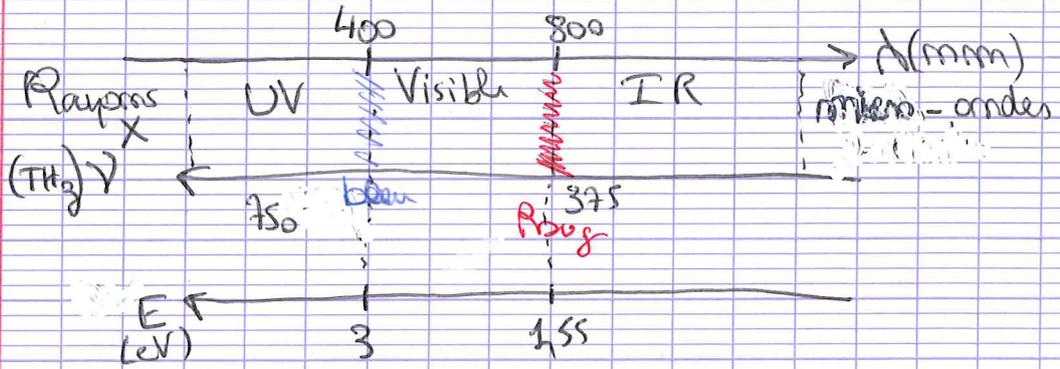


# Gamma Spectro



$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$   
 $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$   
 $h =$   
 $\lambda = \frac{c}{\nu}$

$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$  (Joules)

$\Delta E$  en Joules  
 $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$   
 $c = 3 \cdot 10^8$   
 $\lambda$  en mètres

- $\text{kHz } 10^3$
- $\text{MHz } 10^6$
- $\text{GHz } 10^9$
- $\text{THz } 10^{12}$

## \* Règle d'or de Fermi

$$P_{if} = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \langle \Psi_f^* | V(t') | \Psi_i \rangle e^{\frac{i(E_f - E_i)t'}{\hbar}} dt' \right|^2$$

Vain sans pas calculs

- On calcule l'intégrale en sachant  $\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle$
- On trouve une condition limite sur  $E_i, E_f$
- On en déduit dans les cas limites la règle d'or, qui est propre à la perturbation

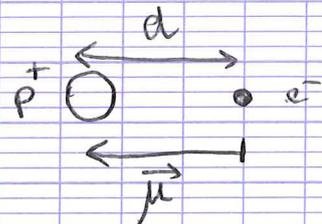
Jansky = E spectrom

## \* Rappel : moment dipolaire

→ Cas hydrogénoïde :

sens : du  $\ominus$  vers  $\oplus$

$\|\vec{\mu}\| = q \times d$  ici  $\mu = -ed$



facilité à faire bouger

## \* Spectroscopies :

- 10<sup>6</sup> → RMN : interaction  $\vec{B} \leftrightarrow \vec{\mu}_{\text{mag Noyaux}}$
  - 10<sup>6</sup> → RPE : interaction  $\vec{B} \leftrightarrow \vec{\mu}_{\text{mag e}}$
  - 10<sup>6</sup> → UV-Vis : interaction  $\vec{E} \leftrightarrow \vec{\mu}_{\text{dip e}}$
- moment dipolaire

Noyau  
 $e^-$   
 dipôle  
 Sensibilité  
 (= concentration minimale de détect. faible...)

$$W_{if} = \frac{E_f - E_i}{h}$$

$$\Delta E = E_f - E_i$$

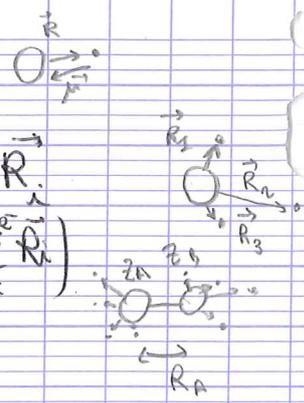
$$\Delta E = h W_{if}$$

\* Moments dipolaires:

hydrogénomides  $\vec{\mu}_e = -eR$

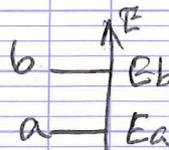
atomes  $\vec{\mu}_e = -e \sum_{i=1}^{N_{el}} \vec{R}_i$

Molécules  $\vec{\mu}_e = e \left( \sum_A \frac{Z_A R_A}{A} - \sum_n \vec{R}_n \right)$



\* Coefficient d'Einstein

Système à deux niveaux:



Distribut° Boltzmann  $\frac{N_b}{N_a} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$

Probab d'absorpt° =  $\langle \Psi_f | \vec{\mu} | \Psi_i \rangle$

3 phénomènes:

Absorption

$B_{if} \propto |\langle \Psi_f | \vec{\mu} | \Psi_i \rangle|^2$

Emission stimulée  $B_{fi}$

Emission spontanée  $A_{fi}$

Tq.  $B_{if} = B_{fi}$  (MaxQ)

$A_{fi} = B_{fi} \frac{h \omega_{if}^3}{\pi^2 c^3}$

En l'absence de champ extérieur

$A_{fi} \gg B_{fi}$

$A_{fi} \gg B_{fi}$  si  $W_{if}$  et faible ( $\Delta E$  faible)

$A_{fi} \gg B_{fi}$  si  $W_{if}$  grand ( $\Delta E$  grand)

$\vec{\Gamma}_R$  cf table de caractères. Si ya  $R_{xyz}$  et  $x, y, z$  dans la cd de gauche c'est  $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$   
 c'est jamais  $\begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix}$

\* Règles de sélection

↳ Transition possible est:

$\Delta S = 0$  (autorisation de spin)

$\langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle \neq 0$

$\Gamma_i \otimes \Gamma_R \otimes \Gamma_f$  contient  $A_1$  (autorisation de symm)

Laporte a un rapport avec la symétrie du système.

$\Delta l = \pm 1$  (Règle de Laporte)  
 $\Delta L = \pm 1, 0$

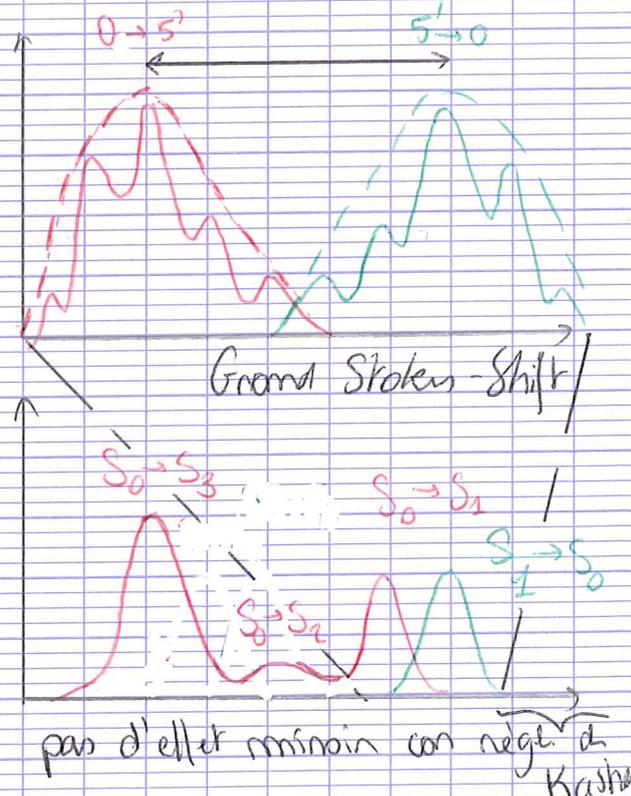
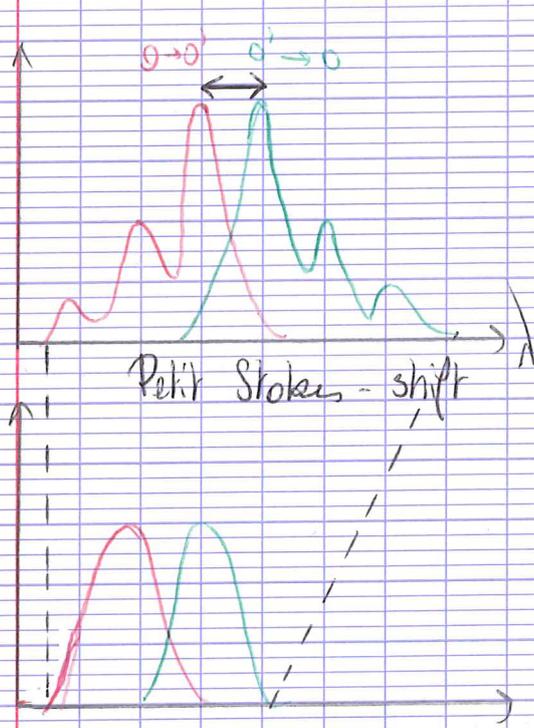
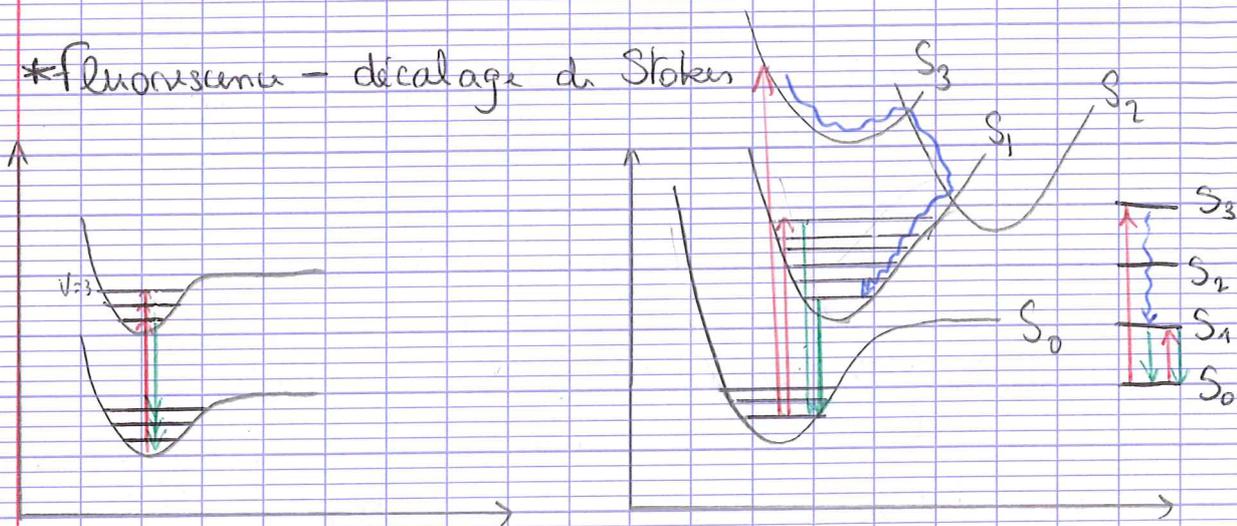
Parce interdit pas Laporte = peu probable, mais pas impossible.

s → s Non  
 s → p oui  
 p → p oui

↳ Centre d'inversion ↔ règle de Laporte important

# Cours Spectro 3

## \* Fluorescence - décalage de Stokes



Remq:  $0 \leftrightarrow 0'$   
sont des pics  
communs  
à l'absorpt°  
et la fluorescence

↗  
Couplage  
vibroniq  
↖  
Transit°  
électroniq  
↘

$$\Delta E_{\text{Stokes}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{abs}}} - \frac{hc}{\lambda_{\text{fl}}}$$

$$= E_{\text{abs}} - E_{\text{fl}}$$

$$= hc \left( \frac{1}{\lambda_{\text{abs}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{fl}}} \right)$$

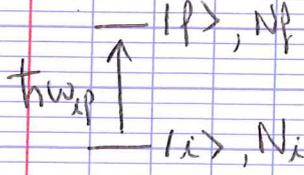
Le décalage de Stokes est la différence d'énergie  
entre les pics les plus intenses  
même si les abscisses donnent la longueur d'onde  $\lambda$ ,  
seul le  $\Delta E$  est pertinent, pas  $\Delta \lambda$

\* Règle de Kasha : l'émission se fait depuis l'état excité  
le plus bas en énergie

\* Temps de vie - Rendement de fluorescence.

$N_f$

$N_i$



AEQS:  $\frac{dN_f}{dt} = 0$

$$\frac{dN_f}{dt} = N_i \rho(\omega_{if}) B_{if} - N_f \rho(\omega_{if}) B_{fi} - N_f A_{fi} = 0$$

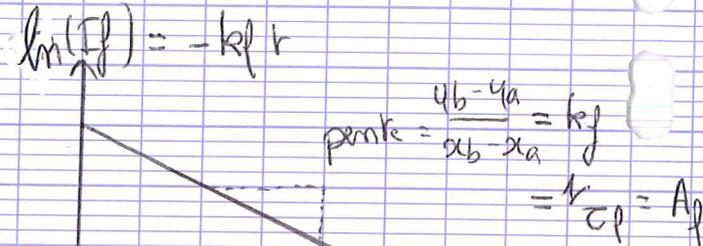
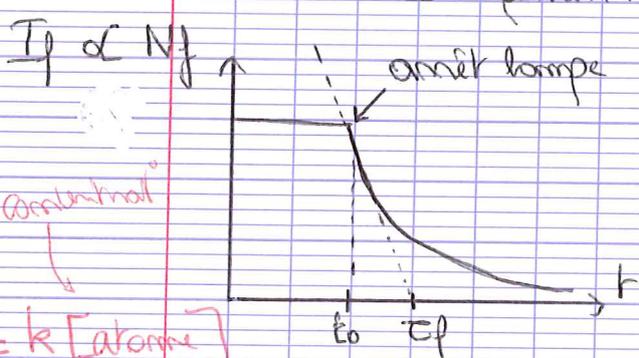
$k_f$  = cste de vitesse de flux.

$\tau_f$  = temps de flux

Si on coupe la lampe:  $\rho(\omega_{if}) = 0$  et  $\frac{dN_f}{dt} = -N_f A_{fi}$

$$\Rightarrow N_f(t) = N_f(t_0) e^{-A_{fi} t} = N_f(t_0) e^{-\frac{t}{\tau_f}} = N_f(t_0) e^{-k_f t}$$

Décroissance exponentielle.



Vitesse =  $k$  [atome]

Odg:  $\pi \rightarrow \pi^*$  autorisée  $1_{ms} \leq \tau < 100ms$  ( $10^{-9} < < 10^{-7}$ )  
 $m \rightarrow \pi^*$  interdite  $0,1_{ps} \leq \tau < 10ps$  ( $10^{-7} < < 10^{-5}$ )

Fluorescence  $\ll ms$ , plutôt  $\sim \mu s, ms$   
 Phosphorescence  $\geq ms$

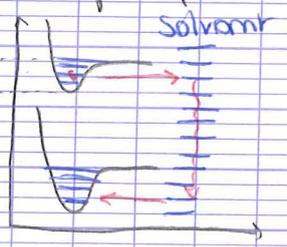
On définit de la même manière les ord de phosphorescence

$$Rdt \text{ de flux} = \frac{nb \text{ de photons émis}}{nb \text{ photons absorbés}} = \frac{k_f}{k_f + k_{mn}} = \frac{1/\tau_f}{1/\tau_f + 1/\tau_{mn}} = \Phi_f$$

$k_{mn}$  = cste de vitesse de processus non radiatifs

$\Phi_f = 1$  flux parfaite, renvoie tout ce qui est absorbé  
 en pratique  $\Phi_f < 1 \Rightarrow$  énergie dissipée par vibrat de l'environnement  
 $\hookrightarrow$  Quenching de fluorescence

niveaux vib momentané jusqu'à E dissocié  
 donc énergie pas dissipée en vibration de la molécule! mais en vibration du solvant



moment solvants avec OH!