

Spectroscopies

Rotation rigide : $H = \frac{\hbar^2 J^2}{2I}$

I moment d'inertie $I = \mu r_e^2$ diatomique

$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$ $J \in \mathbb{N}$ deg $2J+1$
 $= hcB J(J+1)$ $m_J \in \{-J, \dots, J\}$

Constante rotationnelle $\frac{\hbar^2}{2I} = hc(B)$ $B \sim \text{cm}^{-1}$

Règles de transition rotationnelle

- * présence d'un moment dipolaire permanent Δ
- * $\Delta J = \pm 1$
- * $\Delta m_J = 0, \pm 1$

$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2I} [J(J+1) - J(J-1)] = \frac{\hbar^2}{I} J$
 $= 2hcB J$

$\sigma = 2B(J+1)$

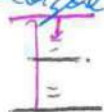
Distribution de Maxwell-Boltzmann : m_J & deg $\propto e^{-\frac{E_J}{k_B T}}$

Tourne sphérique : $I_A = I_B = I_C$

Tourne symétrique \rightarrow case $C_n \ n > 2$
 \rightarrow case $S_n \ n > 3$

$\begin{cases} I_1 = I_2 < I_3 & \text{sym aplatie} \\ I_1 < I_2 = I_3 & \text{sym allongée} \end{cases}$

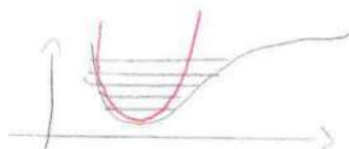
Vibrations \rightarrow Raman $\rightarrow \Delta E$: direct $\rightarrow \Delta E_{\text{ch}} P \rightarrow \Delta E_{\text{reem}} \rightarrow$



Vibrations : $\sigma = \underbrace{\bar{\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right)}_{\text{oscillateur harmonique}} - \underbrace{\chi_e \bar{\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2}_{\substack{\text{si incl. des anharmonicités} \\ \chi_e = \text{anharmonicité}}}$

$\frac{\sigma}{n + \frac{1}{2}} = \text{conste}$

Oscillateur de Morse



$V(r) = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2$

Très bon modèle vers exemple $\left(\frac{r}{r_e} \right)^6$ Valle

Constante de force k : on néglige l'anharmonicité

$\bar{\omega} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ cm}^{-1}$ $k = (2\pi c \bar{\omega})^2$

$\mu = \frac{M_a \times M_b}{M_a + M_b} \times \frac{10^{-3}}{NA}$ (ou $\frac{A_a \times A_b}{A_a + A_b} \times 1 \text{ u}$)

Energie de dissociation $\frac{d\sigma}{dn} = 0 \Rightarrow n = n_c$



σ_{n_c} energie de dissociation de Morse

($\sigma_{n_c} - \sigma_0$ energie de dissociation spectroscopique (mesurable))

Vibronique ν_{p-0} si on liames, chocs $\overline{\nu}$ parfait \neq fondament

Rotationnel

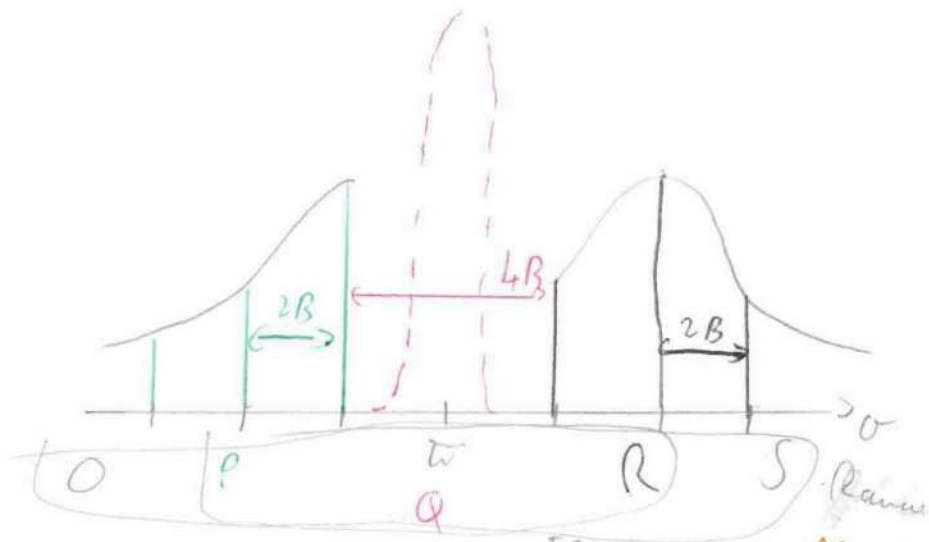
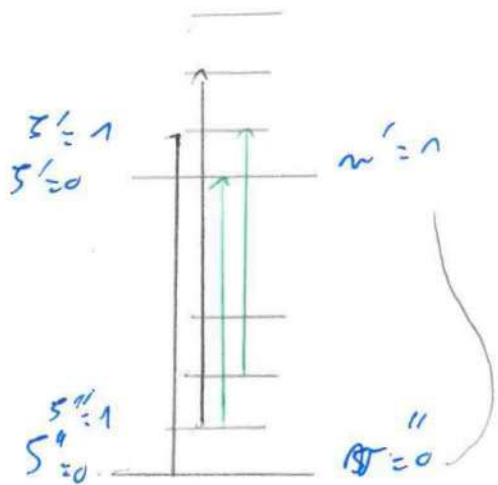
Règles de sélection rotationnelles dans l'IR :

- moment dipolaire permanent
- $\Delta v = -1, 0, 1$

ouverture \rightarrow anharmonicité $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$
 • Rotation rigide $\Delta S = \pm 1$
 non rigide

(moment quadr. élec $\Delta S = 0$ si radical une liaison)

Transition chaude à partir d'un niveau excité avec $\Delta v = \pm 1$



$\Delta S = +1$ Branche a $S = 1 \leftarrow S$

$$\sigma = \bar{w} \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \bar{w} \left(0 + \frac{1}{2}\right) + B(S+1)(S+2) - BS(S+1) = \bar{w} + 2B(S+1)$$

si radiature $I \propto \cos^2$ Δ phase $\propto \cos^2$
 $\Delta S = -1$ Branche P $S \leftarrow S-1$

$$\sigma = \bar{w} \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \bar{w} \left(0 + \frac{1}{2}\right) + B(S)(S+1) - BS(S+1) = \bar{w} - 2BS$$

$\Delta S = 0$ Branche Q (NO nodes)

Dedoublement : effet isotopique

↳ changement de $\bar{w} = \frac{h}{mc} \sqrt{\frac{2}{E}}$

(ΔB négligeable $\frac{\Delta B}{B} = \frac{\Delta \mu}{\mu} = \frac{2\Delta \bar{w}}{\bar{w}}$)

Electronique

Loi de Beer - Lambert : $\log_{10} \frac{I_0}{I(\ell)} = \epsilon(V) \frac{N}{N_A} \ell$

longueur d'onde dans une boîte : $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \rightarrow$ marche avec $e^{-i\pi}$

Principe de Fraunhofer - Condon : mesure des rayons \Rightarrow insertion de $e^{-i\pi}$

• réflexion change : rayons ne changent pas de position au cas d'une transition électronique (transition verticale) ni de vitesse

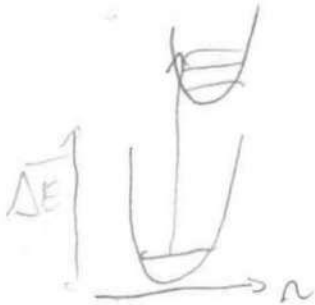
• réflexion géométrique : transition rotationnelle convertie $\downarrow \rightarrow \uparrow$

↳ (+) fait reconnaître entre v' et v''

Méthode: E_p change $f \rightarrow e$ (absorption) $E_p = \frac{1}{2} \frac{k^e}{hc} (n_e^f - n_e^e)^2$

\hookrightarrow détermination de n' la + proche

$\hookrightarrow \Sigma_{n' < n''} = \Delta \bar{E} + E_{n'} - E_{n''}$
 $(n' + \frac{1}{2}) \frac{h^2 e^2}{2m} \quad \frac{1}{2} u d$

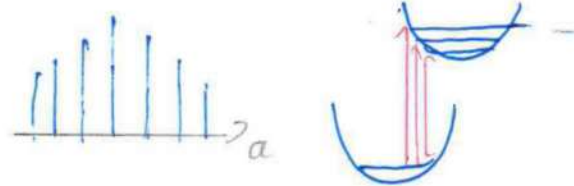
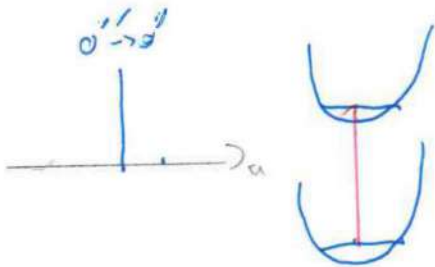


$R_g: \cdot k \rho \quad U \quad k \rho$

\cdot si niveaux relatifs trop hauts \rightarrow déviation possible

Si 2 niveaux similaires

Si 2 niveaux différents



Terme spectroscopique et symétrie

- les couches d'OM pleines sont tot sym.
- couche simplement occupée ou avec un seul trou: sym des OM de cette couche
- $2e^-$ dans une couche à $n \geq 1$ OM ou 2 trous:
 - singulet: sym donné par le produit direct sym de la sym des OM
 - triplet: sym donné par le produit direct antisym de la sym des OM

\hookrightarrow sym du terme = \otimes des sym des couches

Transition électrique

↳ Transition permise si moment électrique de transition est non nul
(Type dipolaire élect) $\vec{\mu}_{if} = \langle \phi_f | \vec{r} | \phi_i \rangle$

$\vec{\mu}_{if} = \vec{0}$ si $|\phi_f\rangle$ et $|\phi_i\rangle$ sont de sym f : interdiction de sym

Règle de Walsh : symétrie adaptée par la molécule est celle qui minimise l'énergie de la HOMO (en HOMO-1)

Règles de sélection vibroniques :

↳ $\vec{\mu}_{if}$ est nul si $\Gamma_f^{el} \otimes \Gamma_f^{vib} \otimes \Gamma_{xyz} \otimes \Gamma_i^{el} \otimes \Gamma_i^{vib} \not\supseteq \text{rep. tot. sym}$

↳ sym des f_i d'onde vib (cas non dégénéré) :

• fond vib sym en MNV : tot sym

• 1^{er} état excité : sym du MNV

(couple vibron) • n^o état excité : sym Γ^n (où Γ sym du MNV) \Rightarrow tot sym $\rightarrow \Gamma \rightarrow$ tot sym $\rightarrow \Gamma \rightarrow$

↳ lever la sélection ?

Spectroscopie de photoélectrons : (On excite la molécule avec une radiation ultraviolette énergétique par l'ioniser et on analyse l'énergie cinétique des e^- émis)

Théorie de Cooper : $h\nu = -E_{om} + \frac{1}{2} m_e v^2$

XPS $\rightarrow e^-$ de cœur analysés

UPS \rightarrow UV surface \rightarrow f complémentaires en f_i de l'environnement de e^-

\rightarrow "X" \rightarrow n pic
Id. population

"Modèle de Slater" : $\rightarrow C \sim 370 eV$

$\rightarrow O \sim 570 eV$

$\rightarrow N \sim 430 eV$

$\|L\| = \sqrt{l(l+1)} \hbar$

Il y a une corrélation de l'énergie rotationnelle à cause de l'inertie de la rotation centrifuge (dépend de S) \rightarrow X si harmonique car $a \propto S^2$

Les Δ les dév. de l_0 sur plusieurs termes $\sim \frac{1}{l}$

$\alpha(l)\beta(l)$ pas fd^0 grâce à l'échelle $\rightarrow S_{AS} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(l)\beta(l) \pm \beta(l)\alpha(l))$

partie (Ψ_{rot}) = partie (S) $\Psi_{rot} \times \Psi_{nucl} = AS$ car e^-

$\pi \rightarrow \pi^2$ attendu vers 200 nm

 bandes larges car couplage rotationnel (non strictement harmonique)

Changement d'un fd^0 en 1 gramme moléculaire ne modifie pas les bandes moléculaires, on peut supposer que la molécule est toujours le même groupe de symétrie

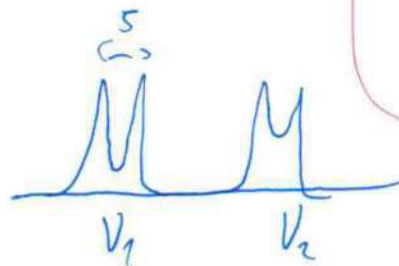
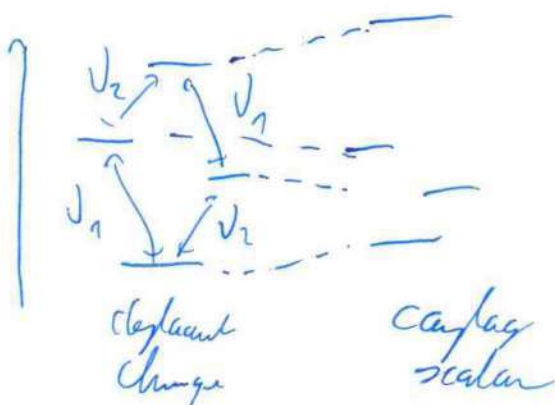
RMN : 0 ppm : TMS $7,26 \text{ ppm } CDCl_3$

↳ position des signaux : déplacement chimique $\sim \text{ppm}$

↳ multiplicité : couplage scalaire $\sim \text{Hz}$

$\hbar \omega = \hbar \gamma S \in [12, 18] \text{ Hz}$

$\frac{\Delta V}{2\pi} \propto \frac{\gamma B_0}{2\pi}$



RMN 2D : détection variable γ

pendant \rightarrow esati : $\Delta S = 0$ $\Delta L = 0, \pm 1$ $\Delta S = 0, \pm 1$
 sauf $S=0 \rightarrow S=0$ 7/16