

Chapitre IX

Introduction à la spectroscopie

Spectroscopie de rotation

1. Domaine électromagnétique et énergies moléculaires

1.1. Les régions du spectre électromagnétiques utilisées en chimie moléculaire

Étymologiquement, un *spectre* est une image. Le terme apparaît pour la première fois en français dans la traduction d'un ouvrage de Newton pour désigner l'image formée par la décomposition de la lumière. On appelle maintenant *spectre* toute trace (en général graphique) de la réponse de la matière à une perturbation extérieure. Cette perturbation est souvent une onde électromagnétique.

La figure 1 présente le spectre électromagnétique limité à ses parties utiles en spectroscopie moléculaire. En partant des courtes longueurs d'onde, dans le domaine proche UV-visible les quanta $h\nu$ correspondent aux variations d'énergie électronique de la molécule. L'unité usuelle de cette région est le nm. Le spectre visible s'étend de 400 nm (violet) à 800 nm (rouge) environ. On trouve ensuite le « proche IR », peu utilisé en pratique, puis la région de 3 μm environ à 30 μm , dans laquelle les quanta correspondent aux variations d'énergie de vibration. L'unité usuelle dans ce domaine est le μm ou plus souvent le nombre d'onde en cm^{-1} . Le domaine des micro-ondes, de longueurs allant du cm au mm correspond aux

échanges d'énergie de rotation. Enfin, les ondes de radiofréquence (englobant le domaine utilisé par la radio en modulation de fréquence) habituellement caractérisée par leur fréquence en MHz correspondent aux échanges d'énergie magnétique d'interaction des noyaux placés dans un champ magnétique intense (de l'ordre du Tesla). C'est donc le domaine de la RMN. Signalons que les rayons X (50 nm à $5 \cdot 10^{-2}$ nm) sont utilisés par les chimistes du solide pour la détermination des structures par diffraction. Leur énergie correspond à celle des orbitales atomiques internes (1s par exemple). A plus grande énergie, on rencontre enfin les rayons γ correspondant aux niveaux d'énergie des noyaux.

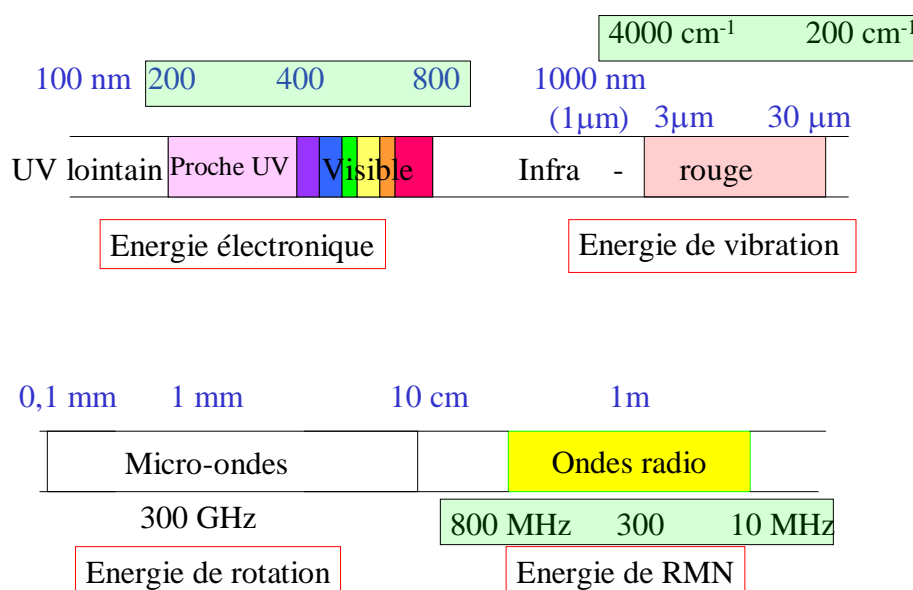


Fig. 1. Domaines du spectre électromagnétique utilisé en chimie moléculaire.

Nous limiterons aux spectroscopies liées aux trois formes d'énergie moléculaire suivantes : énergie de rotation, énergie de vibration et énergie électronique. L'énergie de translation, qui n'est pas quantifiée, ne donne pas lieu à une spectroscopie. Les atomes donnent évidemment lieu à la seule spectroscopie électronique.

1.2. Niveaux d'énergie moléculaires

La Fig. 2 donne l'ordre de grandeur de l'énergie des premiers niveaux moléculaires excités au-dessus du niveau fondamental qui représenterait l'état énergétique des molécules à 0 K. Le premier niveau rotationnel se situe vers 0,03 kJ/mol, le premier niveau vibrationnel vers 30 kJ/mol et le premier niveau électronique vers 300 kJ/mol.

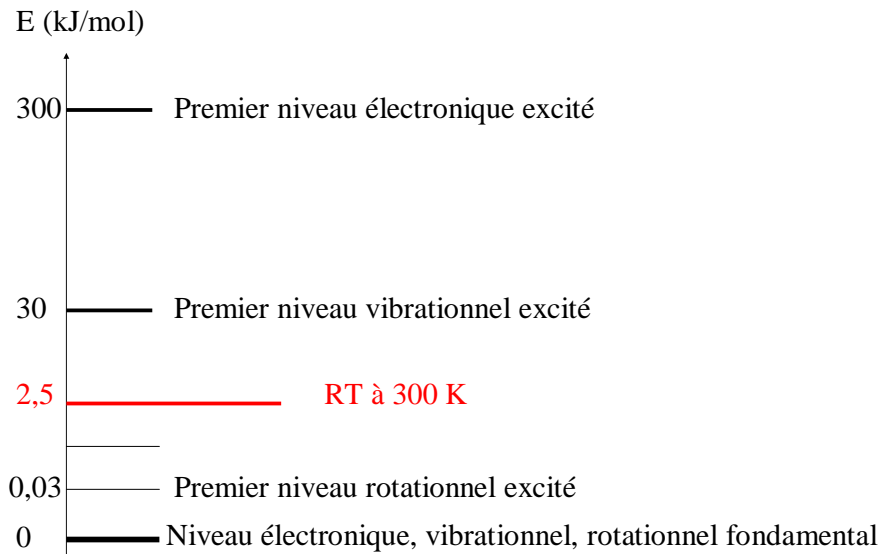


Fig. 2. Valeurs relatives des diverses énergies moléculaires

A la température ambiante, l'« agitation thermique », RT vaut environ 2,5 kJ/mol. La population moléculaire, en l'absence d'autre mode d'excitation, se répartit sur ces niveaux selon la relation de Boltzmann. En général donc, à cette température, seul le niveau électronique fondamental est pratiquement peuplé ; le plus bas niveau vibrationnel est peuplé par plus de 90 % des molécules, quelques % se plaçant sur le premier niveau excité ; enfin, un certain nombre de niveaux rotationnels sont largement peuplés.

2. Interactions d'une molécule et d'une onde électromagnétique : absorption et émission

En physique classique, il peut y avoir échange d'énergie entre une onde électromagnétique de fréquence ν et un système possédant une certaine énergie mécanique due à un mouvement périodique de fréquence ν_0 (Fig. 3) de forme générale :

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu t$$

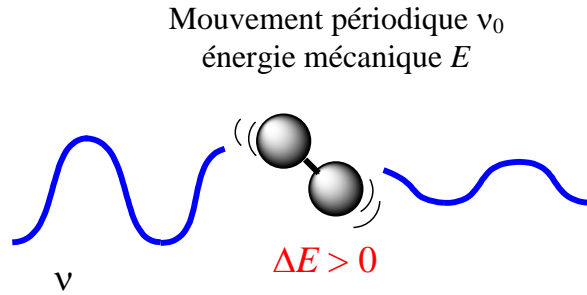


Fig. 3. Schéma classique de l'absorption d'énergie électromagnétique convertie en énergie mécanique

L'onde incidente (à gauche) est partiellement absorbée : elle a perdu de l'énergie, ce qui se traduit par la diminution de son amplitude (à droite). Cette énergie ΔE est convertie en énergie mécanique par le système absorbant, dont l'amplitude Q_0 augmente. Cette absorption nécessite deux conditions

- (i) $\nu = \nu_0$ (résonance)
- (ii) $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q} \neq \vec{0}$

La condition (ii) signifie que le mouvement doit provoquer la *variation du moment dipolaire du système* à la même fréquence. En effet, le champ électrique n'agit sur le système mécanique que s'il y a des charges sur lesquelles il exerce une force.

Le phénomène est réversible en ce sens qu'un système mécanique présentant un mouvement qui fait varier périodiquement un moment dipolaire à une fréquence ν_0 produit un champ électrique périodique, donc émet une radiation électromagnétique à la même fréquence en perdant de l'énergie mécanique.

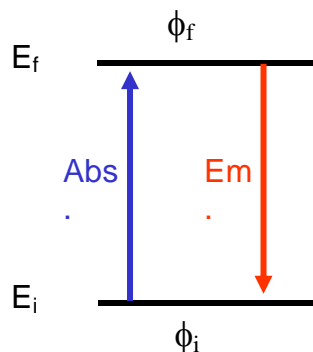


Fig. 4. Schéma quantique de l'absorption-émission

En physique quantique (Fig. 4), dans un système dont l'énergie est quantifiée (discontinue), le phénomène d'absorption d'un photon de fréquence ν se traduit par le passage d'un état initial, d'énergie E_i à un état final d'énergie E_f .

Ce phénomène est soumis à deux conditions, équivalents quantiques des conditions (i) et (ii) :

$$(iii) \quad E_f - E_i = h\nu \quad (\text{résonance})$$

$$(iv) \quad \vec{M}_{if} = \langle \Phi_i | \hat{\vec{\mu}} | \Phi_f \rangle \neq 0$$

Dans cette relation (iv) :

- La quantité vectorielle \vec{M}_{if} est le *moment de transition*. On peut montrer que la probabilité d'absorption par un système d'un photon $h\nu$ est proportionnelle au carré de cette intégrale.

- Φ_i et Φ_f sont les fonctions d'ondes du système à l'état initial et final respectivement.

- L'opérateur $\hat{\vec{\mu}}$ est l'*opérateur associé au moment dipolaire*. Comme la condition classique (ii) l'indique, le moment dipolaire peut varier au cours de mouvements moléculaires, et il est nécessaire d'établir son expression en fonction des coordonnées des électrons et des noyaux. Cet opérateur se déduit de l'expression classique du moment dipolaire en appliquant les règles de construction des opérateurs présentées au Chapitre I. Si on se limite à deux charges $+q$ et $-q$ dont la position est repérée par les vecteurs r_+ et r_- respectivement, le moment dipolaire a pour expression classique

$$\vec{\mu} = q\vec{r}_+ - q\vec{r}_- = q\vec{r}$$

(en posant $\vec{r} = \vec{r}_+ - \vec{r}_-$)

L'opérateur associé est obtenu en substituant aux variables classiques de position leurs opérateurs associés qui en l'occurrence sont une simple *multiplication* par \vec{r} (cf. Chapitre I). L'opérateur ne se distingue donc pas, dans le calcul, de la grandeur classique. Si x , y et z sont les composantes de r , on voit que les projections de μ

$$\mu_x = q x$$

$$\mu_y = q y$$

$$\mu_z = q z$$

ont la même symétrie que x , y et z respectivement.

Dans le cas le plus général d'une molécule à N noyaux de numéro atomique Z_K repérés par des vecteurs R_K et n électrons repérés par des vecteurs r_i , le moment dipolaire a pour expression :

$$\vec{\mu} = \sum_K Z_K e \vec{R}_K - \sum_i e \vec{r}_i$$

Les molécules sont des objets quantiques, auxquels s'appliquent donc normalement les conditions (iii) et (iv). Cependant, dans les spectroscopies impliquant l'énergie mécanique des noyaux (rotation et vibration), on pourra parfois utiliser les données plus simples et plus intuitives de la physique classique.

L'émission de photons est le phénomène inverse de l'absorption. Elle n'est cependant possible que si le système *peut* perdre de l'énergie, donc s'il est dans un état *excité*. A 0 K, les molécules ne peuvent émettre, puis qu'elles occupent le niveau fondamental de toutes les formes d'énergie. Le peuplement de niveaux supérieurs peut provenir d'une excitation thermique. Dès la température ambiante, des niveaux rotationnels sont occupés ce qui permet l'émission dans le domaine des micro-ondes. A température plus élevée, on peuple des niveaux d'énergie supérieurs d'où des émissions d'ondes de plus courte longueur. On sait qu'un échantillon de matière (métal, carbone etc.) peut être chauffé « au rouge », voire « au blanc ». L'excitation peut aussi être photonique : l'émission de photons est alors précédée d'une absorption.

3. L'étude des spectroscopies

3.1 Etude théorique

L'étude théorique d'un type de spectroscopie (rotation, vibration etc.) comportera, d'après ce qui précède, les étapes suivantes :

- détermination des niveaux d'énergie impliqués, par la résolution de l'équation de Schrödinger appropriée ; on connaît alors les fréquences satisfaisant à la condition (iii).
- étude des conditions de transition, par absorption ou émission d'ondes électromagnétique, entre ces niveaux. Ceci conduit à établir des *règles de sélections* qui précisent, parmi toutes les transitions satisfaisant (iii) celles qui donnent lieu à une absorption (ou une émission), les transitions *permises*, et celles qui n'y donnent pas lieu, les transitions *interdites*. En réalité, une transition « interdite » n'est pas toujours totalement improbable et une transition « permise » peut présenter une probabilité variable.

3.1. Etude expérimentale : données caractéristiques des spectres d'absorption

Un spectre d'absorption se présente généralement comme un graphe où sont portés (Fig. 5) :

- en abscisse le paramètre caractérisant les photons incidents : longueur d'onde λ , fréquence ν ou nombre d'onde σ . Rappelons les relations liant ces grandeurs (c est ici la célérité de la lumière) :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

- en ordonnée, un paramètre caractéristique de l'absorption ; si I_0 et I_t sont l'intensité incidente et transmise respectivement, on définit l'absorption a (en %), la transmission t (en %) et l'absorbance A , selon :

$$a = \frac{I_0 - I_t}{I_0} 100$$

$$t = \frac{I_t}{I_0} 100$$

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_t}$$

Rappelons enfin que pour les solutés en solution diluée à une concentration molaire c , l'absorbance d'une épaisseur l (en cm) de solution obéit à la loi de Beer-Lambert

$$A = \varepsilon.c.l$$

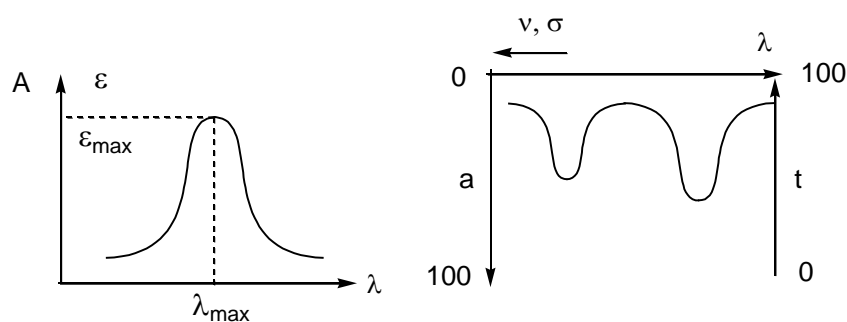


Fig. 5. Exemples de présentations de spectres d'absorption

La valeur de ε à une longueur d'onde donnée est une caractéristique de la molécule, le coefficient d'extinction molaire, qui s'exprime donc généralement en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Lorsque le signal enregistré présente une certaine largeur, on parle de *bande d'absorption* (*spectre de bandes*) ; dans certains cas, ces bandes étant très étroites, on parle de *spectres de raies*.

Les spectres d'absorption dans le domaine UV-visible sont en général présentés sous la forme $A = f(\lambda)$ ou $\varepsilon = f(\lambda)$. Les bandes d'absorptions peuvent être alors être caractérisées par la longueur d'onde λ_{\max} au maximum d'absorptions et ε_{\max} , valeur correspondante de ε (Fig. 5).

2. Spectroscopie de rotation

Comme nous l'avons dit en introduction, cette spectroscopie étudie les échanges entre l'énergie mécanique de rotation des molécules et l'énergie électromagnétique des photons. On se limitera, pour l'exposé théorique, aux molécules diatomiques.

2.1. Le modèle du rotateur rigide sphérique pour la rotation d'une molécule diatomique

Les molécules diatomiques A-B sont modélisées (Fig. 6) par deux masses ponctuelles M_A , M_B de distance constante (rotateur *rigide*) r_{AB} (la longueur de liaison), en rotation dans toutes les directions (rotateur *sphérique*) autour de leur centre de masse G.

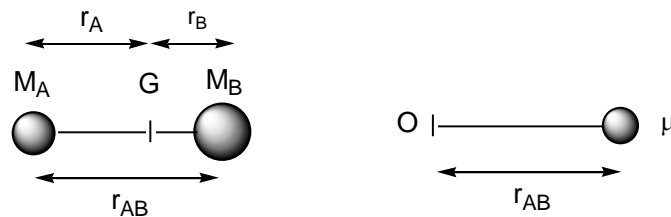


Fig. 6. Modèle du rotateur sphérique équivalent à une molécule diatomique.

Ce modèle peut être remplacé par le modèle équivalent (c'est-à-dire de même moment d'inertie I) de la figure 6 où une masse unique μ , *masse réduite* de l'ensemble, est en rotation autour d'un point fixe O à la distance r_{AB} . En effet, par définition de I :

$$I = M_A r_A^2 + M_B r_B^2.$$

Par définition de G :

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

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

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

$$I = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} (r_A + r_B)^2 = \mu r_{AB}^2$$

La masse réduite s'identifie à :

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

On pourra remarquer que pour une molécule symétrique A-A, $\mu = M_A/2$.

2.2. Equation de Schrödinger du rotateur sphérique rigide, valeurs propres de l'énergie

2.2.1. Opérateur hamiltonien

Nous sommes donc ramenés au problème du calcul des valeurs possibles de l'énergie d'une masse μ , se déplaçant librement à une distance constante r (qui remplacera désormais r_{AB} pour alléger l'écriture) d'un point O. Cette masse μ est repérée par les deux variables θ et ϕ en coordonnées sphériques. Nous présentons deux manières d'établir l'équation de Schrödinger de ce système.

(i) Reprenons l'expression de l'hamiltonien d'un électron de masse m dans un potentiel V établie au Chapitre I et utilisée au Chapitre II pour l'atome H :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$$

On a ici $V = 0$; on remplace m par la masse réduite μ et on utilise l'expression du laplacien en coordonnées sphériques :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Comme r est constant, la première dérivée est nulle ; en remplaçant μr^2 par I :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

La partie $-\hbar^2$ [...] est l'opérateur associé au carré du moment cinétique, soit finalement :

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2$$

(ii) On peut aussi établir ce résultat en écrivant l'expression classique E de l'énergie de ce système, qui est purement cinétique, à partir du moment cinétique d'une masse m possédant la vitesse v :

$$\vec{L} = m\vec{r} \wedge \vec{v}$$

Comme r est de module constant, la vitesse est purement tangentielle, perpendiculaire à \vec{r} ; en tenant compte que $mv^2 = 2E$:

$$L = mvr$$

$$L^2 = m^2 v^2 r^2 = mr^2 \cdot mv^2 = I(2E)$$

Soit

$$E = \frac{L^2}{2I}$$

L'opérateur hamiltonien associé à E s'obtient en remplaçant L par l'opérateur associé, soit le résultat trouvé par la méthode (i).

2.2.2. Solutions de l'équation de Schrödinger, valeurs propres de l'énergie

Soit à résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}\Psi(\theta, \varphi) = E\Psi(\theta, \varphi)$$

$$\frac{1}{2I} \hat{L}^2 \Psi(\theta, \varphi) = E\Psi(\theta, \varphi)$$

Les fonctions propres de \hat{L}^2 ont été déjà présentées au chapitre II : ce sont les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Nous en avons donné les valeurs propres, de la forme $l(l+1)\hbar^2$ avec $l = 0, 1, 2$ etc. Nous avons montré que les fonctions propres dépendent en outre d'un autre nombre quantique m , variant de $-l$ à $+l$, soit $2l + 1$ valeurs propres de la projection L_z sur l'axe z .

Les notations l et m sont réservées aux électrons d'un atome. On leur substitue, pour la rotation des molécules, respectivement J et M_J . On a donc ici des fonctions propres de la forme

$$Y_{J, M_J}(\theta, \varphi)$$

telles que

$$\hat{L}^2 Y_{J,M_J}(\theta, \varphi) = J(J+1) Y_{J,M_J}(\theta, \varphi)$$

L'équation aux valeurs propres donne donc, quand Ψ est une fonction propre :

$$\frac{1}{2I} J(J+1) \hbar^2 \Psi(\theta, \varphi) = E \Psi(\theta, \varphi)$$

D'où les valeurs propres de E :

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad \text{avec } J = 0, 1, 2 \text{ etc.}$$

Chaque niveau d'énergie présente en fait $2J + 1$ états dégénérés correspondant aux diverses valeurs de M_J .

2.3. Spectres de rotation des molécules diatomiques

Les niveaux d'énergie rotationnelle sont représentés dans la Fig. 7. Si on pose

$$B = \frac{\hbar^2}{2I},$$

les valeurs successives E_J de cette énergie sont

$$E_0 = 0 \quad (J = 0)$$

$$E_1 = 2B \quad (J = 1)$$

$$E_2 = 6B \quad (J = 2)$$

etc.

Les transitions entre les niveaux initial J, M_J et final J', M'_J sont possibles par absorption ou émission de photons si le moment de transition correspondant M_{if} est non nul, soit, en symbolisant les fonctions d'onde par leurs nombres quantiques :

$$M_{if} = \langle J, M_J | \hat{\mu} | J', M'_J \rangle \neq 0$$

Le moment dipolaire d'une molécule diatomique peut s'exprimer en fonction des charges atomiques $+q$ et $-q$ sur A et B respectivement selon :

$$\vec{\mu} = q \vec{r}_{AB}$$

La molécule est supposée rigide, donc r_{AB} est constant¹. Si $q = 0$, la molécule n'a pas de moment dipolaire, l'opérateur associé au moment dipolaire est nul et le moment de transition

¹ Il s'agit d'une première approximation. En réalité, il augmente avec la rotation par effet centrifuge

est toujours nul. Ce résultat se généralise aux molécules non linéaires : *les molécules de moment dipolaire nul ne présentent ni absorption ni émission rotationnelles.*

Si la molécule a un moment dipolaire non nul, son module est constant et le module du moment de transition s'écrit :

$$\vec{M}_{if} = q \langle J, M_J | \vec{r} | J', M_{J'} \rangle$$

Ce vecteur peut être décomposé en ses trois projections cartésiennes, en utilisant les relations entre les composantes x , y et z de \vec{r} et les coordonnées polaires r , θ et ϕ , (où ici r est constant). Le calcul montre que le moment de transition est non nul pour $\Delta J = \pm 1$. Seules sont donc permises les transitions entre un niveau J et un niveau $J + 1$ (en absorption) ou un niveau $J - 1$ (en émission). L'énergie de ces transitions est de la forme :

$$E_{J+1} - E_J = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1)$$

et croît donc linéairement avec J en prenant successivement les valeurs des multiples pairs de B : $2B$, $4B$, $6B$ etc. (cf. spectre de HCl Fig. 8)

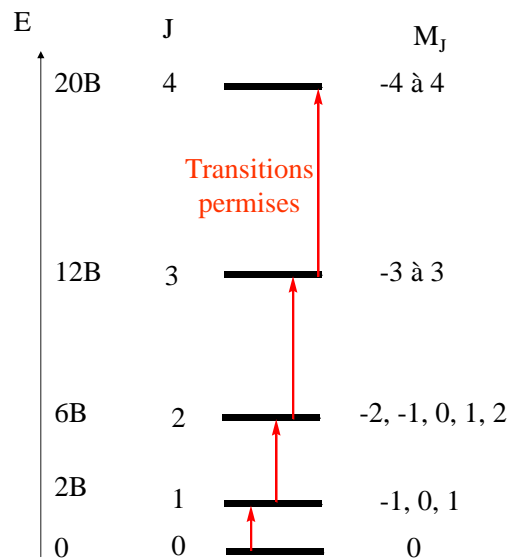


Fig. 7. Niveaux d'énergie rotationnels et transitions permises en absorption.

2.4. Exemple et application

La figure 8 montre le spectre d'absorption de HCl. On y observe des bandes à peu près équidistantes. En fait, la molécule n'est pas absolument rigide et pour les valeurs élevées de J , la molécule subit une élongation qui augmente son moment d'inertie et diminue B : l'écart entre les bandes tend donc à diminuer. L'absorption de HCl se produit à nombre d'onde

relativement élevé dans le domaine de la spectroscopie de rotation. En effet, il s'agit d'une molécule ayant une dimension assez faible ($r_{HCl} = 1,27 \text{ \AA}$) et une masse réduite voisine de 1 uma, comme toutes les molécules de type AH. Le moment d'inertie est faible, donc B est élevé.

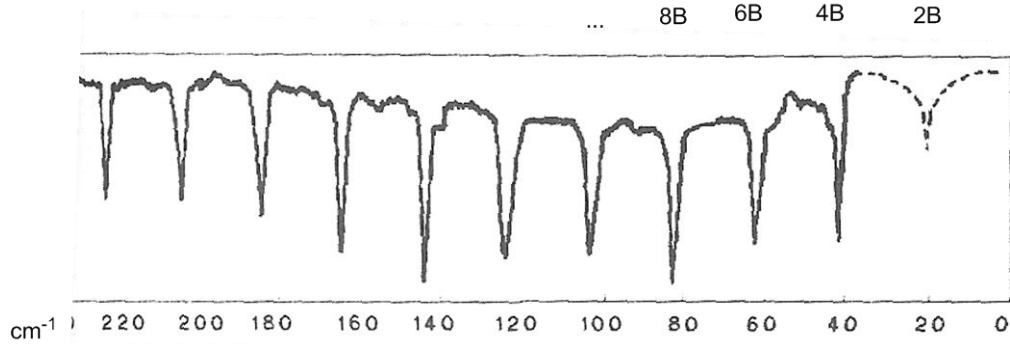


Fig. 8. Spectre d'absorption de rotation de HCl

La spectroscopie de rotation n'est pas utilisée en routine dans les laboratoires de Chimie. Limitée en pratique aux petites molécules, elle reste une discipline relevant de la Physique ou de la Chimie physique. Elle permet des mesures très précises des moments d'inertie, ce qui permet la détermination des paramètres géométriques, les masses des atomes étant connues avec une très grande précision.

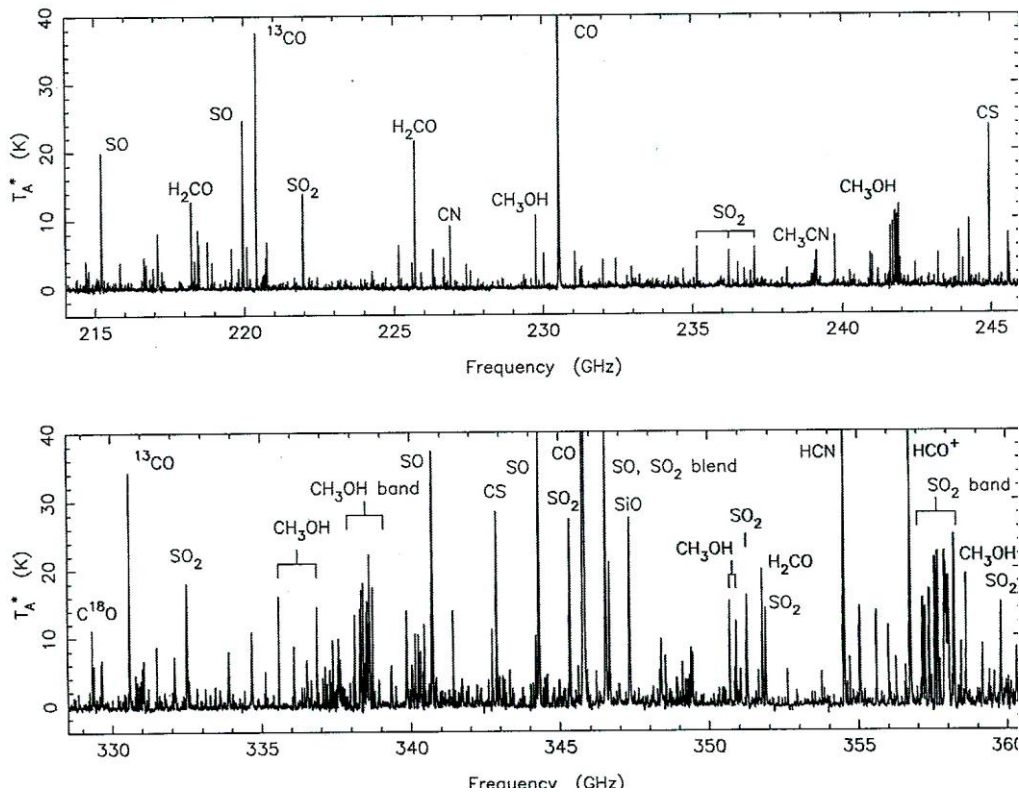


Fig. 9. Emission dans le domaine des micro-ondes du nuage moléculaire d'Orion

Un de ses domaines d'applications les plus fascinants pour le chimiste est celui de l'astrochimie. Elle a permis d'identifier de nombreuses molécules dans diverses régions de l'univers, des atmosphères planétaires aux espaces interstellaires. La Fig. 9 montre l'émission d'une région appelée le *nuage moléculaire d'Orion*. On peut voir que de nombreuses bandes n'ont pas encore été attribuées. Par ailleurs, toutes les espèces de moment dipolaire nul, comme nous l'avons vu, échappent à ce mode de détection.

Remarque : les vecteurs de rotation et leur symétrie

La vitesse rotation autour d'un axe (vitesse angulaire) s'exprime par un vecteur axial ω

$$\vec{\omega} = \vec{r} \wedge \vec{v}$$

dirigé (figure 10) selon la « règle des trois doigts » par rapport au rayon vecteur r et à la vitesse v . En d'autres termes, les vecteurs r , v et ω forment un trièdre direct.

Un vecteur axial se distingue des « vecteurs vrais » par la manière dont il se transforme lorsque le trièdre de référence est modifié. Un vecteur vrai V_z orienté selon oz change de signe si on change z de sens, mais pas si on change de sens ox (ou oy) sur lesquels il n'a pas de composante. En revanche, si on change x en $-x$, ω est changé en $-\omega$ pour le même sens de rotation de la sphère. En effet, dans (R') , r change de signe, donc le produit vectoriel définissant ω change de signe.

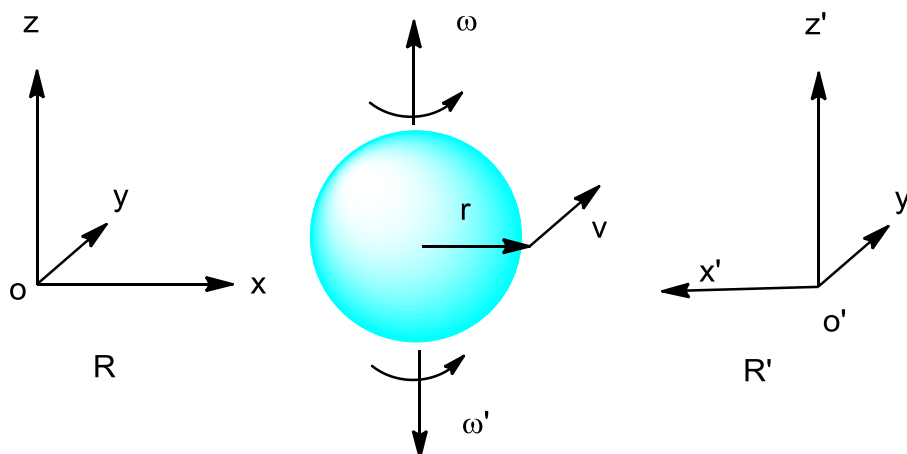


Figure 10. Vitesse angulaire lors d'un changement de repère.

C'est pourquoi les composantes R_x , R_y et R_z du vecteur de rotation n'appartiennent pas à la même représentation irréductible que les composantes des vecteurs vrais x , y et 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

Table 1. Table de caractères du groupe C_{2v}

Par exemple, dans le groupe C_{2v} , R_y est de symétrie A_2 alors que z est de symétrie A_1 . Vérifions-le directement en examinant comment se transforment les vecteurs définissant une rotation de H_2O autour de oz .

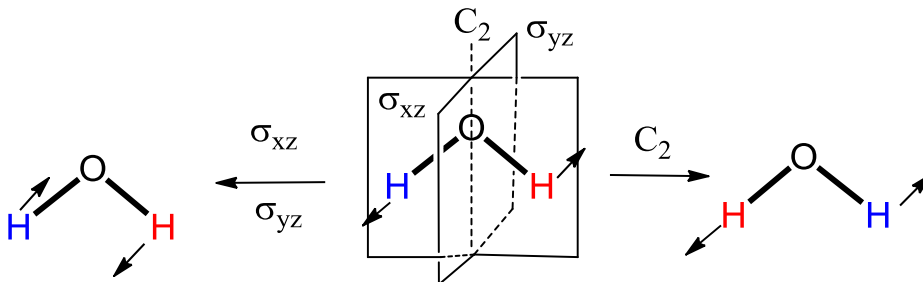


Fig. 11. Transformations d'une rotation autour de oz dans le groupe C_{2v} .

Les vecteurs de rotation sont inchangés par l'opération C_2 (symétrie A) et sont inversés par l'opération σ_{yz} (de même que par σ_{xy}), ce qui correspond bien à la symétrie A_2 .