

# LICENCE DE CHIMIE

## TRAVAUX DIRIGÉS DE SPECTROSCOPIE

Université

de Strasbourg

Vincent Robert  
vrobert@unistra.fr

Références bibliographiques utiles :

- P. W. Atkins and R. S. Friedman : *Molecular Quantum Mechanics*.
- J. K. Burdett : *Chemical Bonding in Solids*.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique Quantique*.

### Interaction électron-photon

Dans le cadre de la seconde quantification le champ électromagnétique est quantifié ce qui amène à la notion de photon. Dans ce cas, il est possible d'étudier des interactions onde-matière comme des collisions photons-électrons. Dans cet exercice, nous proposons d'étudier trois processus élémentaires.

Dans tout cet exercice nous noterons  $\nu$  la fréquence du photon incident,  $h$  sera la constante de Planck,  $c$  la célérité lumineuse dans le vide.

#### A. Effet photoélectrique

Il s'agit d'une collision élastique (nous rappelons que lors d'une collision élastique il n'y a pas de dissipation de chaleur, la température reste constante) d'un photon sur un électron lié à l'atome. Nous notons  $W$  le travail nécessaire pour arracher un électron de l'atome.

1. Etablir la condition sur l'énergie du photon permettant à l'électron d'être arraché de l'atome. En déduire l'énergie cinétique transmise à l'électron.
2. Etablir la fréquence seuil  $\nu_S$  de l'effet photoélectrique, c'est-à-dire la fréquence du photon à partir de laquelle l'électron est effectivement arraché. En déduire que l'énergie cinétique transmise à l'électron peut s'écrire  $T = h(\nu - \nu_S)$ .

Nous rappelons qu'un électron dans un potentiel électrostatique possède une énergie potentielle  $E_p = eV$  où  $V$  est le potentiel électrostatique.

3. Déterminer l'expression du potentiel  $V_0$  à partir duquel l'énergie cinétique devient supérieure à l'énergie potentielle de l'électron.  $V_0$  est appelé "contre-tension maximale".
4. En déduire la relation entre  $V_0$  et la fréquence  $\nu$  du photon incident. Tracer brièvement l'allure de la courbe obtenue ainsi que la courbe de l'énergie cinétique en fonction de  $\nu$ .

## B. Effet Compton

Considérons à présent une collision inélastique entre un photon et un électron libre. L'électron est initialement au repos, la collision avec un photon donne un nouveau photon associé à une nouvelle fréquence  $\nu'$ . On appelle  $\theta$  l'angle entre la trajectoire du photon incident et celle du photon résultant (photoélectron). On note respectivement  $\vec{p}_1$ ,  $\vec{p}_2$  et  $\vec{p}_e$  la quantité de mouvement du photon incident, la quantité de mouvement du photon émis et la quantité de mouvement de l'électron. On notera  $m_e$  la masse de l'électron.  $p = \|\vec{p}\|$  désigne la norme du vecteur.

1. Faire un schéma de la situation.
2. Ecrire les équations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement lors de cette collision. Nous considérons l'électron relativiste. Dans ce cas, rappelons que le carré de son énergie obéit à l'équation  $E^2 = p_e^2 c^2 + m_e^2 c^4$ .
3. A l'aide des deux équations établies à la question précédente, retrouver l'équation  $p_1 p_2 (1 - \cos\theta) = m_e c (p_1 - p_2)$ .
4. Grâce à la relation de De Broglie  $p = \frac{h}{\lambda}$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde du photon, montrer que la différence entre la longueur d'onde du photon émis et du photon incident s'écrit:  $\Delta\lambda = \lambda_c (1 - \cos\theta)$ .  $\lambda_c = \frac{h}{m_e c}$  est la longueur d'onde de Compton.
5. En partant de la relation  $\Delta E = h\Delta\nu$  déterminer que l'énergie  $E$  du photon émis a pour expression  $E = E_0 \left( \frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \right)$  où  $E_0$  est l'énergie du photon incident et  $\alpha = \frac{E_0}{m_e c^2}$ . Déterminer que l'énergie cinétique de l'électron mis en mouvement a pour expression  $T = E_0 \frac{\alpha(1 - \cos\theta)}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)}$ . Qu'en déduisez-vous ?

### C. Création de paire

A une certaine énergie, un photon peut spontanément se désintégrer en une paire électron-positron.

1. En faisant un simple bilan d'énergie et en se souvenant qu'une particule et son anti-particule associée ont exactement la même masse, déterminer l'énergie minimum nécessaire pour qu'un tel processus se réalise. On prendra  $m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV}$ . Pourquoi ce processus n'est-il normalement pas observé en chimie ?

Nous allons mener les calculs dans le référentiel du centre de masse. Dans un tel référentiel  $\sum_i \vec{p}_i = \vec{0}$ .

2. A partir de la relation  $E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$  faire un bilan d'énergie dans le centre de masse et montrer que ce processus ne peut avoir lieu dans le vide (nécessité d'avoir un noyau dans le voisinage).
3. On peut supposer que la quantité de mouvement du recul du noyau est nulle car le noyau est beaucoup plus lourd qu'un électron. A l'aide de la conservation de la quantité de mouvement établir que  $p_{e^-}^2 + p_{e^+}^2 + 2\vec{p}_{e^-} \cdot \vec{p}_{e^+} = 0$ .
4. Dans le cas relativiste on rappelle que  $E^2 = p_e^2 c^2 + m_e^2 c^4$  et  $E = \gamma m_e c^2$  où  $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$  est le facteur de Lorentz. A l'aide de la relation établie précédemment montrer que  $2(\gamma^2 - 1)m_e^2 c^2(1 + \cos\theta) = 0$ . En déduire de quelle manière la paire électron-positron est émise.

## Spectroscopie rotationnelle

### Quelques rappels

1. Exprimez l'énergie cinétique de rotation d'un rotateur rigide.
2. Rappelez la quantification du carré d'un moment cinétique  $\hat{J}$  en mécanique quantique. Qu'en est-il pour le spin d'un électron ?
3. Donnez l'expression des niveaux d'énergie en fonction de  $J$ , nombre quantique de rotation.

### Constante rotationnelle - Application

1. Rappelez l'expression de la constante de rotation  $B$ . Cette expression est-elle valide dans le cas de molécules non linéaires ?  
*Remarque* : Nous généraliserons plus tard.

- Exprimez l'énergie de transition entre un niveau  $J$  et  $J + 1$ . Quelle est l'implication expérimentale de cette expression ?
- Le spectre d'absorption rotationnel du monoxyde de carbone gazeux présente 4 lignes à 115, 230, 345 et 460 GHz. Quelle est la longueur de la liaison C-O ?
- Quels effets la force centrifuge induit-elle qualitativement sur la molécule ?  
*Remarque* : Nous examinerons ce problème en détails ultérieurement.

### Energie et longueur de liaison

Les constantes de rotation de HF, H<sup>35</sup>Cl et H<sup>80</sup>Br sont respectivement égales à 20,956, 10,593 et 8,465 cm<sup>-1</sup>. Pour chaque molécule, calculez successivement :

- Justifiez l'indication sur l'isotope impliqué. Comment appelez vous deux molécules se distinguant par la présence d'un élément sous deux isomères différents (exemple : H<sup>35</sup>Cl et H<sup>37</sup>Cl) ?
- Evaluez le moment d'inertie.
- Déduisez-en la longueur de la liaison HX.
- A 1000 K, quelles sont les populations relatives des niveaux  $J = 4$  et  $J = 5$  ?
- Pour quelle valeur de  $J$  l'intensité de raie est-elle maximale à 1000 K ?

### Distorsion centrifuge

Nous allons chercher à améliorer le modèle du rotor rigide.

- Expliquez en quoi ce modèle constitue nécessairement une approximation d'une réalité toute autre.
- Rappelez la forme générale du terme spectroscopique en fonction de la constante rotationnelle  $B$  et de la distorsion centrifuge  $D$ . Justifiez en particulier la forme de la contribution du terme centrifuge.
- Essayons de retrouver cette expression :
  - Rappelez l'expression du moment cinétique de rotation. On notera  $\omega$  la pulsation.
  - En considérant que les deux atomes sont liés par un ressort de constante  $k$  (hypothèse harmonique), traduisez l'équilibre entre les forces d'inertie et la force élastique.
  - Déduisez-en la nouvelle distance d'équilibre en fonction de  $k$  et  $\omega$ .
  - Retrouvez alors l'expression de l'énergie et donnez l'expression de  $D$ .
- Quel est l'effet de la distorsion centrifuge sur l'espacement des niveaux d'énergie ? Commentaires ?

5. Application à une étude de spectre manifestant un écart au modèle du rotateur rigide.
  - (a) Trois raies consécutives du spectre de rotation de  $\text{H}^{79}\text{Br}$  sont observées à 84, 544, 101, 350 et 118, 112  $\text{cm}^{-1}$ . Estimez approximativement la constante rotationnelle  $B$ .
  - (b) Attribuez ces raies aux transitions  $J'' \rightarrow J'$ .
  - (c) Évaluez  $B$ ,  $D$  et la longueur de la liaison H-Br.

## Spectroscopie vibrationnelle

### Quelques rappels

1. Rappelez les règles de sélection pour un oscillateur harmonique.
2. Qu'en est-il si le vibreur n'est pas strictement harmonique ? Comment se positionnent les harmoniques successifs ?
3. Retrouvons ces résultats pour un vibreur  $A - B$  : développez le moment dipolaire en fonction de la distance  $R$  séparant  $A$  et  $B$ . Évaluez alors le moment de transition  $\mu_{vv'}$ . Conclusions.
4. À l'aide de la question précédente, interprétez l'apparition éventuelle d'harmoniques dans le spectre.

### Étude du spectre de monoxyde d'azote $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$

1. En spectroscopie rotationnelle, rappelez les définitions des branches P (*Pauvre*) et R (*Riche*).
2. Quelles sont les branches observables *a priori* pour la molécule de monoxyde d'azote ?
3. Quelle est l'origine de la bande  $Q$  ?
4. Donnez l'expression des transitions sur les différentes branches du spectre.
5. On relève sur le spectre des transitions  $(7 \rightarrow 6)$  à 1850  $\text{cm}^{-1}$ ,  $(7 \rightarrow 8)$  à 1900  $\text{cm}^{-1}$  et  $(9 \rightarrow 8)$  à 1843  $\text{cm}^{-1}$ .
  - (a) Attribuez ces transitions aux branches observées.
  - (b) Déduisez-en  $B_0$  et  $B_1$ .
  - (c) Calculez alors les longueurs  $r_0$  et  $r_1$ . Commentaires.
6. La première harmonique du même isotopomère est centrée à 3724  $\text{cm}^{-1}$ .
  - (a) Commentez cette valeur.

- (b) Calculez la fréquence de vibration et la constante d'anharmonicité.
- (c) Évaluez alors  $v_{max}$ .
- (d) Évaluez l'énergie spectroscopique  $D_e$  et de dissociation chimique  $D_0$ .

### Problèmes liés à l'anharmonicité

On peut montrer (voir par exemple P. W. Atkins et R. S. Friedman *Molecular Quantum Mechanics*, chapitre 3) que pour un système de deux particules en interaction, le problème peut se ramener à l'équation de Schrödinger à une dimension avec un potentiel effectif

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

où  $V(r)$  est le potentiel d'interaction.

1. Justifiez l'appellation *potentiel centrifuge* pour la contribution dépendant de  $l$ .
2. A quelle observable est associé ce terme ?
3. Pour un vibreur, exprimez  $V(r)$  autour de la position d'équilibre  $r_e$ .
4. Développez alors le terme centrifuge autour de  $r_e$ . Retrouvez l'expression de la constante rotationnelle  $B$ .
5. La force centrifuge modifie la position d'équilibre  $r_e$ . En utilisant l'expression de  $V_{\text{eff}}$ , calculez cette nouvelle position d'équilibre  $\tilde{r}_e$ .
6. Retrouvez alors la forme de l'énergie d'un rotor en présence de distorsion centrifuge  $D$ .
7. Tout comme la position d'équilibre, la fréquence de vibration est *a priori* modifiée. Calculez  $\tilde{\omega}$  en fonction de  $\omega$ . Exprimez la constante d'anharmonicité  $\alpha_e$ .
8. Comment se manifeste le couplage ro-vibrationnel ? Retrouvez l'expression de la constante rotationnelle  $B_v$  dans l'état vibratoire  $v$ .

### Modes de vibrations de la molécule H<sub>2</sub>O

Nous proposons de déterminer les modes de vibration de la molécule d'eau en s'appuyant uniquement sur la théorie des groupes.

1. Recenser toutes les opérations de symétrie.
2. Nous travaillons dans l'espace réel, nous notons  $\Gamma_n$  une représentation de dimension  $n$  du groupe. Comme l'espace réel est choisi la dimension est  $3N$  où  $N$  est le nombre d'atomes constituant la molécule. Expliquez pourquoi nous pouvons écrire  $\Gamma_{3N} = \Gamma_{Vib} \oplus \Gamma_{Trans} \oplus \Gamma_{Rot}$  où  $\Gamma_{vib}, \Gamma_{Trans}$  et  $\Gamma_{Rot}$  sont respectivement la représentation vibrationnelle, translationnelle et rotationnelle.

3. A quel groupe de symétrie appartient la molécule d'eau ?
4. A présent nous allons déterminer  $\Gamma_{3N}$ , pour cela écrivons  $\Gamma_{3N} = \Gamma_N \otimes \Gamma_{xyz}$  où  $\Gamma_{xyz} = \Gamma_x \oplus \Gamma_y \oplus \Gamma_z$ . Déterminer le caractère de  $\Gamma_{3N}$  respectivement pour les symétries considérées. (On ajoute donc une nouvelle ligne  $\Gamma_{3N}$  à la table de caractères).
5. Déterminer les lignes de caractères pour  $\Gamma_{Trans}$  et  $\Gamma_{Rot}$ . En déduire la ligne de caractères pour  $\Gamma_{Vib}$ .
6. Nous allons maintenant décomposer  $\Gamma_{Vib}$  en une somme directe de représentations irréductibles, chaque représentation irréductible vibrationnelle représente un mode de vibration élémentaire. Nous écrivons l'expression générale  $\Gamma_{Vib} = \bigoplus_i n_i \Gamma_i$ . Où  $n_i$  indique le nombre de représentations irréductibles  $\Gamma_i$ . On peut démontrer que  $n_i = \frac{1}{g} \sum_k g_k \chi_{ik} \chi_{Rk}$  où  $g$  est l'ordre du groupe (nombre d'éléments),  $g_k$  est le nombre d'éléments de la classe  $k$ ,  $\chi_{ik}$  est le caractère de la classe dans la représentation irréductible et  $\chi_{Rk}$  est le caractère de la classe dans la représentation réductible. Déterminer la décomposition irréductible de  $\Gamma_{Vib}$ .
7. Conclure sur le nombre de modes de vibration de la molécule  $H_2O$ , quels sont leur symétrie ? Identifiez-les (en faisant un dessin par exemple).

## Spectroscopie électronique

### Quelques rappels

1. Rappelez à l'aide de schémas le principe de la théorie du champ cristallin.
2. Rappelez la série spectrochimique des ligands à champ décroissant.
3. Parmi les exemples  $ML_6$  suivants, quels sont les complexes à haut spin, bas spin ?  $[Mn(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Mn(H_2O)_6]^{3-}$ ,  $[Co(NH_3)_6]^{4+}$  et  $[CoF_6]^{3-}$ .

### Complexes métalliques simples

On considère deux complexes de l'ion  $Fe(II)$  : l'un diamagnétique et l'autre paramagnétique.

1. Donner toutes les configurations électroniques possibles pour l'ion  $Fe(II)$  à l'état fondamental dans un environnement octaédrique.
2. Les valeurs de  $\Delta_0$  ont été mesurées expérimentalement à 10300 et 33000  $cm^{-1}$ . Attribuez à chaque complexe son paramètre de champ cristallin.
3. On donne les transitions électroniques dans trois complexes octaédriques A, B et C d'un même métal :

TABLE I: Longueurs d'onde d'absorption de trois complexes.

complexe	A	B	C
$\lambda_1$ (nm)	671	374	571
$\lambda_2$ (nm)	440	307	446

- (a) Parmi les ions métalliques suivants,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{3+}$ , lesquels ne peuvent pas correspondre aux spectres indiqués ?
- (b) Quelle bande d'absorption utiliseriez-vous pour déterminer le paramètre de champ cristallin ? Quelles sont les valeurs de ce paramètre pour chacun des complexes ?

### Principe de Franck-Condon

1. Énoncez ce principe. Sur quelle hypothèse repose-t-il ? Quelles sont les implications expérimentales de ce principe ?
2. Développez l'opérateur moment dipolaire d'une molécule. Reliez-le au moment de transition dipolaire.
3. Calculez le moment de transition dipolaire en tenant compte les fonctions électroniques et vibrationnelles. A quoi correspond le facteur  $S = \langle v_f | v_i \rangle$  ? Donnez sa signification physique.
4. Calculez le facteur de Franck-Condon pour une transition 0-0 (vibrationnelle) en utilisant les fonctions d'onde suivantes :

$$\Psi_0 = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{1/2}}\right)^{1/2} \cdot e^{-y^2/2} \text{ et } \tilde{\Psi}_0 = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{1/2}}\right)^{1/2} \cdot e^{-\tilde{y}^2/2}$$

$$\text{avec } y = (R - R_e)/\alpha, \tilde{y} = (R - \tilde{R}_e)/\alpha, \text{ et } \alpha = (\hbar^2/mk)^{1/4}$$

5. Quand ce facteur est il maximum ? Application numérique :  $R_e = 228$  pm ,  $\tilde{R}_e = 266$  pm pour  $\text{Br}_2$  avec  $\nu = 250 \text{ cm}^{-1}$ .