

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE AUX COMPOSES DE COORDINATION

CHAPITRE I

SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

I - INTRODUCTION

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

II - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE

Voir cours « Spectroscopie » SMC4/ M14/ E2 , SMC5/ M19/ E2

II.1 - Rappels

II.1.1 - Transitions et règles de sélection

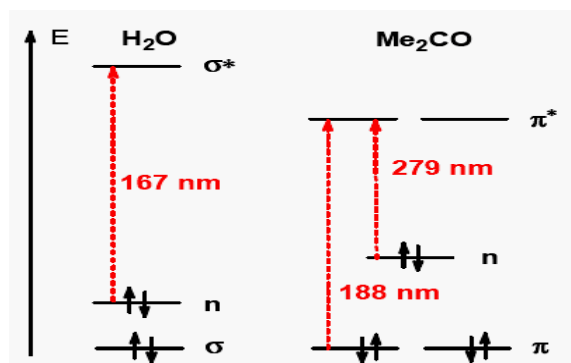
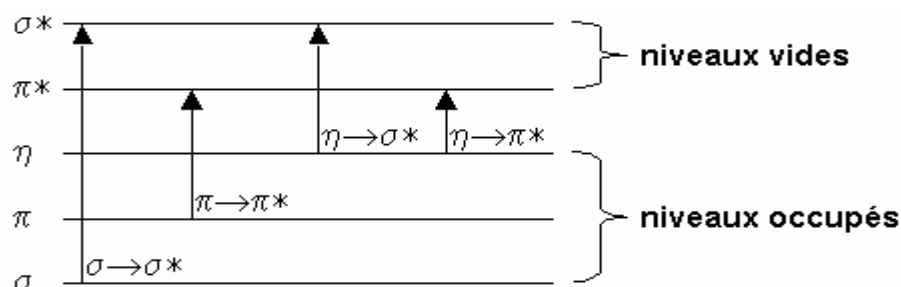
Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et une orbitale moléculaire excitée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$. En d'autres termes, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron.

II.1.2 - Types de transition et chromophores

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=O, C=C, ..).

La longueur d'onde d'absorption dépend fortement de la nature des orbitales mises en jeu.



Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ présentent une intensité relativement faible car elles sont en partie interdites.

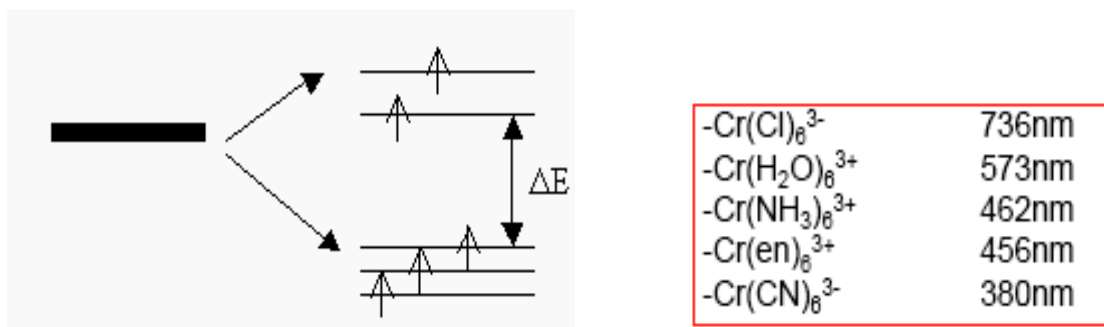
Chromophore	Exemple	Transition	λ_{\max} , nm	ϵ	Solvant
C=C	Ethylène	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	15000	hexane
C≡C	1-Hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
C=O	Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$	293	12	hexane
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
N=O	Nitrométhane	$n \rightarrow \pi^*$	275	17	éthanol
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5000	éthanol
C-X	Bromure de méthyle	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200	hexane

II.2 - Transitions d-d

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d.

En général, ces complexes sont colorés. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique). On parle de transition **d-d**.

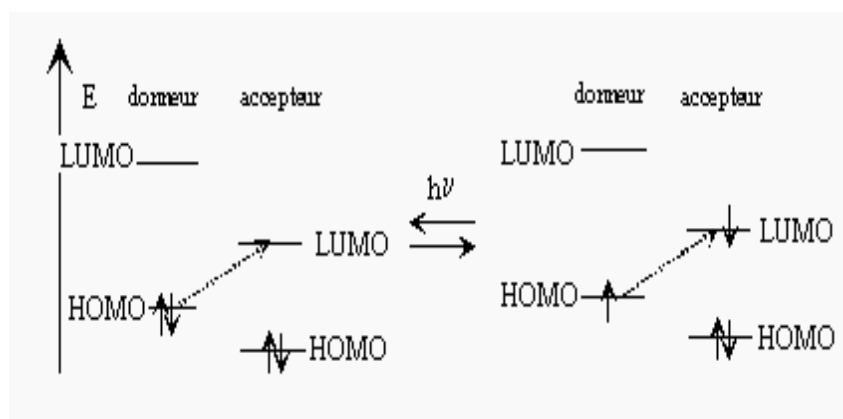
Les différences d'énergie entre les orbitales d qui interviennent dans ces transitions d-d, dépendent du métal, de son degré d'oxydation, de la géométrie de coordination et de la nature du ligand.



L'intensité des bandes correspondantes est généralement faible.

II.3 - Transitions de transfert de charge

Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), d'un niveau d'énergie proche. La transition est appelée transition de transfert de charge.



Mécanisme de transfert donneur-accepteur

HOMO : haute orbitale occupée

LUMO : Basse orbitale vide

La position de la bande d'absorption correspondante est fonction du **potentiel d'ionisation** du donneur et de l'**affinité électronique** de l'accepteur; la valeur de ϵ pour une telle transition est en général très grande.

III - DESEXCITATION DES MOLECULES – FLUORESCENCE ET PHOSPHORESCENCE

En absorbant un photon, la molécule passe de l'état fondamental à un état excité (phénomène qui dure 10^{-16} s). Une fois à l'état excité, la molécule ne pourra pas conserver son énergie pendant une très longue durée. Après l'étape d'absorption, l'énergie captée peut être restituée soit par un processus non-radiatif, soit par un processus radiatif (émission de photons).

III.1 - Processus non radiatif

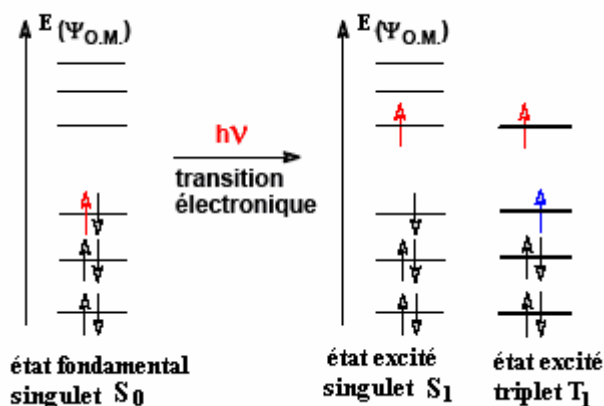
Le phénomène de relaxation non radiative ne fait pas intervenir de photons. Il a lieu par répartition, sur les molécules voisines, de l'énergie sous forme de chaleur (durant les collisions entre les molécules).

III.2 - Processus radiatif

Lorsque la molécule absorbe de l'énergie, elle passe d'un état électronique fondamental E_0 (du niveau vibrationnel le plus bas, qui est le plus stable) à un état excité E_1 ou E_2 .

A l'état fondamental, tous les électrons d'une molécule ont des spins appariés. La molécule est dans un état singulet noté S_0 .

Une transition électronique revient à promouvoir un électron dans une orbitale vacante d'énergie supérieure. On obtient une configuration avec deux électrons non appariés qui peuvent être de spins antiparallèles (état singulet noté S_1 pour le niveau énergétique E_1 , S_2 pour le niveau énergétique E_2 ...) ou de spins parallèles (état triplet noté T_1 ou T_2 ...). Considérons dans ce qui suit uniquement les états excités S_1 et T_1 .



Dans le cas des processus radiatifs, le retour à l'état électronique fondamental S_0 se fait avec émission d'un photon dans le domaine de l'UV-visible. Ces processus sont appelés la **fluorescence et la phosphorescence**. Si l'émission de lumière est immédiate après absorption c'est-à-dire après excitation, on a affaire à la fluorescence (retour de la molécule à son état de vibration fondamental) mais si elle est retardée : c'est le phénomène de phosphorescence.

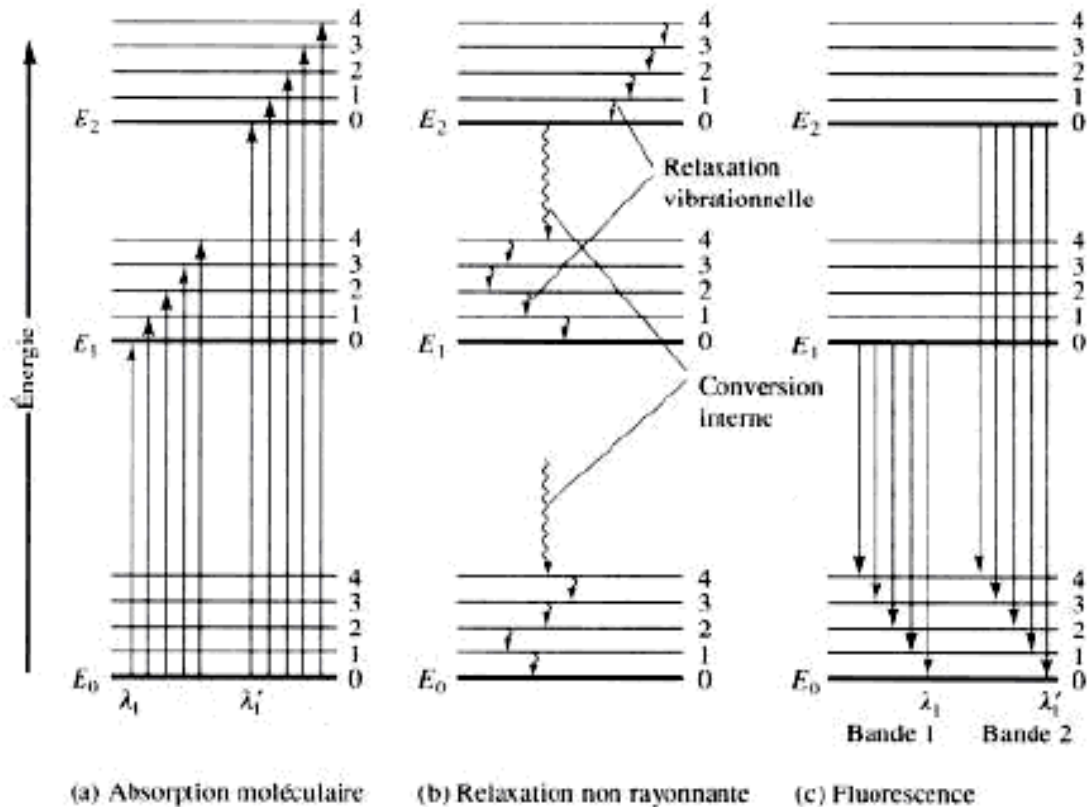
III.2.1 - Fluorescence

La fluorescence est l'émission de lumière correspondant au saut d'énergie de l'état excité singulet S_1 à l'état fondamental singulet S_0 ($S_1 \rightarrow S_0$).

La molécule, initialement au repos dans l'état électronique fondamental S_0 , se trouve portée instantanément après absorption d'un photon dans un des états v_i de l'état S_1 . Très rapidement (10^{-12} s), par des processus dits de conversion interne, la molécule rejoint sans émettre de photon l'état v_0 du niveau S_1 .

Ce n'est qu'à partir de là qu'intervient l'étape de fluorescence (10^{-9} à 10^{-7} s) : la molécule retourne dans l'un des états vibrationnels de l'état S_0 initial en émettant de la lumière.

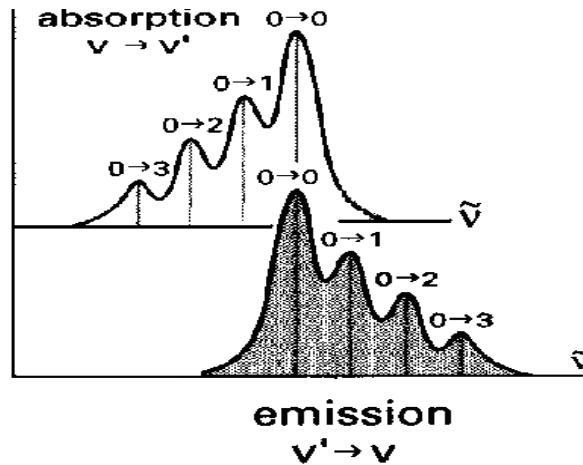
Au cours de la fluorescence qui accompagne le retour à l'état initial, la molécule peut conserver une partie de l'énergie reçue sous forme d'énergie vibrationnelle. Cet excès d'énergie de vibration est dissipé par collisions ou autres processus non radiatifs appelés mécanismes de relaxation vibrationnelle.



Il y a plusieurs niveaux vibrationnels d'arrivée (au niveau de l'état fondamental) pour l'électron = la fluorescence correspond à un spectre de bandes. Le spectre de fluorescence ne coïncide pas avec le spectre d'absorption.

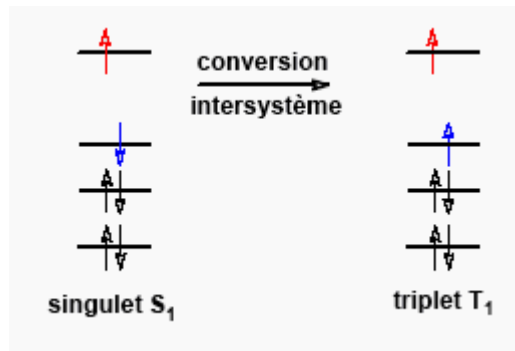
Les bandes correspondantes pour une molécule donnée sont caractérisées par :

- Une symétrie en miroir observée entre le spectre d'absorption et le spectre de fluorescence
- Une structure fine notée en raison des transitions vers différents niveaux de vibration.
- La transition 0-0 correspond à l'énergie la plus petite en absorption et à l'énergie la plus grande en fluorescence.

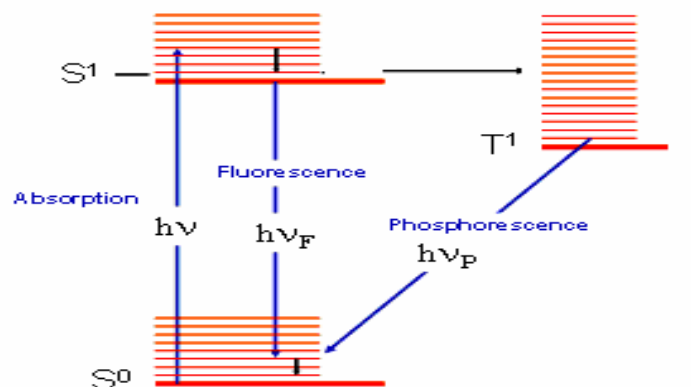


III.2. 2 - Phosphorescence

L'absorption d'un photon ne change pas le spin de l'électron (S_1). Si la relaxation vibrationnelle est assez lente, on assiste au retournement de spin de l'électron (conversion intersystème) pour conduire à un état T_1 un peu plus stable que l'état S_1 .

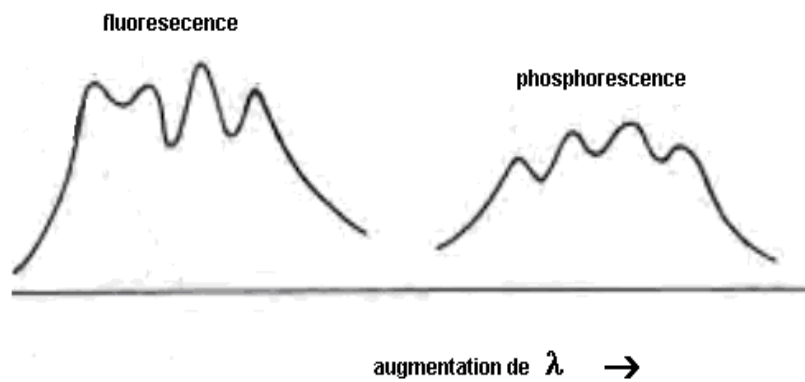


Le retour à l'état fondamental implique un nouveau retournement de spin ($T_1 \rightarrow S_0$). Cette désexcitation radiative est peu probable, donc lente. La durée de vie de la phosphorescence peut aller de quelques secondes à plusieurs heures.



Par comparaison à la bande de fluorescence, la bande de phosphorescence :

- présente également une structure fine
- est située à des longueurs d'onde plus grandes
- est plus faible car la transition $T \rightarrow S$ est interdite par le spin



Les phénomènes de désexcitation étudiés sont regroupés sur la figure suivante :

