

Chapitre3 : Spectre de vibration des molécules diatomiques

Les molécules ne sont pas un assemblage rigide d'atomes mais ressemblent à un ensemble de boules, les atomes, liées par des ressorts de forces variables, les liaisons chimiques. Quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la molécule se met à vibrer. Ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques et les angles.

Les vibrations moléculaires ont lieu à différentes fréquences (ν vib) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Ces fréquences correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Les radiations infrarouges (IR) constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'onde sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio. Le domaine de l'infrarouge se subdivise en trois régions :

IR_Proche 13300-4000 cm^{-1}

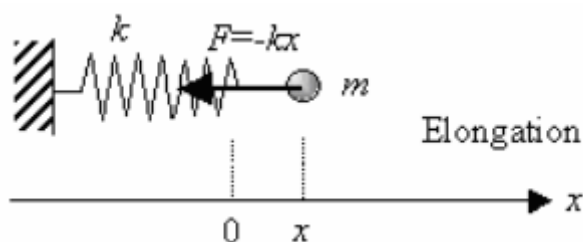
IR_moyen 4000- 400 cm^{-1}

IR_lointain 400- 10 cm^{-1}

1. Vibration des molécules diatomiques

- **En mécanique classique**

Soit un corps de masse m fixé à l'extrémité d'un ressort de raideur k . Si on déplace ce corps d'une distance x par rapport à la position d'équilibre, il va s'exercer une force de rappel F .



$$f = -kx, \quad f = m\gamma, \quad -kx = m\gamma = m \frac{d^2x}{dt^2}, \quad \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$$

$$\omega^2 = \frac{k}{m}$$

On reconnaît une équation différentielle dont les solutions sont de la forme :

$$X(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$$

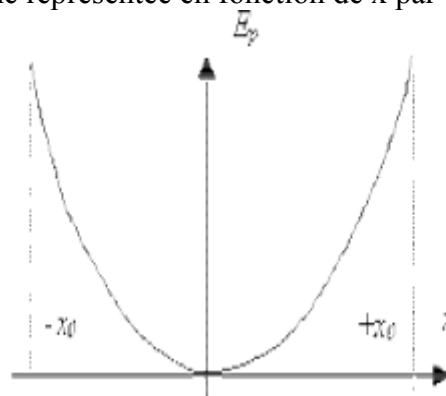
$$\omega^2 = \frac{k}{m}, \quad \omega^2 = 2\pi\nu$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad / \nu \text{ Fréquence de vibration classique}$$

L'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique de constante de force k s'écrit en fonction de son déplacement x

$$E_p = \int_0^x -f dx = \int_0^x kx dx = \frac{1}{2} kx^2$$

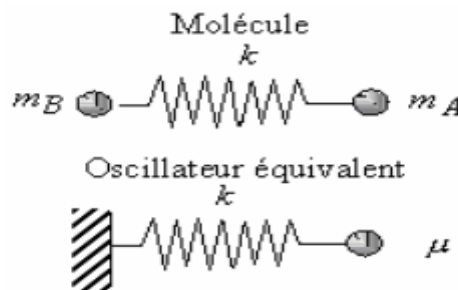
L'énergie potentielle est donc représentée en fonction de x par une parabole.



2.Vibrations des molécules diatomiques : (L'oscillateur harmonique)

Un système moléculaire diatomique peut se ramener à ce schéma mécanique. Nous supposons que les deux atomes ne sont plus liés de façon rigide, mais peuvent osciller autour de leur position d'équilibre le long de l'axe internucléaire.

On peut donc considérer la molécule comme un oscillateur harmonique (c'est-à-dire un point matériel oscillant sous l'effet d'une force de rappel proportionnelle à l'élongation) dont la masse est la masse réduite μ de la molécule.



La fréquence angulaire d'oscillation ω et la fréquence ν sont donc données par les relations :

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

μ est la masse réduite, k constante de force de liaison

En mécanique classique, toutes les élongations sont possibles ainsi que toutes les valeurs de l'énergie. L'absorption ou l'émission de l'énergie par une molécule en vibration devrait être un phénomène continu. Voyons maintenant comment la mécanique quantique a permis de modifier cette conception.

- **En mécanique quantique**

Dans le cas de l'approximation harmonique, l'équation de Schrödinger selon la direction x est :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E\psi(x)$$

Et sa solution est :

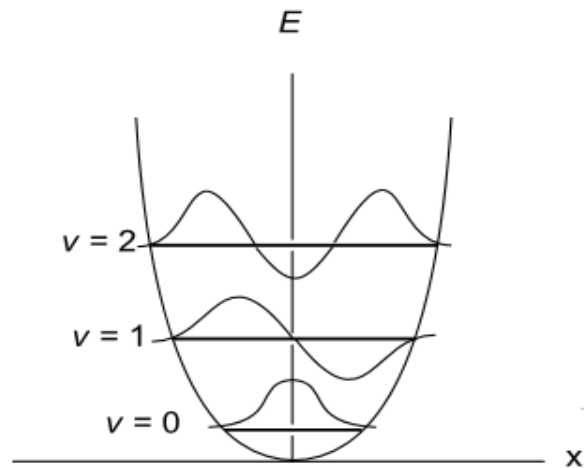
$$E_v = h\nu (v + 1/2)$$

v : nombre quantique de vibration ($v = 0, 1, 2, \dots$)

ν : fréquence de vibration déterminée dans le modèle classique.

Remarque

- Les niveaux d'énergie de vibration sont équidistants
- Pour $v = 0 \Rightarrow E_0 = 1/2 h\nu_0$ (état de plus basse énergie) appelée **énergie du point zéro** (ZPE); elle exprime le fait que les atomes ne soient jamais au repos l'un par rapport à l'autre.
- Le modèle de l'oscillateur harmonique ne tient pas compte de la nature réelle des liaisons qui sont loin d'être des ressorts parfaits. En fait, les niveaux de vibration sont de plus en plus rapprochés.



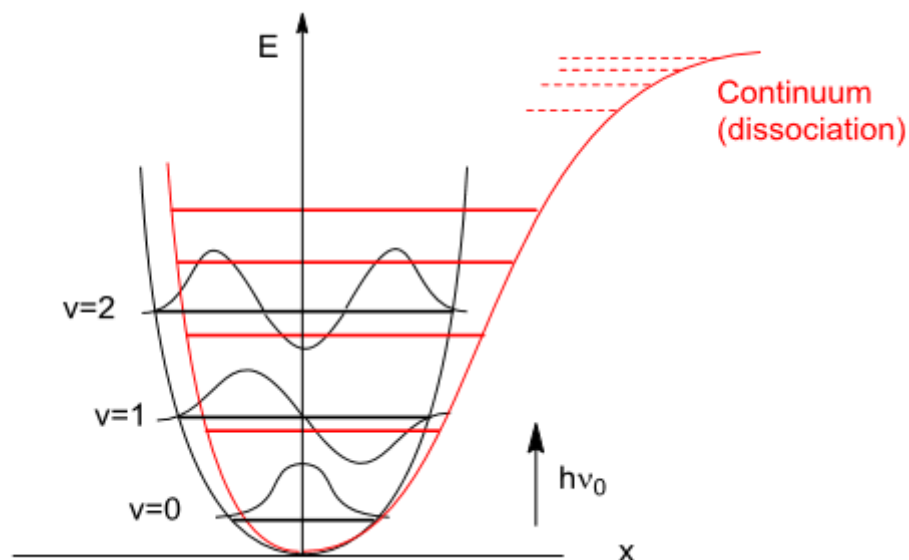
- Oscillateur anharmonique

Les liaisons, bien qu'élastiques, ne sont pas tellement homogènes pour obéir la loi de Hook. De plus une liaison n'est pas parfaitement élastique, elle ne peut s'allonger indéfiniment, elle finit par rompre.

Le comportement d'une telle liaison peut être décrit par la fonction de **Morse**.

$$Ep = K[1 - e^{-a(r-re)}]^2$$

a : constante qui dépend de la molécule



L'équation de Schrödinger peut être résolue pour le potentiel de Morse et les niveaux d'énergie permis sont :

$$E_v = (v + 1/2) h \nu - x_e h \nu (v + 1/2)^2$$

x_e : constante d'anharmonicité

Souvent on utilise une énergie en nombres d'onde :

$$\bar{E}_v = (v + 1/2) \bar{w}_e - \bar{x}_e \bar{w}_e (v + 1/2)^2$$

$$\bar{w}_e = \frac{\nu}{c}$$

La quantité $w_e x_e$ est appelée **constante d'anharmonicité** et le terme qui la contient est nommé **correction d'anharmonicité**.

w_e : nombre d'onde vibrationnel

Molécules	w_e (cm ⁻¹)	$w_e x_e$ (cm ⁻¹)	$w_e y_e$ (cm ⁻¹)
H ₂	4 401,21	121,34	
H-D	3 813,1	91,65	
D ₂	3 115,50	61,82	0,562
H ³⁵ Cl	2 990,95	52,82	0,224 37
H ⁸¹ Br	2 648,97	45,22	- 0,0029
H ¹²⁷ I	2 309,01	39,64	- 0,0200
CO	2169,81	13,29	
N ₂	2 358,57	14,324	- 0,002 26
³⁵ Cl ₂	559,7	2,67	- 0,0067
¹²⁷ I ₂	214,5	0,61	

D-Spectres de vibration pure des molécules diatomiques

-Règles de sélection de vibration

La règle de sélection générale pour une vibration moléculaire dit que le moment dipolaire électrique de la molécule doit varier quand les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres. La règle de sélection spécifique de vibration, obtenue à partir de l'analyse de l'expression du moment de transition et des propriétés des intégrales des fonctions d'onde des oscillateurs harmoniques est :

$$\Delta v = \pm 1$$

- $\Delta v = +1$ correspond à une absorption
- $\Delta v = -1$ correspond à une émission

Le nombre d'onde d'une raie est

$$\bar{\nu}_1 = \frac{E_{v+1} - E_v}{hc} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Vibration harmonique : en réalité, dans le cas de l'énergie de vibration, on peut observer des transitions pour les quelles Δv est supérieur à +1, soit $\Delta v = +n$ dans le cas de l'absorption de nombre d'onde de la raie ainsi émise sera :

$$\bar{\nu}_n = \frac{E_{v+n} - E_v}{hc} = \frac{n}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = n\bar{\nu}_1$$

Le nombre d'onde est alors un multiple de $\bar{\nu}_1$. si elle possibles, ces transitions sont cependant beaucoup moins probables que celles où $\Delta v = 1$. On observe donc sur le spectre des raies correspondant à $\Delta v = 2, 3, \dots$. Dont l'intensité est de plus e plus faible.

2-Aspect des spectres de vibration

Oscillateur harmonique

A température ambiante, presque toutes les molécules sont au départ dans leur état vibrationnel fondamental. La transition spectrale dominante sera donc la transition fondamentale $0 \rightarrow 1$.

Si l'on considère deux niveaux successifs v et $v+1$ donc

$$\begin{aligned}\Delta E_v &= (E_{v+1} - E_v)/hc \\ \Delta \bar{E}_v &= \bar{w}_e (v + 3/2) - \bar{w}_e (v + 1/2) \\ \Delta \bar{E}_v &= \bar{w}_e \\ \bar{\nu}_{v \rightarrow v+1} &= \bar{w}_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}\end{aligned}$$

Leur distance exprimée en nombre d'onde est théoriquement la même entre v_1 et v_2 ou entre v_3 et v_4 puisque à chaque fois, elle est égale à :

$$\boxed{\frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}}$$

Oscillateur anharmonique

En réalité, en raison de l'anharmonicité de l'oscillateur la valeur du nombre d'onde d'une vibration harmonique n'est pas un multiple exact de celle de la vibration correspondant à $\Delta v=1$

$$\begin{aligned}\Delta E_v &= (E_{v+1} - E_v)/hc \\ \Delta \bar{E}_v &= \bar{w}_e \left(v + \frac{3}{2} \right) - \bar{x}_e \bar{w}_e \left(v + \frac{3}{2} \right)^2 - \bar{w}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \bar{x}_e \bar{w}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \\ \Delta \bar{E}_v &= \bar{w}_e - 2\bar{x}_e \bar{w}_e (v + 1)\end{aligned}$$

$$\boxed{\bar{\nu}_{v \rightarrow v+1} = \bar{w}_e - 2\bar{x}_e \bar{w}_e (v + 1)}$$

Cette équation montre que lorsque $\bar{x}_e \neq 0$, les transitions se déplacent vers les nombres d'onde d'autant plus faible que v croît.

L'anharmonicité explique aussi l'existence d'autres raies d'absorption faibles correspondant aux transitions $0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3, \dots$ etc. Le nombre d'onde $\bar{\nu}_{0 \rightarrow v}$ de la bande due à la transition de $v=0 \rightarrow v$.

Fréquences de vibration de quelques molécules diatomiques.

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

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

On voit qu'elle augmente avec la constante de force de la liaison k , et diminue quand la masse des atomes augmente, ainsi que l'illustre les données suivantes. En général, k augmente avec la «force» de la liaison, c'est-à-dire son énergie de dissociation; pour une molécule AB donnée, k augmente avec l'indice de liaison

	$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
F_2	802	O_2	1580
$^{35}\text{Cl}_2$	565	O_2^+	1876
$^{79,81}\text{Br}_2$	323	N_2^+	2207
$^{127}\text{I}_2$	214	N_2	2359
H_2	4395	CO	2170
D_2	3118		
