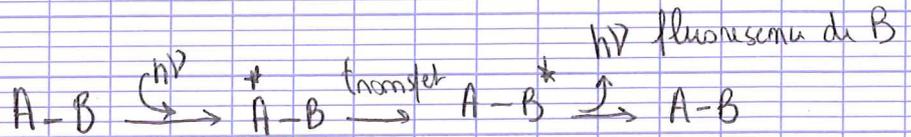


Cours Spectro 4

* FRET



A donneur, B accepteur, deux parties d'une même molécule

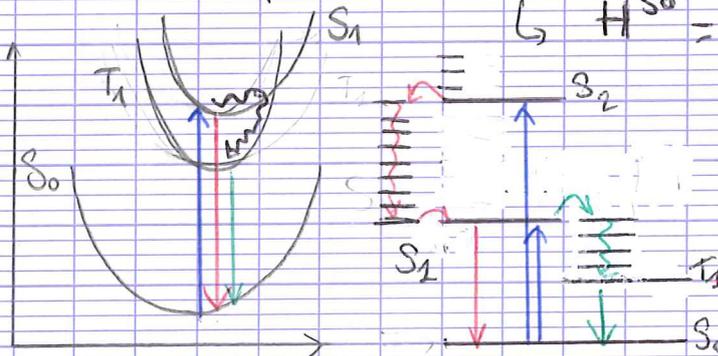
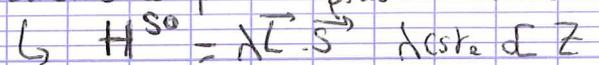
↳ Mais O₂ paramagnétique peut capter e⁻, fautive la mesure ⇒ solution désaérée

* Phosphorescence:

Transition permise (⇒) $\Delta S = 0 \Rightarrow$ a lieu entre 2 états de spin ≠

↳ règle levée par couplage spin-orbite

↳ transitions $\Delta S \neq 0$ sont pas favorisées mais pas interdites. (Favorisées par la présence d'atomes lourds)



Absorption

Fluorescence

Phosphorescence

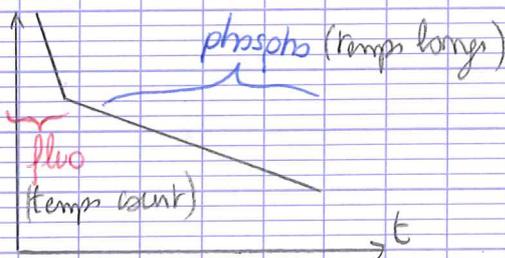
↳ relaxat non radiative.

↗ = conversion interne isoénergétique

Transition $T_1 \rightarrow S_0$ interdite de spin donc τ_p grand $>$ ms géométric T_1, S_0 proche ⇒ couplage vibroniq

$$\lambda_{abs} < \lambda_{flu} < \lambda_{phospha}$$

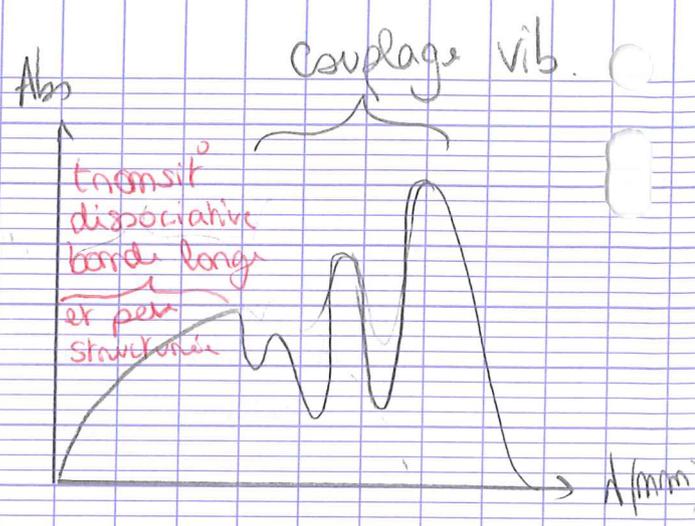
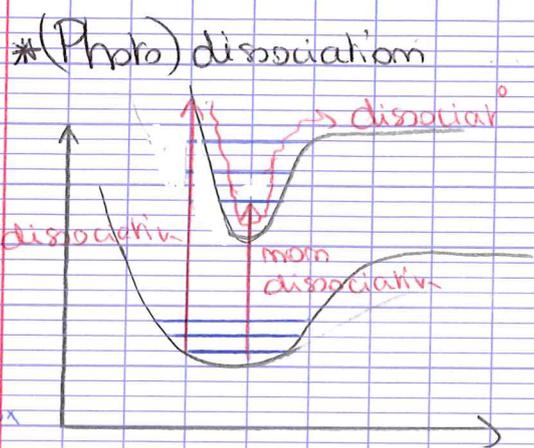
$\ln(I_p)$



En général la règle de Kasha est respectée par les atomes légers que soit le spin de l'état excité le + bas.

Atomes légers, règles de Kasha respectée entre états de même spin.

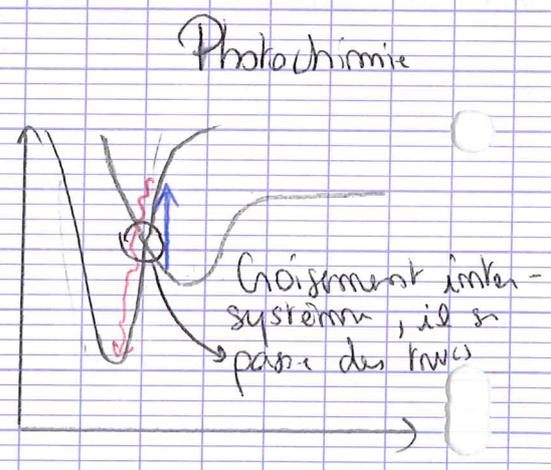
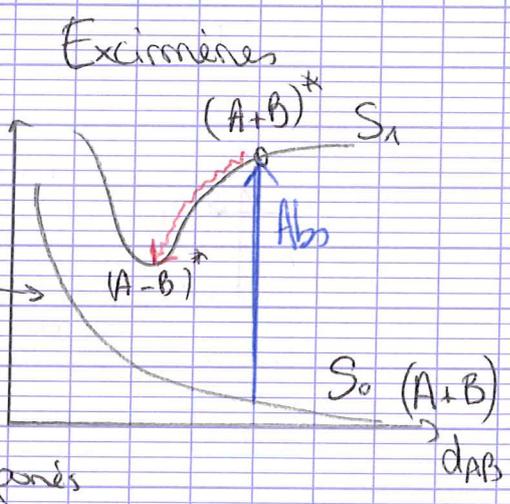
Remq: en théorie \neq d'E entre les niveaux vib. est constant = hw mais qd on s'approche de Edisso, les niveaux se rapprochent



Remq: Pour deux isotopes on aura des centres d'Eq identiq (différence de masses moyennes - e tjn trois >> 1)

*** Cas particuliers:**

pas stable, pas de minima/puits mais E quand $d_{AB} \uparrow \Rightarrow$ syst stable = A et B séparés



*** Théorème de Koopmans**

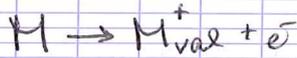
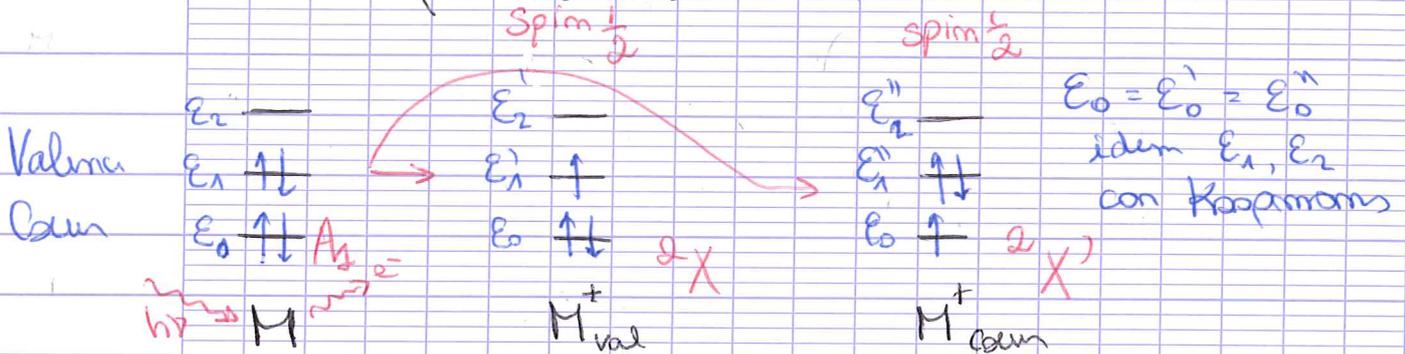
$$E_{ionisat}^0 = -E_{orbital} \text{ dont est issu l'e arraché}$$

\Rightarrow l'occupat des cases Q n'influence pas l'E de ces cases
 \Rightarrow Valable dans le cadre des approx de Hartree-Fock

Cours spectro 5

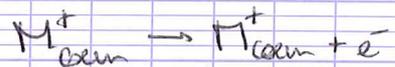
* Spectroscopie par photoémission d'e⁻
 ⇒ on arrache des e⁻ au système

E_{ionisat} dépend du degré d'oxydat^o et de l'env chimiq^e
 ⇒ on peut la mesurer et retrouver cet environnement chimiq^e



$E_{ionis} \approx 10 \text{ eV}$

⇒ UV
 ⇒ UPS



$E_{ionis} \approx 100 \text{ eV}$

⇒ Rayons X
 ⇒ XPS

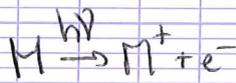
↳ ~ 100 Å
 ~ 10 nm
 profondeur

Xrays / UV } Photo emission Spectroscopy

ESCA (electron Spectroscopy for Chemical analysis)

* XPS (UPS)

↳ On arrache un e⁻ de valence (de coeur)



$h\nu = (E_{M^+} - E_M) + E_{kin}(e^-)$

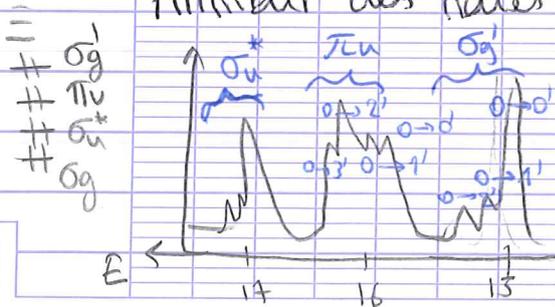
E du photon initial

E_{ionisat}

Énergie restante qui est transférée à l'e⁻

Req: Source de photon monochromatique (mÅ)

Attribut des raies d'un spectre UPS/XPS :

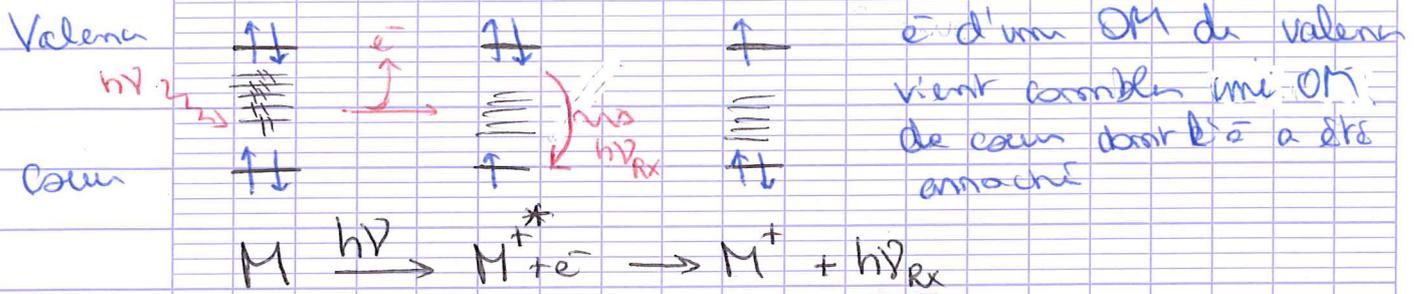


→ on regarde la HO, E_{ionis} la + faible
 (con e⁻ + laim du rayonn, + énergie)

→ Puis on descend dans le diag d'OM, E_{ionis} ↑

Rmq en regardant le couplage vibroniq (déformai géom important si bande 0 → 0' pas la + intense)
 On peut élargir la réaction stabilisant d'une OM
 OM stabilisant (⇒) déformai important qd on arrache 1e- de cette OM

* Fluorescence X

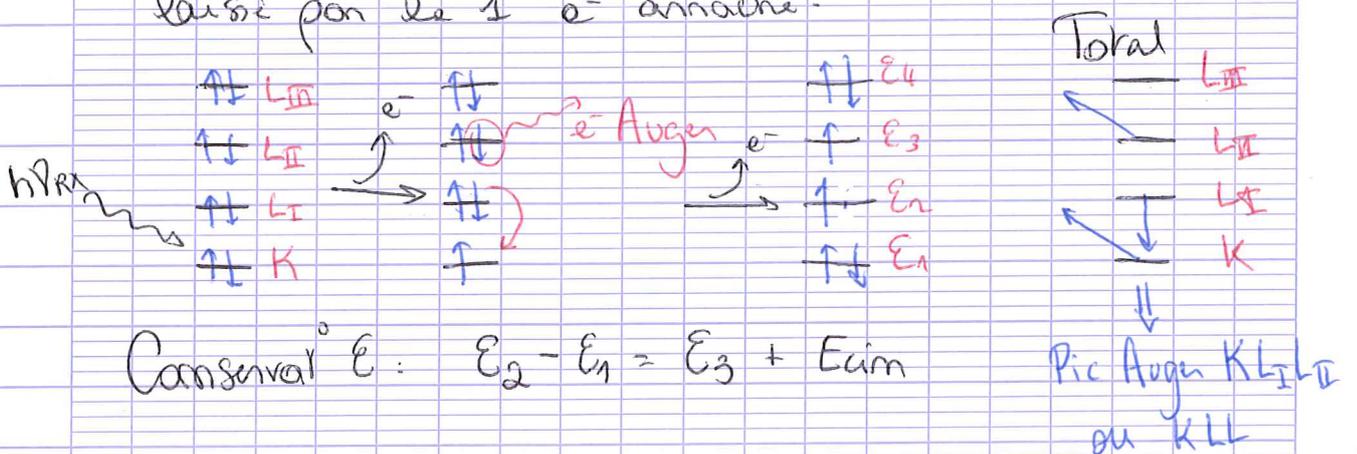


émission spontanée con Ephoton = $h\nu_{Rx}$ très grande.

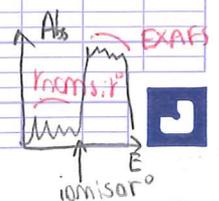
- ↳ Marche bien avec atomes lourds
- ↳ Sensible à l'elt, mais pas à l'environnement (con chgt d'env influe toutes les OM de la raie monochr.)
- ↳ Profondeur ~ 4 μm
- ↳ Kasha pas vérifié; règle de sélection $\Delta l = \pm 1$

* Électrons Auger

⇒ Après arrachage d'un e- de cœur par $h\nu_{Rx}$, un 2^e e- est arraché quand un e- descend combler le trou laissé par le 1^{er} e- arraché.

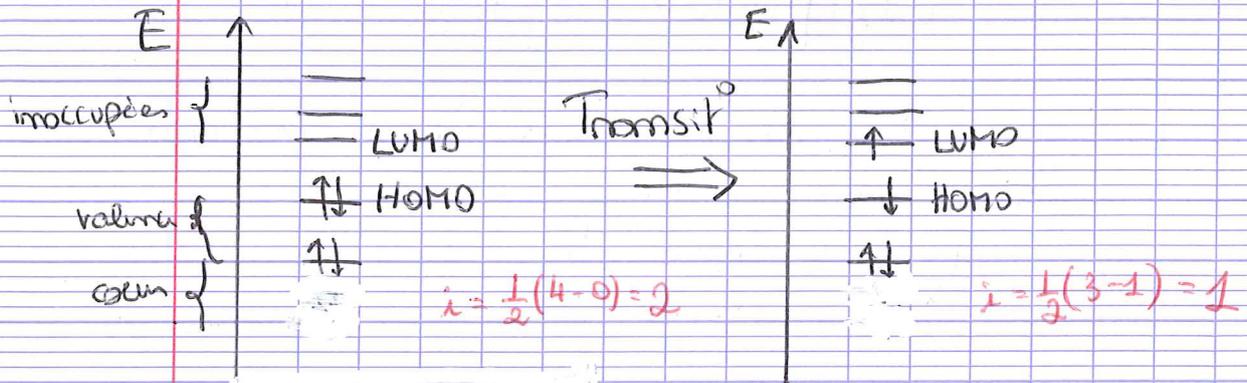


* EXAFS : source RX polychromatique (balayage en λ)
 pics EXAFS = interférences des ondes des e- émis
 ⇒ donner info (distance) sur atomes voisins immédiats



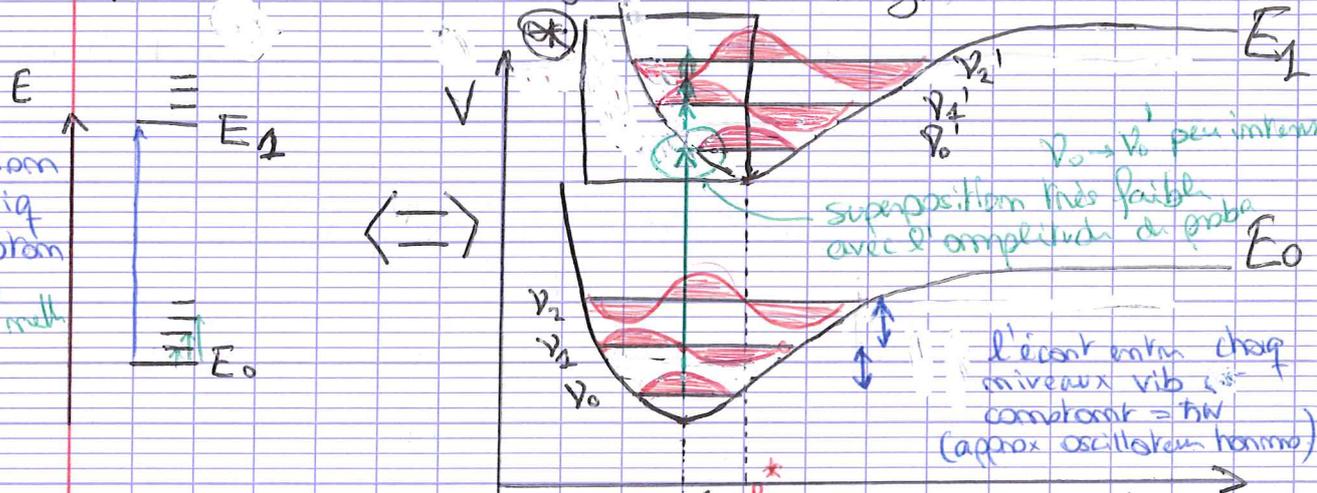
Frank-Condon

Cas d'une molécule diatomique A-B



Config électronique fondamentale d'énergie E_0 Config électronique excitée d'énergie $E_1 > E_0$

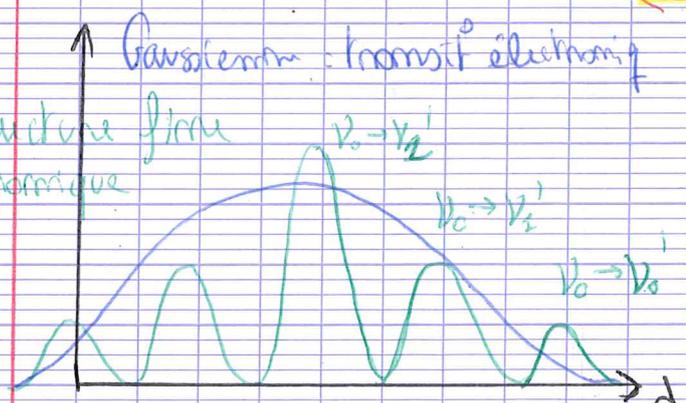
Transition électronique possible si photon
Transition vibrationnelle



L'indice de liaison à été modifié. Le changement de config électronique a allongé la liaison A-B

⇒ Déformations géométriques ⇒ pics pas superposés
⇒ 0 → 0 pas la + intense

Pics de structure fine couplage vibrationnel



Transition $v_0 \rightarrow v_0'$ a l'écart énergétique le + faible
 $E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda$ grand

L'intensité des pics dépend du recouvrement des amplitudes de proba de présence des jrs vib = facteur de FC

Principe de FC: Les transitions sont verticales car une transition électronique est la p + rapide que le déplacement des noyaux ⇒ R_{A-B} ne change pas durant la transition

$$\vec{\mu} = \underbrace{-e \sum_i R_i}_{\vec{\mu}_e} + \underbrace{e \sum_A Z_A R_A}_{\vec{\mu}_N}$$

Franck-Condon vu par la quantique:

Pour une molécule A-B, $\vec{\mu} = e \left(- \sum_i R_i + \sum_A^{Noy} Z_A R_A \right)$

(Amplitude de proba de transition)

$$P = \langle \Psi_f | \vec{\mu} | \Psi_i \rangle = \int \Psi_f^* \vec{\mu} \Psi_i d\tau$$

avec $\Psi_{i,f}$ les fonctions d'onde des états initiaux/finaux.
 Dans l'approx de Born-Oppenheimer.

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_s$$

$\Psi_e =$ fct d'onde électronique (electrons)
 $\Psi_v =$ ——— vibrationnel (Noyau)
 $\Psi_s =$ ——— de spin.

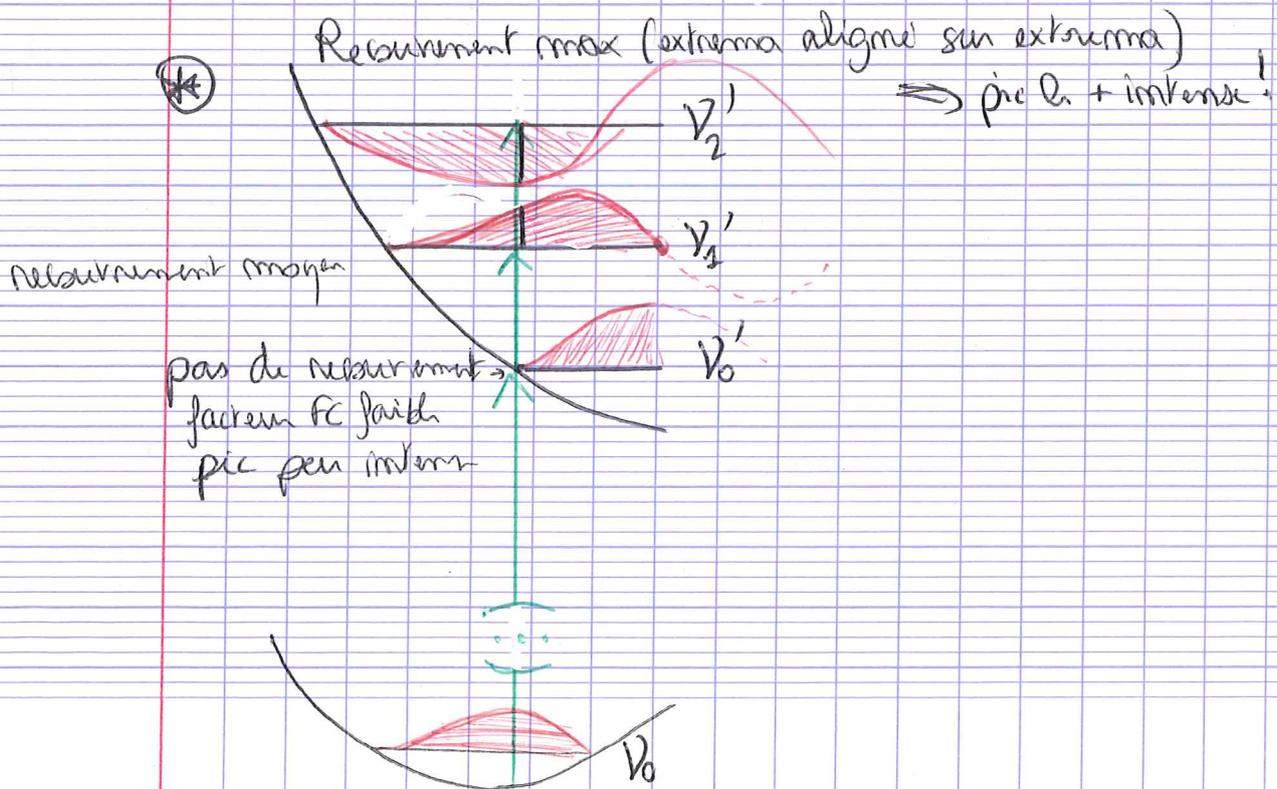
$$P = \langle \Psi_{e_f} | \langle \Psi_{v_f} | \langle \Psi_{s_f} | \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N | \Psi_{e_i} \rangle | \Psi_{v_i} \rangle | \Psi_{s_i} \rangle$$

$$= \langle \Psi_{e_f} | \vec{\mu}_e | \Psi_{e_i} \rangle \underbrace{\langle \Psi_{v_f} | \Psi_{v_i} \rangle}_{BO} \langle \Psi_{s_f} | \Psi_{s_i} \rangle + \langle \Psi_{e_f} | \Psi_{e_i} \rangle \underbrace{\langle \Psi_{v_f} | \vec{\mu}_N | \Psi_{v_i} \rangle}_{=0} \langle \Psi_{s_f} | \Psi_{s_i} \rangle$$

fonct d'onde d'état électronique \neq sont orthogonales

$$P = \underbrace{\langle \Psi_{e_f} | \vec{\mu}_e | \Psi_{e_i} \rangle}_{\text{règle de sélection électronique}} \underbrace{\langle \Psi_{v_f} | \Psi_{v_i} \rangle}_{\text{Recouvrement vibrationnel}} \underbrace{\langle \Psi_{s_f} | \Psi_{s_i} \rangle}_{\text{règle de sélection de spin } \neq 0 \text{ si } \Delta S = 0}$$

Facteur de Franck-Condon



$$E_{rot} = \frac{1}{2} \left(\frac{J_a^2}{I_a} + \frac{J_b^2}{I_b} + \frac{J_c^2}{I_c} \right)$$

$$J^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$$

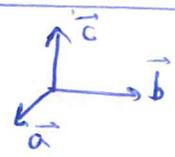
$$J_i = I_i \omega_i \leftarrow \text{vitesse angulaire}$$

↑ moment cinétique
↑ moment d'inertie

$$I = \sum m_i r_i^2$$

$$0 \leq I_a \leq I_b \leq I_c$$

+ y'a d'atomes qui bannent
bin de l'axe, + I est grand



• Toupie sphérique (CH_4) $I_a = I_b = I_c$, deg $(2J+1)^2$

• Toupie symétrique
 ↳ aplatie/oblate (benzène) $I_a = I_b < I_c$
 ↳ prolate (H_3I) $I_a < I_b = I_c$

• Toupie linéaire (CO_2) $0 = I_a < I_b = I_c$

• Toupie asymétrique (H_2O) $I_a < I_b < I_c$

$$B = \frac{h}{4\pi c I_b} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$h \nu \text{ hc } B = \frac{h^2}{2I}$$

IR/Raman polarisé permet d'éteindre des modes

↓ chimie

$$Q = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{I_{\text{dépolarisé}}}{I_{\text{polarisé}}} \leq 0,75$$

$Q \ll 1 \Rightarrow$ très polarisé, mode éteint

$Q \approx 0,75 \Rightarrow$ dépolarisé

Si il y a x, y, z dans la table, première ligne ($A_1, A_{ng} \dots$) alors spectre rotationnel visible IR actif

Si non silencieux IR

$$\sigma = \frac{E}{hc} \quad \sigma = B J(J+1) + \frac{(c-B)K^2}{\text{ammonces}}$$

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

$\vec{M}_{if} = \langle \phi_i | \vec{\mu} | \phi_j \rangle$ Moment du transit

$M_{if}^2 = \text{proba de transit } i \rightarrow j$

$\vec{\mu}$ moment dipolaire ; $Q = \text{TNV}$

Visible IR si $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q} \neq 0$ si $a_1, 4, 3$ dans tabl

• Elongat° + énergetiq

$\alpha = \text{polarisabilite}$

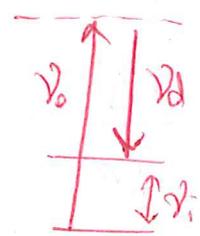
$\vec{\mu}_{induit} = \alpha \vec{E}$

Visible IR si $\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0$ si $a_1^2, 4^2, 3^2, a_4, \dots$ dans tabl

Règle select° seulement $\Delta \pm 1$ possible (niveaux vibrationnels)

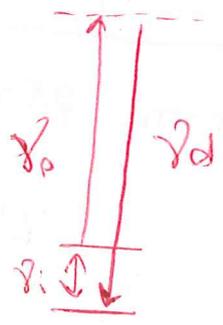
(conservat° moment cinetiq photon)

Raman : diffusion inelastiq :



STOKES

$\nu_d = \nu_0 - \nu_i$



ANTI-STOKES

$\nu_d = \nu_0 + \nu_i$

Etat fondamental ^{totalemt} symetrique

Centru d'inversion ($\Rightarrow m$) bandes actives soit en IR, soit Raman, mais pas les deux

pas de centru d'i ($\Rightarrow m$) bandes actives IR et Raman

RMN: quelques trucs importants

Déplacement chimique $\delta_i = \frac{\gamma_i - \gamma_{ref}}{\gamma_{ref}} \cdot 10^6$

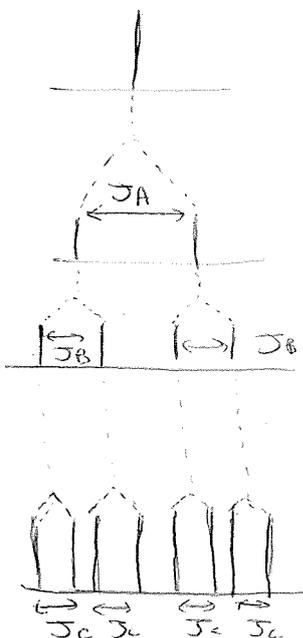
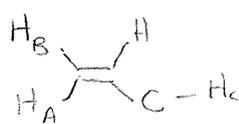
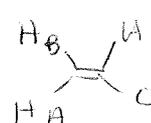
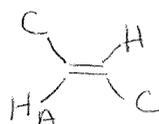
Champ fort
fort déblindage
← densité ϵ faible
(atomes voisins électroneg)

Champ faible, fort blindage
densité électronique élevée
(atomes voisins peu électroneg)

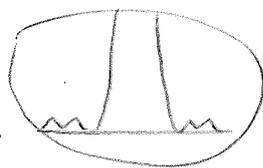
δ (ppm)

▲ Couplage H-F tellement fort qu'il peut donner des pics très éloignés

Couplage:

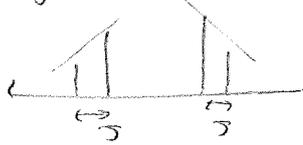


* Remarque: sur un RMN 2H on peut voir parfois un couplage avec des ^{13}C très faibles

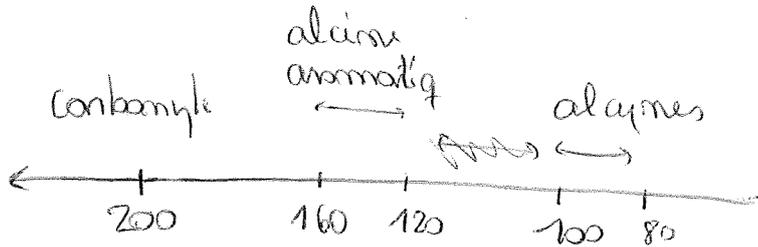


* Remarque 2: souvent les H aromatique intègrent par 0,9 au lieu de 1 \Rightarrow benzène intègre par $6 \times 0,9 = 5,4$

* Couplage fort \Rightarrow effet de toit



RMN du Carbone (^{13}C)



Spectre découplé (BB) = on supprime le couplage $^{13}C - ^1H$ mais on couplage C-hétéroatomes peuvent rester!

▲ ^{13}C abondance faible! donc si on voit des couplages $^{13}C - F$ sur la RMN ^{13}C mais qu'on les retrouve pas sur la RMN 1H c'est normal

\rightarrow nb de pic en général = au nb de C
si $N_p < N_c \Rightarrow$ deux C équivalents

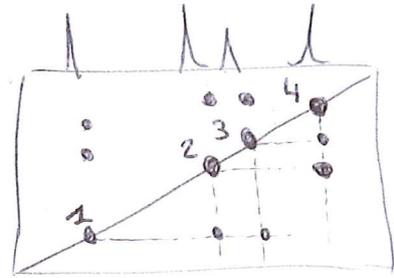
R¹N³F, ³¹P

↳ indique le nombre de F, P, couplages } P-H, P-C, P-P, P-F } observables
 F-H, F-C, F-P, F-F } !

COSY

Indique des couplages entre protons

Tâches en dehors de la diagonale = couplage entre les deux pt diagonaux qui sont reliés à la tâche



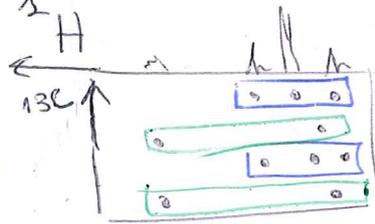
ici, 1 est couplé à 2 et 3
 2 est couplé à 1 et 4
 3 est couplé à 1 et 4
 4 est couplé à 3 et 2

couplage = C adjacent
 ex C1=CC=C1 Couplage

→ tâche étalées si couplage fort

TOCSY

tâche sur une même ligne vertical = ensemble de protons couplés

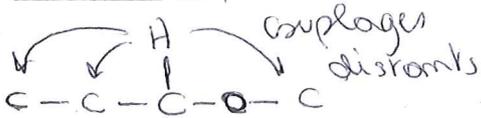


HSQC

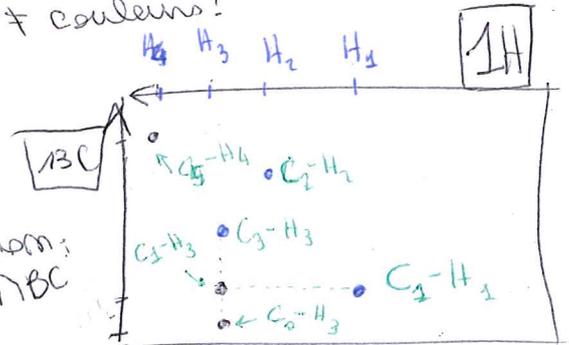


tâche = CH₂, CH₃, CH
 ↳ ≠ couleurs!

HMBC



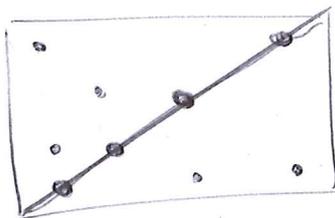
superposition: HSQC + HMBC



NOESY

Couplage entre protons
 ≈ COSY asymétrique

tâche = couplage entre deux H proches (hors de la diagonale)



peut s'interpréter à une Cosy

⚠ pas de tâche ni veut pas dire que deux protons ne sont pas proches. 3 y'a juste pas de tâche.



Sur un spectre 200 MHz : 1ppm = 200 Hz
 500 MHz : 1ppm = 500 Hz