

Spectroscopie vibrationnelle

Les Modes Normaux de Vibration

Prérequis

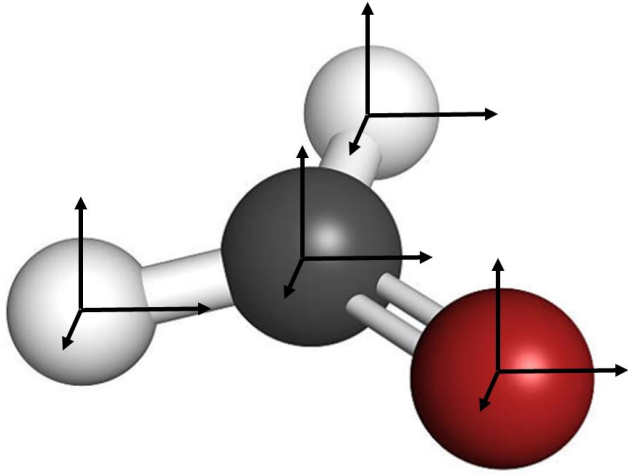
- symétrie moléculaire/ théorie des groupes (GPS)
- produits directs de RI, opérateurs de projection....

Objectif

- Intégrer les notions de degrés de liberté, modes de translation/rotation, mode normal de vibration
- savoir choisir une base de représentation Γ appropriée au problème étudié
- en extraire une décomposition en RIs correspondants aux différents MNV
- relier étiquettes de symétrie de ces RIs aux déformations de la molécule dans un MNV donné

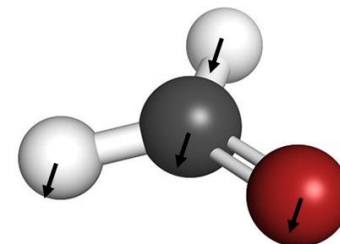
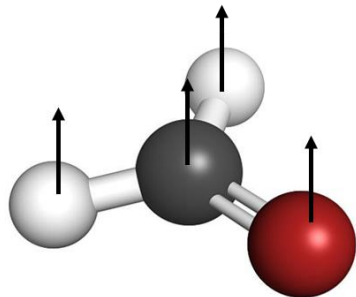
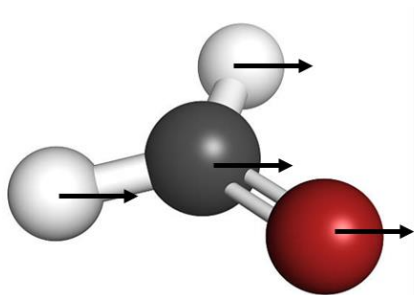
Degrés de liberté d'une molécule

- Mouvement de chacun des atomes, à priori libre dans trois dimensions de l'espace



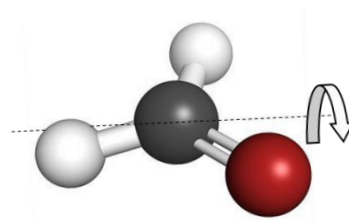
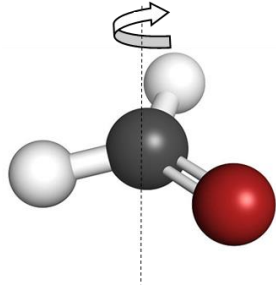
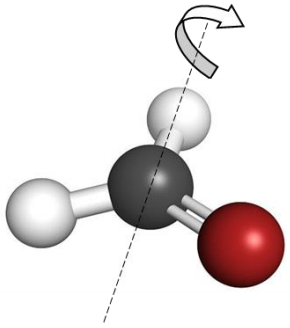
*La molécule dispose donc de $3N$ degrés de liberté.

- 3 de ces degrés correspondent à un mouvement coordonné des atomes dans la même direction de l'espace: on parle de translation (T selon x,y ou z)

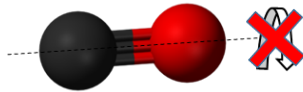
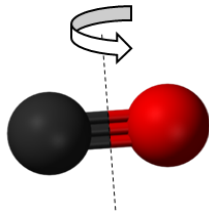
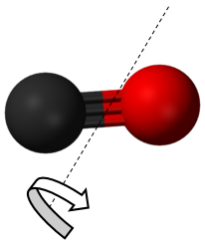


Degrés de liberté d'une molécule

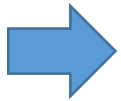
- On peut également combiner ces degrés de liberté atomiques afin de générer un mouvement de rotation de la molécule autour de ses axes d'inertie



Cas général: 3 mouvements de rotation R selon x, y, z



Molécules linéaires: pas possible de générer rotation autour de l'axe z => 2 modes de rotation



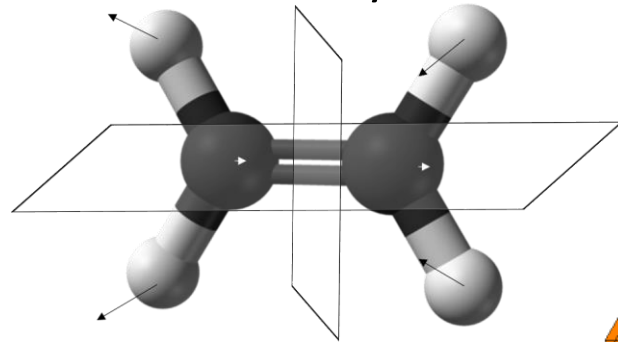
Le reste des degrés de liberté correspond à des déformations des liaisons et angles de la molécule:
Modes normaux de vibrations MNV

M1: Une molécule de N atomes possède $3N-6$ MNV, $3N-5$ dans une molécule linéaire

Modes normaux de vibration

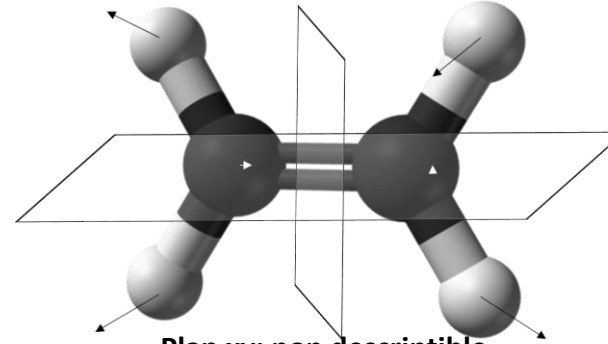
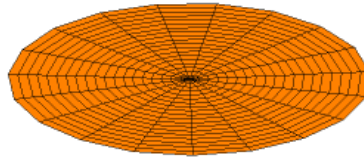
- Un MNV correspond à une vibration « harmonique » de la molécule

=> Tous les atomes présentent un mouvement en phase, homogène par rapport aux éléments de symétrie de la molécule



Plan xy: symétrique (+)
Plan xz: antisymétrique (-)

Mode normal de vibration



Plan xy: non descriptible
Plan xz: non descriptible

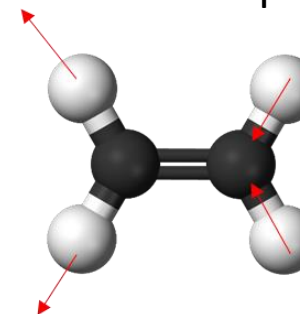
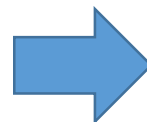
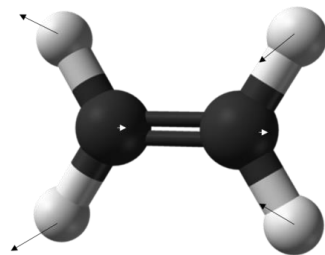
Vibration chaotique

-Vibration considérée dans le repère de la molécule: déplacement atome doit préserver le centre de masse

-les mouvements atomiques sont proportionnés à la masse des atomes en déplacement

=> en réalité très faible en amplitude (flèches constituent un indicateur visuel)

-représentations du mvt réel des atomes: peuvent être simplifiées si on s'intéresse uniquement à description de la symétrie



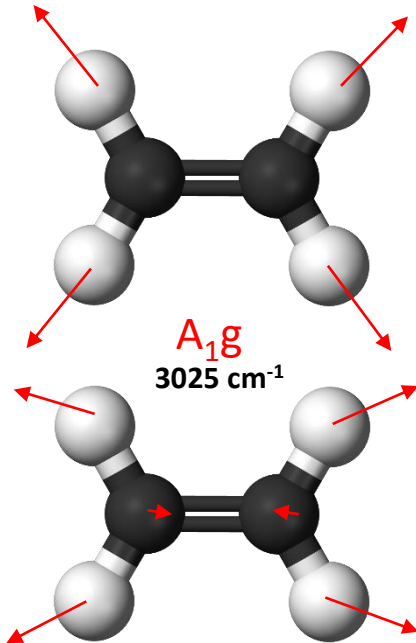
Analyse simplifiée

On peut traiter chaque type de vibreur indépendamment élong. C-H / élong C-C/ def HCH / def HCCH

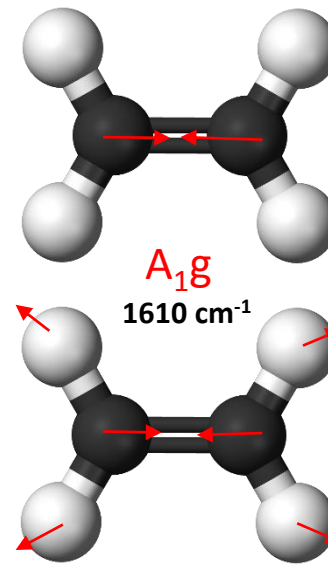
Cas des MNV de même symétrie

- Les MNV de même symétrie : « mélange » = couplage partiel des mouvements des atomes
- Degré de mélange dépend: arrangement des atomes, énergétique des vibrations associées: traitement matriciel complexe « méthode GF »(Cotton)
- Exemple simple de l'éthylène

Analyse simplifiée



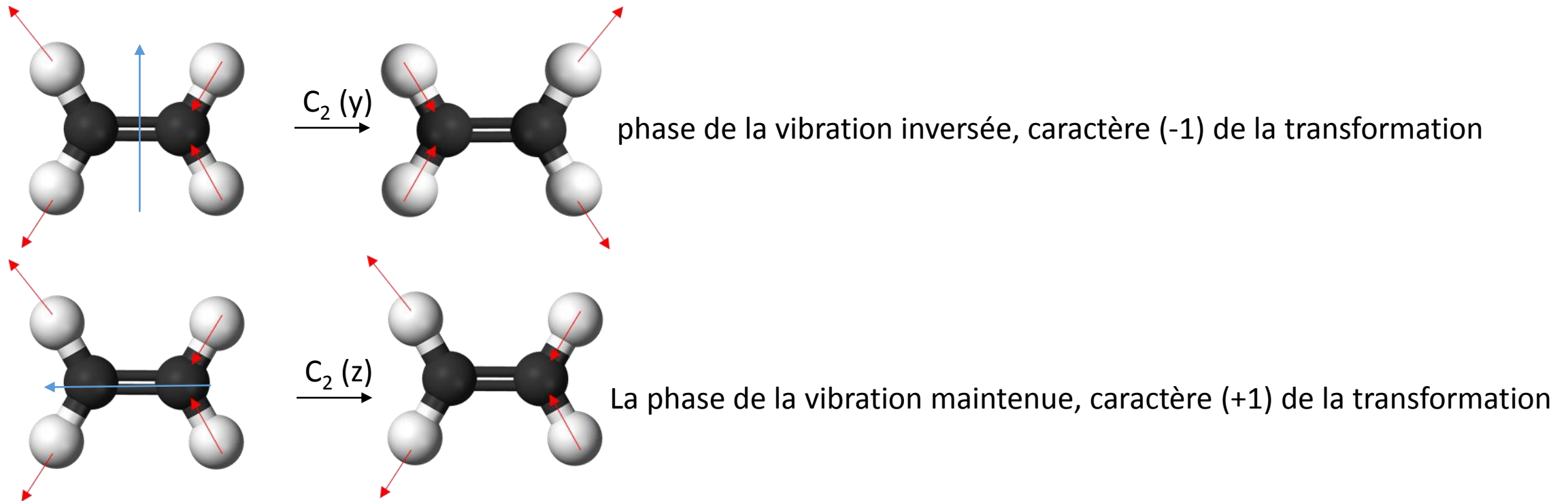
Vision plus réaliste



**vibration de même symétrie
« s'affectent » mutuellement =>
influence sur mvt atomique & énergies**

MNV et représentations irréductibles

- M2: Chaque MNV possède un comportement propre / éléments de symétrie => peut être désigné par RI



	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1

=>d'après table de caractères D_{2h} :
étiquette de symétrie de MNV= B_{1u}

M3: Apport de la théorie des groupes:

- Possibilité de constituer une base de dimension $3N$ représentant le déplacement des atomes
- On peut étudier les transformations de cette base sous l'effet des différentes opérations de symétrie dans le GPS de la molécule $\Rightarrow \Gamma_{\text{tot}}$
- Décomposition en RI
- Parmi cette décompositions, 3 modes de translation et 3 (ou 2) rotations: étiquettes de symétrie connue, on soustrait les RI correspondantes à Γ_{tot} !
- Nouvelle base de dimension $3N-6$ associée à décomposition en représentation irréductible Γ_{vib}
- Attribution des différentes symétries / représentation des mouvements atomiques

Exemple de résultat possible, dans le cas d'une molécule de 5 atomes $\Rightarrow 9$ MNV

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + 3E$$

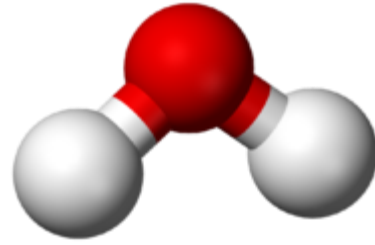
3 MNV de même symétrie,
mais énergie différente

6 MNV de même symétrie,
Dégénérés deux à deux en énergie



9 vibrations différentes, correspondant à 6 énergies de transition possibles

Exemple applicatif n°1: une molécule simple: H₂O



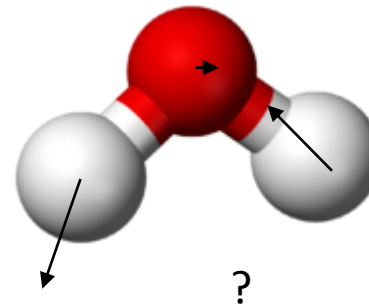
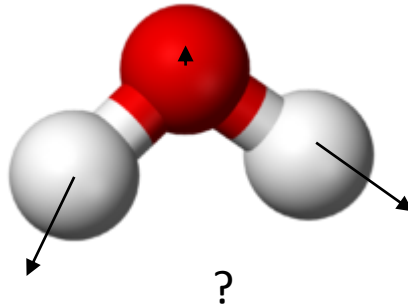
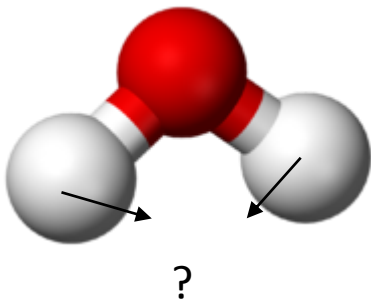
GPS: ?

DL: ?

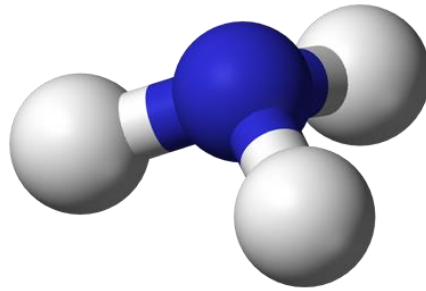
MNV: ?

$\Gamma_{\text{tot}} (= \sum_{\text{RI}}): ?$

$\Gamma_{\text{vib}}: ?$



Exemple n°2: plus difficile, molécule C_{3v} *l'ammoniac*



=> Même procédure que pour H2O

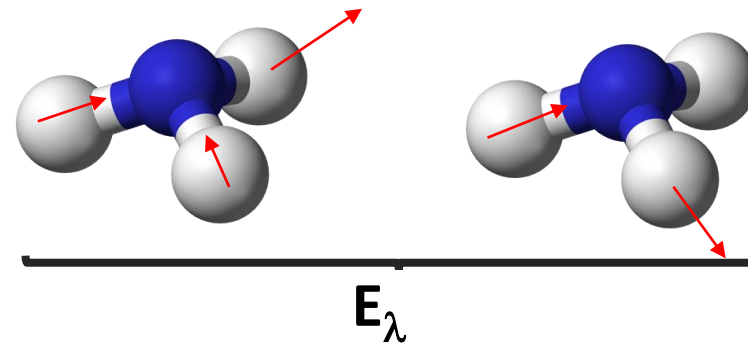
=> Facile !

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + 2E$$

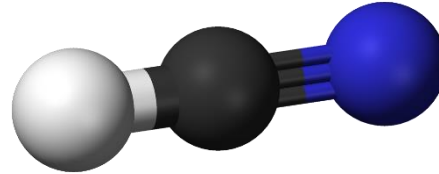
=> Comment gérer les modes E => dégénérescence **double**, bases à **3** liaisons et **3** angles....



**Par commodité,
représentation simplifiée!**

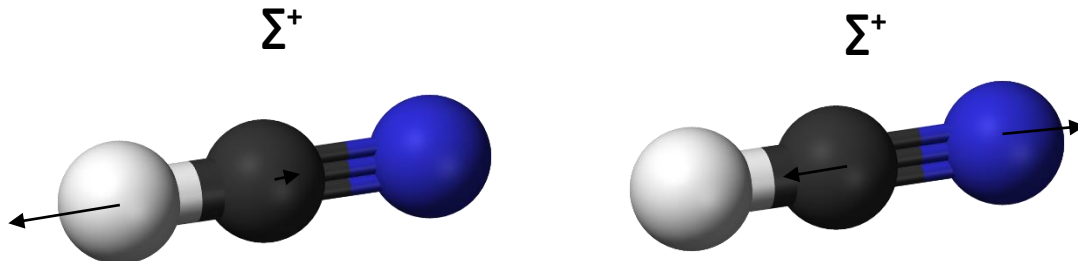


Exemple n°3: plus difficile, groupe ∞ ($c_{\infty v}$) *acide cyanhydrique*

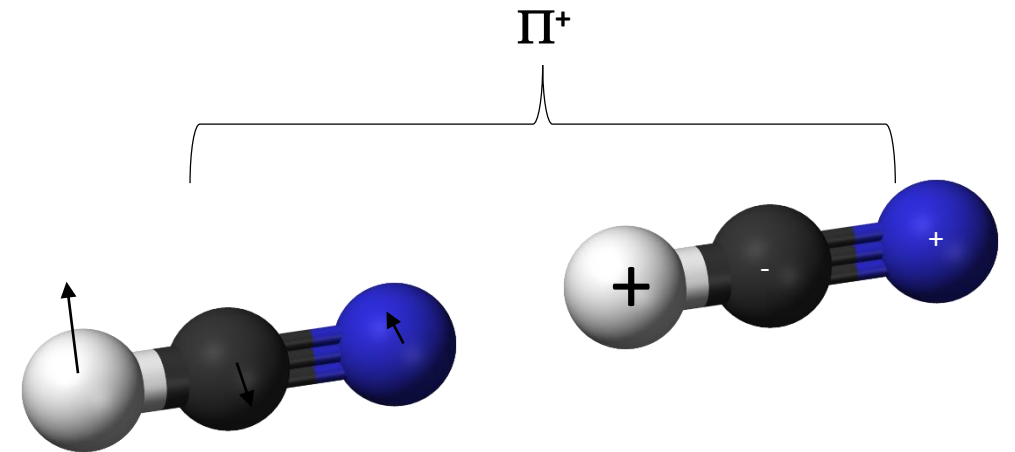


=> Pb: gérer des calculs avec une infinité d'opération de symétrie sur une infinité de RI!!!!

On trouve assez facilement finalement que $\Gamma_{\text{vib}} = 2\Sigma^+ + \Pi^+$

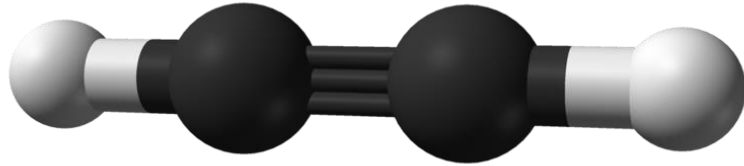


Modes non-dégénérés: mvt des atomes uniquement selon z: trivial

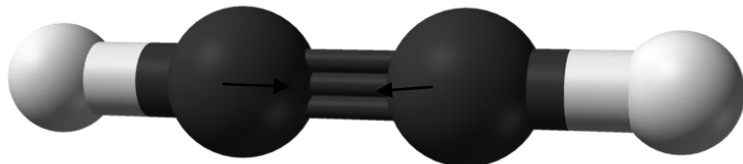
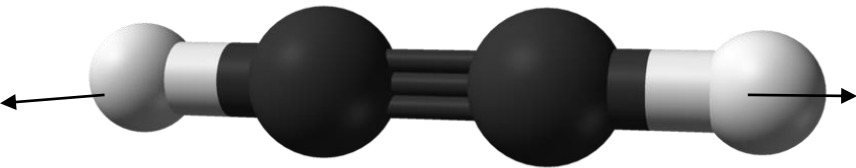


Mode dégénéré: déformation angle HCN, selon x ou y

Exemple n°4 : cas le plus difficile, le groupe $D_{\infty h}$

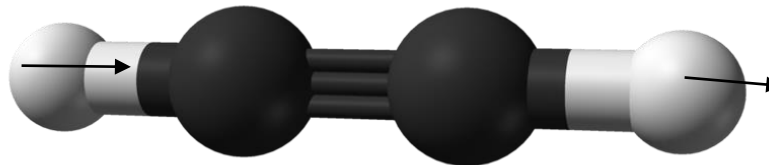


$2\Sigma_g^+$

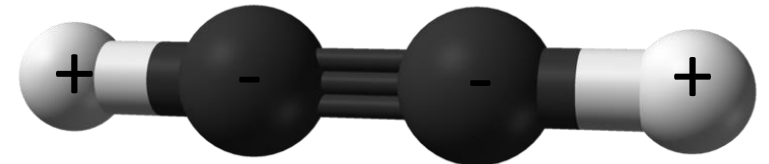


(Représentation simplifiée)

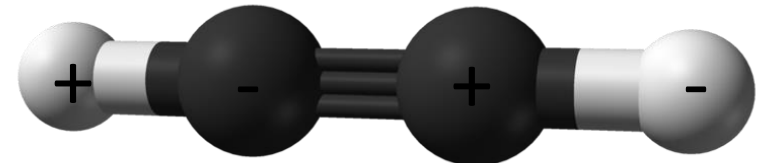
Σ_u^+



Π_u^+ (selon x, idem selon y)



Π_g^+ (selon x, idem selon y)



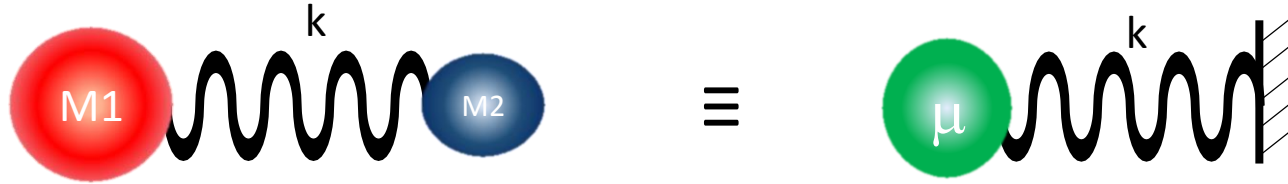
Solution alternative (cf TD MNV, exercices 1&2)

- Choisir une base appropriée en dimension, correspondant au phénomène à étudier (ex: élongation de n liaisons CH)
 - Appliquer la procédure classique d'étude des transformations de cette base dans le GPS de la molécule, et sa décomposition en n RI
 - La méthodes des opérateurs de projections permet d'accéder à une représentation de chacun des n MNV associés
-
- **M4: c'est la méthode dite « par fragments » idéale pour des questions simples, mais sources d'erreurs si base difficile à identifier (déformation angle dièdres par ex.)**

Spectroscopies IR et Raman

- Prérequis
 - Mécanique du point: l'oscillateur
 - GPS!!
- Objectifs
 - Quantifier les énergies associées aux différentes transitions vibrationnelles associées à ces deux spectroscopies
 - Percevoir les analogies mais surtout les différences et complémentarités entre les deux techniques
 - Comprendre les paramètres influençant la probabilité d'une transition donnée
 - Savoir prédire le nombre (précisément!!) et la position (approximativement) des bandes observées
 - Savoir utiliser un spectre IR/Raman dans le cadre d'une élucidation structurale

Vibration d'une molécule: cas simple d'un diatomique



- L'équation du mouvement s'apparente à celle du ressort (oscillateur harmonique)

Potentiel harmonique de forme $E = 1/2 kx^2$

On peut poser

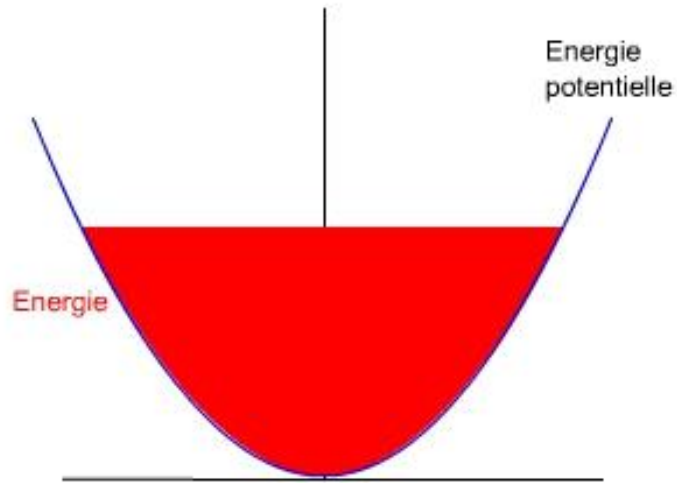
$$\left(\frac{d_x^2}{d_t^2} \right) = - \left(\frac{k}{\mu} \right) x$$

➡ Cette équation différentielle admet pour solution expression de la forme $x = x_0 \cos(\omega t + \Phi)$

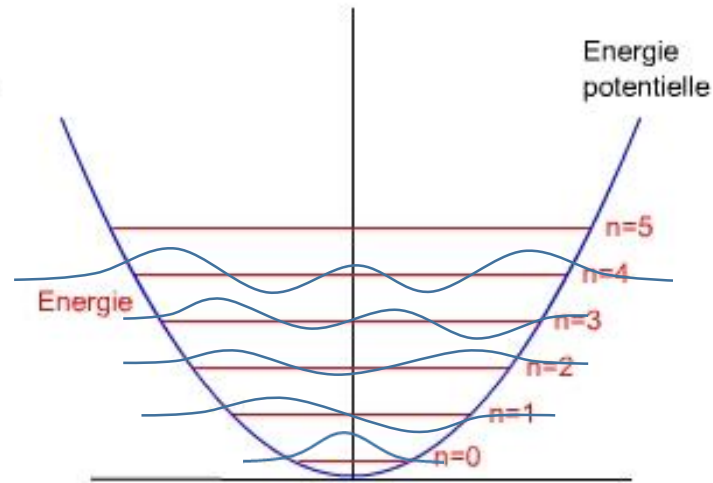
Avec « $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ » fréquence propre de l'oscillateur

Oscillateur harmonique: une formulation quantique

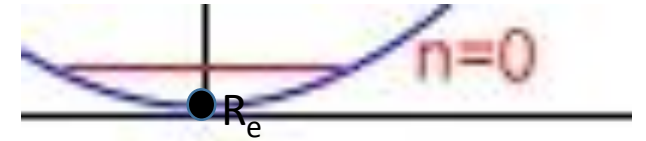
- Oscillateur classique: oscille à fréquence constante, mais amplitude x indéterminée (dépend de l'énergie imprimée au système)
- Oscillateur quantique: amplitude oscillation ne peut prendre que des valeurs propres, multiples de la fréquence de résonance ν par quanta de Planck/Dirac $\hbar$ et par le nombre quantique de vibration ν



Oscillateur harmonique classique



Oscillateur harmonique quantique



Niveau R_e parfaitement défini en position /qté mvt
=> Non autorisé pour un système quantique

© 3xplus.com

Source modifiée: diffusion ENS

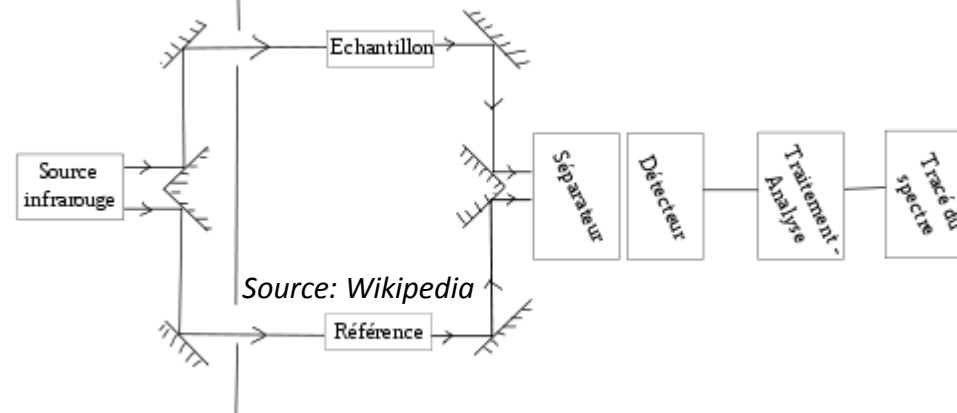
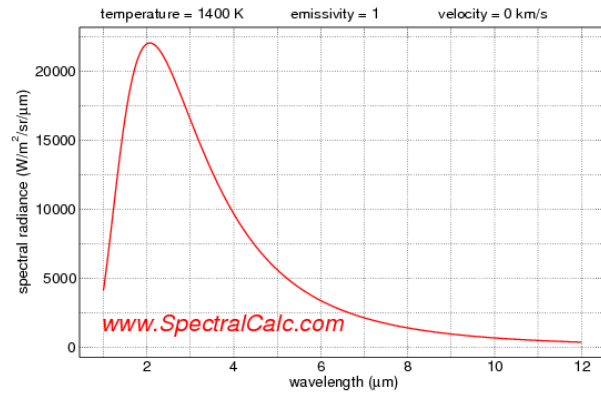
$$\text{M5: } E_{(\nu)} = h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$$

Soit en cm^{-1} $G_{(\nu)} = \overline{\omega_e}\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$

Lié au principe d'incertitude

spectroscopie IR vibrationnelle: principe et règles

- Une lumière IR **polychromatique** (Si-C, « corps noir » à 1400K) est envoyée sur l'échantillon
- Certains MNV entrent en résonance avec fréquences spécifiques de la lumière => absorption
- Le signal résultant est comparé au signal incident: on obtient une liste des fréquences soustraites



[détails sur l'appareillage: voir ici](#)

- Conditions de résonance:

$$E_{\text{photon}} = E_{\text{vibr}} = h\nu$$

$$|R_v|^2 \neq 0$$

Si on prend une déformation uniaxiale:

$$|R_v| = \int \psi'_v \mu \psi''_v dx$$

Et si on considère

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)x$$

$$\left(\frac{d\mu}{dx}\right) \neq 0$$

M6, D2: On montre que $|R_v| = \left(\frac{d\mu}{dx}\right) \int \psi'_v x \psi''_v dx \neq 0$

$$\int \psi'_v x \psi''_v dx \neq 0 \Rightarrow \Delta v = \pm 1$$

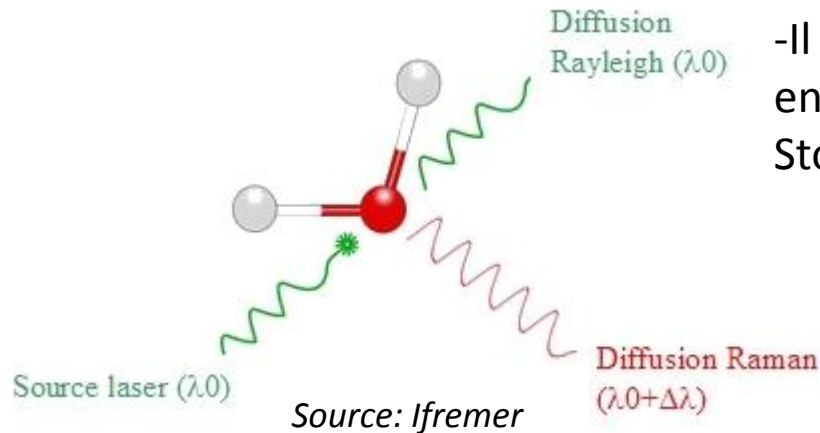
spectroscopie IR vibrationnelle: principes et règles

- Raisonnement fait sur une liaison (mvt selon axe x), valable pour une molécule selon x,y,z
- Vibration active en IR seulement

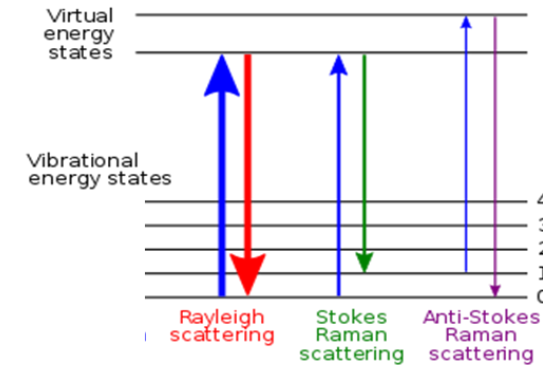
$$\begin{array}{l} \int \psi'_v \mu_x \psi''_v dx \neq 0 \\ \text{ou} \\ \int \psi'_v \mu_y \psi''_v dy \neq 0 \\ \text{ou} \\ \int \psi'_v \mu_z \psi''_v dz \neq 0 \end{array} \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{l} \Gamma_{v'} \otimes \Gamma_x \otimes \Gamma_{v''} \supset A_1 \text{ (ou } A_g) \\ \Gamma_{v'} \otimes \Gamma_x \otimes \Gamma_{v''} \supset A_1 \text{ (ou } A_g) \\ \Gamma_{v'} \otimes \Gamma_x \otimes \Gamma_{v''} \supset A_1 \text{ (ou } A_g) \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Si } \Gamma_{v''} = A_1 \\ \Rightarrow \end{array} \quad \Gamma_{v'} = \Gamma_x \text{ et/ou } \Gamma_y \text{ et/ou } \Gamma_z$$

Spectroscopie Raman vibrationnelle: principes et règles

- Une lumière IR (1064 nm) ou UV (514 nm) est envoyée sur l'échantillon=> diffusion d'une partie des photons
- Diffusion peut être vue comme une absorption/réémission instantanée d'un photon vers / à partir d'un état « virtuel »



-Il est possible que la molécule « garde » un peu de cette énergie (rec. rende) en excitant un MNV (resp. « désexcitant »), on parle de diffusion Raman Stokes (resp. anti-Stokes)



-de même que probabilité d'absorption est liée à moment dipolaire (tenseur premier ordre μ), probabilité de diffusion liée à polarisabilité (tenseur d'ordre deux α)

$$|R_v| = \int \psi'_v \alpha \psi''_v dx \quad \Rightarrow \quad |R_v| = \left(\frac{d\alpha}{dx} \right) \int \psi'_v x \psi''_v dx \neq 0$$

$\left(\frac{d\alpha}{dx} \right) \neq 0$

$\int \psi'_v x \psi''_v dx \neq 0 \Rightarrow \Delta v = \pm 1$

M6': règles de sélection similaires à IR, excepté que polarisabilité remplace moment dipolaire

Spectroscopie Raman vibrationnelle: principes et règles

Tout comme

$$\mu = \begin{vmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{vmatrix}$$

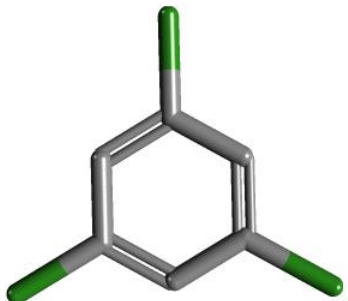
$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{yx} & \alpha_{zx} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{zy} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{vmatrix}$$

Par analogie avec spectro IR, Vibration active en IR seulement

$$\Gamma_{v'} = \Gamma_{\alpha ij}$$

Avec i,j=x,y,z

1,3,5 trichlorobenzene

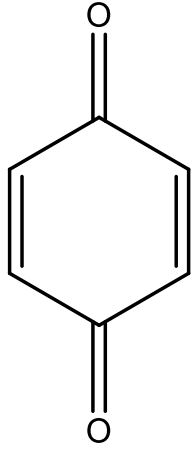


D_{3h}	I	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A'_1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(T_x, T_y) $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	T_z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y) $(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$

4 cas de figure / MNVs
 -non-actifs IR et Raman
 -actif IR, pas Raman
 -actif Raman, pas IR
 -actif IR et Raman

M7: activité des MNV en IR et Raman peut être déterminé à l'aide des colonnes à droite de la Table des GPS

Cas particulier des molécules centrosymétriques



D_{2h}	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z \alpha_{xy}$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y \alpha_{xz}$
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x \alpha_{yz}$
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x

M7': dans les molécules centrosymétriques, les vibrations actives en IR et en Raman sont *mutuellement exclusives*

Vibrateurs diatomiques: position et intensité

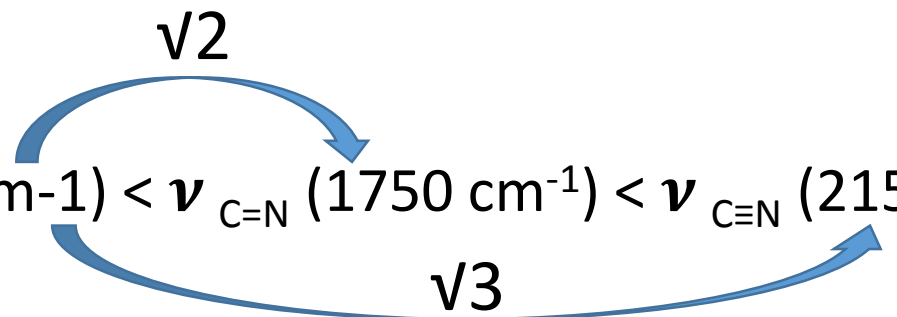
- Position d'une bande (nbre d'onde généralement noté ν si élongation!)

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \nu_i \uparrow \text{ lorsque } \mu \downarrow$$

=> Pour un vibreur C-X $\nu_{\text{C-H}} (2700-3100 \text{ cm}^{-1}) > \nu_{\text{C-C}} (1300 \text{ cm}^{-1}) > \nu_{\text{C-O}} (1200 \text{ cm}^{-1}) > \nu_{\text{C-Br}} (600 \text{ cm}^{-1})$

$$\nu_i \uparrow \text{ lorsque } k \uparrow$$

=> On peut approximer $k_{\text{double}} \approx 2 k_{\text{simple}}$, $k_{\text{triple}} \approx 3 k_{\text{simple}}$

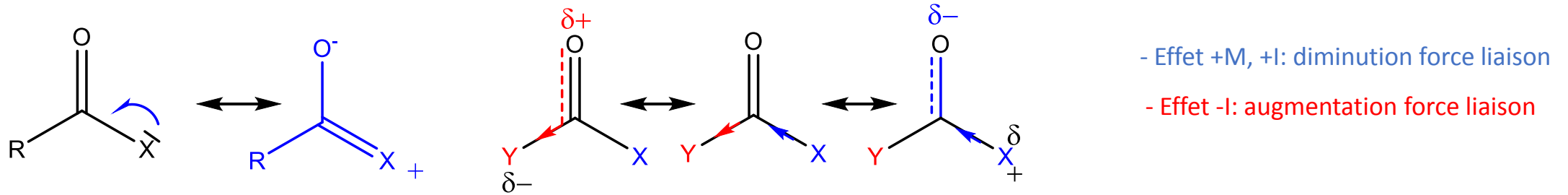
$$\nu_{\text{C-N}} (1250 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{\text{C=N}} (1750 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{\text{C}\equiv\text{N}} (2150 \text{ cm}^{-1})$$


Vibrateurs diatomiques: position et intensité

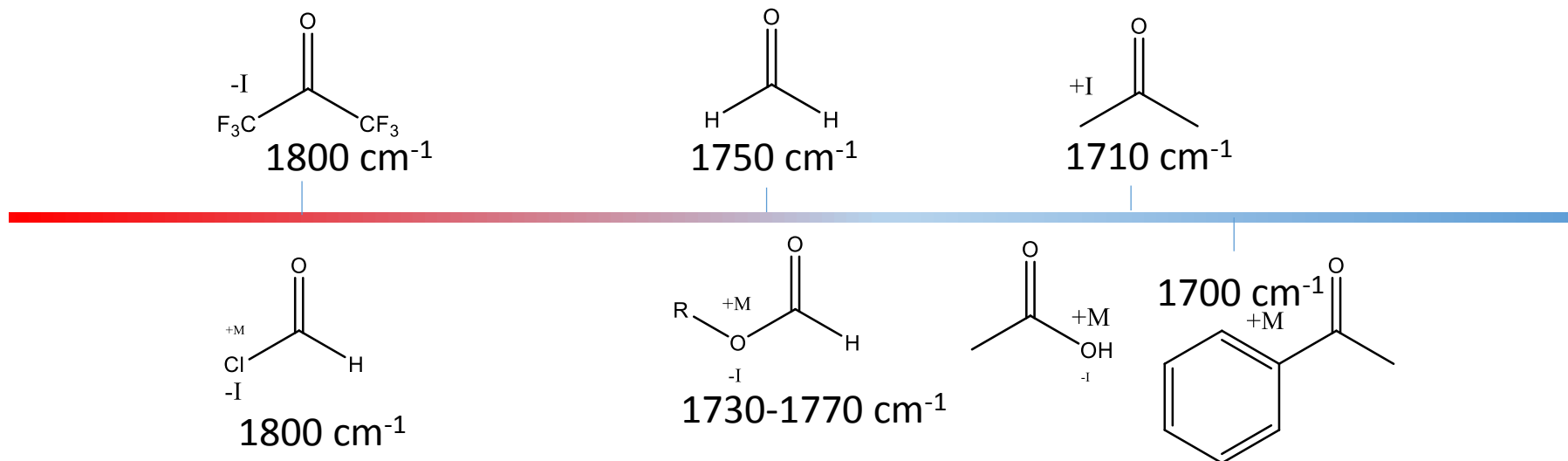
- Autres facteurs influençant la fréquence de vibration

=> Paramètres de substitution, effets inductifs et mésomères

L'exemple du carbonyle



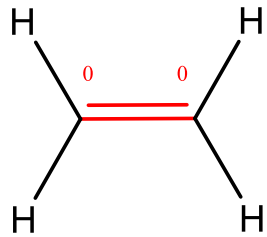
IR des composés en phase gaz



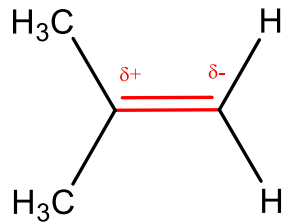
Intensité de l'absorption dans le cas d'un diatomique

- Est reliée au carré du moment de transition

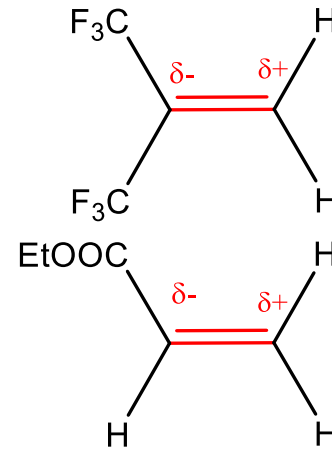
$$|R_v| = \int \psi'_v \mu \psi''_v dx \quad \longrightarrow \quad \text{Nous avons vu que terme maximisé pour fort } \Delta\mu$$



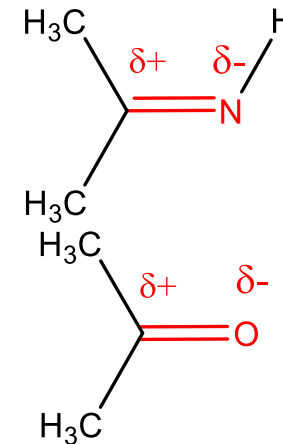
Inactif en IR



Intensité faible



Intensité moyenne

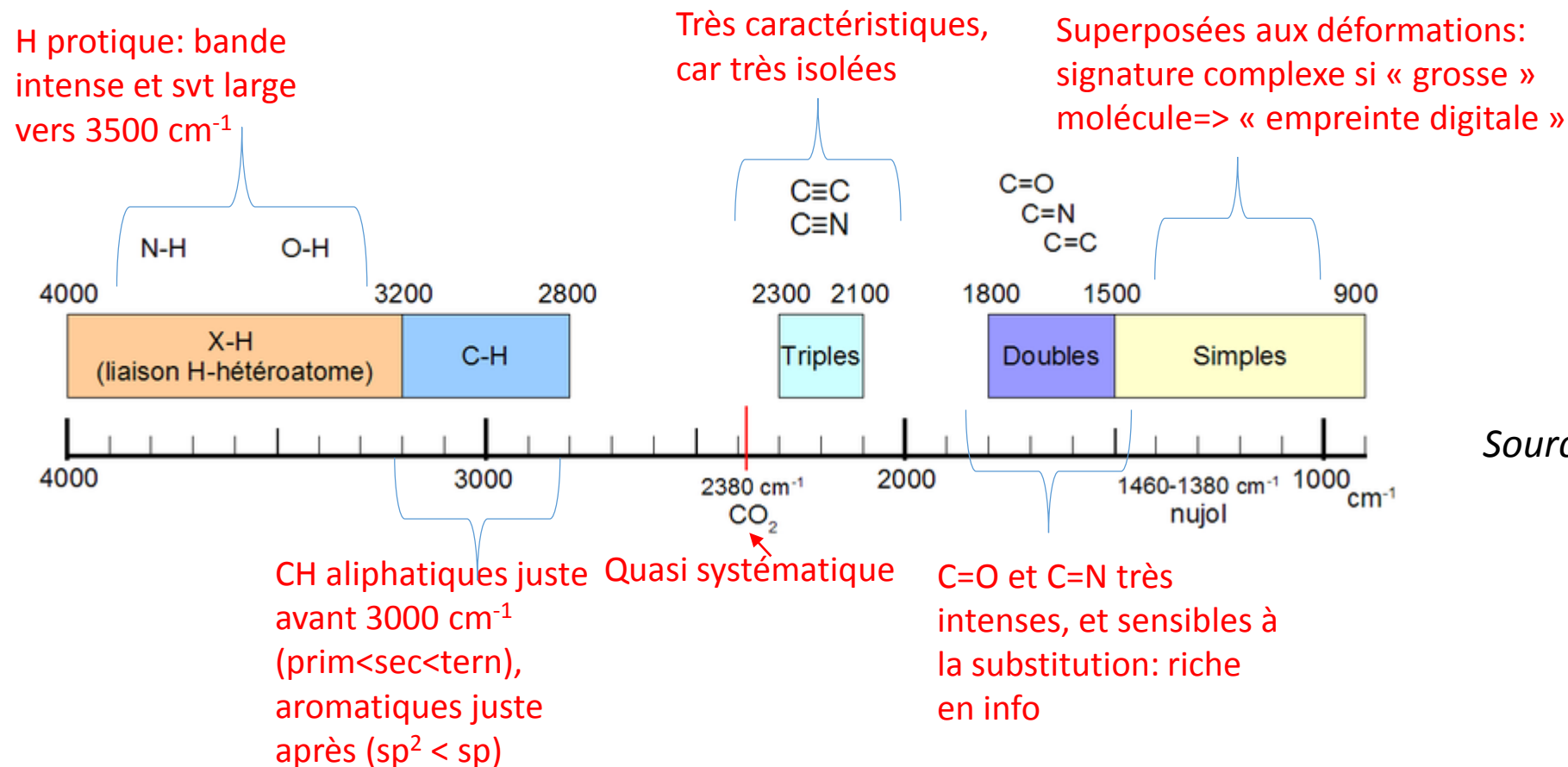


Intensité forte

De même intensité relative C-C < C-H < C-Cl, I, Br < C-O, N

Tables de fréquences caractéristiques d'élongation

- Pas infaillible, mais utile!! (cf annexe en fin de poly)
- On peut très grossièrement simplifier ce schéma



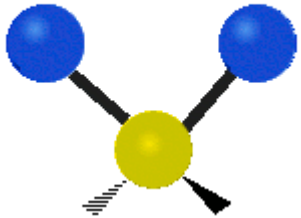
Source: Wikipedia

M8: la position des bandes de vibrateurs diatomiques (ainsi que leur intensité relative f , m , F) est déterminable et tabulée

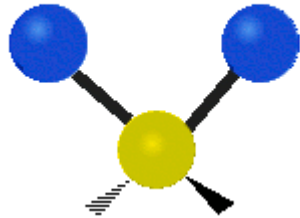
Les déformations

- Fréquences et intensités plus difficilement appréciables par calcul simple
- Dans les molécules carbonées, chaque déformation porte un nom précis, généralement évocateur

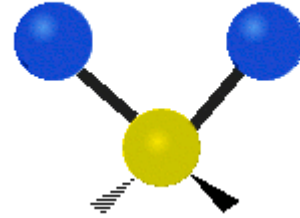
Scissoring = cisaillement



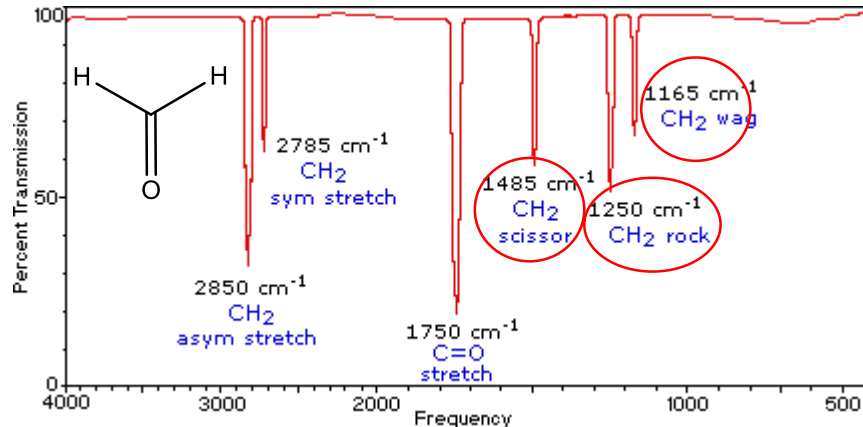
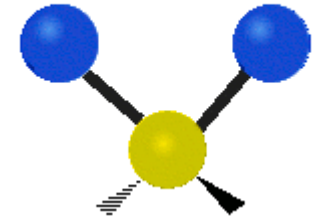
Rocking = balancement



Wagging = agitation



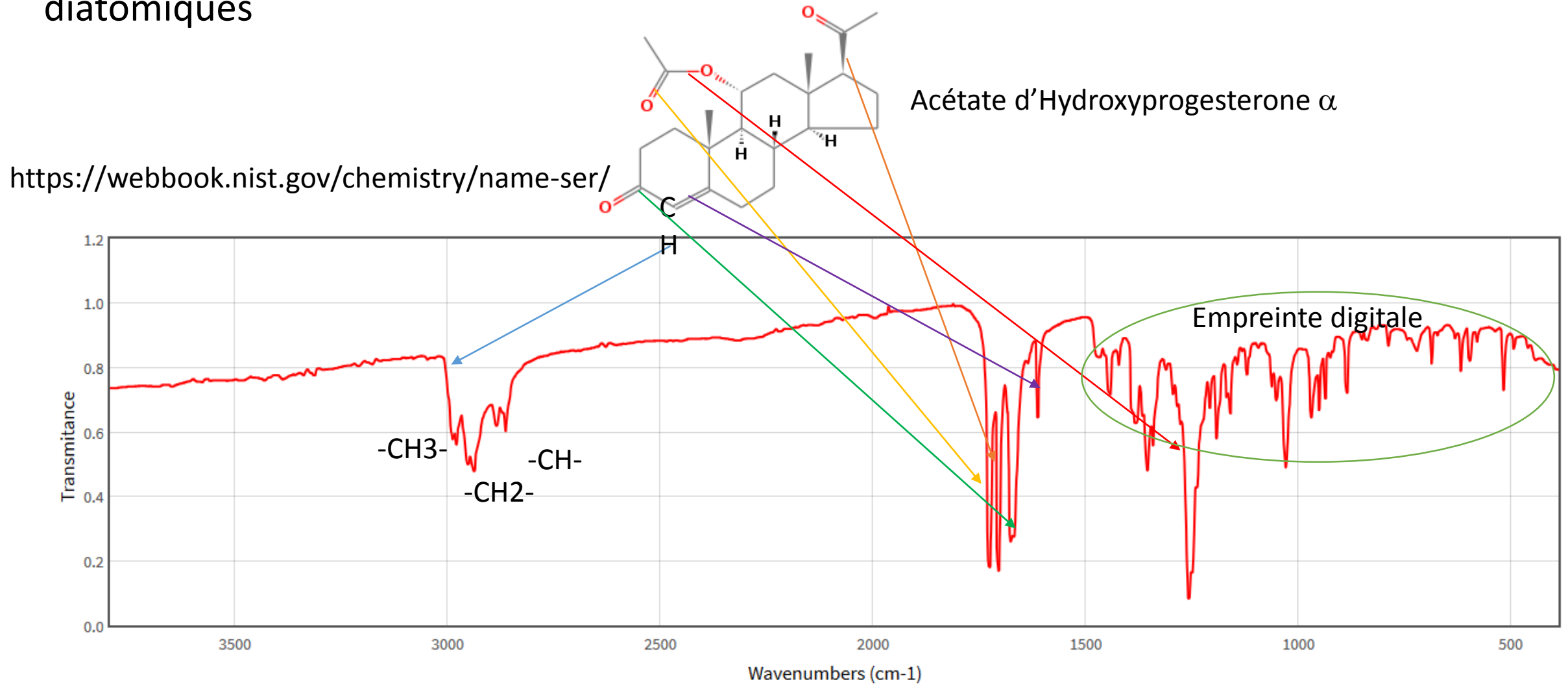
twisting = torsion



Q: mais où est donc le *twisting* ???

Résolution de structures

- Dans la grande majorité des cas (symétrie C_1 ou C_s): molécule $\approx$ ensemble d'oscillateurs diatomiques



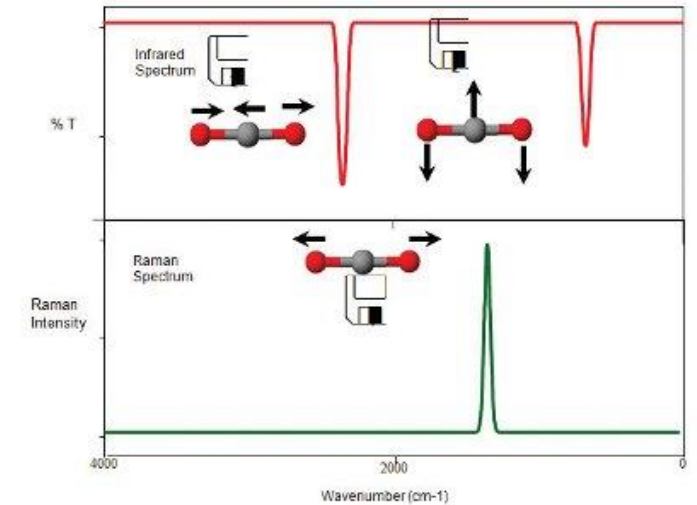
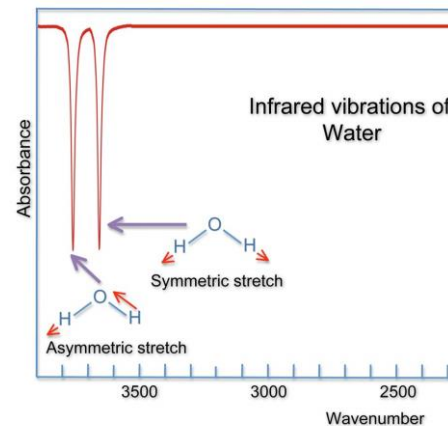
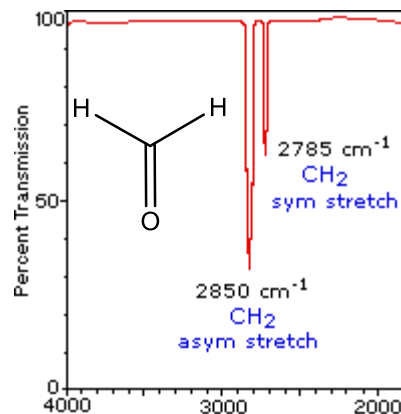
Vibrations collectives d'oscillateurs

- Molécules polyatomiques possédant plusieurs vibrateurs identiques

=> TdG permet d'identifier les MNV de vibration possibles ET actifs

=> aucun renseignement a priori sur les énergies/intensités relatives des différents MNV: multicritères dépendant, seul calcul complexe permet résolution

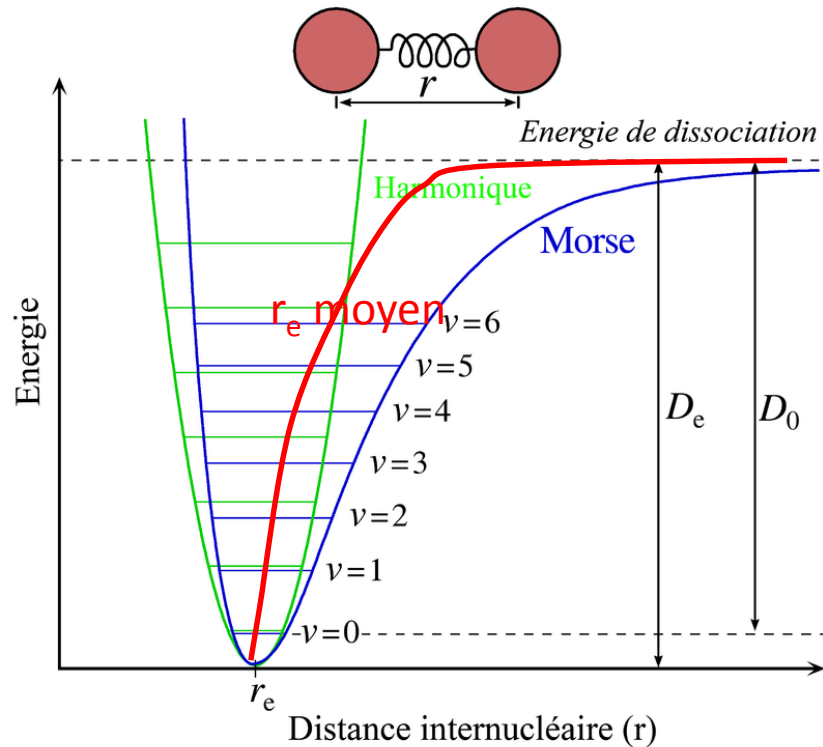
=> De manière générale, retenir que les élongations asymétriques interviennent à **plus haute énergie** et **plus forte intensité** que les symétriques en IR 'TD: complexe de molybdène)



L'anharmonicité : cas d'un vibrateur diatomique

- La liaison chimique n'est pas un ressort (et non!!).
- Potentiel harmonique= approximation valable seulement à faible amplitude de vibration
- Potentiel semi-empirique de Morse : plus réaliste (« diatomique ») exprimé par

$$V_r = V_{re} + D_e (1 - e^{-a(r-r_e)})^2$$



*2 conséquences:

-relâchement des règles de sélection

$\Delta v = \pm 1 \Rightarrow +2, +3$ (*harmoniques ou overtones; très peu intenses*)

-abaissement progressif de l'écart entre niveaux consécutifs

$$D, M8: G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

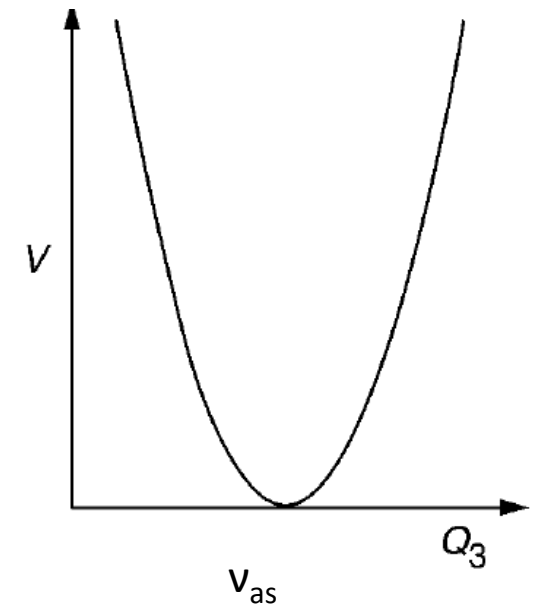
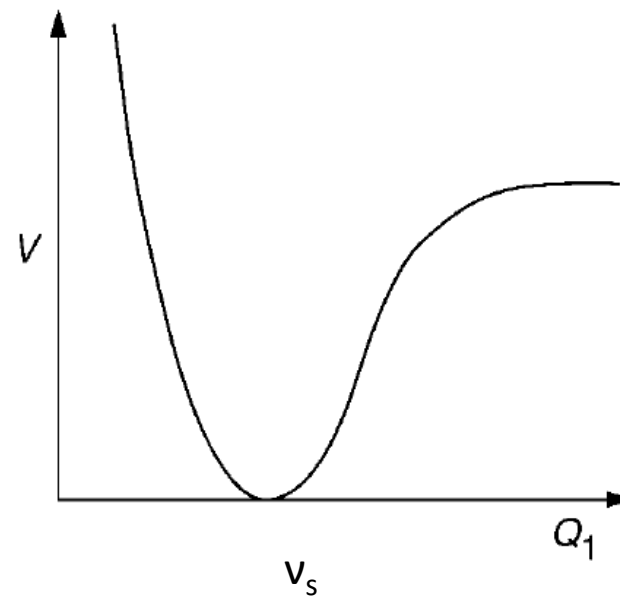
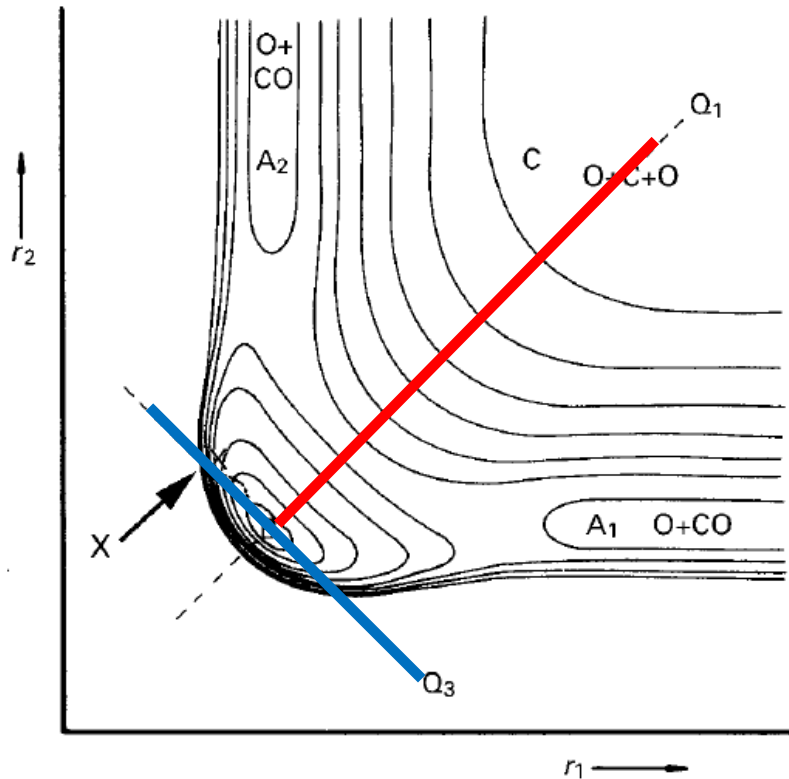
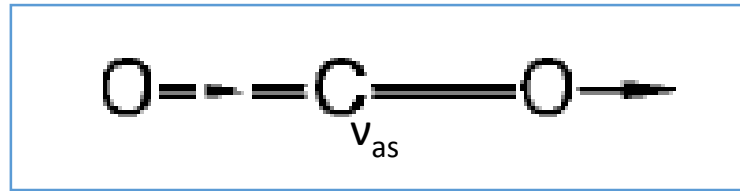
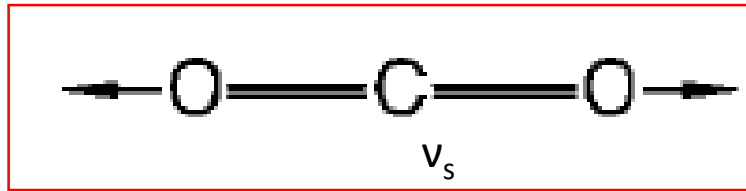
x_e permet d'approximer D_e selon
$$D_e \simeq \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$$

M9: anharmonicité = diminution de la fréquence caractéristique de bande apparition de bandes overtones

TD: combinaison de ces deux effets permet mesure D_e d'un diatomique en comparant v fondamentale et harmonique dans un spectre

L'anharmonicité : cas d'un vibrateur couplé

- Potentiel de Morse pas un bon descripteur: anharmonicité différente suivant symétrie vibration



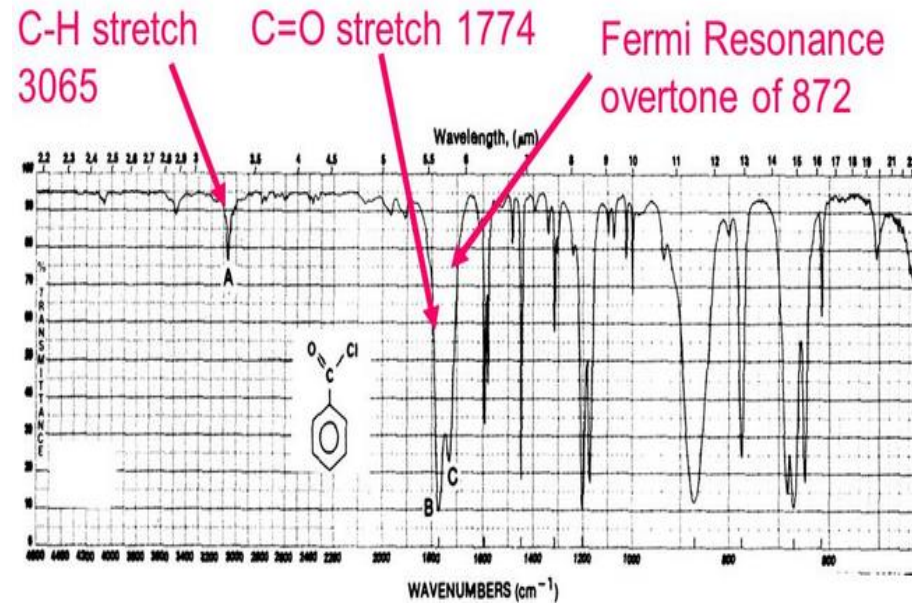
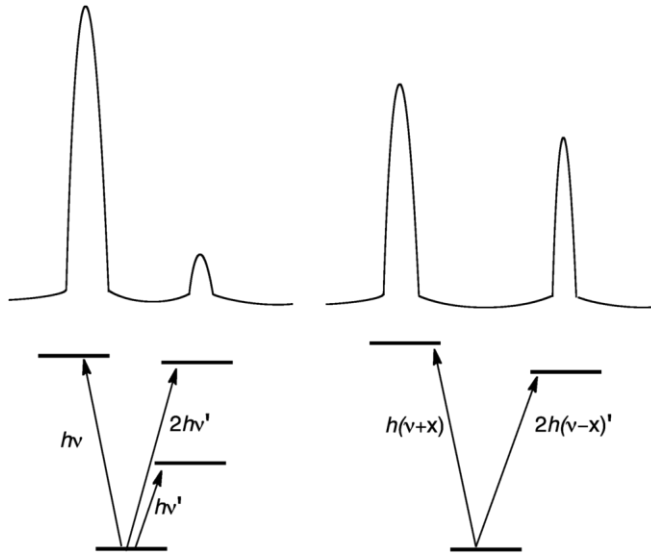
AH transition non-dissociative (asymétrique) < AH transition dissociative (symétrique)

Résonnance de Fermi

- « Mélange quantique » de deux MNV i/ de même symétrie ii/ d'énergie proche, mais dont une est un « overtone »

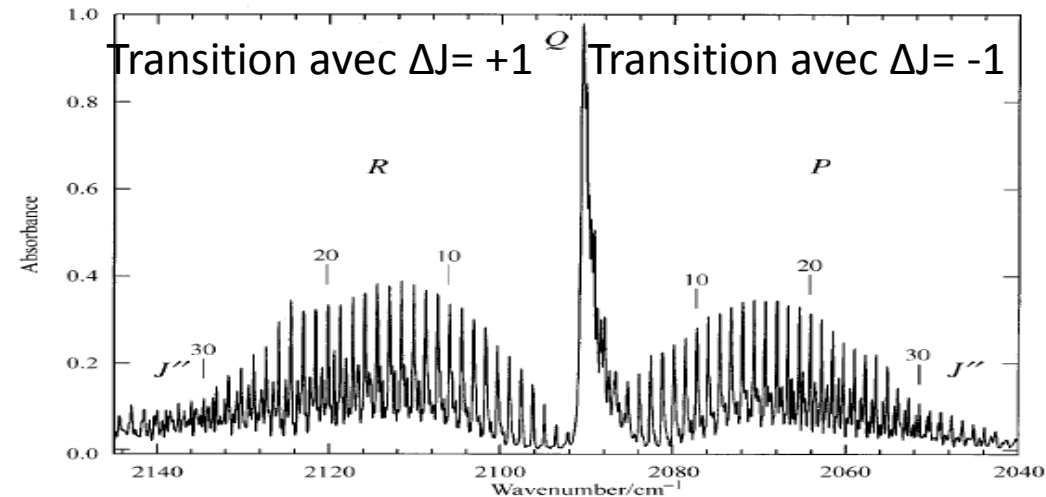
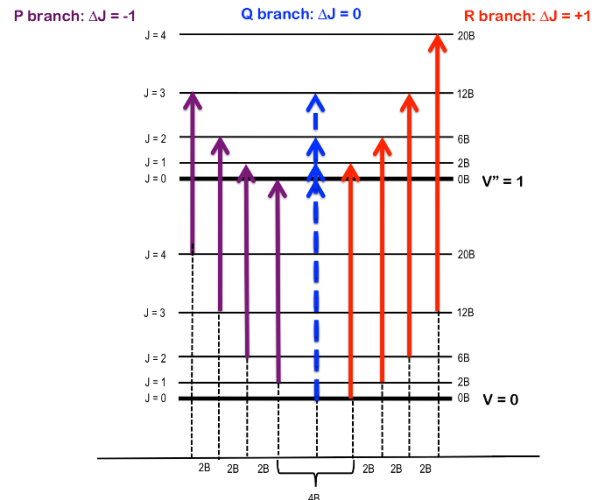
⇒ 2 conséquences :

- Décalage des deux bandes vers
- Transfert de probabilité de la fondamentale vers l'harmonique



Spectroscopie rovibrationnelle

- La transition entre deux niveaux vibroniques peut s'accompagner d'un changement de niveau rotationnel
- Les règles de sélection quantiques propres à chacune des deux spectroscopies sont maintenues
 - $\Delta v = \pm 1$ liée à la condition de non nullité de $\int \psi'_v x \psi''_v dx$
 - $\Delta J = \pm 1$ liée à la conservation du moment cinétique total du système (mais $\Delta J = 0$ peut être observé spécialement dans le cas de molécules non-linéaires)

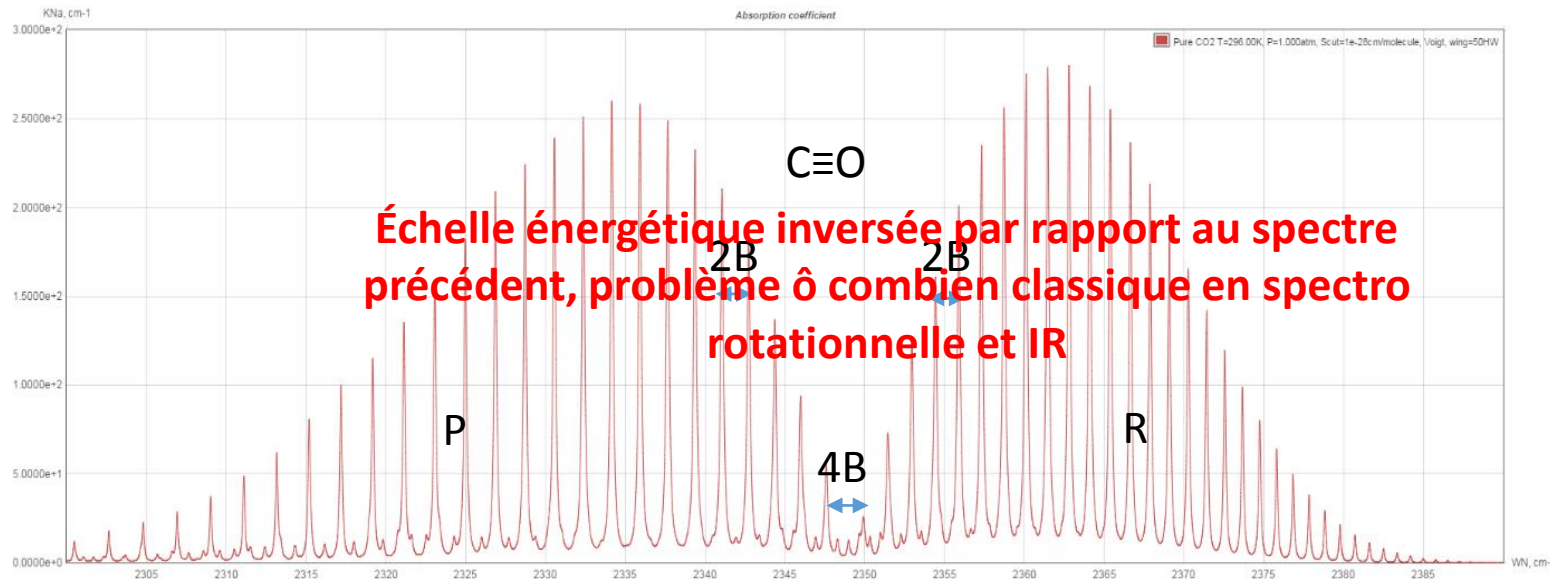


M10: combinaison de phénomènes ro-vibrationnels => massifs P (Q) et R séparés de 2B entre chaque transition

Spectroscopie rovibrationnelle

- Cas des diatomiques

- Règle $\Delta J = \pm 1$ stricte $\Rightarrow$ bande Q jamais observée
- Séries de deux massifs avec écart entre massifs $\approx 4B$ et écart entre bandes de massifs $\approx 2B$

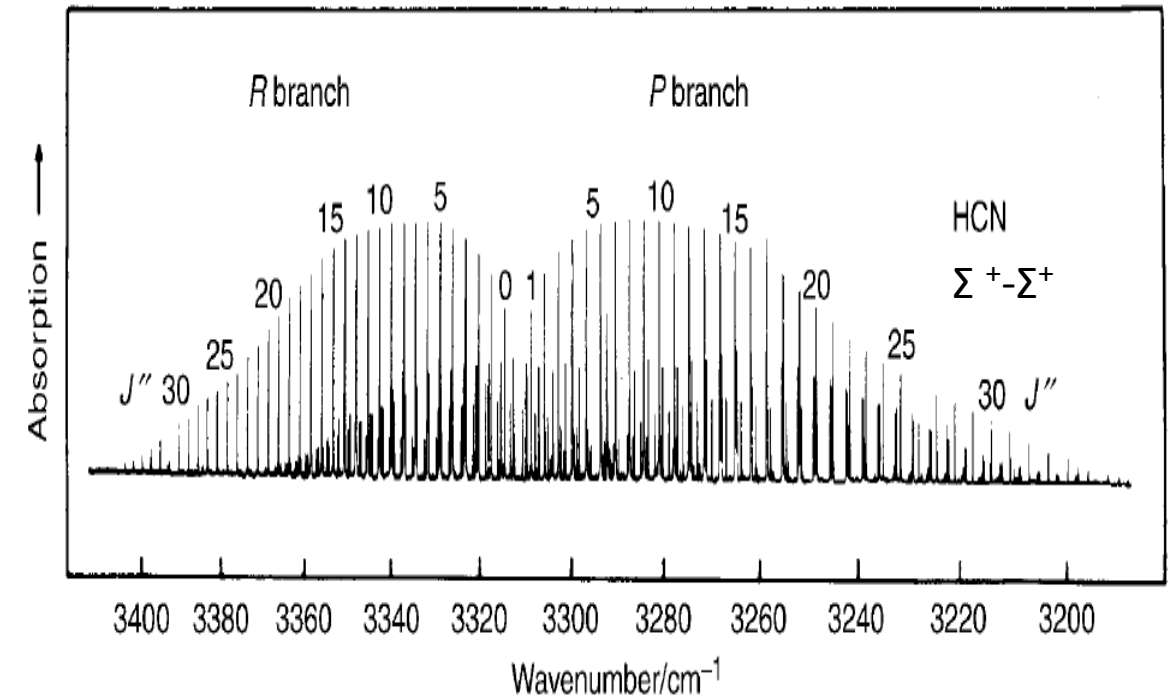
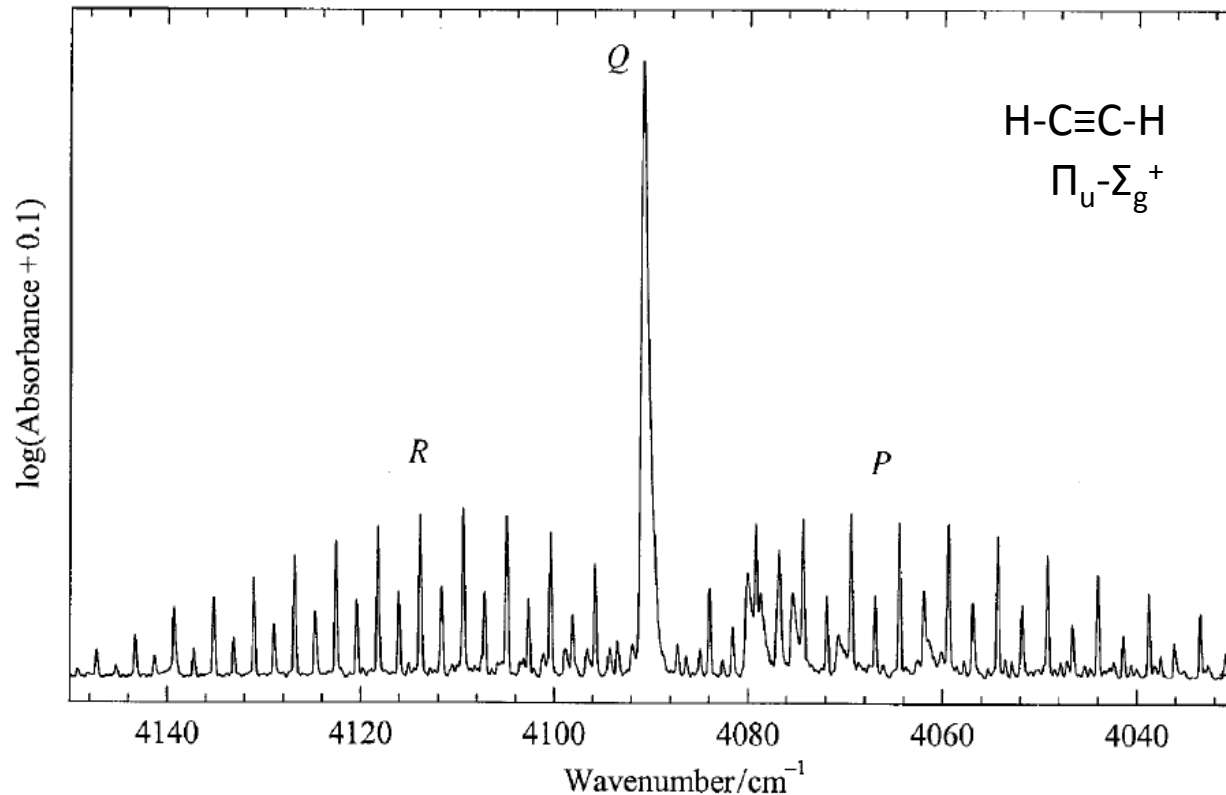


Spectroscopie rovibrationnelle

- Cas des molécules linéaires

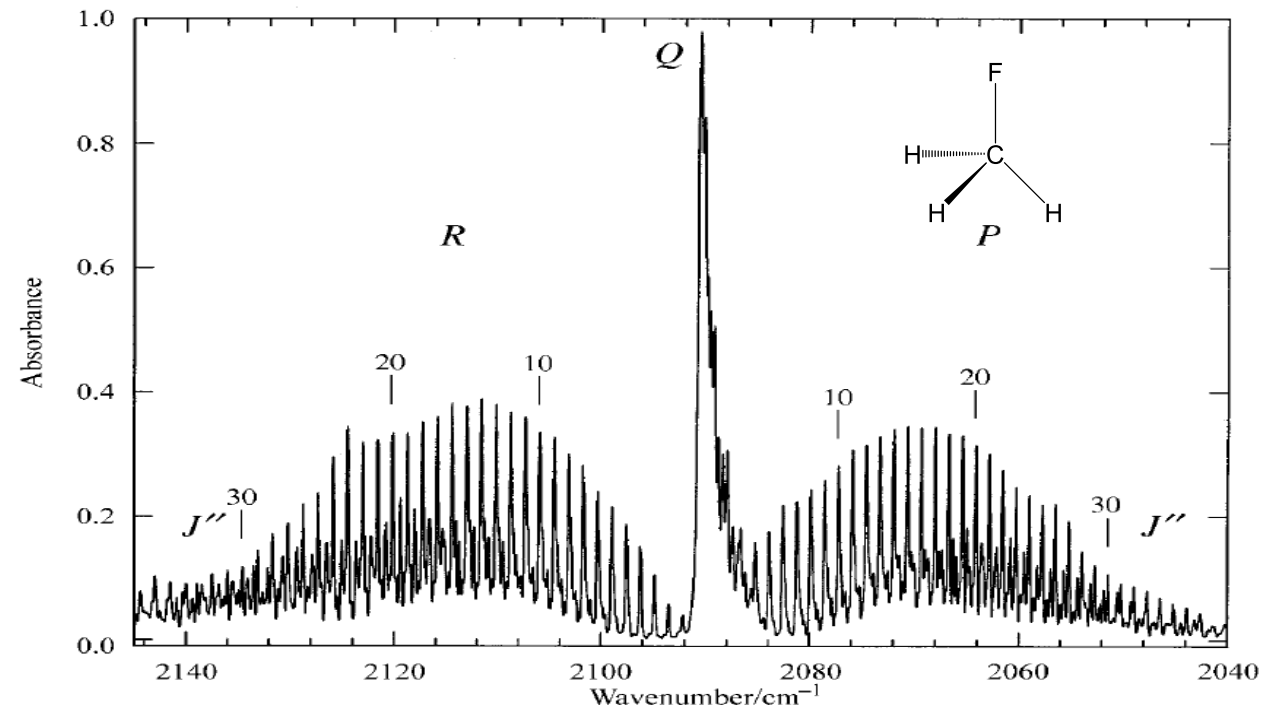
- La règle $\Delta J = \pm 1$ dépend de la multiplicité du terme spectroscopique excité

$D_{\infty h}$	I	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\dots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\dots$	∞C_2	
$A_{1g} \equiv \Sigma_g^+$	1	1	$\dots$	1	1	1	$\dots$	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$A_{2g} \equiv \Sigma_g^-$	1	1	$\dots$	-1	1	1	$\dots$	-1	R_z
$E_{1g} \equiv \Pi_g$	2	$2 \cos \phi$	$\dots$	0	2	$-2 \cos \phi$	$\dots$	0	(R_x, R_y) $(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$
$E_{2g} \equiv \Delta_g$	2	$2 \cos 2\phi$	$\dots$	0	2	$2 \cos 2\phi$	$\dots$	0	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
$E_{3g} \equiv \Phi_g$	2	$2 \cos 3\phi$	$\dots$	0	2	$-2 \cos 3\phi$	$\dots$	0	
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$				
$A_{2u} \equiv \Sigma_u^+$	1	1	$\dots$	1	-1	-1	$\dots$	-1	T_z
$A_{1u} \equiv \Sigma_u^-$	1	1	$\dots$	-1	-1	-1	$\dots$	1	
$E_{1u} \equiv \Pi_u$	2	$2 \cos \phi$	$\dots$	0	-2	$2 \cos \phi$	$\dots$	0	(T_x, T_y)
$E_{2u} \equiv \Delta_u$	2	$2 \cos 2\phi$	$\dots$	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	$\dots$	0	
$E_{3u} \equiv \Phi_u$	2	$2 \cos 3\phi$	$\dots$	0	-2	$2 \cos 3\phi$	$\dots$	0	
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$				



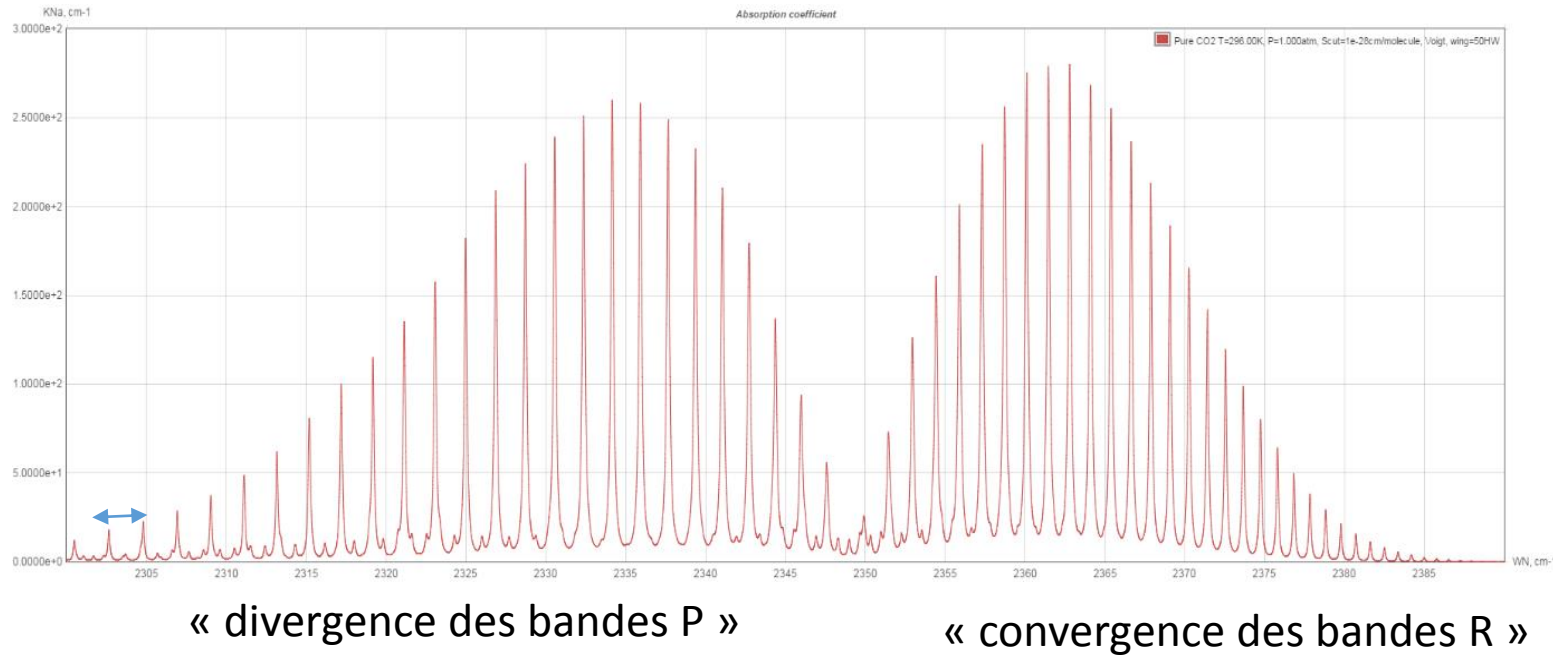
Spectroscopie rovibrationnelle

- Cas général (non linéaire)
 - Les transitions rovibrationnelles impliquant $\Delta J=0$ et ± 1 sont toutes impliquées, en premier abord, le spectre (cas d'une toupie symétrique ou sphérique) ressemble à celui d'une molécule linéaire



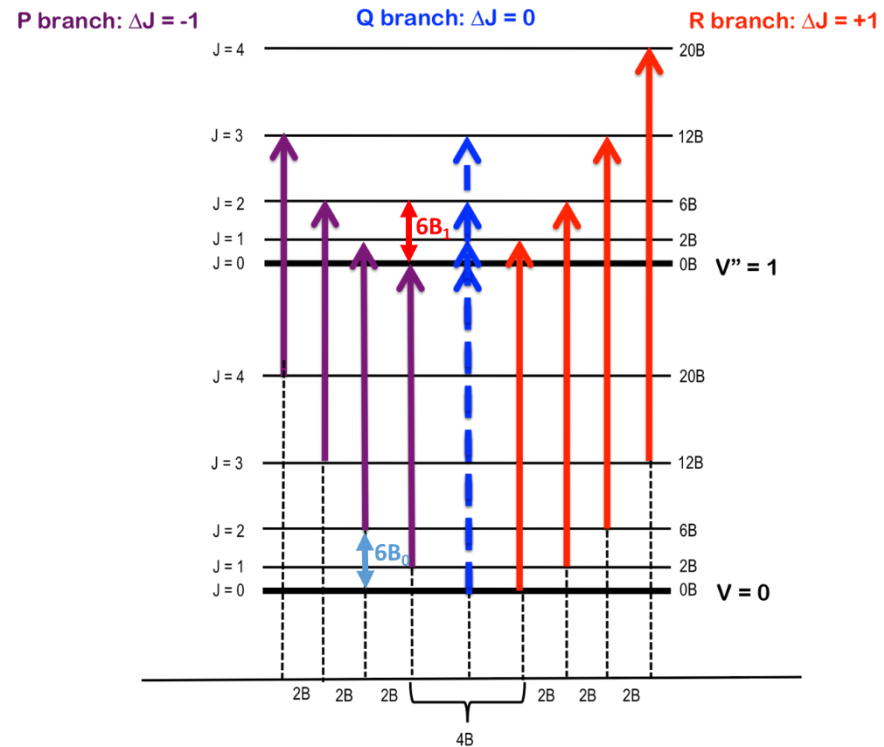
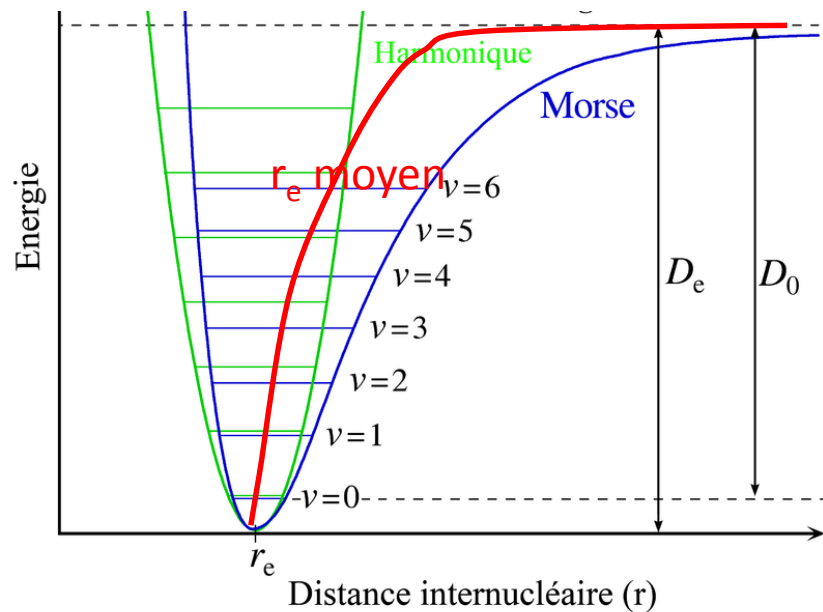
Influence du niveau vibrationnel sur le terme B

- Nous avons pour l'instant approximé que $B_0 = B_1 = B$, auquel cas espacement régulier $2B$ entre chaque bande



Influence du niveau vibrationnel sur le terme B

- En réalité $B_v \approx B_e - \alpha(v+1/2) \Rightarrow$ peut on « déconvoluer » B0 et B1



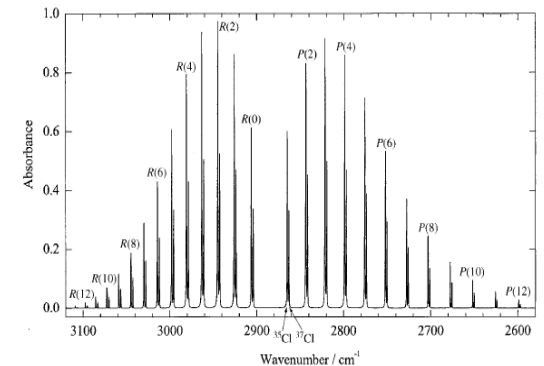
M11: la méthode dite de combinaison de différences permet de distinguer termes rotationnels associés aux niveaux de v

Influence du niveau vibrationnel sur le terme B

- Application pratique: détermination de longueur moyenne de liaison aux différents états vibrationnels et à l'équilibre
 - ⇒ R_e non accessible par une mesure directe (principe d'incertitude)
 - ⇒ En remontant à B_e , on peut exprimer, pour un diatomique

$$R_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu B_e}}$$

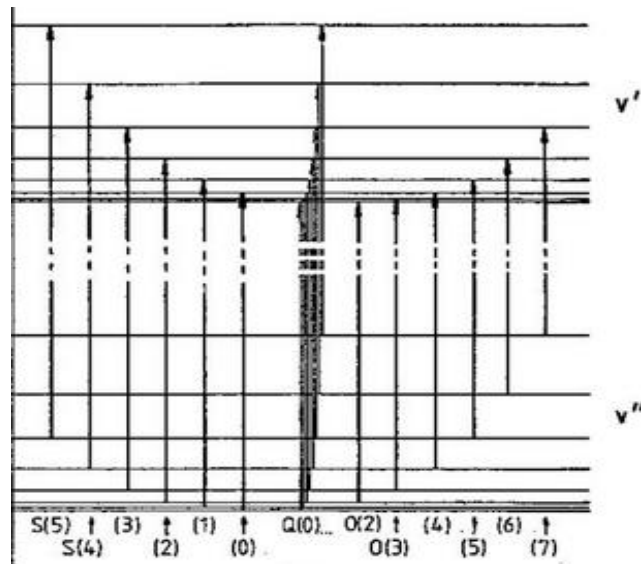
$$R_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu [B_v + \alpha(v + \frac{1}{2})]}}$$



Exemple: Pour H³⁵Cl, on mesure par MCD un $B_0=10,440 \text{ cm}^{-1}$ et un $B_1=10,136 \text{ cm}^{-1}$ soit $\alpha=0,304 \text{ cm}^{-1}$ et $B_e=10,592 \text{ cm}^{-1}$ soit $R_e=127 \text{ pm}$

Rovibrationnel Raman (notions générales)

- De la même manière que pour les transitions vibrationnelles IR, les bandes Raman pourront montrer une sous-structure rotationnelle
 - périodicité différente (π) de l'ellipsoïde de polarisabilité/ moment dipolaire
 $\Rightarrow$ Règle de sélection en $\Delta J = \pm 2$



Raman spectrum
 $\Delta J = 0, \pm 2$

La combinaison de différence nous permet de trouver

$$(S_{J-1}) - (O_{J+1}) = 4B_0 (2J + 1)$$

$$(S_J) - (O_J) = 4B_1 (2J + 1)$$

Graphiquement, on peut aussi accéder à la valeur de B_0 et B_1 par
 $(Q) - (O_2) = 6 B_0$ et $(S_0) - (Q) = 6 B_1$

Conclusions

- M1: Une molécule de N atomes possède 3N-6 MNV, 3N-5 dans une molécule linéaire
- M2: Chaque MNV possède un comportement propre / éléments de symétrie => peut être désigné par RI
- M3: Dans le cas d'oscillations collectives, la TdG permet de retrouver à la fois la symétrie et la représentation des différents MNV en examinant les déplacements atomiques
- M4: alternativement, une méthode par fragment peut permettre d'accéder à des informations « base par base » en considérant successivement: élongations de liaisons, déformation d'angles, etc...
- M5: l'expression quantique (nbre d'onde) de l'énergie vibrationnelle d'une molécule à son niveau électronique fondamental est donnée par $G(v) = \overline{\omega_e}(v + \frac{1}{2})$ avec pour un OD $\overline{\omega_e} \equiv \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$
- M6: règles de sélection $\Delta v = \pm 1$ et $\left(\frac{d\mu}{dx}\right) \neq 0$ (IR) ou $\left(\frac{d\alpha}{dx}\right) \neq 0$
- M7: le caractère autorisé ou permis des MNV dans un groupe donné peut être trouvé dans sa table de caractères; pour les molécules CS, les règles de sélection Ir et Raman sont mutuellement exclusives
- M8: la position des bandes de vibreurs diatomiques (ainsi que leur intensité relative f, m, F) est déterminable et tabulée
- M9: l'anharmonicité (fonction de Morse comme descripteur de l'oscillateur diatomique) entraîne une diminution de la fréquence caractéristique de bande et l'apparition de bandes overtones; dans certains cas, ces bandes faibles peuvent être exacerbées par des résonances de Fermi.
- M10: En IR comme en Raman, il est parfois possible pour des échantillons en phase gaz dilué d'observer une structure rovibrationnelle
- M11: cette structure est riche en information: il est possible de quantifier l'anharmonicité du système et la dépendance de la longueur de liaison moyenne en fonction du niveau vibrationnel

Annexe: table de fréquences caractéristiques

liaison	nature	nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
O-H alcool libre	valence	3 580 - 3 670	F ; fine
O-H alcool lié	valence	3 200 - 3 400	F ; large
N-H amine	valence	3 100 - 3 500	m
imine	valence	3 100 - 3 500	F
N-H amide	valence	3 300 - 3 310	m ou f
C _α -H	valence	3 080 - 3 100	m
C _β -H	valence	3 030 - 3 080	m
C _{ar} -H aromatique	valence	2 800 - 3 000	F
C _{ar} -H	valence	2 750 - 2 900	m
C _{ar} -H aldéhyde	valence	2 500 - 3 200	F à m ; large
O-H acide carboxylique	valence	2 100 - 2 250	f
C=C	valence	2 120 - 2 260	F ou m
C=N	valence	1 700 - 1 840	F ; 2 bandes
C=O anhydride	valence	1 770 - 1 820	F
C=O chlorure d'acyle	valence	1 700 - 1 740	F
C=O ester	valence	1 650 - 1 730	F
C=O aldéhyde et cétone	valence	abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison	
C=O acide	valence	1 680 - 1 710	F
C=C	valence	1 625 - 1 685	m
C=C aromatique	valence	1 450 - 1 600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	valence	1 510 - 1 580	F ; 2 bandes
C=N	valence	1 325 - 1 365	F
N-H amine ou imide	déformation	1 600 - 1 680	F ou m
C _{ar} -H	déformation	1 560 - 1 640	F
C _{ar} -H (CH ₃)	déformation	1 415 - 1 470	F ; 2 bandes
C-O	valence	1 365 - 1 385	F
C-C	valence	1 050 - 1 450	F
C-C	valence	1 000 - 1 250	F
C-F	valence	1 000 - 1 040	F
C _{ar} -H aromatique	déformation	730 - 770	F ; 2 bandes
monosubstitué	déformation	690 - 770	
C _{ar} -H aromatique	déformation	735 - 770	F
o-disubstitué	déformation	750 - 810	F et m ; 2 bandes
m-disubstitué	déformation	680 - 725	F
p-disubstitué	déformation	800 - 860	
C _{ar} -H aromatique	déformation	770 - 800	F et m ; 2 bandes
trisubstitué	déformation	685 - 720	F et m ; 2 bandes
1,2,3	déformation	860 - 900	
1,2,4	déformation	800 - 890	F ; 2 bandes
1,3,5	déformation	810 - 865	
C-Cl	valence	675 - 730	F
C-Br	valence	700 - 800	F
C-I	valence	600 - 750	F
	valence	500 - 600	F

F : fort ; m : moyen ; f : faible