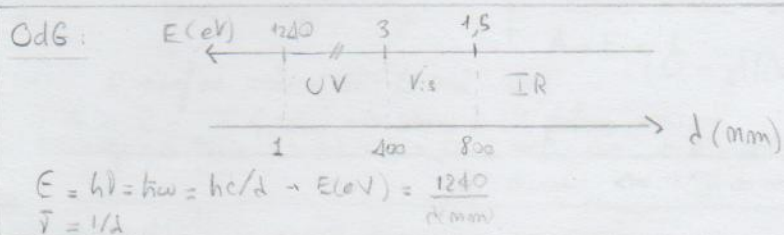


Fondements théoriques



Règle d'Or de Fermi (ROF)

Si  $|E_f - E_i| \approx h\nu$  et  $E_f - E_i > 0$  correspondant à l'absorption

ddP.  $\Rightarrow$  règle de sélection

$$C_{if} = \frac{2\pi}{h} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 S(E_f - E_i - h\nu)$$

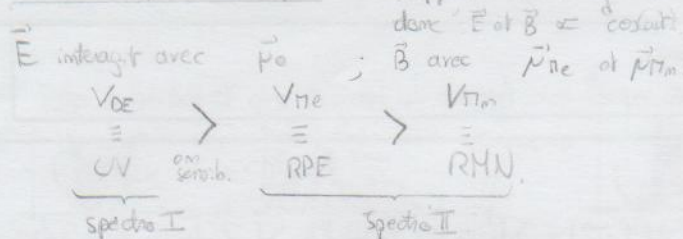
Cons. éim.

ou  $E_f - E_i < 0$  correspondant à émission stimulée

$$C_{if} = \frac{2\pi}{h} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 S(E_f - E_i + h\nu)$$

où  $V$  perturbation de l'hamiltonien  $\hat{H}_0$

Transitions dipolaires électriques

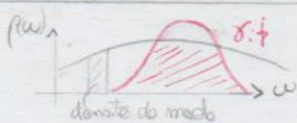


où  $\vec{p}_0 = -e\vec{R}$  (atm hydro)

$-e \sum_i \vec{R}_i$  (atm poly)

$e \left( \sum_A Z_A \vec{R}_A - \sum_i \vec{R}_i \right)$  (molécule)

Coef d'Einstein



$\bar{r}_{if} = C_{if} \rho(\omega_{if})$

où  $C_{if} = \frac{2\pi}{h} K_{if} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2$

coefficient d'Einstein pour l'absorption

$B_{if} = C_{if}$  pour émission stimulée

Emission spontanée (p' d'onde phénoméne)  $\rightarrow$   $\exists$  autre phénoméne ! (ex: 2 nu a orb)

$A = \frac{64\pi^3 \omega_{if}^3}{15 \hbar^3 c^3}$  coeff d'Einstein pour émission spontanée.

## Absorption

$$V = -e \vec{R} \cdot \vec{E}' \text{ et ROF} \rightarrow \lambda: |\langle \psi_f | \vec{R} | \psi_i \rangle|^2$$

### Spectroscopie atomique. Règles de sélection

Atome  $H^{20}$

$$\Delta s = 0 \text{ (et } \Delta l_s = 0)$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m = 0 \text{ ou } \Delta m = \pm 1 \text{ ou } \Delta m = 0, \pm 1 \text{ (} \vec{E}' // \vec{z}' \text{ ou } \vec{E}' \perp \vec{z}' \text{) ou non polarisée}$$

Rmq:  $m$  s'éloigne de  $m'$   $\Rightarrow$  intensité  $\downarrow$ .

Atome polyé.

$$\Delta s = 0$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \text{ (sauf } 0 \rightarrow 0)$$

Rmq: interd. d'° de spin

$\rightarrow$  interd. d'ion de trans. d-d.

Règle de Laporte. (lié à  $\vec{E}$ )

### Spectroscopie moléculaire. Notations $T_d$ $2s+1\Gamma$

Règles de sélection

$$\Delta S = 0$$

$$\mu: f = \langle \psi_f | R | \psi_i \rangle \rightarrow \Gamma_f \otimes \Gamma_R \otimes \Gamma_i = \Gamma_1 \oplus \dots$$

$\Gamma_f$       $\Gamma_R$       $\Gamma_i$

dot contient  $\Gamma_{TS}$   
(A ou Ag)

### Principe de Franck-Condon:

La transition  $e^-$  est bien plus rapide que le mouvement des noyaux  $\leftrightarrow$  transition verticale

### Couplage vibrationnel

$$|\mu_{if}|^2 = \underbrace{|\langle m_f | m_i \rangle|^2}_{\text{vib.}} \underbrace{|\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle|^2}_{\text{élec.}} \text{ où } |\langle m_f | m_i \rangle| \text{ facteur de Franck-Condon}$$

$=$  recouvrement entre 2 fonctions spatiales

$\oplus$  transition verticale  $\Rightarrow$  allure  $f$  de courbes Abs( $\omega$ )

$\neq$  d'int. entre transitions

$0 \rightarrow 0$ : intense, molécules peu déformées

$0 \rightarrow \pm 1$ : intense, déformation.

### Notations de SOPAC

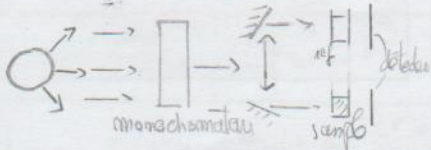
$\Pi \rightarrow \Pi^*$  ambi.  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  (états de spectro)

IUPAC

état haut  $\leftarrow$  état bas (abs)

état haut  $\rightarrow$  état bas (émission)

# Appareillage et Loi de Beer Lambert



$$A = -\log(I/I_0) \text{ et } T = I/I_0$$

$$= \infty$$

LBL (faible c, < 1-2 DE (densité optique))

$$A = \epsilon \cdot c \cdot L$$

où  $\epsilon$  coef. ext. molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

si  $A > 2$ ,  $T < 10^{-2} \rightarrow$  moins de 1% photons arrivent.

## Defin. ess et Odg

groupement chromophore : responsable de l'absorption

auxochrome : modif. l'absorption

décalage bathochrome

décalage vers rouge  $\lambda \uparrow$

hypso

décalage vers bleu  $\lambda \downarrow$

hypochromie  $\epsilon \downarrow$   
hyper  $\epsilon \uparrow$

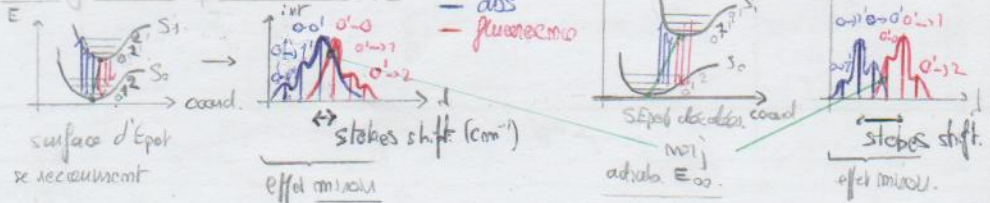
Odg

	$d$ (mm)	$\epsilon$ ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
$\sigma - \sigma^*$	100	$10^3 - 10^5$
$\pi - \pi^*$	200	$10^3 - 10^5$
$n - \pi^*$	250	$10^3$
$M - \sigma^*$	200	$10^3$

## Evolution de l'état excité

### Fluorescence

Coupage vibrationnel et Stokes-shift.



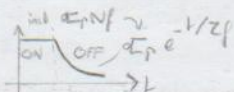
Rang:  $0 \rightarrow 1' > 0 \rightarrow 0' \Rightarrow$  en g<sup>le</sup> déformet<sup>o</sup> (SEper. décalées.)

Règle de Kasha L'état qui émet en fluorescence est le premier état excité.

Rang: en g<sup>le</sup>  $S_0 \xrightarrow{abs} S_2 \xrightarrow{(+intense)} S_1 \xrightarrow{flu.} S_0$

### Temps de fluorescence et coef. Eintein

$$N_1 = \frac{c \cdot I_0 \cdot \epsilon \cdot d}{N_A \cdot \nu} \cdot (k_{fl} + \frac{N_1}{N_2})$$



$\tau_f$  tps de fluo  
 $1/\tau_f = A_f$ : coeff Eintein

## Absorption

$$V = -e\vec{r} \cdot \vec{E}' \text{ et ROF} \rightarrow \gamma: \int \langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle|^2$$

### Spectroscopie atomique. Règles de sélection

Atome  $H^{1s}$

$$\Delta s = 0 \text{ (et } \Delta l_s = 0)$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m = 0 \text{ ou } \Delta m = \pm 1 \text{ ou } \Delta m = 0, \pm 1 \text{ (} \vec{E}' // \vec{z}' \text{ ou } \vec{z}' \text{ ou non polarisée)}$$

Rmq:  $m$  s'éloigne de  $m'$   $\Rightarrow$  intensité  $\propto$

Atome polyé.

$$\Delta s = 0$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \text{ (sauf } 0 \leftrightarrow 0)$$

Rmq: interd. d'° de spin

$\leadsto$  interd. d'ion de transition d-d.

Règle de Laporte. (les f. b.  $f$ .)

### Spectroscopie moléculaire. Notations $T_d$ $2s+1\Gamma$

Règles de sélection

$$\Delta S = 0$$

$$\mu: f = \langle \psi_f | R | \psi_i \rangle \rightarrow \Gamma_f \otimes \Gamma_R \otimes \Gamma_i = \Gamma_1 \oplus \dots$$

doit contenir  $\Gamma_{TS}$   
( $A_1$  ou  $A_{1g}$ )

### Principe de Franck-Condon:

La transition  $e^-$  est b. em  $\oplus$  rapide que le mt des noyaux  $\leftrightarrow$  transition verticale

### Couplage vibronique

$$|\mu: f|^2 = \underbrace{|\langle \psi_f | m \rangle|^2}_{\text{vib.}} \underbrace{|\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle|^2}_{\text{élec.}} \text{ où } |\langle \psi_f | m \rangle|^2 \text{ facteur de Franck-Condon.}$$

$=$  recouvrement entre 2 fonctions spatiales

$\oplus$  transition verticale  $\Rightarrow$  allure  $f$  de courbes Abs( $\omega$ )

$\neq$  d'int. entre transitions

$0 \rightarrow 0$ : intense, molécules peu déformées

$0 \rightarrow \pm 1$ : intense, déformations.

### Notations et IUPAC

$\Pi \rightarrow \Pi^*$  absor.  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  (états de spectre)

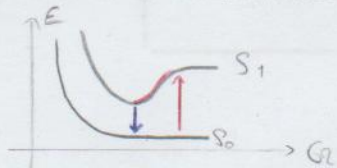
IUPAC

état haut  $\leftarrow$  état bas (abs)

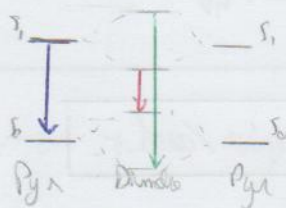
état haut  $\rightarrow$  état bas (émission)

Reactivité des électrons : excimeres.

Formation d'un état associé



→ ex  
pgrime

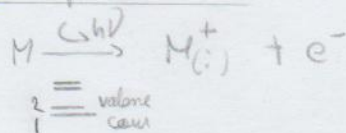


Spectre (souvenir) (généralement) décalé vers le rouge.

Spectro de photoémission d'e-

Principe XPS

X plus en profondeur que U.



$h\nu = E_{M^+} - E_M + E_{cin}(e^-)$   
 commun  $I$  commun p/mcourse

source : RX → e<sup>-</sup> de cœur  
 UV → e<sup>-</sup> de valence

$i = 1 \rightarrow I_1 \sim 100\text{eV}$   
 $i = 2 \rightarrow I_2 \sim 10\text{eV}$

Théorème de Koopmans (approx monoé.)

$E_{I_{ionisation}} = |moy\ orbitale|$

Voir étude de cas.

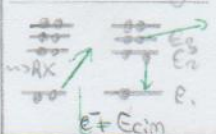
Fluorescence X.



émission spontanée  $\propto Z^4$  (avec  $Z$ ), élément  $Z$ , et emm.

Règle de Koster ;  $\Delta l = \pm 1$  ;  $\Delta p$  m de prof.

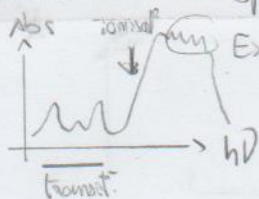
Electrons Auger.



$E_2 - E_1 = E_3 + E_{cin}$  ;  $E_{cin}$  vs matière élément  
 Nomenclature :  
 3d  $\rightarrow$  M  
 3p  $\rightarrow$  L  
 2p  $\rightarrow$  K  
 1s  $\rightarrow$  K  
 K L<sub>I</sub> L<sub>II</sub>  
 L<sub>I</sub> M<sub>I</sub> M<sub>II</sub>

# EXAFS

Scan en RX  $\rightarrow$  spectre d'abs de RX.



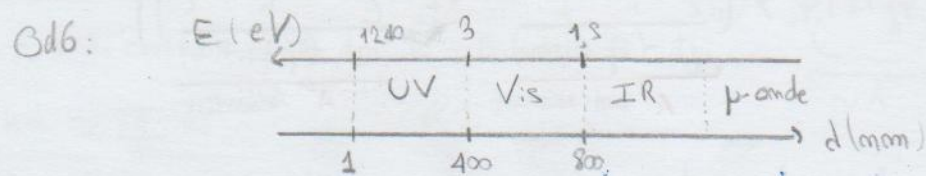
EXAFS — int. entre les ondes  
des  $e^-$  libérés émis par  $rem. at.$

Autre et remarques / conclusions.

Introduction

$$E = h\nu = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{ou} \quad E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda$$

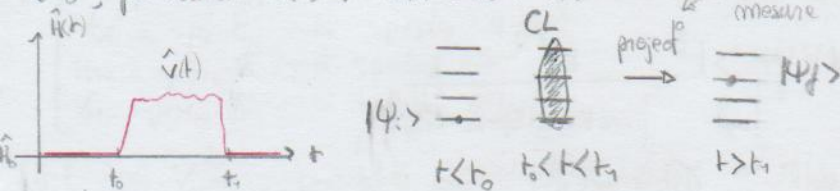


I. Vers la notion d'un de Fermi:

1. Perturbat° dépendante du temps et transi°em.

$\hat{H}_0$  sans perturbation  $\rightarrow \{|\psi_i\rangle\} \int_0^\infty \rho_i \Rightarrow \hat{H}_0 |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$

à  $t_0$ , perturbation  $\hat{V}(t) / \hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$



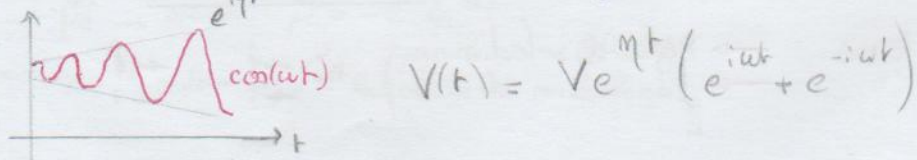
$P_{if}(t) = \text{proba de passer de } i \text{ à } f : |\langle \psi_f | \hat{U}(t) | \psi_i \rangle|^2$

Développement de Dyson (en  $t'$ ) - théorie des perturbations dép. du temps.

Ordre 1:  $P_{if}(t) = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \langle \psi_f | \hat{V}(t') | \psi_i \rangle e^{i(E_f - E_i)t'/\hbar} dt' \right|^2$

↳ si  $\frac{V}{H_0} \ll 1$  évolut° naturelle de la fct d'onde (m sans perturb.)

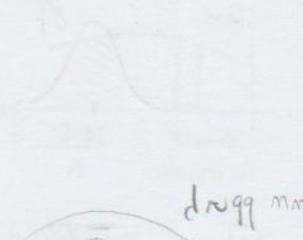
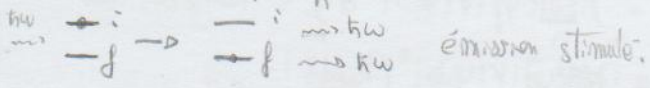
2. Si  $V(t) = 2V \cos(\omega t) e^{\eta t}$  ( $\eta \ll 1$ )





Si:  $E_f < E_i$  ( $e|E_f - E_i| \approx \hbar\omega$ )

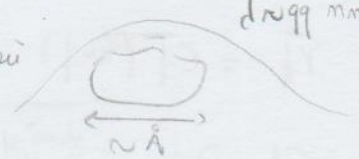
de même ...  $\gamma_j = \frac{2\pi}{h} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$



II Les transitions dipolaires électriques

$\vec{E} = E_0 \cos(kx - \omega t) \vec{u}_z$ ,  $\vec{B} = B_0 \cos(kx - \omega t) \vec{u}_y$

$kx \approx \frac{2\pi}{d} x \ll 1$



$\vec{B}$  et  $\vec{E} \perp p \cos(\omega t)$

$\vec{E}$  interagit avec le moment dipolaire de la molécule  $\vec{p}_e = -e\vec{R}$

$\vec{B}$  — les moments magnétiques

$\rightarrow \vec{\mu}_{Te} = -\beta (\vec{L} + g_e \vec{S})$   $\beta = e\hbar/2m$

$\rightarrow \vec{\mu}_{Tm} = -\beta_m \vec{I}$   $\beta_m = e\hbar/2M$

Démontre les perturbations:

$V_{Te} = -\vec{\mu}_{Te} \cdot \vec{E} \rightarrow$  spectro UV-Vis

$V_{Tm} = -\vec{\mu}_{Tm} \cdot \vec{B} \rightarrow$  spectro RPE

$V_{Mm} = -\vec{\mu}_{Mm} \cdot \vec{B} \rightarrow$  spectro RMN

rapports gyromagn.

$\gamma \propto V^2$ , sensibilité dépend de la perturbation

$\frac{\text{sensibilité RPE}}{\text{sensibilité RMN}} = \left( \frac{V_{Te}}{V_{Mm}} \right)^2 = \frac{\beta (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{B}}{\beta_m \vec{I} \cdot \vec{B}} \approx \left( \frac{\beta}{\beta_m} \right)^2 \approx 10^6$

$m_{\text{proton}} \approx 2000 m_e$

$\frac{\text{sensibilité UV}}{\text{sensibilité RPE}} = \left( \frac{V_{Te}}{V_{Tm}} \right)^2 = \frac{eRE}{\beta B (g \mu_B)} \approx \left( \frac{e a_0 c}{\beta} \right)^2 \approx 10^5$

A partir de maintenant,  $V = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{E}$  (cf fin de MR1 pour RPE/RMN)

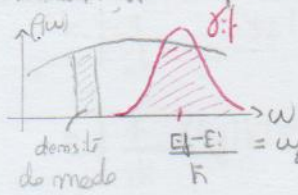
hydrogénéide  $\vec{p}_e = -e\vec{R}$

atome  $\vec{p}_e = -e \sum_i \vec{R}_i$

mol.  $\vec{p}_e = e \left( \sum_A Z_A \vec{R}_A - \sum_i \vec{R}_i \right)$

### III Coefficient d'Einstein

Généralisant, on a un spectre de long. d'onde caract. par une densité d'irrad.  $\rho(\omega)$ .



$$|\bar{Y}_f| = \int_0^{\infty} \frac{2\pi}{h} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\omega) \rho(\omega) d\omega$$

$$|\bar{Y}_f| = \frac{2\pi}{h} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \rho(\omega_f)$$

$$|\bar{Y}_f| = C_f \rho(\omega_f) \quad \text{où} \quad C_f = \frac{2\pi}{h} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \quad \text{coeff d'Einstein pour l'absorption (mesure)}$$

$$C_f = B_{fi} \quad (\text{Absorp}^\circ \sim \text{Emission stimulée}) \quad \text{ou} \quad B_{if} \quad \text{coeff d'Einstein pour l'émission stimulée}$$

### IV L'émission spontanée (Dérive phénoménologique)



sys. à 2 niv. (N)

$$N = N_a + N_b$$

Boltzmann donne  $T$  fixée, éq  $\Theta$ .  $\frac{N_b}{N_a} = e^{-\frac{h\nu_{ab}}{k_B T}}$

Si l'émission spontanée n'existe pas  $\frac{dN_b}{dt} = N_a C_{ab} \rho(\omega_{ab}) - N_b B_{ba} \rho(\omega_{ab}) = 0$  (éq  $\Theta$ )  
 $\Rightarrow N_a = N_b$  (car  $C_{ab} = B_{ba}$ ) : impossible (phénomène logique)

$\Rightarrow \exists$  autre phénomène dans  $A_{ab} = C_{ab} \rho(\omega_{ab}) \left( \frac{N_a}{N_b} - 1 \right)$   
 $\frac{dN_b}{dt} = N_a C_{ab} \rho(\omega_{ab}) - N_b B_{ba} \rho(\omega_{ab}) - N_b A_{ab} = 0$  (absente émission stimulée)

Si on remplace  $\left\{ \begin{array}{l} \frac{N_a}{N_b} = e^{\frac{h\nu_{ab}}{k_B T}} \\ \rho(\omega_{ab}) = \frac{h\nu_{ab}^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ab}}{k_B T}} - 1} \end{array} \right.$  (Planck)  $\rightarrow A = C_{ab} \frac{h\nu_{ab}^3}{\pi^2 c^3}$   
 coeff d'Einstein pour l'émission spontanée

- $A \ll C$  si  $\nu_{ab}$  est faible facile de faire em laser (émission stimulée) pour n de faibles énergies
- $A \gg C$  si  $\nu_{ab}$  grand, laser difficile à haute énergie.

Règle de Fermi (RCF)

Partie théorique fine : 3 types d'int.

ROF  $\gamma_f = \frac{2\pi}{h} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 S(E_f - E_i - \hbar\omega)$

si  $V = -e \vec{R} \cdot \vec{E} \rightarrow \gamma_f \propto |\langle \psi_f | \vec{R} | \psi_i \rangle|^2$

ressemble au moment dipolaire  
moment de trans.  $\vec{R}$  p.f.

I Spectroscopie atomique

1 L'atome de H

Regle de spin  $|\psi_f\rangle = |s_f\rangle |\phi_f\rangle$  et  $|\psi_i\rangle = |s_i\rangle |\phi_i\rangle$

$\mu_f = \langle \psi_f | \vec{R} | \psi_i \rangle = \langle s_f | \langle \phi_f | \vec{R} | \phi_i \rangle | s_i \rangle = \langle s_f | s_i \rangle \langle \phi_f | \vec{R} | \phi_i \rangle = \delta_{s_f s_i} \langle \phi_f | \vec{R} | \phi_i \rangle$

$\Rightarrow \mu_f \neq 0$  si  $s_f = s_i$ ,  $\Delta S = 0$   
Regle de selection sur le spin  $\Delta S = 0$

en demonstration,  $\Delta M_s = 0$ .  $2p \text{ --- } \uparrow \quad \uparrow$   
 $1s \quad \uparrow \quad \rightarrow \quad \text{possible} \quad (\text{pas possible}) \text{ Interdit}$

Regle de selection spatiale

$|\phi_f\rangle = R_{l_f m_f}(r) g_{l_f m_f}(\theta) e^{im_f \phi}$   
 $|\phi_i\rangle = R_{l_i m_i}(r) g_{l_i m_i}(\theta) e^{im_i \phi}$   
On cherche  $\mu_f \neq 0$  donc  $\langle \phi_f | \vec{R} | \phi_i \rangle \neq 0$

$\begin{cases} x = r \sin\theta \cos\phi \\ y = r \sin\theta \sin\phi \\ z = r \cos\theta \end{cases} \quad d^3r = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$

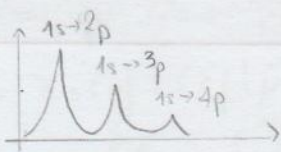
$\mu_f \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \int \underbrace{R_{m_f}^*(r) R_{m_i}(r)}_{I_1} r^3 dr \int \underbrace{g_{l_f m_f}^*(\theta) g_{l_i m_i}(\theta)}_{I_2} \begin{pmatrix} \sin^2\theta \\ \sin\theta \cos\theta \\ \sin\theta \sin\theta \end{pmatrix} d\theta \int \underbrace{e^{i(m_f - m_i)\phi}}_{I_3} d\phi$

$\mu_f \neq 0$ ,  $I_1 \neq 0$ ,  $I_2 \neq 0$  et  $I_3 \neq 0$

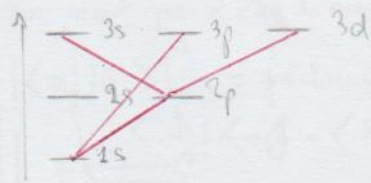
pour  $I_2$ :  $I_2 \neq 0$  si  $\Delta l = \pm 1$ . ( $\pm 2$  si quadrupolaire)  
Regle de Laporte.

$s \rightarrow s$  interdite  $\Delta l = 0$   $s \rightarrow p$  autorisee  $\Delta l = \pm 1$   $s \rightarrow d$  interdite  $\Delta l = 2$

Pour  $I_1$ :  $I_1 \neq 0 \quad \forall (m, m')$  mais  $I_1 \neq 0$  si:  $m$  et  $m'$  s'éloignent.



Pour  $I_3$ : si  $\vec{E} \parallel \vec{z}$ ,  $I_3 \neq 0$  si:  $\Delta m = 0$   
 si  $\vec{E} \parallel (\vec{x}, \vec{y})$ ,  $I_3 \neq 0$  si:  $\Delta m = \pm 1$   
 Si lum. éne non polarisée,  $I_3 \neq 0$  si:  $\Delta m = 0, \pm 1$ .



2. Atomes polyelectroniques

Conf  $e^-$   $1s^2 2s^2 2p^4$   $2s^2 2p^4$   
 états elect, terme spect  $L$

$L=0 \rightarrow S$  etc.

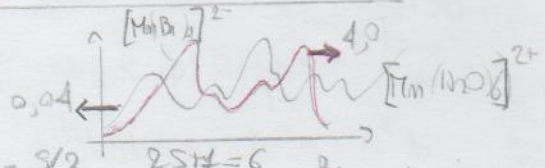
maîtriser  $m_l, m_s$

$L = \sum_i l_i$   $\rightarrow$  ex  $3 L_i: 1s^2 2s^1$   $L=0$   
 $S = \frac{1}{2}$

Règles de sélection

$\Delta l = \pm 1$   $\Delta s = 0$   
 $\Delta L = 0, \pm 1$   $0 \leftrightarrow 0$

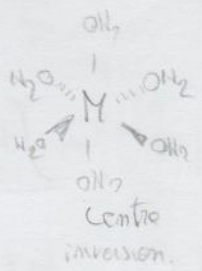
maîtriser Règles de Laporte



$Mn^{2+}$   $d^5$  haut spin  $S = 5/2$   
 GS:  $^6S$   
 EX:  $^4G, ^4P, ^2I$

Remarque: Les transitions sont interdites de spin intactif de hémal  $d \rightarrow d$  (Laporte)

Bu pas de Bu centre d'inversion  $\rightarrow$  lors la règle de Laporte



## II Absorption des molécules.

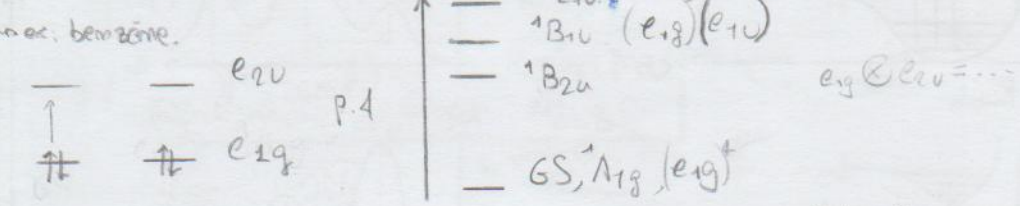
### 1. Règle de sélection et symétrie moléculaire

• Soit  $\theta$  une op. de Sym de  $G_{mol}$ .  
 $[\hat{H}, \theta] = 0 \Rightarrow$  représentat<sup>o</sup> irréductibles sont états propres de  $\hat{H}$ .

$$[\hat{H}, \hat{S}] = 0 \Rightarrow \hat{S} \text{ est tjr un bon mbQ} \Rightarrow 2S+1 \Gamma_i$$

•  $M_{if} = \langle \Phi_f | R | \Phi_i \rangle$  (RTS)  
 si rep. tot. sym,  $M_{if} \neq 0$ .

donc  $\Gamma_f \otimes \Gamma_R \otimes \Gamma_i = \Gamma_1 \oplus \dots$



$A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  autorisés? cf table de multipl. état p.3

$$A_{1g} \otimes \Gamma_R \otimes B_{2u} = A_{1g} \begin{pmatrix} E_{2u} \\ E_{2u} \\ A_{2u} \end{pmatrix} \otimes B_{2u} = \begin{pmatrix} E_{1g} \\ E_{1g} \\ B_{1g} \end{pmatrix}$$

interdit car  $\phi$  de  $A_{1g}$

$A_{1g} \rightarrow B_{1u}$  ?  $A_{1g} \otimes \Gamma_R \otimes B_{2u} = A_{1g} \begin{pmatrix} E_{2u} \\ E_{2u} \\ A_{2u} \end{pmatrix} \otimes B_{1u} = \begin{pmatrix} E_{1g} \\ E_{1g} \\ B_{1g} \end{pmatrix}$

interdit  
 $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$   $A_{1g} \begin{pmatrix} E_{2u} \\ E_{2u} \\ A_{2u} \end{pmatrix} \otimes E_{1u} = \begin{pmatrix} A_{1g} + A_{2g} + E_{1g} \\ A_{1g} + A_{2g} + E_{1g} \\ E_{1g} \end{pmatrix}$  interdit. (A error dans la table)

### 2. Principe de Franck Condon et couplage vibrationnel

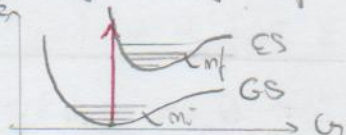
• Principe FC La transition électronique est bien plus rap. de que le mouvement des noyaux  $\rightarrow$  transit<sup>o</sup> verticale



• couplage vibronique  $|\Phi_i\rangle = |m_i\rangle |E_i\rangle$  et  $|\Phi_f\rangle = |m_f\rangle |E_f\rangle$

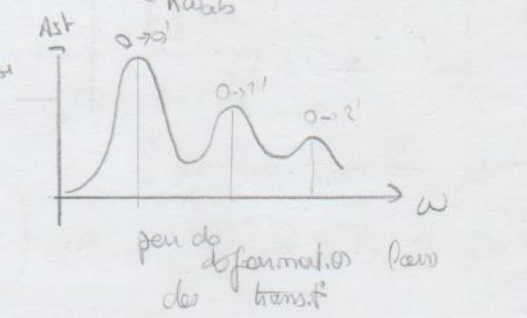
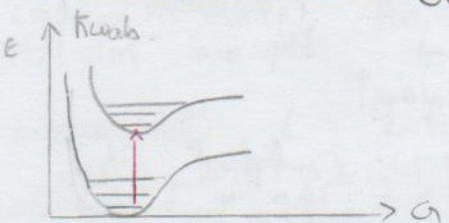
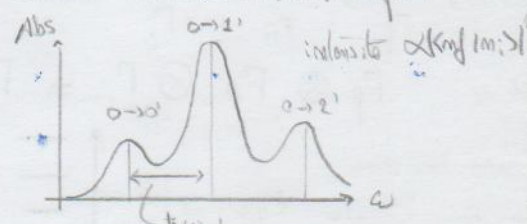
$\langle p_f | = \langle m_f | \langle E_f | \vec{p} | E_i \rangle | m_i \rangle$

$\vec{p} = -e \sum_i \vec{R}_i + e \sum_j Z_j \vec{R}_j = \vec{p}_e + \vec{p}_n$



$\Rightarrow \mu: |\mu|^2 = \underbrace{|\langle m_f | m_i \rangle|^2}_{\neq 0} |\langle E_f | \vec{p}_e | E_i \rangle|^2 + |\langle E_f | E_i \rangle|^2 |\langle m_f | \vec{p}_n | m_i \rangle|^2$   
 (mf et m\_i m'nt pas v être  $\perp$  car pas sur le m't niveau)  $\delta_f = 0$  si  $f \neq i$  car f'onde  $\perp$ .

$|\langle m_f | m_i \rangle|^2 =$  facteur de Franck-Condon = necessairemnt entre 2 fond<sup>o</sup>.



### III Empratique

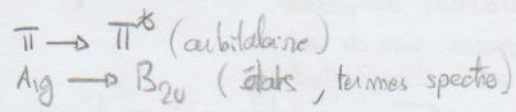
#### 1. Ordre de grandeur.

- groupe ment
- Definition:
  - chromophore: responsable de l'absorption
  - auxochrome: modifie l'absorption
- décalage:
  - bathochrome: décalage vers le rouge ( $\lambda \uparrow$ )
  - hypsochrome: " vers le bleu ( $\lambda \downarrow$ )
  - hyperchrome:  $\epsilon \uparrow$
  - hypochrome:  $\epsilon \downarrow$

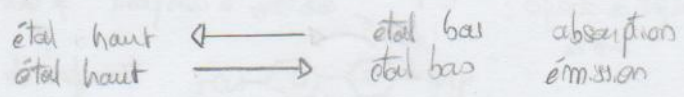
Nettoyage (mol. organique)

$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$d \sim 100 \text{ nm}$	(ex $\text{CH}_4$ , 125 nm)	$\epsilon \sim 10^3 - 10^8$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\pi \rightarrow \pi^*$	$d \sim 200 \text{ nm}$	(ex $\text{C}_6\text{H}_6$ , 203 nm)	
$n \rightarrow \pi^*$	$d \sim 250 \text{ nm}$	$\epsilon 10^3$ (acetone 271 nm)	(interdites en file)
$n \rightarrow \sigma^*$	$d \sim 200 \text{ nm}$	( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 213 nm)	

Règles de sélection



IUPAC (Agreg) (sens des états chargés)



$\Delta DO = \text{densité optique} = A$

2. Appareillage.

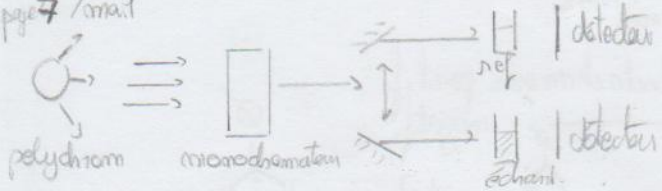
Absorbance

$A = -\log(I/I_0)$

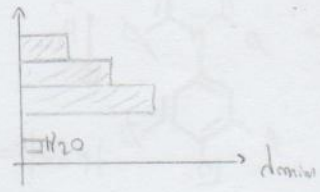
$A = -\log T, T = 10^{-A}$

Transmission cf page 7 / email

$T = I/I_0$

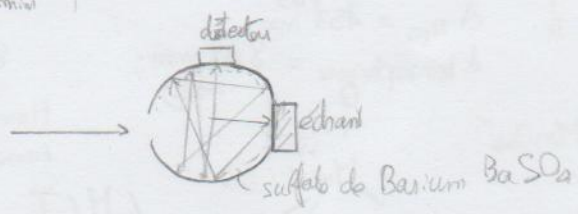


selvan



- cure
- plastiq. Vis
- verre dmm ~ 250 mm
- Quartz dmm ~ 190 mm

Sphère intégrante



3. Loi de Beer Lambert

• Valable pour de faibles concentrations ( $< 1-2 DO$ )

$A = E \cdot c \cdot l$

Si  $A > 0, T < 10^{-2}$  → moins de 1 photon sur 100 arrive au détecteur

→ E coeff ext. mol. en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

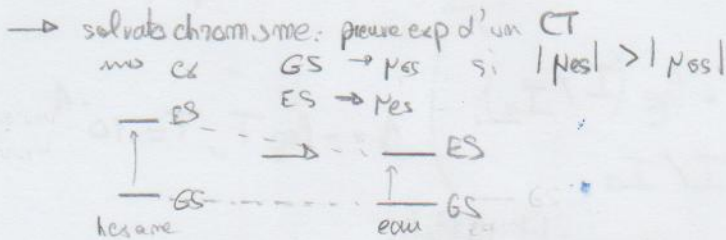
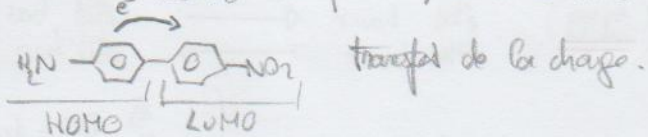
Pour les solides, on donne  $\alpha$  en  $cm^{-1}$

$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$

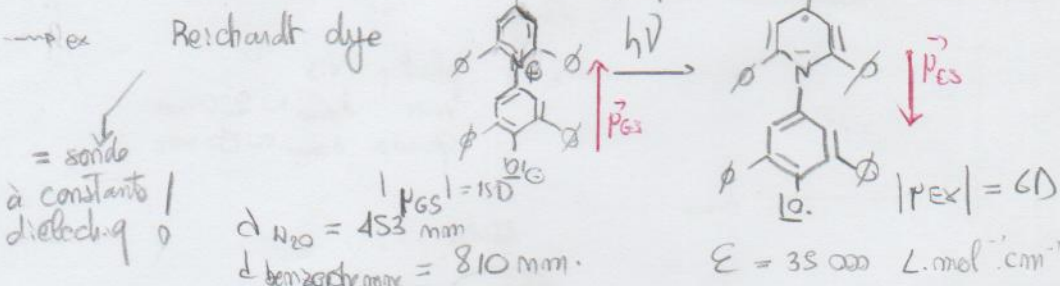
↳ cf p.8

# 4. Exemples de transition.

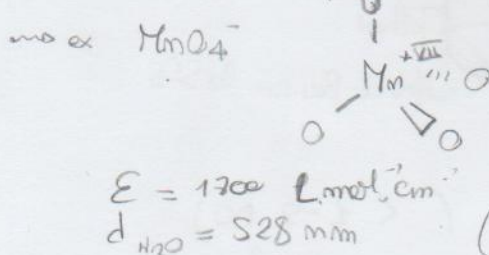
- de valence : orbitales de valence.
- de cœur : au moins un de cœur
- de Rydberg : " " Rydberg
- à transfert de charge : CT orbitales à des positifs ≠ entre 2 états



$\epsilon_s$  ↑ avec  $\epsilon_s$  ↑, solvatochromisme positif / négatif.

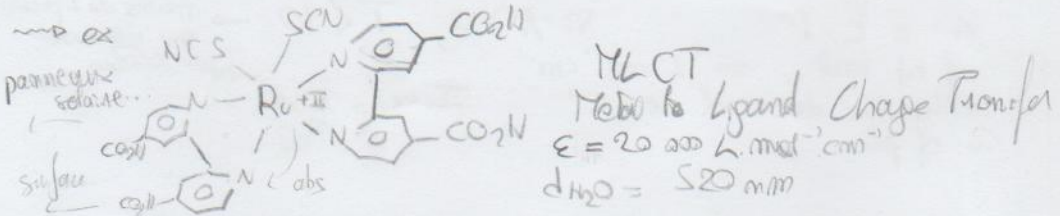


= sonde à constantes diélectriques



LMCT Ligand to Metal Charge Transfer

(CT souvent très intense.)



Rappels : → règle d'or de Fermi (ROF)  $\sigma_{if} = \frac{2\pi}{h} \overbrace{|\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle|^2}^{P.f.} \underbrace{\delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega)}_{\text{cons. éner}}$

→ Absorption  $\equiv$  émission stimulée

$B_{if} = B_{fi}$

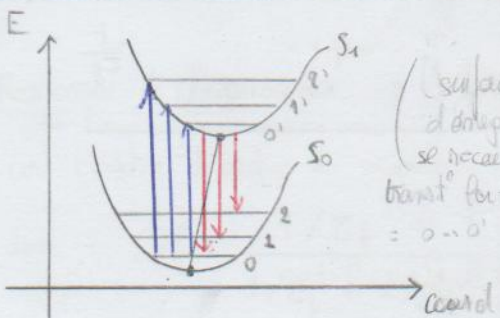
→ Émission spontanée  $A_{fi} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{fi}$

Émission spontanée ou stimulée  $\propto$  coeff d'Einstein de l'absorption  
 ⇒ règle de sélection : identique entre absorption et émission

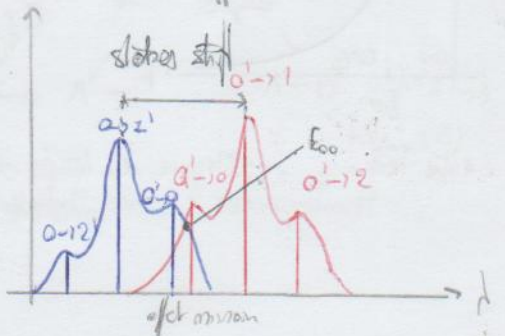
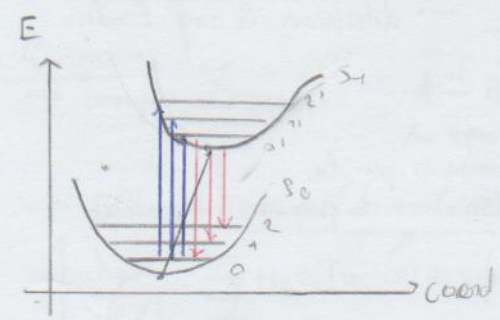
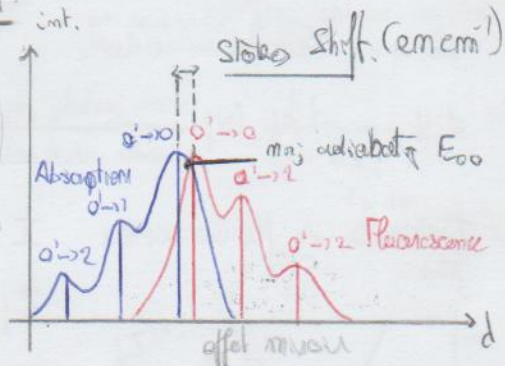
Dans le domaine UV-Vis : émission spontanée  $\gg$  stimulée.

I / La fluorescence

1. Couplage vibronique et Stokes shift.

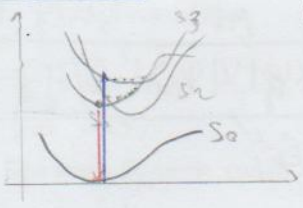


(surface d'énergie poss.) se reconvertit  
 trans<sup>o</sup> fort intense = 0 → 0'



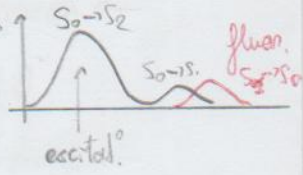
Remarque: Effet  $\nu$  minor, car décalage  $\nu_{\text{vib}} \neq$  entre les états excités.  
 $0 \rightarrow 1' > 0 \rightarrow 0'$ , en général, défavorisé important.

Règle de Kasha: L'état qui émet en fluorescence est le premier état excité.

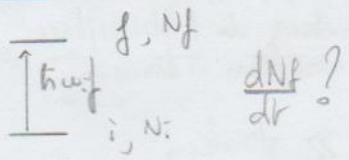


$\Rightarrow$  force se croisent dans les états excités  
 $\rightarrow$  mais redescendant vers  $S_1$  puis fluorescence.

en g<sup>le</sup>, on fait abstraction  $S_0 \rightarrow S_2$  plus intense  
 pour faire fluorescence  $S_1 \rightarrow S_0$



## 2. Temps de vie et rendement de fluorescence



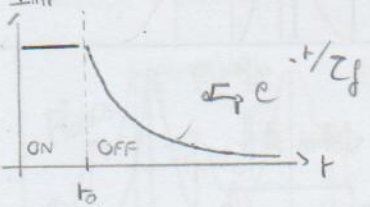
Lois de l'excitation:  $\frac{dN_f}{dt} = + B_f I_0 N_i \phi_f - A_f N_f$

AEQS  $\rightarrow \frac{dN_f}{dt} = 0 \rightarrow N_f = \text{cte}$  saturation de la transition

Lorsque l'excitation s'arrête

$$\frac{dN_f}{dt} = - A_f N_f \rightarrow N_f(t) = N_f(t_0) e^{-A_f t} = N_f(t_0) e^{-\frac{t}{\tau_f}}$$

Intensité de fluorescence



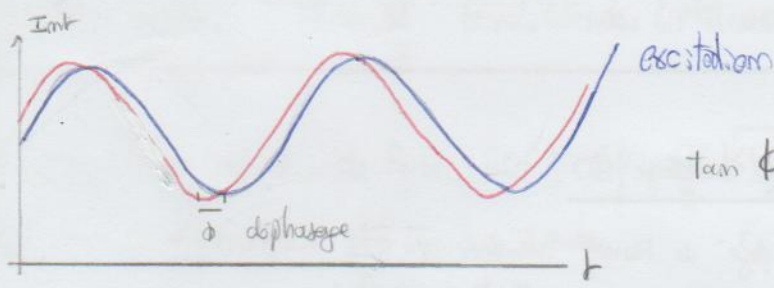
$$I \propto N_f$$

$\tau_f$  temps de fluorescence

$$\tau_f = \frac{1}{A_f} \rightarrow \text{déterminer le coeff Einstein}$$

Autre techniq.

Mesure du temps de fluorescence par la méthode des domaines de fréquence.



$$\tan \phi = 2\pi \nu \tau_f$$

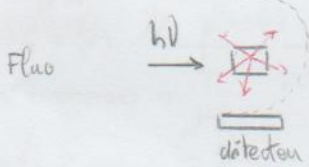
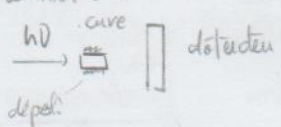
Exemples de temps de fluorescence.

$\pi \rightarrow \pi^*$  autorisée  $\tau_f \sim 10^{-9} - 10^{-7} \text{ s}$  (1-100 ns)

$n \rightarrow \pi^*$  interdite  $\tau_f \sim 10^{-7} - 10^{-5} \text{ s}$  (0,1-10 ps)

Remarque

fluorimètre :



Remq : ----- on peut utiliser une sphère incidente

Rendement de fluorescence

$$\Phi_f = \frac{\text{nb photons émis}}{\text{nb photons absorbés}} = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}}$$

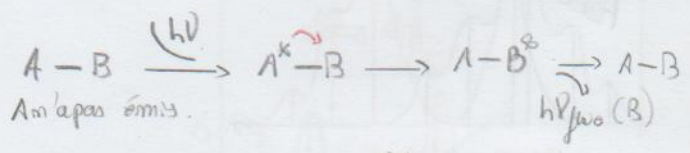
$k_{nr}$  non radiatif.

on cinétiq d'ordre 1 supposée

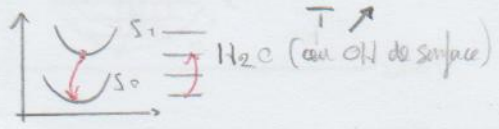
donc 
$$\Phi_f = \frac{1/\tau_f}{1/\tau_f + 1/\tau_{nr}}$$

Quenching

→ transfert d'énergie



→ Described non radiative (no ex. interact° avec l'environnement)



→ O<sub>2</sub> en solution est un bon quenching de fluorescence  
 → désactiver les solut.

## II Phosphorescence

### 1. 99% mots sur le couplage SO.

• Effet relativiste → couplage de Russell-Saunders  $\vec{L} \cdot \vec{S}$   
 (ordre de couplage)  
 $\hat{H}_{RS} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$       $\lambda \ll \rho Z$   
 ⇒ lève la règle de sélection sur  $\Delta S \neq 0$  autorisé

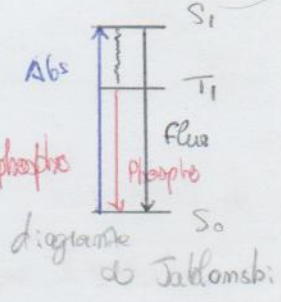
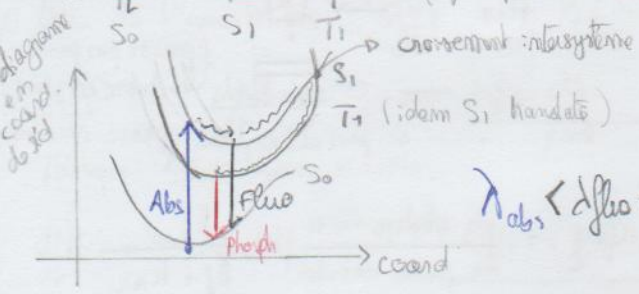
### 2. Phénomène

Passage de S<sub>1</sub> à T<sub>1</sub> (croisement inter système) grâce au couplage SO.

une — † †

$E_{T_1} - E_{S_1} \approx K < 0$   
 (spins parallèles → int. d'échange → + stable) = L1  
 Ga = M1  
 → int. d'échange (Règle de Hund)

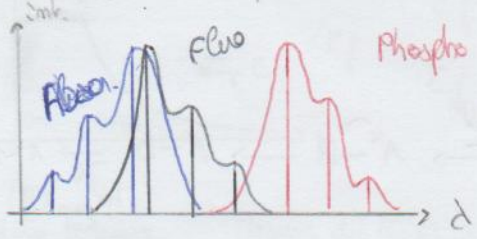
HOMO  $\uparrow\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$   
 S<sub>0</sub> S<sub>1</sub> T<sub>1</sub>



$\lambda_{abs} < \lambda_{fluo} < \lambda_{phospho}$

couplage vibronique

spectre de phosphorescence très similaire à fluorescence

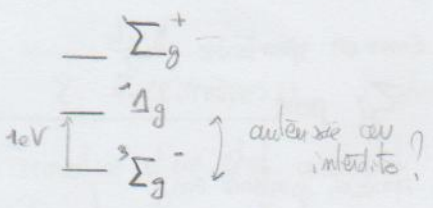
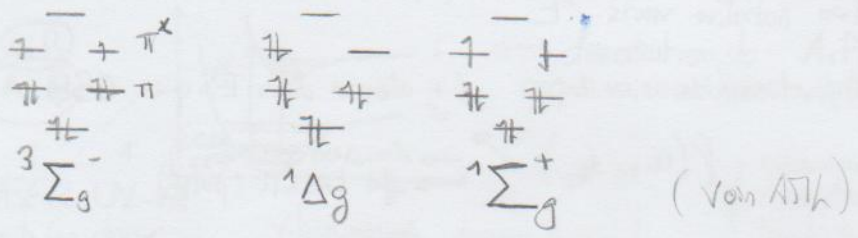


3. Temps de vie et rendement

•  $\tau_p$  se mesure comme  $\tau_f$  et  $\in$   $\mu s$ ;  $ms$ .

$$\phi_p = \frac{k_p}{k_p + k_{nr}}$$

ex.  $O_2$

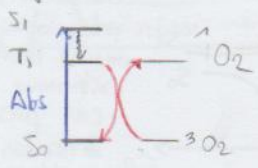


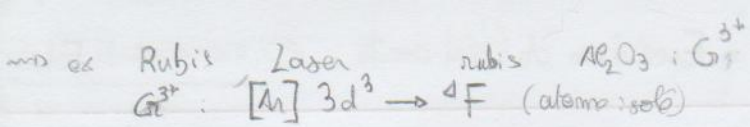
$$z = \Sigma_u^+, \quad \alpha, \beta = \Pi_u$$

$$^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g \quad \Sigma_g^+ \begin{pmatrix} \Pi_u \\ \Pi_u \\ \Sigma_u^+ \end{pmatrix} \Delta_g = \begin{pmatrix} \Pi_u + \Phi_u \\ \Pi_u + \Phi_u \\ \Delta_u \end{pmatrix}$$

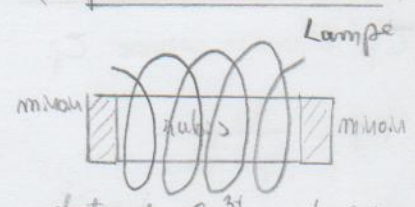
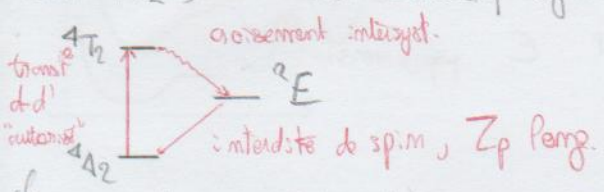
interdite de symétrie et de spin.

Donc  $\tau_p (^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^+) \approx 4s$  min dans l'air.  
 $\approx 100 \mu s$  en solution  
 → production de  $^1O_2$  (singulet) par photosensibilisation.



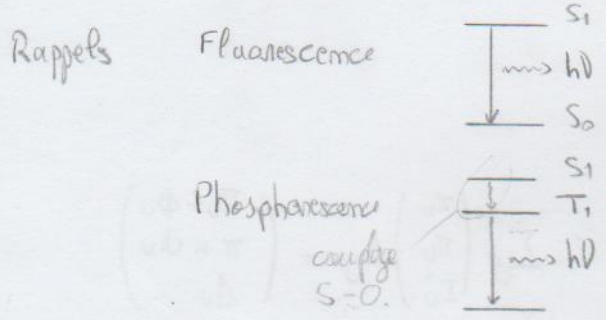


Dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  site octaédrique déformé (= perte du centre d'inversion)



(Les états perturbés de règles de Laporte) Après  $\tau_p$ , un photon de  $\text{Cr}^{3+}$  va être émis  $\rightarrow$  réact° en chaîne p/ aller retour et émission spontanée.

- 1) Pompage optique pour transition  $4T_2 \leftarrow 4A_2$
- 2) Déexcitation radiative vers  $2E$
- 3)  $\tau_p$  grand donc inversion de pop. (+ atome dans ES que GS)
- 4) Grâce aux miroirs  $P(\omega_{2E-4A_2}) \rightarrow$  émission spontanée  $\rightarrow$  effet LASER (pulsé).



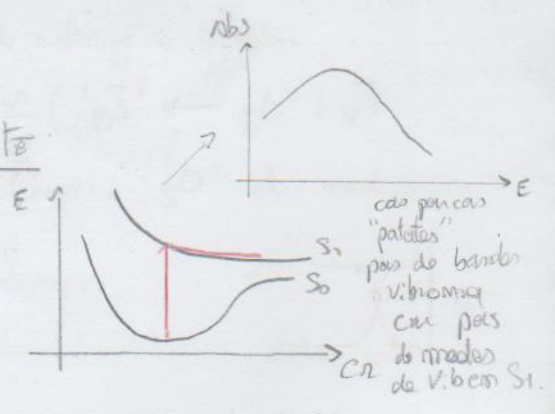
émission spontanée en gl°  
 $\tau_f$  petit  
 émission spontanée en gl°  
 $\tau_p$  grand (favorisé par les déformations local.)

### III / Réactivité de l'état excité

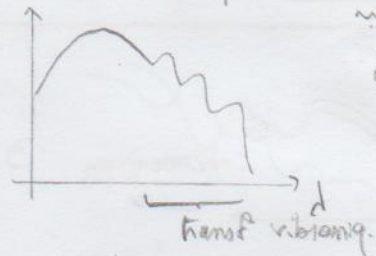
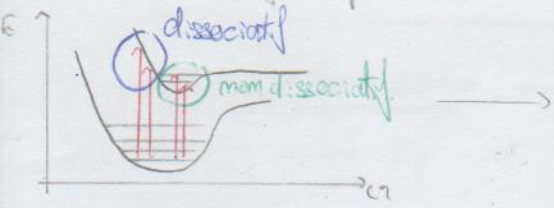
#### 1 La photodissociation

1<sup>er</sup> cas  $S_1$  dissociatif

$\rightarrow$  ex:  $\text{H}_2$



$2^{nd} \text{ cas}$  dissociatif un  $q^{vib}$  peu calorimes transit vibrations.

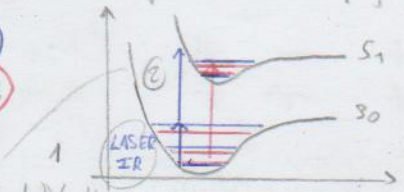


→ ce page 26 fasc. de TD CPO.

Rmq pour déterminer les fréq. vibrat. , travailler avec les premières transitions vibrat. ( $\sim$  fond du puit de potentiel  $\sim$  harmoniq  $\sim$  équidistant)

Application Séparation isotopique par LASER

$A_1B$   
 $A_2B$



→ dissociation de  $A_1B$  et non  $A_2B$ .

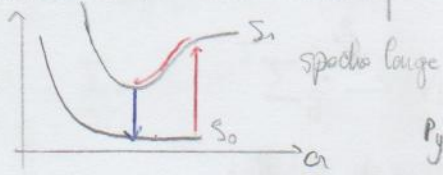
LASER UV-Vis excite les deux

vibrations  $\neq$  onexcitiquo 1

(Abandonné pour le fait technique)

2. Excimères (dissocié non associé)

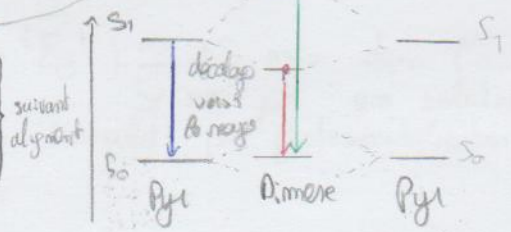
Formation d'un état associé → ce Pyrénu p10



$P_{yr} - P_{yr}$  (dissociatif pour le dimère)

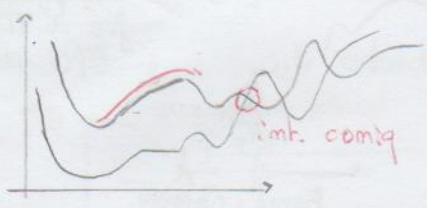
Spectre décalé vers le rouge

$\Delta$  pas très la ces parfois, excimères → bleu.



combis des fond. moins importants...

### 3. Photochimie.



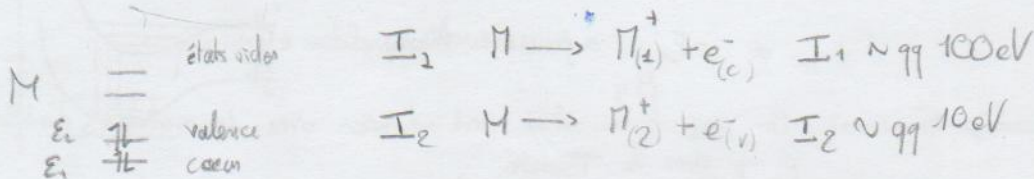
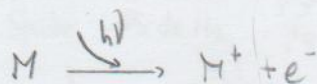
→ voir cours de photochimie

Totalité ≠ des précédents cours.      Gamme m.e.v. ≠ 1, 2, 3 eV → 200 eV.

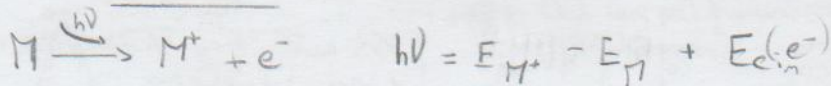
I / XPS et UPS.

1 Principe

Les m.e.v. de l'ionisation sont caract. d'un élément chimiq. et changent avec l'environnement  
 ⇒ mesures l'ionisation permet de remonter à : composition, environnement, deg. oxydat.

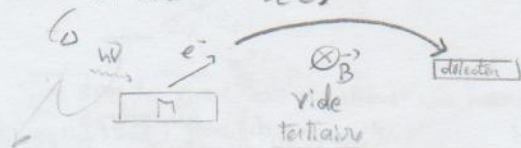


XPS → X-ray Photoemission Spectroscopy ou ESCA.  
 → e<sup>-</sup> de cœur.



où  $E_{M^+} - E_M = I$

En pratique, on connaît  $h\nu$  on mesure  $E_{c(e^-)}$  ⇒ I



Appareillage :  
 vide 3  
 rayon X  
 champ B  
 très gros

source monochrom. de rayon X → longueur d'onde fixe ; pas de scan.

UPS idem XPS mais avec des UV.  
 → e<sup>-</sup> de valence

Pourquoi UPS ? Pourquoi ne pas utiliser RX pour les e<sup>-</sup> valence ?  
 Largeur de bande des RX est de l'ordre de 0,2 eV ; Acceptable si I ~ 99 100 eV  
 V. 100 eV I ~ 99 100 eV.

Largeur de bande UV  $\sim 4$  eV.

## 2. Théorème de Koopmans (après même)

Théorème L'énergie d'ionisation = |énergie de l'orbitale|

par ex :  $I_1 = -\epsilon_1$        $I_2 = -\epsilon_2$ .

Pourquoi c'est faux ? 1) une orbitale ça n'existe pas, donc sans maj multiples

2)  $I_1 \neq -\epsilon_1$  car les e interagissent!

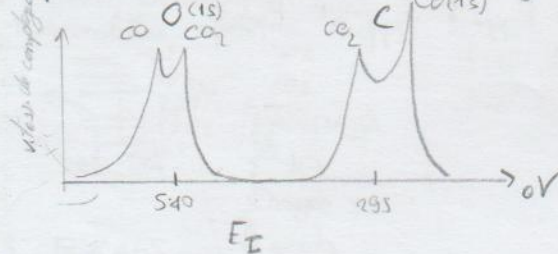
$$I_1 = E_{N+1} - E_N \quad (\text{ça c'est vrai})$$

$\neq -\epsilon_1$  à cause de la corrélation électronique.

$\Rightarrow$  Seulement, les maj d'ionisation sont indirection avec des combinaisons d'orbitales et non avec de TSpectro.

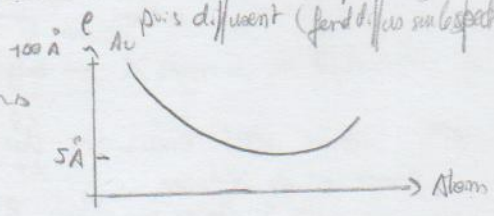
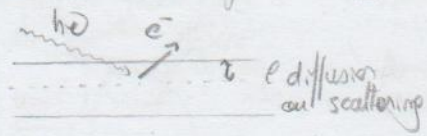
## Analyse de cas page 11

Spectro XPS et  $CO_2$  et CO (gaz)



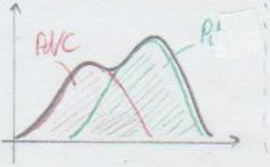
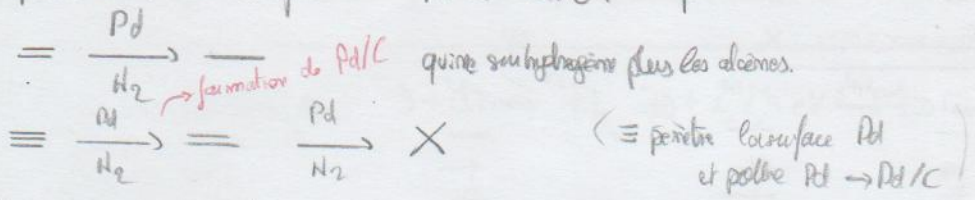
aussi  
XPS quantitatif (Area = p qtté atomes)  
 $\frac{1}{3} CO_2$  et  $\frac{2}{3} CO_2$ .

XPS = méthode de surface. Les e<sup>-</sup> venant du bulk = collisions et perte maj puis diffusent (ferd diffus sur la surface)



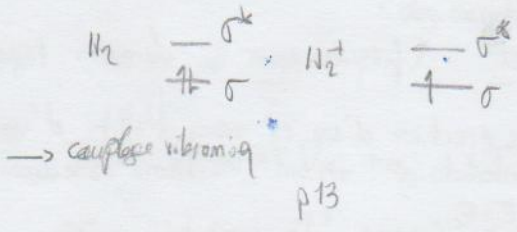
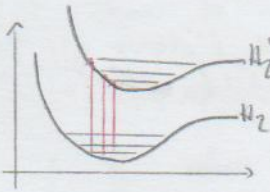
En fait du matériau, on s'en va des profondeurs  $\neq$ .

• Spectre XPS d'une surface Pd et Pd/C. p11



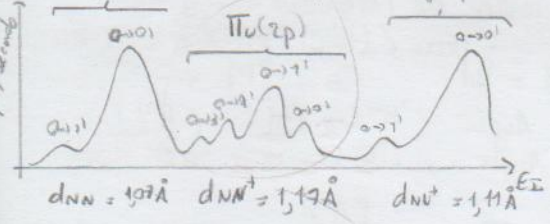
Rmq Pd  $d_{5/2}$   $d \rightarrow l=2$   $s = \pm 1/2$   
 $2 + 1/2 = 5/2$   $3d_{5/2}$   
 $2 - 1/2 = 3/2$   $3d_{3/2}$

• Spectre UPS de H<sub>2</sub>



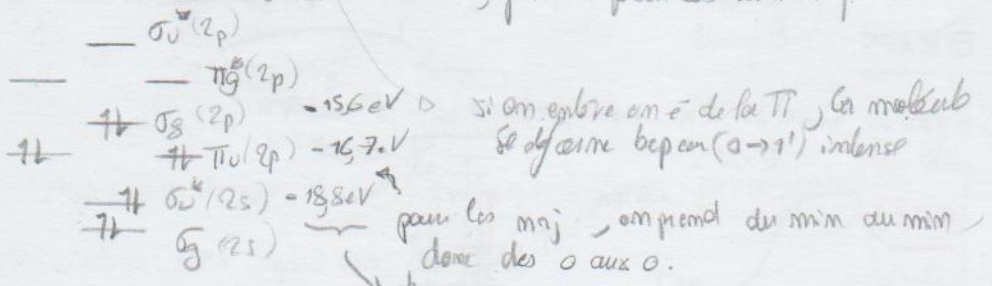
Rmq  $0 \rightarrow 0$  peu intense  $0 \rightarrow 2$  intense ma H<sub>2</sub><sup>+</sup> déformé.

• Spectre de N<sub>2</sub> p13



"Indexez ce spectre"  
 c'est qui est quelle transition (qst d'examen)

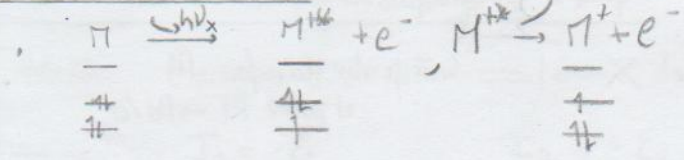
UPS → e<sup>-</sup> V. → cathodes de valence, faisable pour les diatomiques.



$d_{N_2} = 1,098 \text{ \AA}$  Théorème de Koopmans.

# II / Spectre X-ray fondées sur la réflexion suite à l'émission d'e<sup>-</sup>

## 1. Fluorescence X

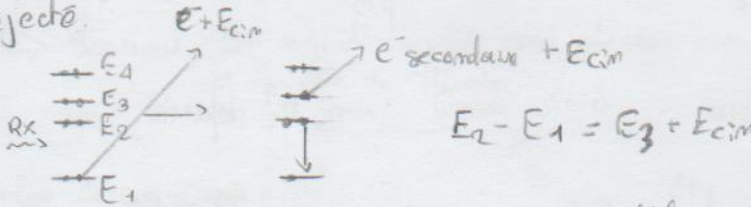


émission spontanée :

- Point de flux  $\gamma$  avec  $Z$
- Peu sensible à l'environnement
- Règle de sélection  $\Delta l = \pm 1$
- très sensible à l'élément  $X$
- prof. d'analyse  $\sim 4\mu m \rightarrow$  bulk
- règle de Kaschra ne s'appliq pas

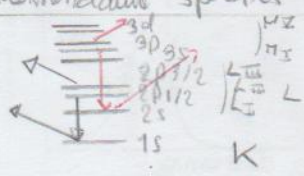
## 2. Electrons Auger (fréquent pour les éléments légers)

Principe: après éjection d'un e<sup>-</sup> sous l'effet d'un RX, l'atome éjecte un autre e<sup>-</sup> (e<sup>-</sup> secondaire) et un troisième électron prend la place du 1er e<sup>-</sup> éjecté.



- Détermination de  $E_{cin}$  donne accès à la nature de l'élément
- sensible à l'environnement
- sous (Puces spécialisées en 1 élément)

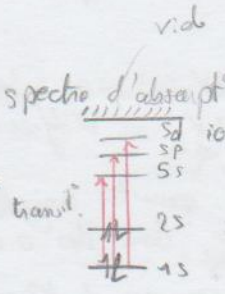
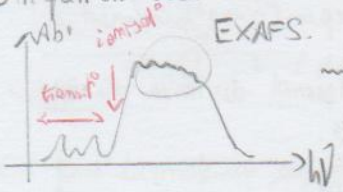
Nomenclature spectra Auger:



Pic Auger K L II L III (KLL)  
 Pic Auger L I M II M III (LMM)

## 3. EXAFS

On fait un scan en RX  $\rightarrow$  spectro d'absorpt° de RX.



EXAFS : interférence entre les ondes des e<sup>-</sup> libre émises par l'émission.



→ L'analyse des interférences permet de remonter à la distance interatomique.

→ donne des infos locales (1<sup>er</sup> voisins).

$$\chi(k) \stackrel{\text{fit}}{=} \sum_j^{1^{\text{er}} \text{ voisins}} - \frac{N_j |f_j(k)|}{k R_j^2} e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda} \sin(2R_j k + \delta_j)$$

peu analogue  
ave DRX.

Avantages p/n DRX : pas besoin de matière à l'état cristallin.

Relationnelle

$$E_l = \frac{1}{2} m v^2 \quad \left. \begin{array}{l} E_l = \frac{1}{2} I \omega^2 \\ J = I \omega \end{array} \right\} \Rightarrow E_l = \frac{1}{2} \frac{J^2}{I}$$

si on a  $E_l = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$   $I_a < I_b < I_c$

$I_c$  de la forme  $\mu r^2$  donc  $I_a$  ou  $I_b$  ou  $I_c$  atomes sont  $60^\circ$  ou  $120^\circ$  ou  $180^\circ$  par rapport à l'axe.

$I_a = 0$   $I_b = I_c$  linéaire

$I_a = I_b = I_c$  sphérique

$I_a < I_b = I_c$  sym métrique (cylindrique)  $I_a = I_b < I_c$  sym métrique (aplatis)

$I_a < I_b < I_c$  asym.

De trouver par les tables de caractères.

linéaire  $\rightarrow F_{(J)} = B J(J+1)$  ou  $B = \frac{h^2}{2I}$

prolate  $\rightarrow F_{(J)} = B J(J+1) + (A-B) K^2$   $A = \frac{h^2}{2I_a}$

oblate  $\rightarrow F_{(J)} = B J(J+1) + (B-C) K^2$   $C = \frac{h^2}{2I_c}$

Sphérique / lin

prolate / oblate

$\Delta J = \pm 1$

$\Delta J = \pm 1$   
 $\Delta m_j = \pm 1, 0$  / idem.

$\Delta m_j = 0, \pm 1$

$\Delta K = 0$

$F(J+1) - F(J) = 2B(J+1)$   $E_{0,1} = 2B$   $E_{1,2} = 4B$   $E_{2,3} = 6B$   
 $\Rightarrow$  écart  $f_{\text{rot}}$  de  $2B = \frac{h^2}{I}$

Pour aller plus loin

$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1) e^{-\frac{B J(J+1)}{k_B T}}$

$B(J) \neq \text{cte}$ ,  $F(J) = \frac{B_e(1-f_{\text{rot}})}{B_e(1-CJ(J+1))} J(J+1)$  distorsion centrifuge

Silence au non: si  $\mu = 0$ , silencieux  
si asym mais  $\mu \neq 0$ , E RTS, non silencieux.

## Vibrations moléculaires

3N-6 ; 3N-5 (resp 3N-5) MNV (resp si linéaire).

MNV = mvt en phase, homogène p/s aux éléments de sym.

IR et Raman

→ IR  $G(v) = \bar{\omega}_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$

règle de sélection

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} \neq 0 \quad \text{et} \quad \Delta v = \pm 1$$

↔ Transition  
ordre 1 (mvt)

→ Raman

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x}$$

$$\text{et} \quad \Delta v = \pm 1$$

↔ ordre 2 sur mvt

⚠ molécule centre sym ⇒ exclusion mutuelle IR/Raman.

pour les bandes  $v_1 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Anharmonicités:

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{De} \approx \frac{\omega_e}{4 \omega_e x_e}$$

↙  $v_{\text{ca}} \times \Rightarrow$  bandes overtone

Rombatonville

(cas diatomique:  $\Delta J = \pm 1$  stricto,  $\emptyset$  de bande  $\emptyset$ )

$$S = \underbrace{w_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - w_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2}_{\text{vib}} + \underbrace{B_0 J(J+1) - D_0 J^2(J+1)^2}_{\text{rot}}$$

$$S = \underbrace{w_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + B_0 J(J+1)}_{\text{Rombane}} - \dots \text{ "corrections"}$$

$$\Delta S = w_e \left( v_e + \frac{1}{2} \right) - w_e \left( v_f + \frac{1}{2} \right) + B_0 J_e(J_e+1) - B_0 J_f(J_f+1)$$

$$\Delta J = 0 \Rightarrow Q = w_e \underbrace{\left( v_e - v_f \right)}_{\Delta v = 1} = \bar{\omega}_0$$

$$\Delta J = -1 \Rightarrow P = w_e - 2B_0 J$$

$$\Delta J = +2 \Rightarrow R = w_e + 2B_0 J(J+1)$$

le tout  
avec  $\omega \neq 0$

Rmq  $\frac{I}{\text{instante}} \propto \mu^2$