

### III Spectroscopie moléculaire : Atkins p 463, Hollas p103, Brown p21-56

#### III.1. Introduction :

L'énergie d'une molécule peut varier, non seulement lors de transitions électroniques comme les atomes, mais aussi par modification de ses états de rotation et vibration. Les spectres moléculaires sont plus complexes que les spectres atomiques, et des informations structurales (forces, longueurs, angles de liaison, moments dipolaires) peuvent être extraites.

#### III.2. Hamiltonien moléculaire et niveaux d'énergie :

##### III.2.a. Hamiltonien moléculaire :

$$H_{mol} = \underbrace{-\sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \Delta_n}_{\text{énergie cinétique des noyaux } T_n} - \underbrace{\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i}_{\text{énergie cinétique des électrons } T_e} - \underbrace{\sum_{n,i} \frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{in}}}_{\text{attraction électrons noyaux } V_{en}} + \underbrace{\sum_n \sum_{n' < n} \frac{Z_n Z_{n'} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{nn'}}}_{\text{répulsion entre noyaux } V_{nn'}} + \underbrace{\sum_i \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{répulsion entre électrons } V_{ee}}$$

$$H_{mol} = T_n + T_e + V_{en} + V_{nn} + V_{ee}$$

##### III.2.b. Approximation de Born-Oppenheimer : Hollas p19, Brown p9

Les noyaux, beaucoup plus lourds que les électrons, se déplacent si lentement par rapport aux électrons qu'on peut considérer les noyaux comme fixes (analogie hippopotames - mouches). Les variables électroniques et nucléaires peuvent, dans cette approximation, être séparées et  $\psi_{mol}(r,R) = \psi_n(R) \cdot \psi_e(r,R)$ . Les coordonnées des noyaux n'interviennent plus alors qu'en tant que paramètres dans l'hamiltonien électronique  $H_e = T_e + V_{en} + V_{ee}$ . La résolution de l'équation de Schrödinger relative aux électrons pour des valeurs des coordonnées nucléaires R fixées fournit  $E_e(R)$  et  $\psi_e(r,R)$ . Les valeurs de  $E_e(R)$  contribuent au potentiel dans lequel les noyaux se meuvent.

##### III.2.c. Niveaux d'énergie et les différentes spectroscopies :

L'énergie totale de la molécule s'écrit donc :  $E_{mol} = E_e(R) + E_n(R)$ .

D'autre part, les mouvements de translation, rotation et vibration des différents noyaux de la molécule peuvent également être séparés :

$$\psi_n = \psi_{trans} \cdot \psi_{rot} \cdot \psi_{vib} \text{ et } \psi_{mol}(r,R) = \psi_{trans}(R) \cdot \psi_{rot}(R) \cdot \psi_{vib}(R) \cdot \psi_e(r,R)$$

$$E_n = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} \text{ et } E_{mol} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_e$$

On peut alors traiter séparément les différentes spectroscopies : rotationnelle, vibrationnelle, électronique.

Ordre de grandeur des énergies :

$$\begin{array}{ccc} E_e & \gg & E_{vib} & \gg & E_{rot} \\ \text{UV-visible} & & \text{IR} & & \text{Micro-ondes, IR lointain} \\ 13000-50000 \text{ cm}^{-1} & & 40-4000 \text{ cm}^{-1} & & 1 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Par la suite, on distinguera les spectroscopies d'absorption-émission (micro-ondes, IR, UV-visible) de la spectroscopie Raman.

#### III.3. Spectroscopie rotationnelle :

Les spectres de rotation pure (dans lesquels seul l'état rotationnel de la molécule change) sont observés avec des échantillons en phase gazeuse, à faible pression (minimisation des collisions).

On se place dans le cadre du rotateur rigide : on suppose que la molécule ne se déforme pas au cours de la rotation (angles et longueurs de liaison constants).

### III.3.a. Molécules diatomiques :

#### III.3.a.i. Hamiltonien de rotation :

L'hamiltonien de rotation est une composante de l'énergie cinétique des noyaux et s'écrit :

$$H_{rot} = \frac{\vec{J}^2}{2I}, \quad \text{avec} \quad \vec{J} \text{ moment cinétique de rotation}$$

$$I = \sum_i M_i R_i^2 = \mu R_{\text{éq}}^2 \text{ moment d'inertie de la molécule diatomique}$$

$R_i$  est la distance de l'atome  $i$  au centre de gravité du système, par lequel passe l'axe de rotation.

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \text{ masse réduite}$$

$R_{\text{éq}}$  distance internucléaire à l'équilibre.

#### III.3.a.ii. Energie de rotation :

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad J \text{ entier positif}$$

Etant donné l'ordre de grandeur de l'énergie de rotation, on fait souvent intervenir le terme rotationnel  $F(J)$  qui a les dimension d'un nombre d'onde (souvent exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ).

$$F(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = B \cdot J(J+1), \quad \text{avec} \quad B = \frac{\hbar^2}{2hcI} = \frac{h}{8\pi^2 cI} \text{ constante de rotation (en } \text{cm}^{-1}\text{)}.$$

#### III.3.a.iii. Règles de sélection :

- La molécule doit posséder un moment dipolaire permanent :  $\vec{\mu} \neq 0$ .  
Les molécules diatomiques homonucléaires, apolaires, n'ont pas de spectre de rotation pure.
- $\Delta J = \pm 1$  si  $\Lambda = 0$  ( $\Lambda$  projection de  $\vec{L}$  sur l'axe internucléaire de la molécule (cas général des molécules à couche électronique fermée, cf cours 3)
- $\Delta J = 0, \pm 1$  si  $\Lambda \neq 0$  (couche électronique ouverte, ex : NO)
- $\Delta M_J = 0, \pm 1$  en présence d'un champ électrique ou magnétique

#### III.3.a.iv. Intensité :

L'intensité des raies est proportionnelle au carré du moment dipolaire électrique.

L'intensité dépend également de la population de l'état de rotation initial.

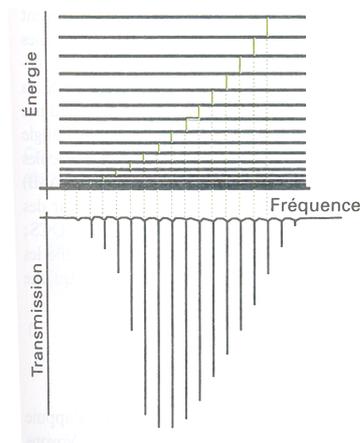
$$\text{Or, } \frac{N(J)}{N(0)} = (2J+1) \cdot e^{-\frac{E_{rot}}{kT}}. \text{ Elle passe par un maximum pour } J_{\text{max}} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2}.$$

#### III.3.a.v. Allure des spectres :

Les transitions ont lieu pour les nombres d'onde

$$\sigma(J) = 2B(J+1).$$

L'écart entre deux raies successives est  $\Delta\sigma = 2B$ .



### III.3.a.vi. Distorsion centrifuge :

En fait, l'écart entre deux raies décroît quand J augmente, du fait que la molécule n'est pas un rotateur rigide. La molécule en rotation se déforme sous l'effet des forces centrifuges, s'étire et son énergie est modifiée :

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

D est la constante de déformation centrifuge  $D = \frac{4B^3\mu}{k}$ , où k est la constante de force de la liaison.

### III.3.b. Généralisation aux molécules polyatomiques :

Le mouvement de rotation d'une molécule polyatomique peut être décrit par trois moments d'inertie autour de trois axes principaux a, b, et c tels que  $I_c \geq I_b \geq I_a$ .

$$H_{rot} = \frac{1}{2} \left( \frac{\vec{J}_a^2}{I_a} + \frac{\vec{J}_b^2}{I_b} + \frac{\vec{J}_c^2}{I_c} \right)$$

Type de rotateur	Moments d'inertie	Energie des niveaux (cm <sup>-1</sup> )	Dégénérescence	Règles de sélection
Sphérique (ex : CH <sub>4</sub> , SF <sub>6</sub> )	$I_a = I_b = I_c = I$	$F(J) = BJ(J+1)$	$(2J+1)^2$	$\vec{\mu} \neq 0$ inactif sauf distorsion centrifuge
Symétrique Prolate (cylindre) (ex : CH <sub>3</sub> Cl) Oblate (disque) (ex : benzène)	$I_b = I_c, I_b > I_a$ $I_a = I_b, I_c > I_b$	$F(J) = BJ(J+1) + (A-B)K^2$ $F(J) = BJ(J+1) + (C-B)K^2$ K 2 <sup>nd</sup> nombre quantique de rotation, projection de $\vec{J}$ sur l'axe a	$2(2J+1)$	$\vec{\mu} \neq 0$ $\Delta J = \pm 1$ si $\Lambda = 0$ ( $\Delta J = 0, \pm 1$ si $\Lambda \neq 0$ ) $\Delta K = 0$
Linéaire	$I_a = 0, I_b = I_c,$	$F(J) = BJ(J+1)$	$2J+1$	$\vec{\mu} \neq 0$ $\Delta J = \pm 1$ si $\Lambda = 0$ ( $\Delta J = 0, \pm 1$ si $\Lambda \neq 0$ )

## III.4. Spectroscopie de rotation Raman :

### III.4.a. Généralités :

La spectroscopie Raman repose sur le phénomène de diffusion de la lumière par la matière. La grande majorité des photons diffusés ont la même longueur d'onde que les photons incidents : il s'agit de la diffusion Rayleigh. L'intensité diffusée est proportionnelle à  $\lambda^{-4}$ . Pour observer des spectres Raman, la source doit être monochromatique et intense, et on utilise souvent des lasers.

Certains photons diffusés cèdent de l'énergie aux molécules : ils constituent les raies Stokes du spectre ; d'autres photons diffusés gagnent de l'énergie : il s'agit des raies anti-Stokes.

En spectroscopie Raman, les molécules interagissent avec le champ électrique oscillant de la radiation électromagnétique incidente. Ce champ électrique  $\vec{E}$  induit un moment dipolaire électrique qui est relié au champ électrique par la polarisabilité  $\alpha$  de la molécule :

$$\vec{\mu}_{induit} = \alpha \cdot \vec{E}$$

La polarisabilité est un tenseur que l'on peut écrire sous la forme d'une matrice symétrique :

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

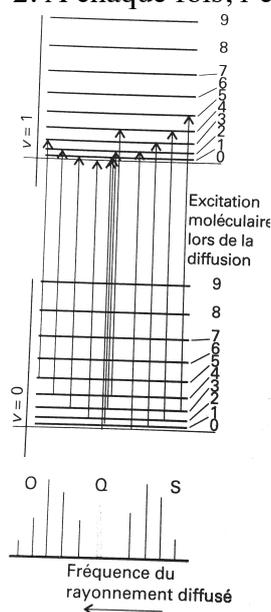
### III.4.b. Règles de sélection :

- La polarisabilité de la molécule doit être anisotrope. C'est le cas de toutes les molécules, à l'exception des rotateurs sphériques. En particulier, toutes les molécules diatomiques présentent des spectres de rotation Raman.
- $\Delta J = 0, \pm 2$  (molécules linéaires)  
 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 ; \Delta K = 0$  (rotateurs symétriques).

$\Delta J = 0$  correspond à la raie Rayleigh,  $\Delta J = 2$  aux raies Stokes, et  $\Delta J = -2$  aux raies anti-Stokes.

### III.4.c. Allure des spectres :

La transition Stokes (ou S,  $\Delta J = +2$ ) entre deux états rotationnels successifs est observée pour le nombre d'onde  $F(J+2) - F(J) = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) = 4BJ + 6B$ . Les transitions anti-Stokes (ou O) correspondent à  $\Delta J = -2$ . A chaque fois, l'écart entre 2 raies correspond à  $4B$ .



## III.5. Spectroscopie vibrationnelle et rovibrationnelle :

### III.5.a. Vibration de molécules diatomiques :

#### III.5.a.i. Aspects énergétiques :

Dans un premier temps, on considère la molécule diatomique comme un oscillateur harmonique. Les deux atomes sont reliés par un ressort et la force de rappel est donnée par la loi de Hooke :  $F = -kx$  et l'énergie potentielle du système est  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ , avec  $k$  constante de force de la liaison et  $x = R - R_{eq}$ . La résolution de l'équation de Schrödinger fournit l'énergie des niveaux vibrationnels :

$$E_{vib} = h\nu_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \text{ où } \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

est la fréquence de vibration,  $\mu$  est la masse réduite et  $\nu$  est

le nombre quantique de vibration, entier positif. Les niveaux d'un oscillateur harmonique sont équidistants. L'énergie appartient au domaine de l'infra-rouge, d'où l'appellation de spectroscopie infra-rouge.

De même qu'en spectroscopie rotationnelle, on introduit le terme vibrationnel, qui a les dimensions d'un nombre d'onde :

$$G(\nu) = \frac{E_{vib}}{hc} = \omega_0 \cdot \left( \nu + \frac{1}{2} \right)$$

### III.5.a.iii. Règles de sélection :

- Le moment dipolaire électrique de la molécule doit varier au cours de la vibration  
Les molécules diatomiques homonucléaires sont inactives dans l'IR.
- $\Delta v = \pm 1$

### III.5.a.iv. Intensité :

L'intensité des bandes est proportionnelle à  $\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{\text{éq}}^2$ .

L'intensité dépend également de la population de l'état de vibration initial.  $\frac{N(v)}{N(0)} = e^{-\frac{E_{vib}}{kT}}$ . Or,

$kT/hc$  est de l'ordre de  $200 \text{ cm}^{-1}$  à température ambiante, ce qui fait que presque toutes les molécules sont dans leur état vibrationnel fondamental  $v = 0$ .

### III.3.a.v. Anharmonicité :

L'énergie potentielle de la molécule n'est harmonique que pour des distances  $R$  proches de  $R_{\text{éq}}$ . A faible distance internucléaire, la répulsion internucléaire est plus forte, tandis qu'à grande distance, la molécule peut se dissocier. Alors, les niveaux vibrationnels ne sont plus équidistants, mais se resserrent quand  $v$  augmente. On peut alors observer des bandes supplémentaires de plus faible intensité, appelées harmoniques, correspondant aux transitions  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$

### III.5.b. Spectres de rotation-vibration de molécules diatomiques :

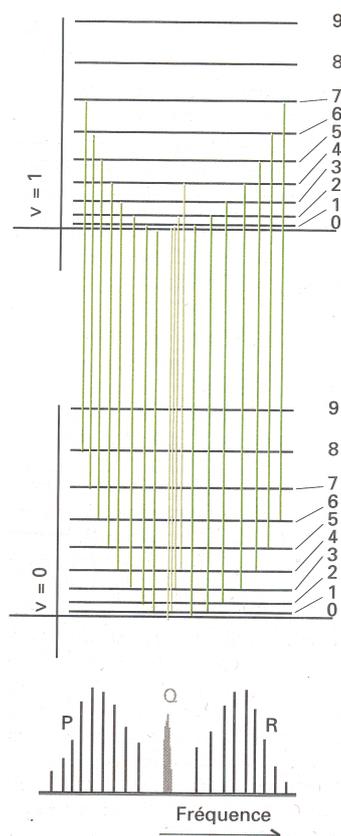
Chaque bande d'un spectre vibrationnel haute résolution d'une molécule diatomique hétéronucléaire se décompose en raies très rapprochées dues à des transitions rotationnelles (ou raies) accompagnant la transition vibrationnelle, pour des échantillons en phase gazeuse. L'énergie de la molécule est décrite par la somme des termes vibrationnel et rotationnel :

$$S(v,J) = G(v) + F_v(J)$$

Les règles de sélection des deux types de spectroscopie doivent être vérifiées en même temps :  $\Delta v = \pm 1, \Delta J = \pm 1$ .

Le spectre de rotation-vibration se compose de branches spectrales :

- La branche **P** pour  $\Delta J = -1$  a lieu pour un nombre d'onde :  
 $S(v=1, J-1) - S(v=0, J) = \omega_0(3/2 - 1/2) + B_{v=1}(J-1)J - B_{v=0}J(J+1)$   
 $\approx \omega_0 - 2BJ$  si on suppose  $B_{v=1} \approx B_{v=0} \approx B$   
la raie observée est **Pauvre** en énergie.
- La branche **R** pour  $\Delta J = +1$  a lieu pour un nombre d'onde :  
 $S(v=1, J+1) - S(v=0, J) = \omega_0(3/2 - 1/2) + B_{v=1}(J+1)(J+2) - B_{v=0}J(J+1)$   
 $\approx \omega_0 + 2BJ + 2B$  si on suppose  $B_{v=1} \approx B_{v=0} \approx B$   
la raie observée est **Riche** en énergie.
- La branche **Q** pour  $\Delta J = 0$  a lieu pour des molécules ayant un état fondamental électronique différent de  $\Sigma$  (si  $\Lambda \neq 0$ , ex : NO,  $^2\Pi$ ), au centre de la bande  $\omega_0$ . Cette branche est structurée de raies très rapprochées du fait que  $B_{v=1} \neq B_{v=0}$ .



### III.5.c. Spectres de rotation-vibration Raman de molécules diatomiques :

Les règles de sélection sont les suivantes :

- La polarisabilité de la molécule doit varier au cours de la vibration. Cette condition est vérifiée pour toutes les molécules diatomiques (l'attraction des électrons par les noyaux varie).
- $\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 2$   
En général, les raies anti-Stokes ( $\Delta v = - 1$ ) sont peu intenses, car les niveaux vibrationnels excités sont faiblement peuplés. Au sein des raies Stokes ( $\Delta v = + 1$ ), en phase gazeuse, on observe une branche **O** ( $\Delta J = - 2$ ), une branche **Q** ( $\Delta J = 0$ ), et une branche **S** ( $\Delta J = + 2$ ).

### III.5.d. Cas des molécules polyatomiques : Hollas p 157, Rouessac p180, Chabanel p297.

Une molécule constituée de  $N$  atomes comporte  $3N-6$  modes de vibration ( $3N-5$  dans le cas d'une molécule linéaire). Chacun de ces modes peut être décrit comme une combinaison linéaire de modes normaux de vibration. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel tous les atomes ont un mouvement harmonique de même fréquence, en phase. On distingue les vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique, et les vibrations de déformation angulaire comme la rotation dans le plan, le cisaillement, le balancement (hors du plan) et la torsion (hors du plan). (cf figure 3.1 Silverstein 5<sup>e</sup> ed. p 93)

L'utilisation de la théorie des groupes pour de petites molécules permet de prédire si un mode normal est actif en IR, en Raman ou totalement inactif (ex TD2).

Déterminer tout d'abord le groupe ponctuel de symétrie de la molécule. A chaque atome sont associées trois coordonnées de déplacements  $(x_i, y_i, z_i)$ , l'ensemble des déplacements des  $N$

atomes sous-tend une représentation  $\Gamma$  (que l'on peut aussi obtenir en multipliant colonne par colonne les caractères de la représentation des atomes invariants par ceux de la translation  $(x,y,z)$ ). De  $\Gamma$ , on retranche les translations  $\Gamma(x,y,z)$  et les rotations  $\Gamma(R_x,R_y,R_z)$  (sauf  $R_z$  pour les molécules linéaires selon  $z$ ) pour déduire  $\Gamma_{\text{vib}}$ , qui est décomposée en représentations irréductibles (RI) du groupe de symétrie.  $\Gamma_{\text{vib}}$  est la représentation des  $3N-6$  modes normaux de vibrations ( $3N-5$  pour une molécule linéaire).

Un mode est permis par les règles de sélection

\_ en IR si sa représentation  $\Gamma_i$  est de même symétrie que  $x$ ,  $y$  ou  $z$  ; la transition est alors polarisée selon  $x$ ,  $y$  ou  $z$

\_ en Raman si sa représentation  $\Gamma_i$  est de même symétrie qu'une fonction quadratique des coordonnées, comme  $z^2$ ,  $xy$  ou  $x^2-y^2$ .

Si  $\Gamma_i$  est de dimension  $g_i$ , elle correspond à des vibrations dégénérées d'ordre  $g_i$ . D'autre part, ces règles indiquent seulement que l'intensité de la transition est non nulle. Néanmoins, elle peut être trop faible pour que la transition soit observée expérimentalement.

Règle d'exclusion mutuelle :

Dans une molécule centrosymétrique, aucune transition n'est permise **à la fois** en IR et en Raman ; si un mode normal de vibration est actif en IR, il ne l'est pas en Raman (et vice-versa).

Pour des molécules plus compliquées, certains modes de vibration ne concernent qu'une partie de la molécule : on parle de vibration de groupe, et elles sont caractéristiques de groupes fonctionnels (zone  $1500-3700 \text{ cm}^{-1}$ ). La zone  $300-1300 \text{ cm}^{-1}$  est composée de modes correspondant au couplage de différents mouvements de vibration, qui sont spécifiques d'une molécule donnée : elle constitue l'empreinte digitale du spectre.

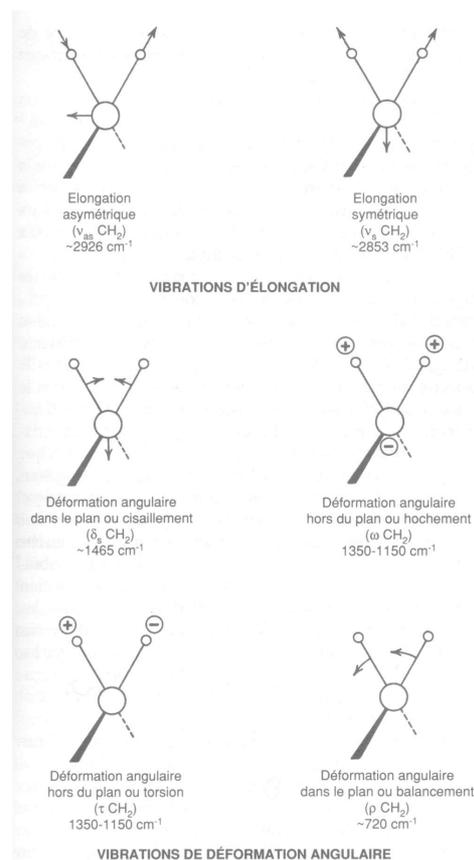


FIGURE 3.1. Modes de vibration pour le groupe  $\text{CH}_2$ . (+ et - indiquent un mouvement perpendiculaire au plan de la page.)