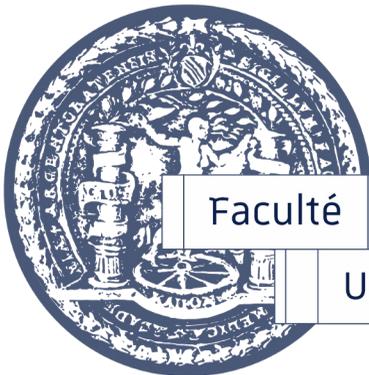


MOTS FLÉCHÉS

UE3A

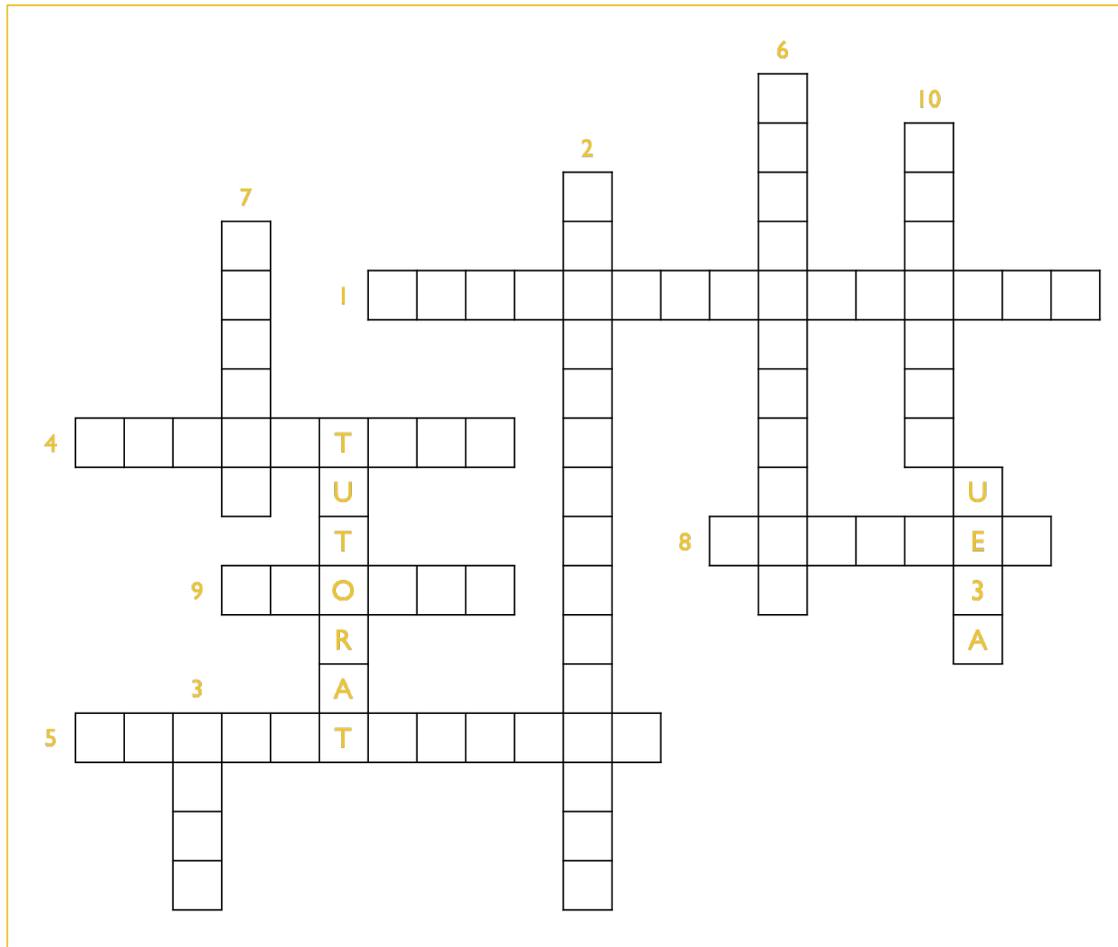
Optique corpusculaire



Faculté de **médecine**

Université de Strasbourg





9 – Déplacement expliquant le décalage entre les spectres d'absorption et le phénomène de fluorescence.

10 – Loi selon laquelle le spectre d'émission est indépendant de la longueur d'onde excitatrice.

1 – Effet découvert par Einstein, impliquant une libération d'électrons par une plaque soumise à une lumière monochromatique.

2 – Émission lumineuse résultant du retour d'un électron d'un état triplet à l'état fondamental.

3 – Loi notée : $I = I_0 \cdot 10^{-acl}$.

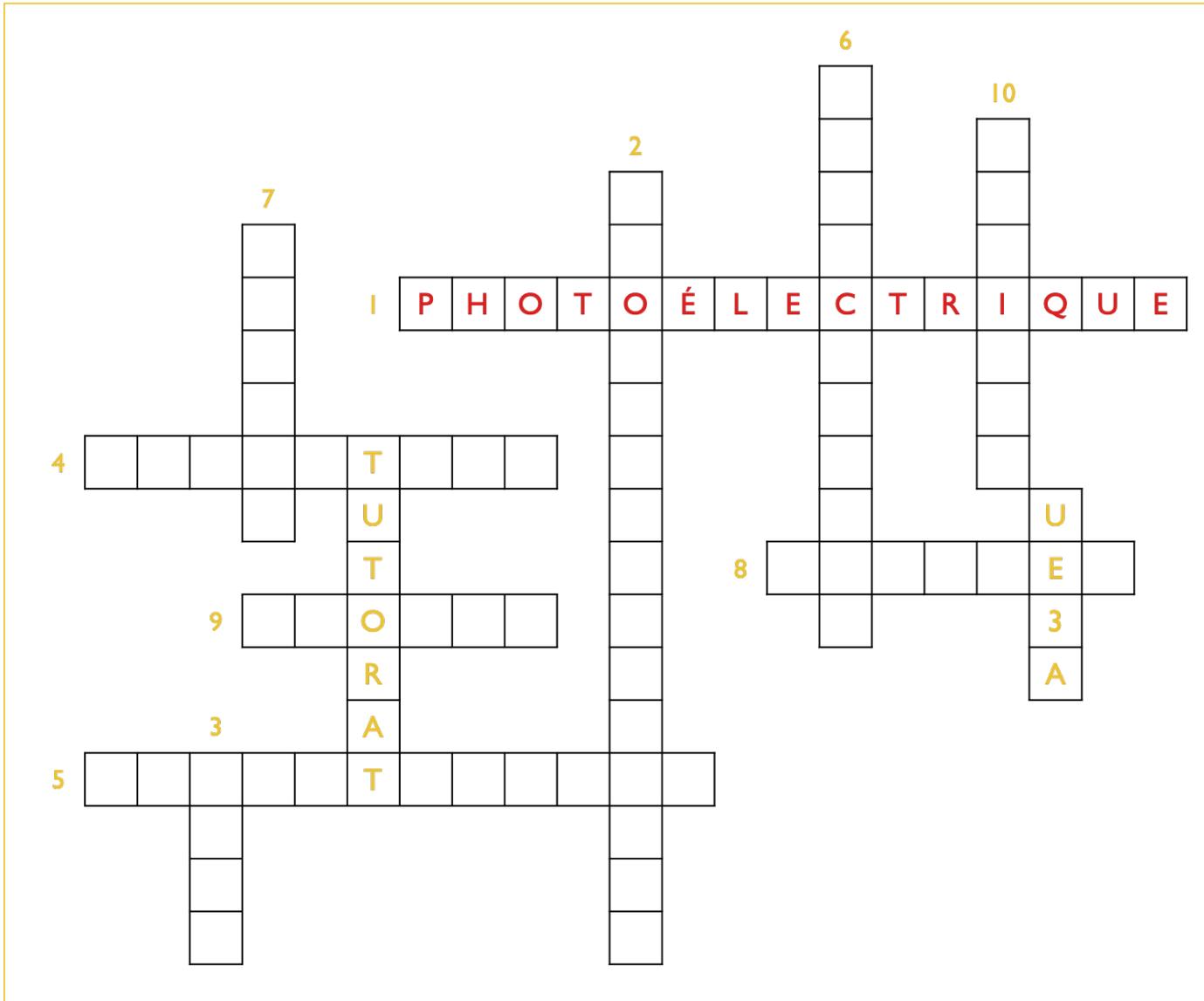
4 – Dans une molécule, chaque électron est soumis à des forces électriques attractives et répulsives et se trouve dans un puit de

5 – Il existe 3 type de mouvements internes : électronique, ... et rotationnel.

6 – La spectroscopie ... fait intervenir deux niveaux (électroniques et vibrationnels).

7 – Les spectres de ... sont caractéristiques des spectres moléculaires.

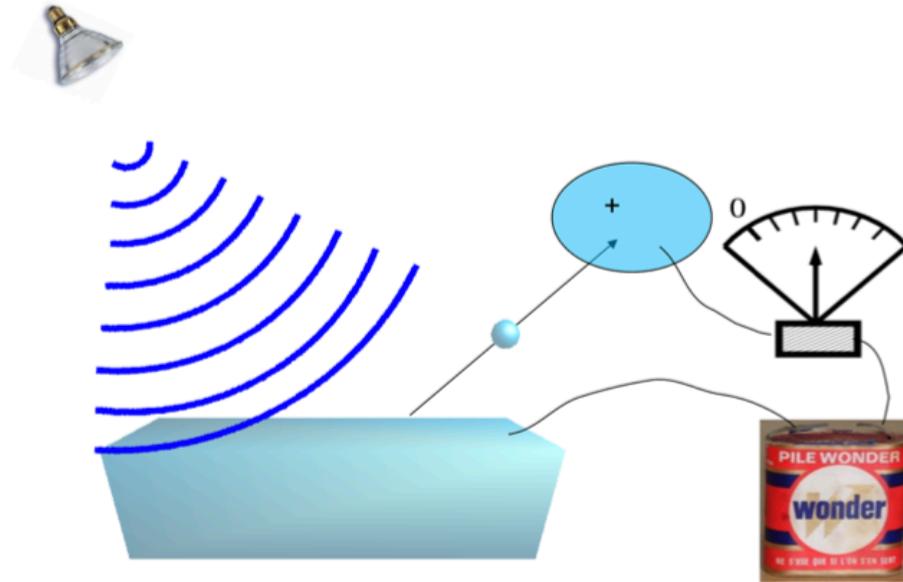
8 – État correspondant à l'état de l'électron excité ayant un spin inversé.



I – Effet découvert par Einstein, impliquant une libération d'électrons par une plaque soumise à une lumière monochromatique.

I – Effet découvert par Einstein, impliquant une libération d'électrons par une plaque soumise à une lumière monochromatique.

Cet effet est mis en évidence en éclairant une plaque avec une **lumière monochromatique**. Cela libère des **photoélectrons**.



Pré-requis :

- L'énergie est émise par **paquet d'énergie**, qu'on appelle le **photon** :
 $E = h\nu$.
- Lorsqu'on **augmente l'intensité** du courant, on augmente le **nombre de paquet d'énergie envoyé**, mais pas l'énergie d'un seul photon.
- Lorsqu'on **change la couleur** ($= \lambda$), on change **l'énergie** des photons puisque $E = \frac{hc}{\lambda}$.

Effet photoélectrique : théorie ondulatoire de la lumière

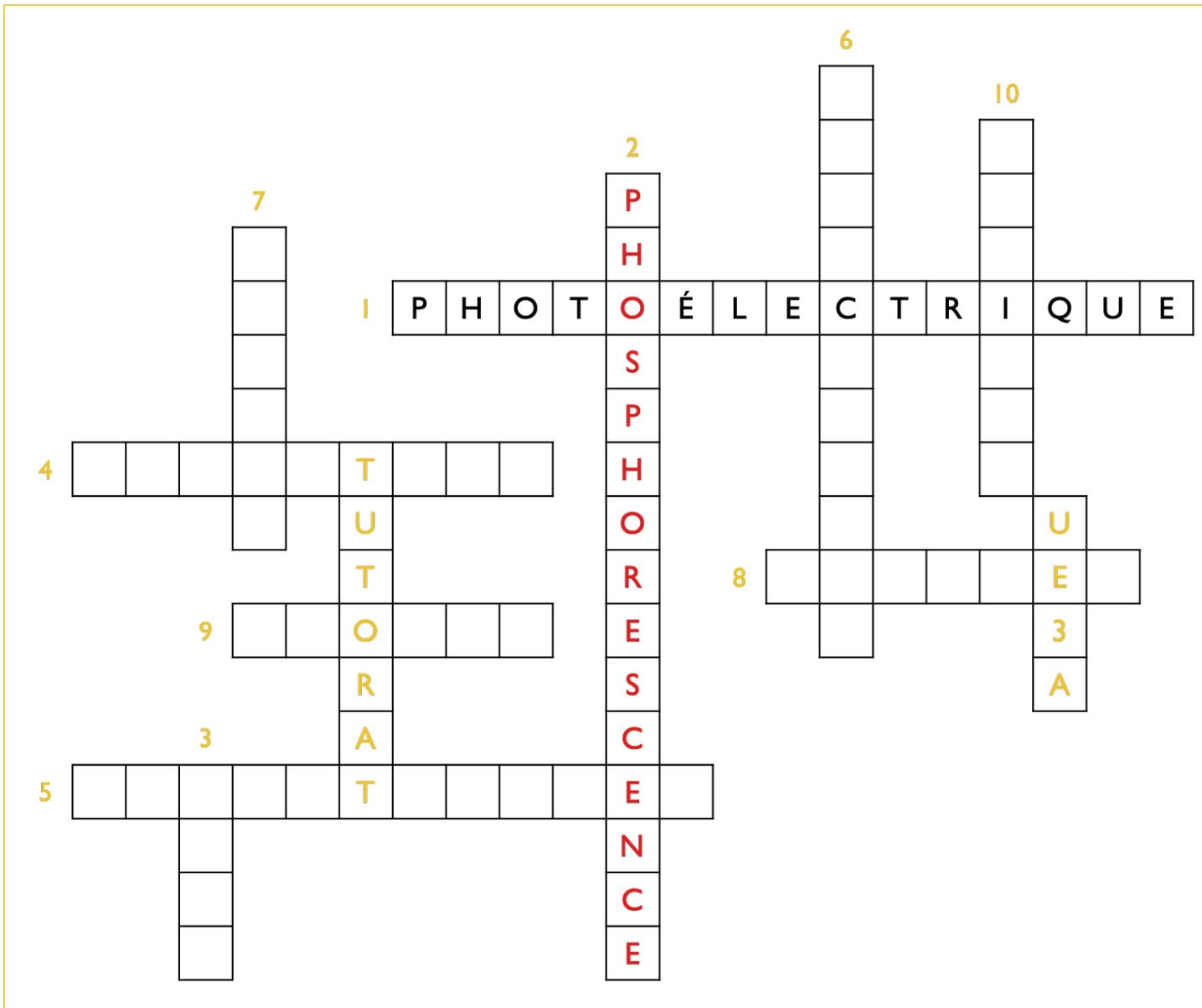
3 problèmes se posent :

- **L'énergie cinétique** des photoélectrons **n'augmente pas** avec l'intensité du faisceau incident : constante K_{\max}
- **L'effet photoélectrique** devrait se produire à **n'importe quelle fréquence** de la lumière si celle-ci est suffisamment intense.
 - constat : il existe une **fréquence de coupure**.
- Aux faibles intensités : **délai** attendu entre **collision** de la lumière et **émission** de photoélectrons car l'électron absorbe peu d'énergie
 - constat : il n'y a **aucun délai**.

Effet photoélectrique : théorie quantique

3 problèmes se posent :

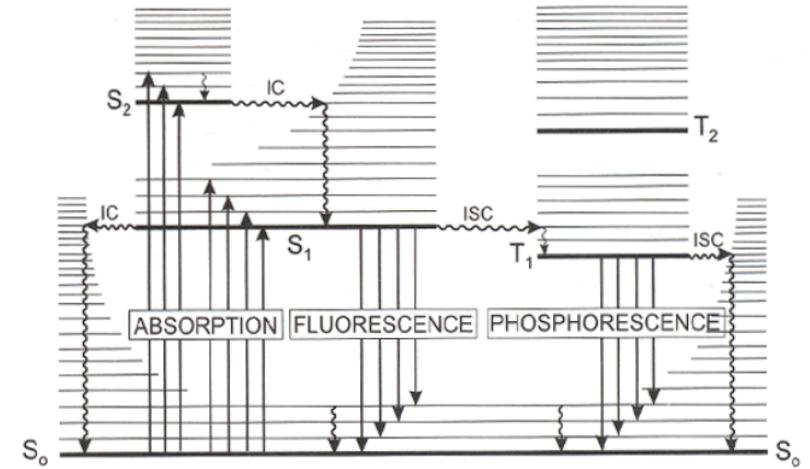
- L'énergie cinétique des photoélectrons dépend de l'énergie transmise et donc de l'énergie transportée par les photons, **pas de leur nombre**.
- L'énergie est transportée par des photons et doit au minimum être égale à l'énergie qui maintient l'électron dans la cible : travail d'extraction φ ou W_0 . On rappelle que la **fréquence** détermine l'énergie transportée par un photon.
- L'électron n'absorbe pas « peu d'énergie », il absorbe toute l'énergie du photon présente sous la forme d'un **paquet concentré**. Si elle est suffisante alors il y a un **effet photoélectrique**.



2 – Émission lumineuse résultant du retour d'un électron d'un état triplet à l'état fondamental.

2 – Émission lumineuse résultant du retour d'un électron d'un état triplet à l'état fondamental.

- La **phosphorescence** est une voie de désexcitation **radiative** à partir de l'état **triplet**.
- La **conversion inter-système (ISC)** correspond à une désexcitation à partir d'un **état triplet**. C'est une voie **non-radiative**.



On note que pour éviter la conversion inter-système et observer un phénomène de **phosphorescence**, il faut se placer à **basse température** pour empêcher les collisions.

3 – Loi notée : $I = I_0 \cdot 10^{-acl}$.

La **loi de Beer** permet de déterminer l'absorption de la lumière par une **solution** :

$$I = I_0 \cdot 10^{-acl}$$

Avec :

a le coefficient

d'extinction/absorption ($\text{g.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

c la concentration (en g.L^{-1})

l la longueur de la cuve (en cm)

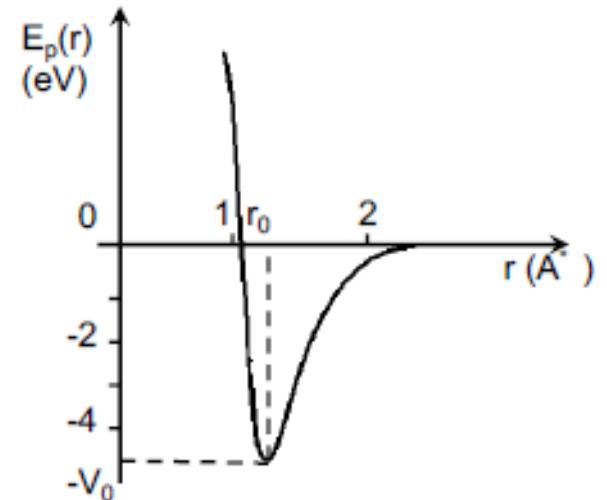
À noter que l'unité de a **dépend** de c et l . Ainsi, si la concentration est exprimé en mol.L^{-1} , on exprimerait le coefficient d'extinction en $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (on le note d'ailleurs ϵ , le coefficient d'absorption **molaire** qui dépend de la longueur d'onde λ).

Remarque : on utilise en général la **loi de Beer-Lambert**. La loi de **Lambert** est la loi générale régissant l'absorption de la lumière par un milieu.

4 – Dans une molécule, chaque électron est soumis à des forces électriques attractives et répulsives et se trouve donc dans un puit de

- **Force attractive** : le noyau chargé **positivement** attire l'électron chargé **négativement**.
- **Force répulsive** : les électrons se **repoussent** entre eux.

On note que ces **puits de potentiels** déterminent la **taille** de la molécule et les **transitions électroniques** les plus probables.

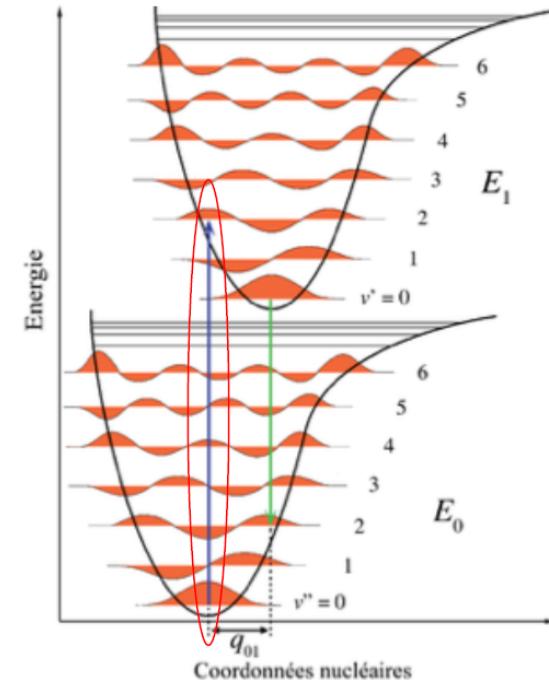


Principe de Franck-Condon

Les **transitions électroniques** étant très rapides comparés aux **mouvements nucléaires**, les transitions les plus probables sont celles qui engendrent des **modifications minimales** des coordonnées nucléaires.

Ces coordonnées nucléaires étant fixées par le **puits de potentiel**.

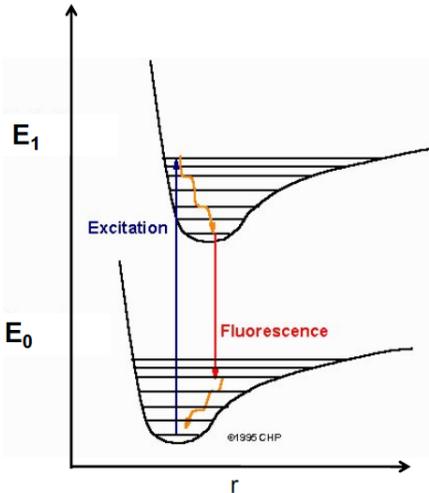
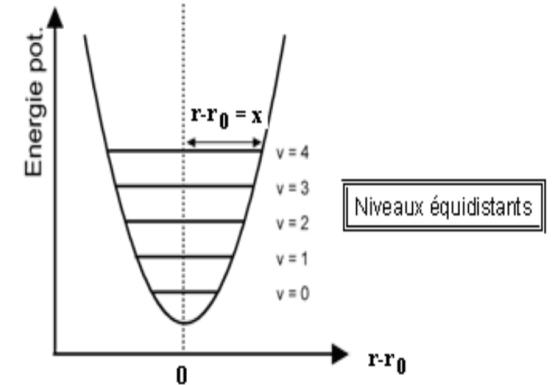
Remarque : ce principe est juste une connaissance bonus.



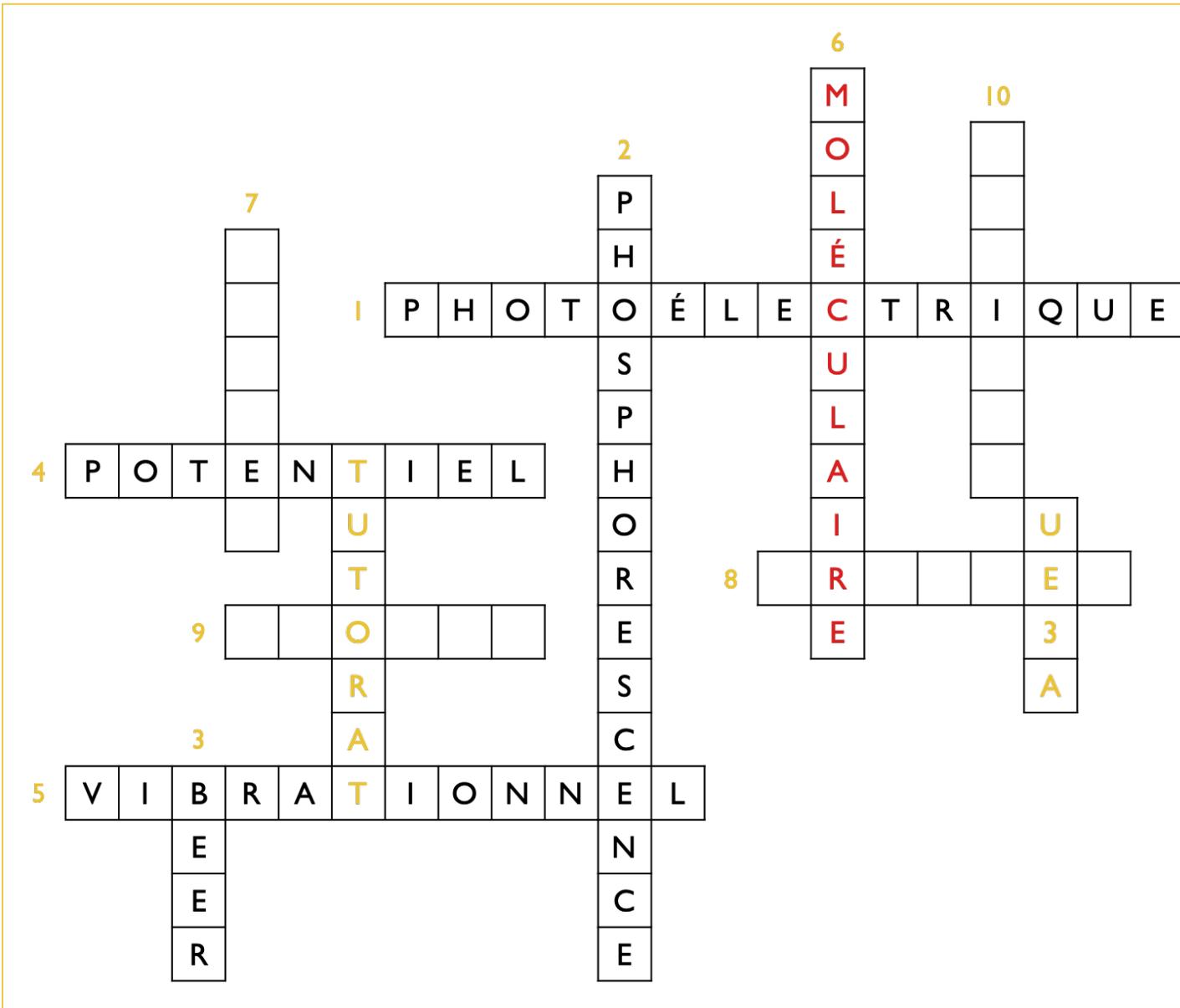
5 – Il existe 3 type de mouvements internes : électronique, ... et rotationnel.

Ces trois types d'énergies sont quantifiés et donc **l'énergie interne** d'une molécule est quantifiée.

- Entre les niveaux **électroniques** : 2-10 eV
- Entre les niveaux **vibrationnels** : 0,02 à 0,5 eV
- Entre les niveaux **rotationnels** : 10^{-3} eV



À température ambiante, l'énergie due aux chocs des molécules est insuffisante pour peupler les niveaux d'énergie **électroniques** et **vibrationnels** supérieurs.



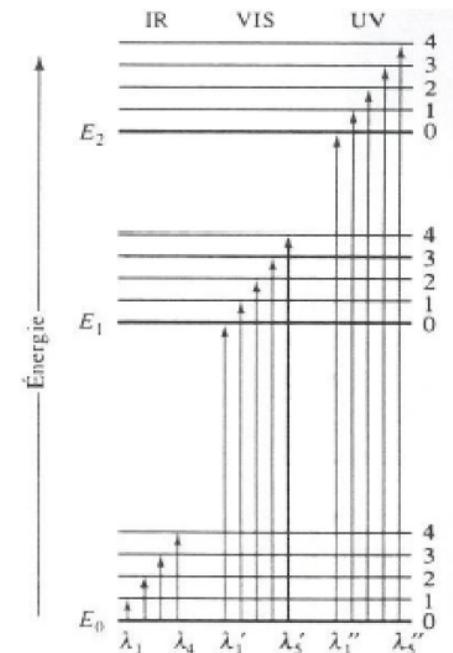
6 – La spectroscopie ... fait intervenir deux niveaux (électroniques et vibrationnels).

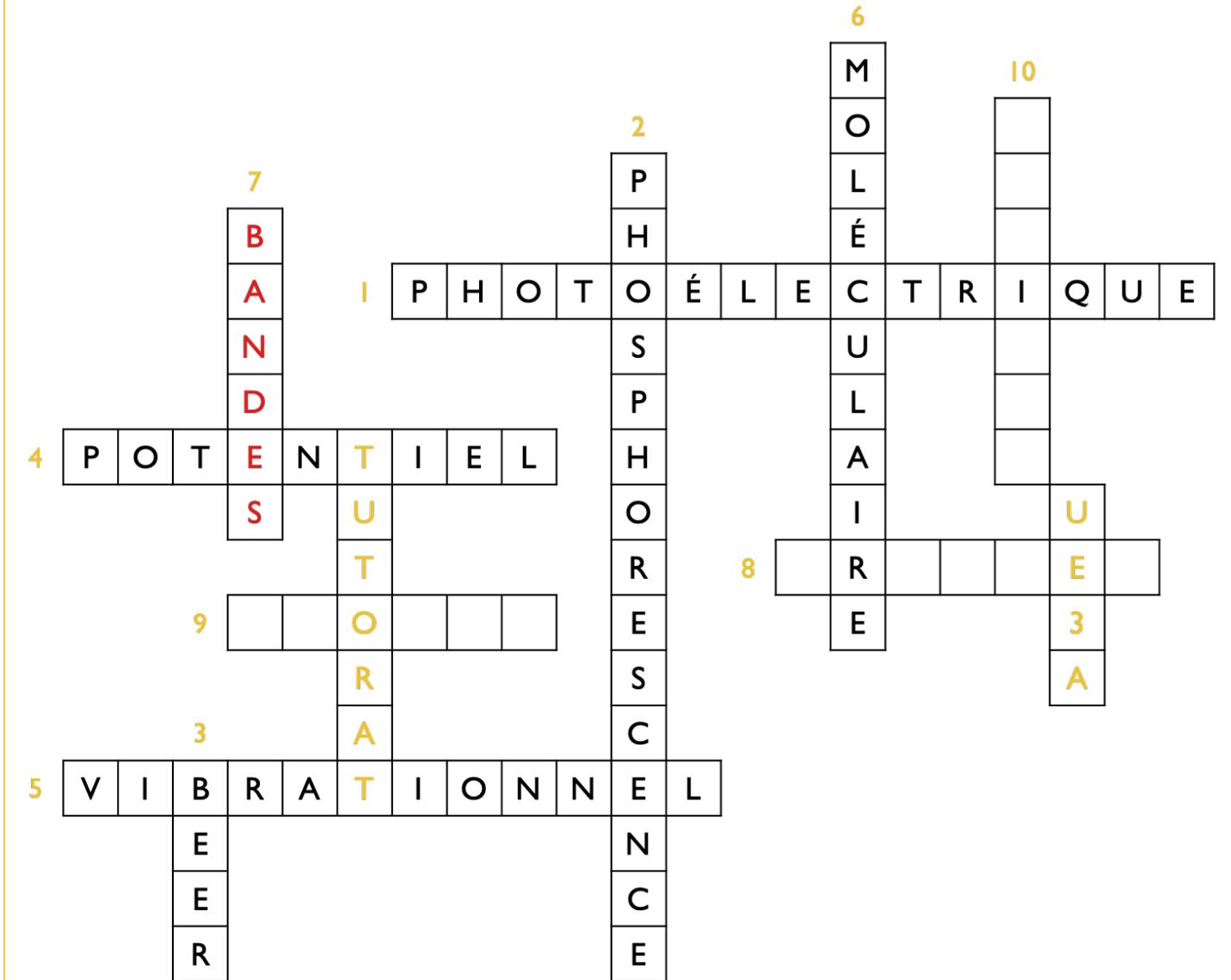
6 – La spectroscopie ... fait intervenir deux niveaux (électroniques et vibrationnels).

- **Spectroscopie atomique** : le seul moyen dont dispose l'atome pour accroître son énergie interne est qu'un électron d'une **couche externe** passe sur une **orbite plus éloignée** normalement vide.
- **Spectroscopie moléculaire** : les spectres sont **plus complexes** car deux niveaux peuvent intervenir.

Remarque :

- les niveaux **rotationnels** sont négligés
- les niveaux **vibrationnels** sont équidistants les uns des autres.
- Sur ces diagrammes d'énergie, on représente des **différences d'énergies** et non pas des énergies absolues



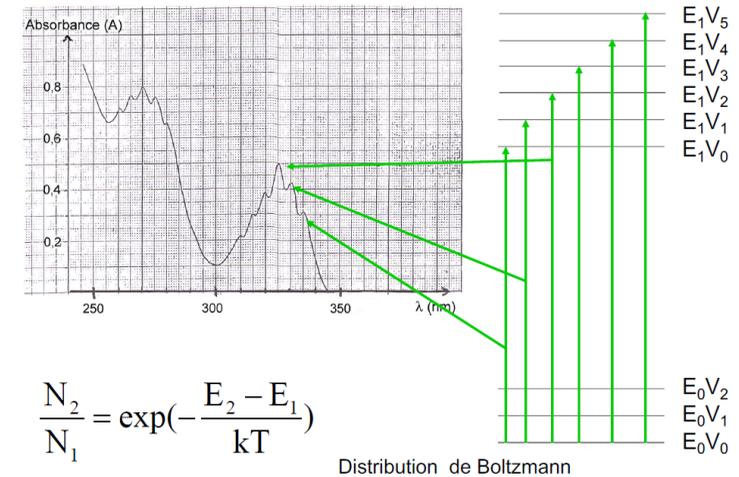


7 – Spectres de ...
 sont
 caractéristiques
 des spectres
 moléculaires.

7 – Spectres de ... sont caractéristiques des spectres moléculaires. .

En théorie, les **états quantifiés** devraient nous donner des **spectres de raies**.

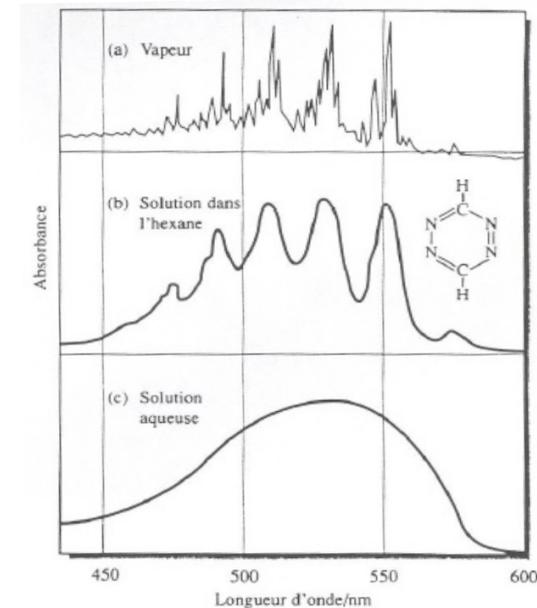
On s'aperçoit alors que ce n'est pas le cas pour les **molécules** qui nous donnent des **spectres de bandes** car les niveaux sont très proches et les raies sont accolées.

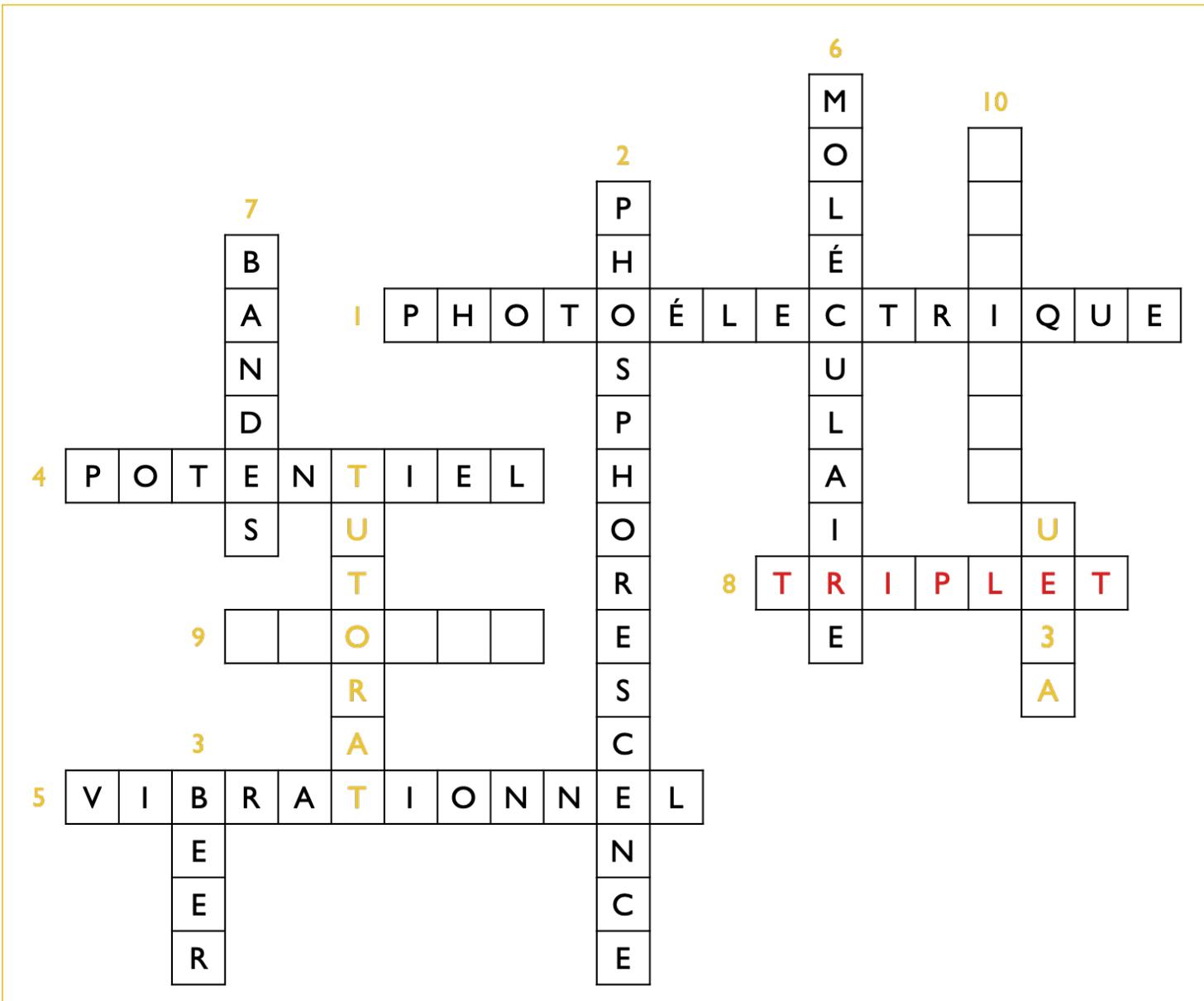


On perd alors en précision et à l'extrême, les spectres peuvent ne plus être assez structurés pour permettre l'identification des composés.

De plus, la forme des spectres dépend **de l'état physique** dans lequel se trouve la molécule **absorbante** :

- **Gaz** : on peut voir les **pics** des **états rotationnels** car il y a beaucoup moins de choc entre les molécules que dans un solvant et les molécules sont très diluées.
- **Solution** : la liberté de rotation des molécules a beaucoup diminuée et donc les transitions de **niveaux rotationnels** ne sont plus visibles.
- Les **interactions solutés-solvants** modifient les énergies des états **vibrationnels** et sont responsables d'un élargissement des raies d'autant plus important que le solvant est **polaire**.





8 – État correspondant à l'état de l'électron excité ayant un spin inversé.

8 – État correspondant à l'état de l'électron excité ayant un spin inversé.

Les électrons sont **par paires** dans les orbitales atomiques. Lors de l'absorption, un électron va passer sur une orbitale d'énergie **plus élevée** et le second **reste** à **l'état fondamental**.

Soit :

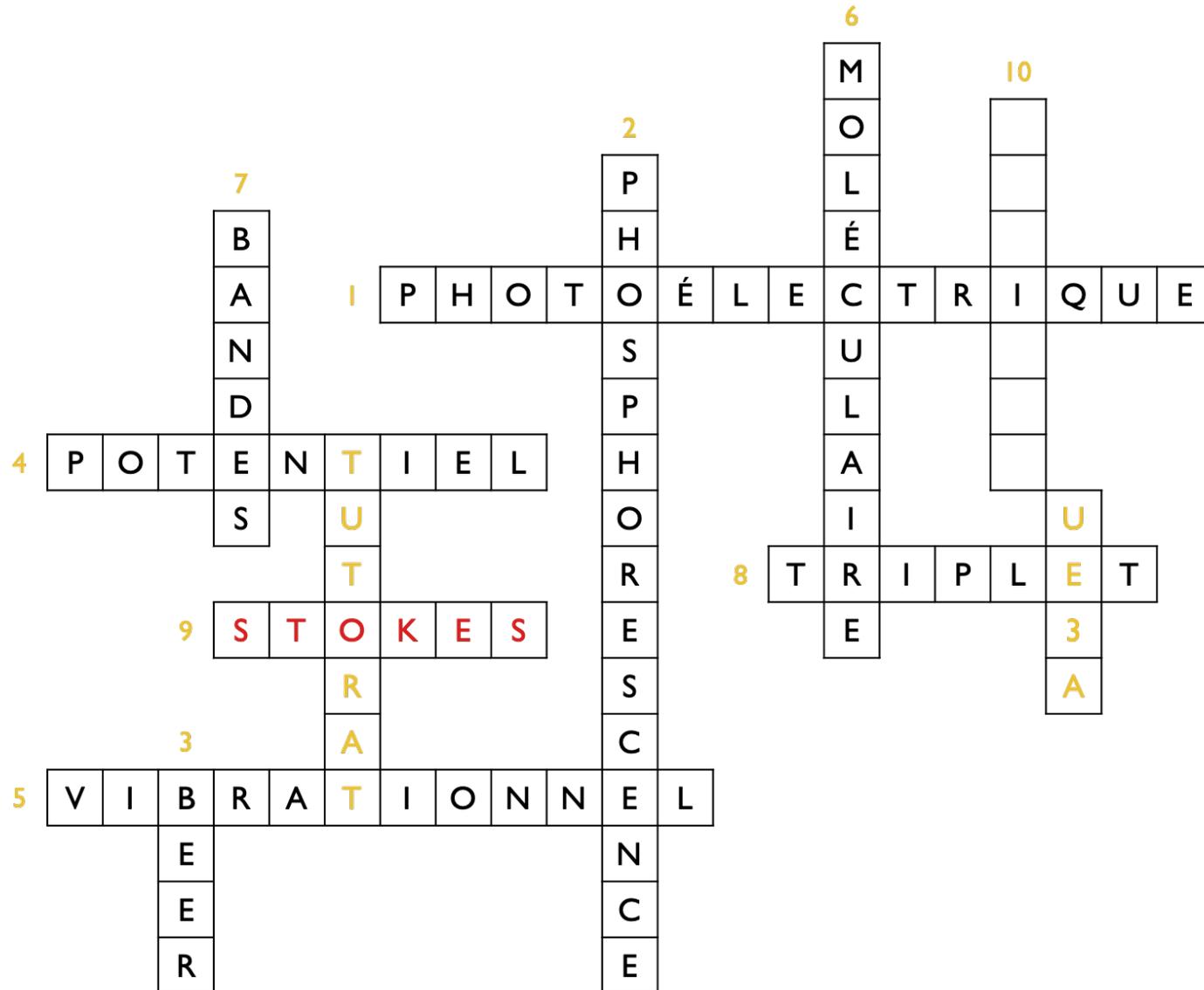
- il garde son **spin anti-parallèle** quand il passe à l'état excité et se trouve donc dans l'état **singulet**.
- il y a une **inversion du spins** et les deux électrons (à l'état fondamental et à l'état excité) sont **parallèles**. L'électron se trouve alors dans l'état **triplet**.

Etat triplet et échelle des temps

Un électron à **l'état triplet** ne peut pas revenir à l'état fondamental à cause du principe **d'exclusion de Pauli** ce qui explique la longue durée de vie d'un électron dans un état triplet.

Durée de vie :	
Un niveau électronique	10^{-9} s
Un niveau vibrationnel	10^{-12} s
Un niveau triplet	10^{-6} s à 1 s

L'absorption, quant à elle, est **instantanée** (10^{-15} s).



9 – Déplacement expliquant le décalage entre les spectres d'absorption et le phénomène de fluorescence.

9 – Déplacement expliquant le décalage entre les spectres d'absorption et le phénomène de fluorescence.

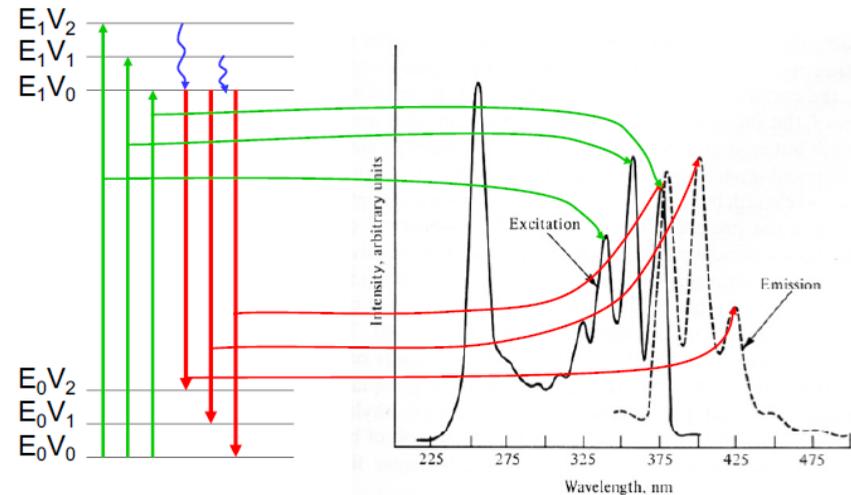
Lors de l'absorption, l'électron va passer à un niveau d'énergie **électronique** élevé et à un niveau d'énergie **vibrationnel** élevé :
par exemple : S1, v3

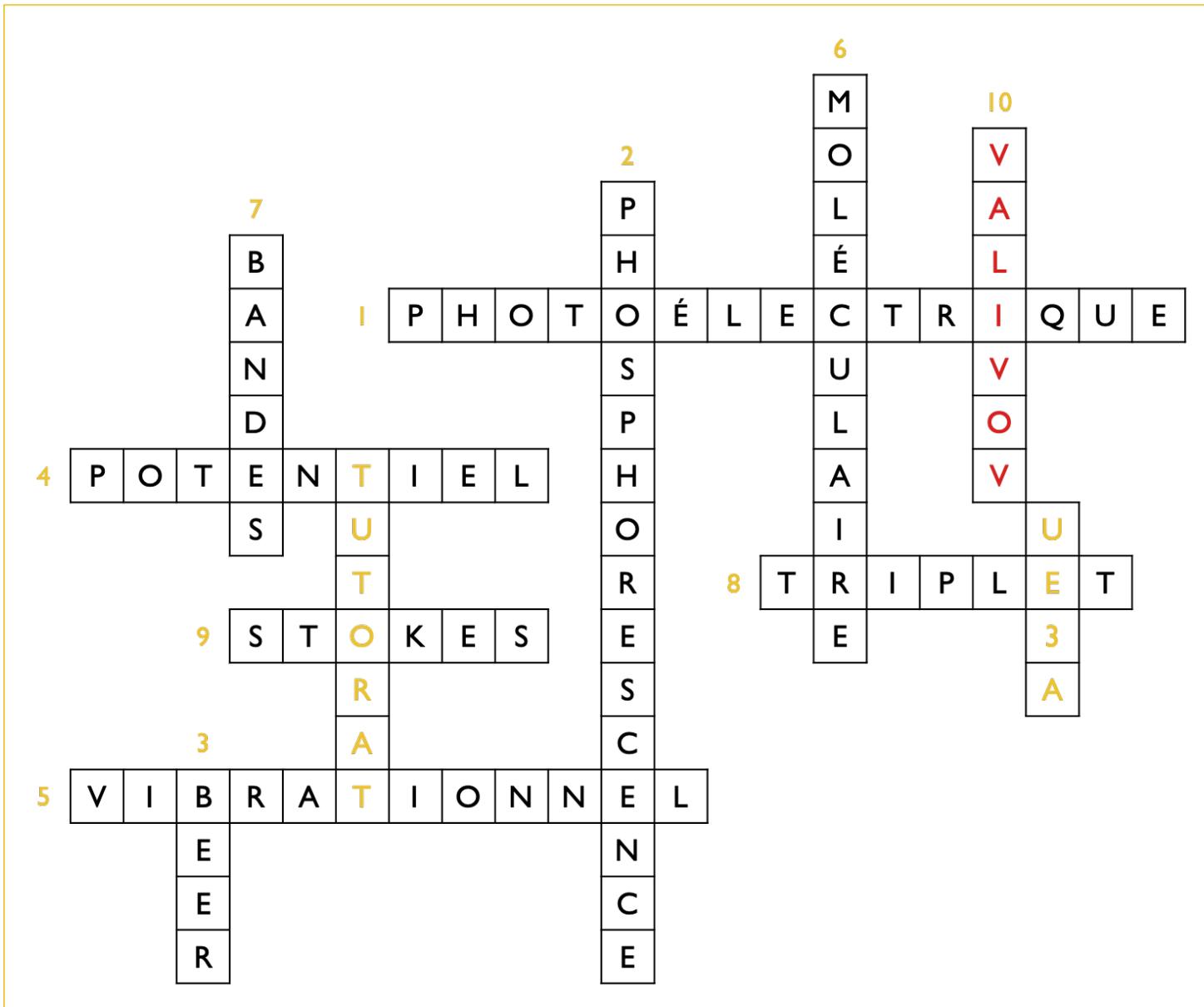
Fluorescence : voie de désexcitation **radiative** à partir d'un état singulet et du niveau d'énergie **vibrationnel** le plus faible pour un niveau d'énergie **électronique donné** :
par exemple : S1, **v0**.

Déplacement de Stokes

On doit donc passer du niveau d'énergie vibrationnel v_3 à v_0 . Cette transition explique le **déplacement de Stokes** car l'onde émise aura déjà perdue une partie de son énergie sous la forme d'une **désexcitation vibrationnel**.

Lors de la **fluorescence**, l'électron peut aller vers plusieurs niveaux d'énergie **vibrationnels**, ce qui explique la symétrie miroir.



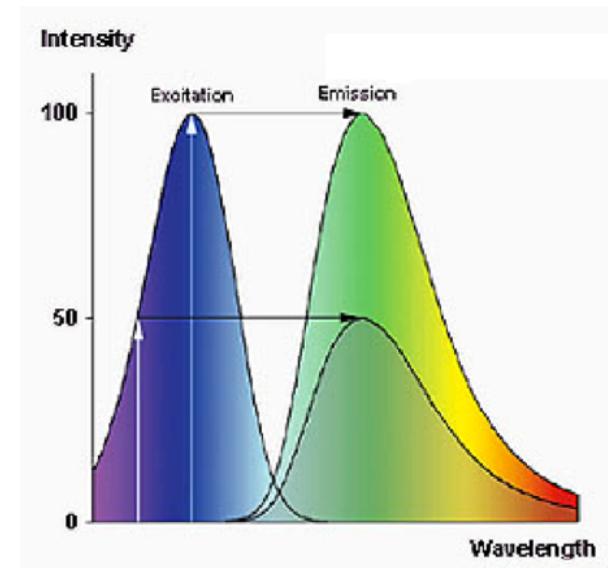


10 – Loi selon laquelle le spectre d'émission est indépendant de la longueur d'onde excitatrice.

10 – Loi selon laquelle le spectre d'émission est indépendant de la longueur d'onde excitatrice.

On aura donc le **même spectre d'émission**, quelque soit les conditions d'excitation (car on est parti du même point). Seule **l'intensité** va varier.

Ainsi, le spectre de fluorescence est **indépendant** de la **longueur d'onde d'excitation**.



Exemple :

- On envoie une longueur d'onde qui est peu absorbée : peu d'électrons vont passer à un niveau d'énergie électronique **élevé**.
- Ceux qui sont à un **état d'énergie élevé** vont subir une **déexcitation vibrationnel** pour se placer sur un niveau d'énergie **vibrationnel nul** et par la suite, se déexciter par un phénomène de **fluorescence**.

On aura donc le **même spectre d'émission** seulement, on est parti avec **moins** d'électrons excités.

GRILLE FINALE

