

SPECTRES ELECTRONIQUES

I – Spectres vibroniques

Selon l'approximation de B. - O., l'énergie électronique est indépendante de la vibration - rotation.

L'énergie totale d'une diatomique, en excluant la translation, est donnée par :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \bar{E}_{el} + G(v) + F(J) \\ &= \bar{E}_{el} + \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \bar{B}J(J + 1) - \bar{D}J^2(J + 1)^2 + \dots \end{aligned}$$

E_{el} est l'énergie correspondant au minimum de la courbe de potentielle électronique.

(On oublie pour l'instant la rotation.)

Nombres d'onde des transitions vibroniques :

$$\begin{aligned} S_{obs} = \bar{T}_e &+ \left(\frac{1}{2} \omega'_e - \frac{1}{4} \omega'_e x'_e \right) - \left(\frac{1}{2} \omega''_e - \frac{1}{4} \omega''_e x''_e \right) + (v' \omega'_e - v'' \omega''_e) \\ &- \omega'_e x'_e v' (v' + 1) + \omega''_e x''_e v'' (v'' + 1) \end{aligned} \quad (1)$$

\bar{T}_e est la différence d'énergie correspondant aux minima des 2 courbes d'énergie potentielle.

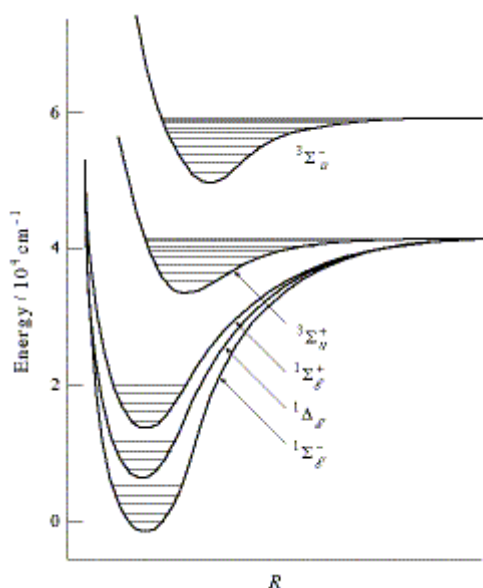


Fig. 13.6 McQ : O₂

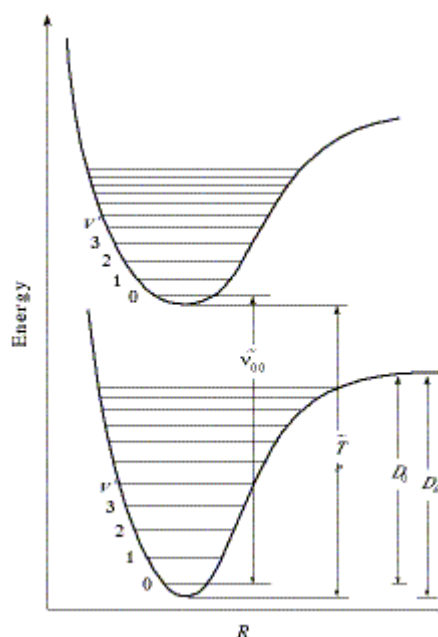


Fig. 13.7 McQ

Tableau 13.5 McQ : Longueurs de liaison à l'équilibre pour divers états de O₂.

Etat électronique	$\bar{T}_e / \text{cm}^{-1}$	R_e / pm
$^3S_g^-$	0	120.74
1D_g	7918.1	121.55
$^1S_g^+$	13195.2	122.67
$^3S_u^+$	36096.	142.
$^3S_u^-$	49802.	160.

w_e et $w_e x_e$ dépendent de la forme de la courbe.

Les 2 premiers termes entre parenthèses sont les énergies au point zéro des états supérieur et inférieur. La grandeur :

$$S_{00} = \bar{T}_e + \left(\frac{1}{2} w_e' - \frac{1}{4} w_e' x_e' \right) - \left(\frac{1}{2} w_e'' - \frac{1}{4} w_e'' x_e'' \right) \quad (2)$$

correspond donc à la transition vibronique $0 \rightarrow 0$.

Et l'Eq. 1 devient :

$$S_{obs} = S_{00} + (v' w_e' - v'' w_e'') - w_e' x_e' v' (v' + 1) + w_e'' x_e'' v'' (v'' + 1) \quad (3)$$

Dans le cas (usuel) où l'état inférieur est $v = 0$:

$$S_{obs} = S_{00} + v' w_e' - w_e' x_e' v' (v' + 1) \quad (4)$$

Lorsque v' augmente, l'espacement vibronique devient plus petit jusqu'à l'obtention d'un spectre pratiquement continu.

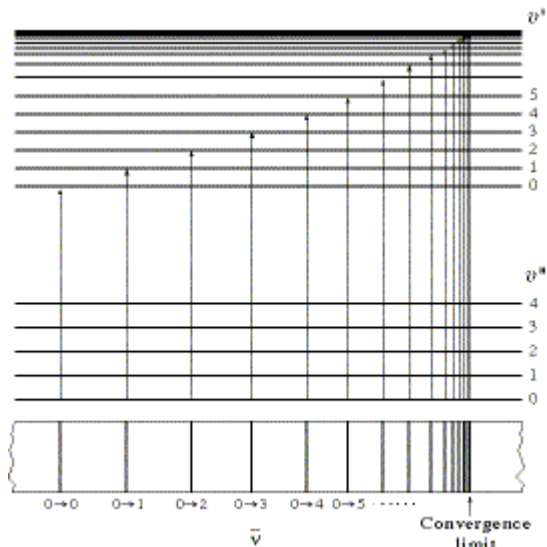


Fig. 13.8 McQ : progression $0 \rightarrow \nu'$

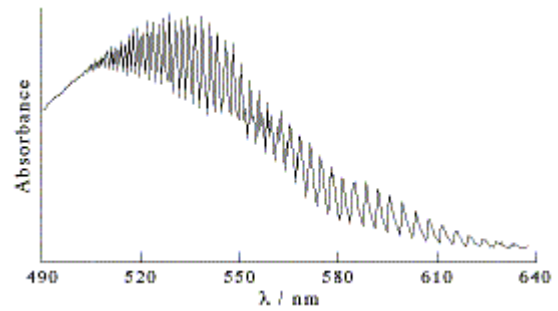


Fig. 13.9 McQ : spectre d'absorption de $I_2(g) \ ^1S_g^+ \textcircled{R} \ ^3P$.

Au cours de cette transition R_e passe de 266.6 à 302.5 pm.
 $0 \rightarrow 0$ et de nombreuses autres transitions vibroniques à BF ne sont pas observées.

L'exemple illustre comment des données expérimentales telles que celles de la figure 13.9 peuvent être analysées pour déterminer les paramètres de vibration des états électroniques excités.

Ex : Les fréquences des premières transitions vibroniques de PN sont :

Transition	S_{obs} / cm^{-1}
$0 \rightarrow 0$	39699.1
$0 \rightarrow 1$	40786.8
$0 \rightarrow 2$	41858.9

Utilisez ces données pour calculer w'_e et $w'_e x'_e$.

II – Le principe de Franck – Condon prédit les intensités relatives des transitions vibroniques

Comme les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, leur mouvement est presque instantané relativement à celui des noyaux. En conséquence, lors d'une transition électronique, la position des noyaux est très peu modifiée.

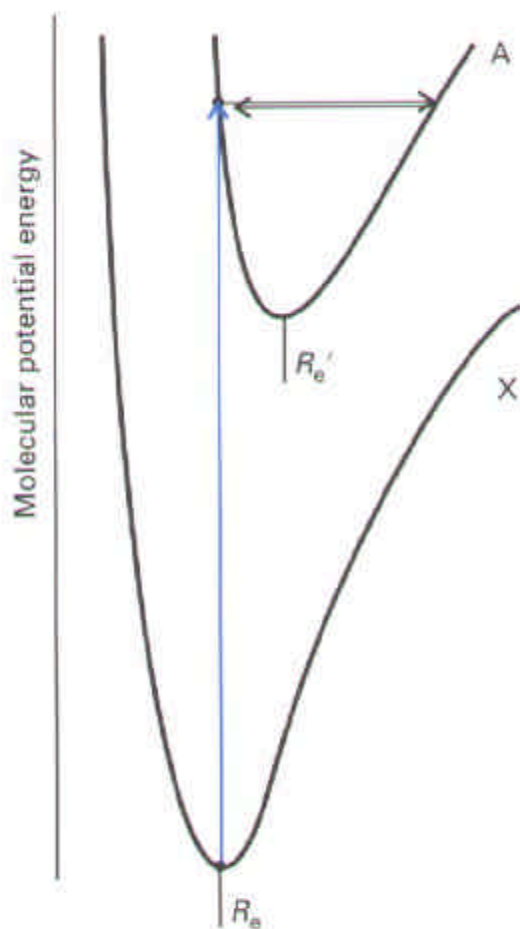


Fig. 11.9 The classical basis of the Franck-Condon principle in which the molecule makes a vertical transition that terminates at the turning point of the excited state. The nuclei neither change their locations nor accelerate while the transition is in progress.

Classiquement

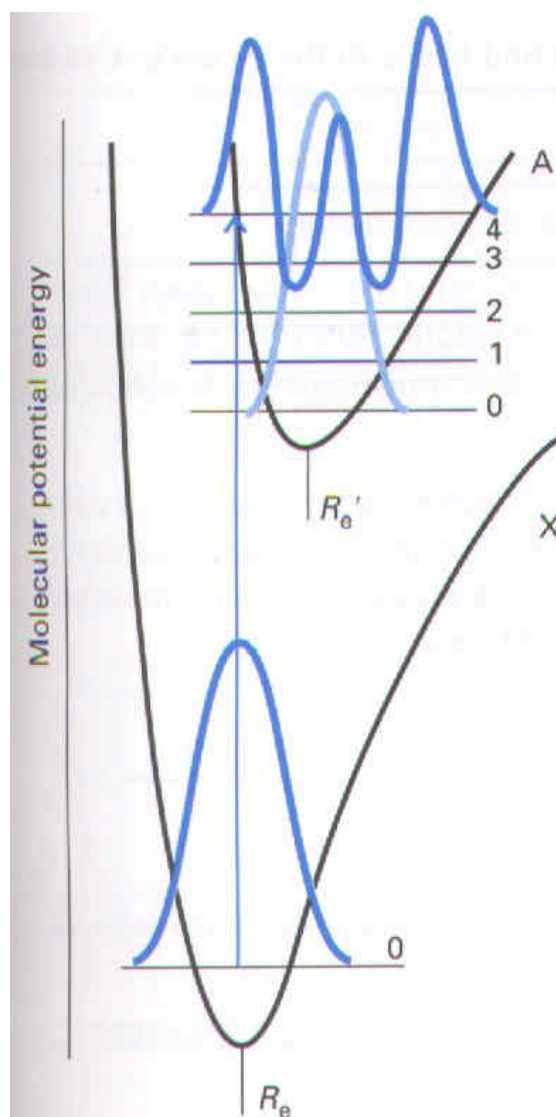
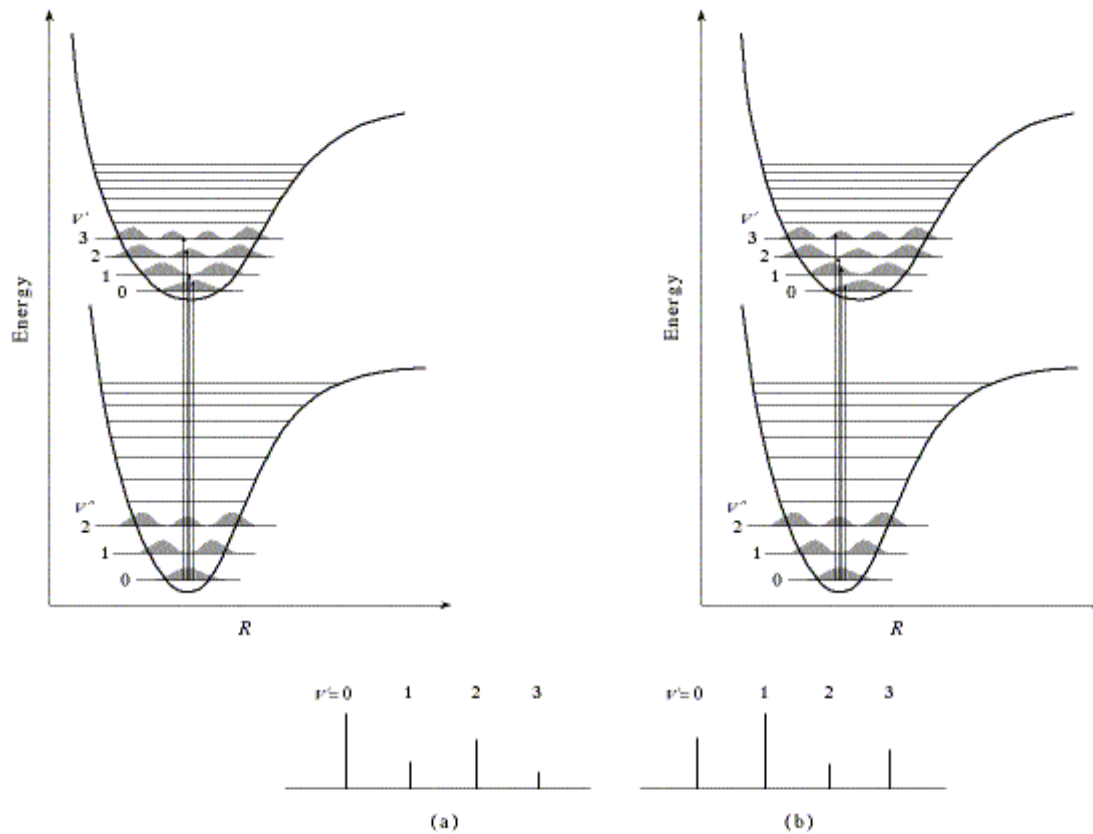
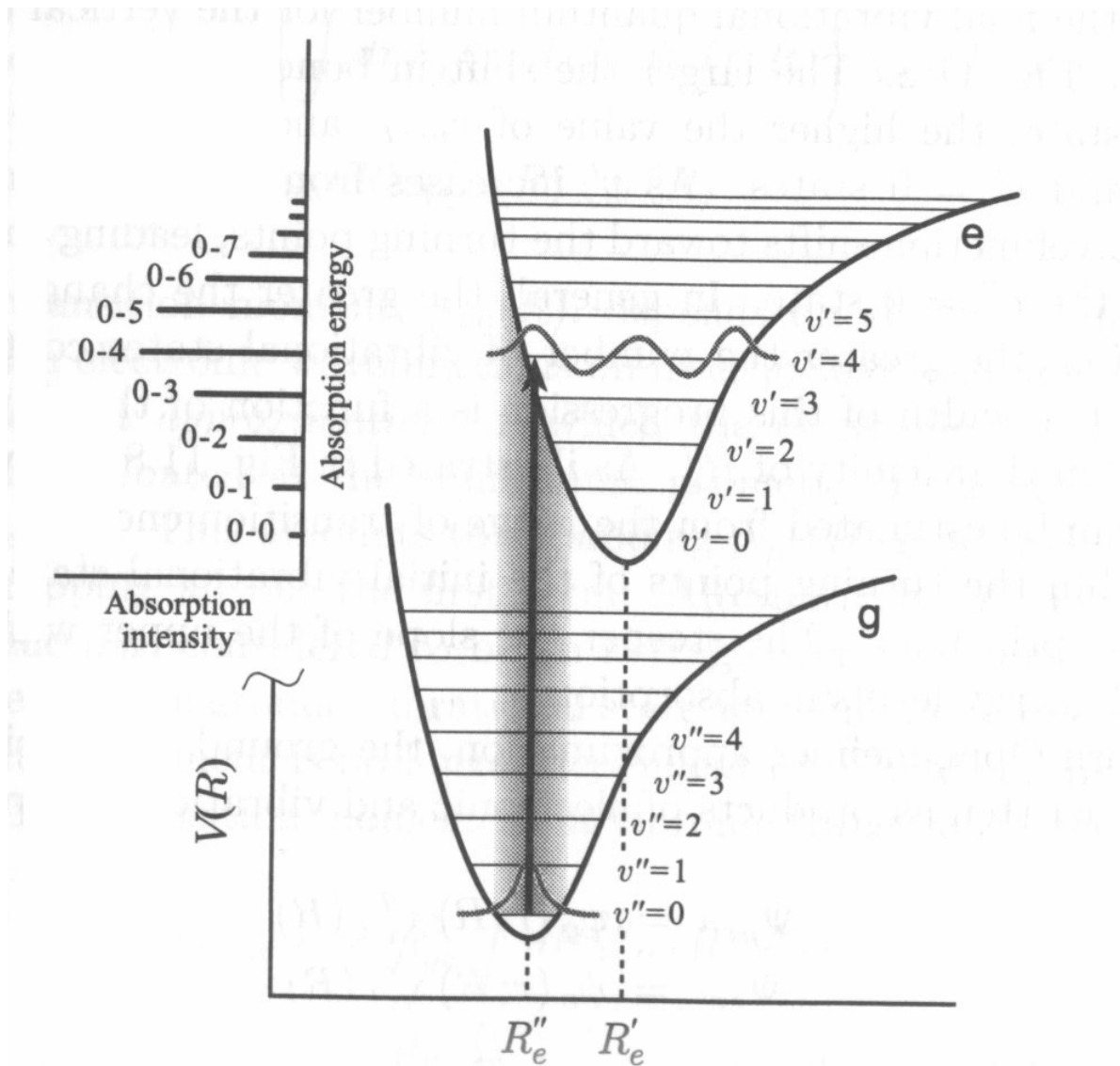


Fig. 11.10 The quantum mechanical version of the Franck-Condon principle. The molecule makes a transition from the ground vibrational state to the state with a vibrational wavefunction that most strongly resembles the initial vibrational wavefunction.

Quantiquement

Les transitions entre états électroniques peuvent être schématisées par des traits verticaux : principe de Franck – Condon. Il permet de calculer les intensités relatives des transitions vibroniques car celles –ci sont proportionnelles au produit des fonctions d’onde (de l’OH) dans les 2 états vibrationnels.





$$\vec{m} = -e \dot{\vec{r}}_i + e \dot{\vec{r}}_s \quad Z_s \vec{R}_s = \vec{m}_e + \vec{m}_N$$

Moment de la transition :

$$\langle e' v' | \vec{m} | e'' v'' \rangle = \int \partial y_{e'}^*(\vec{r}; \vec{R}) y_{v'}^{e*}(\vec{R}) (\vec{m}_e + \vec{m}_N) y_{e''}(\vec{r}; \vec{R}) y_{v''}^g(\vec{R}) dt_e dt_N$$

$$= \int \partial y_{v'}^{e*}(\vec{R}) \left\{ \int \partial y_{e'}^*(\vec{r}; \vec{R}) \vec{m}_e y_{e''}(\vec{r}; \vec{R}) dt_e \right\} y_{v''}^g(\vec{R}) dt_N$$

$$+ \int \partial y_{v'}^{e*}(\vec{R}) \vec{m}_N \left\{ \int \partial y_{e'}^*(\vec{r}; \vec{R}) y_{e''}(\vec{r}; \vec{R}) dt_e \right\} y_{v''}^g(\vec{R}) dt_N$$

$$\text{@ } \vec{m}_{e'e''}^o \int \partial y_{v'}^{e*}(\vec{R}) y_{v''}^g(\vec{R}) dt_N = \vec{m}_{e'e''}^o S(v'', v')$$

Attention : il n'est pas nécessaire que la molécule possède un moment dipolaire permanent ou que le moment varie au cours de la vibration. Toutes les molécules montrent un spectre électronique.

Facteur de Franck – Condon : $FC(v'', v') = |S(v'', v')|^2$

Exos :

1 - Montrer que la somme des facteurs de F – C des transitions à partir de v'' est égale à 1.

$$\sum_{v'} \langle v'' | v' \rangle \langle v' | v'' \rangle = \langle v'' | v'' \rangle = 1$$

2 - Considérez le cas où les deux états électronique ont la même constante de force mais pour lesquels la longueur de la liaison à l'équilibre diffère de DR . Trouvez une expression de l'intensité relative de la transition 0 – 0 en fonction de DR . On prendra les fonctions d'onde de l'OH :

$$y_0(y) = \left(\frac{a}{\pi} \right)^{1/4} \exp(-ay^2/2) \text{ avec } a = \frac{m\omega}{\hbar}.$$

On donne : $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ **(inutile !)**

Dans le cas simple où les courbes de potentiel sont harmoniques et ont la même constante de force, ce résultat peut être généralisé :

$$FC_{0v} = |\langle 0 | v \rangle|^2 = \frac{1}{v!} \left(\frac{D}{2} \right)^v \exp(-D^2/2) \text{ avec } D = \sqrt{a}(R'_e - R''_e).$$

- D^2 : Il n'est donc pas possible de prédire à partir de la progression FC si la longueur de la liaison est plus grande dans l'état fondamental ou excité.

- $FC_{0v} = d_{0v}$ quand $D = 0$.

III - Spectre rovibronique

Visible, UV

Pas de règle de sélection sur ν car les fonctions d'onde vibrationnelles appartiennent à des états électroniques différents.

Règle de sélection des transitions vibroniques : $D\nu$ entier

$u \ll g$ (homonucléaires)

$s \ll s, a \ll a$ (homo)

$+ \ll +, - \ll -$

Branches P, Q, R : $DJ = -1, 0, 1$ mais pas $J = 0 \rightarrow J = 0$

Transitions $S \rightarrow S$ ($L = 0$) : $DJ = -1, 1$

Transitions où l'un des états électronique au moins a $L \neq 0$: ($S \rightarrow P, P \rightarrow D, \dots$) : $DJ = -1, 0, 1$

$DL = 0, \pm 1$, (cf plus tard : cas (a) et (b) de Hund)

$DW = 0, \pm 1$, (cf plus tard : cas (a) de Hund)

$DS = 0$, (cas (a) et (b)) : $DS = 0$ (s-o faible, cas (a))

$DJ = -1, 0, 1$ mais pas $J = 0 \rightarrow J = 0$, et pour $W = 0 \rightarrow W = 0$, $DJ \neq 0$.

$S^+ \rightarrow S^+, S^- \rightarrow S^-$

Structure fine : ($^1S \rightarrow ^1S$)

$$S = S_{e''v''} \otimes e'v' + \bar{B}' J'(J'+1) - \bar{B}'' J''(J''+1) + \dots$$

soit (avec $J = J''$, niveau du bas)

$$S^P = S_{e''v''} \otimes e'v' + \bar{B}' J(J-1) - \bar{B}'' J(J+1)$$

$$S^Q = S_{e''v''} \otimes e'v' + (\bar{B}' - \bar{B}'') J(J+1)$$

$$S^R = S_{e''v''} \otimes e'v' + \bar{B}'(J+1)(J+2) - \bar{B}'' J(J+1)$$

Tête de bande :

Exo : On donne pour l'iode $B'_0 = 0.0289 \text{ cm}^{-1}$ et $B''_0 = 0.0373 \text{ cm}^{-1}$. Un retournement se produit-il dans la branche R, dans la branche P de la bande 0 – 0 ? Et pour quelle(s) valeur(s) de J ?

Par ex.
$$\frac{dS^R(J)}{dJ} = (3B' - B'') + 2(B' - B'')J \stackrel{!}{=} 0$$

$$J_R^* = -\frac{(3B' - B'')}{2(B' - B'')} = 3 \text{ et } J_P^* = \frac{(B' + B'')}{2(B' - B'')} = -4$$

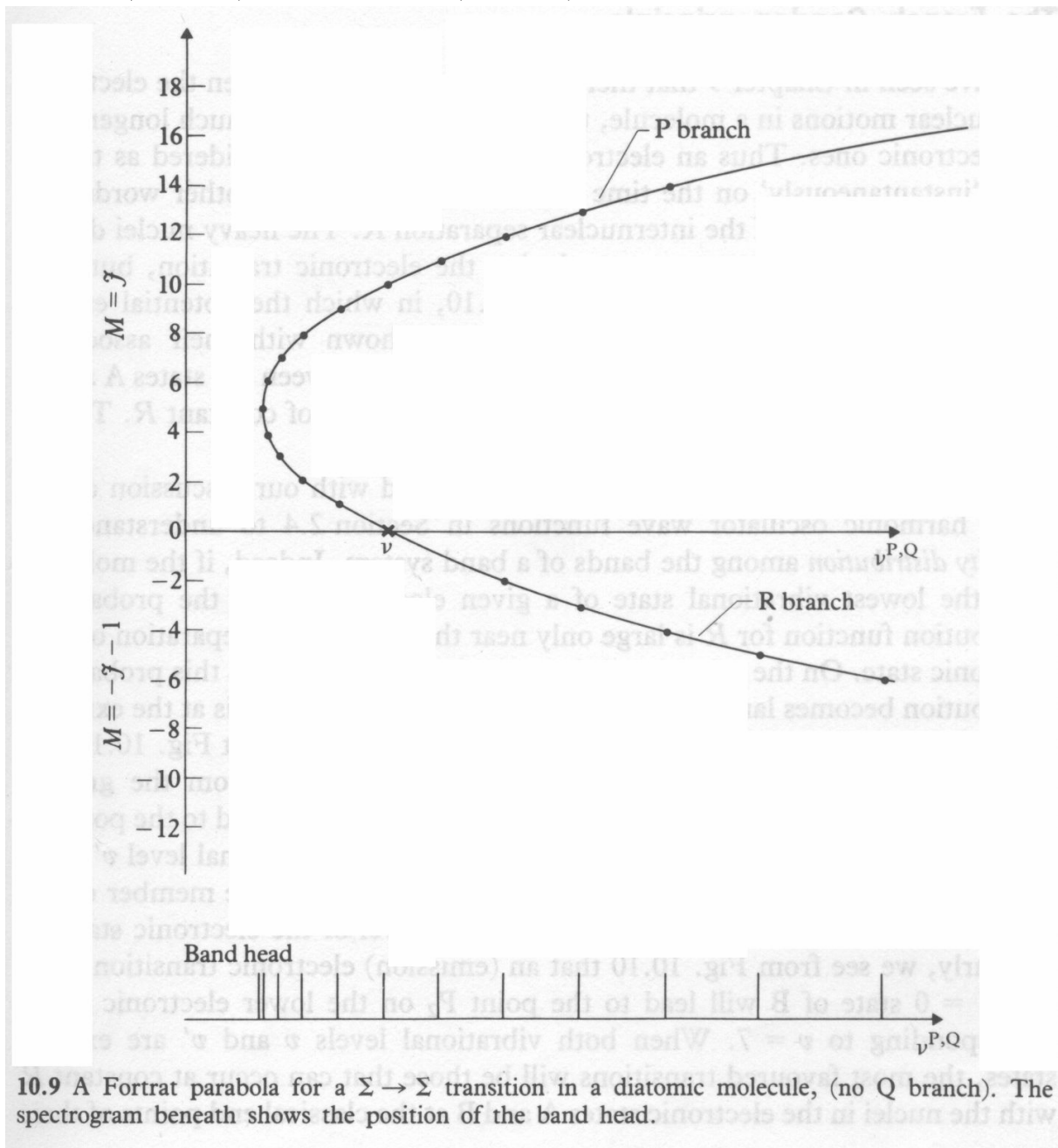


Fig.10.9 B.J. : Parabole de Fortrat

IV - Après une excitation électronique

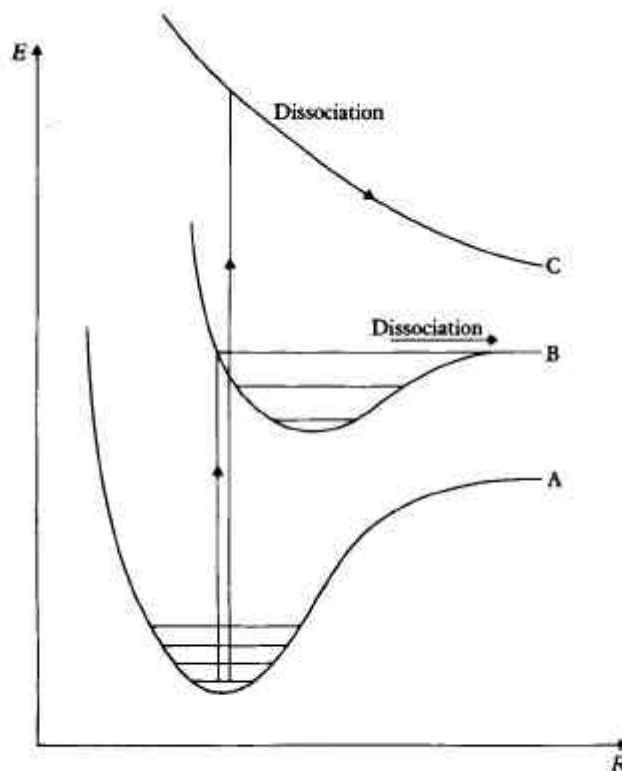
L'énergie d'une excitation électronique peut être perdue par divers moyens.

- .. par une transition radiative (émission).
- .. par une transition non-radiative, au cours de laquelle l'énergie en excès est transférée sur les degrés de rotation, vibration et / ou de translation des molécules environnantes. Cet échange convertit l'énergie d'excitation en énergie thermique (chaleur).
(plus probable ... cf. largeurs de raies).
- .. peut être utilisée pour une réaction chimique.

Dissociation

10.3

Electronic spectra of diatomic molecules



10.11 Electronic transitions leading to dissociation. A transition from level A to level C leads to dissociation because C is repulsive. The curve B exhibits a minimum, but the transition shown leads to a level with sufficient energy to surmount the barrier.

Fig 10.11 B. – J.

Prédissociation

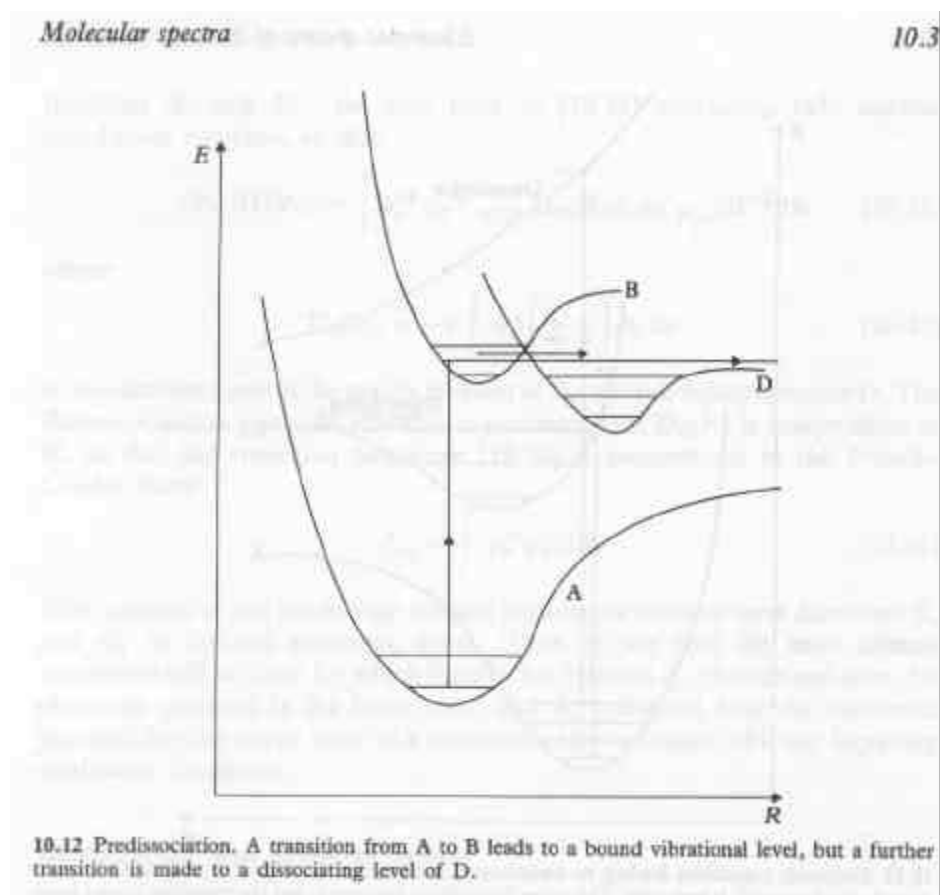
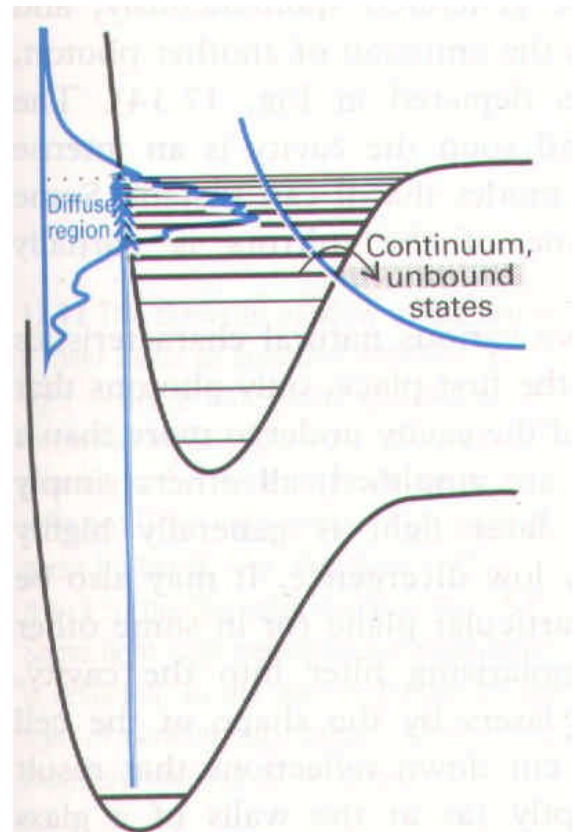
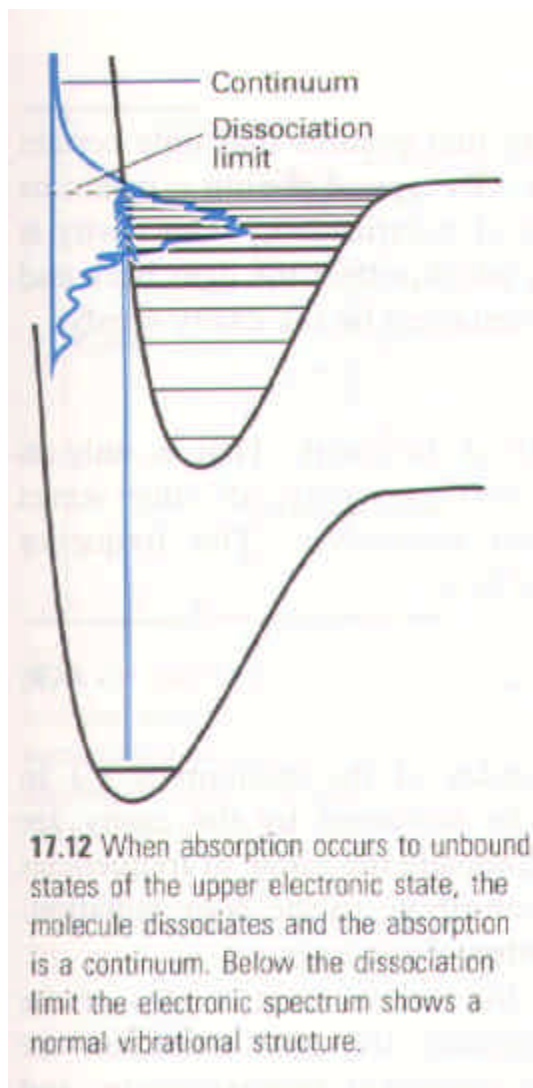


Fig 10.12 B. - J

Spectres non discrets : continua



Figs. 17.12 et 17.13 PWA (PC)

La probabilité de predissociation réduit la durée de vie des molécules dans les états vibrationnels proches de l'intersection et élargie donc les raies correspondantes.

Fluorescence et Phosphorescence

Des molécules qui absorbent dans le proche UV ou dans le visible peuvent ré-émettre un photon de plus grande longueur d'onde. Les transitions sont gouvernées par le principe de F-C, ainsi un ensemble de niveaux vibrationnels excités est peuplé. La radiation de fluorescence cesse dès que l'excitation cesse tandis que la phosphorescence perdure un certain temps après la suppression de l'excitation.

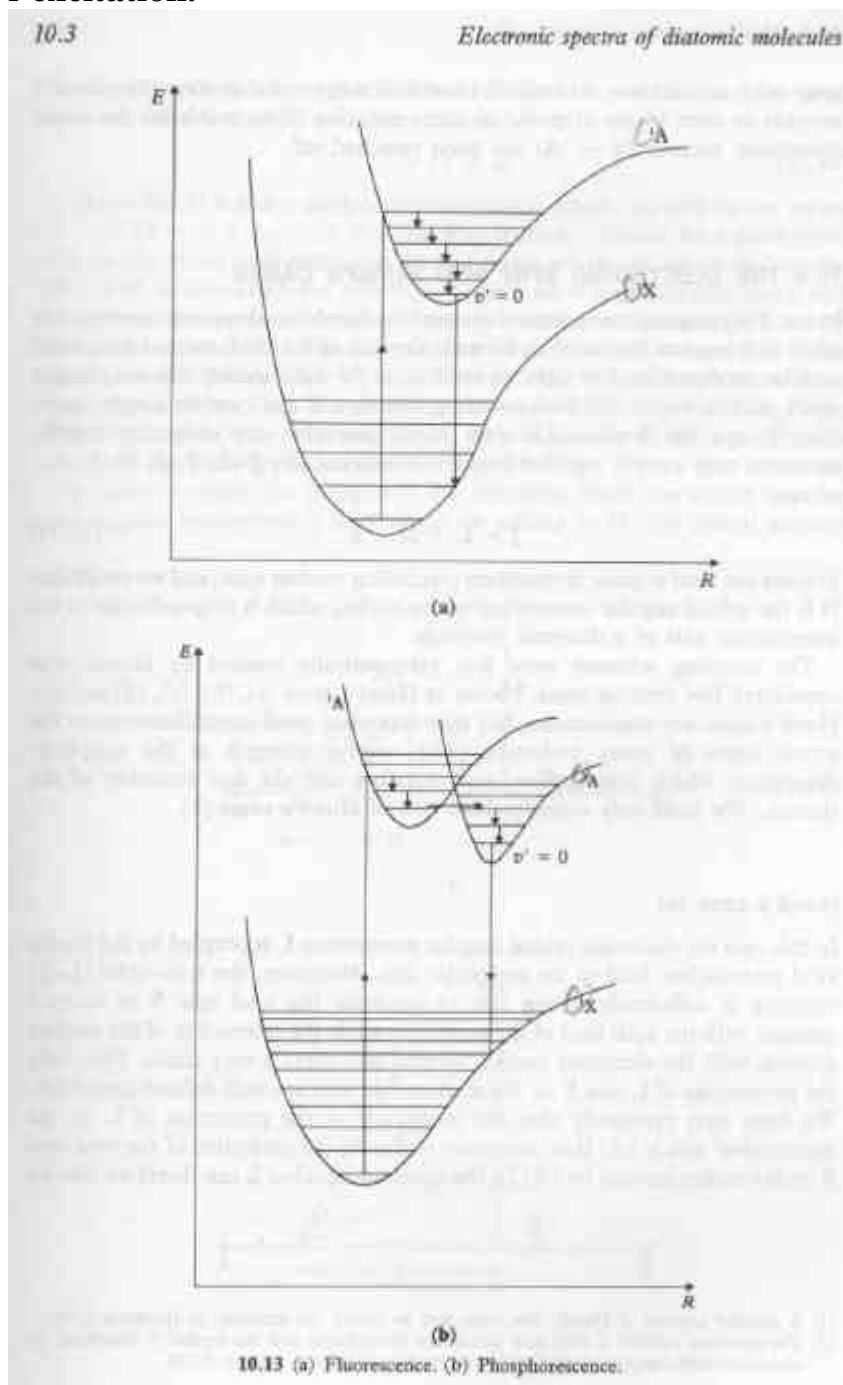
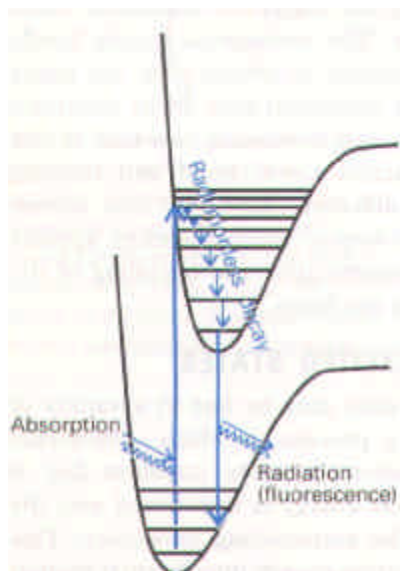


Fig10.13 B.J.



17.8 The sequence of steps leading to fluorescence. After the initial absorption the upper vibrational states undergo radiationless decay by giving up energy to the surroundings. A radiative transition then occurs from the ground state of the upper electronic state.

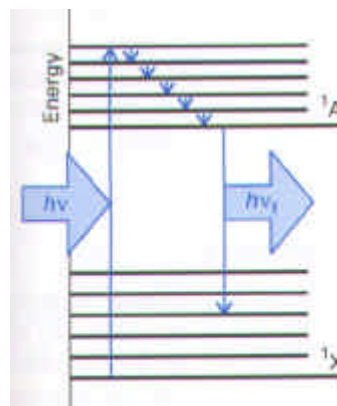
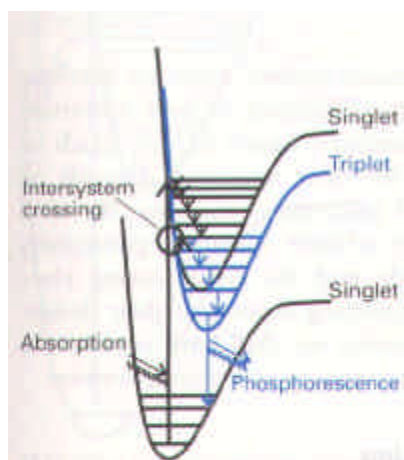


Fig. 11.21 The mechanism of fluorescence. The vibrational relaxation is non-radiative.

entre états de même multiplicité



17.10 The sequence of steps leading to phosphorescence. The important step is the intersystem crossing, the switch from singlet to triplet state brought about by spin-orbit coupling. The triplet state acts as a slowly radiating reservoir because the return to the ground state is spin-forbidden.

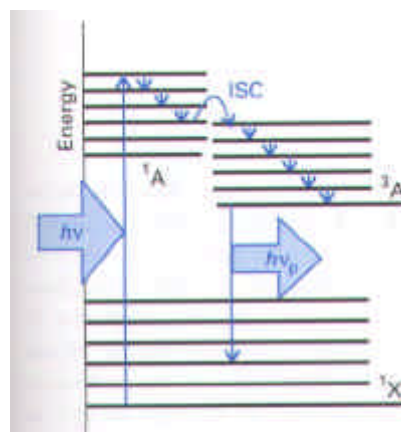


Fig. 11.22 The mechanism of phosphorescence. The vibrational relaxation is non-radiative; ISC stands for intersystem crossing, and is induced by spin-orbit coupling.

Le croisement s'effectue en accord avec le principe de F-C

implique un changement de multiplicité

Figs. 17.8, 17.10 PWA (PC)

Figs. 11.21-22 PWA (MQM)

