

# Techniques spectroscopiques

## Interactions photon-matière

### UV-vis

### Qu'est-ce?

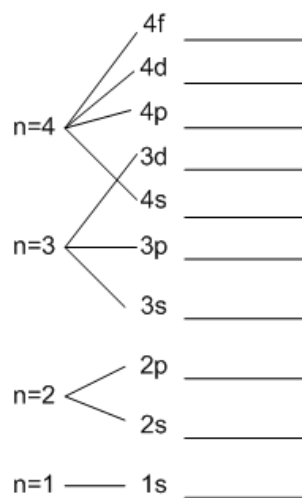
---

La spectroscopie UV-visible (UV-vis) mesure l'absorption d'un rayonnement ultra-violet ou visible par une molécule. Cette absorption correspond à l'excitation des électrons impliqués dans les orbitales moléculaires vers des états excités

Les rayonnements UV-vis peuvent aussi être utilisés pour stimuler et mesurer la fluorescence émise par les molécules cibles

## Orbitales moléculaires

## L'atome en mécanique quantique



En transférant de l'énergie à un électron on peut lui faire changer d'orbitale atomique.

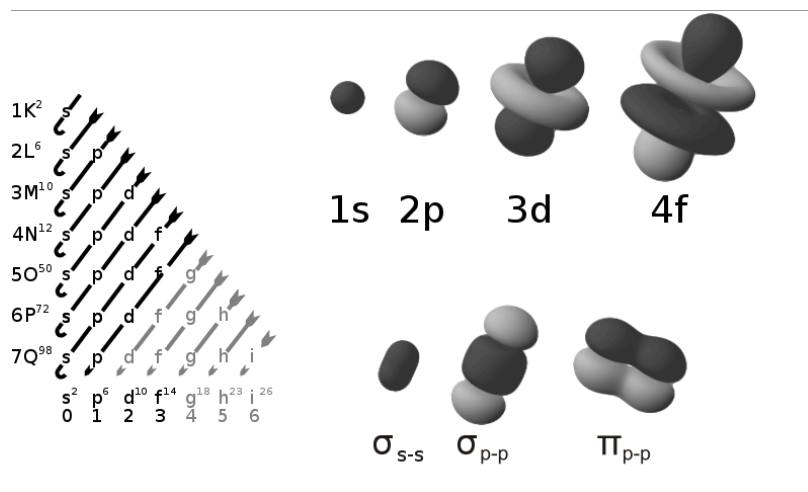
## La molécule en mécanique quantique

Molécule: assemblage d'atomes liés par des liaisons chimiques

Liaison chimique = mise en commun d'e- dans des orbitales moléculaires

Orbitale moléculaire: combinaison linéaire d'orbitales atomiques

## La molécule en mécanique quantique



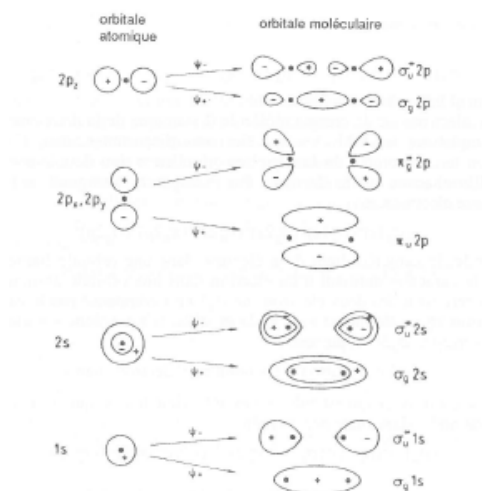
## La molécule en mécanique quantique

Comme pour les orbitales atomiques, seules les orbitales de plus basse énergie sont remplies

Les orbitales de plus haute énergie sont vides à l'état fondamental

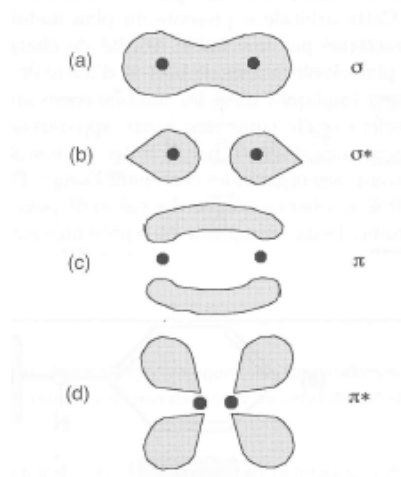
Comme pour les orbitales atomiques, en transférant de l'énergie à un électron, on peut le faire changer d'orbitale moléculaire

## Orbitales liantes et antiliantes

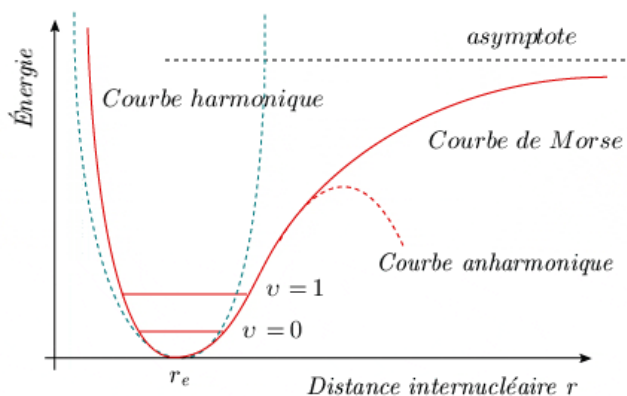


## Orbitales liantes et antiliantes

Les orbitales liantes correspondent à celles où la probabilité de présence des  $e^-$  est concentrée entre les atomes liés

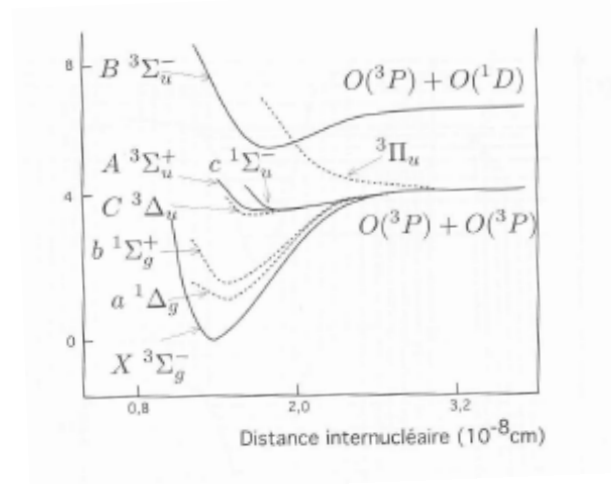


## Rappel courbe de Morse



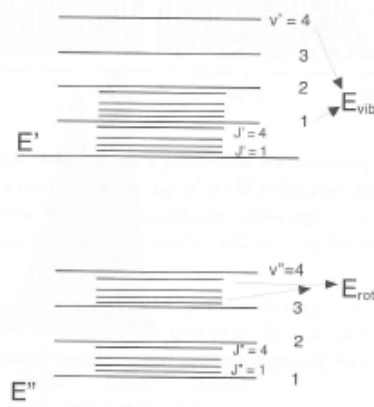
La forme harmonique n'est pas réaliste, les molécules peuvent être brisées

## Etats d'énergie et courbe de Morse



## Molécule et niveaux d'énergie

A chaque orbitale moléculaire correspond plusieurs niveau d'énergie électronique (UV-vis), chacun ayant des niveaux de vibration (IR) eux-mêmes affectés par l'énergie de rotation ( $\mu$ -ondes)

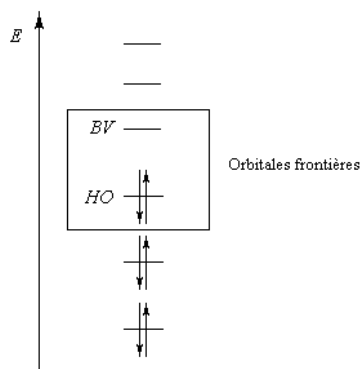


## Orbitales frontières

La dernière orbitale moléculaire remplie est nommée HO (haute occupée)

La première orbitale moléculaire vide est nommée BV (basse vacante)

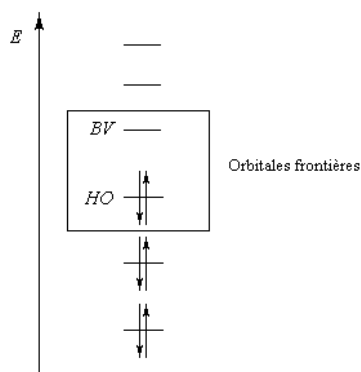
Ce sont les orbitales frontières



## Orbitales frontières

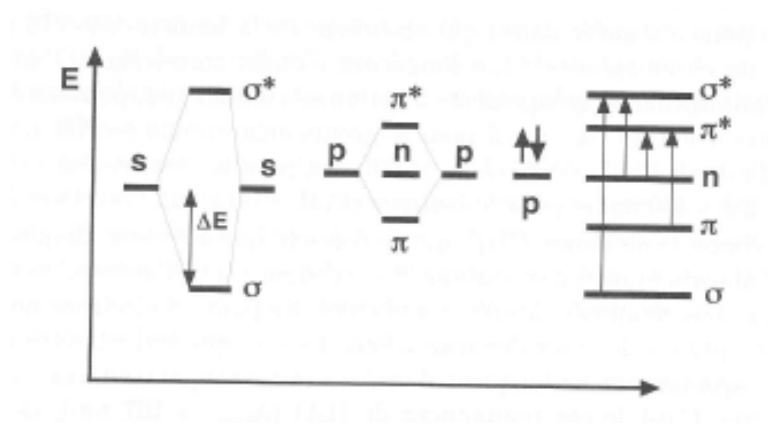
La spectroscopie UV-vis va provoquer des échanges d' $e^-$  entre les orbitales HO et BV

En anglais: HO = HOMO et BV = LUMO



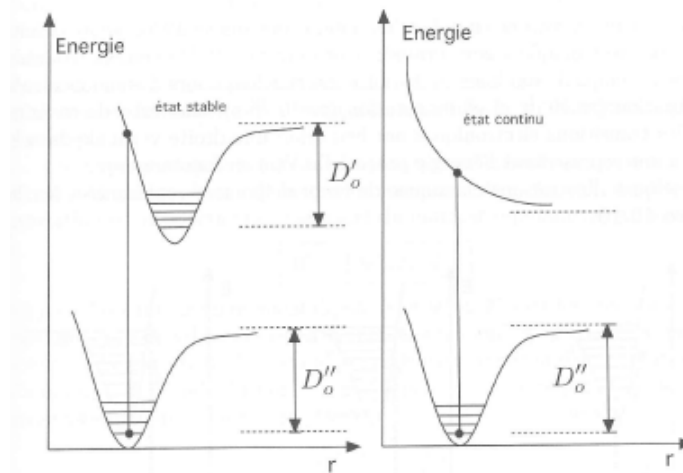
## Transitions

## Transitions





## Energie de dissociation



## luminescence

Emission d'un rayonnement électromagnétique qui n'est pas d'origine thermique.

Lorsque la désexcitation ne met pas en jeu de modification du spin électronique on parle de *fluorescence* (phénomène rapide  $\sim 10^{-8}$  s). Dans le cas contraire il s'agit de *phosphorescence* (généralement plus long)

## Fluorescence

---

La fluorescence a lieu lorsque la molécule se désexcite en passant par un état métastable.

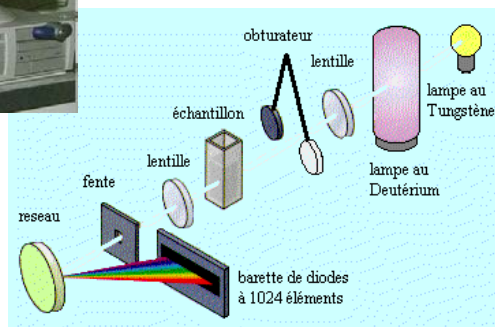
La longueur d'onde de fluorescence est plus grande que l'onde excitatrice

Appareillage - données

## Spectrophotomètre UV-vis

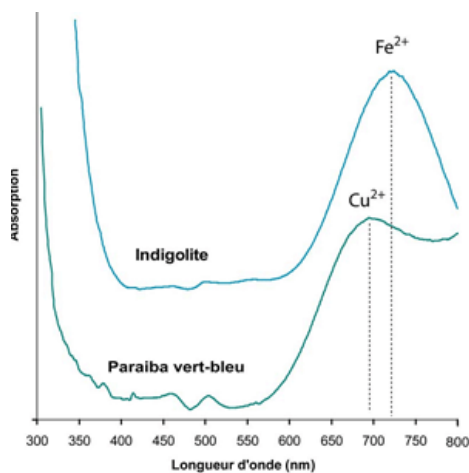


atechimie.univ-lille1.fr



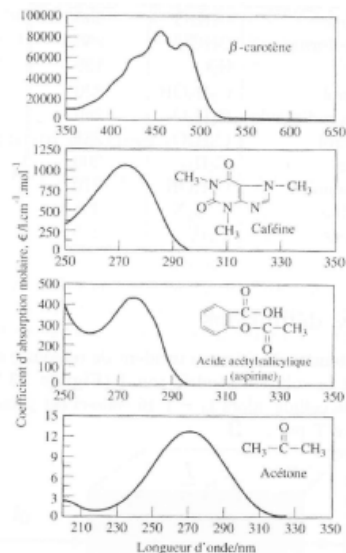
## Spectres UV-vis

On représente  $A$  (absorption) ou  $\epsilon$  (coefficient d'absorption molaire du soluté) en fonction de la longueur d'onde



## Spectres UV-vis

On représente A (absorption) ou  $\epsilon$  (coefficient d'absorption molaire du soluté) en fonction de la longueur d'onde



## Loi de Beer-Lambert

$A = \log(I_0/I)$   $A$ =absorption,  $I$ =intensité

$A = \epsilon lc$   $\epsilon$ =coeff d'abs. molaire du soluté,  
 $l$ =longueur de la cellule,  $c$ =concentration  
 du soluté

Limites: faible concentration, pas de réaction  
 entre solvant et soluté, pas de  
 dissociation, pas d'autre soluté ou solvant  
 absorbant, lumière monochromatique

## Intérêt de la méthode

### Molécules actives

---

Les transitions détectées sont généralement  $\pi \rightarrow n$  ou  $n \rightarrow \pi^*$  caractéristiques de nombreux de composés organiques.

Les transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  et  $n \rightarrow \sigma^*$  sont trop énergétiques pour être facilement observées ( opération sous vide)

## Analyse qualitative

---

Les composés ont moins de bandes UV-vis que de bandes IR. De plus les bandes UV-vis sont larges car affectées par les phénomènes de relaxation et transitions vibroniques et rotationnelles.

## Fluorescence

---

En fluorescence, la couleur de fluorescence peut être un critère qualitatif de reconnaissance des composés (maturation des hydrocarbures par exemple)

## Mesures quantitatives

---

La force de la spectroscopie UV-vis est une moindre dépendance des mesures des conditions extérieures par rapport à la spectroscopie IR et un moindre nombre de bandes d'absorption des composés. Les mesures peuvent donc être quantitatives (loi de Beer-Lambert)