

Group Spectroscopy

* Terme spectraux:

→ Pour un atome (OA): $2S+1 L$

→ Pour une molécule (OM): déterminez étiquettes de sym des OM, et les multipliez

Definition: groupe d'états d'une même configuration électronique ayant des valeurs de L et S communes

Ex: Config $(a_1)^2 (b_1)^2 (b_2)^2 \rightarrow a_1 \otimes a_1 \otimes b_1 \otimes b_1 \otimes b_2 \otimes b_2 = A_1$
 $(a_{2u})^2 (e_{1g})^3 (e_{2u})^1 \rightarrow a_{2u} \otimes a_{2u} \otimes e_{1g} \otimes e_{1g} \otimes e_{1g} \otimes e_{2u} = B_{2u} + B_{2g} + B_{2u}$

Transit° $E_{2u} \leftarrow A_1$: $E_{2u} \otimes \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ A_{2g} \end{pmatrix} \otimes A_1 = (\dots)$

* Principe de Franck-Condon: voir feuille spéciale.

* Vocabulaire Solvatochromisme = spectre d'abs sensible au solvant
 chromophore = responsable de l'absorpt°
 auxochrome = modifie l'absorpt°

décalage bathochrome = décalage vers le rouge ($\lambda \uparrow$)
 hypochrome = $\epsilon \downarrow$, intensité \downarrow

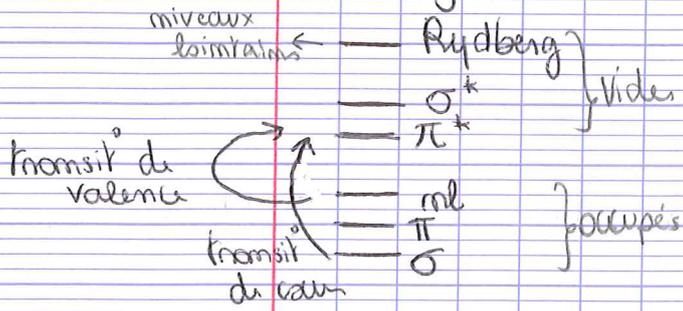
décalage hypsochrome = décalage vers le bleu ($\lambda \downarrow$)
 hyperchrome = $\epsilon \uparrow$, intensité \uparrow

* Conventions

Abs $\Psi_{+haut} \epsilon \leftarrow \Psi_{+bas} \epsilon$

Emission $\Psi_{+haut} \epsilon \rightarrow \Psi_{+bas} \epsilon$

* Énergies de transition



Souvent observé, très intense

$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$\lambda \sim 100 \text{ nm}$	
$\pi \rightarrow \pi^*$	$\lambda \sim 200 \text{ nm}$	$10^3 < \epsilon < 10^5$ (autonisé)
$n-l \rightarrow \sigma^*$	$\lambda \sim 200 \text{ nm}$	
$n-l \rightarrow \pi^*$	$\lambda \sim 250 \text{ nm}$	$10^2 \epsilon < 10^3$ (intensité)

* Appareils

Absorbance $A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$ (sans dimension)

Transmission $T = \frac{I}{I_0}$

Beer-Lambert (valable pour $D_0 < 1, 2$)

$10^3 \sim 10^5$ autonisé
 $10 \sim 10^3$ intensité de sym
 $10^{-5} \sim 0$ intensité de spin

$A = \epsilon \times c \times l$

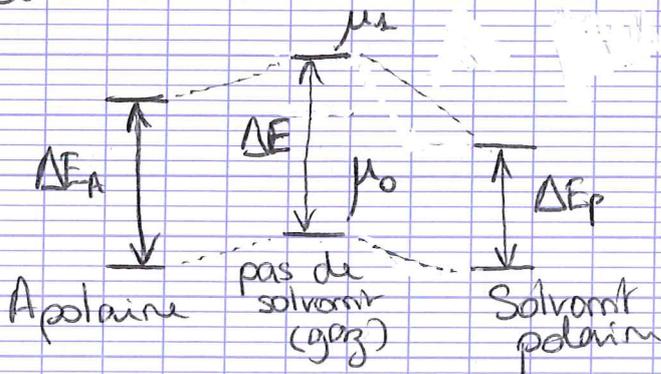
ϵ coef d'absorpⁿ molaire ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
 c concentration (mol/L)
 l chemin opt (cm)

Prmq: cuves

- Quartz (200-400 nm)
- Verrre (250-800 nm)
- Polymer (300-800 nm)

intervalles de "transparence" au delà, on voit les bandes d'absorpⁿ du matériau.

* Solvatochromisme



$\vec{\mu}_1 > \vec{\mu}_0$ ($\mu_1 > \mu_0$ ext^{er} au solv)

$\Delta E_p < \Delta E_A < \Delta E$
 $\lambda_p > \lambda_A > \lambda$

Solvatochromisme POSITIF
 $\lambda_p < \lambda_A \rightarrow$ S. Négatif

intensité $\propto \mu^2$

L'état ayant le + grand moment dipolaire est le + stabilisé quel que soit le solvant car \oplus forte interaction dipôle-dipôle.

Exemple classiq: Reichend's dye, colorant qui change de couleur selon le solvant.

Solvato \oplus $\lambda \uparrow$ qd polarité \uparrow
 \ominus $\lambda \downarrow$