

# VIBRATIONS MOLECULAIRES

**PROFESSEUR OUATTARA LASSINE**

**[www.2sakich.net](http://www.2sakich.net)**

# INTRODUCTION

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories :

- les translations
- les rotations
- **les vibrations**

Ces mouvements surviennent quand la molécule absorbe un quantum d'énergie  $h\nu$  correspondant à une fréquence de vibration  $\nu_{vib}$ .

**Les vibrations** moléculaires ont lieu à différentes fréquences ( $\nu_{vib}$ ) 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 :

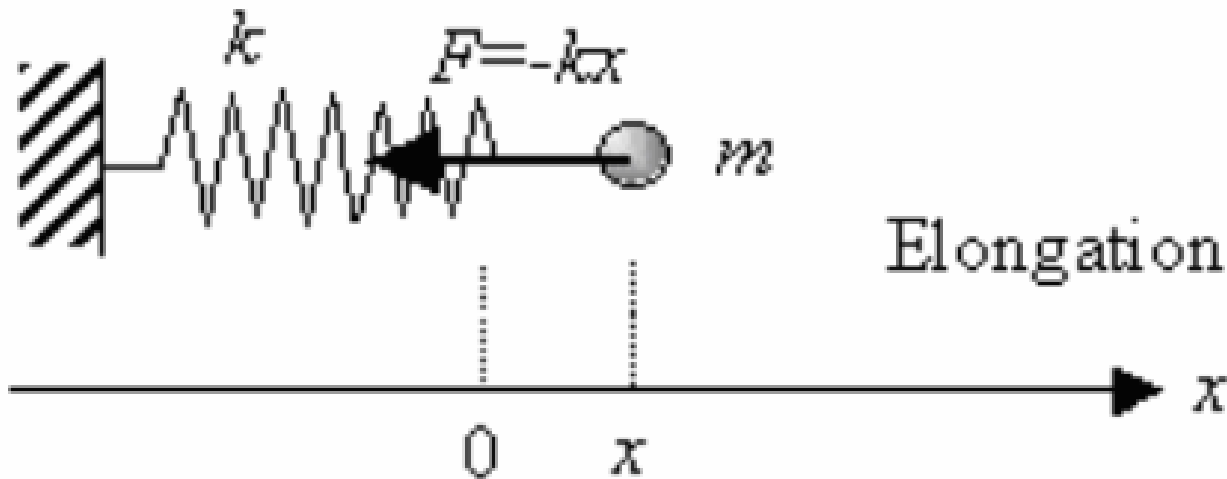
Proche-IR	13300-4000 $\text{cm}^{-1}$
IR moyen	4000- 400 $\text{cm}^{-1}$
IR lointain	400- 10 $\text{cm}^{-1}$

# I. THEORIE DES VIBRATIONS MOLECULAIRES

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**.

## I.1 - L'oscillateur harmonique 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  $F$



## Equation du mouvement

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0 \quad \Rightarrow \quad m\ddot{x} + kx = 0$$

## Solution

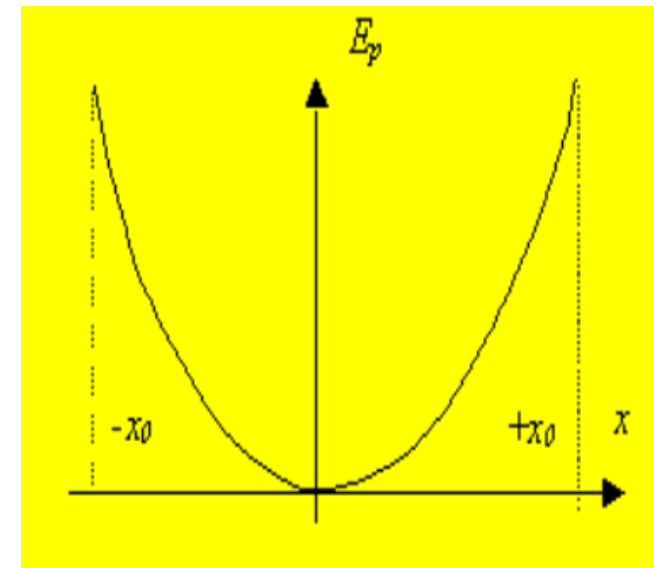
$$x = x_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad \text{avec} \quad \omega^2 = \frac{k}{m} \quad \text{et} \quad \omega = 2\pi\nu \quad \text{soit} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

## I.2. L'énergie potentielle du système est :

$$F = - \frac{dE_p}{dx}$$

$$E_p = \int -F dx = \int kx dx = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} kx_0^2 \cos^2(\omega t)$$

L'énergie potentielle du système est représentée par une parabole



## II. Vibrations des molécules diatomiques - Approximation harmonique

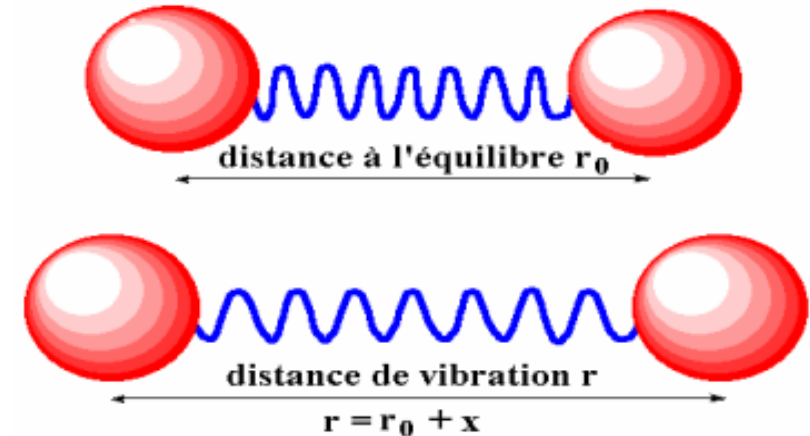
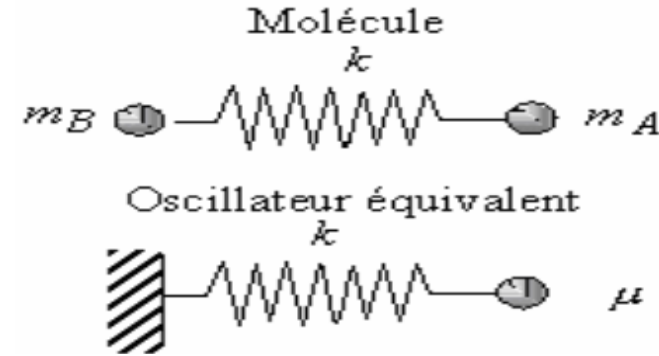
Le mouvement de vibration d'une molécule **diatomique** peut s'interpréter dans le cadre de la mécanique classique. Une molécule diatomique peut être modélisée comme un oscillateur harmonique de masse  $\mu$  (**masse réduite**) et de **constante de force**  $k$ .

### II.1. Fréquence de vibration

Si l'on écarte les deux masses  $m_A$  et  $m_B$  d'une valeur  $r-r_0$  par rapport à la distance d'équilibre  $r_0$  et qu'on relâche le système, **celui-ci se met à osciller**.

La fréquence d'oscillation est donnée par la **loi de Hooke** :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$



$\nu$  : fréquence de la vibration

$\mu$  : masse réduite

$k$  : constante de force de la liaison

$m_A$  : masses des atomes A et B

$m_B$  : masses des atomes B

Par convention, les unités en spectroscopie vibrationnelle sont en nombres d'onde :

$$\bar{\nu} [cm^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La fréquence ou nombre d'onde de vibration du système A-B dépend de  $\mu$  et de  $k$ .

## II.2. Energie de vibration

Pour décrire les forces agissant sur une liaison en vibration, on utilise **l'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique** donnée par :

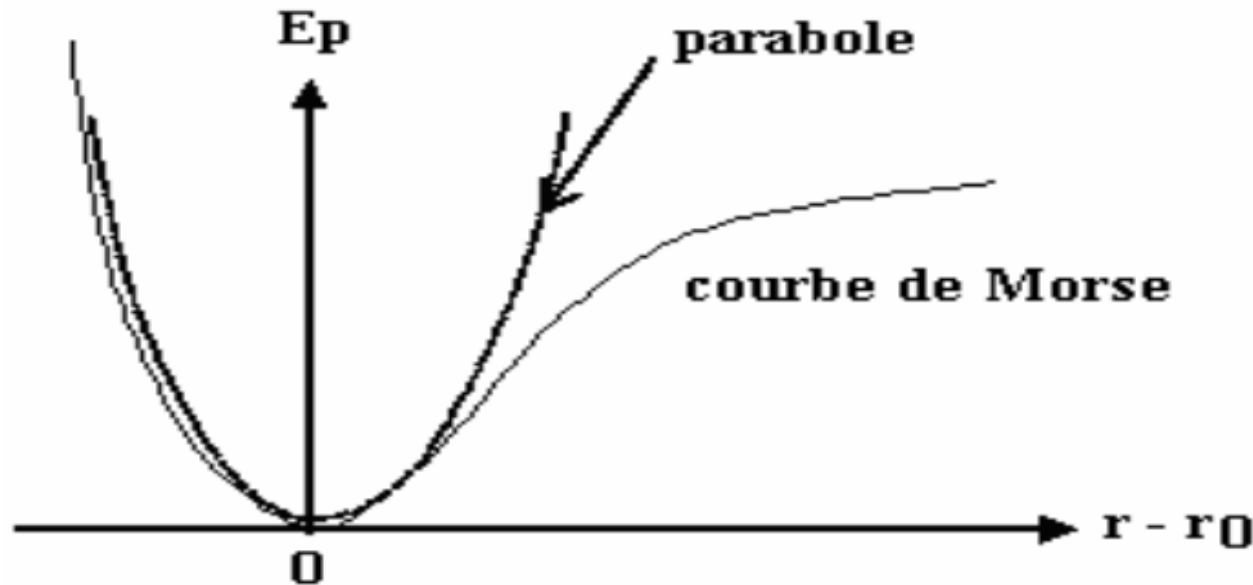
$$E_p = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} k (r-r_0)^2$$

La courbe d'énergie potentielle en fonction de  $(r-r_0)$  est donc une **parabole**.

## II.3. Situation réelle des molécules

La forme de l'énergie potentielle d'une molécule diatomique **n'est pas rigoureusement parabolique** mais suit la fonction de Morse

$$E_p = K \left( 1 - e^{-\beta(r-r_0)} \right)^2 ; \beta = \text{constante qui dépend de la molécule}$$



Au **voisinage de  $(r-r_0) = 0$** , la courbe  $E_p$  est assimilée à la parabole de l'oscillateur harmonique

La mécanique classique semble donc procurer **un modèle convenable** pour de **faibles amplitudes de vibration**. La mécanique quantique "restreint" les possibilités de vibration.

## II.4. Aspect quantique

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

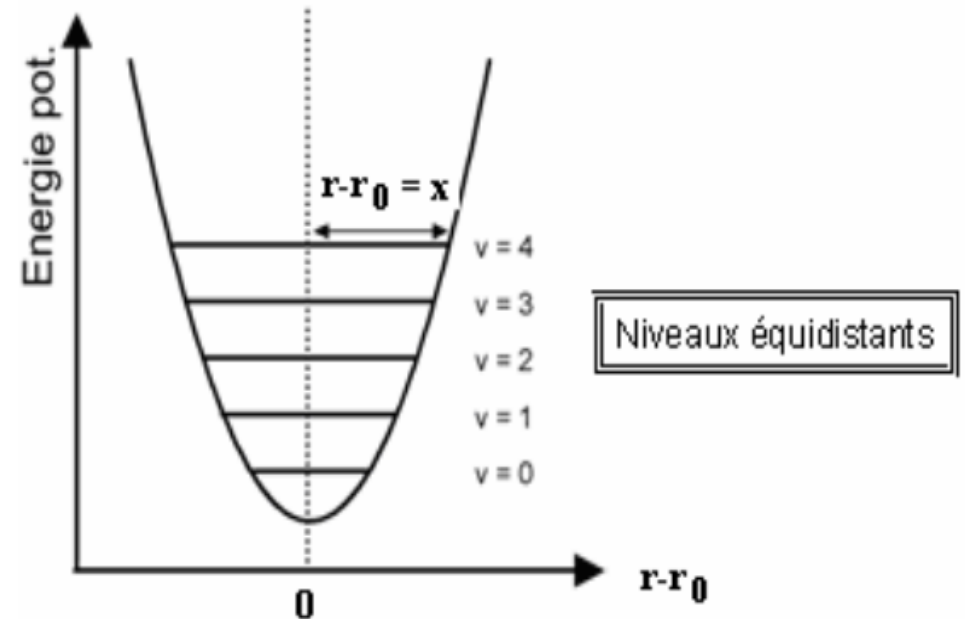
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \frac{1}{2} kx^2 \Psi(x) = E \Psi(x)$$

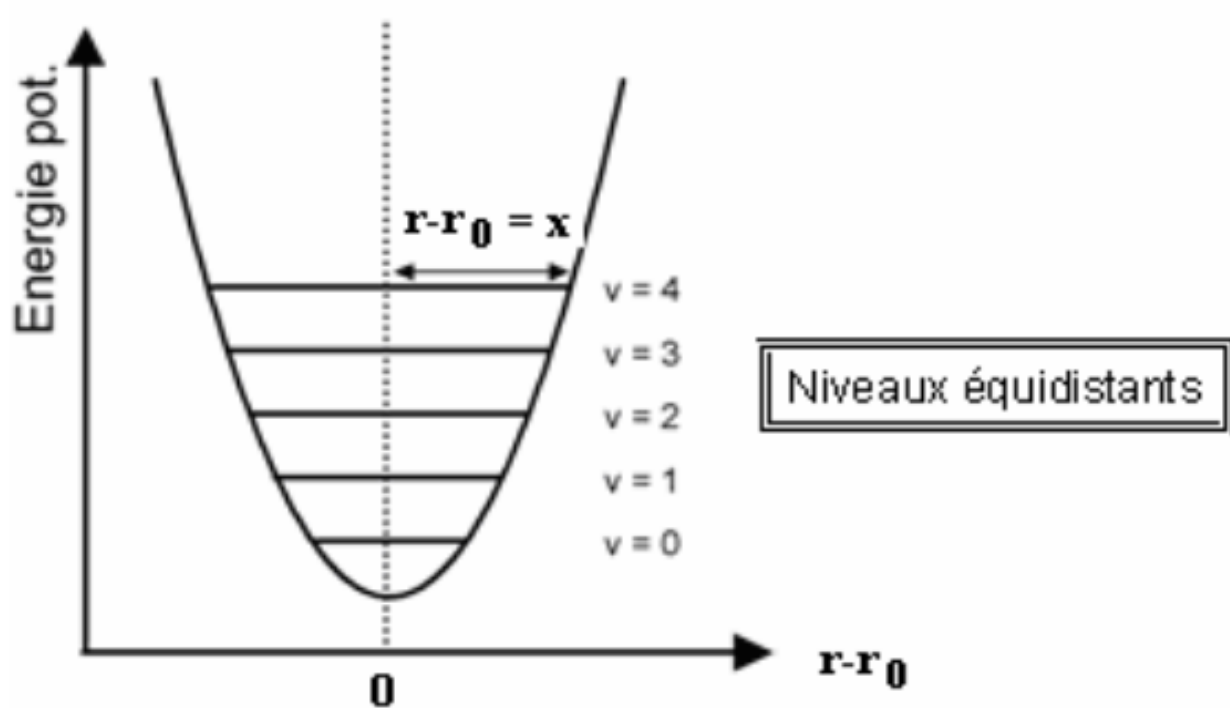
**Solution :  $E_v = h\nu (v + 1/2)$**

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

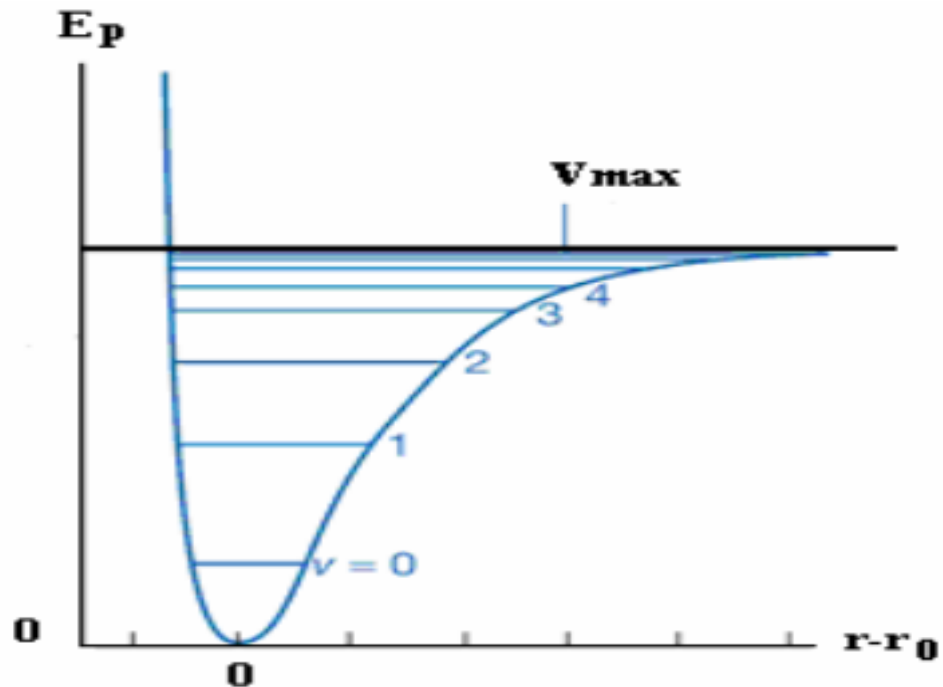
$\nu$  : fréquence de vibration déterminée dans le modèle classique

Il en découle que, dans le cas d'un oscillateur harmonique, les différents niveaux de vibration sont équidistants  $\Delta E_v = \text{constante} = h\nu$





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.



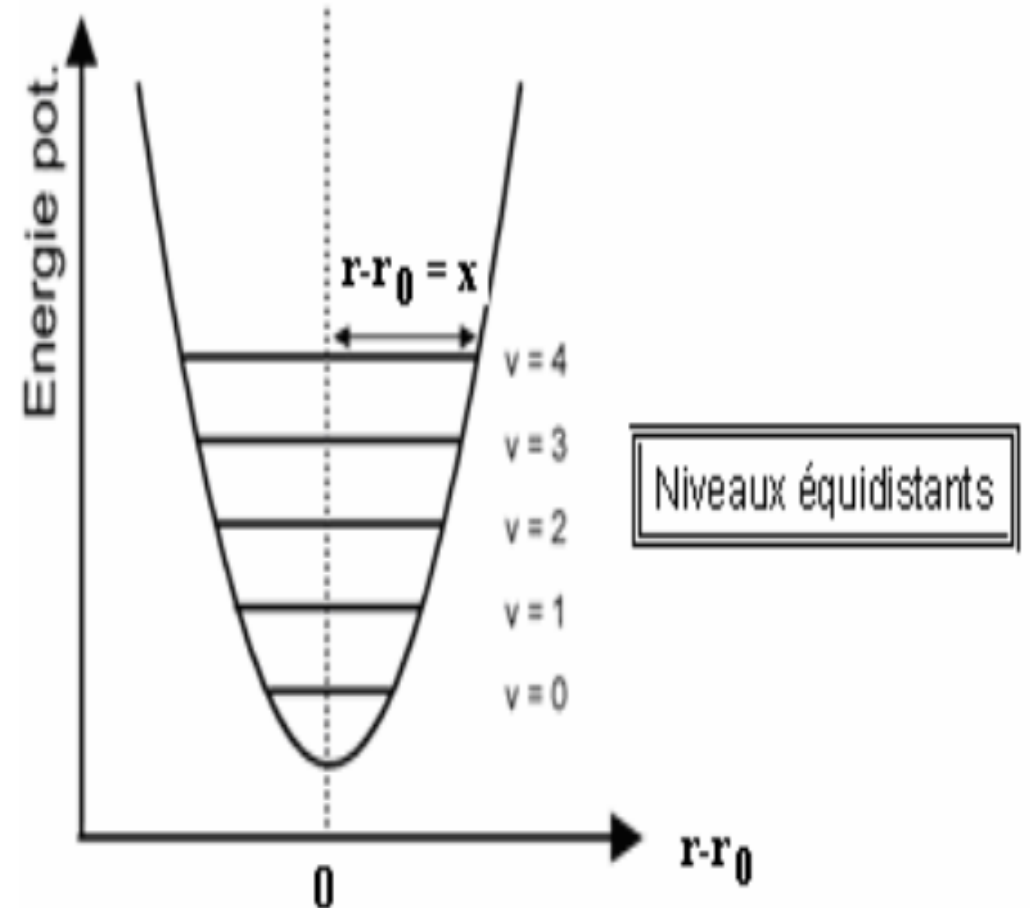
Les mouvements de vibration de faible amplitude peuvent bien être décrits dans le modèle de l'oscillateur harmonique

## II.2.5 - Règles de sélection

Pour qu'une **transition vibrationnelle soit possible**, il faut que:

- \* la loi de Bohr  $\Delta E = h\nu$  soit vérifiée.
- \* le moment dipolaire de la molécule soit non nul.

Pour un **oscillateur harmonique**, la règle de sélection entre niveaux vibrationnels de nombres quantiques  $v$  est :  $\Delta v = \pm 1$ , le signe **+** correspond à une **absorption**, le signe **-** à une **émission**.



## II.3 - Vibrations des molécules polyatomiques

Un mouvement de **vibration** est un mouvement interne à la molécule : variation de **distance** interatomique, d'**angle** de liaison,...

Pour une molécule **diatomique A-B**, le seul mouvement interne de vibration possible est la variation de la distance  $r_{AB}$ .

Dans les molécules **polyatomiques**, la situation est plus complexe. Les liaisons subissent **non seulement des mouvements d'élongation**, mais également divers mouvements de **déformation angulaire** qui modifient les angles entre liaisons.



On peut montrer que pour une molécule polyatomique de  $n$  atomes, il existe :

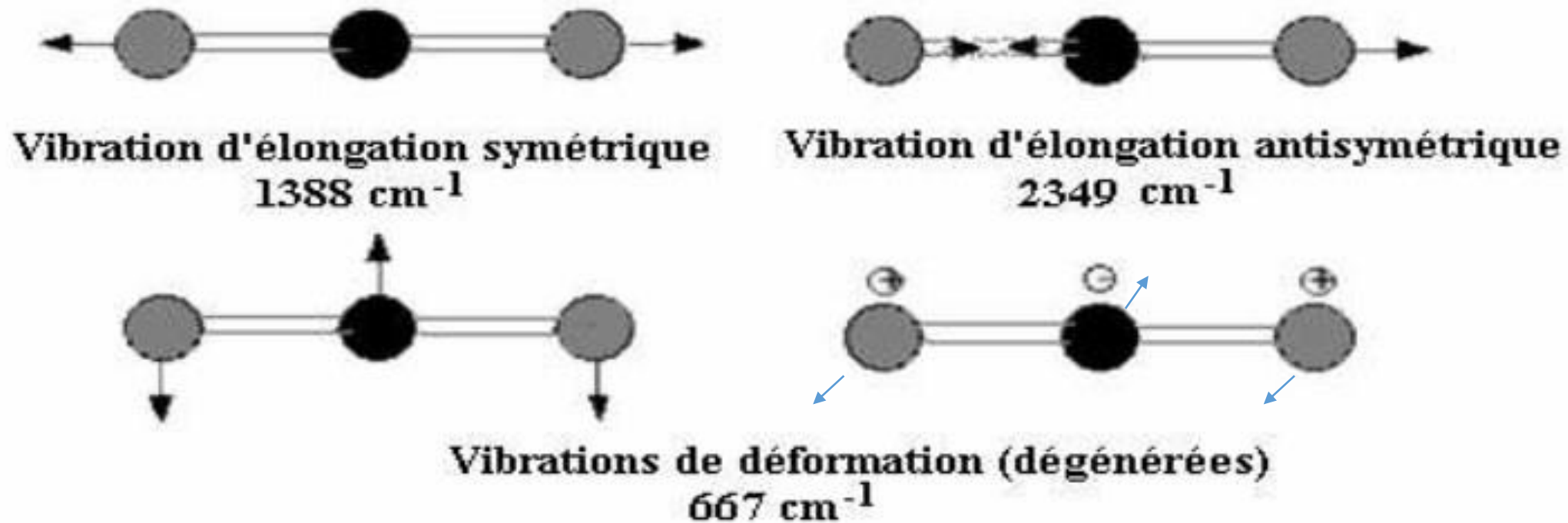
**(3n-6)** mouvements de vibration si la molécule est **non linéaire**

**(3n-5)** mouvements de vibration si la molécule est **linéaire**.

Ces mouvements de vibration sont appelés **modes normaux de vibration**.

Les groupements où **au moins deux atomes sont identiques** ont des modes d'élongation et des modes de déformation angulaire dits symétrique et antisymétrique. De plus, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan.

Exemple : Cas de la molécule linéaire de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ )  
 $n = 3$  ;  $3 \times 3 - 5 = 4$ . Ces 4 modes normaux de vibration sont :



# III - ANALYSE SPECTRALE

## III.1 - Appareillage

Les **éléments principaux d'un spectromètre IR** sont:

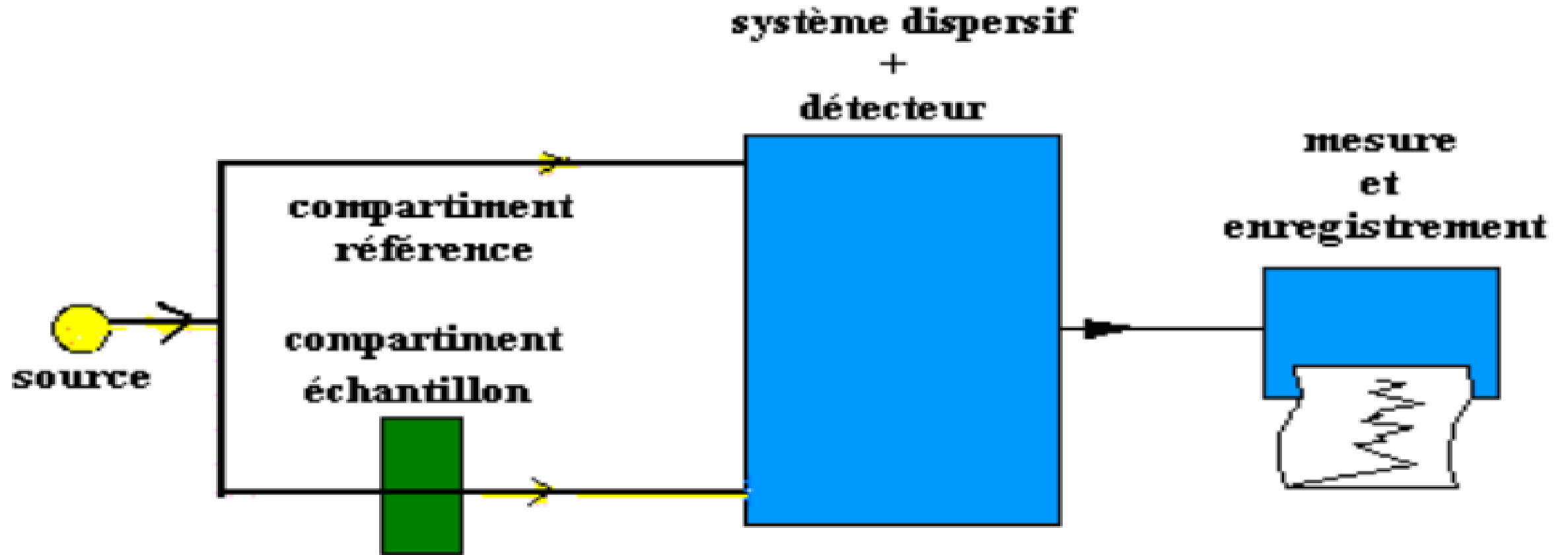
une **source** de rayonnement infrarouge,  
un monochromateur,  
un détecteur du signal  
et un enregistreur.

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres infrarouges :

- La première, et la plus ancienne, est dite à **balayage**
- La seconde est dite à **transformée de Fourier (FT-IR)**.

# Spectromètre IR à balayage

Le spectromètre à balayage se présente la plupart du temps sous la forme d'un **double faisceau**



**Schéma de principe d'un spectromètre IR à double faisceau**

**Le premier faisceau est destiné à l'échantillon à analyser et le second à la référence.** Les signaux de chaque faisceau sont combinés puis un **système dispersif ou monochromateur** sépare les différentes longueurs d'onde présentes, dont **l'intensité est ensuite mesurée par le détecteur.** Ce dernier est couplé à un enregistreur.

**La source:** Le **choix de la source dépend de la région d'étude.** Dans la plupart des cas, on travaille dans la région de **l'infrarouge moyen (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).** On utilise alors une source Global à base de **carbure de silicium.**

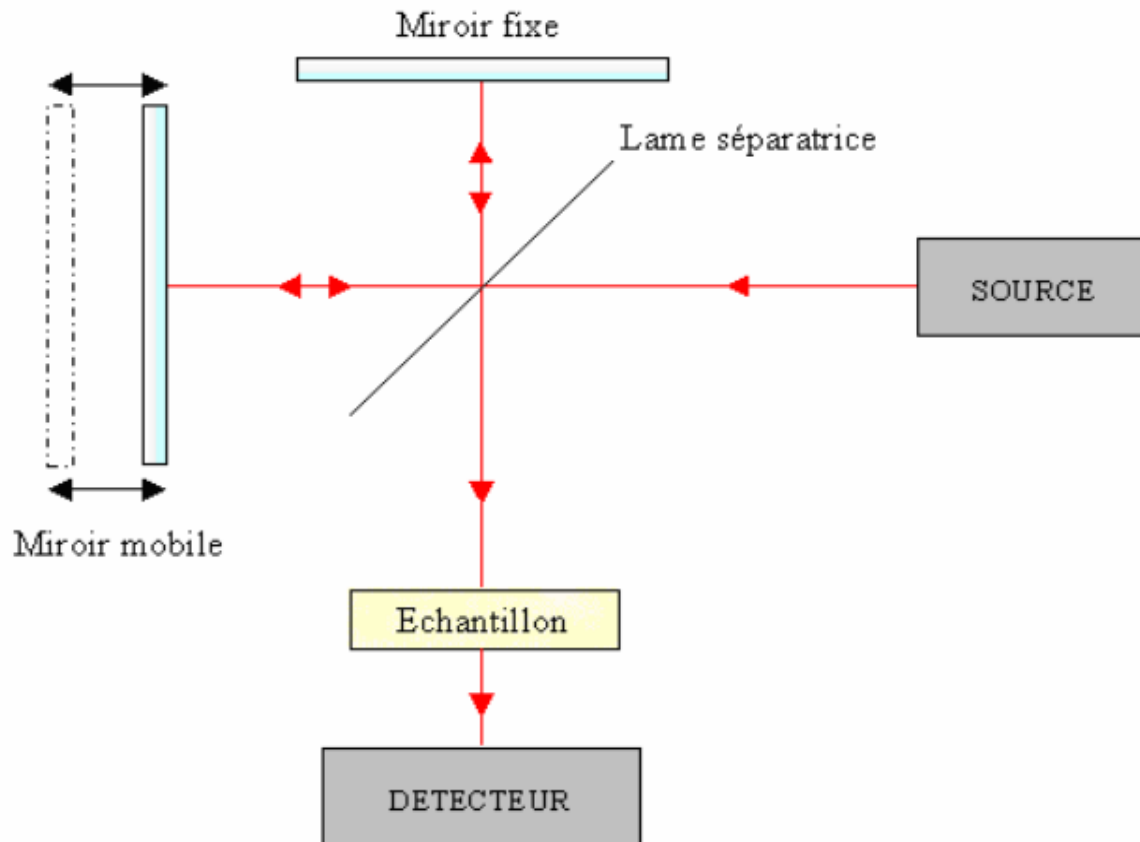
**Le monochromateur:** L'échantillon est **éclairé** avec un rayonnement infrarouge **polychromatique.** Un système dispersif ou monochromateur est placé après l'échantillon. Pour les spectromètres à balayage, on utilise un système dispersif tels que **les prismes ou les réseaux de diffraction.**

**Le détecteur:** La détection du signal a lieu par un composant assurant la conversion de la radiation incidente en un signal électrique qui sera amplifié et traité. En infrarouge, le détecteur utilisé est de type thermique. Il détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité.

# Spectromètre à transformée de Fourier

Les éléments principaux sont identiques à ceux d'un spectromètre à balayage sauf pour le système dispersif qui est un interféromètre de Michelson.

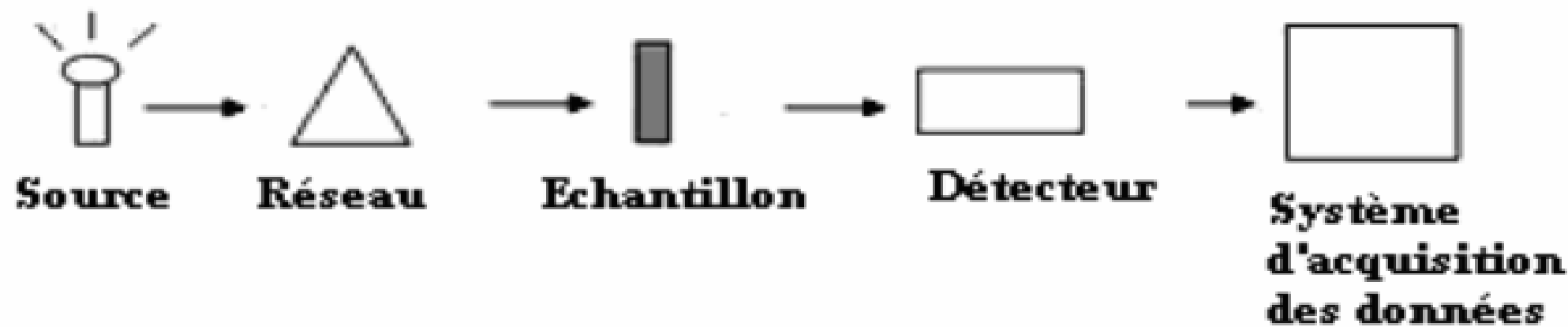
L'interféromètre possède trois principaux composants : une séparatrice, un miroir fixe et un miroir mobile.



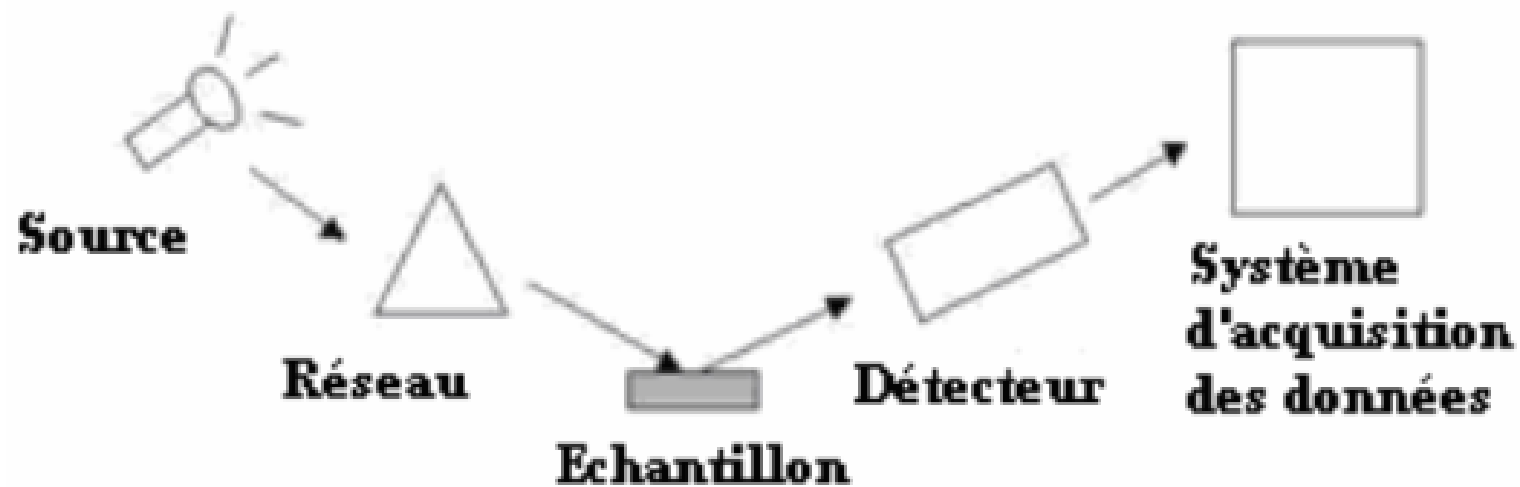
## Remarque

La plupart des analyses IR se font en transmission. Cependant, les analyses par réflexion sont de plus en plus utilisées. Dans ce cas, le produit à analyser est déposé sur une surface réfléchissante et on analyse la lumière réfléchie.

## Principe de la spectroscopie IR à transmission



## Principe de la spectroscopie IR à réflexion



## III.2 – Echantillonnage

Les échantillons peuvent être étudiés dans les états solide, liquide ou gazeux. Suivant l'état physique de l'échantillon, les techniques diffèrent.

## III.3 - Allure d'un spectre IR

Tous les spectromètres infrarouges conduisent à un tracé, appelé spectre infrarouge, qui se présente sous forme d'une suite de bandes d'absorption, plus ou moins larges, exprimées en nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Si l'étude est faite en transmission, l'ordonnée peut être représentée en transmittance (%T) ou en absorbance  $A = \log(1/T)$ .

Spectre IR de la pentan-3-one

