

# Chapitre X

## Spectroscopie de vibration

### 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 gravité  $G$ , reliées par un ressort de constante de force  $k$ .

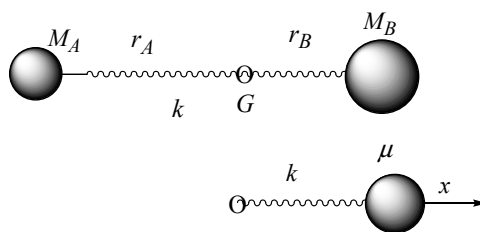


Fig. 1. Modèle mécanique de la molécule diatomique et modèle équivalent de la masse réduite

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 positions d'équilibre prise pour origine ( $x = 0$ ) :

$$F = -kx$$

L'énergie potentielle est  $V$  telle que

$$\frac{dV}{dx} = F = -k.x$$

Soit

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

Reprenons les relations exprimant que G est le centre de gravité 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  $\mu$  (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).

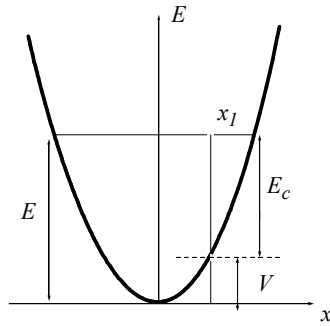


Fig. 2 . Décomposition de l'énergie totale du vibreur harmonique.

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 le système a une probabilité plus grande de se trouver au voisinage de  $x_0$  où sa vitesse est faible qu'au voisinage de 0 où sa vitesse est grande. Il a une probabilité nulle de se trouver à  $x > x_0$  qui correspond à une 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  $\chi$  les fonctions d'onde vibrationnelles, fonctions d'onde de la masse  $\mu$  :

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

Les valeurs propres de l'énergie totale  $E$  sont de la forme

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

$\nu_0$  a la valeur obtenue lors du calcul classique :

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

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

Les fonctions propres ont pour expression :

$$\chi_\nu = N_\nu e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} H_\nu(\sqrt{\alpha}x)$$

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

$$H_0(X) = 1$$

$$H_1(X) = 2X$$

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

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

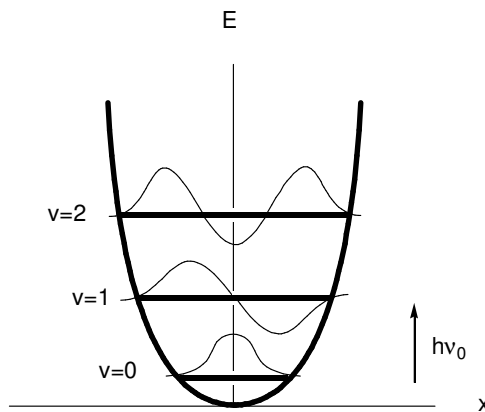


Fig. 3. Fonctions d'onde des trois premiers niveaux vibrationnels d'une molécule diatomique dans l'approximation harmonique

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 tous équidistants, la différence entre deux niveaux consécutifs étant  $h\nu_0$  selon l'expression de  $E_\nu$ .

- 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 revanche, lorsque  $\nu$  croît, la probabilité de trouver les noyaux au voisinage de l'élongation maximale  $x_0$  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  $\Phi$  à considérer sont les fonctions vibrationnelles  $\chi$  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 le moment dipolaire en fonction des charges atomiques  $+q$  et  $-q$ , de la distance des atomes A et B qui est proportionnelle à l'élongation  $x$  par rapport à la distance d'équilibre  $r_{AB}$  et du moment dipolaire dans la position d'équilibre  $\mu_0$  :

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

Si  $q = 0$ ,  $\mu = \mu_0 = 0$  : l'opérateur associé à  $\mu$  est la multiplication par zéro, le moment de transition est toujours nul et il n'y 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 :

$$M_{\nu',\nu''} = \langle \chi_{\nu'} | \hat{\mu}_0 + qx | \chi_{\nu''} \rangle = \langle \chi_{\nu'} | \hat{\mu}_0 | \chi_{\nu''} \rangle + \langle \chi_{\nu'} | qx | \chi_{\nu''} \rangle = \mu_0 \langle \chi_{\nu'} | \chi_{\nu''} \rangle + q \langle \chi_{\nu'} | x | \chi_{\nu''} \rangle$$

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

$$\nu' = \nu'' \pm 1.$$

La variation correspondante de l'énergie est donc :

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

Cela signifie qu'on ne peut observer que des *fondamentales*  $\nu_0$  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 (cf. § suivant).

### 1.3 Anharmonicité

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

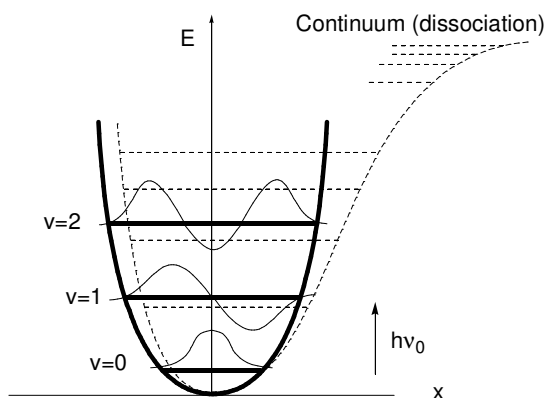


Fig. 4. Niveaux vibrationnels comparés du vibreur harmonique et de la molécule diatomique réelle

Il en résulte essentiellement que :

- les niveaux ne sont plus équidistants et se rapprochent de plus en plus lorsque  $\nu$  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

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

on voit qu'elle augmente avec la force de la liaison, reflétée par  $k$ , et diminue quand la masse des atomes augmente, ainsi que l'illustre la figure 5.

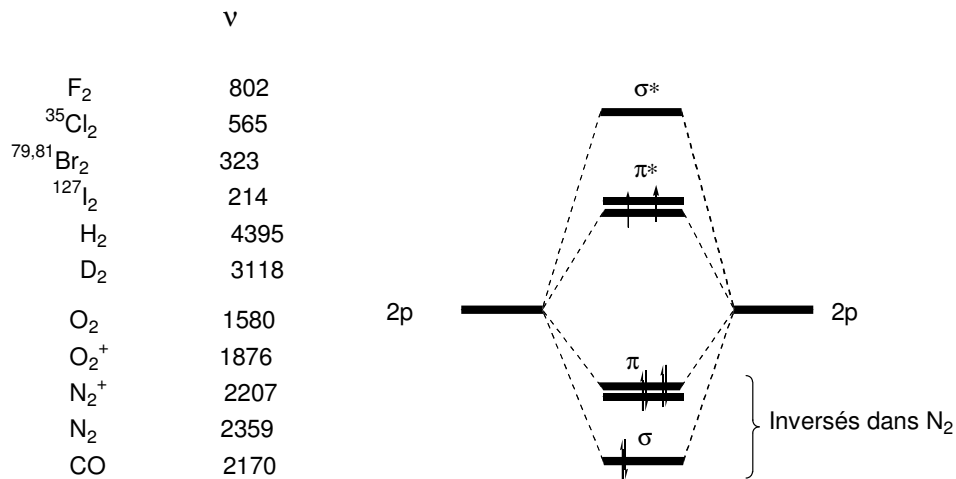


Figure 5. Fréquences de vibration de quelques molécules diatomiques. Le remplissage du diagramme orbitalaire des molécules diatomiques correspond à O<sub>2</sub>.

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

Les molécules H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> possède deux électrons dans une orbitale  $\pi$  antiliante et six électrons dans des orbitales liantes, soit 4 électrons liants, équivalent à une double liaison : elle vibre à une fréquence très supérieure à celle de F<sub>2</sub>, de masse réduite voisine. Dans O<sub>2</sub><sup>-</sup>, un électron antiliant a disparu dans  $\pi^*$  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<sub>2</sub>.

Les molécules isoélectroniques N<sub>2</sub> et CO ont six électrons dans le diagramme de la fig. 5, occupant trois orbitales liantes. Elles possèdent donc une triple liaison et une fréquence de

vibration élevée. Dans  $N_2^+$ , l'ionisation affecte un électron  $\sigma$  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  $\sigma$  n'est que faiblement liant.

### 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,  $\Delta J = \pm 1$ .

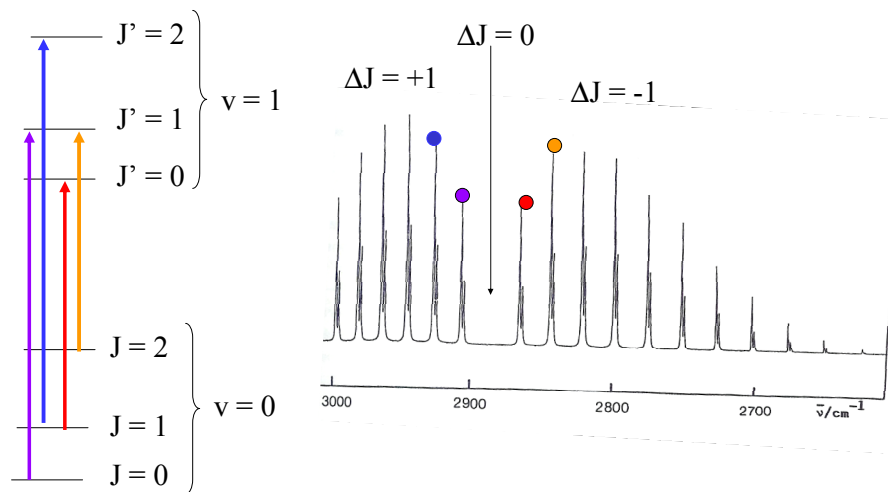


Fig. 6. Spectre de vibration-rotation de HCl ; le dédoublement de chaque raie est du à la présence de deux isotopes de Cl



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 équidistantes<sup>1</sup> de  $2B$ .

## 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 atome<sup>2</sup> peut être décrit dans un trièdre cartésien centré à sa position d'équilibre, ce qui implique, pour la molécule entière  $3N$  variables notées  $q_1, q_2 \dots q_{3N}$ . Le calcul montre que sur chaque axe, le mouvement de l'atome 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  $N$  atomes, 3 d'entre eux sont nécessaires pour définir la position du centre de gravité de la molécules, 3 autres pour définir son orientation dans l'espace. Ces 6 paramètres correspondent à des *translations* et des *rotations* respectivement, et non à des *déformations*. 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 molécules 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 6 paramètres. Il y a  $3N - 6 = 3$  fréquences de vibration  $\nu_1, \nu_2$  en  $\nu_3$  et chaque  $q_i$  présente une variation qui est ici une somme de une à trois fonctions sinusoïdales avec des amplitudes

<sup>1</sup> En fait elles n'apparaissent pas exactement équidistantes, la molécule n'étant pas absolument rigide et son moment d'inertie variant avec  $\nu$  et  $J$ .

<sup>2</sup> Le principe du calcul est donné en appendice du chapitre.

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.

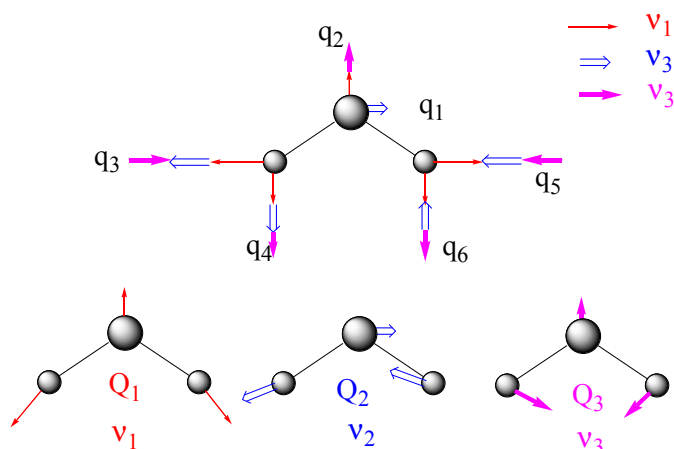


Fig. 7. Déformation de H<sub>2</sub>O dans des repères cartésiens (en haut) et en coordonnées normales (en bas)

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 fréquence. Chacune de ces coordonnées implique alors le mouvement de *plusieurs atomes* et définit une direction, un sens et une amplitude pour chaque atome, tous les atomes vibrant à la même fréquence dans ces directions, selon un *mode normal de vibration*. Les principales propriétés des coordonnées normales sont les suivantes.

- Tous les atomes dont les coordonnées sont impliquées dans  $Q_i$  vibrent à la même fréquence  $\nu_i$ , en phase ou en opposition de phase.

- Les vecteurs représentant l'amplitude du déplacement de chaque atome doivent être tels que le centre de gravité de la molécule soit immobile (pas de translation) et que son orientation soit constante (pas de rotation). En effet, tout mode 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 atomes lourds se déplacent moins que les atomes légers.

- Les  $Q_i$  appartiennent à une représentation irréductible du groupe. Ainsi, on voit dans la fig. 8 que les mode  $Q_1$  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  $\sigma_2$  : il est donc  $B_2$ .

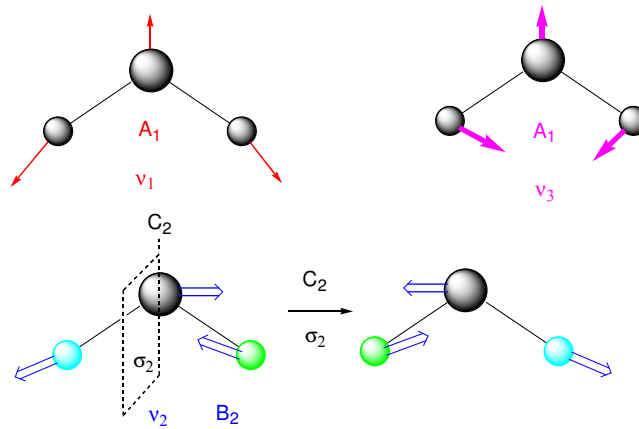


Fig. 8. Symétrie des mode normaux de vibration de  $H_2O$ .

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. Traitement des vibrations en coordonnées normales

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

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

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

Les règles de sélections peuvent être classées en deux catégories.

(i) La première porte sur les variations possibles des  $\nu_i$  : seules sont possibles les transitions

$$\Delta\nu_i = \pm 1 \text{ et } \Delta\nu_{i \neq j} = 0$$

(absorption et émission respectivement). Ceci signifie qu'on ne peut observer que les *fondamentales de chaque mode de vibration*. En fait, comme nous l'avions signalé pour la

molécule diatomique, il peut apparaître, à côté des fréquences fondamentales  $\nu_i$ ,  $\nu_j$ , 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

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

où  $\chi_i$  et  $\chi_f$  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  $\nu_i$  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 :

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

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

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

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

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

L'intégrale 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  $\mu_x$  appartenant à la même représentation irréductible 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 symétrique que si ces deux termes appartiennent à la même RI. Le moment de transition est non nul si au moins une de ses composantes l'est, et finalement :

*une vibration est active en IR si son mode normal a la même symétrie qu'au moins une des coordonnées  $x$ ,  $y$  ou  $z$ .* Nous verrons sur des exemples que cette règle correspond à la condition de physique classique selon laquelle le moment dipolaire doit varier au cours du mouvement.

### 3. Exemples : petites molécules polyatomiques

#### 3.1. Molécule d'eau

Les modes normaux ont été présentés fig. 7 et 8. Le mode  $\nu_1$  a une fréquence de  $3652 \text{ cm}^{-1}$ . 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  $\nu_2$  à  $3756 \text{ cm}^{-1}$  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  $\nu_3$ , à  $1595 \text{ cm}^{-1}$  fait essentiellement varier l'angle HOH : c'est une *vibration de déformation*. On désigne souvent ces vibrations par  $\delta$ , réservant  $\nu$  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 :  $\mu_z$  pour  $\nu_1$  et  $\nu_3$ ,  $\mu_y$  pour  $\nu_2$ . 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  $\mu_{OH}$ , on voit cette somme varier, soit par variations des distances OH, soit par variation de l'angle HOH.

#### 3.2. Molécule de méthanal

Les  $3N - 6 = 9$  modes normaux sont représentés schématiquement dans la fig. 9. On peut à nouveau les classer selon les paramètres géométriques qui subissent les plus grandes variations au cours du mouvement : élongations de CH,  $\nu_{CH}$ , élongation de CO,  $\nu_{CO}$ , déformations planes  $\delta_p$  et déformations gauches (hors du plan)  $\delta_{hp}$ . Toutes ces vibrations sont actives, étant de la même symétrie qu'une des variables  $x$ ,  $y$  ou  $z$ .

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  $1700 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ ), 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  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Ce résultat fait de la spectroscopie IR un outil d'analyse fonctionnelle

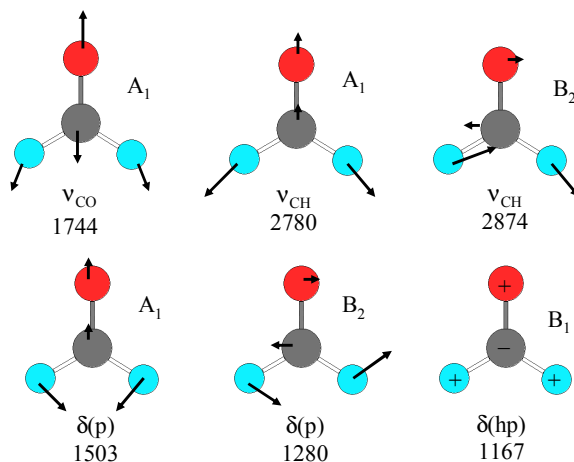


Fig. 9. Modes normaux et fréquences de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) du méthanal

### 3.3. Ethylène

Les 12 modes de vibration de l'éthylène sont représentés en Fig. 10. On reconnaît 4 modes  $\nu_{\text{CH}}$  (sur fond mauve) et un mode  $\nu_{\text{CC}}$  (fond bleu). 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 5 vibrations appartenant à l'une de ces RI. 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 ne provoque donc pas de variation de  $\mu$ . C'est pourquoi, dans le spectre IR de l'éthylène, on ne voit pas d'absorption<sup>3</sup>  $\nu_{\text{CC}}$  à  $1623\text{ cm}^{-1}$ . 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  $\mu$  étant faible au cours de la déformation. En revanche, les bandes de déformation planes des CH (de  $800$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) sont intenses et très utiles pour déterminer le degré et stéréochimie de la substitution des alcènes.

<sup>3</sup> Elle peut être mesurée cependant par d'autres méthodes, en particulier la spectroscopie de diffusion Raman.

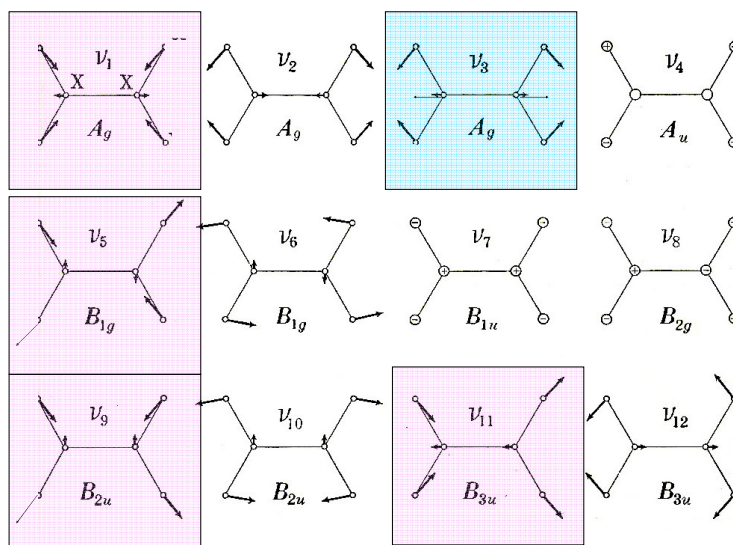


Fig. 10. Modes normaux de vibration de l'éthylène

## 4. Spectres infra-rouge des molécules complexes

Comme nous l'avons remarqué, certains vibreurs 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 vibreur harmonique :

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

Les résultats sont reportés dans la table 1 en fonction des deux paramètres  $k$ , qui dépend surtout de la multiplicité de la liaison cf. § 1.4), et  $\mu$ . Lorsque l'un des atomes est l'hydrogène, la

masse réduite de X-H est voisine de 1 (de 12/13 pour CH à 16/17 pour OH), et la liaison ne peut être que simple. Les vibreurs XH s'observent vers  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Signalons l'absorption intense de OH (alcools) de  $3300$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

liaison	/	//	///
X-H	2850-3650		
X-X'	1000-1300	1600-1800	2000-2300

Table 1. Ordre de grandeur des nombres d'onde de vibration de valence 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 ( $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ) est généralement assez encombrée et ne se prête pas aisément à l'analyse. En revanche il 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  $1700\text{ cm}^{-1}$ , dont les faibles variations autour de cette valeur apportent de précieux renseignements structuraux : nature de la fonction (aldéhyde, cétone, ester etc.), présence d'une conjugaison. Les liaisons C=C sont repérables sous réserve (cf. 3.3) que la vibration soit active en IR. 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 CH<sub>2</sub> et le groupe CH<sub>3</sub>.

Les vibrations de CH<sub>2</sub> sont données en Fig. 11. Dans une molécule quelconque où il n'y a pas d'élément de symétrie (groupe C<sub>1</sub>), 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.

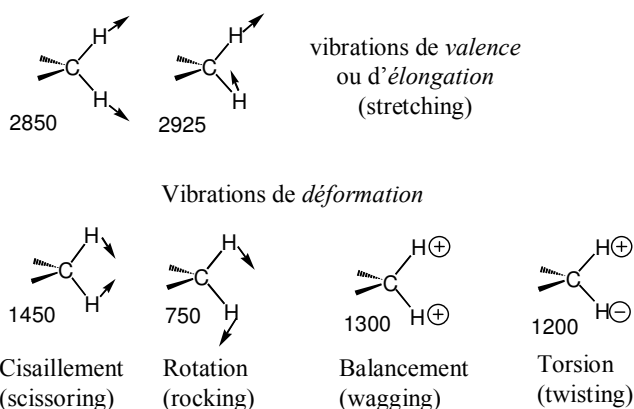


Fig. 11. Vibration de groupe ( $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\text{CH}_2$ .

On peut vérifier ces résultats sur le spectre du cyclohexane (Fig. 12). On remarque que les vibrations CC, liaisons non polaires, ne conduisent qu'à des bandes très faibles vers  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

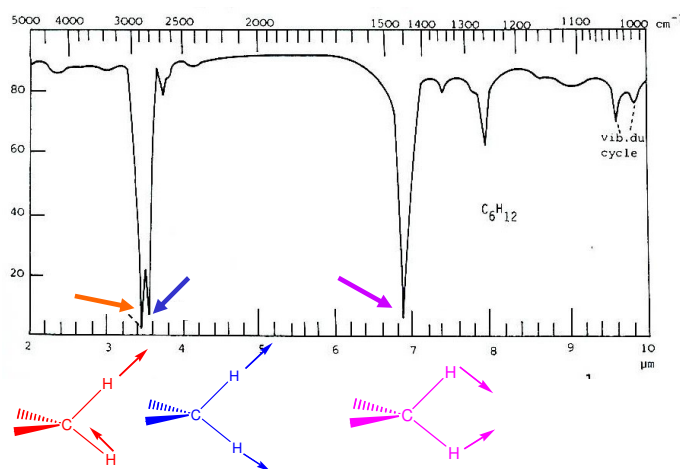


Fig. 12. Spectre d'absorption IR du cyclohexane.

Quelques vibrations du groupe  $\text{CH}_3$  sont données Fig. 13. La déformation totalement symétrique à  $1380 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique d'un groupement  $\text{CH}_3$ .

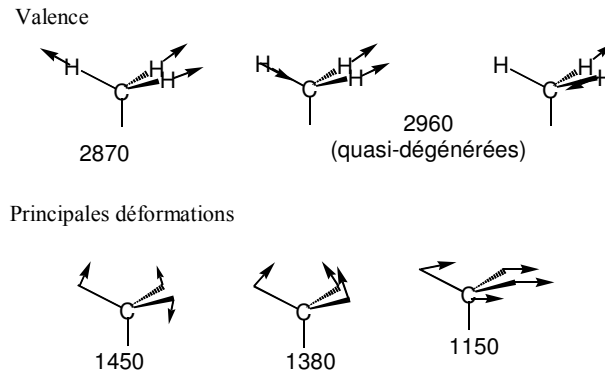


Fig. 13. Quelques vibrations du groupe  $CH_3$ .

## APPENDICE : 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  $2V$ :

$$2V = 2V_0 + \sum_{i=1}^{3N} 2 \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 + \dots$$

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

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

$$2V = \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j$$

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 :

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

Pour les résoudre, on cherche des solutions particulières de la forme  $q_j = A_j \cos(\omega t + \varphi)$ , donnant

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

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

$$q_i = \sum_k c_k A^k_i \cos(\omega_k t + \varphi)$$

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. En d'autres termes, la transformation cherchée diagonalise la matrice des  $f_{ij}$ , le *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  $\lambda_i$  du hessien ainsi diagonalisé s'identifient aux  $\omega^2$  du calcul précédent, les valeurs propres se conservant au cours d'une transformation unitaire. Les solutions sont alors :

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