

Spectroscopie... ou quand la lumière rencontre les molécules...

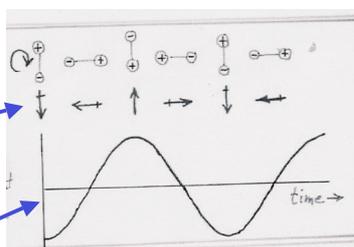
Considérons une molécule (eg HCl) en rotation autour d'un point fixe.
En l'absence de toute interférence elle va tourner continuellement à une certaine vitesse.

Durant cette rotation, la composante de son dipôle le long d'un axe oscille (sinusoïdalement) en fonction du temps:

Direction de rotation

direction du dipôle

composante verticale
du dipôle



1

Si on irradie cette molécule avec un faisceau de lumière, dont le champ électrique oscille en phase (résonne) avec le mouvement rotationnel, il peut y avoir absorption d'énergie du champ de la lumière... qui 'pousse' la molécule comme un pendule...

Energie absorbée = $h\nu$

Spectroscopie rotationnelle

Note: une molécule sans moment dipolaire (H_2 , N_2 , CH_4 ..) n'a pas de spectre purement rotationnel.

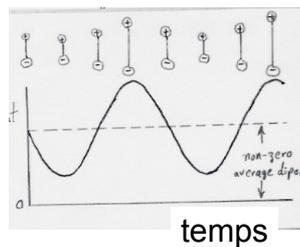
L'énergie des transitions rotationnelles est généralement faible
domaine des microondes (1 à 100 cm^{-1})

2

Spectroscopie vibrationnelle

Considérons une molécule (eg HCl)
ayant un moment dipolaire permanent
dont l'amplitude change lorsque la molécule vibre

Composante
du dipôle



Si l'oscillation du champ électrique de la lumière est en phase avec un des modes de vibration de la molécule, cette molécule peut absorber la lumière..

3

La fréquence des mouvements de vibration est en général beaucoup plus grande que celle de la rotation, donc il faut de la lumière d'énergie plus élevée:
domaine de l'infrarouge (IR) 100 à 10,000 cm^{-1}

Les molécules qui ont des spectres purement vibrationnels (molécules diatomiques hétéronucléaires: HCl, NaBr ...) sont 'actives dans l'IR'

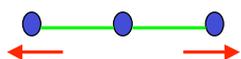
Les molécules homonucléaires diatomiques (H_2 , O_2 , N_2 ,...) n'ont pas de spectre purement vibrationnel

Les molécules polyatomiques ont plusieurs modes vibrationnels différents (certains sont actifs dans l'IR, d'autres non)

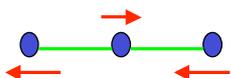
4

Exemple:

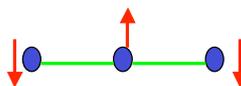
la molécule CO_2 a trois types de mouvements vibrationnels:



Elongation symétrique: les liaisons s'étirent et se compriment en phase: symétrie est conservée
Inactive dans l'IR



Elongation asymétrique: une liaison s'étire alors que l'autre se comprime:
Active dans l'IR



'bending': dans le plan et perpendiculairement au plan
Active dans l'IR

5

Principes fondamentaux de la spectroscopie chimique

Etude de l'interaction entre la lumière et la matière

1. La relation de Beer-Lambert
2. Les spectres atomiques:
interactions coulombiques, d'échange et spin-orbite
3. Les spectres moléculaires: transitions de rotation et de vibration en plus des transitions électroniques

Information obtenue par la spectroscopie

1. Coordonnées moléculaires: distances interatomiques; géométrie des molécules; constantes de force; états d'énergie liants et antiliants
2. Interactions molécule/milieu
3. Mécanismes réactionnels

6

Spectroscopie moléculaire

Rappel... une transition moléculaire peut impliquer des changements simultanés de l'énergie *électronique*, *rotationnelle* et *vibrationnelle*

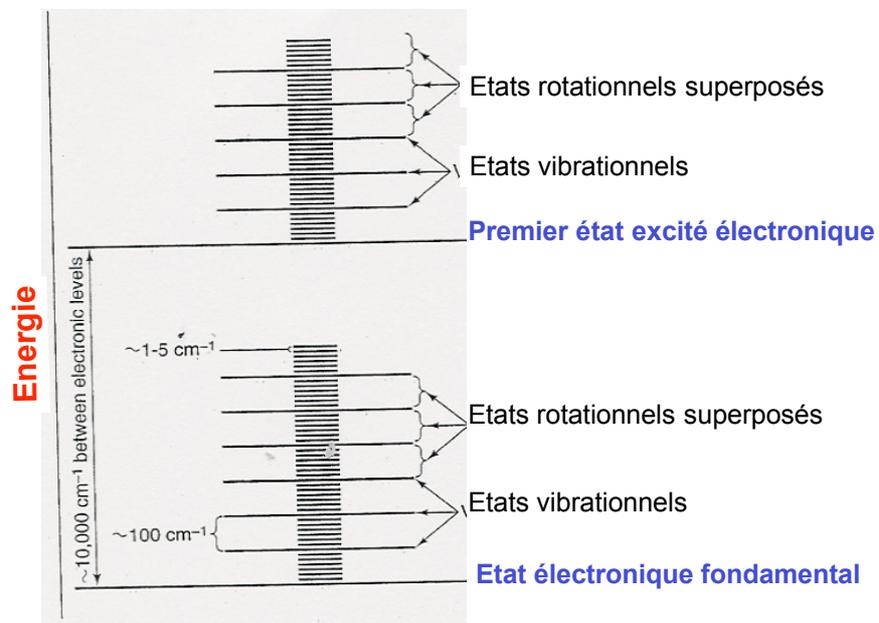
La situation est simplifiée par le fait que
 $E(\text{rotation}) \ll E(\text{vibration}) \ll E(\text{électronique})$

Pourquoi ??

Approximation de Born-Oppenheimer:

$$E(\text{totale}) = E(\text{rot}) + E(\text{vib}) + E(\text{elec})$$

7



8

Dans le domaine micro-onde et IR lointain:
seules les transitions rotationnelles sont observées
"spectre rotationnel pur"

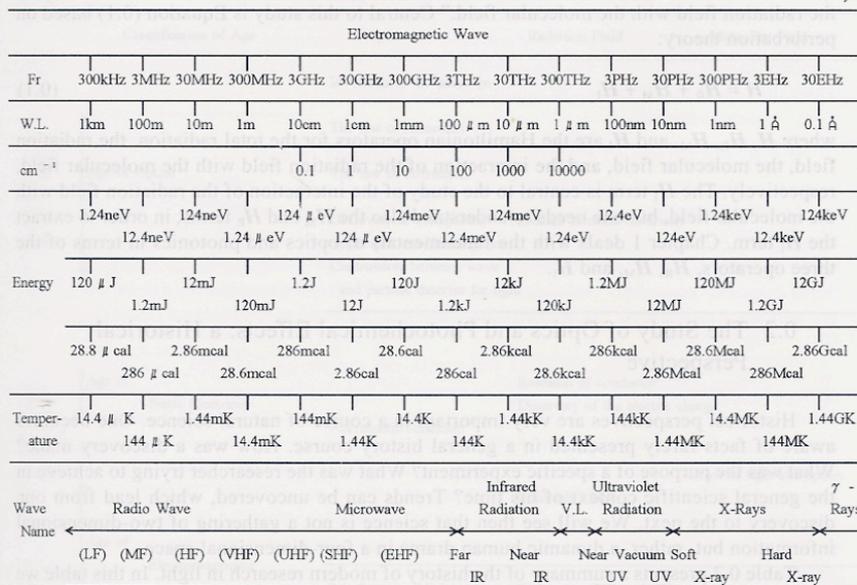
Dans l'IR proche, on observe les transitions rotationnelles
et vibrationnelles

Dans le visible et l'UV, on détecte en plus les transitions
électroniques

.... De plus en plus compliqué..

9

Le spectre électromagnétique



Quelques définitions

'proche' (voir 'proche (near) IR'):
la partie du spectre IR la plus proche du visible

'lointain' (voir (far) IR lointain):
la partie du spectre IR la plus éloignée du visible

Spectroscopic Region	Frequency s^{-1}	Approximate Range	
		Wave Number cm^{-1}	Energy $kJ mol^{-1}$
Microwave and far infrared	10^9-10^{12}	0.03-30	$4 \times 10^{-4}-0.4$
Infrared	$10^{12}-10^{14}$	30-3000	0.4-40
Visible and ultraviolet	$10^{14}-10^{16}$	$3 \times 10^3-3 \times 10^5$	40-4000

11

Les unités de longueur d'onde et de fréquence

$$\nu\lambda = c \quad c: \text{vitesse de la lumière}$$

fréquence: s^{-1} ou Herz Hz (Unité SI)

Nombre d'onde $\bar{\nu}$ ($1/\lambda$): m^{-1} ou cm^{-1}

Longueur d'onde: Å (angstrom) = 10^{-8} cm = 10^{-10} m

nm (nanomètre) = 10^{-9} m, 10 Å

(micron (μ) = 10^{-4} cm = 10^{-6} m)

↑
Non-recommandé

12

Energie associée à une absorption d'une longueur d'onde donnée:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Energie par mol:

$$E = \underset{\substack{\text{N} \\ \downarrow}}{6.022 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1})} \times \underset{\substack{h \\ \downarrow}}{6.626 \times 10^{-34} (\text{Js})} \frac{\underset{\substack{c \\ \swarrow}}{2.998 \times 10^8 (\text{m.s}^{-1})} \times 10^{-3} (\text{kJ.J}^{-1})}{10^{-9} (\text{m.nm}^{-1}) \times \lambda}$$

$$E = \frac{1.196 \times 10^{-5}}{\lambda / \text{nm}} \text{kJ.mol}^{-1}$$

13

Exercice: Quelles sont la fréquence et longueur d'onde d'un photon ayant assez d'énergie pour briser un lien chimique ayant une énergie de liaison de 4.0 eV ?

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{4.0 \text{eV} \times \boxed{1.602 \times 10^{-19} \text{J}(\text{eV})^{-1}}}{6.6261 \times 10^{-34} \text{Js}} = 9.7 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ms}^{-1}}{9.7 \times 10^{14} \text{s}^{-1}} = 3.1 \times 10^{-7} \text{m} = 310 \text{nm}$$

14

Calculer l'énergie d'un photon d'une radiation microonde de longueur d'onde 1.0 cm. Quelle est l'énergie par einstein (1mole de photon)?

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js} \times (3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})}{10^{-2} \text{ m}}$$

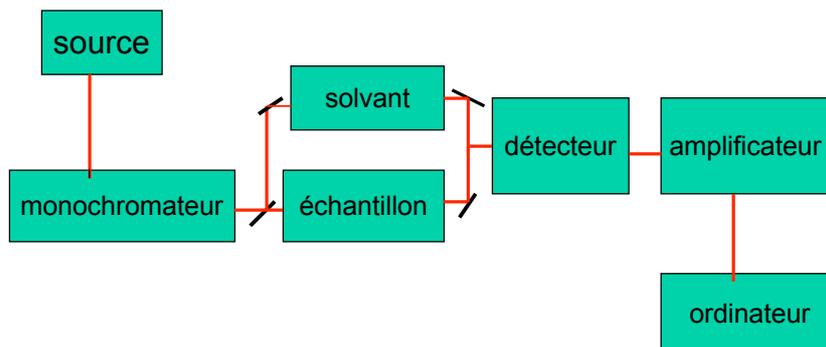
$$E = 2 \times 10^{-23} \text{ J} = 12 \text{ Jmol}^{-1}$$

Calculer l'énergie d'un photon d'un rayon X de longueur d'onde $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$. Quelle est l'énergie par einstein (1mole de photon)?

Exercices 13.8 et 13.9

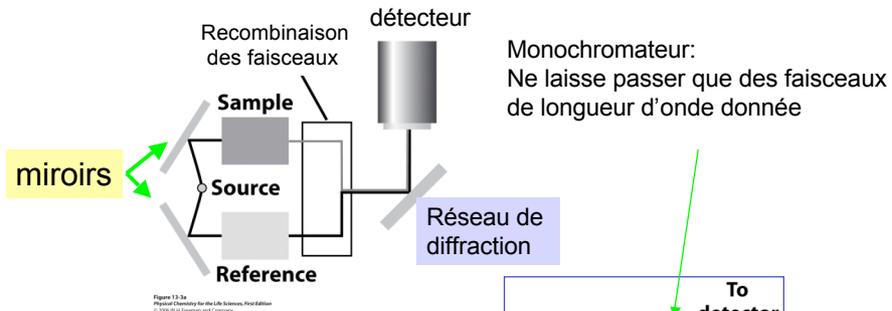
15

Les composantes de base d'un spectrophotomètre



16

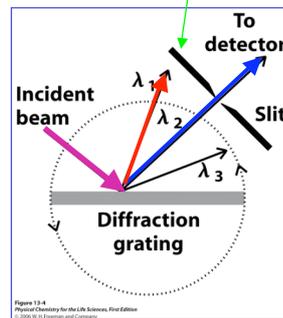
Spectromètre d'absorption



Réseau de diffraction:

Rotation du réseau permet de sélectionner la longueur d'onde désirée

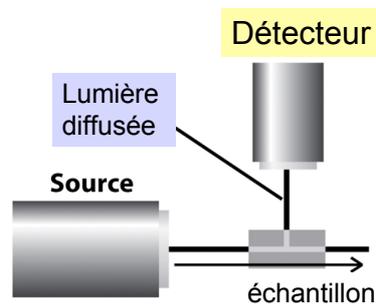
Plaque de verre gravée de sillons séparés par $\sim 1000\text{nm}$; recouverte d'une couche réfléchissante (Al...)



17

Spectromètre d'émission simple

Mesure la lumière émise ou diffusée par un échantillon;
Décteur à 90° de la direction de la lumière incidente



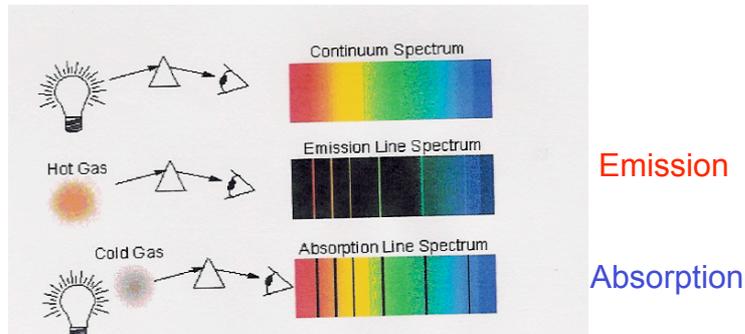
18

Composantes d'un spectromètre

Region Spectrale	Source	Cellule	Detecteur	Information
UV-Vis	Tungsten H ₂	Quartz, pyrex, plastic	Prisme + Photomultiplic	Spectre Electronique
Infra-rouge	Ceramique Chaude	KBr, Nujol..	Prisme + Thermistor,	Spectre Vibrationnel
Microonde	Klystron ou oscillateur	Cavite, guide D'onde	Diode (Ge, Si, GaAs)	Spectre rotationnel

19

Spectres d'émission et d'absorption



Emission

Absorption

Pour obtenir un spectre d'émission,

une substance doit être excitée, pour un spectre atomique:
flamme, décharge électrique (spectre de l'hydrogène)

Pour obtenir un spectre d'absorption,

on fait passer par une substance (solution, vapeur) une radiation
continue (lumière blanche) et on observe le spectre:

..... (c'est à dire les longueurs d'onde absentes)

20

Intensité d'une transition spectrale

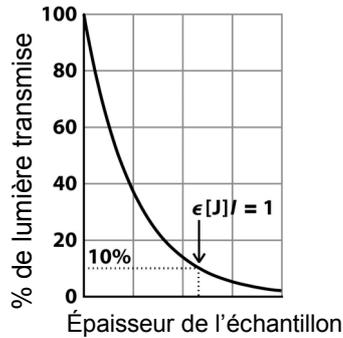


Figure 13-7
Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition
© 2000, W. H. Freeman and Company

L'intensité I décroît exponentiellement en fonction de la distance parcourue par le rayon lumineux

$$A = \log \frac{I_o}{I} = \epsilon l [J]$$

$$I = I_o 10^{-\epsilon l [J]}$$

Loi de Beer-Lambert (empirique)

21

La loi de Lambert-Beer

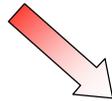
Atk 545

La fraction de radiation absorbée par une substance ne dépend pas de l'intensité de la radiation incidente; donc chaque couche d'épaisseur dx absorbe une fraction $-dI/I$ de l'intensité de la radiation

$$-\frac{dI}{I} = b dx$$

$$\int_{I_o}^I \frac{dI}{I} = -b \int_0^l dx$$

$$\ln I = -bl + \ln I_o$$



$$\ln \frac{I_o}{I} = bl$$

$$I = I_o e^{-bl}$$

b : constante
 l : distance parcourue par la lumière
 I_o : intensité de la lumière avant son passage par la substance

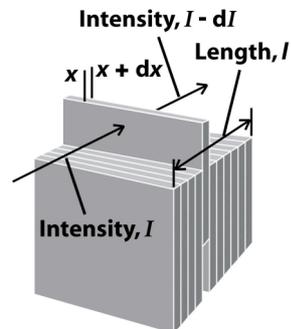


Figure 13-8
Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition
© 2000, W. H. Freeman and Company

22

A: absorbance

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \frac{bl}{2.303} = A$$

T: transmittance

$$T = \frac{I}{I_0}$$
$$\log_{10} \frac{1}{T} = A$$

Loi de Lambert-Beer:

effet de la concentration d'une solution sur son absorbance:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = A = \epsilon lc$$

ϵ : coefficient d'absorption (molaire)
unité: $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

l: distance parcourue par la lumière
(taille de la cellule en cm)

23

Une solution aqueuse de triphosphate de purine (586 g mol^{-1}), concentration de 57.8 mg L^{-1} a une absorbance de 1.014 ($l = 1 \text{ cm}$). Calculer le coefficient d'absorption molaire. Calculer l'absorbance d'une solution $10 \mu\text{M}$. Quelle est la transmittance de cette solution?

$$A = \epsilon lc = 1.014$$

$$c = \frac{57.8 \times 10^{-3} (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})}{586 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 9.86 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Donc:

$$\epsilon = \frac{1.014}{9.86 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times 1 (\text{cm})} = 1.028 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}$$

Pour une solution $10 \mu\text{M}$:

$$A = \epsilon cl = 1.028 \times 10^4 (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) \times 10 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times 1 (\text{cm})$$

$$A = 0.128$$

24

Pourcentage de transmittance (T%):

$$T \equiv \frac{I}{I_0}$$
$$\log_{10} \frac{1}{T} = A$$

$$T\% = 100T = \frac{100I}{I_0}$$
$$\log_{10} T\% = \log_{10} 100 + \log_{10} T = 2 - A$$

$$\log_{10} T\% = 2 - A = 1.8972$$

$$T\% = 78.9\%$$

Exercices 13.10, 13.11, 13.12

25

Une transition spectrale

Le passage d'une molécule ou d'un atome d'un état d'énergie à un autre

→ émission ou absorption d'un photon

Principe de la conservation de l'énergie:

L'énergie du photon impliqué est égale à la variation d'énergie de la molécule

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu$$

E_f : énergie finale
 E_i : énergie initiale

Trois types de transitions

26

La Statistique de Maxwell Boltzmann

La statistique de Maxwell-Boltzmann est une **loi de probabilité** (distribution) utilisée en physique statistique pour déterminer la répartition de particules entre différents **niveaux d'énergie**.

On se donne un système de N particules n'interagissant pas entre elles et pouvant prendre les différents états d'énergie discrets E_i .

Le nombre N_i de particules dans un état d'énergie donné E_i est :

$$N_i = N \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\sum_j g_j e^{-E_j/kT}}$$

g_i : dégénérescence de l'état d'énergie E_i (nombre d'états ayant l'énergie E_i)

k : constante de Boltzmann

T : température

N : nombre total de particules

Atkins section 12.3

Exemple: nombre de molécules se trouvant dans deux états séparés en énergie par $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{N e^{-\varepsilon_2/kT}}{N e^{-\varepsilon_1/kT}} = \frac{e^{-\varepsilon_2/kT}}{e^{-\varepsilon_1/kT}} = e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT} = e^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

Donc la population relative de l'état d'énergie le plus élevé décroît exponentiellement si la différence entre les deux états augmente

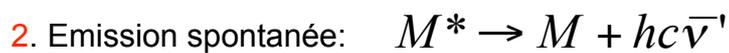
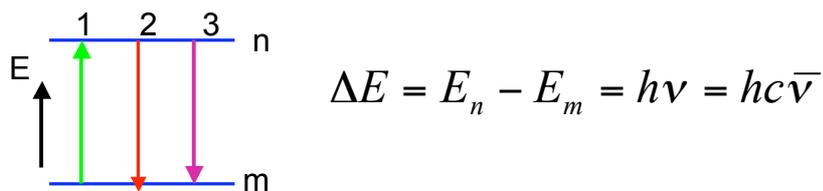
Supposons que l'énergie de la forme dénaturée d'une protéine est supérieure à celle de la forme native et que la différence d'énergie entre les deux états est de 22 kJ/mol. Que est le rapport des populations des deux formes de la protéine à 20 °C ?

$$\frac{n_{denaturee}}{n_{native}} = \exp\left[-\frac{22 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1}}{(8.31447 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 293 \text{ K}}\right] = 1.2 \times 10^{-4}$$

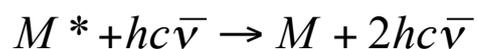
Une macromolécule peut exister soit sous la forme d'une pelote statistique, soit sous forme étirée, cette dernière conformation étant plus énergétique. La différence d'énergie entre les deux conformations est de 2.4 kJ/mol. Quelle est le rapport des deux conformères à 20°C ?

29

Absorption et émission de rayonnement



3. Emission induite ou stimulée



30

Population de l'état n (N_n):

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} \rho(\bar{\nu}) \quad \text{absorption induite}$$

$\rho(\nu)$: densité spectrale de rayonnement $\rho(\bar{\nu}) = \frac{8\pi h c \bar{\nu}^3}{e^{hc\bar{\nu}/kT} - 1}$
 B_{mn}, A_{nm} : constantes (coefficients d'Einstein)

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n B_{mn} \rho(\bar{\nu}) \quad \text{émission induite}$$

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_{nm} \quad \text{émission spontanée}$$

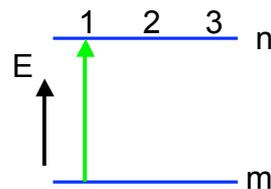
31

Pour l'absorption induite:

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m \rho(\bar{\nu}) \times B_{mn} \quad \text{Taux d'absorption de la radiation (molécules x m}^{-3}\text{x s}^{-1}\text{)}$$

Caractéristiques expérimentales

Caractéristique de la molécule



$\rho(\bar{\nu})$ Densité de la radiation (J x s x m^{-3})
 Dépend de la puissance de la source..

N_m : nombre de molécules au niveau m (molécules m^{-3})
 donné par la loi de Boltzmann, dépend de la température

32

Loi de Boltzmann

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} e^{-\frac{E_n - E_m}{kT}}$$

N_i : nombre de particules au niveau i

g_i : dégénérescence du niveau i

E_i : énergie du niveau i

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

33

Population à l'équilibre

(cas où les trois processus ont lieu)

$$\frac{dN_n}{dt} = (N_m B_{mn} - N_n B_{nm}) \rho(\bar{\nu}) - N_n A_{nm} = 0$$

Loi de distribution de Boltzmann impose:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

g_n, g_m : dégénérescence de n et m

A l'équilibre, la population de l'état fondamental est toujours supérieure à celle de l'état excité

34

Calculer pour des températures de 25 et 1000°C, le rapport entre la population du niveau d'énergie vibrationnelle, placé à 1 000 cm⁻¹ au dessus du niveau fondamental, et la population de l'état fondamental

(l'état vibrationnel n'est pas dégénéré)

$$\frac{N_v}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{h(\nu_v - \nu_0)}{kT}} = e^{-\frac{hc(\bar{\nu}_v - \bar{\nu}_0)}{kT}}$$

A 25° C:
$$\frac{N_v}{N_0} = \exp\left[-\frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} (3.0 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}) \times 10^3 \text{ cm}^{-1}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} (298 \text{ K})}\right]$$

$$\frac{N_v}{N_0} = 8.01 \times 10^{-3}$$

A 1000° C (1273 K): $N_v/N_0 = 0.323$

35

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_{nm}$$

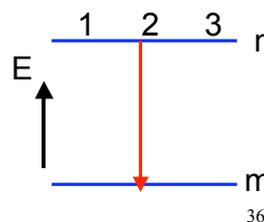
émission spontanée

Taux d'émission de photons (molécule m⁻³ s⁻¹)

N_n : nombre de molécules au niveau n (molécule m³)

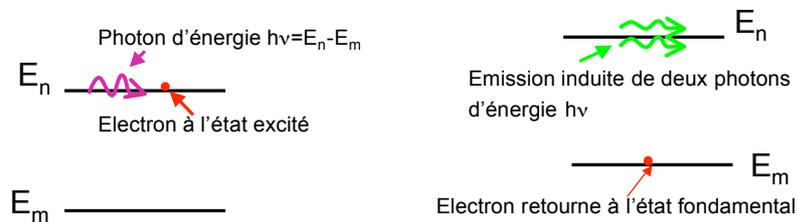
A_{nm} : coefficient d'émission spontanée d'Einstein (s⁻¹)

$$A_{nm} = \left(\frac{8\pi h \nu^3}{c^3}\right) B_{mn}$$



36

Emission induite (stimulée)



Le nombre de photons est doublé:
Un photon frappe la molécule et deux photons sont obtenus.
Les photons ont la même longueur d'onde, la même phase, la même direction de propagation

Phénomène d'amplification de l'intensité de la lumière:

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

LASER

Atkins 554

37

Principes de l'action laser

Conditions nécessaires:

existence d'un état excité métastable
durée de vie suffisamment longue pour pouvoir participer à l'émission stimulée
population de l'état métastable > population de l'état fondamental



Il faut réaliser une inversion de population
Pompage optique

38

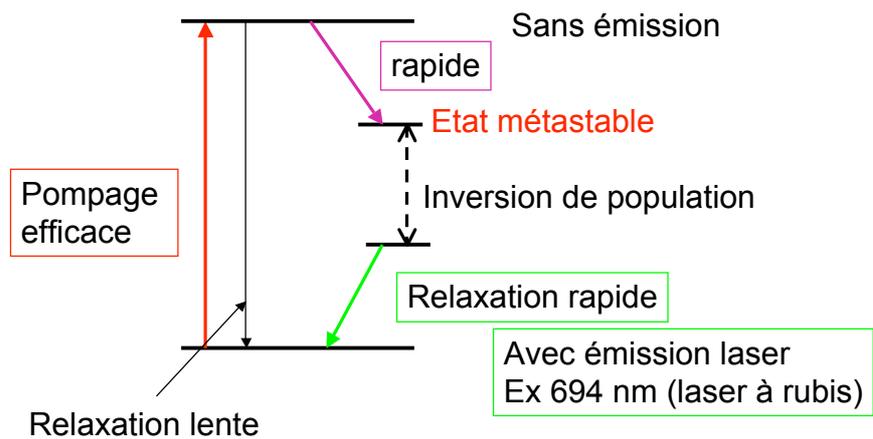
$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n B_{nm} \rho(\bar{\nu}) \quad \text{émission induite}$$

Pour avoir un taux d'émission supérieur au taux d'absorption: $N_n > N_m$
 À l'équilibre thermique, on a toujours: $N_n < N_m$, donc dans le cas de l'émission induite, nous avons **inversion de population**

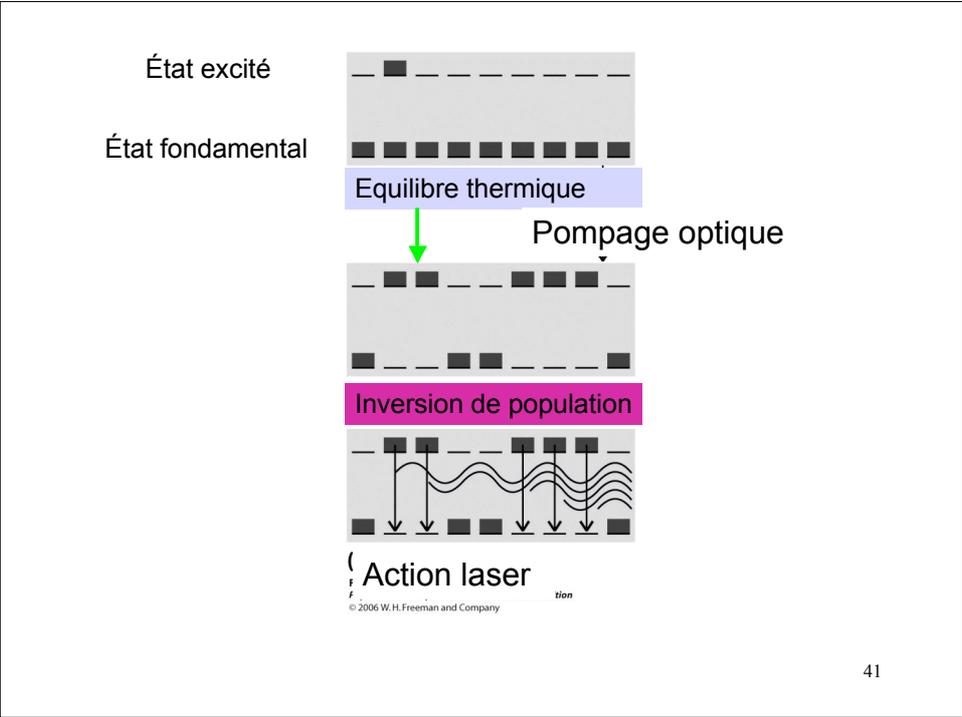
Comment obtenir inversion ?

39

Inversion de population doit faire intervenir un troisième niveau, peuplé indirectement, métastable (laser à quatre niveaux)



40



41

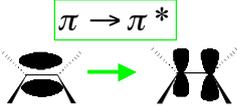
Le moment de transition et la probabilité de transition

Pour qu'une molécule puisse interagir avec une onde électromagnétique, Elle doit posséder un dipôle oscillant à la même fréquence que la lumière

Elle doit avoir un moment dipolaire associé: $\mu = \sum_i q_i r_i$

μ : opérateur: moment dipolaire électrique, avec
 q_i : la charge de la particule (électron) et r_i le vecteur position

Relié à la redistribution des charges durant la transition



42

$$R^{nm} = \int \Psi^* \mu \Psi d\tau$$

$$\mu = \sum_i q_i r_i$$

R^{nm} : moment de transition

Opérateur du moment dipolaire

Intensité de la transition:

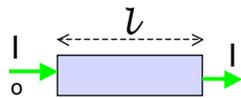
$$g_n B_{nm} = \frac{8\pi^3}{(4\pi\epsilon_0)3h^2} |R^{nm}|^2$$

Probabilité de transition de l'état n à l'état m

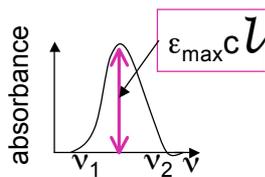
$$B_{nm} = \frac{|R^{nm}|^2}{6\epsilon_0\hbar^2} \quad g_n = 1$$

Comment déterminer expérimentalement la probabilité de transition ?

43



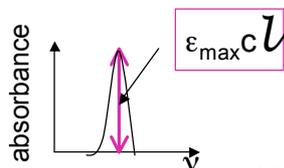
I : intensité de la radiation
 c : concentration de la solution
 A : absorbance



(Loi de Beer Lambert)

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon_{(\bar{\nu})} c l$$

Coefficient d'absorption molaire



Même valeur de A , mais l'aire sous la courbe est différente !

L'absorbance ne donne pas une valeur exacte de la probabilité de transition

44

La probabilité est obtenue par intégration:

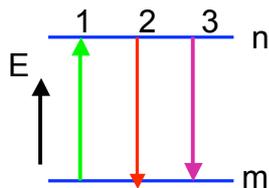
$$\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{N_A h \bar{\nu} B_{mn}}{\ln 10}$$

Nombre d'onde moyen de l'absorption

La probabilité est reliée aux règles de sélection
.... à voir plus tard..

45

Un mot sur la largeur des raies



Processus de désactivation de M* dans n:

$$-\frac{dN_n}{dt} = kN_n \quad \tau = \frac{1}{k}$$

1er ordre
k: constante de vitesse
 τ : durée de vie

Si désactivation par émission spontanée uniquement:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_{nm} \longrightarrow k = A_{nm}$$

46

Principe d'incertitude de Heisenberg: $\tau \Delta E \geq \hbar$

Relié à la durée de vie



Elargissement de l'énergie de l'état n

A_{nm} : relié au carré du moment de transition

47

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned} A_{nm} &= 8\pi h c \bar{\nu}^3 B_{nm} \\ g_n B_{nm} &= \frac{8\pi^3}{(4\pi\epsilon_0)3h^2} |R^{nm}|^2 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \\ & A_{nm} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{(4\pi\epsilon_0)3hc^2} |R^{nm}|^2 \end{aligned} \\
 & \left. \begin{aligned} \Delta E &= h\nu \\ \tau \Delta E &\geq \hbar \end{aligned} \right\} \tau \times \Delta h\nu \geq \frac{h}{2\pi} \\
 & \left. \begin{aligned} \Delta\nu \frac{1}{A_{nm}} &\geq \frac{1}{2\pi} \\ \tau \times \Delta\nu &\geq \frac{1}{2\pi} \\ \tau &= \frac{1}{k} = \frac{1}{A_{nm}} \end{aligned} \right\}
 \end{aligned}$$

48

$$\Delta\nu \frac{1}{A_{nm}} \geq \frac{1}{2\pi}$$

$$A_{nm} = \frac{64\pi^4\nu^3}{(4\pi\epsilon_0)3hc^3} |R^{nm}|^2$$

$$\Delta\nu \geq \frac{32\pi^3\nu^3}{(4\pi\epsilon_0)3hc^2} |R^{nm}|^2$$

Dépend de ν^3 , donc plus important pour spectroscopie électronique ($\nu \sim 30$ MHz) que pour spectroscopie rotationnelle ($\nu 10^{-4}$ a 10^{-5} Hz)

'élargissement naturel' des raies

49

A retenir..

Les trois types de transitions spectrales

Calculer la population des états d'énergie

La loi de Lambert-Beer

Atkins chapitre 13.1, 13.2, 13,11

50