

Spectroscopie électronique:

La spectroscopie électronique concerne des transitions entre niveaux d'énergie électronique des molécules.

I. Description des états électroniques des molécules diatomiques : Brown p64, Hollas p204

On part des configurations électroniques obtenues en remplissant les diagrammes d'orbitales moléculaires. Dans les molécules diatomiques, la symétrie est de type axial, et les nombres quantiques L et S ne sont plus de bons nombres quantiques. La distribution de charges crée un champ électrique axial, et un effet Stark interne à la molécule se produit : le moment cinétique \vec{L} précesse autour de l'axe internucléaire, noté z. Seule la composante selon z du moment cinétique orbital est bien définie : $L_z = \Lambda \hbar$, avec $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$. La dégénérescence est 1 pour $\Lambda = 0$, et 2 pour $\Lambda \neq 0$. La valeur de Λ est indiquée par une lettre majuscule :

$\Lambda = 0$	$\Lambda = 1$	$\Lambda = 2$	$\Lambda = 3$	$\Lambda = 4$
Σ	Π	Δ	Φ	Γ

La projection du moment cinétique de spin total S sur l'axe internucléaire z est Σ (analogue de m_s), avec $-S \leq \Sigma \leq +S$, Σ variant par pas de 1, ce qui fait (2S+1) valeurs de Σ .

La composante du moment cinétique total sur Oz est Ω tel que $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$.

On doit également faire intervenir des propriétés de symétrie de la molécule :

- La symétrie "g" ou "u" indique que la fonction d'onde est symétrique ou antisymétrique respectivement par rapport au centre d'inversion de la molécule diatomique.
- La notation "+" concerne des fonctions d'onde électronique symétriques vis-à-vis de la réflexion par rapport à tout plan σ_v contenant l'axe internucléaire ; la notation "-" concerne des fonctions d'onde antisymétriques.

Pour les états Π, Δ, Φ, \dots , une des composantes de l'état doublement dégénéré est +, l'autre -.

Le terme spectroscopique $^{2S+1}\Lambda_{\Lambda+\Sigma}^{+/-}$ décrit la fonction d'onde électronique de la molécule.

II. Règles de sélection : Brown p69, Hollas p206

Les règles de sélection sont obtenues en examinant le moment de transition électronique.

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$
- $\Delta S = 0$ (sauf s'il existe un couplage spin-orbite, du fait de la présence d'un atome lourd)
- $\Delta\Sigma = 0 ; \Delta\Omega = 0, \pm 1$
- Seules les transitions $+ \leftrightarrow +$ et $- \leftrightarrow -$ sont autorisées (pour les transitions entre états Σ)
- Seules les transitions $g \leftrightarrow u$ et $u \leftrightarrow g$ sont autorisées.

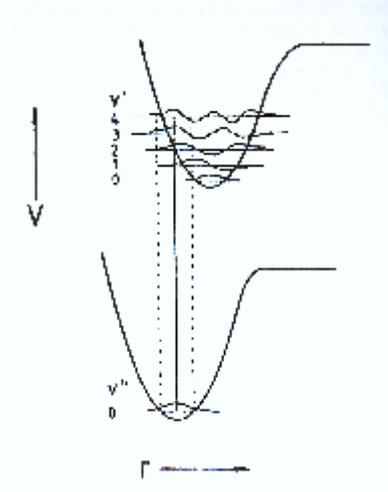
Notation : l'état électronique fondamental est noté X, les états excités de même multiplicité sont notés A, B, C par ordre des énergies croissantes, et pour ceux de multiplicité différentes a, b, c par ordre des énergies croissantes.

III. Structure vibrationnelle et principe de Franck-Condon : Atkins p 498, Brown p70, Hollas

La transition électronique peut s'accompagner de transitions vibrationnelles (voire même rotationnelles), mais la structure fine n'est en général pas résolue en solution (à cause des interactions intermoléculaires), elle n'est observée qu'avec des échantillons en phase gazeuse. La structure vibrationnelle s'explique par l'application du principe de Franck-Condon : « Une transition électronique se fait de façon "verticale" (à R constant), les noyaux n'ont pas le temps de bouger au cours de la transition électronique, ils gardent la même position et la même vitesse. »

De plus, la probabilité de transition est proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles des deux états $\left| \int \Psi_v^{*} \cdot \Psi_v' dR \right|^2$, appelés facteurs de Franck-Condon.

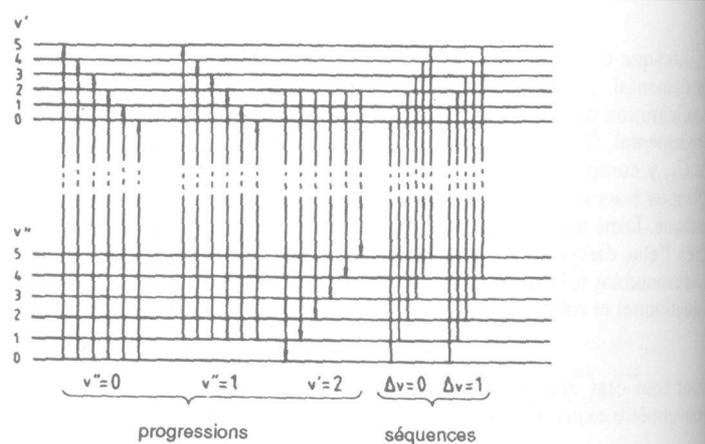
En absorption, l'état initial ψ'' est dans l'état $v'' = 0$; le maximum de la fonction d'onde se situe à $R = R_{\text{eq}}$. On distingue alors différents cas de figures :



$R''_{\text{eq}} \approx R'_{\text{eq}}$: la transition $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ est la plus intense.
 $R''_{\text{eq}} \neq R'_{\text{eq}}$ (en général $< R'_{\text{eq}}$, car la transition se fait d'une orbitale liante vers une orbitale moins liante, voire antiliante) : on observe un spectre de raies et la plus intense correspond à la verticale de R''_{eq} . Plusieurs états voisins sont néanmoins également accessibles avec une intensité plus faible.

Pour $R''_{\text{eq}} \ll R'_{\text{eq}}$: le niveau vibrationnel majoritairement atteint a une énergie élevée qui peut être supérieure à la limite de dissociation de la molécule, ce qui se traduit par l'observation d'un continuum.

Les transitions vibrationnelles qui accompagnent une transition électronique s'appellent des transitions vibroniques. On peut distinguer les progressions, qui font intervenir un niveau inférieur (ou supérieur en émission) commun et les séquences, qui sont des groupes de transition ayant la même valeur de Δv .



Progressions et séquences vibrationnelles dans le spectre électronique d'une molécule diatomique.

IV. Spectroscopie électronique de molécules polyatomiques : Hollas p240

Les transitions sont alors principalement régies par des règles de sélection concernant la symétrie : seule la règle $\Delta S = 0$ est conservée (sauf couplage spin-orbite).

Le moment de transition se retranscrit en termes de théorie des groupes sous la forme :

$$\Gamma(\Psi_e') \otimes \Gamma(\vec{\mu}) \otimes \Gamma(\Psi_e'') \supset A$$

Le triple produit direct des représentations irréductibles associées aux états électroniques finaux et initiaux et aux composantes selon x, y ou z du moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ contient la représentation complètement symétrique A du groupe de symétrie auquel la molécule appartient. On peut également exprimer cette condition sous la forme :

$$\Gamma(\Psi_e') \otimes \Gamma(\Psi_e'') \supset \Gamma(T_x), \Gamma(T_y) \text{ ou } \Gamma(T_z)$$

Levée des règles de transition sur la symétrie :

Une transition électronique interdite par symétrie peut néanmoins être observée, de manière moins intense que si elle était permise, si une vibration particulière produit une molécule moins symétrique : on parle de transitions vibroniques. Ainsi, les transitions d-d ($E_g \leftarrow T_{2g}$) interdites par symétrie (et par la règle de Laporte) peuvent devenir faiblement permises.

Chromophores :

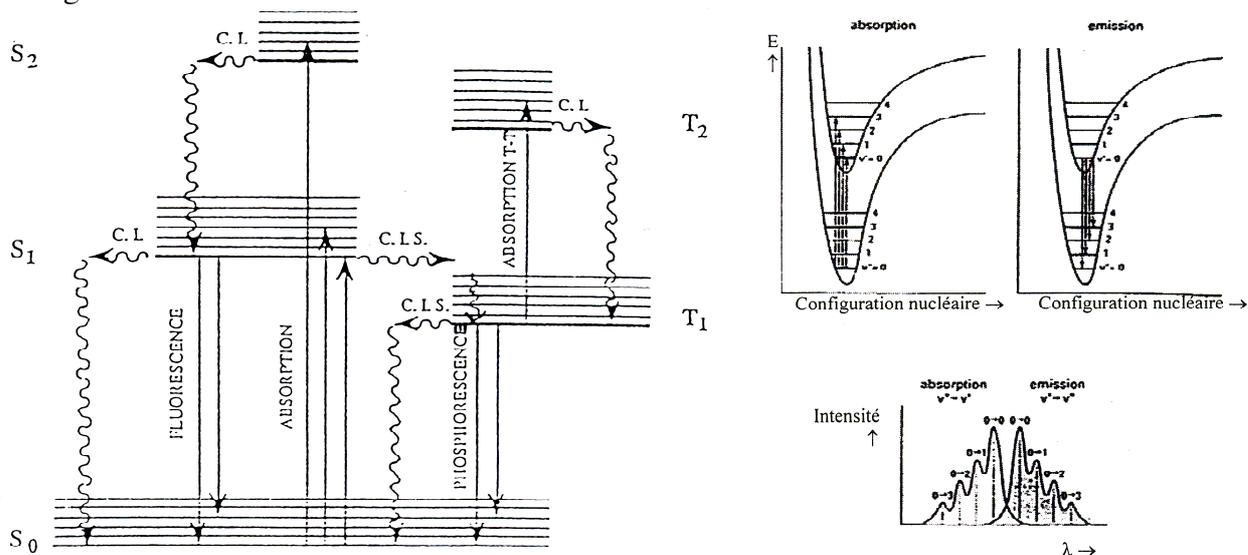
Lorsque la transition électronique d'une molécule peut être attribuée à un groupe d'atomes particulier, ce groupe est appelé chromophore. La transition a lieu à une longueur d'onde caractéristique de ce groupe.

Exemples :

Chromophores	Attributions	λ_{\max}	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
C = C	$\pi \rightarrow \pi^*$	170 nm	10^4
C = O	$n \rightarrow \pi^*$	270-290 nm	10
C = O	$\pi \rightarrow \pi^*$	170 nm	$1,5 \cdot 10^4$
H ₂ O	$n \rightarrow \pi^*$	170 nm	$7 \cdot 10^3$

V. Evolution des états électroniques : Atkins p503, (Hollas p214)

Les processus photophysiques impliqués dans le devenir des états excités sont résumés dans le diagramme de Perrin-Jablonski.



On appelle processus de désexcitation radiative tout processus dans lequel la molécule perd son énergie d'excitation sous la forme d'un photon. Dans la fluorescence, l'émission a lieu entre états de même multiplicité de spin (deux singulets par exemple), et cesse très vite après l'arrêt du rayonnement incident (10^{-9} - 10^{-5} s). Dans la phosphorescence, l'émission a lieu entre états de multiplicités différentes, la règle de sélection $\Delta S = 0$ est violée, en raison d'un fort couplage spin-orbite, et l'émission peut perdurer après l'extinction de la radiation incidente (la durée de vie de l'état excité est de 10^{-3} - 10^{-2} s) et a lieu à des longueurs d'onde supérieures à celles observées en absorption et en fluorescence.

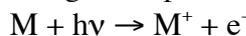
On appelle désexcitation non radiative un processus dans lequel l'énergie de la molécule est libérée, non pas sous la forme de photon, mais sous la forme de vibration, de rotation ou de translation des molécules environnantes (agitation thermique). Après excitation d'une molécule, dans un état électronique S₁ et vibrationnel v', la molécule se retrouve très rapidement sur le niveau vibrationnel le plus bas (v' = 0) de l'état S₁, suite à la relaxation vibrationnelle.

La conversion interne (C. I.) est un processus non radiatif qui a lieu lorsque l'état vibrationnel v' = 0 d'un état excité singulet coïncide avec un état vibrationnel v'' d'un état singulet plus bas en énergie (les niveaux v'' sont très rapprochés si v'' est élevé). On appelle conversion inter-système (C. I. S.) le passage non radiatif d'un état singulet v' = 0 à l'état triplet v'' sous l'effet d'une perturbation comme le couplage spin-orbite.

On notera la symétrie miroir observée entre absorption et fluorescence, du fait de la symétrie des facteurs de Franck-Condon, et de la séparation des niveaux vibrationnels excités (ω') proche de celle entre niveaux vibrationnels de l'état fondamental (ω'').

VI. Spectroscopie de photoélectron : Hollas p253, Atkins p510, Chabanel p 135

Elle concerne les électrons éjectés des atomes ou des molécules sous l'effet d'un bombardement par des photons monochromatiques d'énergie $h\nu$. Elle permet de mesurer les énergies de première ionisation des molécules.



Sur un spectre photoélectronique, le flux d'électrons est reporté en fonction de leur énergie cinétique. L'énergie du rayonnement ionisant incident doit être suffisante pour extraire des électrons de la molécule : elle se situe dans l'ultra-violet pour l'arrachement des électrons de valence (UPS) ou dans les rayons X pour l'éjection des électrons de cœur (XPS).

La conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$h\nu = I_i + \frac{1}{2} m_e v^2, \text{ où } v \text{ est la vitesse de l'électron éjecté}$$

I_i est l'énergie d'ionisation de l'électron arraché de l'orbitale i .

Le théorème de Koopmans

« Pour une molécule à couche fermée, l'énergie d'ionisation d'un électron dans une orbitale i donnée est approximativement égale à l'opposé de l'énergie de l'orbitale calculée par la méthode du champ auto-cohérent (SCF) : $I_i = -\epsilon_i$ ».

Sont négligés :

- La réorganisation électronique dans M^+ (les OM de M^+ sont différentes des OM de M).
- La corrélation électronique (les électrons ne sont pas indépendants mais leurs mouvements sont corrélés).
- Les effets relativistes.

Structure fine des spectres UPS : Chabanel p209

Le principe de Franck-Condon s'applique également aux transitions photoélectroniques, qui sont donc des transitions verticales. L'ion M^+ peut se retrouver dans un état vibrationnel excité, ce qui explique la structure fine observée. On peut en déduire la nature des orbitales moléculaires. Trois cas peuvent se présenter :

- L'électron est issu d'une OM non liante : alors $R''_{\epsilon_q} \approx R'_{\epsilon_q}$, les deux courbes d'énergie potentielle ne sont pratiquement pas décalées, on n'observe presque pas de structure fine de vibration.
- L'électron est éjecté d'une OM liante : alors $R'_{\epsilon_q} > R''_{\epsilon_q}$ et la liaison est affaiblie ($k' < k''$, soit $\omega' < \omega''$), les niveaux vibrationnels sont plus resserrés dans l'état excité. On observe une longue progression vibrationnelle avec des raies resserrées.
- L'électron est arraché d'une OM antiliante : alors $R'_{\epsilon_q} < R''_{\epsilon_q}$ et la liaison est renforcée ($k' > k''$, soit $\omega' > \omega''$). On observe une longue progression vibrationnelle avec des raies plus espacées.