

Chapitre X

Vibrations moléculaires

Absorption infra-rouge et diffusion Raman

1. Molécules diatomiques

1.1. Modèle du vibreur harmonique : traitement classique

La molécule diatomique A-B se modélise (Figure 1) par deux masses M_A et M_B , à distances respectives r_A et r_B de leur centre de masse G , reliées par un ressort de constante de force k .

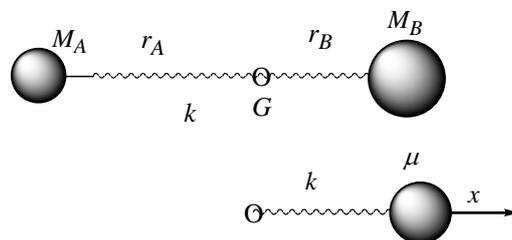


Fig. 1. Modèle mécanique de la molécule diatomique et modèle équivalent de la masse réduite

Dans l'*approximation harmonique*, la force de rappel F exercée par le ressort est proportionnelle à l'élongation $x = \Delta r_A + \Delta r_B$ des masses par rapport à leur position d'équilibre prise pour origine ($x = 0$) :

$$F = -kx$$

L'énergie potentielle est V telle que

$$\frac{dV}{dx} = F = -kx$$

Soit

$$V = \frac{1}{2} k x^2.$$

Reprenons les relations exprimant que G est le centre de masse du système :

$$\frac{r_A}{M_B} = \frac{r_B}{M_A} = \frac{r_A + r_B}{M_A + M_B}$$

$$r_A = M_B \frac{r_A + r_B}{M_A + M_B}$$

$$r_B = M_A \frac{r_A + r_B}{M_A + M_B}$$

L'énergie cinétique s'écrit alors

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} M_A \left(\frac{dr_A}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} M_B \left(\frac{dr_B}{dt} \right)^2 = \\ &= \frac{1}{2} \frac{M_A M_B^2}{(M_A + M_B)^2} \left(\frac{dr_A + dr_B}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{M_B M_A^2}{(M_A + M_B)^2} \left(\frac{dr_A + dr_B}{dt} \right)^2 = \\ &= \frac{1}{2} \frac{M_A M_B}{(M_A + M_B)} \left(\frac{dr_A + dr_B}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \end{aligned}$$

Le système a donc la même énergie potentielle et la même énergie cinétique qu'une masse unique μ (masse réduite)

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

liée à un point fixe par le même ressort de constante k , avec une élongation x par rapport à sa position d'équilibre (Fig. 1).

On montre alors que le mouvement de la masse est sinusoïdal :

$$x = x_0 \cos(2\pi\nu_0 t + \varphi)$$

avec

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

Au cours de ce mouvement, l'énergie totale E du système se décompose en deux parties variables d'énergie potentielle et d'énergie cinétique (Fig. 2).

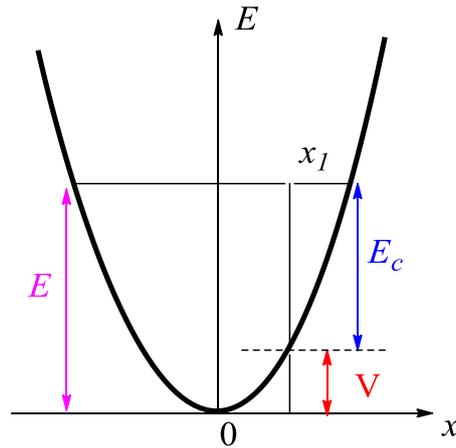


Fig. 2. Décomposition de l'énergie totale du vibreur harmonique.

Pour une énergie totale E et une valeur x_1 de l'élongation, l'énergie potentielle V est lue au point d'abscisse x_1 de la parabole $V = \frac{1}{2} k x^2$, l'énergie cinétique E_c étant la différence $E - V$. A la position d'équilibre $x = 0$, l'énergie cinétique est maximale et l'énergie potentielle est nulle. Au maximum d'élongation x_0 , l'énergie cinétique est nulle et $E = V$. Remarquons que le système a une probabilité plus grande de se trouver au voisinage de x_0 où sa vitesse s'annule qu'au voisinage de 0 où sa vitesse est maximale. Il a une probabilité nulle de se trouver à $x > x_0$ (énergie potentielle supérieure à l'énergie totale).

1.1. Vibreur harmonique : traitement quantique

1.1.1. Calcul de l'énergie

L'équation de Schrödinger dans le cas général d'une particule de masse m soumise en tout point de l'espace à un potentiel V est de la forme

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V \Psi = E \Psi$$

Dans le cas de ce système à une dimension x et du potentiel harmonique $V = \frac{1}{2} k x^2$, elle s'écrit, en appelant χ les fonctions d'onde vibrationnelles, fonctions d'onde de la masse μ :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \chi = E \chi$$

La résolution de cette équation est un peu longue et peut être trouvée dans les ouvrages de mécanique quantique. Nous nous contentons d'en rappeler les résultats. Les valeurs propres de l'énergie totale E sont de la forme

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

ν_0 a la valeur obtenue lors du calcul classique :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

v nombre quantique vibrationnel est un nombre entier positif ou nul : $v = 0, 1, 2, \dots$

Les fonctions propres ont pour expression :

$$\chi_v = N_v e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_v(\sqrt{\alpha}x)$$

où $\alpha = \sqrt{\mu k} / h$, N_v une constante de normalisation et H_v le polynôme d'Hermite de rang v , dont les premiers termes sont :

$$H_0(X) = 1$$

$$H_1(X) = 2X$$

$$H_2(X) = 4X^2 - 2$$

$$H_3(X) = 8X^3 - 12X$$

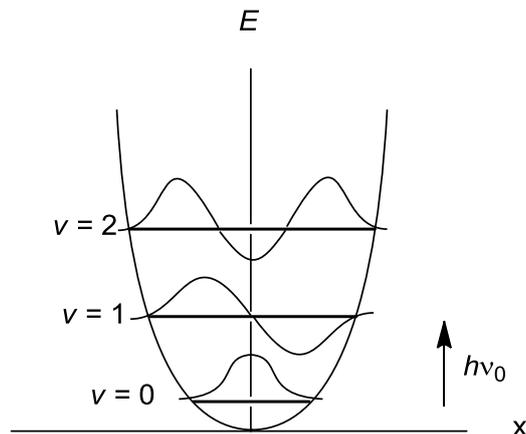


Fig. 3. Fonctions d'onde des trois premiers niveaux vibrationnels d'une molécule diatomique dans l'approximation harmonique

La Figure 3 représente les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde des trois solutions de plus basse énergie. On remarquera en particulier que :

- les niveaux sont équidistants, la différence entre deux niveaux consécutifs étant $h\nu_0$ selon l'expression de E_ν .

- l'énergie n'est pas nulle dans l'état de plus basse énergie, $\nu = 0$. Ainsi, même à 0 K (zéro absolu), il subsiste une énergie vibrationnelle (*énergie de zéro*) qui vaut $1/2 h\nu_0$.

- la signification physique des fonctions nucléaires est la même que celle des fonctions électroniques : le carré de $\chi(x)$ est la densité de probabilité pour que le système se trouve à l'abscisse x . Dans l'état $\nu = 0$, l'état du système est le plus probable est au voisinage de $x = 0$, résultat inverse du comportement classique. En effet, dans le système classique, le corpuscule « passe plus de temps » au voisinage des élongations maximales $\pm x_0$ où sa vitesse est nulle. En revanche, lorsque ν croît, la probabilité de trouver les noyaux au voisinage x_0 augmente, et le comportement du système se rapproche donc de son comportement classique.

On constate enfin qu'il existe une probabilité non nulle de trouver les noyaux à $x > x_0$. Ce comportement non classique est un cas particulier d'*effet tunnel*.

1.1.2. Règles de sélection : probabilité de transition entre deux niveaux $E_{\nu'}$ et $E_{\nu''}$

La condition générale d'absorption-émission exposée au chapitre IX est que le moment de transition soit non nul :

$$\bar{M}_{if} = \langle \Phi_i | \hat{\mu} | \Phi_f \rangle \neq 0$$

Ici, les fonctions d'onde Φ à considérer sont les fonctions vibrationnelles χ et le moment de transition d'un niveau $E_{\nu'}$ à un niveau $E_{\nu''}$ s'écrit :

$$\bar{M}_{\nu'\nu''} = \langle \chi_{\nu'} | \hat{\mu} | \chi_{\nu''} \rangle$$

Dans ce cas particulier des molécules diatomiques, nous pouvons exprimer de manière approchée le moment dipolaire. En supposant constantes au cours du mouvement les charges atomiques $+q$ et $-q$, si x est à l'élongation par rapport à la distance d'équilibre r_{AB} et μ_0 le moment dipolaire dans la position d'équilibre :

$$\mu = q(r_{AB} + x) = \mu_0 + qx$$

Si $q = 0$, $\mu = \mu_0 = 0$: l'opérateur associé à μ est la multiplication par zéro, le moment de transition est toujours nul et il n'y a ni absorption ni émission possibles. *Les molécules diatomiques sans moment dipolaire permanent, c'est-à-dire les molécules de type A_2 , sont « inactives » en IR.* C'est la raison pour laquelle, heureusement, les principaux constituants de l'atmosphère terrestre O_2 et N_2 ne présentent pas d'effet de serre. Ce résultat est à rapprocher

de la condition de la physique classique indiquant que l'absorption-émission n'est possible que si le moment dipolaire varie au cours de la vibration.

Si maintenant $q \neq 0$, on a :

$$M_{v',v''} = \langle \chi_{v'} | \mu_0 + qx | \chi_{v''} \rangle = \langle \chi_{v'} | \mu_0 | \chi_{v''} \rangle + \langle \chi_{v'} | qx | \chi_{v''} \rangle = \mu_0 \langle \chi_{v'} | \chi_{v''} \rangle + q \langle \chi_{v'} | x | \chi_{v''} \rangle$$

La première intégrale est nulle car les fonctions propres sont orthonormées ; on peut montrer (propriété des polynômes d'Hermite) que la seconde n'est non nulle que si

$$v' = v'' \pm 1.$$

La variation correspondante de l'énergie est donc :

$$|E_{v''} - E_{v'}| = h\nu_0$$

Cela signifie qu'on ne peut observer que des *fondamentales* ν_0 et non les *harmoniques* $2\nu_0$, $3\nu_0$ etc. Dans les conditions habituelles de l'absorption, à la température ambiante, nous avons vu au chapitre IX.1.2. que les molécules sont pratiquement toutes au niveau fondamental $\nu = 0$. On observera donc l'absorption de $\nu = 0$ à $\nu = 1$. En fait, des harmoniques sont souvent observés surtout si la fondamentale est intense. Ceci tient surtout au fait que le potentiel d'élongation n'est pas harmonique.

1.3 Anharmonicité

En réalité $V(x)$ n'est pas harmonique : c'est, selon une bonne approximation, une courbe de Morse (cf. chapitre IV), représentée en rouge dans la Fig.4.

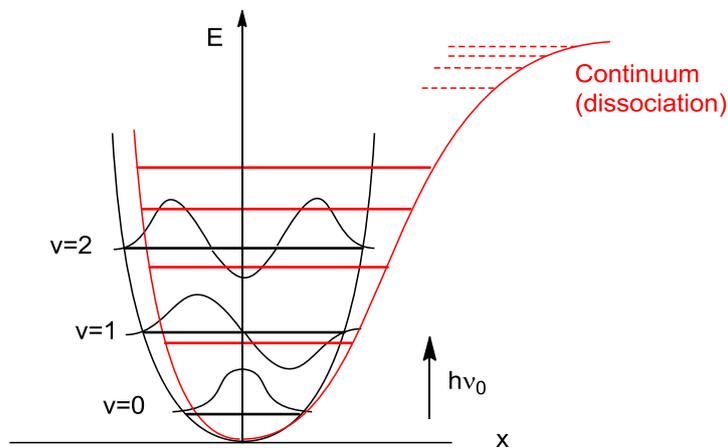


Fig. 4. Niveaux vibrationnels comparés du振ateur harmonique et de la molécule diatomique réelle

Il en résulte essentiellement que :

- les niveaux ne sont plus équidistants et se rapprochent lorsque ν croît, tendant vers un continuum lorsque la molécule tend à se dissocier. Les harmoniques ne sont donc plus des multiples entiers exacts de la fondamentale.

- l'intensité des harmoniques est sensiblement accrue, et il peut apparaître des bandes de combinaison (cf. §3.2.1) lorsqu'il existe plusieurs modes vibrationnels.

1.4. Fréquences de vibration de quelques molécules diatomiques.

D'après l'expression de cette fréquence dans l'approximation harmonique :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

on voit qu'elle augmente avec la constante de force de la liaison k , et diminue quand la masse des atomes augmente, ainsi que l'illustre la figure 5. En général, k augmente avec la « force » de la liaison, c'est-à-dire son énergie de dissociation ; pour une molécule AB donnée, k augmente avec l'indice de liaison (cf. Chapitre IV § 7.3).

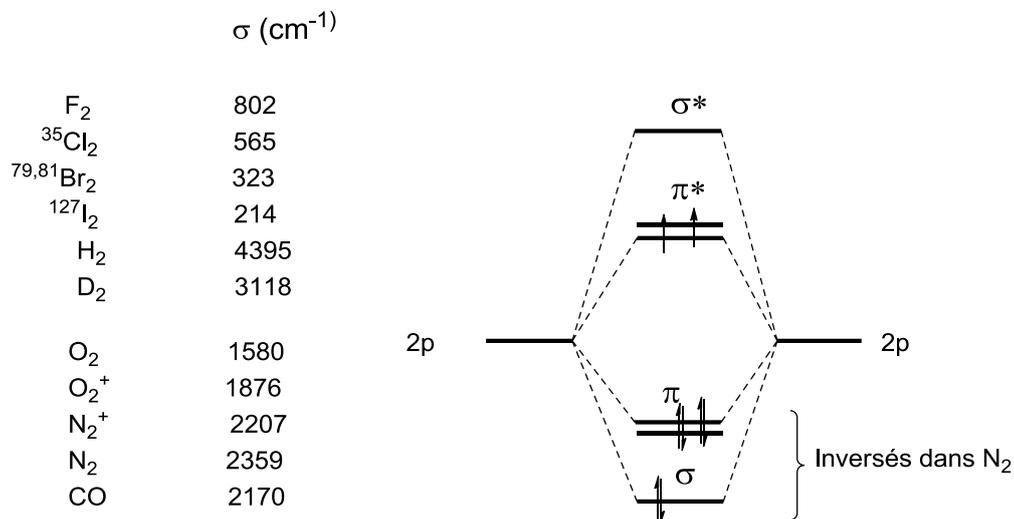


Figure 5. Nombre d'onde de vibration de quelques molécules diatomiques. Le remplissage du diagramme orbitalaire des molécules diatomiques correspond à O₂.

La fréquence¹ décroît dans la série des dihalogènes, par diminution de la constante de force de la liaison et augmentation de la masse réduite.

¹ L'unité usuelle en spectroscopie de vibration est le nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ exprimé en cm⁻¹. 1 cm⁻¹ = 2,998.10¹⁰ Hz. Dans le langage courant on parle souvent de « fréquence » au lieu de « nombre d'onde ».

Les molécules H_2 et D_2 ont la même constante de force et ne diffèrent que par leur masse réduite, respectivement 0,5 et 1. On prévoit donc un rapport de leurs fréquences de $\sqrt{2} = 1,414$ très proche de la valeur expérimentale 1,410.

La molécule O_2 possède deux électrons dans une orbitale π antiliante et six électrons dans des orbitales liantes, soit quatre électrons liants, équivalent à une double liaison : elle vibre à une fréquence très supérieure à celle de F_2 , de masse réduite voisine. Dans O_2^+ , un électron antiliant a disparu dans π^* et l'indice de liaison devient 2,5. La liaison est plus forte, se raccourcit de 1,21 à 1,12 Å et la fréquence augmente, par rapport à O_2 .

Les molécules isoélectroniques N_2 et CO ont six électrons occupant trois orbitales liantes dans le diagramme de la fig. 5. Elles possèdent donc une triple liaison et une fréquence de vibration élevée. Dans N_2^+ , l'ionisation affecte un électron σ liant, d'où une diminution de la fréquence par rapport à N_2 . Cette diminution est cependant très faible ce qui indique que le niveau σ n'est que faiblement liant (cf. Chapitre IV § 7.2.).

1.5. Structure fine rotationnelle : spectre de vibration-rotation

Avec une résolution suffisante, une bande d'absorption vibrationnelle des molécules diatomiques montre un certain nombre de composantes ou *structure fine* due à des transitions rotationnelles. On parle alors de *spectre de vibration-rotation*. La figure 6 présente le spectre de HCl : chaque niveau vibrationnel $\nu = 0$ (initial) et $\nu = 1$ (final) est subdivisé en niveaux rotationnels les transitions entre ces niveaux étant soumises aux règles de sélections exposées au Chapitre IX, $\Delta J = \pm 1$. Ainsi, la transition « centrale » $J = 0 \rightarrow J' = 0$ est-elle absente. On observe, à sa droite, les transitions de J à $J' = J - 1$, à plus faible nombre d'onde, équidistantes de $2B$, et à gauche les transitions de J à $J' = J + 1$, à plus grand nombre d'onde, également équidistantes² de $2B$. La partie du spectre correspondant à $\Delta J = -1$ est appelée « branche P », la partie à $\Delta J = 1$ est appelée « branche R ». La transition interdite est la « branche Q ».

² En fait elles n'apparaissent pas exactement équidistantes, la molécule n'étant pas absolument rigide et son moment d'inertie variant avec ν et J .

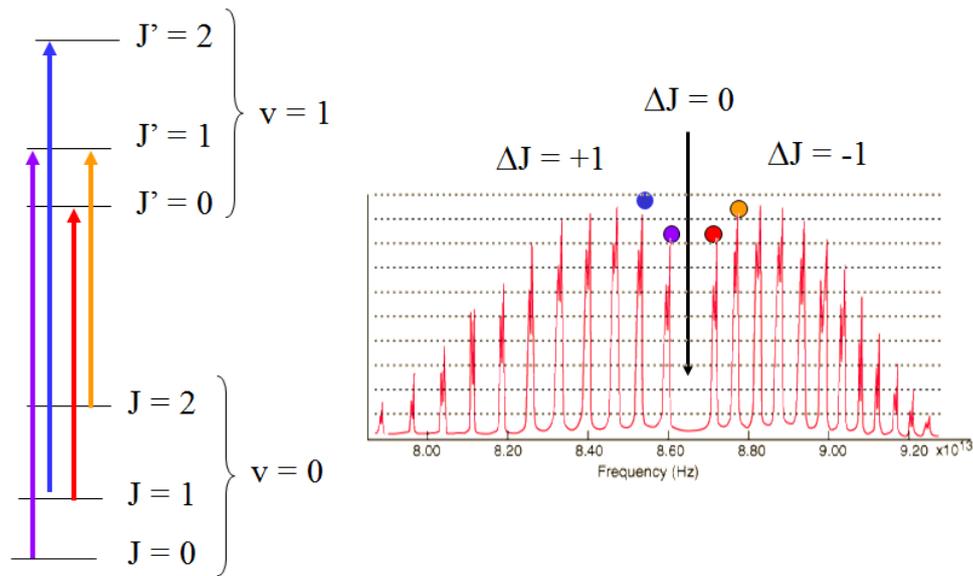


Fig. 6. Spectre de vibration-rotation de HCl ; le dédoublement de chaque raie est due à la présence de deux isotopes de Cl

2. Molécules polyatomiques

2.1. Calcul classique des déformations ; modes normaux et coordonnées normales

2.1.1. Degrés de liberté internes d'une molécule et fréquences de vibration

Soit une molécule polyatomique comportant N atomes. Le mouvement de chaque noyau³ peut être décrit dans un trièdre cartésien centré à sa position d'équilibre, ce qui implique, pour la molécule entière $3N$ variables $q_1, q_2 \dots q_{3N}$. Le calcul montre que sur chaque axe, le mouvement d'un noyau est la somme de mouvements sinusoïdaux comportant en tout $3N - 6$ fréquences. Ce nombre correspond au nombre de paramètres de déformation de la molécule, ou *degrés de liberté internes*. En effet sur les $3N$ paramètres nécessaires pour définir la position des N noyaux, trois d'entre eux sont nécessaires pour définir la position du centre de masse de la molécule, trois autres pour définir son orientation dans l'espace. Ces six paramètres correspondent à des *translations* et des *rotations* respectivement, et non à des *déformations*.

³ Le calcul est donné en appendice du chapitre.

Les molécules linéaires ne nécessitant cependant que deux paramètres d'orientation possèdent donc $3N - 5$ degrés de liberté interne et $3N - 5$ fréquences de vibrations.

2.1.2. Coordonnées normales et modes normaux de vibration ; exemple de H_2O

Le mouvement des atomes de la molécule d'eau dans des repères cartésiens liés à chaque atome et les paramètres $q_1, q_2 \dots q_6$ est schématiquement représenté sur la fig. 7 (partie supérieure). Les déformations ont lieu dans le plan de la molécule et ne nécessitent donc que six paramètres. Il y a $3N - 6 = 3$ fréquences de vibration ν_1, ν_2 et ν_3 et chaque q_i présente une variation qui est ici une somme de une à trois fonctions sinusoïdales avec des amplitudes variables. La relative complexité de ce résultat est due, entre autres, au fait que ces coordonnées ne sont pas adaptées à la structure et à la symétrie particulières de la molécule.

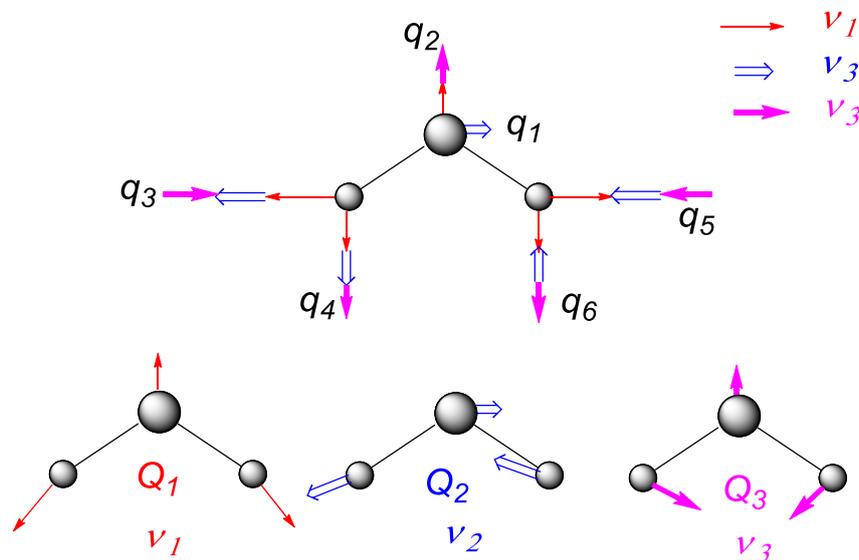


Fig. 7. Déformation de H_2O dans des repères cartésiens (en haut) et en coordonnées normales (en bas)

Les vibrations peuvent être décrites plus commodément en utilisant les *coordonnées normales* Q_1, Q_2 et Q_3 , combinaisons linéaires des q_i , dont chacune « rassemble » les mouvements de même fréquence⁴. Chacune de ces coordonnées implique alors le mouvement de *plusieurs noyaux* et définit une direction, un sens et une amplitude pour chaque noyau, tous vibrant à la même fréquence dans ces directions, selon un *mode normal de vibration*.⁵ Nous admettrons que les coordonnées normales présentent les propriétés suivantes.

⁴ Le passage des coordonnées généralisées q aux coordonnées normales Q est démontré en appendice de ce chapitre.

⁵ Ces modes de vibration sont visibles en animation sur le site OrbiMol <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

- Tous les noyaux dont les coordonnées sont impliquées dans Q_i vibrent à la même fréquence ν_i , en phase ou en opposition de phase.

- Les vecteurs représentant l'amplitude du déplacement de chaque noyau doivent être tels que le centre de masse de la molécule soit immobile (pas de translation) et que son orientation soit constante (pas de rotation). En effet, tout mode normal tel que $\nu_i \neq 0$ correspond strictement à une déformation. Les déplacements de chaque atome étant pondérés par la masse de cet atome, ceci implique que les noyaux lourds se ont un mouvement de plus faible amplitude que les noyaux légers.

- Les Q_i sont des bases de représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule. Ainsi, on voit dans la Fig. 8 que les modes Q_1 et Q_3 sont symétriques par rapport à tous les éléments de symétrie de la molécule d'eau et sont donc A_1 . En revanche Q_2 est changé en $-Q_2$ par l'opération C_2 , chaque vecteur étant changé en son opposé : ce mode est antisymétrique par rapport à cet axe. De même, il est antisymétrique par rapport au plan σ_2 : il est donc B_2 .

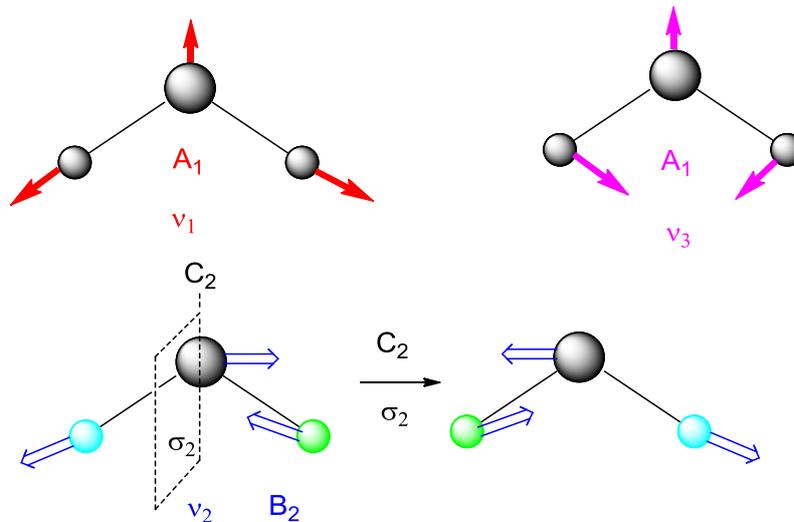


Fig. 8. Symétrie des modes normaux de vibration de H₂O.

Notons que les coordonnées normales ne sont pas un simple artifice mathématique : chaque mode normal de vibration est excité sélectivement lors de l'absorption d'un photon de fréquence correspondante.

2.2. Vibrations harmoniques en coordonnées normales ; règles de sélection pour l'absorption

Le passage aux coordonnées normales permet de traiter le problème des vibrations moléculaires à $3N - 6$ variables comme $3N - 6$ problèmes à une variable. Tout ce qui a été vu sur les molécules diatomiques s'applique donc à chaque Q_i des molécules polyatomiques.

Du point de vue classique, on a

$$Q_i = Q_i^0 \cos 2\pi\nu_i t$$

Du point de vue quantique, l'énergie quantifiée de chaque mode Q_i est

$$E_i = h\nu_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

avec $v_i = 0, 1, 2, \text{etc.}$ L'énergie vibrationnelle totale de la molécule est la somme de tous ces termes.

Les règles de sélections peuvent être classées en deux catégories (voir le traitement détaillé dans l'Appendice 2).

(i) La première porte sur les variations possibles des v_i : seules sont possibles les transitions

$$\Delta v_i = \pm 1 \text{ et } \Delta v_{i \neq j} = 0$$

(absorption et émission respectivement). Ceci signifie qu'on ne peut observer que les *fondamentales de chaque mode de vibration*. En fait, comme nous l'avons signalé pour la molécule diatomique, il peut apparaître, à côté des fréquences fondamentales ν_i, ν_j , des harmoniques $2\nu_i, 2\nu_j$ ainsi que des *bandes de combinaison* $\nu_i + \nu_j$ et $\nu_i - \nu_j$.

(ii) La seconde porte sur la symétrie du mode normal de vibration considéré. Le moment de transition

$$\vec{M}_{if} = \langle \chi_i | \hat{\mu} | \chi_f \rangle$$

où χ_i et χ_f représentent les fonctions vibrationnelles initiale et finale est décomposé sur les trois axes cartésiens :

$$M_x = \langle \chi_i | \mu_x | \chi_f \rangle$$

$$M_y = \langle \chi_i | \mu_y | \chi_f \rangle$$

$$M_z = \langle \chi_i | \mu_z | \chi_f \rangle$$

Nous nous plaçons dans les conditions habituelles de l'absorption à la température ambiante, c'est à dire avec variation d'un seul nombre quantique ν_i de $\nu_i = 0$ à $\nu_i = 1$. D'après le § 1.2.1 la fonction de l'état initial, qui fait intervenir le polynôme d'Hermite $H_0(X) = 1$ s'écrit :

$$\chi_i = N e^{-\frac{1}{2}\alpha Q_k^2}$$

L'état final fait intervenir le polynôme d'Hermite $H_1(X) = 2X$, soit

$$\chi_f = N' e^{-\frac{1}{2}\alpha Q_k^2} (2\sqrt{\alpha} Q_i)$$

La composante M_x du moment de transition s'écrit donc, en explicitant l'intégrale :

$$M_x = K \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha Q_k^2} Q_i \mu_x dQ_i$$

L'intégrale n'est non nulle que si la fonction à intégrer est totalement symétrique par rapport à tous les éléments de symétrie de la molécule (le raisonnement est le même que pour l'intégrale de recouvrement, chapitre IV § 6.1.). L'exponentielle de q_i au carré étant toujours symétrique et μ_x a la même symétrie que x , l'intégrande a la même symétrie que xQ_i c'est-à-dire le produit des symétries de x (lue directement dans la table de caractères) et de Q_i . Ce produit n'est totalement symétrique que si ces deux variables sont des bases de la même RI. Le moment de transition est non nul si au moins une de ses composantes l'est, et finalement :

Règle de sélection pour l'absorption (vibrateurs harmoniques)

La fréquence fondamentale d'une vibration est active en absorption si son mode normal a la même symétrie qu'au moins une des coordonnées x , y ou z .

Cette règle donne seulement une condition nécessaire pour que la vibration soit active en absorption (on dit aussi « active en infra-rouge » par opposition à la technique de diffusion Raman, cf. § 6). Il se peut que, bien que non nulles, les composantes du moment de transition soient très faibles. Si on veut évaluer numériquement ces composantes, il faut tenir compte du fait que μ est une fonction de Q a priori assez complexe (cf. Appendice 2).

2.3. Dénombrément et symétrie des vibrations à l'aide de la théorie des groupes

Nous avons admis en 2.1.2 que les coordonnées normales devaient avoir la symétrie correspondant à une représentation irréductible du groupe moléculaire. On peut le justifier en considérant que l'énergie potentielle associée à une vibration est $V = \frac{1}{2} k Q^2$, énergie qui doit rester invariante dans une opération de symétrie de la molécule. Ainsi Q doit être transformé en $\pm Q$, être symétrique ou antisymétrique par rapport à chaque élément (en l'absence de dégénérescence).

Les mouvements des noyaux d'une molécule de N atomes peuvent être décrits par leurs $3N$ coordonnées cartésiennes, donc dans un espace à $3N$ dimensions. Cet espace constitue un espace de représentation du groupe de symétrie moléculaire. Une base évidente de cet espace consiste en N repères (x_k, y_k, z_k) centrés sur la position d'équilibre de chaque noyau k . Une représentation du groupe dans cet espace de dimension $3N$ est en général une représentation réductible notée Γ_{3N} et le passage aux coordonnées normales est précisément le changement de base conduisant à la réduction de cette représentation. Comme dans le cas des orbitales moléculaires, on peut dénombrer les RI du groupe par réduction de Γ_{3N} et donc connaître le nombre de modes normaux de chaque symétrie. Nous procéderons comme précédemment avec les orbitales.

i) On détermine le caractère χ de chaque opération dans la représentation réductible :

- si un noyau K est déplacé par l'opération, sa contribution à χ est nulle
- si un noyau K n'est pas déplacé, une des coordonnées du trièdre associé peut, en l'absence de dégénérescence : soit être inchangée et contribue pour +1 à χ ; soit être changée en son opposé et contribue pour -1 à χ . En cas de dégénérescence, une coordonnée est changée en une combinaison linéaire de deux ou trois coordonnées et la contribution à la trace peut être différente, mais pourra être déterminée en recourant à la table de caractères (voir exemple ci-dessous §3.4.).

ii) On applique de la formule de réduction donnée en V.4.2.1. que nous rappelons :

Formule de réduction donnant n_i , nombre de fois où apparaît la $i^{\text{ème}}$ RI dans la réduction d'une représentation réductible Γ_R

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_k g_k \chi_{ik} \chi_{Rk}$$

g est l'ordre du groupe

g_k est le nombre d'éléments (l'ordre) de la $k^{\text{ième}}$ classe d'opérations

χ_{ik} est le caractère de la matrice des opérateurs O_k de cette classe dans la RI

χ_{Rk} est le caractère de la matrice du ou des opérateur(s) de cette classe k dans la RR

3. Exemples de molécules polyatomiques

3.1. Molécule d'eau

Nous allons retrouver à l'aide de la théorie des groupes les symétries des trois modes normaux de la molécule d'eau.

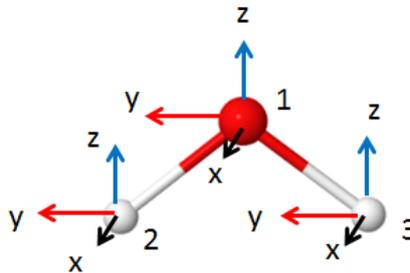


Figure 9. Coordonnées cartésiennes des atomes de H_2O , base de représentation du groupe C_{2v}

Calculons les caractères de chaque opérateur dans la base des $3N$ coordonnées de la figure 9.

La représentation (réductible) correspondante est notée Γ_{3N} .

E laisse tous les vecteurs inchangés : $\chi_E = 9$

C_2 permute les H (contribution 0), change z_1 en z_1 (contribution 1), x_2 et y_2 respectivement en leur opposé (contribution -2) : $\chi_{C_2} = -1$

σ_{xz} permute les H, laisse x_1 et z_1 inchangés et change y_1 en $-y_1$: $\chi_{\sigma_{xz}} = 1$

σ_{yz} laisse inchangées les six coordonnées x et y , change les trois z en leur opposé : $\chi_{\sigma_{yz}} = 3$.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	–	–
A_1	1	1	1	1	z	$x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x; R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y; R_x	yz
Γ_{3N}	9	-1	1	3	$=3A_1+A_2+2B_1+3B_2$	

Table 1. Réduction de Γ_{3N} de la molécule d'eau.

La réduction effectuée sur la table 1 donne⁶ :

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2$$

Cette représentation Γ_{3N} implique les $3N$ paramètres de positions des N noyaux, donc $3N$ degrés de liberté qui se décomposent en $3N - 6$ déformations, trois translations et trois rotations. La symétrie des déplacements est lue sur la table : pour les translations A_1 , B_1 et B_2 , symétries de z , x et y respectivement ; pour les rotations A_2 , B_1 et B_2 . Il reste donc pour les $3N - 6$ modes de vibration :

$$\Gamma_{3N-6} = 2A_1 \oplus B_2$$

Les modes normaux ont été présentés fig. 7 et 8. Le mode ν_1 a une fréquence de 3652 cm^{-1} . Cette vibration implique essentiellement les deux longueurs OH qui varient en phase : on dit qu'il s'agit d'une *vibration d'élongation* (ou de *valence*) en phase ou *symétrique*. Le mode ν_2 à 3756 cm^{-1} fait aussi varier essentiellement les longueurs de liaison, mais en opposition de phase (vibration d'élongation *antisymétrique*). Ces deux modes peuvent s'interpréter comme résultant du couplage de deux vibreurs O-H. Enfin le mode ν_3 , à 1595 cm^{-1} fait essentiellement varier l'angle HOH : c'est une *vibration de déformation*. On désigne souvent ces vibrations par δ , réservant ν aux élongations.

Ces trois vibrations sont permises en absorption. En effet, la symétrie de x , y et z dans le groupe C_{2v} est respectivement B_1 , B_2 et A_1 . Il existe donc au moins une composante non nulle du moment de transition : μ_z pour ν_1 et ν_3 , μ_y pour ν_2 . On peut également constater, selon le point de vue classique, que le moment dipolaire varie au cours des trois vibrations. En considérant le moment dipolaire total comme la somme de deux moments de liaison μ_{OH} , on voit cette somme varier, soit par variations des distances OH, soit par variation de l'angle HOH.

⁶ Le site <http://symmetry.jacobs-university.de/> donne les tables de caractères de tous les groupes usuels. En outre, il effectue en ligne la décomposition des RR en RI si on a calculé les χ_R .

3.2. Molécule de méthanal

Les $3N - 6 = 9$ modes normaux sont représentés schématiquement dans la fig. 9. Γ_{3N} est déterminé avec la même méthode que H_2O , et après soustraction des translations et des rotations, on trouve :

$$\Gamma_{3N-6} = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2.$$

On peut à nouveau les classer selon les paramètres géométriques qui subissent les plus grandes variations au cours du mouvement : élongations de CH, ν_{CH} , élongation de CO, ν_{CO} , déformations planes δ_p (parfois dénommées γ) et déformations gauches (hors du plan) δ_{hp} . Toutes ces vibrations sont actives, étant de la même symétrie qu'une des variables x , y ou z .

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	–	–
A_1	1	1	1	1	z	$x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	$x; R_y$	xz
B_2	1	-1	-1	1	$y; R_x$	yz
Γ_{3N}	12	-2	2	4	$4A_1+A_2+3B_1+4B_2$	

Table 2. Réduction de Γ_{3N} pour la molécule d'éthanal

Bien que tous les vibreurs soient couplés, on retrouve des fréquences caractéristiques du vibreur simple, et ceci même dans des molécules beaucoup plus complexes. Ainsi, la présence du groupement C=O se manifeste toujours par une élongation vers 1700 cm^{-1} ($\pm 100 \text{ cm}^{-1}$), qui donne une bande intense car la liaison est fortement polarisée et le moment dipolaire varie fortement quand sa longueur varie. De même, les C-H donnent des bandes vers 3000 cm^{-1} . Ce résultat fait de la spectroscopie IR un outil d'analyse fonctionnelle.

On peut remarquer que dans ces modes normaux, les amplitudes de déplacement des atomes C et O est généralement beaucoup plus faible que celle des hydrogènes. Pour maintenir le centre de masse immobile, un atome « léger » doit se déplacer davantage qu'un atome « lourd ».

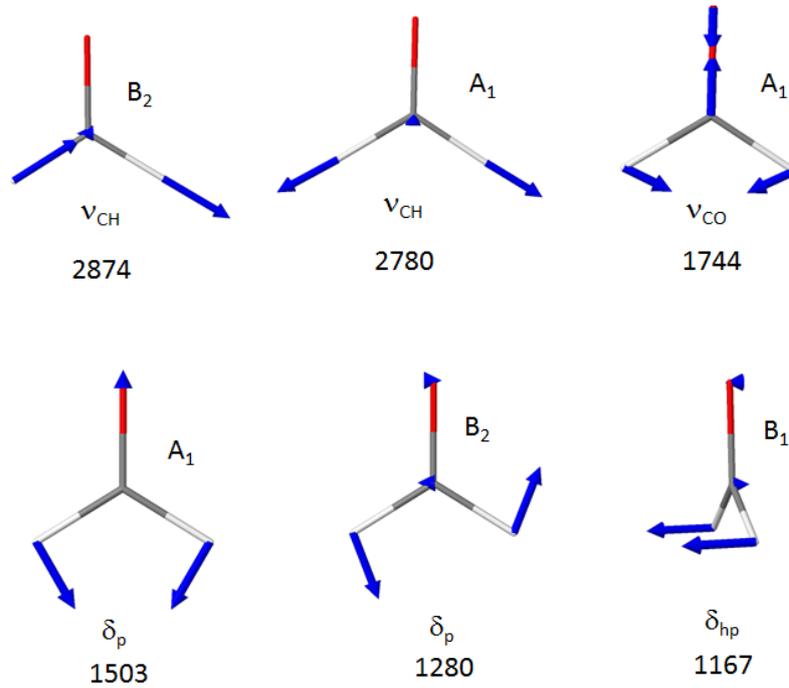


Fig. 9. Modes normaux et fréquences de vibration (cm^{-1}) du méthanal

3.3. Molécule d'éthylène

L'éthylène appartient au groupe D_{2h} . La molécule étant placée dans le plan xy , on détermine les caractères χ de Γ_{3N} basée sur les 18 coordonnées des 6 atomes. Le caractère de l'identité E est 18. Les opérations qui déplacent tous les atomes ont un caractère nul. $C_2(y)$ laisse les deux carbones invariants, avec pour chacun $y \rightarrow y$ (contribution +2), $x \rightarrow -x$ (contribution -2) et $z \rightarrow -z$ (contribution -2), soit $\chi = -2$. De même $\sigma(xy)$ laissent invariante les coordonnées x et y des six atomes et inverse leur coordonnée z , soit $\chi = 6$. Enfin, $\sigma(yz)$ conserve y et z et inverse x pour chaque carbone, d'où $\chi = 2$. La réduction de Γ_{3N} (Table 3) donne, après retrait des translations et des rotations :

$$\Gamma_{3N-6} = 3A_g \oplus A_g \oplus 2B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus 2B_{3u}$$

Les 12 modes de vibration de l'éthylène sont représentés en Fig. 10. On reconnaît quatre modes ν_{CH} et un mode ν_{CC} . Dans le groupe de symétrie de la molécule, D_{2h} , les coordonnées x , y et z sont respectivement B_{3u} , B_{2u} et B_{1u} . Seules sont donc permises les cinq vibrations appartenant à l'une de ces RI.

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	–	–
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2; y^2; z^2$
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	
Γ_{3N}	18	0	-2	0	0	6	0	2	$=3A_g \oplus 3B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{3g}$ $\oplus A_u \oplus 2B_{1u} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3u}$	

Table 3. Réduction de Γ_{3N} de la molécule d'éthylène

En particulier, toutes les vibrations g (symétriques par rapport à i) sont inactives. En effet, l'éthylène a un moment dipolaire nul dans sa géométrie d'équilibre, à cause de la présence de ce centre d'inversion. Toute déformation qui le conserve ne provoque donc pas de variation de μ . C'est pourquoi, dans le spectre IR de l'éthylène, on ne voit pas d'absorption⁷ ν_{CC} à 1623 cm^{-1} .

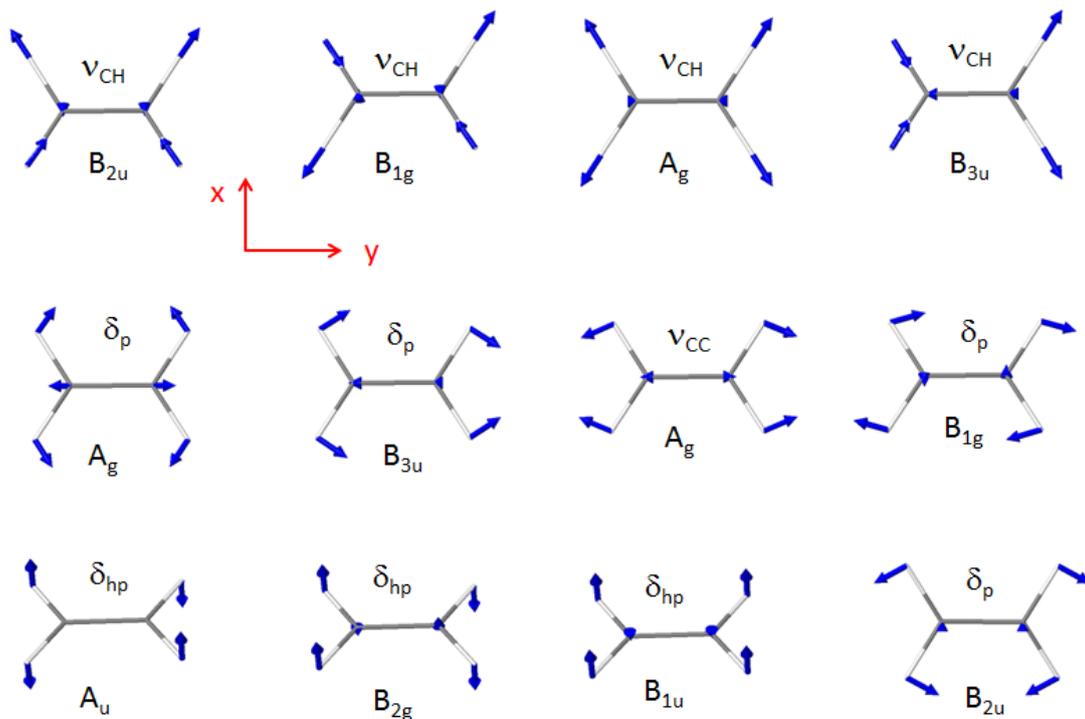


Fig. 10. Modes normaux de vibration de l'éthylène

⁷ Elle peut être mesurée cependant par d'autres méthodes, en particulier la spectroscopie de diffusion Raman (cf. §5 et 6).

Il en est de même dans tous les alcènes substitués symétriquement. Dans les autres, une bande est observable dans cette région mais demeure en général peu intense, la variation de μ étant faible au cours de la déformation. En revanche, les bandes de déformation planes des CH (de 800 à 1000 cm^{-1}) sont intenses et très utiles pour déterminer le degré et stéréochimie de la substitution des alcènes.

3.4. Molécule d'ammoniac

La figure 11 montre un choix possible des $3N$ coordonnées nucléaires comme base de représentation du groupe. Un tel choix, qui privilégie la direction des liaisons, facilite souvent la détermination des caractères, car toute coordonnée x ou y des hydrogènes se transforme ici en son homologue du même ou d'un autre hydrogène.

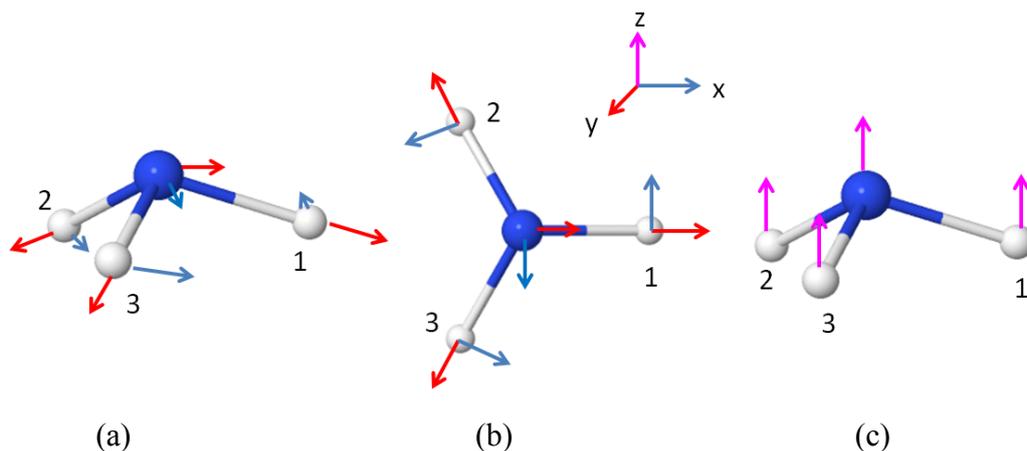


Figure 11. Choix de coordonnées locales pour la description des mouvements des noyaux de NH_3 ; (a) coordonnées x et y en perspective (b) x et y en projection dans le plan xy ; (c) coordonnée z .

Le calcul des caractères des opérations est immédiat pour les opérations E (12) et σ_v , pris selon x_3 (1)⁸. L'opération C_3 déplace les hydrogènes (contribution 0) et transforme, pour l'azote, z en $-z$, (contribution -1); x et y sont transformés en une combinaison de ces deux coordonnées, donnée par la matrice de rotation⁹, soit $2\cos(2\pi/3) = -1$. Mais le calcul à partir de cette matrice n'est pas nécessaire, car on lit dans la table que $\{x,y\}$ est une base de E , et que C_3 est représentée avec cette base par une matrice de caractère -1. Finalement, le caractère de C_3 est 0 dans Γ_{3N} .

⁸ Sachant que le caractère des opérateurs d'une même classe est le même, on peut choisir l'opération la plus commode pour sa détermination.

⁹ Cf Chapitre 5, Appendice 2.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	–	–
A_1	1	1	1	z	$x^2+y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x;y); ($R_x;R_y$)	($x^2-y^2;xy$);(xz;yz)
Γ_{3N}	12	0	2	$=3A_1+A_2+4E$	

Table 4. Réduction de Γ_{3N} de la molécule d'ammoniac

Après soustraction des déplacements $2E \oplus A_1 \oplus A_2$, on trouve :

$$\Gamma_{3N-6} = 2A_1 \oplus 2E$$

On peut aussi choisir un ensemble de coordonnées ne décrivant qu'un type de déformations de la molécule. Par exemple, si on ne s'intéresse qu'aux élongations des liaisons N-H, elles peuvent être décrites de façon approchée en ne considérant que les coordonnées y des hydrogènes. On fait ainsi l'approximation implicite que l'azote ne se déplace pas ou, de façon équivalente, que sa masse est très grande devant celle des hydrogènes. L'opérateur de C_3 qui permute toutes les coordonnées a un caractère nul ; σ_v laisse un atome inchangé et a donc pour caractère 1, tandis que E conserve les trois paramètres.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	–	–
A_1	1	1	1	z	$x^2+y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x;y); ($R_x;R_y$)	($x^2-y^2;xy$);(xz;yz)
Γ_{3N}	3	0	1	$= A_1 \oplus E$	

Table 5. Réduction de Γ_{3N-6} des déformations de la molécule d'ammoniac

On obtient donc ainsi les RI associées aux trois vibrations de valence.

Les vibrations sont montrées dans la figure 12, avec les fréquences correspondantes.

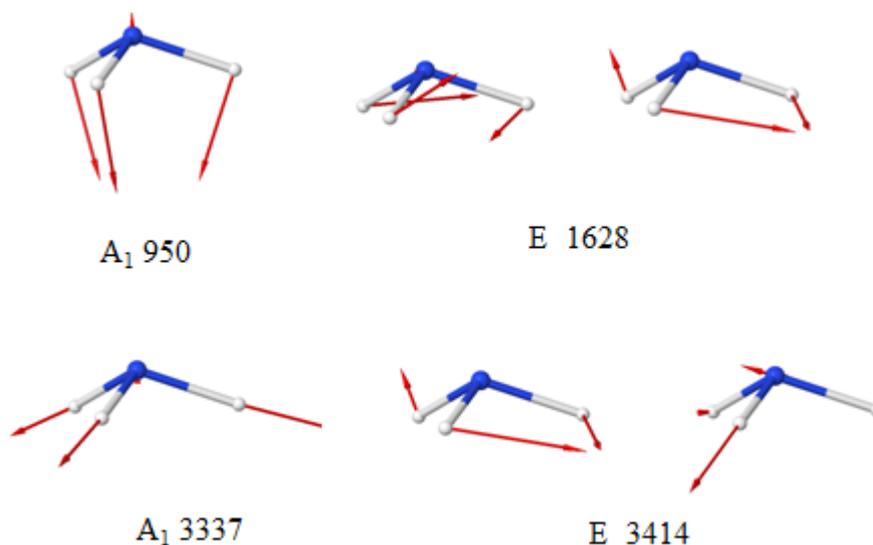


Figure 12. Modes de vibration et fréquences (cm^{-1}) de NH_3

4. Spectres infra-rouge des molécules complexes

Comme nous l'avons remarqué, certains vibrateurs sont en général peu couplés aux autres et conservent une valeur caractéristique permettant l'identification d'une liaison ou d'un groupement au sein d'une molécule complexe. Nous donnons dans les paragraphes suivants l'ordre de grandeur de quelques-unes de ces valeurs.

4.1. Vibrations de valence

Les ordres de grandeur des fréquences de vibration de valence des molécules organiques contenant des atomes « lourds » X (C, O et N) et des hydrogènes s'interprètent à partir de la formule du vibrateur harmonique :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Les résultats sont reportés dans la table 6 en fonction des deux paramètres k , qui dépend surtout de la multiplicité de la liaison cf. § 1.4), et μ . Lorsque l'un des atomes est l'hydrogène, la masse réduite de X-H est voisine de 1 (de $12/13 = 0,92$ pour CH à $16/17 = 0,94$ pour OH), et la liaison ne peut être que simple. Les vibrateurs X-H s'observent vers 3000 cm^{-1} . Signalons l'absorption intense de O-H (alcools) de 3300 à 3600 cm^{-1}

Liaison	simple	double	triple
XH	2850-3650		
XX'	1000-1300	1600-1800	2000-2300

Table 6. Ordre de grandeur des nombres d'onde de vibration de valence (cm^{-1}) en fonction du type d'atome ($X, X' = C, O, N$) et de la multiplicité de la liaison

Pour les vibreurs de type X-X', la masse réduite varie seulement de 6 (CC) à 8 (OO) mais k dépend fortement de la multiplicité de la liaison. La région des simples liaisons (1000-1300 cm^{-1}) est généralement assez encombrée et ne se prête pas aisément à l'analyse. En revanche elle fournit, par sa complexité même, un critère *d'identification* très fiable : c'est « l'empreinte digitale » de la molécule. Les liaisons multiples sont en revanche assez facilement détectées. La liaison C=O fournit une bande intense vers 1700 cm^{-1} , dont les variations, faibles mais significatives, autour de cette valeur apportent de précieux renseignements structuraux : nature de la fonction (aldéhyde, cétone, ester etc.), présence d'une conjugaison, d'un cycle.... Les liaisons C=C sont repérables sous réserve (cf. 3.3) que la vibration soit active en IR, c'est-à-dire qu'elle soit substituée non symétriquement. Les triples liaisons sont également bien identifiées avec, pour la liaison C≡C, les mêmes réserves que pour C=C.

4.2. Vibrations de groupe

Nous nous contentons de donner quelques valeurs et la nomenclature des vibrations des groupes les plus courants de la chimie organique, le groupe CH₂ et le groupe CH₃.

Les vibrations de CH₂ sont données en Fig. 11. Dans une molécule quelconque où il n'y a pas d'élément de symétrie (groupe C₁), toutes les vibrations sont théoriquement actives ; cependant celles qui ne font pas varier le moment dipolaire de façon appréciable sont si peu intenses qu'on ne les observe pas dans les conditions habituelles d'enregistrement des spectres. C'est le cas de la torsion et de la rotation qui n'affectent notablement ni la longueur des liaisons C-H, ni leur angle. Le balancement ne donne également qu'une faible absorption.

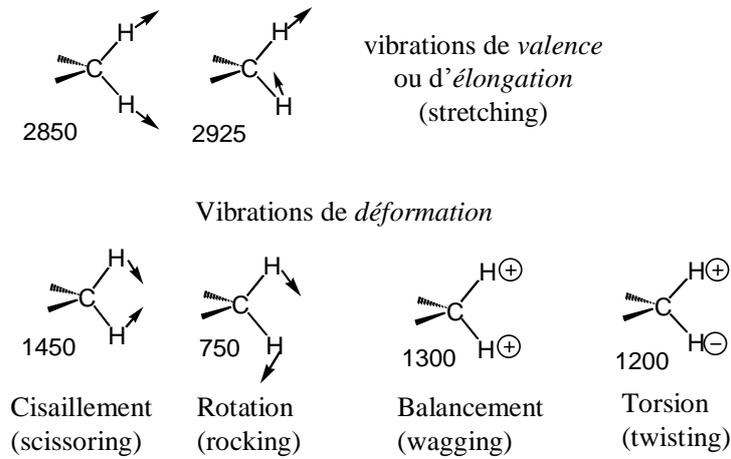


Fig. 13. Vibration de groupe (cm^{-1}) de CH_2 .

On peut vérifier ces résultats sur le spectre du cyclohexane (Fig. 13). On remarque que les vibrations CC, liaisons non polaires, ne conduisent qu'à des bandes très faibles vers 1000 cm^{-1} .

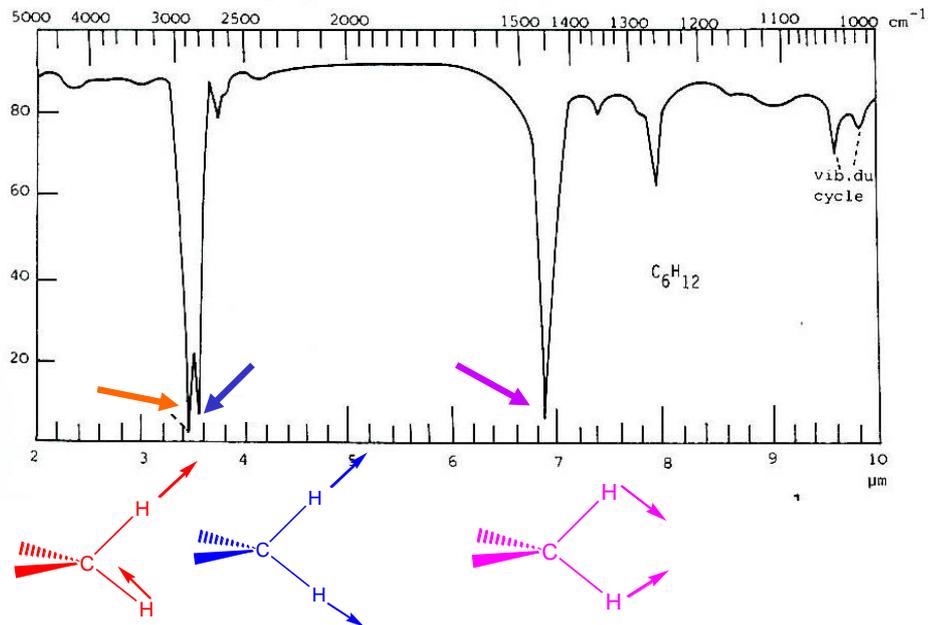


Fig. 14. Spectre d'absorption IR du cyclohexane.

Quelques vibrations du groupe CH_3 sont données Fig. 14. La déformation totalement symétrique à 1380 cm^{-1} est caractéristique d'un groupement CH_3 .

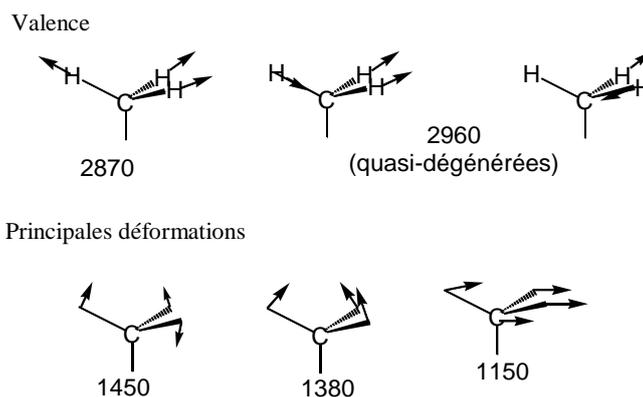


Fig. 15. Quelques vibrations du groupe CH_3 .

5. Etude des vibrations par diffusion Raman

5.1. Principe

Contrairement à la technique d'absorption de radiations IR correspondant aux fréquences de vibration moléculaires, on étudie dans la technique Raman la lumière *diffusée* sous irradiation par une lumière de fréquence fixe. Cette méthode (« effet Raman ») découverte en 1928 a d'abord été la seule utilisée pour l'étude des vibrations, car on maîtrisait mal alors l'appareillage optique dans le domaine IR. Un temps pratiquement abandonnée, du moins en routine, au profit de l'absorption directe, elle a connu un nouveau développement grâce à l'utilisation de sources LASER.

L'échantillon est irradié par une source monochromatique intense de fréquence ν_0 dans l'UV ou le visible, en général hors d'une bande d'absorption de la molécule,¹⁰ qui la porte dans un état non-stationnaire de très courte durée de vie. La molécule se désactive ensuite par diffusion (Figure 16) :

- soit en émettant $h\nu_0$ (raie de diffusion Rayleigh, processus le plus probable)
- soit en émettant $h(\nu_0 - \nu_k)$, par retour au niveau vibrationnel $\nu = 1$ de l'état fondamental (série Stokes) ; $h\nu_k$ est donc un quantum vibrationnel.

Un troisième processus est possible à partir du niveau $\nu = 1$, faiblement peuplé à la température ambiante (cf. § 1.2.2.). L'absorption de $h\nu_0$ est suivie de la diffusion Rayleigh ($h\nu_0$) par retour au même niveau $\nu = 1$ ou de la diffusion antistokes $h(\nu_0 + \nu_k)$ par retour au niveau vibrationnel fondamental $\nu = 0$.

¹⁰ Une technique particulière, le Raman résonant, implique au contraire une irradiation dans une bande d'absorption.

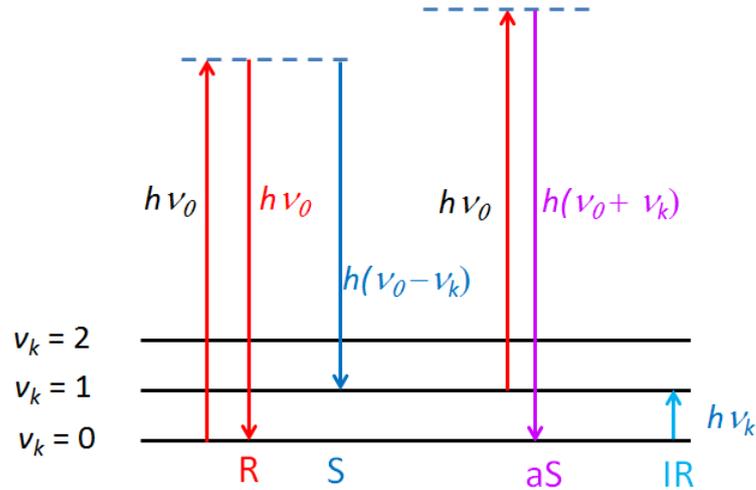


Fig. 16. Principe de la diffusion Raman ; R raie Rayleigh ; S, raie Stokes ; aS, raie antistokes ; IR absorption dans l'infra-rouge.

Le rapport des intensités antistokes I_{aS} et Stokes I_S dépend, d'une part, de la différence de peuplement de ces niveaux selon la loi de Boltzman, et d'autre part, de l'efficacité de la diffusion qui croît comme la puissance 4^e de la fréquence, soit :

$$\frac{I_{aS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_k}{\nu_0 - \nu_k} \right)^4 e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}$$

Pour $\nu < 1000 \text{ cm}^{-1}$ le terme exponentiel est prépondérant et l'intensité I_{aS} devient négligeable devant I_S .

5.2. Règles de sélection en diffusion Raman

L'effet Raman est une émission due à la variation du moment dipolaire μ induit par le champ électrique E de l'onde incidente $h\nu_0$. Ces deux grandeurs sont reliées par la relation, en physique classique :

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

Dans un système isotrope (atome), α est un scalaire. Dans le cas général, c'est un « tenseur » symétrique donnant la relation matricielle :

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{xz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

La composante μ_x , par exemple, s'écrit :

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$

Le traitement est analogue à celui du § 2.2. Les composantes du moment de transition relatives à une déformation donnée Q_k :

$$M_x = \langle \chi_i | \mu_x | \chi_f \rangle$$

$$M_y = \langle \chi_i | \mu_y | \chi_f \rangle$$

$$M_z = \langle \chi_i | \mu_z | \chi_f \rangle$$

se décomposent en un somme d'intégrales du type :

$$\langle \chi_i | \alpha_{\xi\zeta} | \chi_f \rangle$$

Où ξ, ζ représente tous les produits de deux des variables x, y et z . Dans les diffusions Stokes et anti-Stokes, l'une des fonctions vibrationnelle est χ_0 , l'autre est χ_1 , la première totalement symétrique, l'autre ayant la symétrie du mode normal Q_k . Le moment de transition est non nul par symétrie si l'un au moins de ces termes est non nul. Comme $\alpha_{\xi\zeta}$ a la symétrie du produit ξ, ζ , la règle de sélection pour la diffusion Raman s'énonce comme ci-dessous.

Règle de sélection pour la diffusion Raman

Une vibration est active en diffusion Raman si son mode normal a la même symétrie qu'au moins un produit de deux des coordonnées x, y et z .

La symétrie des produits des coordonnées est lue directement dans les tables de caractères.

6. Comparaison des spectres IR et Raman

6.1. Remarques générales

La règle de sélections étant différentes en IR et en Raman, les spectres diffèrent par la présence et/ou l'intensité des bandes. La transition correspondant à un mode vibrationnel peut être permise en IR et en Raman, interdite dans les deux spectroscopies, permise dans une seule. Cependant, lorsque la molécule possède un centre de symétrie, les variables x, y, z , sont de type « u » (elles sont transformées en leur opposé par l'opération de symétrie), et les produits de deux coordonnées sont de type « g ». Une vibration est soit « u », soit « g » et ne peut donc être active que dans l'une des deux techniques spectroscopiques. Il peut arriver toutefois qu'elle soit inactive en IR et Raman.

6.2. Exemples

Ethylène

Si on se reporte à la table de caractère (Table 3), on peut vérifier que pour cette molécule possédant un centre de symétrie, aucune transition n'est active en IR et en Raman. Les vibrations actives en Raman sont de symétrie A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} , incluant en particulier la vibration ν_{CC} . Il existe une vibration A_u qui n'est active ni en IR ni en Raman.

c'est en cas des vibrations A_u dans groupe D_{2h} . Si on se reporte à la Table 5, on constate en effet qu'aucun produit de deux coordonnées n'est de symétrie A_u . Un tel mode est représenté en Fig. 10 dans l'exemple de l'éthylène.

CO₂

Les modes de vibration de CO_2 sont représentés Fig. 17. Ils comportent deux modes d'élongation, l'un totalement symétrique (élongations en phase) σ_g^+ , l'autre σ_u^+ (élongation en opposition de phase). L'attribution de la symétrie de ce dernier se fait à l'aide de la table de caractères en remarquant que ce mode est antisymétrique par rapport aux axes C_2 perpendiculaires à l'axe moléculaire, contrairement au σ_u^- . Les deux modes π_u représentent la même vibration dans deux plans perpendiculaires. Il est nécessaire de considérer ces deux modes si on veut décrire, en les combinant linéairement, la déformation la plus générale de la molécule.

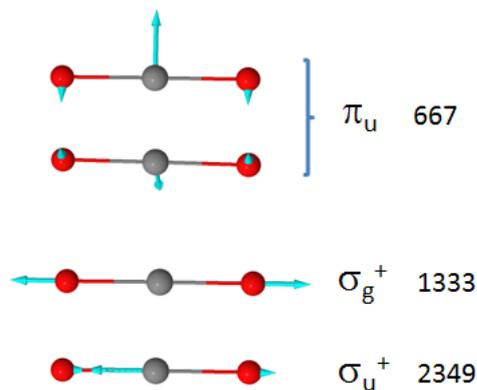


Figure 17. Modes de vibration et fréquences (cm^{-1}) de CO_2 .

L'examen de la table de caractères montre que les modes σ_u^+ et π_u ne sont permis qu'en absorption alors que le mode σ_g^+ n'est permis qu'en diffusion.

D_{infb}	E	$2C(\phi)$	σ_v	I	$2S(\phi)$	C'_2		
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2; z^2$
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\phi$	0	2	$2\cos\phi$	0	$(R_x; R_y)$	$(xz; yz)$
Δ_g	2	$2\cos 2\phi$	0	2	$2\cos 2\phi$	0		$(x^2-y^2; xy)$
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1	z	
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1		
Π_u	2	$2\cos\phi$	0	-2	$-2\cos\phi$	0	$(x; y)$	
Δ_u	2	$2\cos 2\phi$	0	-2	$-2\cos 2\phi$	0		

Table 7. Caractères du groupe D_{oh} .

6.3 Interprétation en physique classique des règles de sélection

L'interprétation "classique" de la règle de sélection en IR, à savoir que le moment dipolaire doit varier au cours de la vibration (cf. Chapitre IX, § 2 et Appendice 2) permet souvent de prévoir intuitivement la présence, voire l'intensité, d'une bande d'absorption. Dans le cas de CO_2 , il est clair que le moment dipolaire étant nul à l'équilibre, il doit devenir non nul dans la molécule déformée pour que la vibration soit active. Ici, dans la vibration σ_u^+ les deux liaisons CO n'ont plus la même longueur et les « moments de liaison » CO ne se compensent plus lors de la déformation. Dans la vibration π_u , les moments de liaison sont à peu près constants, mais leur somme n'est plus nulle.

On pourra aussi vérifier cette règle sur l'exemple l'éthylène (Figure 10) de moment dipolaire nul dans la géométrie d'équilibre. Les modes actifs sont ceux pour lesquels $\mu \neq 0$ dans la molécule déformée, qui ne possède plus de centre de symétrie.

La condition classique d'observation d'une vibration en Raman, à savoir que la polarisabilité de la molécule varie au cours de la vibration (cf. Appendice 3), semble peu maniable intuitivement. Cependant on peut remarquer que la polarisabilité dépend fortement du volume du système. Toutes choses égales par ailleurs, un gros système est plus déformé qu'un petit sous l'effet d'un champ électrique. Ainsi, la vibration symétrique de CO_2 qui allonge et raccourcit en phase les deux liaisons modifie la taille totale de la molécule, contrairement à la vibration antisymétrique qui raccourcit une liaison tandis qu'elle allonge l'autre.

Lorsque la molécule n'a pas de symétrie, il n'y a plus d'interdiction rigoureuse, mais il subsiste d'importantes différences d'intensité. Ainsi les vibrations de liaisons fortement polaires comme C=O, O-H, $\text{C}\equiv\text{N}$ présentent une absorption intense en IR. En revanche, C=C, $\text{C}\equiv\text{C}$ correspondent à des

bandes souvent faibles, voire absentes si la substitution est symétrique. En revanche, elles sont intenses en Raman. D'une façon générale, les vibrations les plus symétriques sont les plus intenses en Raman et les plus faibles en IR, d'où la complémentarité des deux méthodes.

APPENDICE 1 : Calcul des vibrations d'une molécule polyatomique et passage aux coordonnées normales.

On définit les coordonnées cartésiennes généralisées par :

$$q_1 = \sqrt{M_1} x_1, q_2 = \sqrt{M_1} y_1, q_3 = \sqrt{M_1} z_1 \dots q_{3N} = \sqrt{M_N} z_{3N}$$

En notant la dérivation par rapport au temps par un point au-dessus de la variable selon :

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt},$$

l'énergie cinétique totale T est alors

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2$$

et l'énergie potentielle, au voisinage de la position d'équilibre peut être développée en série de Taylor sous la forme $2V$:

$$2V = 2V_0 + \sum_i^{3N} 2 \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots$$

En prenant V_0 comme origine des énergies et compte tenu qu'à la position d'équilibre

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0$$

$$2V = \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j \quad \text{avec} \quad f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$$

Cette expression de l'énergie potentielle qui néglige les termes en q d'ordre supérieur à 2 correspond à l'approximation harmonique.

Le principe de la dynamique, sous la forme des relations de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0$$

donne un système de $3N$ équations :

$$\ddot{q}_i + \sum_j f_{ij} q_j = 0$$

Pour les résoudre, on cherche des solutions particulières de la forme $q_j = A_j \cos(\omega t + \varphi)$, donnant un système d'équations linéaires en A_j :

$$\sum_j (f_{ij} - \delta_{ij} \omega^2) A_j = 0$$

Il possède une solution non triviale en A_j si le déterminant est nul. Cette condition se traduit par une équation de degré $3N$ en ω^2 , dont six solutions nulles correspondent à des variations non périodiques des q_i : ce sont les rotations et les translations de la molécule. On obtient pour chaque ω_k un ensemble A_j^k et les solutions générales sont une combinaison linéaire des solutions particulières soit :

$$q_i = \sum_k c_k A_i^k \cos(\omega_k t + \varphi)$$

Ainsi, chaque atome se déplace le long de chacune de ses coordonnées cartésiennes selon une somme de mouvements sinusoïdaux de pulsations et d'amplitudes différentes. Cette description du mouvement étant peu commode on a introduit la notion de *coordonnées normales*.

On cherche un changement de coordonnées $Q_k = \sum_j a_{kj} q_j$ qui conserve l'expression de

l'énergie cinétique $T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2$ c'est-à-dire qui conserve les vitesses, donc les distances, donc qui correspond à une transformation unitaire. On veut en outre que l'énergie potentielle prenne la forme :

$$2V = \sum_i \lambda_i Q_i^2$$

c'est-à-dire que les termes croisés $q_i q_j$ précédents disparaissent. Autrement dit, la transformation cherchée diagonalise la matrice des f_{ij} , appelée *hessien*, ou *matrice hessienne* du système. Les relations de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_i} + \frac{\partial V}{\partial Q_i} = 0$$

donnent :

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0$$

On a alors un système d'équations dont chacune ne comporte qu'une variable. Les λ_i du hessien ainsi diagonalisé s'identifient aux ω^2 du calcul précédent, les valeurs propres se conservant au cours d'une transformation unitaire. Les solutions sont alors :

$$Q_i = Q_i^0 \cos(\omega_i t + \varphi)$$

APPENDICE 2. Transitions vibrationnelles dans les molécules polyatomiques : fondamentales, harmoniques et combinaisons

L'opérateur associé au moment dipolaire est, en fonction des positions R des noyaux et r des électrons (cf. Chapitre IX, § 2) :

$$\hat{\mu} = \sum_k Z_k \vec{R}_k - \sum_i \vec{r}_i$$

On considère la fonction d'onde totale, produit de la fonction électronique Ψ et de la fonction vibrationnelle X . La probabilité de transition vibrationnelle est :

$$\vec{M}_{i \rightarrow f} = \langle \Psi_i X_i \left| \sum_k Z_k \vec{R}_k - \sum_i \vec{r}_i \right| \Psi_f X_f \rangle$$

Le système reste dans l'état électronique fondamental et on pose : $\Psi_i = \Psi_f = \Psi_0$.

En toute rigueur, les fonctions électroniques dépendant de la position des noyaux R_k , il n'est pas possible de séparer les variables électroniques et nucléaires. Pour aller plus loin, il faut supposer que l'expression des OM, exprimées sur une base d'OA (centrées sur le noyaux), varie peu quand la molécule se déforme : la densité électronique se comporte comme un ensemble de charges constantes qui « suit » les noyaux au cours des vibrations. On peut alors, d'une part, « sortir » Ψ_0 de l'intégrale et, d'autre part, le moment dipolaire s'exprime en fonction seulement des $\{R_k\}$:

$$\vec{M}_{i \rightarrow f} = \langle \Psi_0 X_i | \vec{\mu}(\{R_k\}) | \Psi_0 X_f \rangle = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle \langle X_i | \vec{\mu}(\{R_k\}) | X_f \rangle = \langle X_i | \vec{\mu}(\{R_k\}) | X_f \rangle$$

On se place maintenant en coordonnées normales décrivant les $3N - 6$ mouvements de déformation du squelette nucléaire :

$$\vec{M}_{i \rightarrow f} = \langle X_i | \vec{\mu}(\{Q_k\}) | X_f \rangle$$

En coordonnées normales, les fonctions X sont le produit de fonctions χ d'une seule variable, et dans le cas le plus usuel, l'état initial est l'état fondamental correspondant à $v = 0$:

$$X_i = \chi_0(Q_1) \cdot \chi_0(Q_2) \dots \chi_0(Q_k) \dots \chi_0(Q_{3N-6})$$

On suppose d'abord que l'état final ne diffère de celui-ci que par la fonction de Q_k , χ_v :

$$X_f = \chi_0(Q_1) \cdot \chi_0(Q_2) \dots \chi_v(Q_k) \dots \chi_0(Q_{3N-6})$$

A ce stade, on ne peut toujours pas séparer les variables dans l'intégrale, car on ne connaît pas l'expression de $\vec{\mu}$ en fonction des Q_k . On connaît cependant la symétrie de ses composantes : x , y et z . Pour la transition du mode k de $v = 0$ à $v = 1$, on sait que toutes les fonctions χ_0 sont totalement symétriques et que $\chi_1(Q_k)$ se comporte comme Q_k (polynôme d'Hermitte de degré

1). Donc X_i est totalement symétrique, X_f a la symétrie de Q_k ainsi que le produit $X_i X_f$. La transition considérée est possible si Q_k a la même symétrie que x ou y ou z .

On peut généraliser à n'importe quelle transition, sachant que $\chi_v(Q_k)$ se transforme comme le polynôme de Hermite de rang v . En particulier, si $v = 2$, la fonction $\chi_2(Q_k)$ est totalement symétrique et la condition de symétrie se réduit à : x ou y ou z totalement symétrique. De même, si X_f diffère de X_i par deux fonctions $\chi_{v_1}(Q_k)$ et $\chi_{v_2}(Q_k)$, on peut déterminer des conditions *nécessaires* de symétrie pour que cette bande de combinaison $\nu_k + \nu_k'$ soit active.

Si on ne s'intéresse qu'aux conditions de symétrie, on peut s'arrêter là. L'inconvénient est qu'il n'y a pas de distinction entre les transitions fondamentales et les harmoniques ou les combinaisons qui, si elles sont permises par symétrie, paraissent *a priori* également probables. Si on veut comparer leurs moments de transition, il faut avoir une expression analytique au moins approchée de μ . Pour cela, il est développé en série selon :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_1^{3N-6} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \sum_{k < l}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots$$

Le premier terme du développement est nul, car la constante μ_0 peut être « sortie » de l'intégrale qui s'exprime comme un produit d'intégrales à une seule variable :

$$\langle X_i | \vec{\mu}_0 | X_f \rangle = \vec{\mu}_0 \langle X_i | X_f \rangle = \vec{\mu}_0 \langle \chi_0(Q_1) | \chi_0(Q_1) \rangle \dots \langle \chi_0(Q_k) | \chi_v(Q_k) \rangle \dots$$

Les fonctions vibrationnelles étant orthogonales, la dernière intégrale est nulle (plus généralement, l'une des intégrales sera nulle pour $\nu_i \neq \nu_f$).

Termes du premier ordre

Le terme du premier ordre du développement est une somme d'intégrales de la forme :

$$\langle X_i \left| \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right| X_f \rangle = \langle \chi_0(Q_1) | \chi_0(Q_1) \rangle \dots \langle \chi_0(Q_k) \left| \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right| \chi_v(Q_k) \rangle \dots =$$

Remarquons que ce terme s'annule si X_i et X_f diffèrent d'une autre fonction χ que celle de Q_k , car il apparaîtra un intégrale nulle du type $\langle \chi_0(Q_1) | \chi_{v'}(Q_1) \rangle$. Donc au premier ordre, *seule une transition d'un seul mode de vibration est permise*. Dans le cas contraire, toutes les intégrales de ce type sont égales à 1 et, les fonctions étant normées, l'expression se réduit à :

$$\langle \chi_0(Q_k) \left| \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right| \chi_v(Q_k) \rangle$$

La dérivée de $\vec{\mu}$ à l'origine est une constante ; on a donc :

$$\langle \chi_0(Q_k) \left| \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right| \chi_\nu(Q_k) \rangle = \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \chi_0(Q_k) | Q_k | \chi_\nu(Q_k) \rangle$$

L'intégrale donne la condition quantique de la transition : le calcul montre qu'elle est non nulle seulement si $\nu = 1$ (plus généralement $\Delta\nu = \pm 1$, propriété des polynômes d'Hermite). Au premier ordre, les transitions $0 \rightarrow 1$, correspondant aux fréquences fondamentales ν_k sont permises si une composante μ_α de la dérivée est non nulle à l'origine :

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0$$

Cette deuxième condition est régie par la symétrie. Cette dérivée n'est non nulle que si μ_α a la même symétrie que Q_k . Ce résultat est classique et général mais on peut le montrer dans le cas simple où les RI du groupe de la molécule sont d'ordre 1. Par transformation par une opération de symétrie \hat{O} , Q_k est transformé en Q'_k et $\mu_\alpha(Q_k)$ en $\mu_\alpha(Q'_k)$. Comme μ_α et Q_k sont des bases de RI du groupe :

$$Q_k = \pm Q'_k \\ \mu_\alpha(Q_k) \pm \mu_\alpha(Q'_k)$$

Si l'un est symétrique et l'autre antisymétrique on a, quel que soit Q_k :

$$\frac{\partial \mu_\alpha(Q_k)}{\partial Q_k} = - \frac{\partial \mu_\alpha(Q'_k)}{\partial Q_k}$$

Dans un groupe ponctuel, tous les éléments de symétrie passent par l'origine et le point $Q_k = 0$ est transformé en lui-même¹¹, donc :

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha(Q_k)}{\partial Q_k} \right)_0 = - \left(\frac{\partial \mu_\alpha(Q_k)}{\partial Q_k} \right)_0 = 0$$

Cette condition est réalisée soit si $\mu_\alpha(Q_k)$ est identiquement nul (i.e. nul quel que soit Q_k), soit si $\mu_\alpha(Q_k)$ présente un extremum à l'origine (maximum ou minimum)¹². La condition de symétrie pour la transition est (heureusement !) la même que celle déjà énoncée précédemment : la symétrie de Q_k doit être la même que celle d'une des coordonnées x , y , ou z .

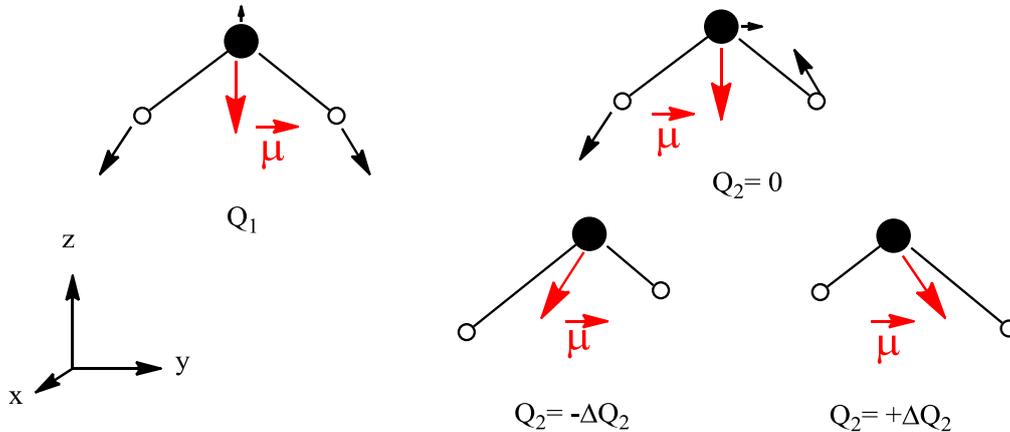
Ces deux éventualités se rencontrent dans l'exemple simple de H_2O dans le groupe C_{2v} . Dans ce groupe, μ_x , μ_y et μ_z sont respectivement B_1 , B_2 et A_1 . On a représenté deux modes Q_1 et Q_2 de symétrie A_1 et B_2 . On prévoit donc que seules les dérivées de μ_z par rapport à Q_1 et de μ_y par rapport à Q_2 sont différentes de zéro à l'origine.

¹¹ Ou si on préfère, la molécule à la position d'équilibre $Q_k = 0$ est l'image d'elle-même.

¹² Dans la mesure où la fonction est continue et continument dérivable au voisinage de zéro.

Au cours de la variation de Q_1 , le moment dipolaire (en rouge) reste orienté selon z :

$$\frac{\partial \mu_x(Q_1)}{\partial Q_1} = \frac{\partial \mu_y(Q_1)}{\partial Q_1} \equiv 0$$



Par ailleurs, μ_z ne passe pas par un extremum pour $Q_1 = 0$ (il passe par un maximum et un minimum pour les valeurs d'élongations maximale et minimale) :

$$\left(\frac{\partial \mu_z(Q_1)}{\partial Q_1} \right)_0 \neq 0$$

En revanche, dans le mode Q_2 , μ_z prend la même valeur pour deux élongations symétriques ΔQ_2 et $-\Delta Q_2$; il passe donc par un extremum pour $Q_2 = 0$:

$$\left(\frac{\partial \mu_z(Q_2)}{\partial Q_2} \right)_0 = 0$$

La projection μ_y passe, pour $Q_2 = 0$, d'une valeur négative à une valeur positive : sa dérivée n'est donc pas nulle à l'origine.

Termes du deuxième ordre

Pour les termes du second ordre :

$$\begin{aligned} \langle \chi_0(Q_k) \chi_0(Q_l) \left| \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l \right| \chi_{\nu}(Q_k) \chi_{\nu'}(Q_l) \rangle \\ = \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 \langle \chi_0(Q_k) \chi_0(Q_l) | Q_k Q_l | \chi_{\nu}(Q_k) \chi_{\nu'}(Q_l) \rangle \end{aligned}$$

La deuxième intégrale est non nulle si $\nu = \nu' = 1$. Si de plus $\left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 \neq 0$, ce qui requiert que le produit $Q_k \cdot Q_l$ soit de même symétrie que l'une des composantes de $\vec{\mu}$ (donc que x , y ou z), on a alors une bande de combinaison à la fréquence $\nu_k + \nu_l$.

On rencontre également des termes du deuxième ordre en Q_k^2 :

$$\langle \chi_0(Q_k) \left| \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right)_0 Q_k^2 \right| \chi_\nu(Q_k) \rangle = \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right)_0 \langle \chi_0(Q_k) | Q_k^2 | \chi_\nu(Q_k) \rangle$$

L'intégrale

$$\langle \chi_0(Q_k) | Q_k^2 | \chi_\nu(Q_k) \rangle$$

est non nulle pour $\nu = 2$ (propriété des polynômes d'Hermite) ce qui correspond à l'harmonique $2\nu_k$. La condition de symétrie est alors que x ou y ou z soit totalement symétrique, puisque Q_k^2 l'est.

Ces termes du deuxième ordre présentent des moments de transition plus faibles que les fondamentales.

APPENDICE 3. Interprétation classique de l'effet Raman

Sous l'effet du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

la molécule est polarisée et acquiert un moment dipolaire induit :

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

Pour simplifier, on examine seulement l'un des termes α de l'une des composantes de μ (cf. § 5.2.), dans une molécule diatomique qui présente une seule variable Q de déformation. On développe α en série, soit, au premier ordre :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q$$

Par ailleurs Q varie selon la fréquence ν_k de la vibration selon :

$$Q = Q^0 \cos 2\pi\nu_k t$$

D'où :

$$\mu = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q^0 \cos 2\pi\nu_k t \right] E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

En développant et en exprimant le produit des cosinus en fonction de la somme et de la différence de leurs arguments :

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q^0 \frac{E_0}{2} [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t]$$

Finalement, on constate que μ vibre à la fréquence ν_0 d'une part (Rayleigh) et, si

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0$$

aux fréquences $\nu_0 + \nu_k$ et $\nu_0 - \nu_k$ d'autre part (antistokes et Stokes). Ces mouvements périodiques entraînent l'émission d'ondes électromagnétiques de mêmes fréquences, si du moins la dérivée de α par rapport à Q n'est pas nulle à l'origine : c'est l'expression de la règle de sélection en physique classique.