

Fiche révision Spectroscopie I.

Rotation et vibration des molécules.

• Rotateur rigide : $\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2I}$ avec $I = \mu \cdot R_e^2$ $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

→ Quantification énergie $E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hcB J(J+1)$

avec $B = \frac{\hbar^2}{2hcI}$

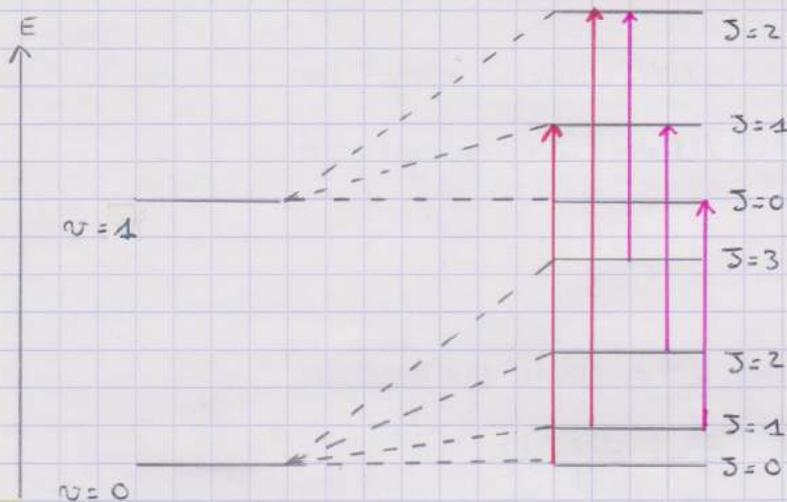
⇒ On a des transitions par $\Delta J = \pm 1$.

↳ $\sigma = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{\lambda}$

Repartition maxwell-boltzmann : $\frac{n_J}{n_0} = \frac{\text{Deg}(J)}{\text{Deg}(0)} \cdot e^{-\frac{1}{k_B T} (E_J - E_0)}$

→ On a un rotateur sym si $I_1 = I_2$ (ω en axe C₂)

Pulsation et force liaison : $\bar{\omega} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$



$\Delta J = +1$: Branche R

↳ $\sigma = \bar{\omega} + 2B(J+1)$

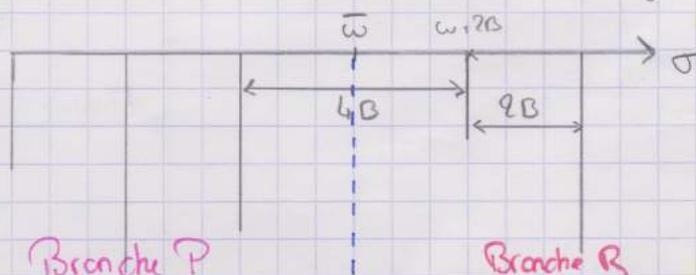
$\Delta J = -1$: Branche P

↳ $\sigma = \bar{\omega} - 2BJ$

niveau vibrationnels
transi^s $\Delta v = +1$
↳ oscillateur harmonique

niveau rotationnels
transi^s $\Delta J = \pm 1$
↳ rotateur rigide

} A T amb $v=0$ mais les J sont proches
↳ e^0 dans diff lvl rota



On peut avoir une branche

Q : $\Delta J = 0$ si e^0 non apparue

* Détermination des modes normaux de vibration (MNV)

- nbre MNV = $\begin{cases} 3N - 6 & \text{molécules non-linéaires} \\ 3N - 5 & \text{molécules linéaires} \end{cases}$

• Détermine groupe sym molécule (ex C_{2v}) $\begin{matrix} R & R \\ | & / \\ C & \\ / & | \\ H & H \end{matrix}$

• Trouve représentation irréductible (ex: $H-C-H$)

	1E	1C ₂ (z)	1σ _{xz}	1σ _{yz}	⇒ 4Op	E	C ₂	σ _{xz}	σ _{yz}		
nb atome invariant											
Γ _{ato}	5	1	3	3		A ₁ [1]	+1	+1	+1	[T _z]	
Γ _{xyz}	3	-1	1	1		A ₂	+1	+1	-1	-1	R _z
nb axe invariant											
Γ _{tot}	[15]	-1	3	3		B ₁	+1	-1	+1	-1	T _x , R _x
						B ₂	+1	-1	-1	+1	T _y , R _y

$$\Rightarrow a_{A_1} = \frac{1}{4} ([15] \times [1] + (-1) \times 1 + 3 \times 1 + 3 \times 1) = 5$$

$$\hookrightarrow \Gamma_{tot} = 5A_1 \oplus 2A_2 \oplus 4B_1 \oplus 4B_2$$

$\underbrace{4B_1}_{T_x, T_y, T_z} \quad \underbrace{4B_2}_{R_x, R_y, R_z}$

$$\hookrightarrow \Gamma_{glob} = \Gamma_{trans} + \Gamma_{rot} = [A_1] \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

$$= A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2$$

$$\Rightarrow \Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - \Gamma_{glob} = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2$$

$$\Gamma_{\text{int}}(DR_1, DR_2) = DR_1 + DR_2 - DR_1 + DR_2 = 2DR_1 + 2DR_2 \quad \text{elongo}^{\pm} \text{ sym}$$

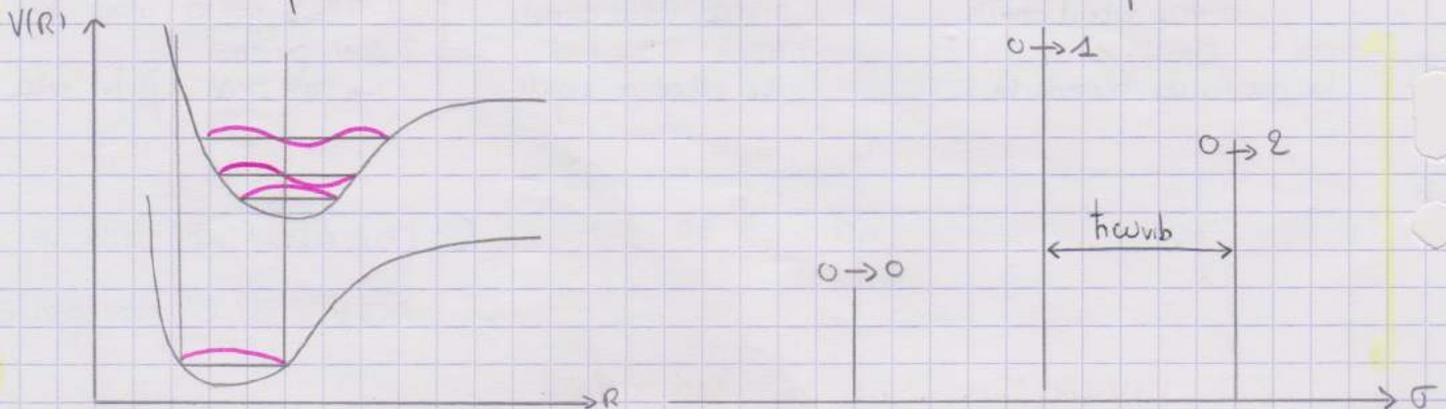
$$\Gamma_{\text{int}}(DR_1, DR_2) = DR_1 - DR_2 + DR_1 - DR_2 = 2DR_1 - 2DR_2 \quad \text{elongo}^{\pm} \text{ sym}$$

* Spectroscopie électronique:

- Principe de Franck-Condon: masse e^- petite que noyaux

↳ Transition horizontale et $E_{ci} = E_{cf} = 0$.

↳ Transition par meilleur recouvrement entre états vib de départ et d'arrivée.



Fiche révision Spectroscopie II

- Règle de Kasha: Transitions depuis l'état le plus bas en énergie

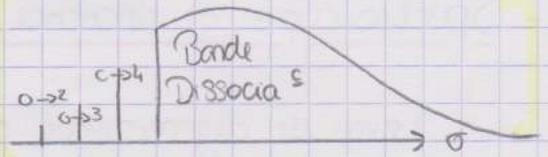
↳ de l'excitation à l'énergie plus petite que l'excitation

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{k_f}{hc} (r_f - r_i)^2$$

$$\bar{\nu}_f = \bar{\nu}_g \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

⇒ Transi^o + probable $0 \rightarrow n$ (n tq $\sigma = \sigma_g$)

⚠ Si n trop grand on peut avoir dissociation



- Transition permise de Sym si: $\Gamma_f \otimes \Gamma_{x,y,z} \otimes \Gamma_i \supset A_g$ (tot sym)

↳ Sym fon^s polyelectron $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 \otimes \dots$ (ex $B_{2u} \otimes B_{2g} = B_{1u}$)

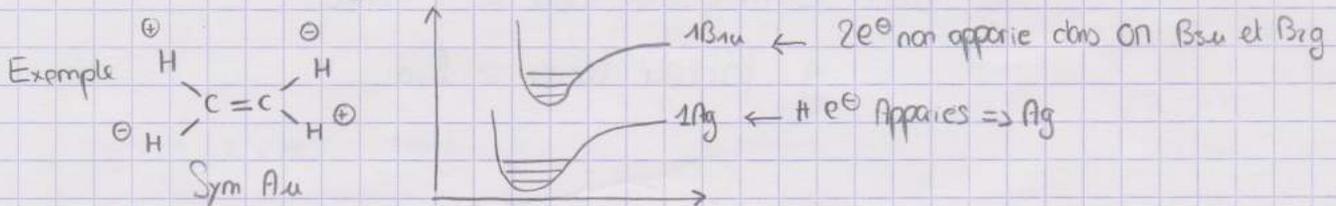
Representation des e^o non appariés

- Transi^o permise de spin si $\Delta S = 0$ (${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$ OK)

- Transition vibrationnelles permises si: $\Gamma_f \otimes \Gamma_{vib f} \otimes \Gamma_{x,y,z} \otimes \Gamma_{vib i} \otimes \Gamma_{elong i} \supset A_g$

↳ 1^{er} état excité par un mode norml de sym Γ est de sym Γ

↳ Si Γ non dégénéré, n^e état excité a la sym Γ^n



$$\Gamma_{elong f} \otimes \Gamma_{vib f} \otimes \Gamma_{x,y,z} \otimes \Gamma_{elong i} \otimes \Gamma_{vib i}$$

$$= B_{2u} \otimes A_u^n \otimes B_{2u}(z) \otimes A_g \otimes A_g = \begin{cases} A_u \text{ par } n = 2p+1 & \text{NON permise} \\ A_g \text{ par } n = 2p & \text{OK.} \end{cases}$$

• La Symétrie d'une configuration électronique est le produit direct des

Sym des orbitales avec e^o non appariés (appariés => tot sym #)

$$\Gamma = \prod_{e^o \text{ cub}} \Gamma_{e^o}$$

- Spectro photoe^o: irradie molécule => ionisa^s et on analyse Ec des e^o emis

$$\text{↳ } h\nu = \frac{1}{2} m_e v^2 + E_f$$

- Molecule ionisée qui garde même HO garde même géométrie
- Importante structure vib à état excité \Leftrightarrow chg[±] géométrie

- Spectroscopie photo. electron X (rayon X)

- On arrache des e⁻ de cœur $\Rightarrow \Delta E \sim 100$ eV.
- Par un e⁻ $E_n = -13,6 \cdot \frac{Z^+^2}{n^2}$

- Spectroscopie de résonance magnétiques.

- Levée de dégénérescence par effet Zeeman et intera[±] hyperfine

↳ Hyperfin: entre spin radical (S) et spin atomique (I)

- isotrope: $E_c = h \cdot a_i m_I m_S$ (a_i = axe couplage h.f)

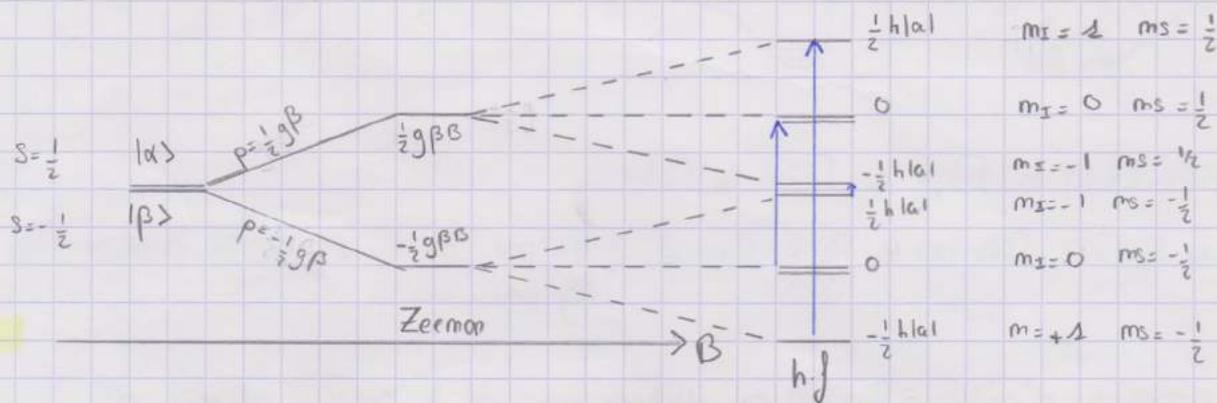
- anisotrope: $E_d = \langle \frac{1-3\cos^2\theta}{r} \rangle m_I m_S = 0$ (en solution)

↳ Zeeman interaction entre spin et champ magnétique

$$E_z = g \cdot \beta B \cdot m_S$$

avec β : magneton Bohr = $\frac{eh}{2m_e c}$

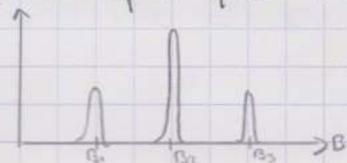
g : facteur Landé $\approx 2,0$



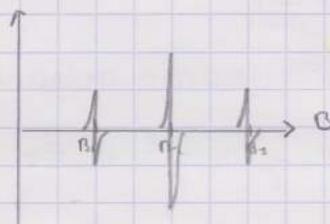
↳ Transitions permises $\Delta m_S = \pm 1$ $\Delta m_I = 0$

↳ n atomes de spin nucléaire I $\Rightarrow 2nI + 1$ transitions
↳ Zeeman

\Rightarrow Absorption quand $h\nu = \Delta E(B)$



dérivée \rightarrow



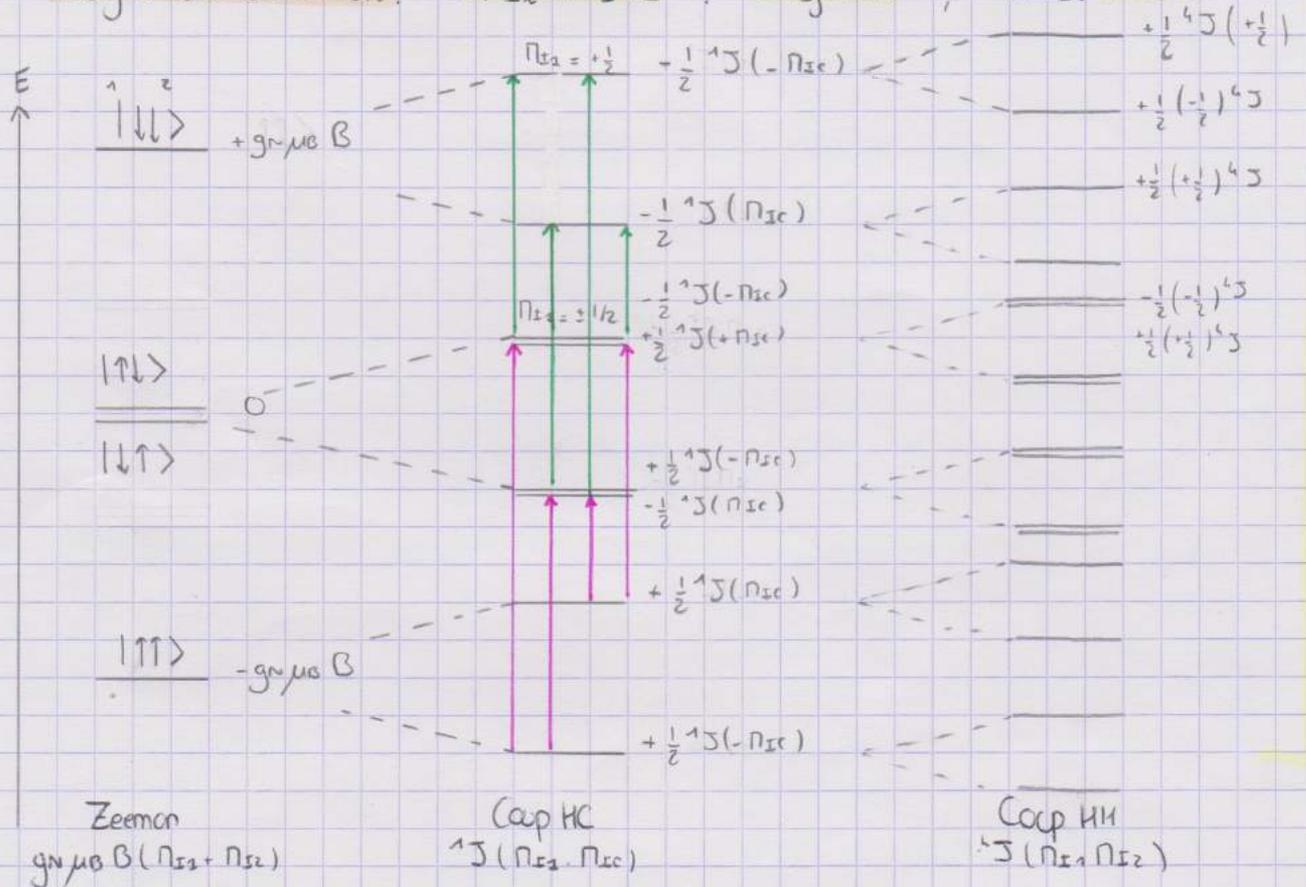
Fiche révision Spectroscopie III

- Spectroscopie RPN.

On prend en compte les couplages J_{HC} ; J_{HH}

$$H = \underbrace{-g_N \mu_B B \pi_{Iz}}_{\text{Zeeman}} + \underbrace{J_{HH} \vec{I}_1 \vec{I}_2}_{\text{Coupl. HH}} + \underbrace{J_{HC} \vec{I}_2 \vec{I}_C}_{\text{Coupl. HC}}$$

Regles de selection: $\Delta \pi_{Iz} = \pm 1$; $\Delta \pi_{Iy} = 0$; $\Delta \pi_{Iz} = 0$



\Rightarrow Les couplages HC (^{13}C) donne les satellites sur spectres RPN

\Rightarrow Les couplages HH donnent des multiplicités aux satellites

