

# **Spectroscopie**

**10-10-2023**

**Lecture 5**

## **Stéphanie Bonneau**

Université de la Sorbonne (Fac Sciences  
& Ingénierie), Paris

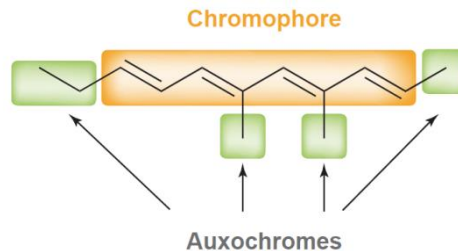


# Spectrophotométrie d'absorption UV-VISIBLE

## Définitions

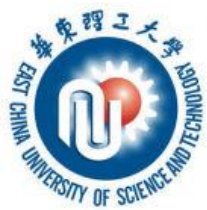
**Chromophores** : ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans l'ultraviolet.

**Auxochromes** : ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et l'intensité du maximum d'absorption.



**Effet bathochrome** : déplacement de  $\lambda_{\max}$  d'un chromophore vers le rouge (red shift).

**Effet hypsochrome** : déplacement de  $\lambda_{\max}$  d'un chromophore vers le bleu (blue shift).



# LES ORBITALES ATOMIQUES

## Origine des absorptions en liaison avec les orbitales moléculaires

La **distribution spatiale et l'énergie** des électrons dans 1 atome sont caractérisées par une **fonction d'onde,  $\Psi$** , solution de l'équation de Schrödinger. L'énergie correspondante est bien définie.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

**$dP = \psi \psi^* dV$** , **densité de probabilité de présence de l'électron** dans un volume  $dV$  autour d'un point de l'espace -----> **notion d'orbitale atomique (OA).**

# LES 3 NOMBRES QUANTIQUES

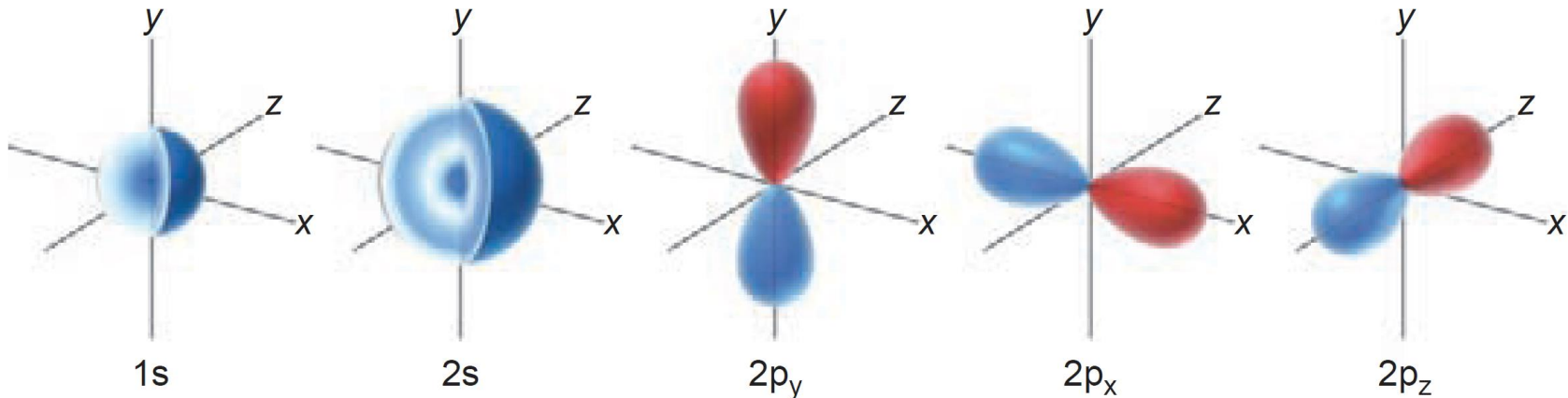
**n : nombre quantique principal**  $n = 1, 2, 3 \dots$

**énergie d'une couche**

**l : nombre quantique azimuthal** (moment magnétique angulaire)  $l = 0, 1, 2, \dots n-1$

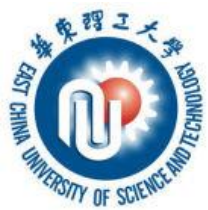
**$l = 0 \rightarrow$  orbitale s ;  $l = 1 \rightarrow$  orbitale p ;  $l = 2$  orbitale d, etc...**

**énergie d'une sous-couche**



**m : nombre quantique magnétique** m peut avoir  $2l + 1$  valeurs (ex :  $l = 1$  ;  $m = -1, 0, +1$ )

**orientation des orbitales dans un champs B**



# LES ORBITALES MOLECULAIRES

Orbitales atomiques (OA)  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$  et n

L.C.A.O combinaison linéaire d'OA:  $\Psi = c_A \Psi_A \pm c_B \Psi_B$

+ ---> orbitales liantes  $\sigma, \pi : \Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$

- ---> orbitales anti liantes  $\sigma^*, \pi^* : \Psi^* = c_A \Psi_A - c_B \Psi_B$

La densité électronique est plus forte entre les 2 noyaux que si la densité des nuages électroniques des 2 atomes s'additionnait simplement

Enfin, une orbitale moléculaire est dite **non liante** lorsque les orbitales atomiques dont elle résulte sont **dépourvues de symétries compatibles** leur permettant d'interagir.

# LES ORBITALES MOLECULAIRES



atomes d'H  
isolés

soustraction

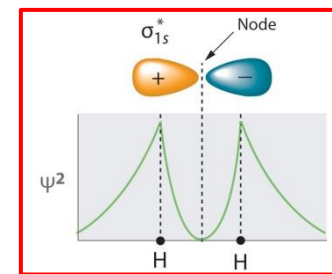
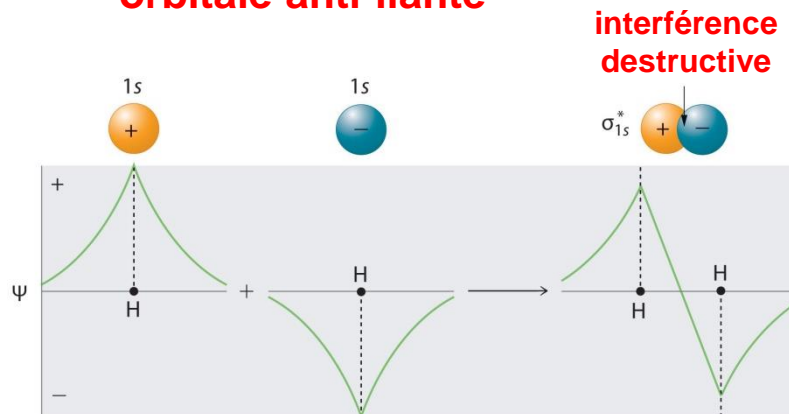
(1s - 1s)

Énergie des  
atomes isolés

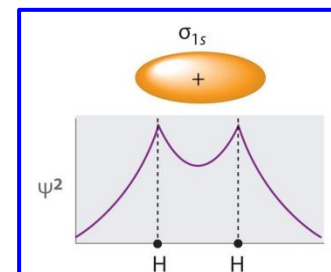
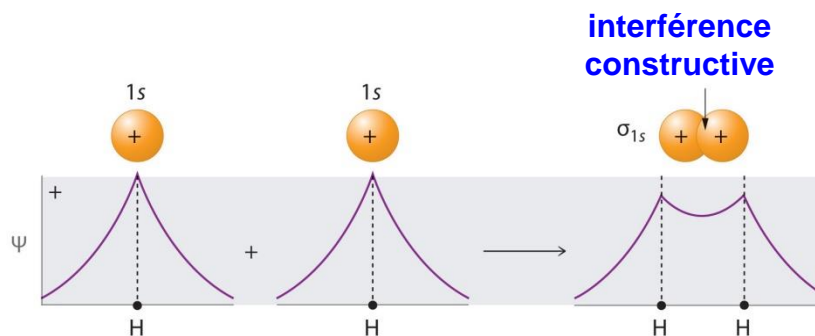
addition

(1s + 1s)

orbitale anti-liante



orbitale non liante

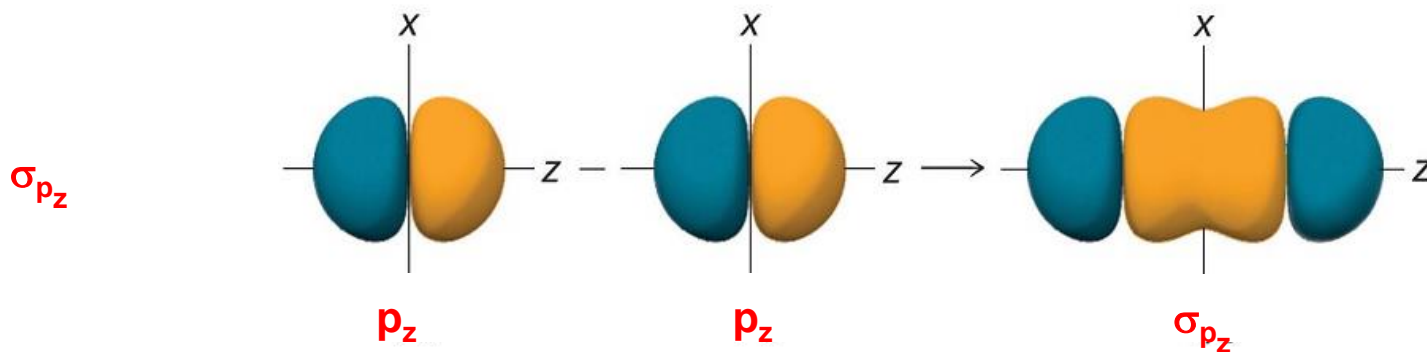
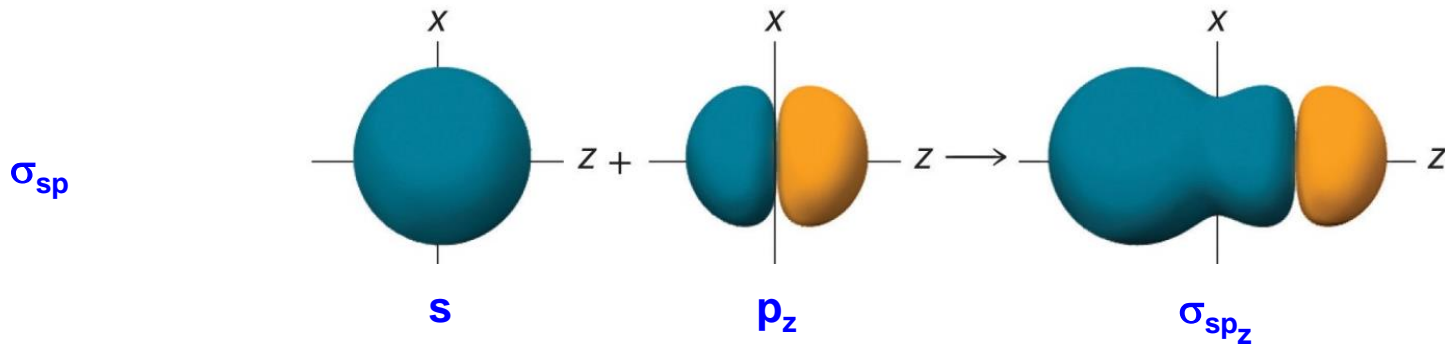


orbitale liante

# liaisons $\sigma$

L'axe de symétrie de révolution des orbitales atomiques est conservé. La zone de recouvrement peut être importante.

⇒ les liaisons  $\sigma$  sont très stables (s-s, s-p, p-p)

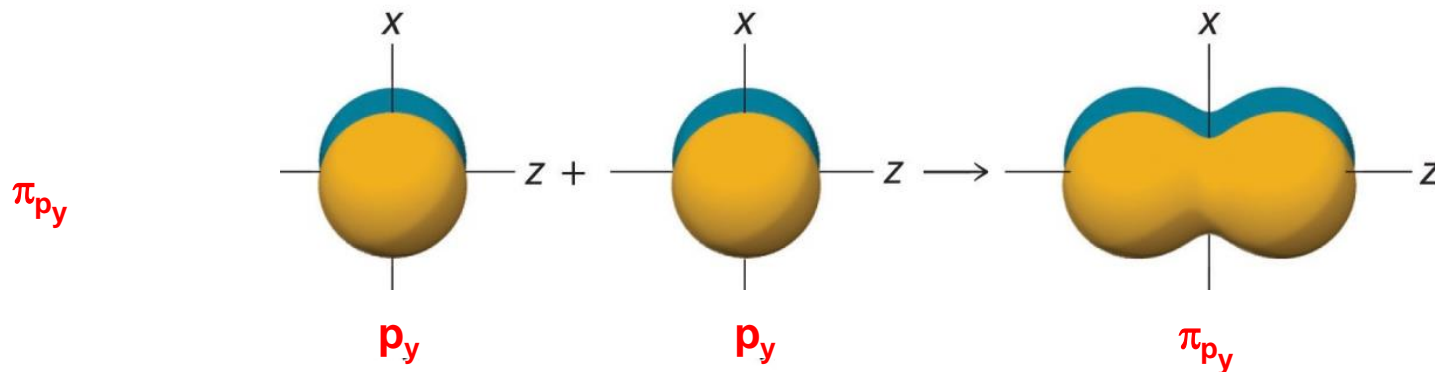
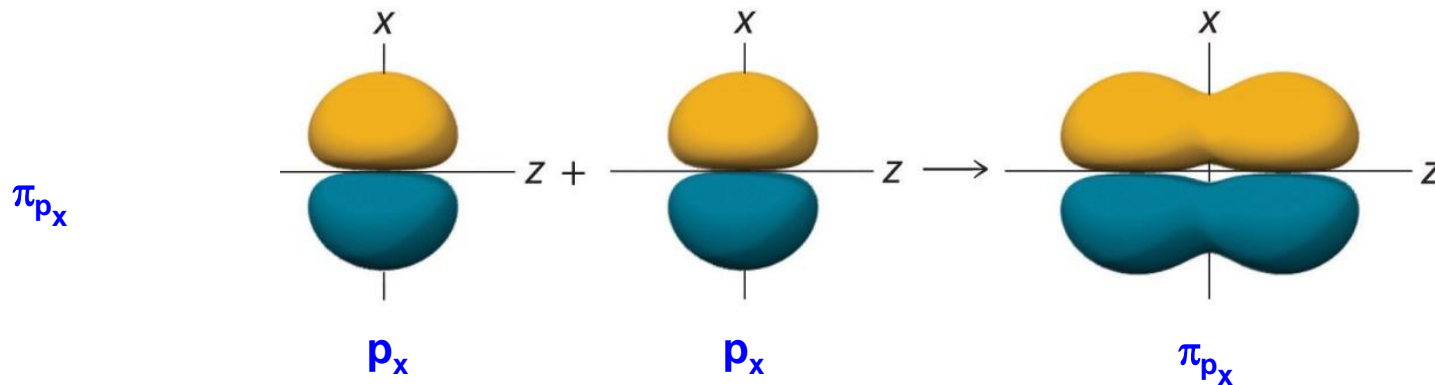




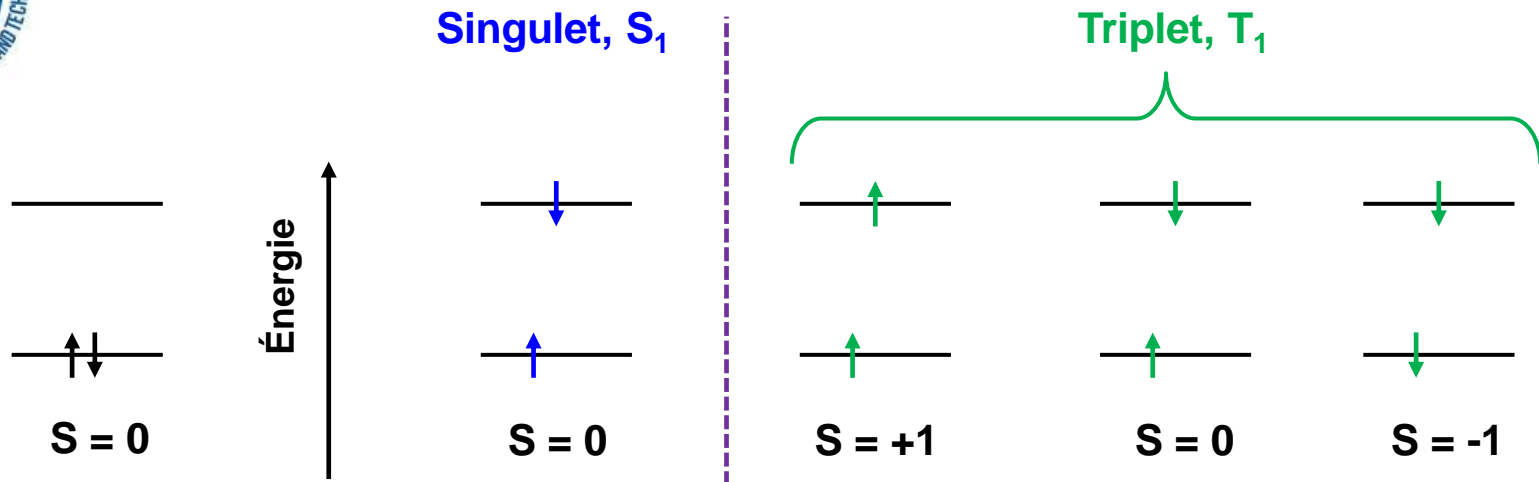
# liaisons $\pi$

Concernent **deux orbitales p qui se recouvrent latéralement**. La zone de recouvrement est peu importante.

⇒ les liaisons  $\pi$  sont faibles



# LES ETATS EXCITES ELECTRONIQUES



État  
fondamental

Etats excités possibles à partir d'une même orbitale électronique

- Principe d'exclusion de Pauli:

Au plus 2 électrons de spins opposés par orbitale moléculaire

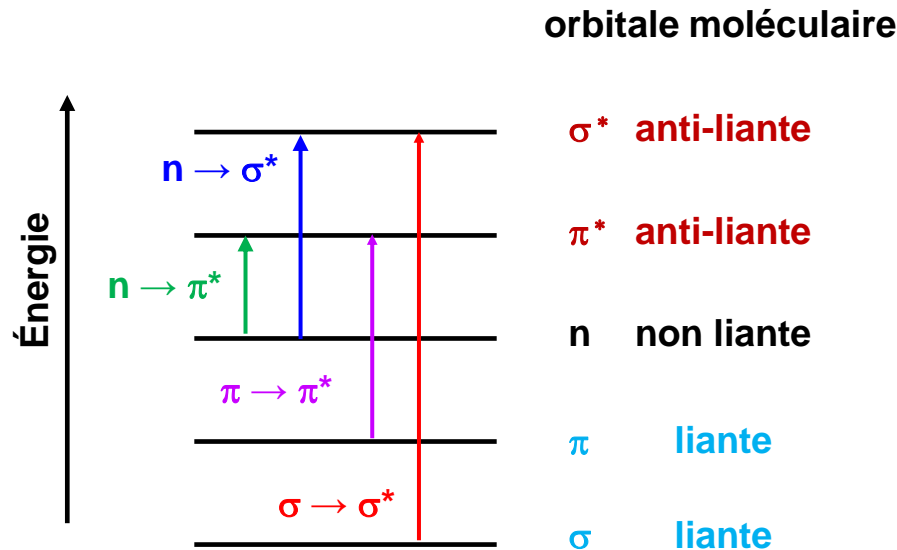
- De façon générale dans l'état fondamental, les électrons sont rassemblés par paires de spins opposés

$\Rightarrow S = \sum s = 0$  (exceptions:  $O_2$ ,  $NO$ ). L'état est dit **singulet  $S_0$**

$s$  = composante sur un axe  $z$  choisi du **moment cinétique de l'électron**

$$s = +1/2, -1/2$$

# Spectrophotométrie d'absorption UV-VISIBLE



$\sigma \rightarrow \sigma^*$  :  $\Delta E$  élevée, il faut exciter à  $\lambda < 150$  nm

$n \rightarrow \sigma^*$  :  $\Delta E$  moins élevée, excitation  $150 < \lambda < 250$  nm

$\Delta E$  plus faible  
 $180 < \lambda < 270$  nm

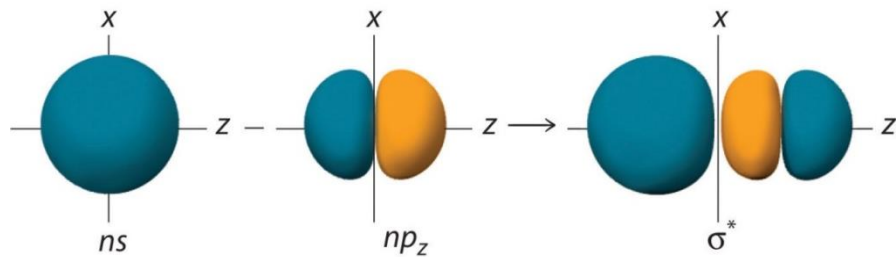
$\left\{ \begin{array}{l} \pi \rightarrow \pi^* : \varepsilon \sim 1000 - 10000 \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1} \\ n \rightarrow \pi^* : \varepsilon \sim 100 - 1000 \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1} \end{array} \right.$	groupements insaturés requis
---	------------------------------

$n \rightarrow \pi^*$  en présence d'hétéroatomes (O, N, S) dans la molécule organique

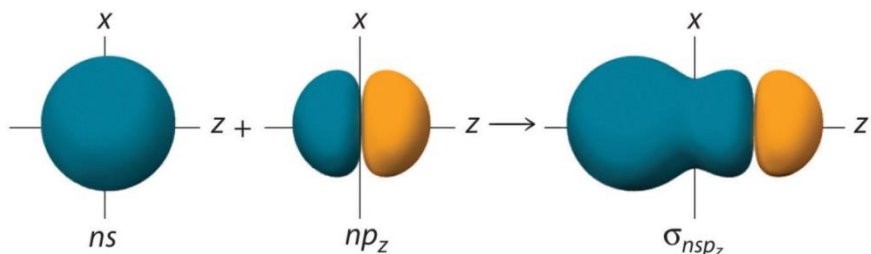
$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$

# TRANSITION $\sigma \rightarrow \sigma^*$

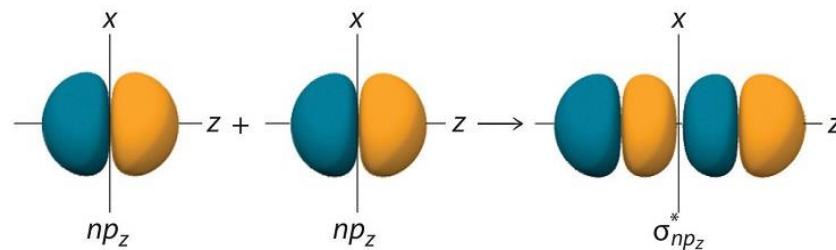
transition  $\sigma_{sp} \rightarrow \sigma^*_{sp}$



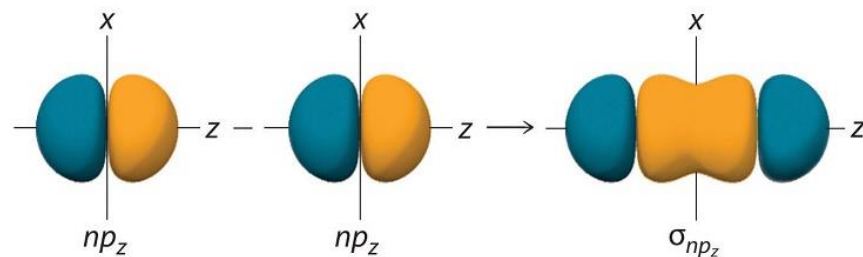
$\sigma \rightarrow \sigma^*$



transition  $\sigma_{p_z} \rightarrow \sigma^*_{p_z}$

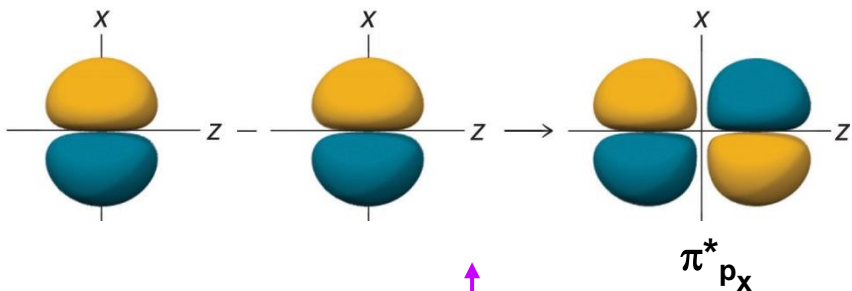


$\sigma \rightarrow \sigma^*$

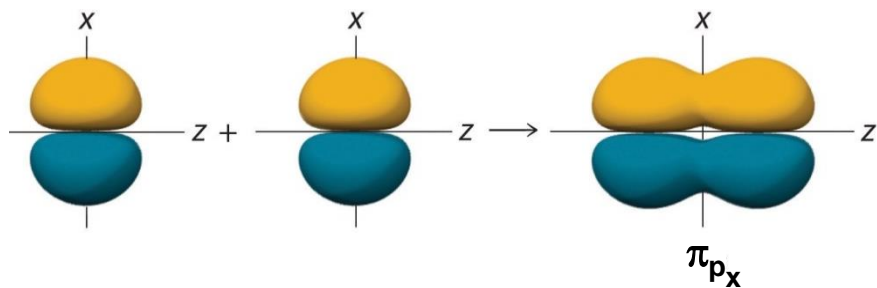


# TRANSITION $\pi \rightarrow \pi^*$

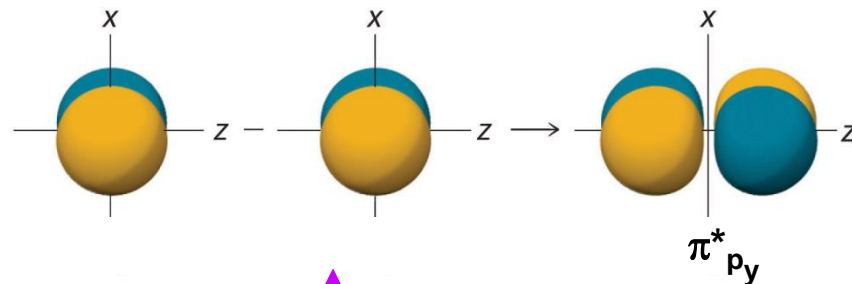
transition  $\pi_{p_x} \rightarrow \pi^*_{p_x}$



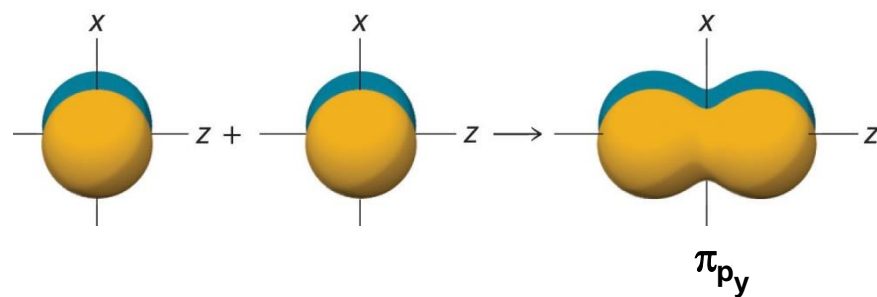
$\pi \rightarrow \pi^*$

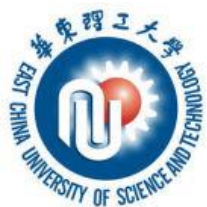


transition  $\pi_{p_y} \rightarrow \pi^*_{p_y}$



$\pi \rightarrow \pi^*$





# PRINCIPALES BANDES D'ABSORPTION

On distingue 4 types de bandes d'absorptions dans les spectres UV des molécules organiques. Elles sont caractérisées par la longueur d'onde de leur maximum d'absorption ( $\lambda_{\max}$ )

## Bandes R :

Elles sont dues à une transition électroniques  $n \rightarrow \pi^*$

Lorsqu'un hétéroatome porteur de doublet(s) non apparié(s),  $n$ , fait partie d'un système insaturé ou est conjugué avec un tel système, **une transition de faible énergie peut se produire** : passage d'un électron **non liant dans une orbitale anti-liante  $\pi^*$** .

Ces bandes **R présentent en général une faible absorption molaire** avec le plus souvent  $\epsilon_{\max} < 100 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$