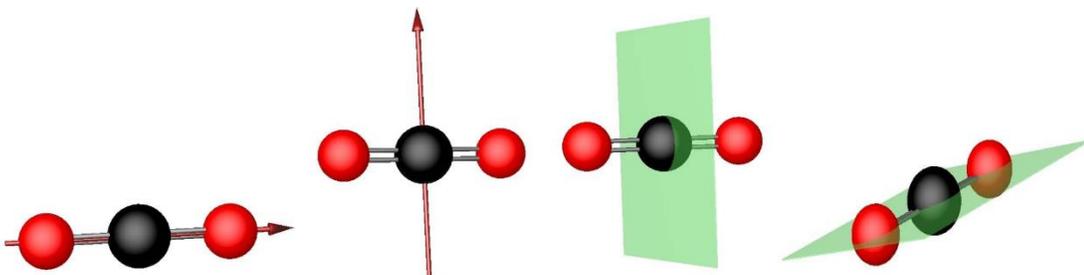
Les éléments de symétrie sont : E , $4C_3$, $3C_2$, $6\sigma_d$, $3S_4$



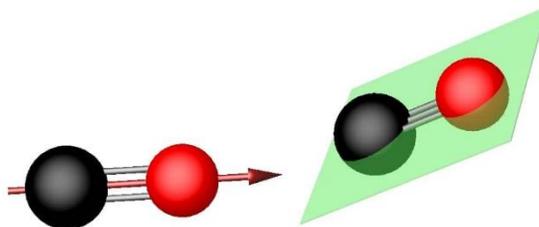
Le groupe de l'octaèdre O_h . C'est celui de complexes « octaédrique » comme $Fe(CN)_6^{4-}$ de SF_6 , etc. Les éléments de symétrie sont : E , $3C_4$, $4C_3$, $9C_2$, $3\sigma_h$, $6\sigma_d$, $4S_6$, $3S_4$, i



- Les molécules linéaires ont un axe C_{∞} . Si elles possèdent un plan σ_h (et donc un centre i , comme H_2 , CO_2 , C_2H_2 etc.) il s'agit du groupe $D_{\infty h}$



Dans le cas contraire (HCl , HCN etc.), il s'agit du groupe $C_{\infty v}$.



I.3. Représentations d'un groupe

I.3.1. Table de multiplication d'un groupe

Puisque le produit de deux éléments d'un groupe appartient au groupe, on peut établir une table de multiplication de dimension $g \times g$ de ce groupe.

La table de multiplication du groupe C_{2v} , dont les éléments sont représentés en Fig. 3, est donnée dans la Table 1.

	E	C_2	σ_1	σ_2
E	E	C_2	σ_1	σ_2
C_2	C_2	E	σ_2	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	E	C_2
σ_2	σ_2	σ_1	C_2	E

Table 1. Table de multiplication des opérations du groupe C_{2v} .

I.3.2. Représentations réductibles et représentations irréductibles : exemple du groupe C_{2v}

Ces notions seront présentées sur un exemple : le groupe C_{2v} et ses représentations dans l'espace euclidien. Considérons tout d'abord (fig. 6) un repère quelconque R_q . Lors d'une opération de symétrie (par exemple la symétrie par rapport à σ_1), transformant un point M (x, y, z) en un point M' (x', y', z') les coordonnées de M' se déduisent de celles de M par une relation matricielle de la forme

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \lambda_{23} \\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & \lambda_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

La matrice de la transformation dépend de la base choisie et ses éléments sont en général nonnuls. Cependant, son caractère ou trace, en général noté χ , somme des termes diagonaux

$$\chi = \lambda_{11} + \lambda_{22} + \lambda_{33},$$

est indépendant, pour chaque opération, du repère¹.

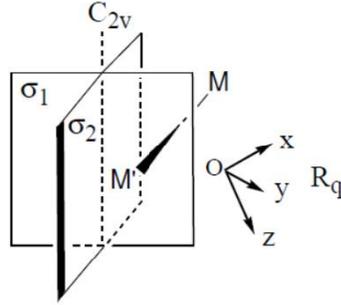


Fig. 6. Les éléments de symétrie du groupe C_{2v} avec un repère quelconque R_q .

Nous nous demandons maintenant s'il n'existe pas un repère plus commode que R_q , qui ferait apparaître les matrices des transformations sous une forme plus simple que (1). On apprécierait, par exemple, que certains de ses éléments devinssent nuls, le plus possible à vraidire, pour simplifier d'éventuels calculs.

En prenant le repère R (l'axe z suivant l'axe C_2 , y dans le plan σ_1 et x dans le plan σ_2), les matrices des 4 opérations du groupe deviennent diagonales.

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Cette représentation (2) présente une particularité. La multiplication de deux de ces matrices revient simplement à multiplier entre eux les éléments occupant la même position ; il n'apparaît jamais de produit d'éléments de positions différentes, comme le montre la multiplication de deux matrices diagonales quelconques :

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \mu_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \mu_3 \end{pmatrix}$$

Comme les 4 matrices 3 X 3 (2) sont une représentation du groupe, elles ont la même table de multiplication que le groupe. Donc l'ensemble des 4 matrices à 1 dimension contenant chacune l'élément en position 1 est aussi une représentation :

E	C ₂	σ ₁	σ ₂
(1)	(-1)	(-1)	(1)

et de même pour les deux autres ensembles formés des éléments en position 2 et en position 3 respectivement. Selon la nomenclature² de la théorie des groupes, ces trois représentations sont appelées B₁, B₂ et A₁.

Les représentations de dimension 3 telle que (1) et (2) sont des représentations réductibles (RR, ou Γ_R) puisqu'on peut les décomposer (les réduire) en 3 représentations de dimension 1. Ces dernières ne peuvent évidemment plus être elles-mêmes réduites et sont des représentations irréductibles (RI, ou Γ_I).

En algèbre linéaire, on définit la somme directe C = A ⊕ B, de deux matrices carrées A de dimension n et B de dimension p comme une matrice de dimension n + p où les éléments de A et B occupent des blocs placés en diagonale, les éléments restants étant nuls, ce que l'on peut écrire de manière condensée :

$$A \oplus B = \begin{pmatrix} (A) & 0 \\ 0 & (B) \end{pmatrix}$$

Cette définition, appliquée par exemple à la matrice C₂ des relations (2) donne

$$C_2 = (-1) \oplus (-1) \oplus (1)$$

L'exemple présenté dans ce paragraphe peut donc être résumé ainsi : « l'espace euclidien à trois dimensions est un espace de représentations du groupe C_{2v} ; une représentation Γ_R dans une base

quelconque de cet espace peut être réduite, par un changement judicieux de cette base, en trois représentations irréductibles $\Gamma_1 : B_1, B_2$ et A_1 », ce que l'on peut écrire symboliquement :

$$\Gamma_R = B_1 \oplus B_2 \oplus A_1$$

La représentation d'ordre 3 ayant pour base un ensemble de trois vecteurs x, y, z , les 3 représentations réduites à une dimension ont pour bases respectives x (B_1), y (B_2) et z (A_1). On dit aussi que x appartient à la RI B_1 , etc.

I.3.3. Table de caractères du groupe C_{2v}

Les tables de caractères constituent les données de base sur les groupes de symétrie. La table de caractère du groupe C_{2v} est présentée en Table 2.

- Dans la ligne du haut, figurent les quatre opérations de symétrie du groupe.
- Dans la colonne de gauche, les diverses représentations irréductibles.
- A l'intersection des lignes et des colonnes on a porté le caractère de la RI de chaque élément. Dans ce cas particulier, toutes les RI sont de dimension 1, de sorte que le caractère se confond ici avec l'unique élément des matrices constituant ces RI : il vaut +1 ou -1 selon qu'un objet appartenant à cette RI est symétrique ou antisymétrique par rapport à l'élément correspondant.
- Les deux colonnes de droite contiennent des renseignements complémentaires souvent précieux pour l'utilisateur : il y est indiqué à quelle RI appartiennent certaines variables utiles. On y retrouve x, y, z . Les R_i sont les vecteurs axiaux de rotation.

C_{2v}	E	C 2	$\sigma_v x$ z	$\sigma_v' y$ z		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Table 2. Table de caractères du groupe C_{2v}

I.4. Tables de caractères des autres groupes

I.4.1. Groupes non axiaux

1. Groupe C_1

C_1	E
A	1

2. Groupe C_s

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

3. Groupe C_i

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	-1	x, y, z	

I.4.2. Groupes C_n

1. Groupe C_2

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

2. Groupe C_3

C_3	E	C_3	C_3^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$			$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (yz, xz)$

3. Groupe C_4

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)

4. Groupe C_5

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 5)$
A	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^3 \\ \varepsilon^2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^4 \\ \varepsilon \end{array} \right\}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^4 \\ \varepsilon \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right\}$		$(x^2 - y^2, xy)$

5. Groupe C_6

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right\}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right\}$		$(x^2 - y^2, xy)$

6. Groupe C_7

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 7)$
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^3 \\ \varepsilon^3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{3*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right\}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{3*} \\ \varepsilon^3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^3 \\ \varepsilon^{3*} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2 \end{array} \right\}$		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^3 \\ \varepsilon^{3*} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{2*} \\ \varepsilon \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^{3*} \\ \varepsilon^3 \end{array} \right\}$		

7. Groupe C_8

C_8	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1		
E_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} i \\ -i \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -i \\ i \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right\}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} i \\ -i \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -i \\ i \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} i \\ -i \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -i \\ i \end{array} \right\}$		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} i \\ -i \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -i \\ i \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right\}$		

I.4.3. Groupes D_n

1. Groupe D_2

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

2. Groupe D_3

D_3	E	$2C_3(z)$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

3. Groupe D_4

D_4	E	$2C_4(z)$	$C_2(z)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

4. Groupe D_5

D_5	E	$2C_5(z)$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	z, R_z	
E_1	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

5. Groupe D_6

D_6	E	$2C_6(z)$	$2C_3(z)$	$C_2(z)$	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

I.4.4. Groupes C_{nv}

1. Groupe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

2. Groupe C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

3. Groupe C_{4v}

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

4. Groupe C_{5v}

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

5. Groupe C_{6v}

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

I.4.5. Groupes C_{nh}

1. Groupe C_{2h}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

2. Groupe C_{3h}

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E'	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \quad 1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \\ 1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \quad 1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \end{array} \right\}$						(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \quad -1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \\ 1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \quad -1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \end{array} \right\}$						(R_x, R_y)	(xz, yz)

3. Groupe C_{4h}

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E_g	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad i \quad -1 \quad -i \quad 1 \quad i \quad -1 \quad -i \\ 1 \quad -i \quad -1 \quad i \quad 1 \quad -i \quad -1 \quad i \end{array} \right\}$								(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad i \quad -1 \quad -i \quad -1 \quad -i \quad 1 \quad i \\ 1 \quad -i \quad -1 \quad i \quad -1 \quad i \quad 1 \quad -i \end{array} \right\}$								(x, y)	

4. Groupe C_{5h}

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 5)$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E'_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon^* \quad 1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon^* \\ 1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon \quad 1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon \end{array} \right\}$										(x, y)	
E'_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \quad \varepsilon^{2*} \quad 1 \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \quad \varepsilon^{2*} \\ 1 \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon^2 \quad 1 \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon^2 \end{array} \right\}$											$(x^2 - y^2, xy)$
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
E''_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon^* \quad -1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^2 \quad -\varepsilon^{2*} \quad -\varepsilon^* \\ 1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon \quad -1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon^{2*} \quad -\varepsilon^2 \quad -\varepsilon \end{array} \right\}$										(R_x, R_y)	(xz, yz)
E''_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \quad \varepsilon^{2*} \quad -1 \quad -\varepsilon^2 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^{2*} \\ 1 \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon^2 \quad -1 \quad -\varepsilon^{2*} \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon^2 \end{array} \right\}$											

5. Groupe C_{6h}

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_6^3	S_6^5	σ_h	S_6	S_3		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad -1 \quad -\varepsilon \quad \varepsilon^* \quad 1 \quad \varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad -1 \quad -\varepsilon \quad \varepsilon^* \\ 1 \quad \varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad -1 \quad -\varepsilon^* \quad \varepsilon \quad 1 \quad \varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad -1 \quad -\varepsilon^* \quad \varepsilon \end{array} \right\}$												(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad 1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad 1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad 1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \\ 1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad 1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad 1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad 1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \end{array} \right\}$													$(x^2 - y^2, xy)$
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad -1 \quad -\varepsilon \quad \varepsilon^* \quad -1 \quad -\varepsilon \quad \varepsilon^* \quad 1 \quad \varepsilon \quad -\varepsilon^* \\ 1 \quad \varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad -1 \quad -\varepsilon^* \quad \varepsilon \quad -1 \quad -\varepsilon^* \quad \varepsilon \quad 1 \quad \varepsilon^* \quad -\varepsilon \end{array} \right\}$												(x, y)	
E_{2u}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad 1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad -1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \quad -1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \\ 1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad 1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad -1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \quad -1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \end{array} \right\}$													

I.4.6. Groupes D_{nh}

1. Groupe D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_g	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_u	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

2. Groupe D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

3. Groupe D_{4h}

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		(xz, yz)
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

4. Groupe D_{5h}

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$			
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$	
A_2'	1	1	1	-1	1	1	1	-1		(x, y)	
E_1'	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$	
E_2'	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0			
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z		
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1		(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_1''	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	-2	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0			
E_2''	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0			

5. Groupe D_{6h}

D_{6h}	E	$2C_6(z)$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h(xy)$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$			
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$	
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1			
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1			
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1			
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)	
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1			
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1			
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1			
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)		
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0			

6. Groupe D_{8h}

D_{8h}	E	$2C_8$	$2C_8^3$	$2C_4$	$C_2(z)$	$4C_2'$	$4C_2''$	i	$2S_8^3$	$2S_8$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_v$	$4\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1		
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz) $(x^2 - y^2, xy)$
E_{2g}	2	0	0	-2	2	0	0	2	0	0	-2	2	0	0		
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
A_{2u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1		
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	0	0	-2	2	0	0	-2	0	0	2	-2	0	0		
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0		

I.4.6. Groupes D_{nd}

1. Groupe D_{2d}

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
B_1	1	-1	1	1	-1		xy
B_2	1	-1	1	-1	1		(xz, yz)
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	

2. Groupe D_{3d}

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$			
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$	
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1		(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
E_g	2	-1	0	2	-1	0		z	
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	(x, y)		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1			
E_u	2	-1	0	-2	1	0			

3. Groupe D_{4d}

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	-2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

4. Groupe D_{5d}

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z	
E_{1g}	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z	
E_{1u}	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	-2	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0	(x, y)	
E_{2u}	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0		

5. Groupe D_{6d}

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	$-\sqrt{3}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	-1	-2	-1	1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	2	0	-2	0	2	0	-2	0	0		
E_4	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	-1	$\sqrt{3}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

I.4.7. Groupes S_n

1. Groupe S_4

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	z	$x^2 - y^2, xy$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

2. Groupe S_6

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$						(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$						(x, y)	

3. Groupe S_8

S_8	E	S_8	$C_4(z)$	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	z	
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & i & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -i & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -i & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & i & \varepsilon \end{Bmatrix}$								(x, y)	
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i & 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i & 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$									$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* & -i & \varepsilon & -1 & \varepsilon^* & i & -\varepsilon \\ 1 & -\varepsilon & i & \varepsilon^* & -1 & \varepsilon & -i & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$								(R_x, R_y)	(xz, yz)

I.4.8. Groupes cubiques

1. Groupe T

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 3)$
A	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$					$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T	3	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z), (x, y, z)$	(xy, xz, yz)

2. Groupe T_h

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$									$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & -1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & -1 \end{Bmatrix}$									
T_g	3	0	0	-1	1	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	(xz, yz, xy)
T_u	3	0	0	-1	-1	0	0	1	(x, y, z)	

3. Groupe T_d (tétraédrique)

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

4. Groupe O

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	-1	1	1	-1		
E	2	0	2	-1	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	1	-1	0	-1	$(R_x, R_y, R_z), (x, y, z)$	
T_2	3	-1	-1	0	1		(xy, xz, yz)

5. Groupe O_h (octaédrique)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

I.4.9. Groupes icosaédriques

1. Groupe I

I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$		
A	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
T_1	3	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0	-1	$(x, y, z), (R_x, R_y, R_z)$	
T_2	3	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0	-1		
G	4	-1	-1	1	0		
H	5	0	0	-1	1		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, yz, xz)$

2. Groupe I_h

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ		$\varphi_1 = 2\cos 72^\circ$	$\varphi_2 = 2\cos 144^\circ$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z)	$x^2 + y^2 + z^2$	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, yz, xz)$
T_{1g}	3	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	0	-1	3	$-\varphi_1$	$-\varphi_2$	0	-1			
T_{2g}	3	$-\varphi_1$	$-\varphi_2$	0	-1	3	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	0	-1			
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0			
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1			
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	(x, y, z)	$x^2 + y^2 + z^2$	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, yz, xz)$
T_{1u}	3	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	0	-1	-3	φ_1	φ_2	0	1			
T_{2u}	3	$-\varphi_1$	$-\varphi_2$	0	-1	-3	φ_2	φ_1	0	1			
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0			
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1			

I.4.10. Groupes linéaires

1. Groupe $C_{\infty v}$

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$...	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	...	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	...	-1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\Phi$...	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\Phi$...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\Phi$...	0		
...		

2. Groupe D_{∞}

D_{∞}	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$...	∞C_2		
Σ^+	1	1	...	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
Σ^-	1	1	...	-1	R_z	
Π	2	$2\cos\Phi$...	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
Δ	2	$2\cos 2\Phi$...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
Φ	2	$2\cos 3\Phi$...	0		
...		

3. Groupe $D_{\infty h}$

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$...	∞C_2	i	$2S_{\infty}^{\Phi}$...	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	...	1	1	1	...	1	R_z (R_x, R_y)	$x^2 + y^2, z^2$
Σ_g^-	1	1	...	-1	1	1	...	-1		(xz, yz)
Π_g	2	$2\cos\Phi$...	0	2	$-2\cos\Phi$...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
Δ_g	2	$2\cos 2\Phi$...	0	2	$2\cos 2\Phi$...	0		
...		
Σ_u^+	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z (x, y)	
Σ_u^-	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
Π_u	2	$2\cos\Phi$...	0	-2	$2\cos\Phi$...	0		
Δ_u	2	$2\cos 2\Phi$...	0	-2	$-2\cos 2\Phi$...	0		
...		

I.4.11. Groupes doubles

Dans les groupes doubles suivants, R représente l'opération de rotation d'angle 2π . L'opération identité est R^2 .

1. Groupe double D_2

\tilde{D}_2	C_2					
	E	R	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	
$\Gamma_1 \equiv A_1$	1	1	1	1	1	
$\Gamma_2 \equiv B_1$	1	1	1	-1	-1	
$\Gamma_3 \equiv B_2$	1	1	-1	1	-1	
$\Gamma_4 \equiv B_3$	1	1	-1	-1	1	
$\Gamma_5 \equiv E$	2	-2	0	0	0	(α, β)

2. Groupe double D_3

\tilde{D}_3	C_3						
	E	R	C_3^1	C_3^2	$3C_2$	$3C_2R$	
$\Gamma_1 \equiv A_1$	1	1	1	1	1	1	
$\Gamma_2 \equiv A_2$	1	1	1	1	-1	-1	
$\Gamma_3 \equiv E_1$	2	2	-1	-1	0	0	
$\Gamma_4 \equiv E_2$	2	-2	1	-1	0	0	(α, β)
$\Gamma_5 \equiv E_3$			$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} i \\ -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -i \\ i \end{array} \right.$	

3. Groupe double D_4

\tilde{D}_4								
	E	R	C_4^1	C_4^3	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	
	C_4^3R	C_4^1R	C_2R	$2C_2'R$	$2C_2''R$			
$\Gamma_1 \equiv A_1$	1	1	1	1	1	1	1	
$\Gamma_2 \equiv A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	
$\Gamma_3 \equiv B_1$	1	1	-1	-1	1	1	-1	
$\Gamma_4 \equiv B_2$	1	1	-1	-1	1	-1	1	
$\Gamma_5 \equiv E_1$	2	2	0	0	-2	0	0	
$\Gamma_6 \equiv E_2$	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	(α, β)
$\Gamma_7 \equiv E_3$	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	

4. Groupe double \tilde{O}

\tilde{O}									
	E	R	$4C_3^1$	$4C_3^2$	$3C_2$	$3C_4^1$	$3C_4^3$	$6C_2'$	
	$4C_3^2R$	$4C_3^1R$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4^1R$	$6C_2'R$			
$\Gamma_1 \equiv A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	
$\Gamma_2 \equiv A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	
$\Gamma_3 \equiv E_1$	2	2	-1	-1	2	0	0	0	
$\Gamma_4 \equiv T_1$	3	3	0	0	-1	1	1	-1	
$\Gamma_5 \equiv T_2$	3	3	0	0	-1	-1	-1	1	
$\Gamma_6 \equiv E_2$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	(α, β)
$\Gamma_7 \equiv E_3$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	
$\Gamma_8 \equiv G$	4	-4	-1	1	0	0	0	0	

Chapitre II

Introduction aux techniques spectrales d'analyse

II. Introduction aux techniques spectrales d'analyse

II.1. Introduction

L'analyse chimique correspond à un domaine très vaste qui englobe un ensemble de techniques et de méthodes pour déterminer la nature et la composition, voir la structure d'échantillons variés. On la rencontre dans de nombreux secteurs qui vont des plus traditionnels comme ceux de la chimie ou la pharmacie, aux secteurs de la biochimie, de l'agroalimentaire, au diagnostic médical, de l'environnement ou de la sécurité (police scientifique...).

La spectroscopie ou spectrométrie est l'étude expérimentale des spectres du rayonnement électromagnétique par des procédés, d'observation et de mesure avec décomposition des radiations en ondes monochromatiques. La spectroscopie s'intéresse en général au spectre d'absorption ou au spectre d'émission d'un objet. Elle fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules grâce à l'analyse de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière. Pratiquement les techniques spectrales sont utilisées pour l'identification d'un composé organique.

II.2. Rappels sur le domaine spectral :

La lumière ou rayonnements électromagnétique est une forme d'énergie qui se propage dans l'espace à très grande vitesse, et n'a pas besoin de support pour transmettre (traverse le vide facilement).

La vibration lumineuse se propage sous forme sinusoïdale dans une direction perpendiculaire aux deux vecteurs pour former une Onde lumineuse.

c'est à dire une onde, transversale elle est caractérisée par :

- Vitesse C : la célérité (vitesse) de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m/sec)
- Fréquence : C'est le nombre d'oscillations qui se produisent en une seconde
- Longueur d'onde λ : C'est la distance entre deux maxima/minima successifs d'une onde
- Amplitude

La lumière peut être décrite aussi comme un flux de particules élémentaires, les **photons** (rem : noms donné par G.L. Lewis en 1926).

L'ensemble des ondes électromagnétiques forme le spectre électromagnétique qui couvre en fait un très vaste domaine d'énergie. De manière restrictive, on appelle lumière toute onde électromagnétique qui provoque une sensation visuelle sur l'oeil humain, ce qui est le cas pour les

longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm. On distingue en fait plusieurs types de spectroscopie basés chacun sur l'absorption d'énergie dans un domaine particulier de ce spectre.

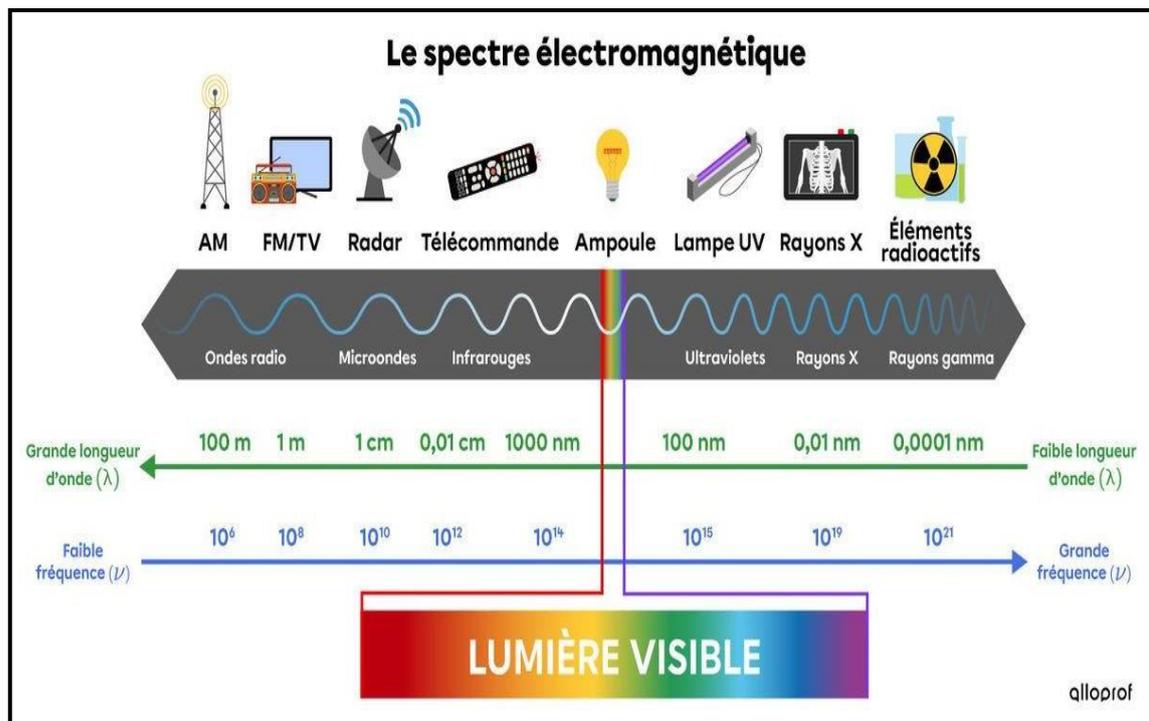


Figure 01. Illustration du spectre électromagnétique .

- **le rayonnement γ** est produit par la radioactivité lors de la désexcitation d'un noyau. Ils sont donc en particulier émis par les matériaux radioactifs et les réacteurs nucléaires. Ils sont dangereux pour les cellules humaines. Les spectres des rayons γ sont caractéristiques de l'espèce nucléaire.
- **Les rayons X** sont produits lors des transitions électroniques de haute énergie. Ils correspondent à des modifications dans l'état des électrons internes. De ce fait, ils ne dépendent pas des combinaisons chimiques dans lesquelles les atomes sont engagés.
- **Le rayonnement infrarouge** est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, la spectroscopie **infrarouge** est employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les spectres sont dus à des modifications dans l'état de rotation et de vibration des molécules.
- Les **micro-ondes** sont de longueur d'onde intermédiaire entre l'infrarouge et les ondes de radiodiffusion. Le terme de micro-onde provient du fait que ces ondes ont une longueur d'onde plus courte que celles de la bande VHF, utilisée par les radars pendant la Seconde Guerre mondiale. On peut citer dans cette catégorie la spectroscopie de rotation en micro-onde qui

est concernée par les mouvements de rotation des molécules.

□ **Les ondes radio** sont produites par des courants électriques de haute fréquence . Une spectroscopies se rattachant à cette région est la résonance magnétique nucléaire (RMN). La technique consiste à induire des transitions entre les niveaux énergétiques que peuvent occuper les spins de certains noyaux sous l'action d'un champ magnétique intense.

II.3. Les différents processus d'interaction rayonnement-matière

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière peut prendre différentes formes qui sont à la base de tous les phénomènes spectroscopiques :

II.3.1. L'absorption

Lorsqu'un atome est soumis à une onde lumineuse, il peut absorber un photon. L'atome, initialement dans un état d'énergie électronique E_a , passe alors dans un état électronique d'énergie supérieure $E_b > E_a$.

II.3.2. L'émission

La présence d'un rayonnement incident peut induire un atome excité à émettre un photon ayant les mêmes caractéristiques que les photons incidents. Ce processus est à la base du fonctionnement des lasers

II.3.3. La diffusion

La **diffusion** est le phénomène par lequel un rayonnement, comme la lumière, le son ou une particule en mouvement, est dévié dans de multiples directions par une interaction avec d'autres objets.

II.3.4. Les énergies d'une molécule

Une molécule en mouvement possède quatre types d'énergies :

L'énergie électronique qui est dû aux mouvements des électrons de la molécule. L'énergie de translation, de rotation et de vibration est dû aux mouvements de la molécule, la somme de ces trois termes représentent l'énergie cinétique globale de la molécule.

En spectroscopie d'absorption seules les énergies quantifiées interviendront (Energie de vibration des atomes, de rotation des molécules et l'énergie des électrons), tandis que l'énergie cinétique de translation n'est pas quantifiée, donc n'interviendrapas en spectroscopie d'absorption car elle dépend uniquement de la température ($E_{\text{Translation}} = 3/2 kT$; k est la constante de Boltzmann).

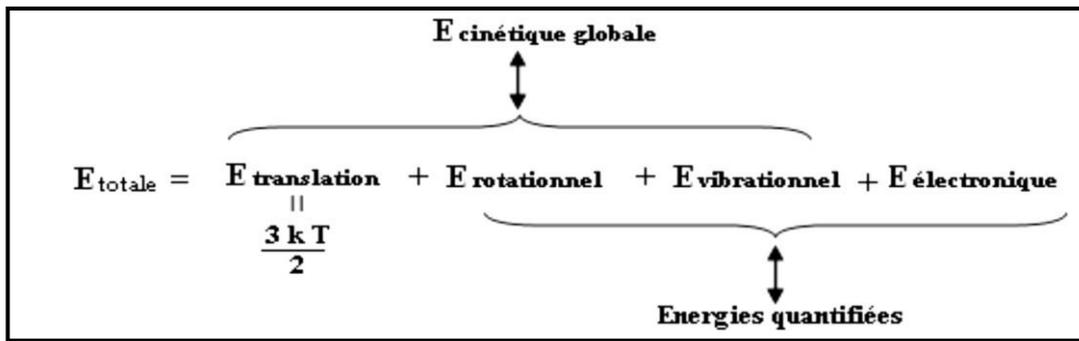


Figure 02. Divers types d'énergies moléculaires

Les divers types d'énergies moléculaires (électroniques, vibrationnelle, ou spin nucléaire) sont quantifiés ceci signifie que seules certaines énergie sont permises. La molécule peut être excitée de son état d'énergie le plus bas (état fondamental) à un état d'énergie plus élevé (état excité) par un photon (quantum d'énergie) de radiation électromagnétique de longueur d'onde approprié.

Les énergies de vibration des atomes, de rotation des molécules et l'énergie des électrons sont toutes quantifiées.

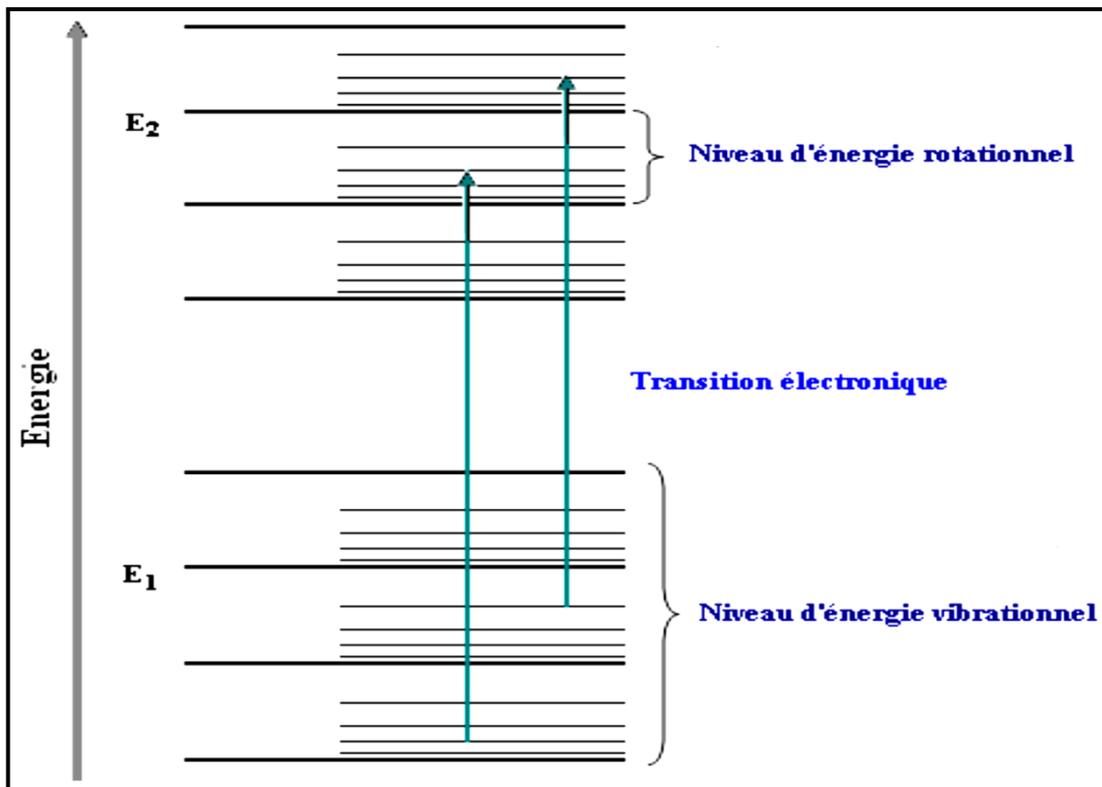


Figure 03. Niveaux d'énergie moléculaire.

La matière (atome, ion ou molécule) ne peut exister qu'à certains états énergétiques discrets. De plus, le passage d'un corps de son état fondamental à un de ses états excités ne peut se faire que

par absorption du quanta d'énergie représentant la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. Ainsi, un corps traversé par un rayonnement électromagnétique n'absorbera que les photons possédant l'énergie permettant à ce corps d'atteindre un état excité. Il restera ensuite dans cet état un bref instant (10-13 s) avant de se relaxer à son état fondamental en réémettant l'énergie absorbée sous forme de chaleur et/ou d'onde électromagnétique.

Suite à l'échange d'énergie, le rayonnement électromagnétique entraîne une perturbation du mouvement interne moléculaire. Il se produit une transition d'un niveau d'énergie vers un autre niveau d'énergie dépendant du mouvement provoqué.

Tableau 01. Les effets d'interaction rayonnement-matière

Radiation absorbée	Effet sur la matière
Ondes radio	Transitions de spins nucléaires (résonance magnétique nucléaire RMN)
Micro-onde	Rotation moléculaire. Transitions de spins électroniques (résonance paramagnétique électronique RPE)
Infrarouge	Rotation et vibration moléculaire
Visible et ultraviolet	Saut des électrons de valence
Rayons X	Extraction des électrons des couches internes de l'atome

II.4. Principes de l'absorption

La spectroscopie d'absorption est la plus répandue. Des quanta d'énergies apportées par les ondes électromagnétiques frappent l'échantillon et sont absorbés. La quantité d'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde du faisceau incident puisque suivant la valeur de la fréquence ν de la radiation électromagnétique, différentes transitions peuvent se produire entre les divers états d'énergie propre aux molécules de l'échantillon.

Si l'on représente l'énergie absorbée en fonction de la fréquence ν on trouve en général une série de raies ou de bande d'absorption dont la position, l'intensité, la largeur et la forme vont se révéler précieuses pour le chimiste, c'est ce que l'on appelle un spectre.

II.4.1. Classification :

- Selon phénomène mis en jeu :** Absorption ou Emission
- Nature de la matière :** Atomique ou moléculaire
- Domaine du spectre :** Rx, UV-Vis , IR, ...

- **Nature de transitions :** Electronique ,Vibration, Rotation

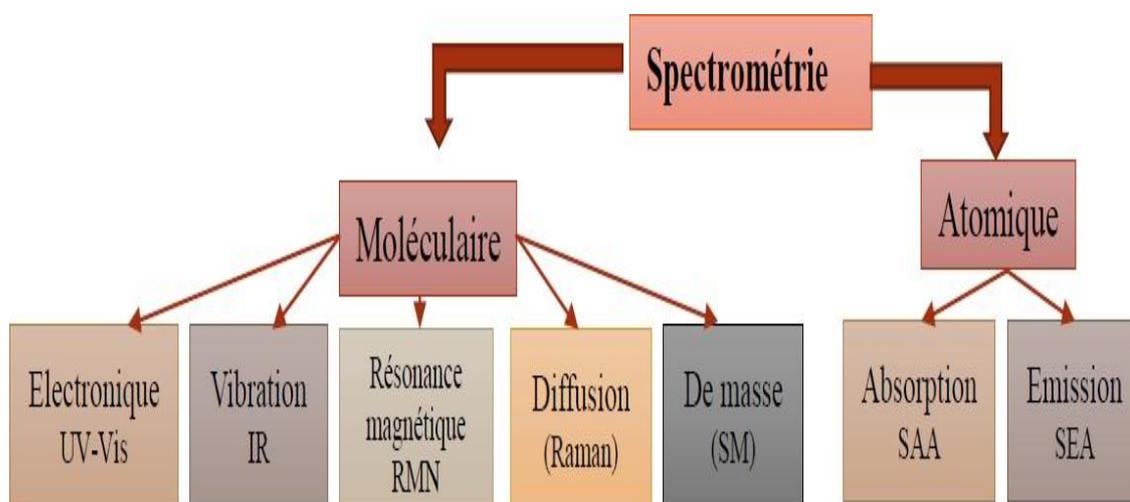


Figure 04. Classification des techniques spectrales selon la nature de la matière et le phénomène mise en jeu

II.5. Types des spectroscopies :

Les principaux types de spectroscopie utilisé sont:

II.5.1. Spectroscopie UV-visible:

Basée sur l'absorption d'une énergie élevée ($\lambda = 200 - 800 \text{ nm}$) permettant aux électrons de valence des atomes et des molécules de passer d'un état fondamental à un état excité (transitions électroniques).

II.5.2. Spectroscopie infrarouge (IR):

Fait intervenir une énergie plus faible ($\lambda = 1 - 100 \text{ cm}$) ne permettant que des transitions vibrationnelles ou rotationnelles au sein de molécules. C'est-à-dire que ces radiations permettent notamment à des liaisons covalentes d'atteindre des modes de vibration d'énergie plus élevée.

II.5.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN):

Elle utilise les ondes radios (très peu énergétiques) qui ne permettent que des transitions d'états de spin des noyaux des atomes.

II.6. Applications des techniques spectrales:

La spectrophotométrie est utilisée dans divers domaines : chimie, pharmacie, environnement, agroalimentaire, biologie etc..., aussi bien au laboratoire que sur site industriel.

Exemple : Dans l'industrie pharmaceutique, de nombreux dosages de médicaments sont réalisés par spectrophotométrie d'absorption UV-VIS.

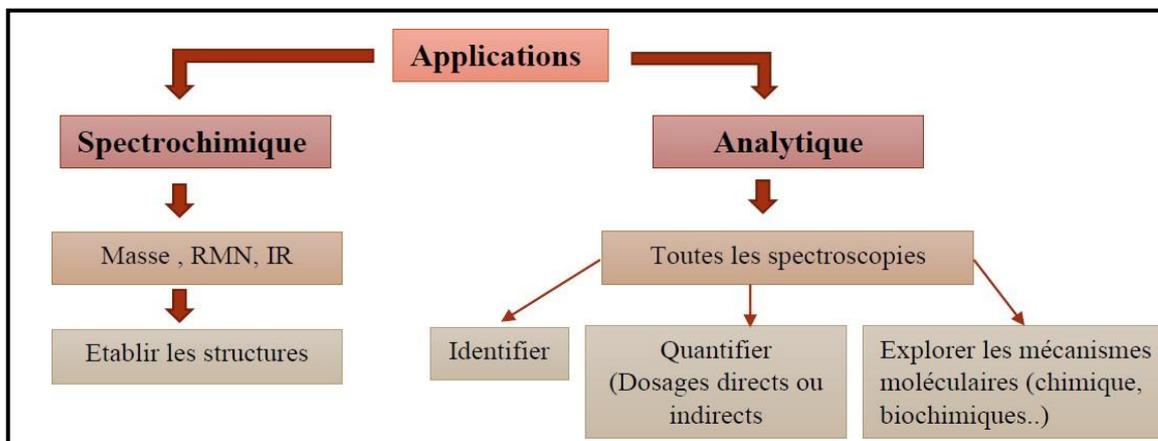


Figure 05 . Différentes applications des techniques spectrales

Chapitre III

La Spectroscopie

UV-Visible

III. La Spectroscopie UV-Visible

III.1. Définition :

La spectroscopie UV-Vis est une technique analytique qui mesure la quantité de longueurs d'onde discrètes de lumière UV ou visible qui sont absorbées ou transmises à travers un échantillon par rapport à un échantillon de référence ou à blanc. Cette propriété est influencée par la composition de l'échantillon, fournissant potentiellement des informations sur ce qu'il y a dans l'échantillon et à quelle concentration. Étant donné que cette technique de spectroscopie repose sur l'utilisation de la lumière, considérons d'abord les propriétés de la lumière.

La lumière a une certaine quantité d'énergie qui est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde. Ainsi, les longueurs d'onde plus courtes de la lumière transportent plus d'énergie et les longueurs d'onde plus longues transportent moins d'énergie. Une quantité spécifique d'énergie est nécessaire pour promouvoir les électrons d'une substance à un état d'énergie plus élevé que nous pouvons détecter comme absorption. Les électrons dans différents environnements de liaison dans une substance nécessitent une quantité d'énergie spécifique différente pour promouvoir les électrons à un état d'énergie plus élevé.

C'est pourquoi l'absorption de la lumière se produit pour différentes longueurs d'onde dans différentes substances. Les humains sont capables de voir un spectre de lumière visible, d'environ 380 nm, que nous voyons comme violet, à 780 nm, que nous voyons comme rouge.¹ La lumière UV a des longueurs d'onde plus courtes que celle de la lumière visible jusqu'à environ 100 nm. Par conséquent, la lumière peut être décrite par sa longueur d'onde, ce qui peut être utile en spectroscopie UV-Vis pour analyser ou identifier différentes substances en localisant les longueurs d'onde spécifiques correspondant à l'absorbance maximale

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique .

III.2. Principe :

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (160 à 665 kJ·mol⁻¹). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

L'absorption de photons se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les orbitales moléculaires (les électrons des liaisons σ et π ainsi que les non liants n) de l'état fondamental et les niveaux non occupés des états excités (σ^* et π^*). Chaque transition est caractérisé à la fois par sa longueur d'onde λ_{\max} et par son coefficient d'absorption molaire : ϵ_{\max} à cette longueur d'onde

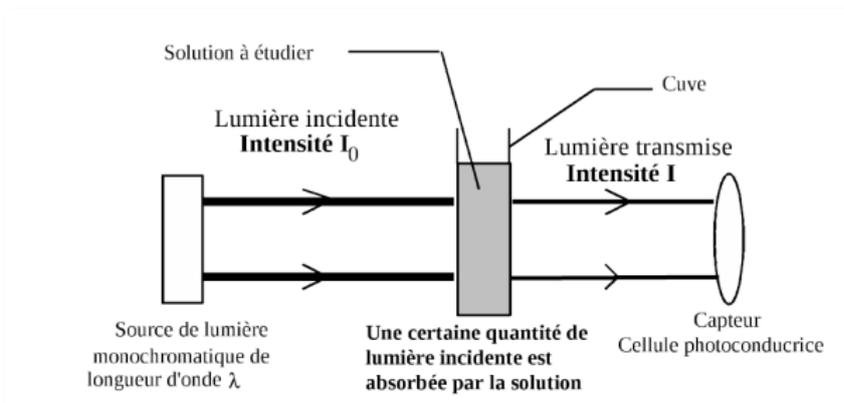


Figure 02 : Schéma montrant le principe du système UV-Vis.

III.3. Domaine spectral :

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

- visible : 800 nm - 400 nm.
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm. Domaine UV utilisable en analyse : 190 –400 nm.

Donc le lointain UV n'est pas accessible aux mesures de ces conditions. Domaine visible utilisable en analyse : 400 –800 nm

III.3.1. Propriétés des UV

210-280nm propriétés bactéricide (désinfection) UV-C. 280-315nm favorise la production de la vitamine D qui est anti rachitique (assimilation du Calcium) UV-B. 315-400nm favorise la pigmentation de la peau UV-A.

III.3.2. Règle de sélection :

Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale occupée et une orbitale moléculaire excitée vacante. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises [8].

Les règles de sélection déterminent si une transition est permise (active) ou interdite (inactive).

Les Transitions sont permise si :

-L'énergie du photon est égale à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité

-Elles provoquent une variation du moment dipolaire électrique.

III.4. Les différents types de transition :

Les types d'électrons rencontrés : σ , π et n.

Les électrons σ : Caractérise les liaisons saturées (fortement liées)

Les électrons π : Caractérise les liaisons insaturées (faiblement liées)

Les électrons n : doublet non liant.

Pour des orbitales de type σ , π et n: Transitions électroniques : passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires anti liantes non remplies

III.4.1. La transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$:

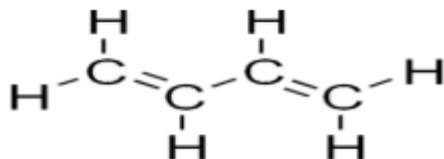
La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm.

III.4.2. La transition $n \rightarrow \sigma^*$:

Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ^* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV. Exploitable par les appareils usuels si $\lambda \geq 200\text{nm}$.

III.4.3. La transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

Exploitable selon la structure de la molécule (pour $\lambda > 200\text{nm}$). Elles apparaissent dans le spectre des molécules conjuguées (Butadiène, hexadiène).



Elles portent le nom de Bande K. K: Konjugierte (allemand). Le coefficient d'absorption molaire est élevé ($\epsilon > 10\ 000$).

III.4.4. La transition $n \rightarrow \pi^*$:

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π^* . Elle s'observe pour les molécules contenant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres (n) appartenant à un système insaturé. Elles ont leur origine dans les groupements tels que ; (C=O ; N=O ; N=N ; etc)

Le coefficient d'absorption molaire est généralement faible ($\epsilon < 100$).

On les appelle Bande R (Radicalaire)

Il existe également d'autres bandes :

Bandes B (Benzénoïdes) :

- Elles sont également dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$.
- Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques ou hétéroaromatiques.

Bandes E (Ethylniques) :

- Elles sont également dues à une transition électronique $\pi \pi^*$.
- Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques.
- Elles ne dépassent rarement 210nm.
- ϵ max varie entre 2 000 et 14 000.

III.5. Loi d'absorption de la lumière-Loi de Beer-Lambert :

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l. Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise.

De manière générale, l'absorption est bien représentée par la loi de Beer et Lambert :

$$A_\lambda = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon_\lambda l c$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente.

I : intensité transmise.

l : est la distance traversée par la lumière (largeur de la cuve en cm).

C : est la concentration molaire.

Le terme: $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A) ou densité optique.

$I/I_0 = T$ est la transmission (% T est la transmittance)

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire ; Il dépend de la température, de la nature de la substance et enfin de la longueur d'onde.

L'unité de ϵ est en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ quand on parle de coefficient d'absorption molaire et $\text{l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ quand on parle de coefficient d'absorption spécifique.

On écrit la loi sous la forme :

$$A = -\log T = \epsilon lc$$

III.5.1. Condition d'utilisation de la loi de Beer et Lambert:

- La lumière doit être monochromatique.
- Les solutions doivent être diluées (Concentration faibles).
- Les solutions utilisées ne doivent pas être colloïdales. (homogène) Ce qui éviterait les pertes de rayonnement par réflexion ou diffusion.

❖ Applications de la loi de Beer-Lambert :

Cette loi est utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés. Pour des composés incolores, il est parfois possible de fabriquer des complexes colorés. Cette loi n'est valable que pour les faibles concentrations est en général pour des absorbances inférieures à 1. La loi de Beer-Lambert est également utilisée dans certains détecteurs comme ceux utilisés en HPLC.

III.5.2. Additivité de la loi de Beer-Lambert

Si l'on a un mélange de substances C1, C2, C3,...,Cn et que celui-ci est traversé par un rayonnement monochromatique, alors la DO totale du mélange est égale à la somme des densités optiques partielles dues à chaque substance:

$$(DO)_T = (DO)_1 + (DO)_2 + (DO)_3 + \dots + (DO)_n$$

$$(DO)_T = \epsilon_1 C_1 l + \epsilon_2 C_2 l + \epsilon_3 C_3 l + \dots + \epsilon_n C_n l$$

III.6. Spectre d'absorption UV/Visible :

En UV/Visible on peut représenter $T=I/I_0=f(\lambda)$ ou $A=f(\lambda)$ ou $\epsilon=f(\lambda)$

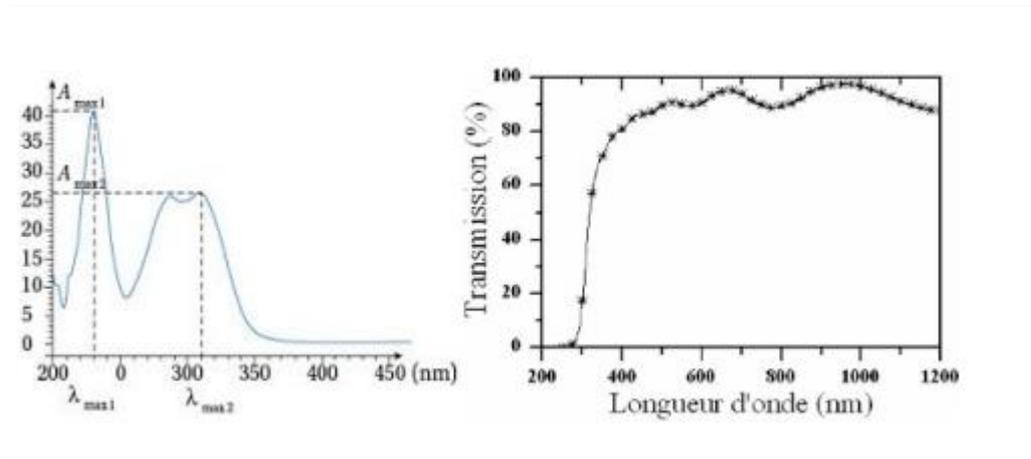


Figure 03 : exemple de spectre d'absorption

Le minimum de transmission correspond au maximum de l'absorbance. Ce spectre possède deux bandes. Chaque bande est caractérisée par un λ_{\max} (λ_{\max} : Le composé absorbe fortement à cette longueur d'onde).

Remarque : Les spectres UV/Visible fournissent souvent des renseignements insuffisants sur la structure des composés.

- **Le solvant :**

Le choix du solvant est important dans cette technique. Il doit être :

- Inerte vis-vis du soluté.
- Transparent à la longueur d'onde utilisée.

Quelques exemples de solvant :

Cyclohexane : Transparent au-delà de 210 nm.

Hexane: Transparent au delà de 210 nm.

Eau distillée: Transparent au delà de 200 nm.

Chloroforme: Transparent au delà de 230 nm.

Le solvant doit être débarrassé de toutes ses impuretés avant d'être utilisé.

III.7. Appareillage :

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible à mono faisceau.

On dissout la substance à analyser dans un solvant et la solution obtenue est versée dans une cuve destinée à être placée dans le spectromètre. Afin de ne pas fausser les mesures la cuve et le solvant choisis ne doivent pas absorber les rayonnements émis par le spectroscopie.

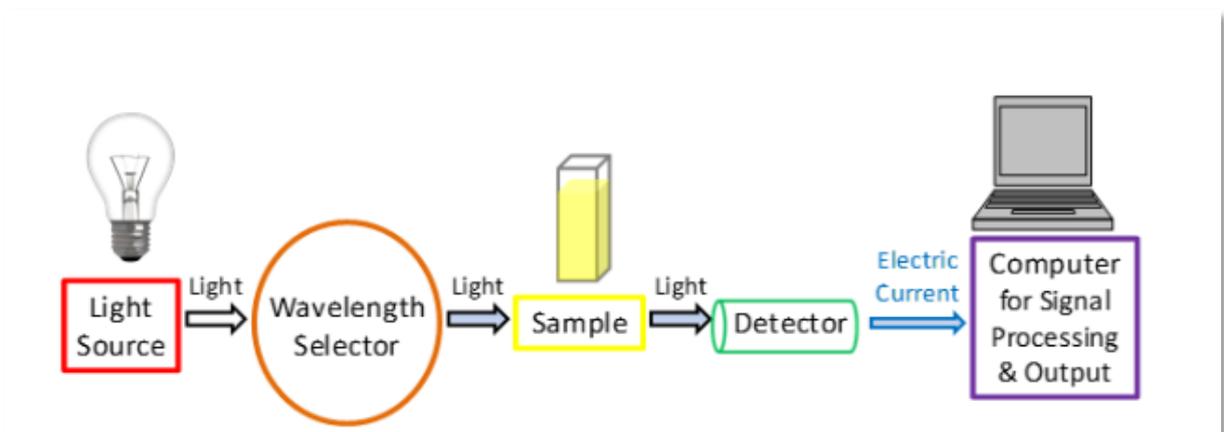


Figure 04 : Un schéma simplifié des principaux composants d'un spectrophotomètre UV-Vis.

III.7.1. Source : En tant que technique basée sur la lumière, une source stable capable d'émettre de la lumière sur une large gamme de longueurs d'onde est essentielle. Une seule lampe au xénon est couramment utilisée comme source de lumière à haute intensité pour les plages UV et visible. Les lampes au xénon sont cependant associées à des coûts plus élevés et sont moins stables par rapport aux lampes au tungstène et aux halogènes.

Pour les instruments utilisant deux lampes, une lampe au tungstène ou halogène est couramment utilisée pour la lumière visible, tandis qu'une lampe au deutérium est la source commune de lumière UV. Comme deux sources lumineuses différentes sont nécessaires pour balayer à la fois les longueurs d'onde UV et visible, la lumière source dans l'instrument doit changer pendant la mesure. En pratique, cette commutation se produit généralement pendant le balayage entre 300 et 350 nm où l'émission lumineuse est similaire des deux sources lumineuses et la transition peut être effectuée plus en douceur.

III.7.2. Monochromateur : Un monochromateur sépare la lumière en une bande étroite de longueurs d'onde. Il est le plus souvent basé sur des réseaux de diffraction qui peuvent être tournés pour choisir les angles entrants et réfléchis afin de sélectionner la longueur d'onde de lumière souhaitée. La fréquence de sillon du réseau de diffraction est souvent mesurée en nombre de sillons par mm. Une fréquence de sillon plus élevée fournit une meilleure résolution optique mais une plage de longueurs d'onde utilisable plus étroite. Une fréquence de rainure inférieure fournit une plage de longueurs d'onde utilisable plus grande mais une moins bonne résolution optique. 300 à 2000 rainures par mm sont utilisables à des fins de spectroscopie UV-Vis, mais un minimum de 1200 rainures par mm est typique. La qualité des mesures spectroscopiques est sensible aux imperfections physiques du réseau de diffraction et du montage optique. Par conséquent, les réseaux de diffraction réglés ont tendance à avoir plus de défauts que les réseaux de diffraction holographiques blazés.³ Les réseaux de diffraction holographiques blazés ont tendance à fournir des mesures de bien meilleure qualité.

III.7.3. Détecteur : Le détecteur convertit en un signal électrique l'intensité de la radiation lumineuse qui l'atteint. Sa sensibilité dépend de la longueur d'onde. On utilise soit un tube photomultiplicateur soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium). Pour les appareils dits « simultanés » qui ne possèdent pas de monochromateur mais un système dispersif, on mesure les intensités lumineuses à toutes les longueurs d'onde pratiquement au même instant en alignant un grand nombre de détecteurs quasi ponctuels pour former une barrette de diodes. Le seuil photoélectrique, de l'ordre de 1 eV, permet de prolonger la plage de détection jusqu'à 1,1 mm.

L'efficacité d'un tube photomultiplicateur-dispositif très sensible dont la linéarité de la réponse s'étend sur 7 décades, dépend du rendement de la photocathode, qui varie avec la longueur d'onde (par ex. $0,1 e^-/\text{photon}$ à 750 nm), et de l'amplification du signal procuré par la cascade de dynodes (par exemple gain de 6×10^5).

Avec ces valeurs, l'impact de 10 000 photons/s produit un courant de 0,1 nA. Il est difficile pour un photomultiplicateur comme cela le serait pour l'oeil, de comparer avec précision deux intensités lumineuses, en provenance pour l'une, du faisceau de référence et pour l'autre, du faisceau échantillon, lorsqu'elles sont très différentes. C'est pourquoi il est préférable que l'absorbance des solutions ne dépasse pas 1. Avec un instrument dont la lumière parasite est de 0,01 % (mesurée en % de transmittance), l'augmentation de la concentration de la solution ne produira plus de variations significatives du signal au-delà de 4 unités d'absorbance.

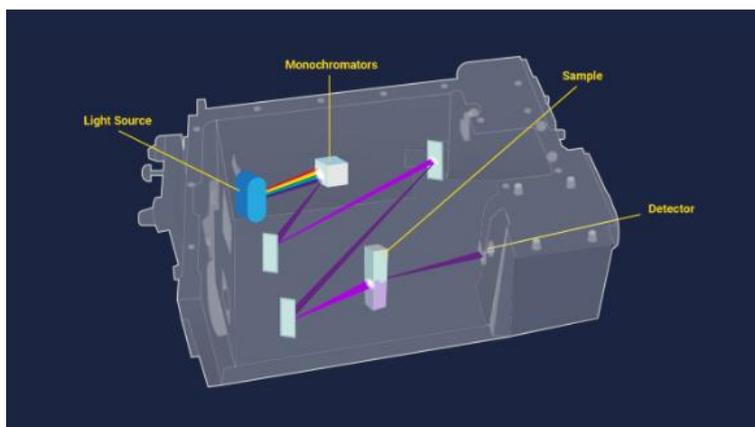


Figure 05 : Schéma de principe d'un système de spectroscopie UV-Vis à cuvette.

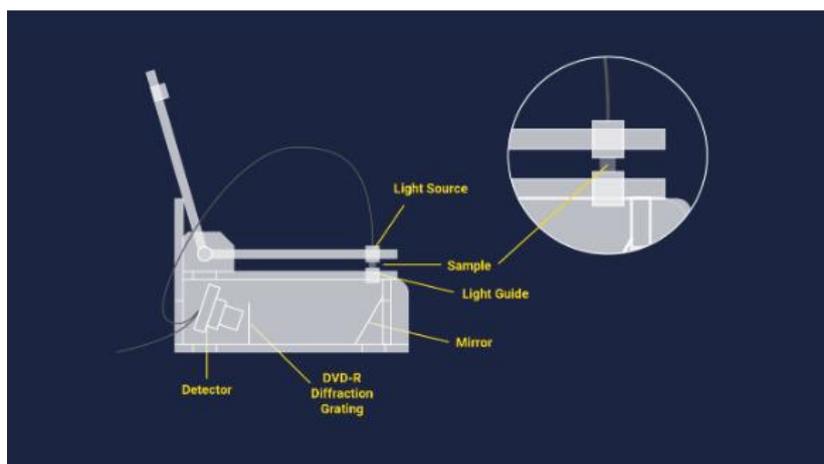


Figure 06 : schéma d'un système de spectroscopie UV-Vis sans cuvette.

III.8. Intérêts de la spectroscopie UV-Visible :

-Large domaine d'applications (Chimie analytique, minérale, organique, biochimie) ,90% des analyses médicales

- analyses quantitatives (loi de Beer-Lambert)
- grande sensibilité : limite de détection $\approx 10^{-5}$ M
- précision : 1 - 5% erreur.
- simplicité, rapidité.

III.9. Application de la spectroscopie UV/Visible

III.9.1. Analyse qualitative

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR et RMN. Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

III.9.2. Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

Comme applications, on peut citer :

- Le dosage d'impureté dont l'identité est connu.
- Le dosage d'un principe actif d'un médicament.
- Le dosage des métaux de transition par complexométrie.

III.9.3. Analyse industrielle et pharmaceutique :

L'une des utilisations les plus courantes de la spectroscopie UV-Vis est dans l'industrie pharmaceutique. En particulier, le traitement des spectres UV-Vis à l'aide de dérivés mathématiques permet de résoudre les pics d'absorbance qui se chevauchent dans les spectres d'origine. pour identifier des composés pharmaceutiques individuels. Par exemple, la benzocaïne, un anesthésique local, et la chlortétracycline, un antibiotique, peuvent être identifiées simultanément dans les formulations de poudres vétérinaires commerciales en appliquant la première dérivée mathématique aux spectres d'absorbance.

Quantification simultanée des deux substances était possible sur une plage de concentration en microgrammes par millilitre en créant une fonction d'étalonnage pour chaque composé.

Cette technique peut également être utilisée dans de nombreuses autres industries.

Par exemple, la mesure d'un indice de couleur est utile pour surveiller l'huile de transformateur en tant que mesure préventive pour s'assurer que l'énergie électrique est fournie en toute sécurité. La

mesure de l'absorbance de l'hémoglobine pour déterminer les concentrations d'hémoglobine peut être utilisée dans la recherche sur le cancer. La spectroscopie UV-Vis peut être utilisée dans les études cinétiques et de surveillance pour s'assurer que certains colorants ou sous-produits de colorants ont été éliminés correctement en comparant leurs spectres au fil du temps.²³ Elle trouve également une grande utilité dans l'analyse de l'authenticité des aliments et la surveillance de la qualité de l'air

Dosage : Le dosage se fait :

a) **Par comparaison à un étalon :** Étalon est une substance dont la concentration est connue.

X : est un échantillon avec une concentration inconnue.

$$\frac{DO_X}{DO_{\text{étal}}} = \frac{(\epsilon \cdot C \cdot l)_X}{(\epsilon \cdot C \cdot l)_{\text{étal}}} \Rightarrow \frac{DO_X}{DO_{\text{étal}}} = \frac{C_X}{C_{\text{étal}}} \Rightarrow C_X = \frac{DO_X}{DO_{\text{étal}}} \times C_{\text{étal}}$$

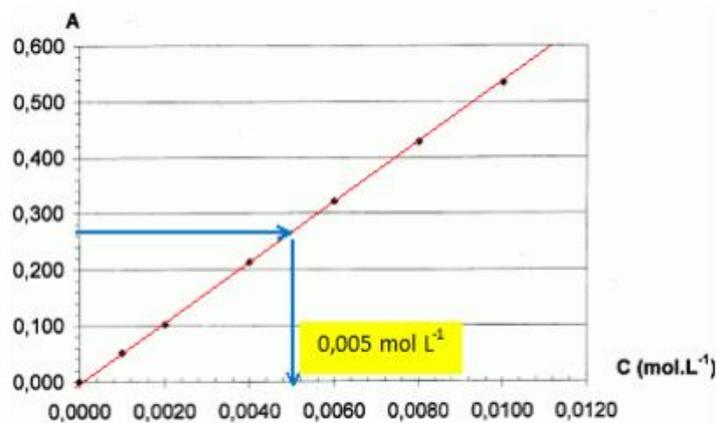
b) **Par comparaison à plusieurs étalons :**

Il suffit de mesurer l'absorbance A de plusieurs étalons :

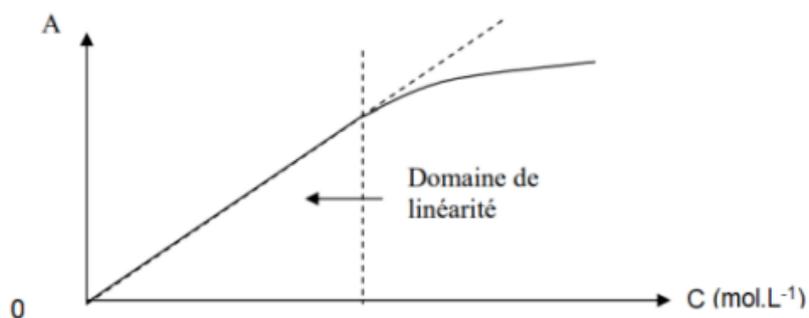
1. Préparer la solution mère de concentration connue.
2. Préparer les solutions filles (étalons).
3. Mesurer l'absorbance de chaque solution filles.
4. Tracer la courbe : $A=DO=f(C)$. (Une droite passant par l'origine).

La concentration C_x est obtenue par interpolation graphique.

Pour ce dosage, on doit choisir une longueur d'onde maximum qui correspond à la plus forte absorption.



Remarque : -Si l'allure du graphe $A=DO=f(C)$ est de la forme suivante :



Ne prendre en considération que la partie linéaire car $A=DO=f(C)$ est toujours linéaire.

Détermination de λ_{\max} par la formule chimique de la molécule :

Plusieurs auteurs ont étudié les spectres d'un grand nombre de molécules, cela a permis d'établir des corrélations entre les structures et les maxima d'absorption. Les plus connues sont les règles de WOODWARD-FIESER et SCOTT concernant en particulier les transitions $\pi-\pi^*$ de certaines fonctions caractéristiques telles que les diènes et les carbonyles [9]. Les tableaux suivants rassemblent, sous forme d'incrément, les divers facteurs et particularités de structure à prendre en compte. La position de bandes d'absorption $\pi-\pi^*$ de ces systèmes conjugués particuliers peut être prévue.

Règles de Woodward-Fieser et Scott :

Ces règles permettent d'estimer λ_{\max} pour des diènes conjugués et également pour les aldéhydes et cétones conjugués

Tableau 01 : les facteurs et les particularités des molécules conjugués.

Structure de base	Parent homoannulaire	Parent hétéroannulaire	Diène acyclique
Valeur de base	253 nm	214 nm	217 nm
			incrément à ajouter (nm)
Double liaison conjuguée supplémentaire			30
Double liaison exocyclique			5
Alkyle ou reste de cycle			5
— O — R			6
— S — R			30
— Cl , — Br			5
— NR ₂			60
— O — CO — R			0

Chapitre IV

La Spectroscopie Infra-

Rouge

(IR)

IV. La Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

IV.1. Introduction

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000 cm^{-1} (0,7-2,5 m en longueurs d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5-25 m) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm^{-1} (25-1000 m). La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intra- moléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière...

IV.2. Principe de la spectroscopie infra-rouge

IV.2.1. Interaction rayonnement-matière

De nombreux points de cette partie théorique ne sont pas utiles pour pouvoir analyser un spectre infrarouge et peuvent être traités dans la partie « Energie, matière, rayonnement », transferts quantiques d'énergie et dualité onde-corpuscule. Certains points (notés en italique) sont hors programme pour des élèves de TS et sont donnés au titre de l'information. Cette partie permet de justifier que la spectroscopie infrarouge est liée à des niveaux d'énergie vibrationnelle des molécules.

a. Description de la lumière

La lumière se comporte dans certains cas comme une onde électromagnétique

- La lumière est en général la superposition d'ondes électromagnétiques de différentes longueurs d'ondes
- Une lumière monochromatique est une onde sinusoïdale de fréquence bien déterminée.

Grandeurs caractéristiques d'une onde monochromatique dans le vide	
Période en s	Vitesse : c en m. s ⁻¹
Fréquence : $f = 1/T$ en s ⁻¹ (notée ν)	Longueur d'onde : $\lambda = cT = c/\nu$ en m

autre grandeur leur sera utile : le nombre d'onde en cm⁻¹

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

La lumière se comporte dans certains cas comme si elle était composée de corpuscules : les photons

Le photon est un corpuscule de masse nulle

Le photon se déplace à la vitesse de la lumière

Le photon transporte un quantum d'énergie $E = h\nu$ avec h la constante de Plank

b. Niveaux d'énergie d'une molécule

L'énergie propre d'une molécule peut en première approximation être décomposée en trois termes indépendants

$$E = E_{el} + E_v + E_r$$

- E_{el} : énergie électronique.

- E_v : énergie vibrationnelle, associée aux mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre sans mouvement d'ensemble.

- E_r : énergie rotationnelle, associée aux mouvements de rotation de la molécule autour d'un axe passant par le centre d'inertie.

Toutes ces énergies sont quantifiées et la différence entre deux niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels ne sont pas du même ordre de grandeur :

$$\Delta E_r \ll \Delta E_v \ll \Delta E_{el}$$

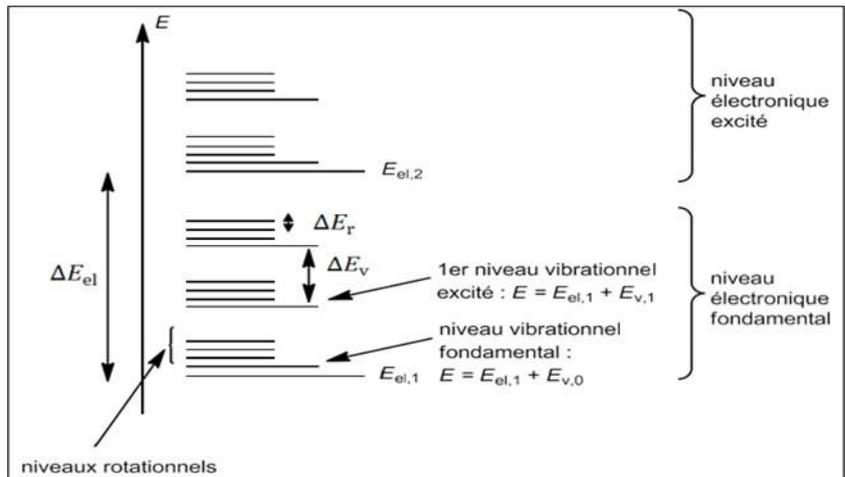


Figure 1 : Niveaux énergétiques

c. Transition de niveaux énergétiques et absorption de rayonnement électromagnétique

Une onde électromagnétique de fréquence peut être absorbée par une molécule qui va ainsi passer d'un niveau énergétique à un autre. L'absorption n'est possible que si l'énergie de l'onde correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques :

$$E' - E = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0}$$

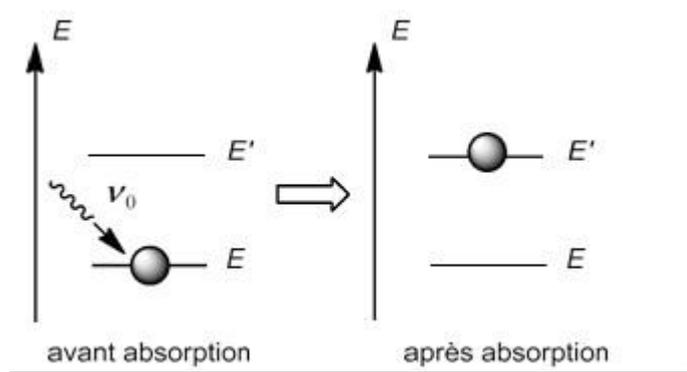


Figure 2 : Absorption de rayonnement électromagnétique

IV.3. Etude des vibrations d'une molécule

Cette partie s'attache à présenter les vibrations possibles d'une molécule. Avec les élèves on pourra se contenter de montrer que les liaisons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre et que pour des composés polyatomiques des modes de vibration existent.

IV.3.1. Molécule diatomique :

Modèle classique : ce modèle peut être présenté aux élèves en parallèle de ce qui est vu en mécanique

On assimile les deux atomes et unit par une liaison covalente à deux masses et qui seraient reliées par un ressort de constante de raideur k . Les masses peuvent osciller autour de leur position d'équilibre avec une fréquence donnée par la loi de Hooke :

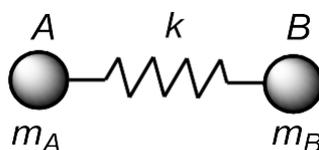


Figure 3 : modélisation de la liaison covalente

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec } \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \text{ (masse réduite du système)}$$

Lorsque cette molécule diatomique est soumise à l'action d'une onde électromagnétique caractérisée par la fréquence ν , il y a absorption (phénomène de résonance) lorsque

IV.3.2. Molécule poly atomique

La situation est beaucoup plus complexe : les différents oscillateurs constitués de deux atomes liés par une liaison covalente sont couplés. Des simplifications peuvent s'effectuer (la théorie quantique les justifie) : les vibrations complexes d'une molécule peuvent se décomposer en différents modes de vibration indépendants appelés modes normaux.

Types de modes normaux :

- Vibrations d'élongation : Il s'agit de vibrations de valences ayant lieu le long de l'axe de la liaison.
- Vibrations de déformation angulaire: Ce sont des vibrations caractérisées par une modification de l'angle de liaison. Les transitions vibrationnelles de déformation sont de plus faible énergie que les transitions vibrationnelles d'élongation

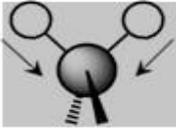
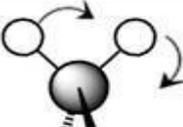
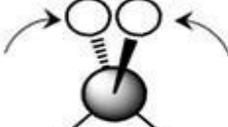
Vibration d'élongation (de valence)	
 symétrique	 asymétrique
Vibration de déformation	
Dans le plan	Hors du plan
 asymétrique (rotation plane)	 asymétrique (balancement)
 symétrique (cisaillement)	 symétrique (torsion)

Figure 04: les différents types de vibrations

Exemple : CO₂

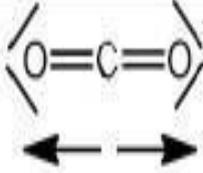
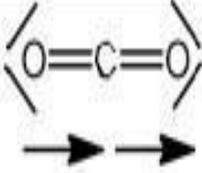
 <i>symétrique</i> il n'y a pas de variation de moment dipolaire qui reste nul : pas d'absorption	 <i>asymétrique</i> il y a variation du moment dipolaire : absorption
--	---

Figure 5 : exemples des modes de vibration d'élongation de CO₂

IV.4. Appareillage

Les spectromètres infrarouges sont construits à partir d'éléments principaux avec quelques différences au niveau de matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine infrarouge exploité et selon le type d'interactions entre la matière et le rayonnement. Il existe deux grands types d'appareils, leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'ondes.

IV.4. 1. Spectromètre dispersif

Ces instruments (figure 6) séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme ou de réseaux, éléments dispersifs plus efficace. Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il en résulte un spectre qui est tracé de l'intensité en fonction du nombre d'ondes. L'inconvénient de ces appareils se situe dans la lenteur des mesures, la complexité mécanique et l'insensibilité.

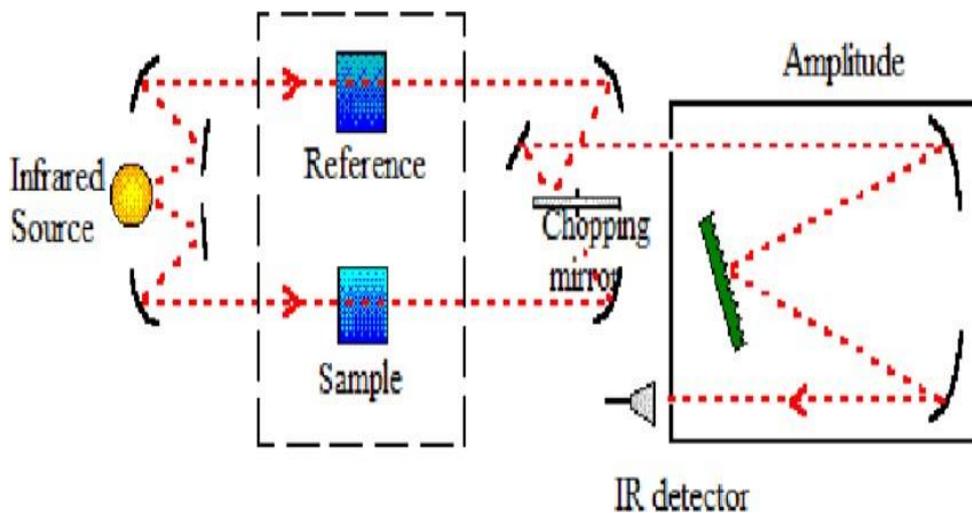


Figure 6 : Schéma du principe d'un spectromètre infrarouge classique dispersif.

IV.4.2. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur d'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Le dispositif est l'interféromètre.

a. Mode de fonctionnement du spectromètre à transformée de Fourier

Un spectromètre à transformée de Fourier envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'onde absorbées et les intensités de l'absorption. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Il comporte essentiellement cinq parties (figure 7) :

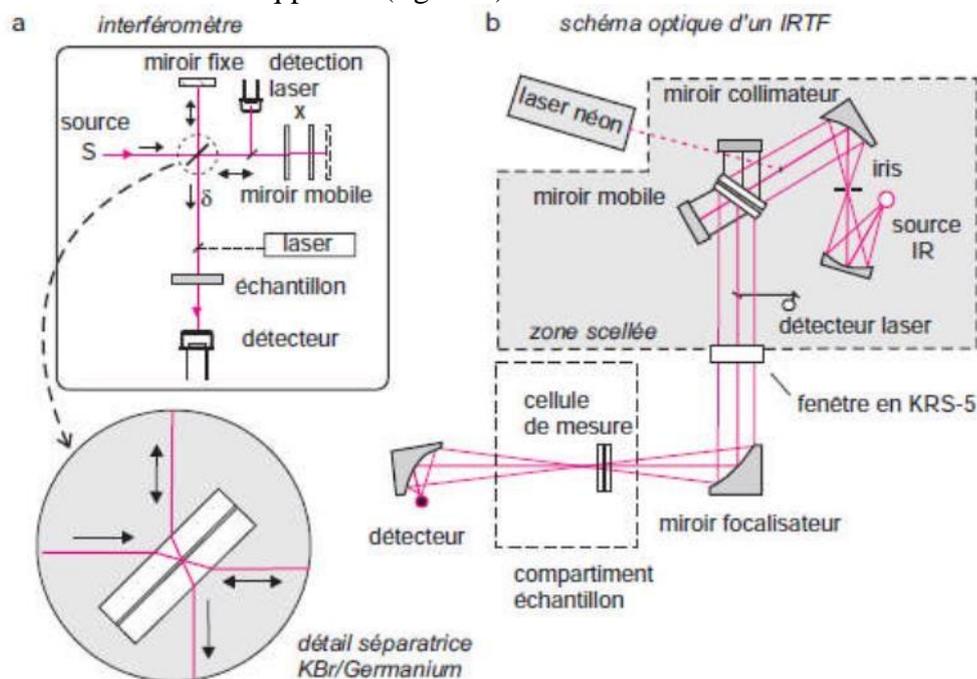


Figure 7 : Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier.

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (portes échantillon) dépendant du mode de mesure utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible
- Un convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal numérique manipulable par le système informatique

IV.5. Présentation de l'échantillon

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz. Suivant l'état de l'échantillon, on utilise soit des pastilles à base de KBr, soit des cuves, soit on dépose une goutte de liquide entre deux lames de KBr. Pour les cellules, il faut choisir un matériau n'absorbant pas en IR : souvent NaCl ou KBr.

IV.5.1. Cas des solides Les pastilles sont généralement faites d'un mélange de l'échantillon (de 0,1 à 1%) sous forme de poudre mélangée à du Bromure de Potassium (KBr) qui est transparent aux rayonnements IR dans la zone 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} , le tout finement broyé et mélangé dans un mortier de manière à être homogène. Le mélange est pressé à environ 10 tonnes dans une pastilleuse. pour obtenir une pastille. Enfin, il peut être placé en suspension dans une paraffine

Remarque : Il faut noter que tous les solvants possèdent des bandes d'absorption en infrarouge et qu'il est nécessaire de compenser ses bandes par une référence. La compensation n'étant pas toujours parfaite, les solvants utilisés pour les solutions sont choisis pour ne pas présenter de bandes d'absorption dans les zones particulièrement intéressante du spectre. Les plus couramment employés sont le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le sulfure de carbone (CS_2).

IV.5.2. Cas des liquides Les liquides peu visqueux et volatils sont introduits dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée dont les fenêtres seront des monocristaux de chlorure de sodium ou de fluorure de calcium (qui a l'avantage de ne pas être altéré par l'eau).. Les liquides visqueux et peu volatils sont déposés entre deux lames de KBr. entre deux pastilles de chlorure de sodium monocristallin comprimées, de manière à obtenir un film fin,

IV.5.3. Cas des gaz Les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides.

IV.6. Analyse de spectres et bandes d'absorption classiques

IV.6.1. Allure d'un spectre d'absorption infrarouge

a. Axes

Voici le spectre d'absorption infrarouge de la 5-hydroxypentan-2-one :

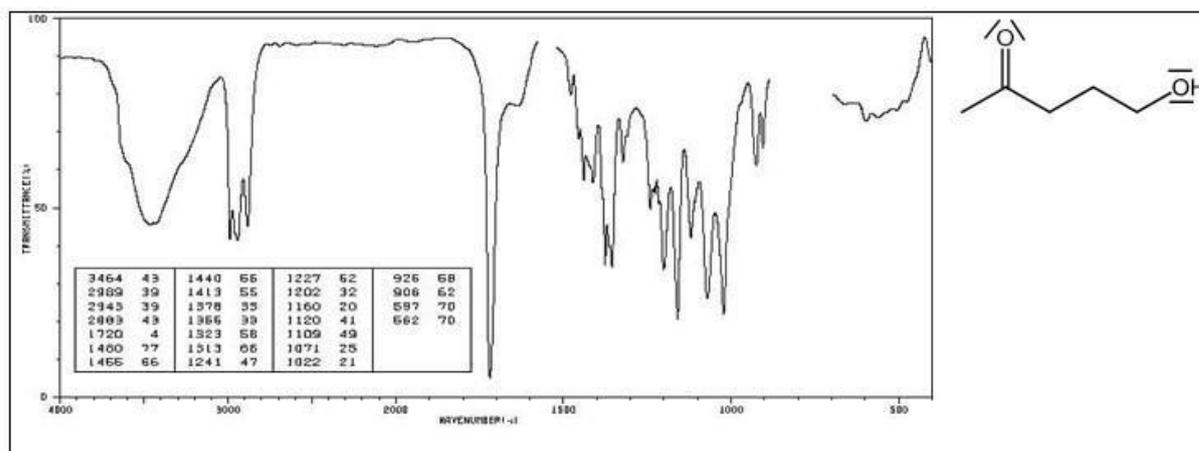


Figure 8 : Exemple de spectre d'absorption IR

- L'axe des abscisses représente le nombre d'onde en cm^{-1} , l'axe est orienté de la droite vers la gauche (de 500 à 4000 cm^{-1})
- L'axe des ordonnées est orienté vers le haut et représente la transmittance en %

b. Zones d'absorption

Il existe deux zones à analyser différemment au sein d'un spectre d'absorption infrarouge.

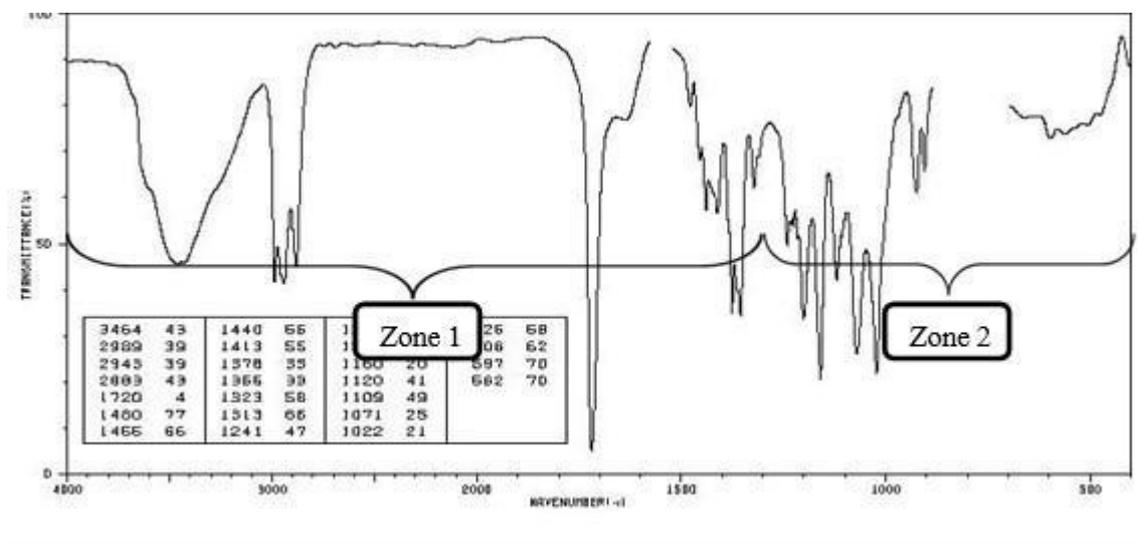


Figure 8 : Exemple de spectre d'absorption IR

- Zone 1 (entre 4000 et 1300 cm^{-1}) : on y trouve la plupart des bandes de vibration d'élongation
- Zone 2 (entre 1300 et 600 cm^{-1}) : on y trouve la plupart des bandes de vibration de déformation (zone souvent difficile à analyser, appelée zone des empreintes digitales)

Tableau 01 : frequences et intensites observees pour divers modes de vibrations

Vibrations	Domaine spectral (cm ⁻¹)	Intensité IR observée
v (O-H)	3650–3000	v
v (N-H)	3500–3300	m
v (≡C-H)	3300	F
v (=C-H)	3100–3000	m
v (-C-H)	3000–2800	F
v (C≡N)	2255–2220	F
v (C≡C)	2250–2100	f
v (C=O)	1820–1680	TF
v (C=N)	1680–1610	m
v (C=C)	1675–1600	m
δ (N-H)	1650–1500	F
v (C=C) aromatique	1620–1450	v
v (N=N) azo	1450–1400	f
δ (CH ₂), δ _a (CH ₃)	1480–1400	m
δ _s (CH ₃)	1380	F-m
v (C-C)	1300–800	m-f
v (C-Cl)	750–600	F
v (C-Br)	650–500	F
v (C-I)	600–450	F

TF : très forte, F : forte, v : variable, m : moyenne, f : faible

IV.6.2. Bandes d'absorption classiques

a. La chaîne carbonée

On peut présenter des molécules qui diffèrent de par leur fonction chimique mais qui possède la même chaîne carbonée, ici l'enchaînement CH₃-CH₂ .

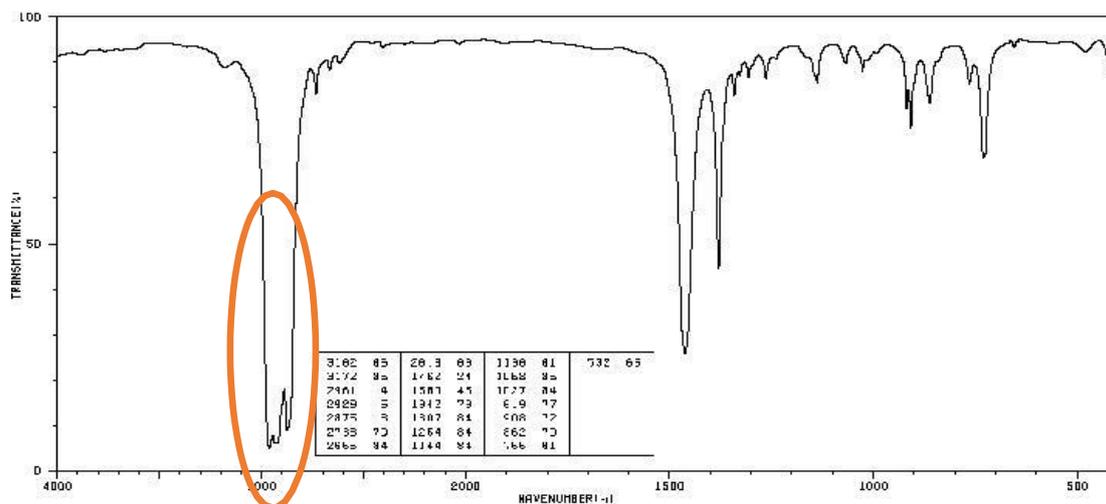


Figure 9 : Spectre d'absorption IR du pentane

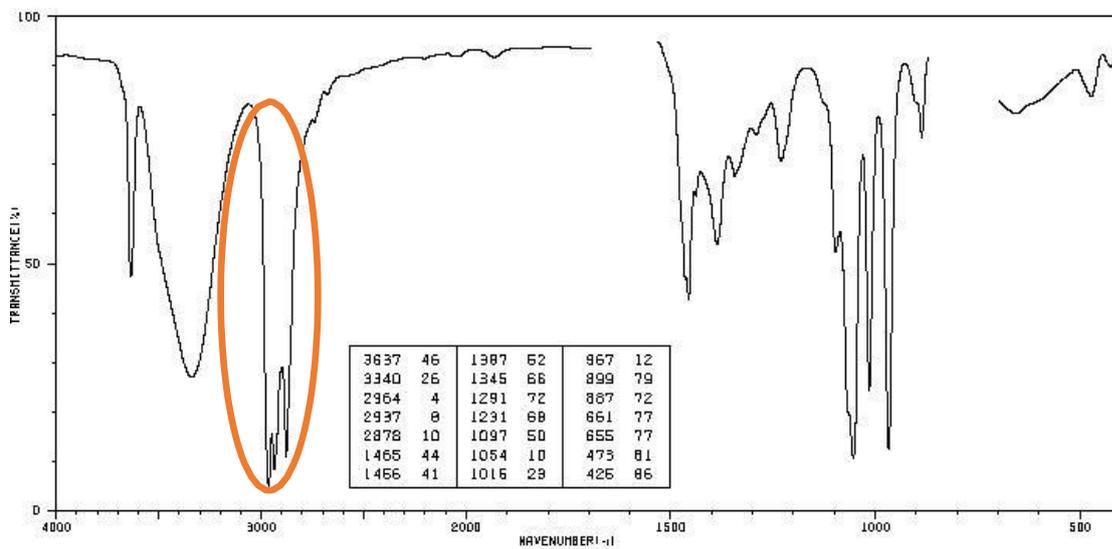


Figure 10 : Spectre d'absorption IR du propan-1-ol

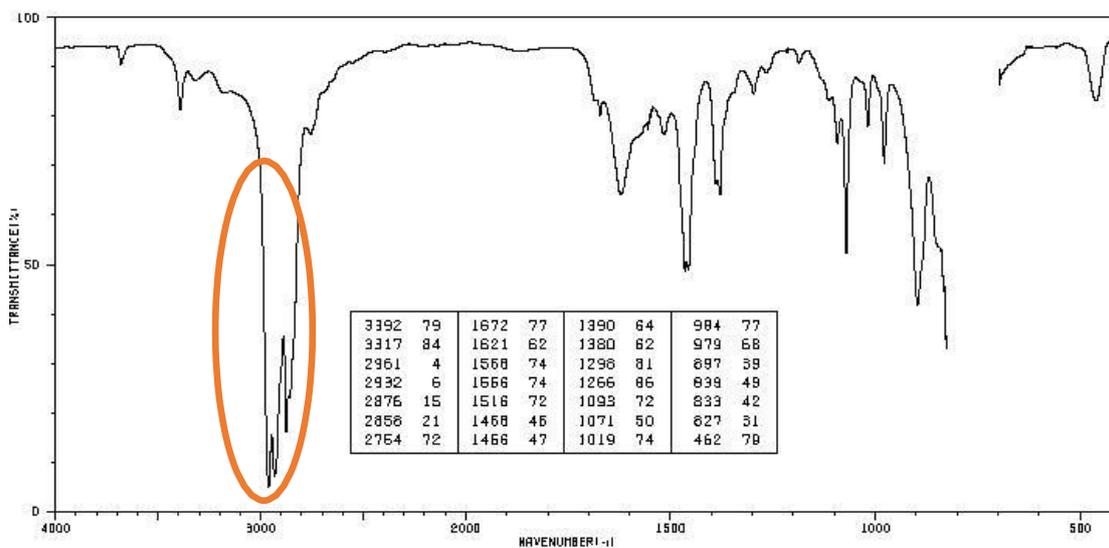


Figure 11 : Spectre d'absorption IR du propan-1-amine

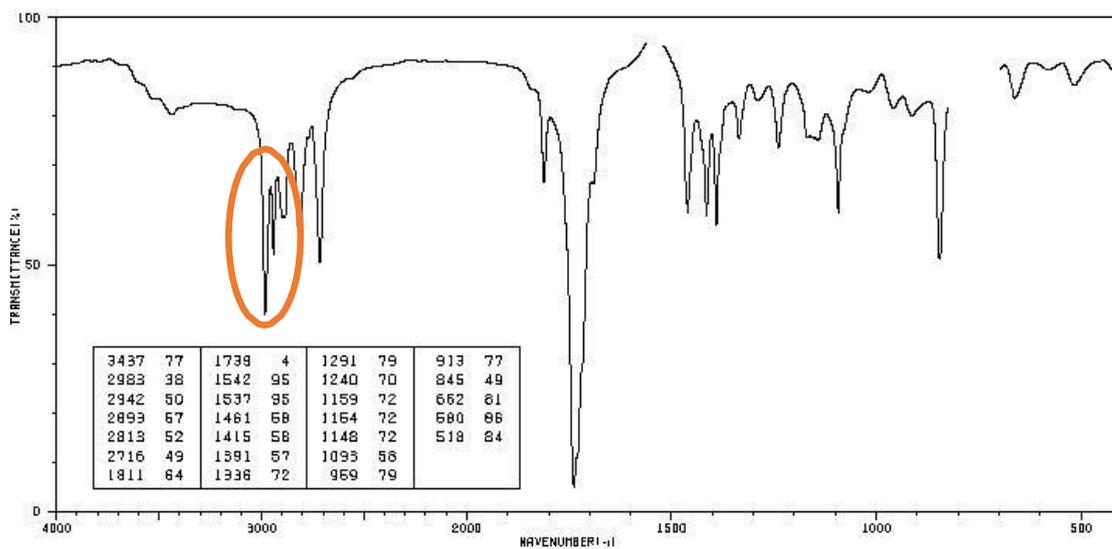


Figure 12 : Spectre d'absorption IR du propanal

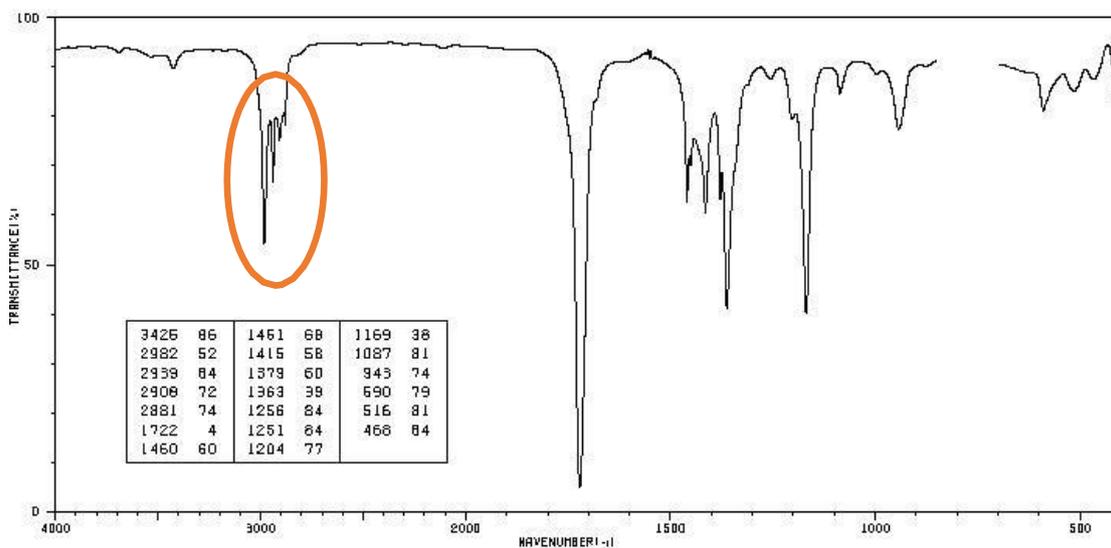


Figure 13 : Spectre d'absorption IR du butan-2-one

IV.6.3. Groupement caractéristique hydroxyle : fonction alcool

On peut présenter le spectre d'un alcane puis différents spectres d'alcools pour identifier les bandes supplémentaires qui leur sont communes

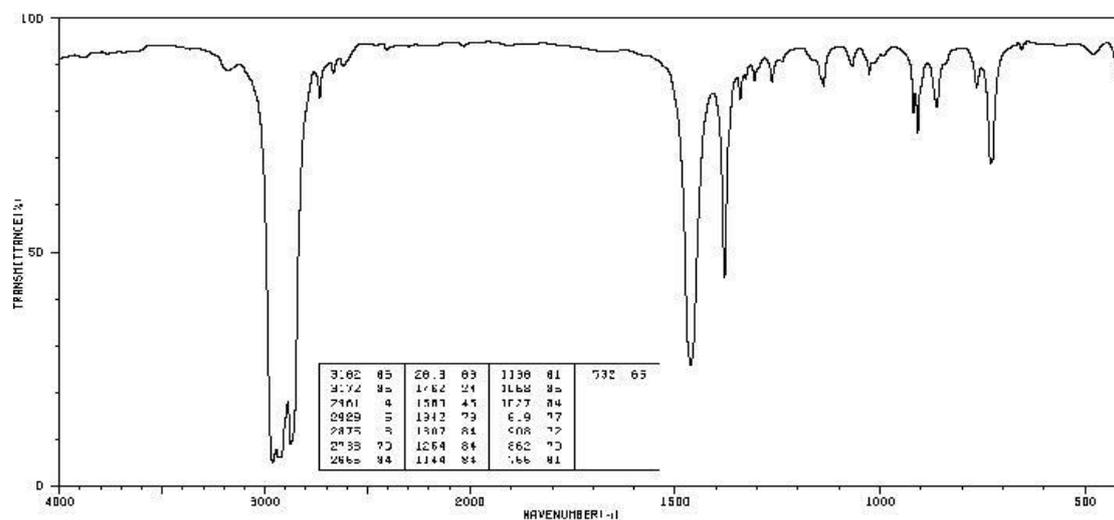


Figure 14 : Spectre d'absorption IR du pentane

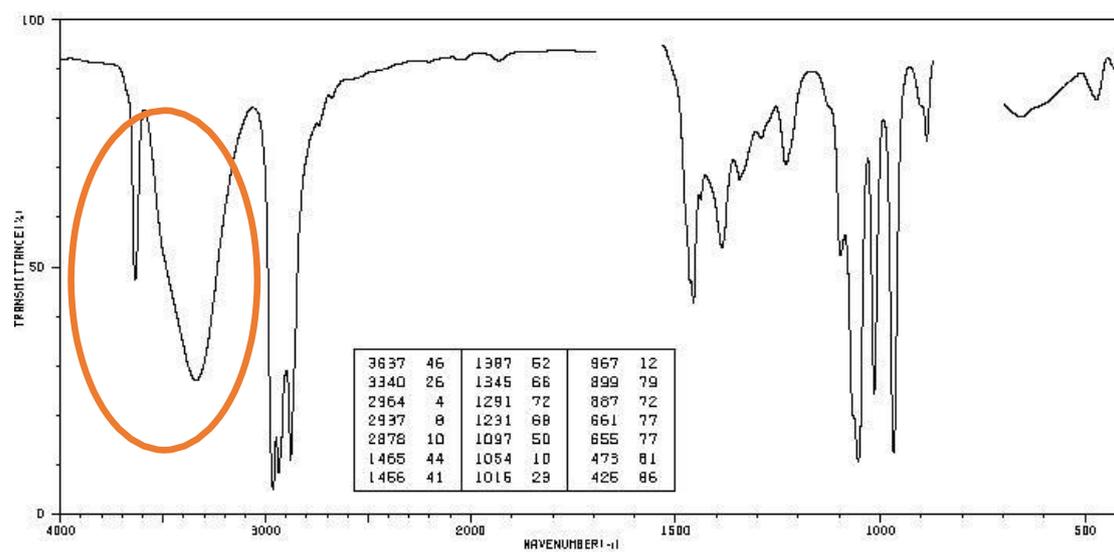


Figure 15 : Spectre d'absorption IR du propan-1-ol

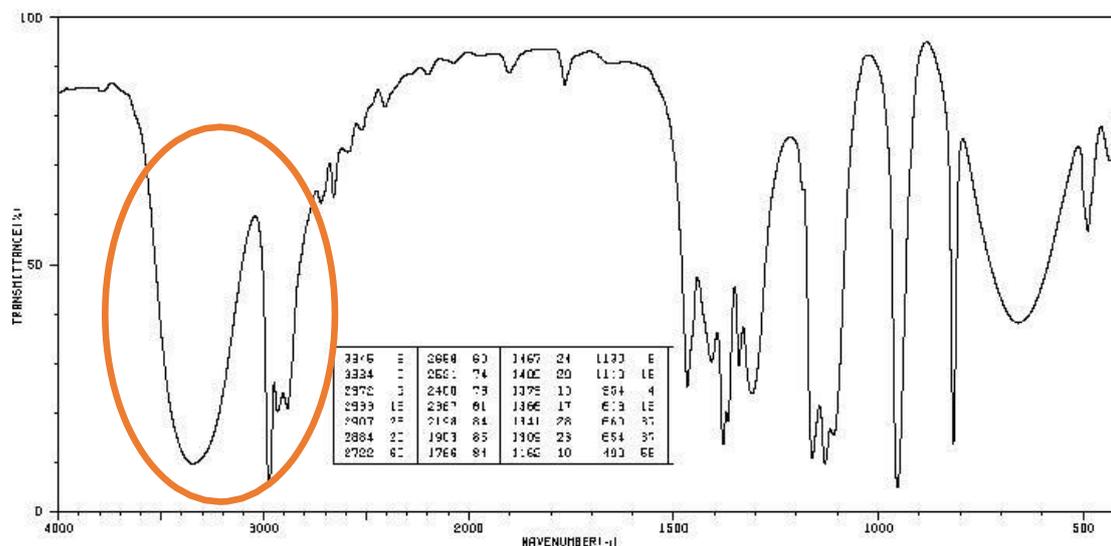


Figure 16 : Spectre d'absorption IR du propan-2-ol 1

Point commun visible à tous les spectres : bande d'absorption très large entre 3000 et 3500 cm^{-1}

Remarque :

Sur le spectre du propan-1-ol on voit apparaître une bande fine au-delà de 3500 cm^{-1} qui correspond à ce que l'on appelle « alcool libre » dans les tables. En effet en l'absence de liaison hydrogène la liaison O-H absorbe à une fréquence relativement précise, d'où une bande fine. En revanche, en présence de liaisons hydrogène la liaison O-H est plus ou moins affaiblie, ce qui a pour conséquence de diminuer la constante de raideur de la liaison et le nombre d'onde du rayonnement absorbé. On observe alors une bande large car le groupement OH de chaque molécule dans l'échantillon à analyser sera plus ou moins lié par liaison hydrogène.

On peut voir apparaître à la fois la bande de l'alcool libre et celle de l'alcool liée sur un même spectre, si l'alcool considéré est très dilué dans l'échantillon à analyser.

b. Groupement caractéristique carbonyle

On peut présenter le spectre d'un alcane puis différents spectres d'aldéhyde puis de cétone.

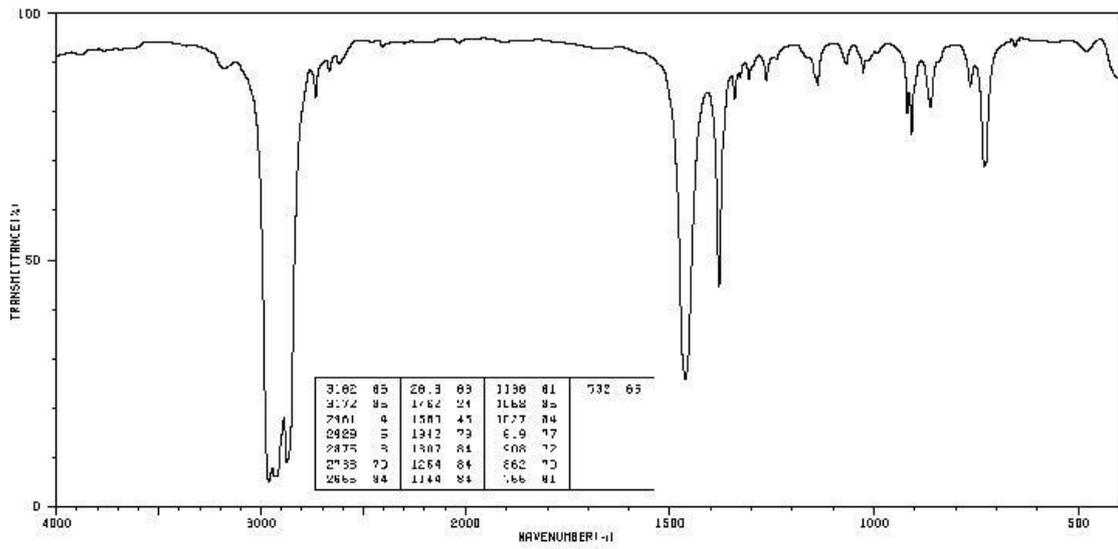


Figure 17 : Spectre d'absorption IR du pentane

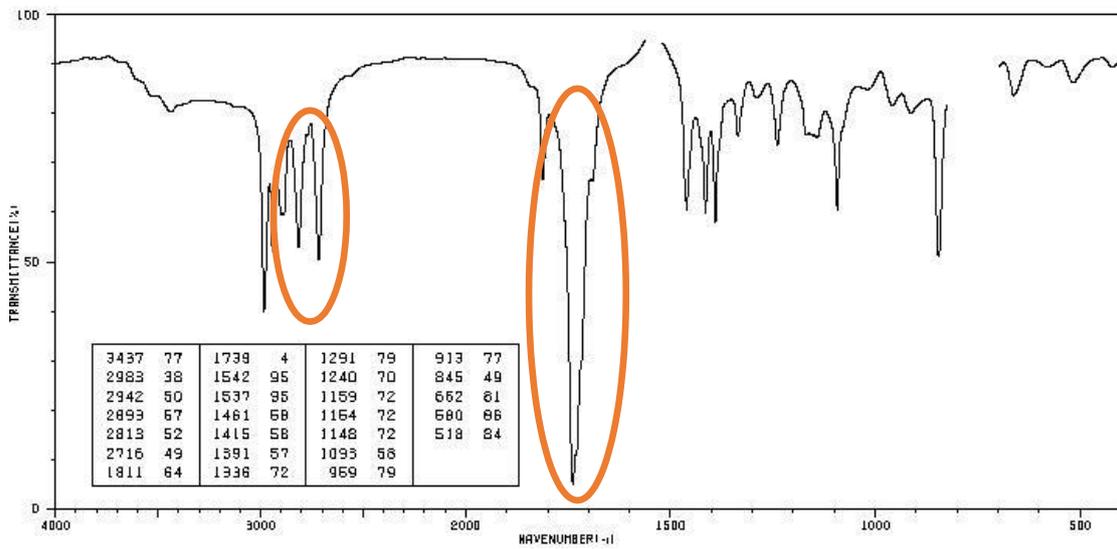


Figure 18 : Spectre d'absorption IR du propanal

c. Groupement caractéristique carboxyle

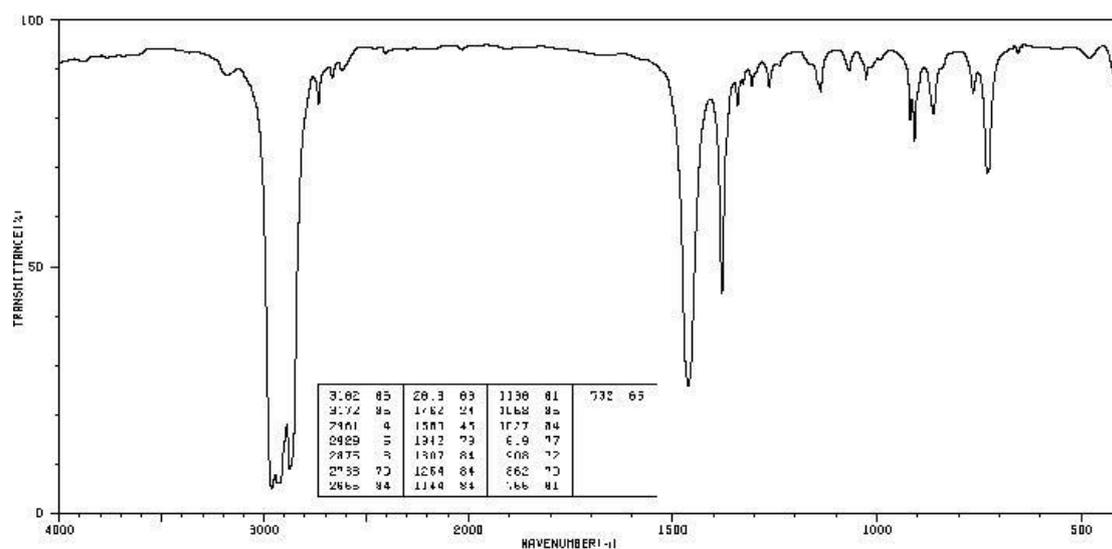


Figure 19 : Spectre d'absorption IR du pentane

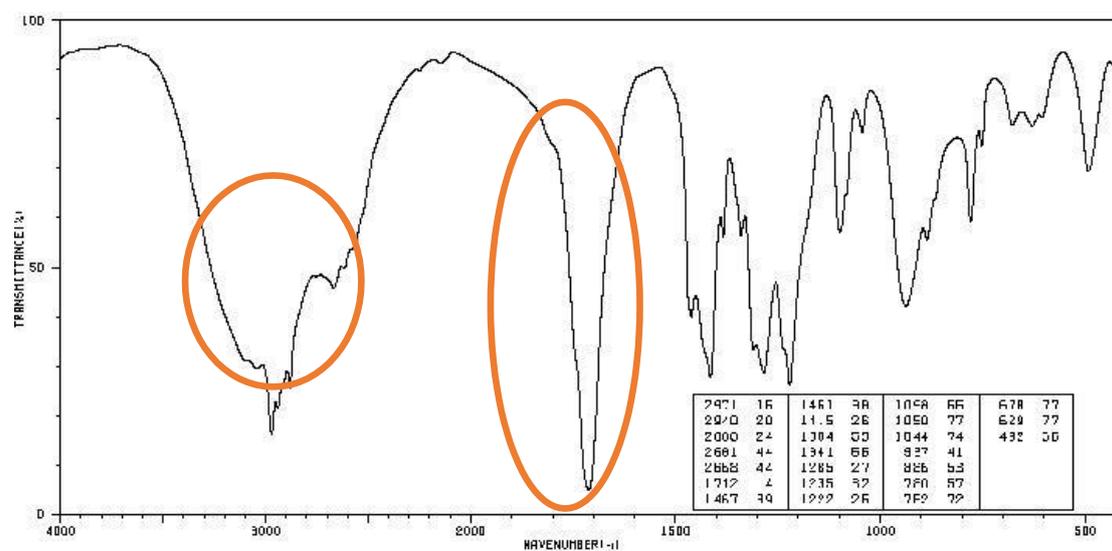


Figure 20 : Spectre d'absorption IR de l'acide butanoïque

d. La double liaison C=C

➤ Alcènes

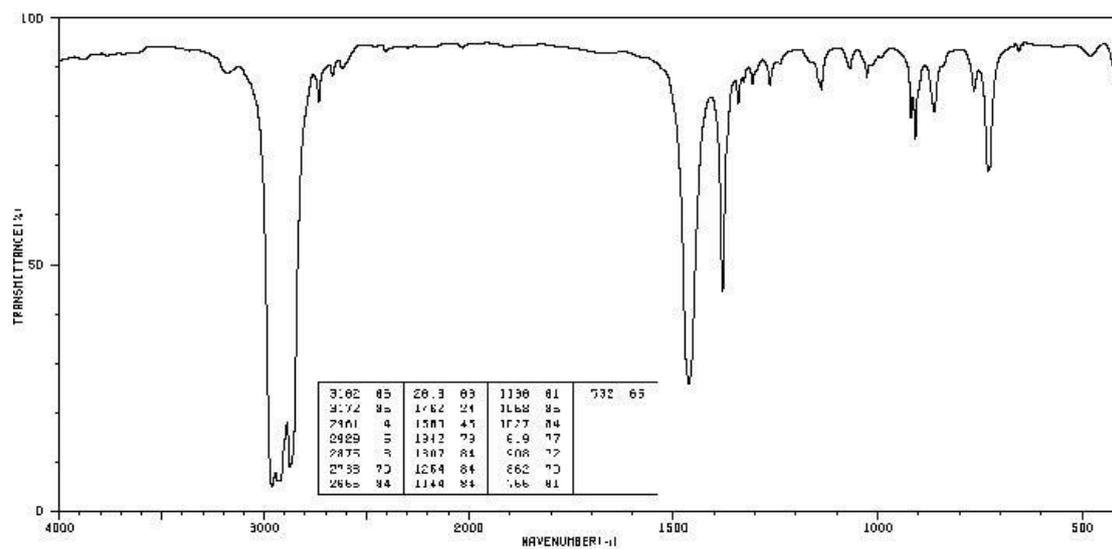


Figure 21 : Spectre d'absorption IR du pentane

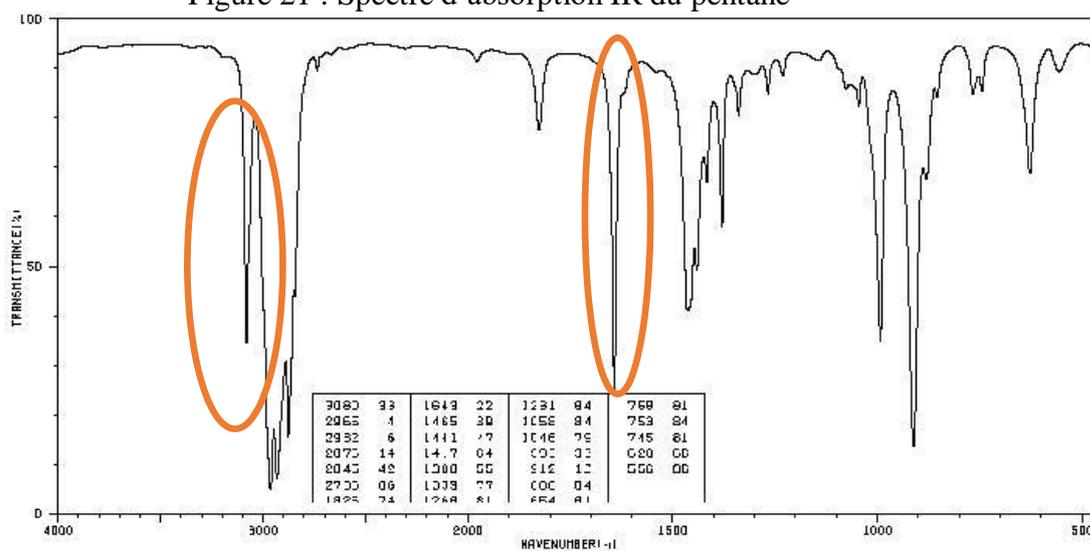


Figure 22 : Spectre d'absorption IR du pent-1-ène

➤ Cycle aromatique

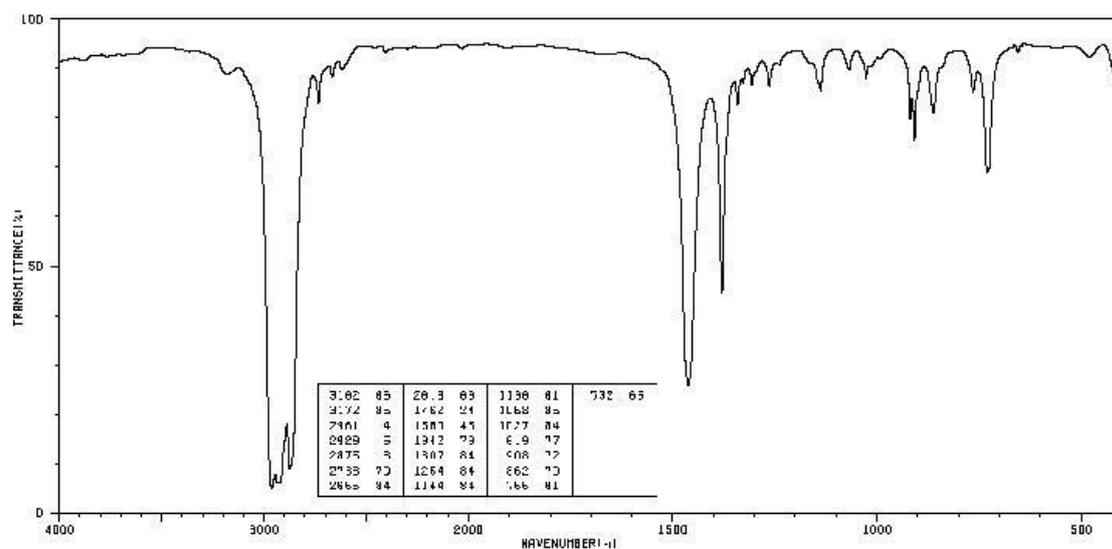


Figure 23 : Spectre d'absorption IR du pentane

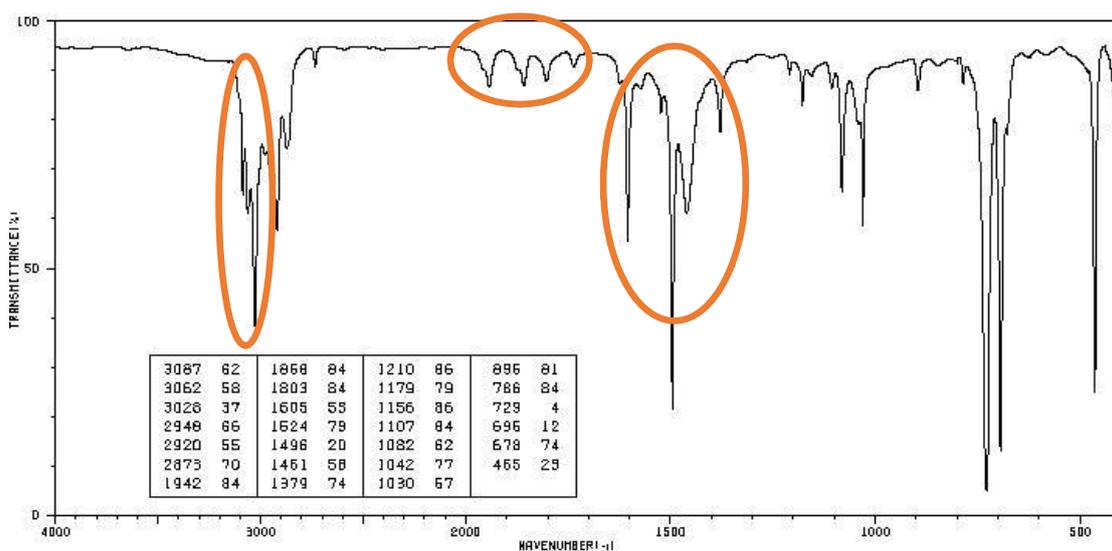


Figure24 : Spectre d'absorption IR du toluène

Chapitre V

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

V. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

V.1. Introduction

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique permettant d'identifier la structure de composés (liquide ou solide), de caractériser leur enchaînement atomique, et d'obtenir des informations sur l'environnement nature des voisins proches) des noyaux atomiques. Cette méthode d'analyse est puissante et très performante, utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative. Le phénomène de RMN correspond à une absorption sélective d'énergie par des noyaux possédant un moment magnétique, placés dans un champ magnétique et irradiés par une onde électromagnétique. La réunion d'un appareil performant et d'un ordinateur peut conduire à des résultats exceptionnels.

La RMN est devenue aujourd'hui un outil indispensable et incomparable.

V.1.1. Historique

La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique relativement jeune puisque les premières expériences remontent à la seconde guerre mondiale en 1946 avec Bloch (Université de Stanford) et Purcell (Université de Harvard). Leurs travaux leur ont d'ailleurs valu un prix Nobel conjoint en Physique en 1952. Par la suite, l'évolution des spectromètres à Transformée de Fourier, la mise au point de différentes séquences impulsionnelles, le développement de la RMN à deux dimensions homonucléaire et hétéronucléaire, a permis à la RMN de trouver de nombreuses applications. Ainsi elle s'est imposée, aux côtés de la diffraction RX, comme une technique, à part entière, dans la détermination des structures des molécules chimiques et des macromolécules biologiques. Cet essor prodigieux lui a permis de décrocher 3 prix Nobel dont 2 en chimie, en 1991, avec R. R. Ernst et en 2002 avec K. Wüthrich puis, en médecine, en 2003, avec P.C. Lauterbur et Sir P. Mansfield.

V.1.2. Définitions

D'un point de vue vocabulaire, le terme « Résonance » correspond aux fréquences de résonance propres à toute technique de spectroscopie d'absorption. Le terme « Magnétique » se réfère au champ magnétique intense utilisé en RMN et le terme « Nucléaire » se rapporte à l'adjectif du mot noyau. Cependant, comme ce dernier terme possède une connotation négative, il a été supprimé en RMN médicale pour donner le nom d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

C'est une spectroscopie - rien à voir avec l'énergie nucléaire. La résonance magnétique nucléaire fait partie des techniques dites de spectroscopie, c'est à dire des techniques qui étudient le rayonnement électromagnétique absorbé par la matière.

- A) Une source émet un rayonnement électromagnétique de la lumière, par exemple).
- B) Ce rayonnement passe dans un monochromateur, pour ne sélectionner qu'une partie du rayonnement.
- C) La matière va en général absorber une partie du rayonnement incident. Le rayonnement émis est détecté après avoir passé dans la matière.
- D) La différence entre le rayon incident et le rayonnement détecté nous donne un spectre caractéristique de la matière étudiée.

V.2. Les Propriétés Des Noyaux

Les noyaux possèdent: Une masse, une charge électrique, un magnétisme, un spin.

- * Si les 2 premières propriétés sont évidentes, il n'en est pas de même pour les deux dernières, car elles ne possèdent pas d'équivalent macroscopique, à notre échelle.
- * Il s'avère que les noyaux interagissent avec des champs magnétiques, et peuvent donc être considérés comme des aimants microscopiques.
- * Le concept de spin est moins évident. Grossièrement, on peut admettre que les noyaux tournent sur eux-mêmes, comme une planète ou une toupie. On représente alors l'atome avec une flèche (un vecteur), pour représenter le moment angulaire de spin (en gros la direction).
- * Magnétisme et spin sont des propriétés intrinsèques des noyaux.

V.3. Les Objectifs

La RMN sert principalement pour la détermination structurale de composés moléculaires chimiques. Elle précise la formule développée et la stéréochimie des molécules. Elle revêt une importance particulière en chimie organique, en biochimie et en chimie macromoléculaire (polymères, gels, matériaux). Elle a fait également ses preuves dans la caractérisation de molécules biologiques et minérales (verres, céramiques...) et a trouvé des applications dans les domaines agro-alimentaire (contrôle de qualité) et pharmaceutique. Enfin, l'imagerie médicale RMN (dite IRM), connue du grand public, ainsi que la RMN in vivo se développent fortement aujourd'hui.

V.4. Principe

V.4.1. Principe physique

La RMN consiste à détecter les variations de l'aimantation des noyaux d'un composé sous l'action d'un champ magnétique intense (B_0) (suivant z) et d'une onde électromagnétique excitatrice générée par un champ radio fréquence (B_1) oscillant (dans le plan xy) et de faible intensité. Seuls les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, possèdent un spin non nul.

Les noyaux les plus étudiés en RMN sont le ^1H et ^{13}C de spin $1/2$. Sous l'action du champ B_0 , ces spins s'orientent soit parallèlement au champ (+z), ce sont les spins dits (α), soit anti parallèlement à B_0 (-z), ce sont les spins dits (β) (Figure 1).

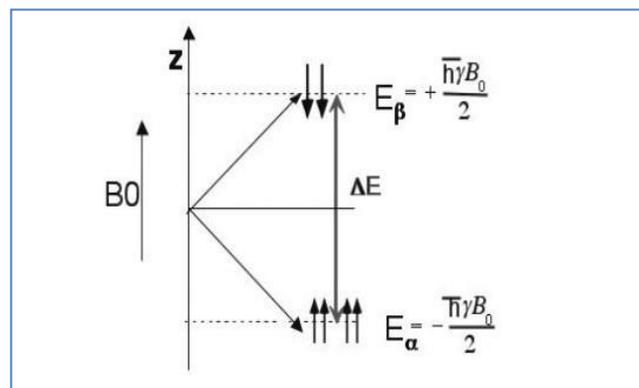


Figure 01 : Niveaux d'énergie pour un spin 1/2 sous l'action d'un champ magnétique B^0

Les spins α , parallèles à B_0 , occupent le niveau de l'état fondamental (E_a). Les spins β , anti parallèles à B_0 , occupent le niveau de l'état excité (E_b).

L'énergie d'interaction entre les moments magnétiques propres des particules (α) et (β) respectivement ($\mu_\alpha = -1/2 h \gamma$) et ($\mu_\beta = 1/2 h \gamma$) et le champ B_0 sont définis par les expressions $E_\alpha = \mu_\alpha B_0$ (état fondamental de plus basse énergie et donc plus peuplé) et $E_\beta = -\mu_\beta B_0$ (état excité), ainsi l'écart énergétique entre ces deux états s'écrit $\Delta E = h \gamma B_0$.

Par identification avec la relation de Planck $\Delta E = h \nu$, la relation de Larmor peut être facilement démontrée, soit $\omega_0 = \gamma B_0$.

Cette relation, fondamentale en RMN, exprime que l'aimantation résultante (M) de tous les spins tourne autour du champ à laquelle elle est soumise. Ainsi, elle tourne soit autour (Figure 2):

- du champ intense B_0 dans l'état fondamental. M tourne alors autour de son propre axe z .
- du champ radio fréquence B_1 lors de l'excitation. Si l'impulsion a lieu sur l'axe x , M tourne autour de x avec un angle $\theta = \tau \omega_1$.

τ représente la durée de l'impulsion et ω_1 la fréquence de la radiofréquence excitatrice. Si θ est de 90° , M se retrouve sur l'axe y .

- de B_0 à la fin de l'excitation lors du retour à l'équilibre (état fondamental), c'est la relaxation. M disparaît peu à peu sur le plan xy et décrit un mouvement hélicoïdal autour de z .

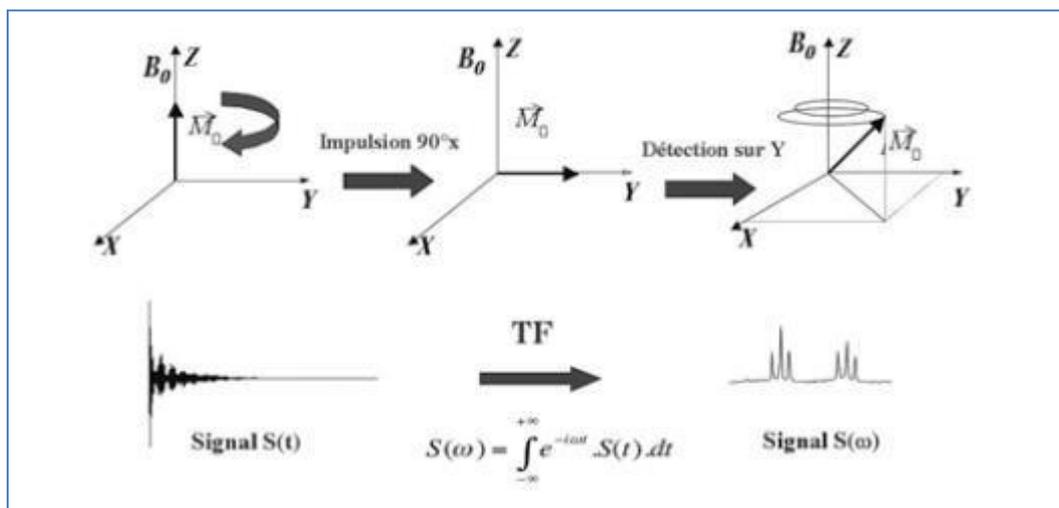


Figure 02 : Schémas d'une expérience simple de l'RMN 1D

impulsion 90°x/détection sure y.

La relaxation (retour à l'équilibre) se traduit par un moment hélicoïdal autour de B0. La Transformée de Fourier (TF) convertit le signal enregistré S(t) en signal en fréquence S(w).

Le schéma d'une expérience simple 1D 1H (excitation 90°x/relaxation) est illustré par la Figure .2 Lors de la relaxation, le signal RMN détecté, appelé FID (Free Induction Decay), est fonction du temps. Il se présente sous la forme d'une sinusoïde amortie qui après, Transformation de Fourier, conduit au spectre classique en fréquence ou spectre RMN. Pour les molécules complexes, le spectre RMN 1D proton devient illisible, on a recours à l'étude d'autres spins (13C ...), à la RMN à deux dimensions homo nucléaire (1H) ou hétéronucléaire (1H, 13C, 15N ...).

Pour l'interprétation du spectre 1H, les principaux paramètres de la RMN sont :

- le déplacement chimique (en ppm) dont la valeur est donnée par la position du signal dans le spectre. Ce paramètre renseigne sur l'environnement chimique du 1H.
- le couplage scalaire J (en Hz) qui est lié à la multiplicité des signaux du spectre 1H. Il renseigne sur le voisinage entre protons à travers les liaisons.
- l'effet Overhauser nucléaire (nOe) est un couplage dipolaire à travers l'espace. Il renseigne sur la proximité spatiale entre protons.

* **Remarque** : Certains noyaux ne sont pas observables en R.MN. car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique (son moment

magnétique nucléaire) peut prendre différentes orientations.

- A ces différentes orientations, correspondent différents niveaux d'énergie :
 - l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur,
 - l'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire.
- La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence ν telle que $\Delta E = h\nu$.

V.5. Appareillage

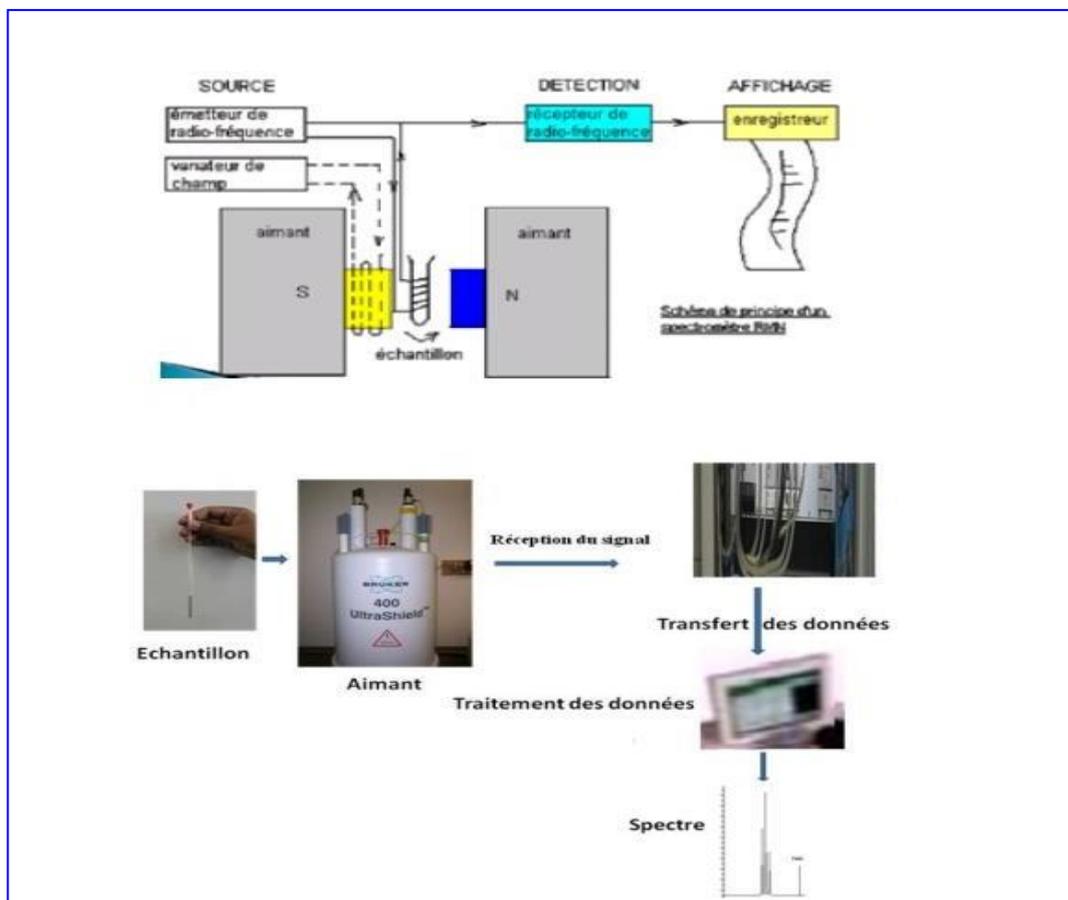
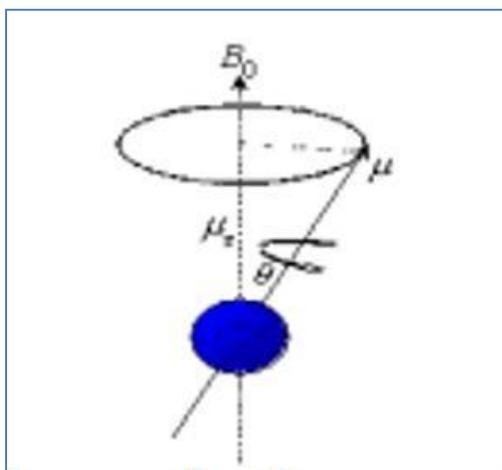


Figure 03 : appareillage d'un Spectroscopie RMN.

Pour avoir une réponse en RMN, il faut que le nombre de spin d'un nucléide soit non nul, donc que les nombres de masse A (ou de nucléons) et de numéro atomique Z (nombre de protons) ne soient pas simultanément pairs. Par exemples:

Les noyaux ^{13}C ($A=13$ et $Z=6$) et ^{19}F ($A=19$ et $Z=9$) donneront un signal de résonance, alors que les noyaux ^{12}C ($A=12$ et $Z=6$) et ^{16}O ($A=16$ et $Z=8$) ne peuvent pas être étudiés par RMN. On peut retenir que seuls les noyaux possédant un nombre impair de nucléons (protons et neutrons) ont un spin non nul et se prêtent à la RMN. La sensibilité varie également énormément suivant les noyaux. La spectrométrie de R.M.N. (Résonance Magnétique Nucléaire) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Nous n'étudierons que la R.M.N. du proton donc du noyau de l'atome d'hydrogène ^1H .

L'essor de la RMN en chimie est dû à la spécificité particulière de l'isotope ^1H de l'atome d'hydrogène. Le noyau d'hydrogène est constitué d'une unique particule, le proton. Il présente une abondance naturelle très élevée (99.98%), et possède un fort moment magnétique μ , qui confèrent une grande sensibilité, et donc une facilité d'observation des signaux de résonance. Il se comporte comme une boussole, qui s'aligne sur le champ magnétique terrestre. Il s'aligne sur tout champ magnétique statique.



- La surface des pics est proportionnelle au nombre de noyaux qu'ils représentent.
- Les spectromètres sont équipés d'un intégrateur qui traduit cette surface en une courbe, dite courbe d'intégration, dont le tracé correspond aux pics d'absorption.

V.6. Blindage des noyaux

- Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit, dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du proton. D'où l'existence d'un champ magnétique interne.
- Ce champ peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage.
- Ce champ peut s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage. Plus le blindage est intense, plus le proton doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics d'absorption vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage.

V.7. Déplacement chimique ou Glissement chimique

Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton on doit utiliser une référence.

On utilise le signal que donnent les protons du Tétraméthylsilane - TMS - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ que l'on introduit en petite quantité (1 à 2%) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages:

- Les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal.
- Il est utilisable en faible quantité car son absorption est intense.
- Sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son pic d'absorption est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement.
- Il présente une grande inertie chimique et ne risque pas de réagir avec l'échantillon.
- Il est très volatil ($T_{\text{eb}} = 20^\circ\text{C}$) et s'évapore facilement de l'échantillon.
- Ce pic constitue l'origine de l'échelle de mesure

Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS.

Cette différence peut être exprimée en unité de champ magnétique ou en Hertz.

Pour éviter des problèmes d'unités, on définit une grandeur sans unité, elle aussi appelée :

Déplacement chimique δ . δ s'exprime en (ppm) parties par million.

* Dans un spectre RMN, la surface (l'aire) d'une résonance est proportionnelle au nombre de noyaux dans l'échantillon étudié, donc au nombre d'atomes. On mesure ainsi grâce à la RMN directement des quantités d'atomes.

La position d'une résonance (appelée déplacement chimique) dans un spectre dépend de la nature des noyaux entourant le noyau considéré. On détermine ainsi grâce à la RMN la nature chimique. Ainsi, un atome d'hydrogène ayant 3 atomes de carbone comme voisins n'aura pas la même position dans un spectre RMN qu'un atome d'hydrogène ayant 3 atomes d'azote comme voisins.

* Les noyaux interagissent entre eux à travers les liaisons chimiques (électrons) Les résonances présentent une structure fine (appelée couplage J). Celle-ci donne une information sur le voisinage direct du noyau considéré.

- L'intensité, la position exacte de la résonance et sa structure fine sont directement influencées par l'environnement électronique (chimique) du noyau, au niveau atomique!
- La RMN est un outil analytique très puissant pour l'analyse de structures.

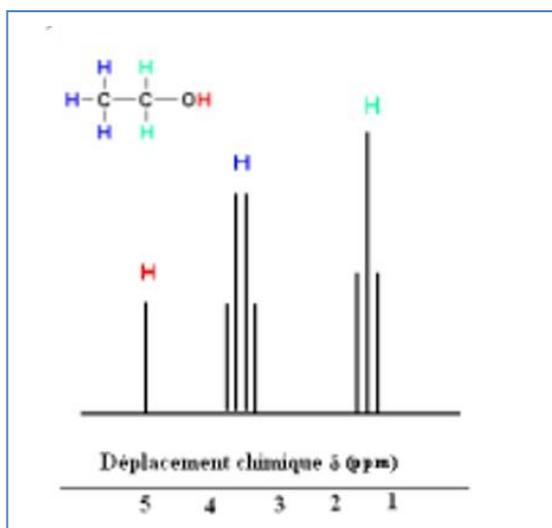
L'éthanol représenté chimiquement: Il est composé d'1 atome d'oxygène, de 2 atomes de carbone

et de 6 atomes d'hydrogène. Sa formule chimique s'écrit C_2H_6O .

Voyons maintenant la nature des atomes d'hydrogène (proton) de la molécule d'éthanol.

La structure chimique révèle qu'il y a trois types de protons : 1 proton lié à un atome d'oxygène (hydroxyle), 2 protons identiques, liés à un atome de carbone CH_2 (éthyle), 3 protons identiques, liés à un autre atome de carbone CH_3 (méthyle).

Il est important de réaliser que les 2 protons "verts" ne sont pas identiques aux 3 protons "bleus", car leur voisinage direct est différent.



* CONSEQUENCE

La molécule d'éthanol comprenant 3 types de protons différents, le spectre RMN 1H de cette molécule devrait contenir 3 résonances, comptant respectivement pour 1 (OH), 2 (CH_2), et 3 (CH_3). Effectivement, le spectre 1H de l'éthanol présenté se compose de 3 résonances distinctes.

La première résonance, à gauche, compte pour 1. Elle correspond donc au proton lié à l'atome d'oxygène. Elle se situe à 5 sur l'échelle graduée. On dira que la résonance a un déplacement chimique de 5 ppm ou que le proton OH résonne à 5 ppm.

La seconde résonance, comptant pour 2, se situe à environ 3.7 ppm. Elle correspond aux deux protons liés au carbone qui lui-même est lié à l'oxygène (rouge). Les protons CH_2 résonnent à 3.7 ppm ou ont un déplacement chimique de 3.7 ppm.

La troisième résonance, comptant pour 3, se situe à environ 1.1 ppm. Elle correspond aux trois protons liés au carbone lui-même lié à l'autre carbone (bleu). Les protons CH_3 résonnent à 1.1 ppm ou ont un déplacement chimique de 1.1 ppm.

En regardant de plus près, nous pouvons voir que les résonances à 3.7 ppm et 1.1 ppm ne présentent pas une structure en "bâtonnets", mais une structure irrégulière.

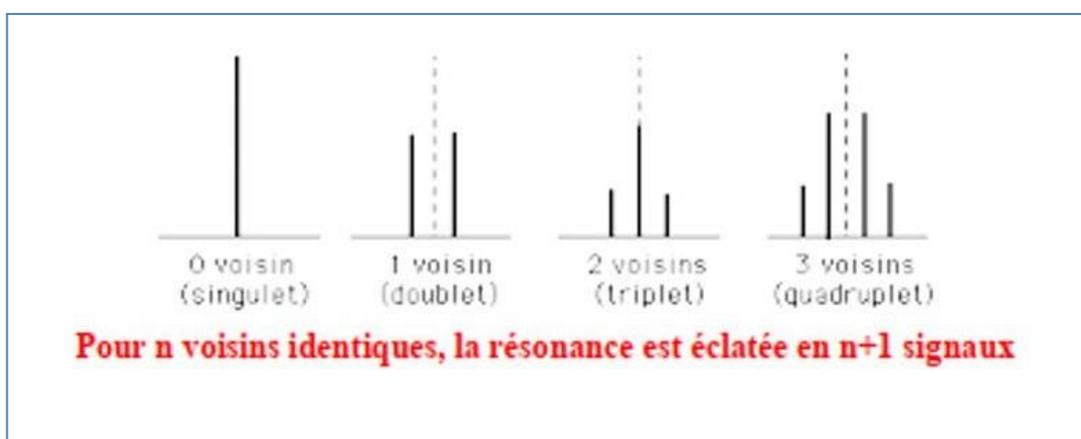
Cette structure fine s'explique par les propriétés quantiques des noyaux, aussi n'allons pas nous attarder dessus, Disons pour simplifier que les noyaux « voient leurs voisins directs et que cela se traduit sur la forme de la résonance. Leur signal nous renseigne sur le nombre des voisins. Dans le jargon, ce phénomène s'appelle le couplage J.

La résonance d'un proton n'ayant aucun voisin direct apparaît comme un bâton (un singulet) (1)

La résonance d'un proton ayant un voisin direct apparaît dédoublé (un doublet) (2)

La résonance d'un proton ayant deux voisins directs apparaît (un triplet) (3)

La résonance d'un proton ayant trois voisins directs apparaît (un quadruplet) (4)

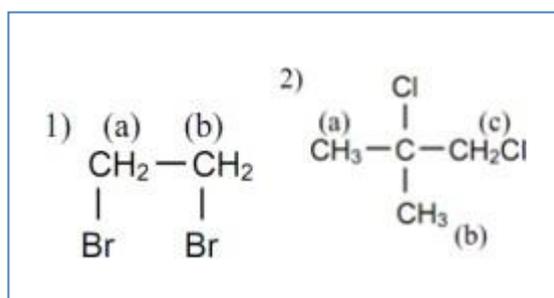


V.8. Caractéristiques essentielles du couplage spin - spin

Le couplage n'existe qu'entre des protons:

- Voisins (portés par des atomes de carbone adjacents)
- Non équivalents (dont le déplacement chimique est différent)

Exemples:



Il n'y a pas de couplage entre les protons (a) et (b) puisque ils sont équivalents \Rightarrow On observe donc un seul pic. Les protons (a) et (b) possèdent le même déplacement chimique (ils sont équivalents).

Il n'y a pas de couplage entre protons (c) d'une part les protons (a) et (b) d'autre part.

V.9. Traitement du spectre RMN

La fréquence de résonance dépend du champ magnétique produit par le spectromètre. On convertit cette fréquence en une grandeur appelée déplacement chimique, qui ne dépend pas du champ magnétique du spectromètre.

V.9.1. Exemple

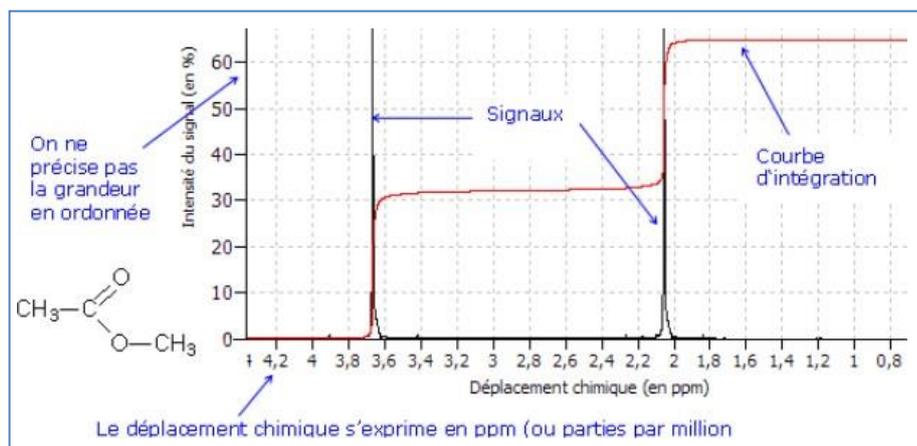


Figure 04 : Spectre RMN de l'éthanoate de Méthyle.

V.9.2. Courbe d'intégration :

Sur un spectre RMN la courbe d'intégration comporte des paliers à chaque signal dont la hauteur est proportionnelle au nombre de protons :

- Si un premier palier est deux fois plus haut qu'un deuxième alors le premier signal correspond à deux fois plus de protons que le deuxième (il peut y avoir 1 et 2 protons ou 2 et 4 ou 3 et 6...)
- Si un premier palier est trois fois plus haut qu'un deuxième alors le premier signal correspond à trois fois plus de protons que le deuxième (il peut y avoir 1 et 3 protons ou 2 et 6 ou 3 et 9...)
- S'il existe un rapport de 3 / 5 entre deux palier alors il y a aussi un rapport de 3 / 5 entre le nombre de protons des deux signaux (il peut y avoir 3 et 5 protons ou 6 et 10...)

Exemple : On mesure sur le papier avec une règle.

Hauteur totale de la courbe : 7 cm pour 7H (car la formule brute est **C₃H₇Br**) Ensemble de pic 1: 2 cm = 2 H

Ensemble de pic 2: 2 cm = 2 H

Ensemble de pic 3: 3 cm = 3 H

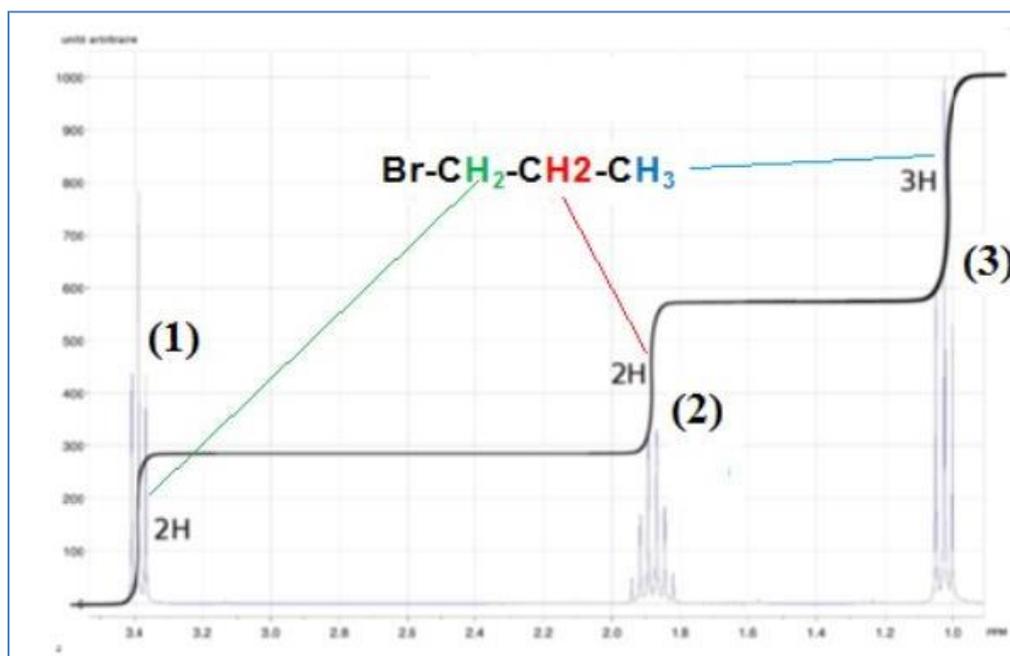


Figure 05 : Spectre RMN du (C_2H_5Br).

Tableau de déplacement chimique du 1H

CH ₃		CH ₂		CH	
proton	δ	proton	δ	proton	δ
CH ₃ -C	0.9	-C-CH ₂ -C-	1.3	-C-CH-C-	1.5
CH ₃ -C-C=	1.1	-C-CH ₂ -C=C-	1.7	-C-CH-C-O-	2
CH ₃ -C-O	1.4	-C-CH ₂ -C-O-	1.9	-C-CH-Ar	3
CH ₃ -C=C	1.6	-C-CH ₂ -C=C-	2.3	-C-CH-CO-R	2.7
CH ₃ -Ar	2.3	-C-CH ₂ -Ar	2.7		
CH ₃ -CO-R	2.2	-C-CH ₂ -CO-R	2.4		
CH ₃ -CO-Ar	2.6	-C-CH ₂ -CO-OR	2.3		
CH ₃ -CO-OR	2.0				
CH ₃ -CO-OAr	2.4				
CH ₃ -CO-NR	2.0				
CH ₃ -OR	3.3	-C-CH ₂ -OR	3.4	-C-CH-OR	3.7
		-C-CH ₂ -OH	3.6	-C-CH-OH	3.9
CH ₃ -O-Ar	3.8	-C-CH ₂ -O-Ar	4.3		
CH ₃ -O-CO-R	3.7	-C-CH ₂ -O-CO-R	4.1	-C-CH-O-CO-R	4.8
CH ₃ -N-	2.3	-C-CH ₂ -N-	2.5	-C-CH-N-	2.8
CH ₃ -S-	2.1	-C-CH ₂ -S-	2.4	-C-CH-S-	3.2
CH ₃ -C-NO ₂	1.6	-C-CH ₂ -NO ₂	4.4	-C-CH-NO ₂	4.7
		-C-CH ₂ -C-NO ₂	2.1		
CH ₃ -C=C-CO	2.0	-C-CH ₂ -C=C-CO	2.4		
		-C-CH ₂ -Cl	3.4	-C-CH-Cl	4.0
		-C-CH ₂ -Br	3.3	-C-CH-Br	3.6
		-C-CH ₂ -I	3.1	-C-CH-I	4.2
		-C-CH ₂ -CN	2.3	-C-CH-CN	2.7

Tableau01: déplacement chimique du 1H

V.10. Applications

V.10.1. En chimie

La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique de choix pour l'étude structurale des composés de synthèse ou des substances naturelles.

Elle permet d'élucider la structure et d'établir la stéréochimie d'un composé chimique. Cette technique est très utilisée pour le suivi de synthèse d'un nouveau produit pharmaceutique. En chimie analytique, la RMN est utilisée aussi bien de façon qualitative que quantitative.

V.10.2. En biologie

Avec le séquençage du génome humain, une nouvelle discipline est née : la BioInformatique qui traite les données considérables issues des nouvelles séquences nucléiques et protéiques. Cependant, pour comprendre l'activité d'une biomolécule, l'étude de sa structure tridimensionnelle s'impose. Au côté

des RX, la RMN a su s'imposer en particulier, pour l'étude des molécules non cristallisables. Cependant, l'étude structurale des macromolécules biologiques par RMN 1D n'est pas possible, il faut réaliser des expériences RMN multidimensionnelles

homo et hétéro nucléaires. Certains paramètres RMN sont capitaux pour l'étude structurale de ces biomolécules. Ainsi, l'existence d'un effet Overhauser nucléaire (nOe) entre deux protons indique que la distance qui les sépare est de moins de 5 Å. Le couplage scalaire, en particulier 3J (à travers 3 liaisons) est, quant à lui lié, à un paramètre structural angulaire: l'angle dièdre. Ces données structurales (distance, angle) peuvent être intégrées comme contraintes dans des logiciels de modélisation moléculaire (dynamique moléculaire) et conduisent ainsi à des structures de macromolécules compatibles avec les données expérimentales. Ainsi, nos résultats ont pu montrer les différences structurales de l'alphacobratoxine, protéine extraite d'un venin de cobra, à pH acide (protéine inactive dans la glande à venin) et à pH neutre (toxine active dans la proie)

D'autres paramètres RMN sont importants tels que les temps de relaxation qui renseignent sur la dynamique interne de la macromolécule mais ils sont relativement complexes et dépassent le cadre de cet article généraliste.

V.10.3. Autres applications

La Résonance Magnétique Nucléaire est aussi un outil puissant qui donne accès à des informations sur l'état physique et la dynamique de transfert à l'échelle moléculaire de la matière (fusion, cristallisation, coagulation, gélification ...). Elle trouve ainsi de multiples applications en agro

alimentaire. Elle a également montré son efficacité en contrôle de qualité et répression des fraudes comme, par exemple, pour le contrôle des vins (dosage de l'éthanol) ou des huiles (indice d'iode et équivalent de saponification). La RMN du solide a déjà fait ses preuves pour la caractérisation des matériaux hybrides ou inorganiques (phosphates, silicates, verres, gels ...) permettant ainsi d'établir les relations structure propriétés. Cette technique est également très prometteuse, dans le domaine biologique, pour l'étude des protéines membranaires (non solubles) qui sont souvent non cristallisables et donc non étudiables par RX. L'IRM est devenue une technique majeure de l'imagerie médicale moderne. Elle se base sur le suivi du proton (étude de la relaxation) dans les molécules d'eau du corps humain. La réponse obtenue est proportionnelle à la concentration de l'eau (par élément de volume ou voxel). On obtient ainsi une image tridimensionnelle de la répartition de l'eau dans le corps d'un patient. Il est donc possible d'observer des altérations des tissus (différence de densité et de relaxation de l'eau) ce qui permet le dépistage précoce de certaines tumeurs.

Chapitre VI

La spectroscopie de

masse

(MS)

VI. La spectrométrie de masse (MS)

VI.1. Définition

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet la détermination des masses moléculaires des composés analysés ainsi que leur identification et leur quantification. Depuis plusieurs années, la spectrométrie de masse est couplée aux méthodes séparatives telles les chromatographies en phase gazeuse et en phase liquide. Le spectromètre de masse fonctionne alors comme un détecteur classique en donnant une réponse, l'aire du pic chromatographique, proportionnelle à la quantité de produit injectée.

VI.2. Instrumentation de spectrométrie de masse

MS se compose d'une source d'ionisation, d'un analyseur, d'un détecteur et d'un processeur de données. L'analyseur et le détecteur sont maintenus sous vide afin que les molécules d'air n'entrent pas en collision avec les ions créés et que les trajectoires des ions soient maintenues à une certaine vitesse. L'échantillon est ionisé dans la chambre d'ionisation après avoir été pompé dans l'instrument par l'entrée. Dans l'analyseur, les espèces ionisées (cations/anions) sont ensuite séparées, résolvant les ions en fonction de leur rapport m/z . Enfin, ces ions sont détectés par des détecteurs, et l'abondance relative est enregistrée sous forme de spectres de masse pour chaque espèce ionique résolue.

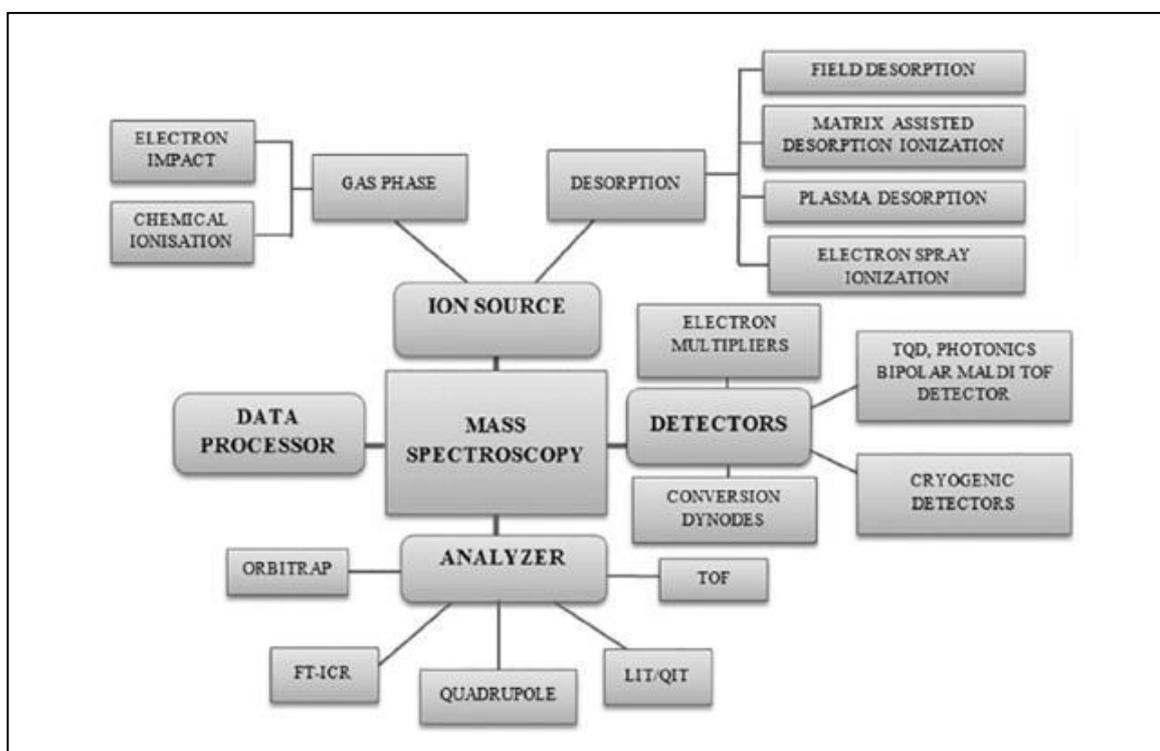


Figure 01: Diagramme schématisant différentes parties de la spectrométrie de masse.

VI.3. Techniques d'ionisation

Selon les types de composés organiques, différents types de techniques d'ionisation sont utilisés. Les échantillons volatils sont soumis à une ionisation électronique ou chimique (CI), et des méthodes de bombardement atomique rapide (FAB), d'ionisation par désorption laser assistée par matrice (MALDI) et d'ionisation par électropulvérisation (ESI) sont utilisées pour ioniser les échantillons non volatils.

VI.3.1. Phase gazeuse

- Impact électronique

L'ionisation EI est largement appliquée pour l'ionisation des composés organiques volatils tels que les huiles essentielles, les huiles fixes et les hydrocarbures. L'agent ionisant est un électron à haute énergie émis par un filament chauffé et accéléré par une différence de potentiel d'environ 70 eV. En éliminant un électron et en produisant des espèces d'ions chargées positivement, l'échantillon est ionisé (cation). Il y a une fragmentation de la fourrure de la cation radicale chargée en ions positifs.

- Ionisation chimique

La technique CI est également utilisée pour l'ionisation des composés volatils. Dans cette méthode, un électron est utilisé comme agent ionisant, mais les échantillons sont indirectement ionisés par des gaz réactifs. Le méthane, l'isobu-tere et l'ammoniac sont couramment utilisés des gaz de réactifs dans CI. Les échantillons vaporisés sont pompés dans le spectromètre de masse, ainsi que le gaz réactif. Les électrons sont créés par un discours chauffé qui ionise pour former des ions primaires et plus à des ions secondaires. Ces ions secondaires réagissent ensuite avec l'échantillon et créent des espèces protonées en la protonant.

VI.3.2. Phase de désorption

- Bombardement à atomes rapides

Pour les grands composés organiques moins volatils tels que les peptides, les protéines, les glycosides, les alcaloïdes et les bobydrates de voiture, la méthode de l'ionisation fabuleuse est utilisée. L'échantillon est combiné avec une matrice non volatile telle que le glycérol, l'alcool nitrobenzyle, le xénon ou l'argon et la matrice immobilisée est bombardée. Ce bombardement produit des ions d'échantillons chargés, qui sont ensuite axés sur l'analyseur (3).

- Ionisation de désorption laser assistée par matrice

La méthode MALDI est également utilisée pour ioniser de grands composés organiques tels

que les glycosides, les paupières d'alka, les résines, les tanins, les peptides, les protéines et les glucides. L'analyte est d'abord co-cristallisé dans ce processus avec un grand excès molaire d'un composé matriciel, généralement un acide organique faible qui absorbe ultraviolet (UV). L'irradiation par un laser de ce mélange analyte-matrice entraîne une vaporisation de la matrice. Les molécules co-cristallisées des échantillons se vaporisent souvent mais sans avoir à absorber l'énergie directement du laser.

- Ionisation de l'electrospray

La méthode ESI est utilisée dans la détermination de la masse moléculaire du spectromètre à basse résolution pour l'analyse des peptides, des protéines et des hydrocarbures. ESI est la technique d'ionisation la plus douce, où les interactions de mouvement d'une macromolécule sont conservées dans sa phase gazeuse. L'échantillon est passé à travers un petit capillaire électrique de potentiel élevé dans cette procédure, résultant en un spray électrostatique composé de nombreuses gouttelettes chargées. Ces gouttelettes se déplacent sous un capillaire chauffé où un solvant est évaporé. Les micro-départs explosent et les analytes ionisés chargés sont isolés des micro-gouttes, se déplaçant dans l'analyseur (3).

VI.4. Analyseurs de masse

Analyseurs de spectromètre de masse, basé sur le rapport M / Z , résoudre et séparer les ions, etcette séparation est entraînée par un champ électrique ou magnétique. Tous les ions résolus par la masse sont concentrés sur un seul point focal. Les fonctions souhaitables pour tout analyseur de masse réussi sont les suivantes:

- Le rapport M / Z maximum autorisé est la plage de masse.
- La précision de la masse s'exprime en parties par million (ppm) et spécifie à quel point le poids mesuré est similaire à la masse exacte.
- La capacité de résoudre les espèces moléculaires avec des masses comparables mais distinctes est la résolution du spectromètre de masse. La résolution est déterminée en divisant la valeur de crête de m / z à la moitié de l'intensité maximale de sa distance.
- L'efficacité est la transmission multipliée par le cycle de service.
- La sensibilité est la concentration que le spectromètre de masse détecte.
- L'analyseur de spectromètre de masse doit avoir une plage dynamique linéaire. Basée sur les critères ci-dessus, les analyseurs de masse suivants sont actuellement utilisés pour l'analyse des composés organiques (3).

VI.4.1. Temps de vol

L'analyseur de masse du temps de fiété (TOF) convient à l'analyse de petites molécules organiques telles que les pro-telles, les peptides, les polynucléotides, les lipides et les glucides. Le TOF est l'analyseur de masse le plus simple, la lutte contre le tube de vol à vide élevé. Selon leur masse, les molécules ionisées volent à travers le tube de vol à différentes vitesses, où la masse est inversement proportionnelle à la vitesse. Le TOF au détecteur est déterminé dans un analyseur TOF où les ions avec une masse inférieure entrent dans le détecteur plus rapidement que les ions avec une masse plus élevée. Le temps de vol peut varier de 1 à 50 μ s dans le TOF. Les principaux avantages de l'analyseur TOF sont que, selon la masse, tous les ions peuvent éventuellement entrer dans le détecteur, et ce type d'analyseur peut distinguer les ions avec une gamme de masse très élevée.

VI.4.2. Quadripôle

Un analyseur de masse quadripolaire se compose de quatre tiges conductrices disposées en parallèle, avec un espace au milieu; Les paires de tiges adverses sont connectées électriquement. Le champ est généré lorsqu'une tension radiofréquence (RF) est appliquée entre les tiges opposées dans le quadrupol, créant un champ oscillant électriquement. Comme les ions sont pulsés dans le quadrupol de la chambre d'ionisation, les ions positifs se déplacent vers la tige négative. Pourtant, les ions prennent une trajectoire compliquée en raison de l'évolution de la polarité. La trajectoire des ions est donc contrôlée par la variance de la tension Cur-Lent / RF directe. En fin de compte, les ions dans une petite gamme M / Z prendront une trajectoire stable dans le quadrupol. Les ions avec une trajectoire incorrecte interfèrent avec les tiges et n'entrent pas dans le détecteur.

VI.4.3. Analyseurs de masse en orbitrap

Les analyseurs de masse orbitrap sont constitués de trois électrodes, où les deux électrodes externes se font face en forme de tasses et sont séparées par un cycle diélectrique central. L'électrode centrale est en forme de broche. Il conserve le piège et l'aligne avec l'électrode d'extrémité diélectrique centrale, forçant l'ion à occuper des oscillations axiales harmoniques avec la force centrifuge. Les électrodes externes agissent comme des plaques de récepteur qui détectent des oscillations axiales pour détecter le courant d'image, puis convertir des signaux supplémentaires en spectres de masse.

VI.4.4. Résistance au cyclotron transformée de Fourier - Ion

L'analyseur de masse de résistance au cyclotron Fourier Transform (FT) -on se compose de quatre électrodes placées dans un champ magnétique pour créer un piège à réception où le champ

processus, des électrons sont émis qui provoquent le courant, amplifié et signalé sous forme de spectres de masse par le faisceau d'ions frappant la dynode.

VI.5.3. Photomultiplicateurs

Dans ce type de détecteur, la dynode se compose d'un scintillateur émettant des photons. La lumière est émise par la dynode et est convertie par un tube photomultiplicateur en courant électrique, et le courant est signalé sous forme de spectres de masse.

VI.6. Principe de fonctionnement

VI.6.1. Introduction de l'échantillon :

De 0,1 à 1 mg (1 fmole suffit !) de produit est vaporisé par diminution de pression (10^{-4} à 10^{-6} Pa).

- Composés gazeux à T. A. : introduction directe par une vanne.
- Composés liquides à T. A. : la pression de vapeur suffit en général, sinon on chauffe le liquide.
- Composé solide à T.A. : évaporation sous vide dans la source par chauffage, faisceau laser, faisceau accéléré d'ions ou d'atomes.

VI.6.2. Ionisation de l'échantillon :

- Substances thermostables ($M < 500$) : Cas le plus fréquent. L'ionisation est assurée par impact électronique ou ionisation chimique.
- Substances thermolabiles ($M > 500$) : L'échantillon ne peut être vaporisé. Il peut être introduit par désorption-ionisation. Il peut aussi être introduit en solution, éventuellement après séparation par chromatographie phase liquide, puis ionisé par nébulisation-ionisation.

VI.6.3. Analyse de l'échantillon:

L'analyseur effectue le tri des ions $m^{\pm ze}$ formés par la source en fonction de leur rapport m/ze . Son fonctionnement repose sur l'action d'un champ électrique ou magnétique sur les particules chargées.

Il existe 4 grands types d'analyseurs utilisant :

- a) un champ magnétique variable (spectromètre de masse à secteur magnétique).
- b) un champ magnétique fixe (résonance cyclotronique ionique : FTMS).
- c) un champ électrique fixe (spectromètre à temps de vol : TOF).
- d) un champ électrique variable (filtre quadripolaire ; piège à ions) **(1). 3-4- Détection de**

l'échantillon :

Il s'agit d'un récepteur détectant l'impact des ions et fournissant par amplification un signal électrique enregistré sous forme de pic.

VI.7. Domaines d'application

Les domaines d'application de la spectrométrie de masse au laboratoire médical en mode simple ou en mode tandem sont multiples. Les analyses peuvent être :

- **Recherche biomédicale :** Recherche de biomarqueurs et identification de protéines.
- **Chimie clinique :** Dosage de l'homocystéine plasmatique totale, dépistage néonatal de maladies métaboliques (ex. cycle urée) et analyse quantitative des stéroïdes.
- **Toxicologie :** Dosage des drogues et alcool. Aussi, Suivi thérapeutique des médicaments (immunosuppresseurs, antirétroviraux, antidépresseurs) et recherche des intoxications médicamenteuses.
- **Médecine Légale :** Identification des drogues et toxiques.
- **Pharmacie :** Pureté des produits pharmaceutiques et étude de leurs métabolites.

Cette méthode s'applique dans beaucoup d'autres domaines non médicaux comme l'analyse écotoxicologique, l'agroalimentaire, les parfums ou l'alimentation (liste est non exhaustive).

VI.8. Exemple à la détermination de structure

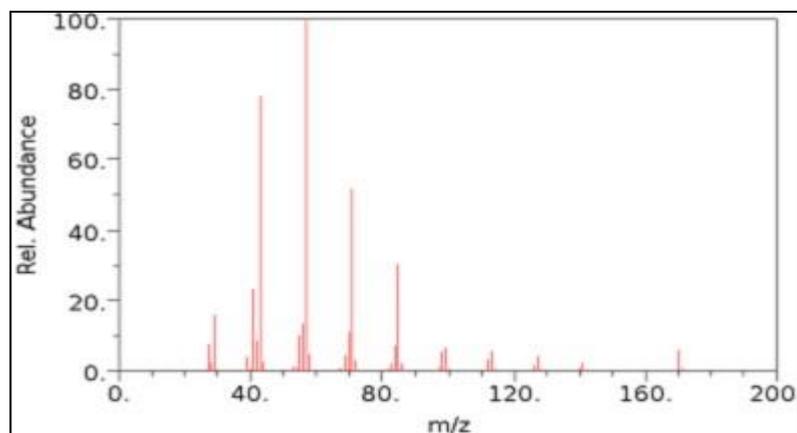


Figure 02: Spectre de masse du dodécane obtenu par impact électronique (IE, 70 eV).

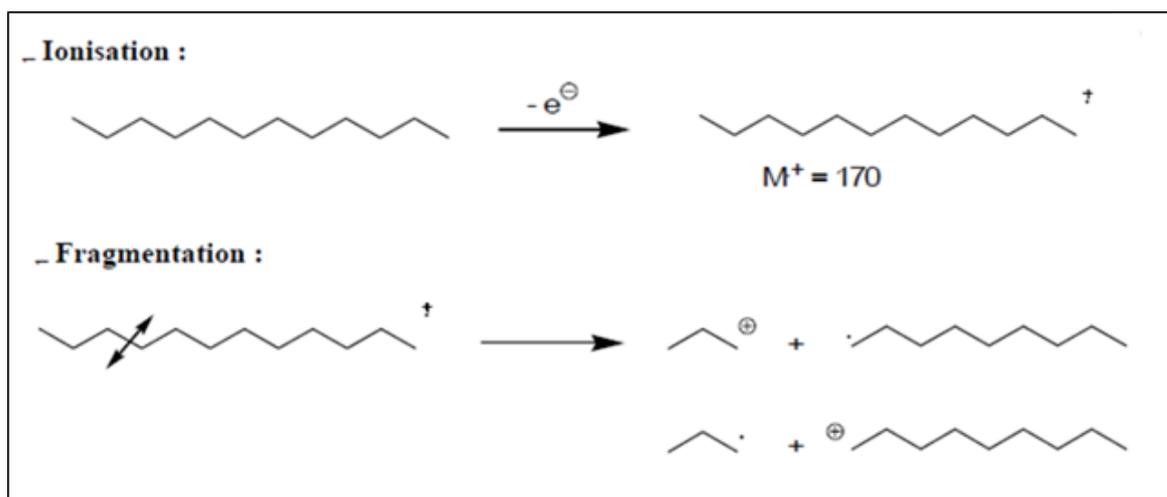


Figure 03: Fragmentation du dodécane (1).

Tableau 01 : Différents fragments résultant d'ionisation et fragmentation du dodécane.

Ion	CH ₃ ⁺	CH ₃ (CH ₂) ⁺	CH ₃ CH ₂ CH ₂ ⁺	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ ⁺	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ ⁺	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ ⁺
m/z	15	29	43	57	71	85

Références bibliographiques

- 1- N. EL Jouhari, Théorie des groupes, UNIVERSITE MOHAMMED V – AGDAL FACULTE DES SCIENCES - DEPARTEMENT DE CHIMIE
- 2- <https://fr.webqc.org/symmetrypointgroup-c2.html>
- 3- http://wiki.scienceamusante.net/index.php/Groupe_ponctuels_de_sym%C3%A9trie#Groupe_C1
- 4- BENTABET ,N . -Méthodes Physico-Chimiques d'Analyse : Méthodes spectrales - ; p2
- 5- CHAHER-BAZIZI N,. (2018). -Méthodes d'analyses Spectroscopiques Document destiné aux étudiants de Master 1 Biochimie Appliquée, Biochimie fondamentale et Pharmacotoxicologie-. Université Abderrahmane Mira de Bejaia : p2.
- 6- Djani , F. (2017).- Méthodes Spectroscopiques d'Analyse Partie I La spectroscopie dans l'UV-Visible -. Université de Biskra ; p 2-3 .
- 7- ELHAJJI .A ,. - notions de base de la spectroscopie- .
- 8- Union des professeurs de physique et de chimie (UPPC) . (2021). - Méthodes spectroscopiques en chimie -. ; p 1 .

- 9- **Smain ,H . (2017)**.- Méthode d'Analyse Spectroscopiques en Chimie Organique UV- Visible, IR, RMN Spectroscopie de masse - ; p 2 .
- 10- Behzadi S, Ghasemi F, Ghalkhani M, et al. Determination of nanoparticles using UV-Vis spectra. *Nanoscale*. 2015;7(12):5134-5139.
- 11- Diffey BL. Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods*. 2002.
- 12- Forensic Fiber Examination Guidelines, Scientific Working Group-Materials, 1999, www.swgmat.org
- 13- Gendrin C, Roggo Y, Collet C. Pharmaceutical applications of vibrational chemical imaging and chemometrics: A review. *J Pharm Biomed Anal*. 2008;48(3):533-553.
- 14- Harris DC. Quantitative Chemical Analysis. 7th ed, 3rd printing. *W. H. Freeman*; 2007.
- 15- Pinheiro HM, Touraud E, Thomas O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes Pigm*. 2004;61(2):121-139.
- 16- Sánchez Rojas F, Bosch Ojeda C. Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2004–2008. *Anal Chim Acta*. 2009;635(1):22-44.
- 17- Tadesse Wondimkun Z. The Determination of Caffeine Level of Wolaita Zone, Ethiopia Coffee Using UV-visible Spectrophotometer. *Am J Appl Chem*. 2016;4(2):59.
- 18- Techniques expérimentales en Chimie, *Anne-Sophie Bernard et al., Dunod*, 2012.
- 19- UC Davis (2 October 2013). *ChemWiki*. Retrieved 11 November 2014.
- 20- HPrépa Chimie 2ème année PC-PC* - André DURUPHTY
- 21- Traite de chimie organique – VOLLHARDT (théorie simplifiée)
- 22- Identification spectrométrique de composés organiques – SILVERSTEIN (ouvrage très complet mais théorie complexe, de nombreux exemples)
- 23- Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) : http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (très utile pour les spectres IR, les spectres RMN sont analysés mais sont de mauvaise résolution)
- 24- Base de données IR par fréquence [:http://www.unice.fr/cdiac/animations/spectroscopie/infra_rouge/infra_rouge.htm](http://www.unice.fr/cdiac/animations/spectroscopie/infra_rouge/infra_rouge.htm)
- 25- Laurent SERVANT, *et al*, 2011 .comprendre la spectrosopie infrarouge:principes et mise en oeuvre.decouvrir 68
- 26- CHAREF N, La résonance magnétique nucléaire (RMN) Cours et TD.PDF.
- 27- J. Jeener (1971) Ampere Summer School, Basko Polje, Yugoslavia.
- 28- K. Wüthrich (1986) NMR of proteins and Nucleic Acids Wile New York
- 29- H. Senn, G. Otting and K. Wüthrich (1987) *J. Am. Chem. Soc.*

- 30- Mikou, A., Laplante, Rochat, H., « Toxin III of structures» (1992) Journal S., Guittet, E., Lallemand, JY., Martin, M.F & . australis Hector: Proton assignments and secondary the scorpion *Androctonus* nuclear magnetic resonance of biomolecular NMR 2, 57-70
- 31- Mikou (2007) , soumis à Spectroscopy letters. Yinshan, Y. & Guittet, E« .48674875Biomolecular Structure .Leroy, E., Mikou, A ,.Structure of cobratoxin at assignment, secondary and Dynamics 12,1-17.
- 32- **Cours: ENS Lyon. 2005/2006.** Notions de spectrométrie de masse et de spectroscopie RMN13C, Préparation à l'agrégation de Chimie Cyril Barsu, 1-18.
- 33- **Fiche technique: Catherine Zimmermann, André Deom, Dagmar Kessler. (2009).** Spectrométrie de masse,1-2.
- 34- **Leo M.L. Nollet & Robert Winkler. (2022).** Mass spectrometry in food analysis.
- 35- **Marie-Claude Menet. (2011).** Principes de la spectrométrie de masse. *RFL - REVUE FRANCOPHONE DES LABORATOIRES*, 41(437), 41-53. [Doi : RFL-12-2011-41-437-1773-035X- 101019-201106624.](https://doi.org/10.1019-201106624)