

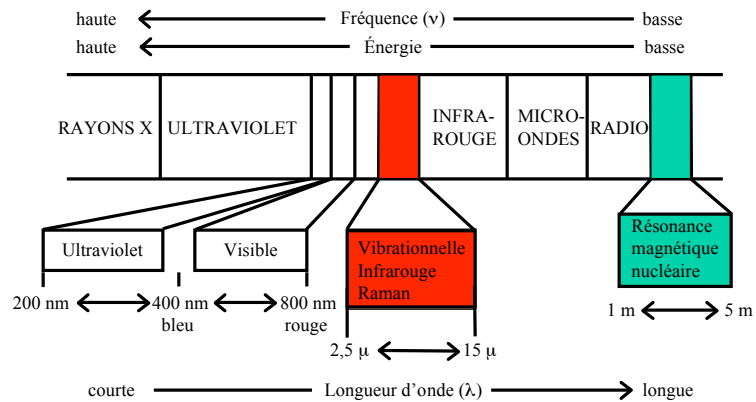
# Spectroscopie vibrationnelle : Infrarouge et Raman CHM 2995

Yvan Boulanger, Ph.D.

Université de Montréal

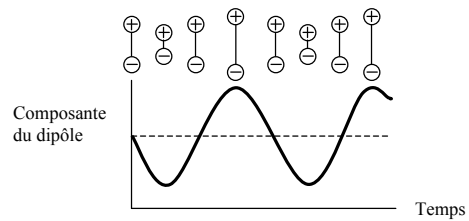
Automne 2007

## Spectre électromagnétique



## Dipôle

Considérons une molécule (e.g. HCl) ayant un moment dipolaire permanent dont l'amplitude change lorsque la molécule vibre:



Si l'oscillation du champ électrique de la lumière est en phase avec un des modes de vibration de la molécule, cette molécule peut absorber la lumière.

## Dipôle

Interactions entre le moment dipolaire de la molécule et le champ électrique de la radiation électromagnétique:

$$\frac{d\mu}{dr} \neq 0$$

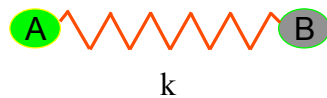
$\mu$ : moment dipolaire permanent  
 $r$ : coordonnées intramoléculaires

Radiation infrarouge  $\rightarrow$  Transitions vibrationnelles  
+  
Transitions rotationnelles

Les bandes correspondent aux changements des états vibrationnels des molécules étudiées.

## Cas des molécules diatomiques

La molécule est considérée être formée de deux particules A et B reliées entre elles par un ressort:



La vibration du ressort est donnée par la loi de Hooke:

$$\dot{\nu} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

$\mu$ : masse réduite  
 $\nu$ : fréquence de la vibration  
 $k$ : constante de force du lien  
 $m$ : masse de l'atome

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

## Oscillateur harmonique

Pour décrire les forces agissant sur une liaison en vibration, on utilise le potentiel  $V(r)$  d'un oscillateur harmonique donné par:

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2$$

$k$  = constante de force  
 $r$  = rayon  
 $r_e$  = rayon à l'équilibre

**Rappel:**

Une fonction d'énergie potentielle  $V(r)$  correspond à la contribution de la position des particules à l'énergie totale du système.

## Oscillateur harmonique

Pour une particule soumise à un potentiel  $V(r)$ , la force instantanée appliquée à la particule est :

Pour un oscillateur harmonique  
(constante de Hooke)

$$F = -\frac{dV}{dr} = -k(r - r_e)$$

Le signe - indique que lorsque  $r > r_e$ , la force pousse le système dans la direction négative (vers  $r_e$ ) et lorsque  $r < r_e$ , les deux signes - s'annulent et la force est dans la direction positive (vers  $r_e$ ).

## Oscillateur harmonique

L'oscillateur harmonique décrit bien la plupart des mouvements de vibration (de faible amplitude).

Dans ce cas, l'équation de Schrödinger (dans une direction) est:

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

Et la solution de l'équation de Schrödinger est:

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

$E_v$  = énergie vibrationnelle  
 $\nu_e$  = fréquence à l'équilibre  
 $v$  = nombre quantique vibrationnel  
= 0, 1, 2, 3, 4...

## Oscillateur harmonique

La fréquence d'un oscillateur avec une constante de force  $k$  (Hooke) et une masse réduite  $\mu$  est:

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

Les unités de spectroscopie vibrationnelle sont en nombre d'onde  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ). En divisant par la vitesse de la lumière  $c$ , on obtient:

Loi de Hooke

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

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{\nu(s^{-1})}{c(cm/s)}$$

## Loi de Hooke: exemple

Question: La lumière de nombre d'onde  $2900\text{ cm}^{-1}$  excite l'état vibrationnel de la liaison C-H de l'état fondamental au premier état excité. En supposant que la vibration de la liaison peut être décrite par le mouvement d'un atome d'hydrogène en mouvement harmonique, calculer la constante de Hooke correspondant à la liaison C-H.

$$\bar{\nu} [cm^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \longrightarrow k = 4\pi^2 c^2 \mu \bar{\nu}^2$$

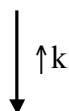
$$\mu = \frac{m_C m_H}{m_C + m_H} = \frac{12,01\text{ g/mole} \times 1,008\text{ g/mole}}{12,01\text{ g/mole} + 1,008\text{ g/mole}} = \frac{0,9299\text{ g/mole}}{6,023 \times 10^{23}\text{ moléc/mole}} = 1,543 \times 10^{-24}\text{ g/moléc}$$

$$k = 4\pi^2 \times (2,998 \times 10^{10}\text{ cm/s})^2 \times 1,543 \times 10^{-24}\text{ g} \times (2900\text{ cm}^{-1})^2 = 4,605 \times 10^5\text{ g}\cdot\text{s}^{-2} = 460\text{ kg}\cdot\text{s}^{-2} = 460\text{ Nm}^{-1}$$

## Loi de Hooke: effet de k

La fréquence de vibration est proportionnelle à la constante de force k:

C-C	1200 cm <sup>-1</sup>
C=C	1650 cm <sup>-1</sup>
C≡C	2150 cm <sup>-1</sup>



Loi de Hooke

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

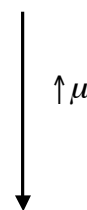
Liaison:	≡C-H	=C-H	-C-H
Fréquence:	~3300 cm <sup>-1</sup>	~3100 cm <sup>-1</sup>	~2900 cm <sup>-1</sup>
k (N.m <sup>-1</sup> ):	593	523	458
Type de liaison:	sp-s	sp <sup>2</sup> -s	sp <sup>3</sup> -s
Longueur (Å):	1,08	1,10	1,12

## Loi de Hooke: effet de μ

La fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse réduite μ:

Liaison	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	m <sub>B</sub> (g/mole)	μ (g/mole)
C-H	3000	1	0,923
C-C	1200	12	6,000
C-O	1100	16	6,857
C-Cl	800	35,5	8,968
C-Br	550	80	10,43
C-I	~500	127	10,96

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$



## Loi de Hooke: exemple

Question: La constante de force de la liaison de la molécule d'oxygène est 1180 N.m<sup>-1</sup>. Calculer l'énergie de l'état fondamental et du premier état excité vibrationnel de la molécule d'oxygène.

$$E_v = h \nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \nu [s^{-1}] = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_O m_O}{m_O + m_O} = \frac{16,00 \text{ g/mole} \times 16,00 \text{ g/mole}}{16,00 \text{ g/mole} + 16,00 \text{ g/mole}} = \frac{8,00 \text{ g/mole}}{6,023 \times 10^{23} \text{ moléc/mole}} \\ &= 1,328 \times 10^{-23} \text{ g/moléc} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu [s^{-1}] &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \frac{(1180 \text{ N.m}^{-1})^{1/2}}{(1,328 \times 10^{-23} \text{ g})^{1/2}} = \frac{1}{2\pi} \frac{(1180 \text{ kg.m.s}^{-2}.\text{m}^{-1})^{1/2}}{(1,328 \times 10^{-23} \text{ g})^{1/2}} \\ &= 4,743 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

## Loi de Hooke: exemple

État fondamental ( $v = 0$ ):

$$\begin{aligned} E_0 &= h \nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right) = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times 4,743 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \left( 0 + \frac{1}{2} \right) \\ &= 1,571 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

Premier état excité ( $v = 1$ ):

$$\begin{aligned} E_1 &= 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times 4,743 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \left( 1 + \frac{1}{2} \right) \\ &= 4,714 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

## Règle de sélection

Les transitions vibrationnelles sont permises si un moment dipolaire oscille lorsque la molécule vibre.

Pour un oscillateur harmonique la règle de sélection entre les niveaux vibrationnels  $v$  est:

$$\Delta v = \pm 1$$

Donc, les transitions énergétiques observées sont:

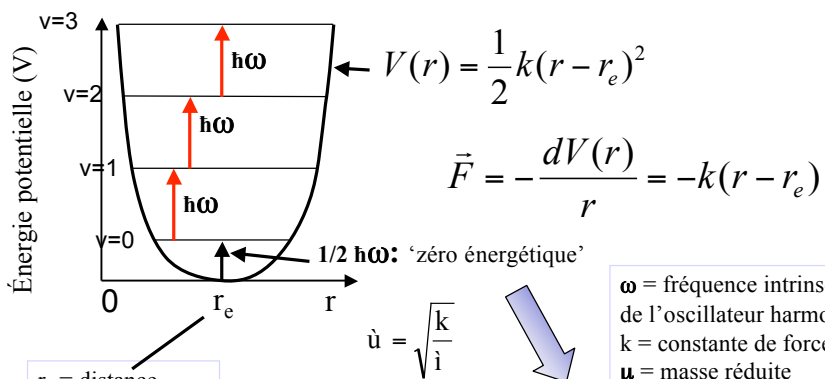
$$\Delta E_v = E(v+1) - E(v) = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left[ \left( (v+1) + \frac{1}{2} \right) - \left( v + \frac{1}{2} \right) \right]$$

$$\Delta E_v = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \hbar \omega$$

$$\omega = 2\pi\nu$$

Constante pour tout  $v$  !!

## Niveaux d'énergie pour oscillateur harmonique



$r_e$  = distance interatomique à l'équilibre = longueur de la liaison

L'énergie vibrationnelle ne peut pas être nulle (contrairement au cas de l'énergie rotationnelle).



## Anharmonicit 

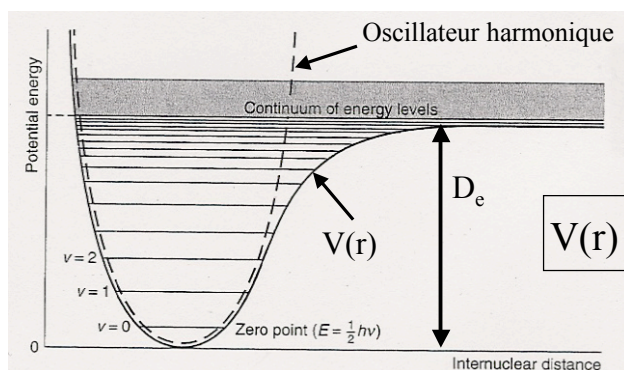
$$\ddot{A}E_v = \text{constante}$$

En théorie, les transitions entre différentes paires de niveaux adjacents se trouvent exactement à la même place dans le spectre.

En pratique, pour de ‘vraies’ molécules, l’anharmonicité affecte les niveaux énergétiques, les niveaux d’énergie plus élevés se rapprochent et donc les transitions vibrationnelles correspondantes ont des énergies relativement plus faibles.

## Anharmonicit 

Les potentiels réels sont quasi-harmoniques près de leur minimum, mais on observe de grandes déviations aux énergies élevées.



Potentiel de Morse:

$$V(r) = hcD_e \left[ 1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2$$

$D_e$  = énergie de dissociation

## Potentiel de Morse

$$V(r) = hcD_e \left[ 1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad a = \left( \frac{\mu \tilde{\nu}^2}{2hcD_e} \right)^{1/2}$$

$$V(r) = hcD_e \left[ e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)} + 1 \right]$$

↑
↑
↑

**Répulsion à**  
**courte distance**
**Attraction à**  
**longue distance**
**Asymptote**  
 $r \rightarrow \infty$

## Potentiel de Morse

La solution de l'équation de Schrödinger pour le potentiel de Morse est:

$$G_v(\text{cm}^{-1}) = \frac{E_v}{hc} = \bar{\nu}_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \bar{\nu}_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots$$

$\bar{\nu}_e$  = nombre d'onde de vibration à l'équilibre i.e. pour une vibration infinitésimale en  $\text{cm}^{-1}$ ;

$x_e$  = 1re constante d'anharmonicité

$y_e$  = 2e constante d'anharmonicité

Seuls les deux premiers termes de l'équation sont considérés.

## Séparation des niveaux d'énergie

Avec la règle de sélection  $\Delta v = \pm 1$ , la différence d'énergie est:

$$\Delta G_v(\text{cm}^{-1}) = G(v+1) - G(v)$$

$$\Delta G_v(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_e \left( v+1 + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}_e x_e \left( v+1 + \frac{1}{2} \right)^2 - \left[ \bar{\nu}_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

$$\Delta G_v(\text{cm}^{-1}) = \bar{\Gamma}_e - 2\bar{\Gamma}_e x_e (v+1)$$

L'énergie de dissociation  $D_e$  est donnée par la relation:

$$D_e \cong \frac{\bar{\Gamma}_e}{4x_e}$$

## Nombre de niveaux d'énergie

Lorsque  $v$  (et donc  $E$ ) augmente, la séparation des niveaux décroît jusqu'à s'annuler pour une énergie égale à l'énergie de dissociation  $D_e$  où le potentiel devient infiniment grand.

Nous pouvons donc déterminer le nombre maximum de niveaux dans un potentiel donné, car si:

$$\Delta G_v(\text{cm}^{-1}) = \bar{\Gamma}_e - 2\bar{\Gamma}_e x_e (v+1) = 0$$

Alors:

$$v \equiv v_D = \frac{1 - 2x_e}{2x_e}$$

↙  
Indice vibrationnel au point exact de dissociation

## Nombre de niveaux d'énergie

Exemple: Si la constante d'anharmonicité est de 0,02, quel nombre de niveaux d'énergie y aura-t-il?

$$v \equiv v_D = \frac{1 - 2x_e}{2x_e}$$
$$v_D = \frac{1 - 2(0,02)}{2(0,02)} = \frac{0,96}{0,04} = 24$$

Donc 24 niveaux d'énergie au total.

## Harmoniques

En présence d'anharmonicité, des transitions entre niveaux d'énergie avec  $\Delta v > 1$  deviennent possibles. On les appelle des harmoniques (*overtones*).

Par exemple, des transitions  $2 \leftarrow 0$ ,  $3 \leftarrow 0$ , etc, sont observées mais sont de faible intensité.

## Spectres vibrationnels-rotationnels

L'absorption ou l'émission de lumière doivent être accompagnées d'un changement du moment angulaire de la molécule (pour compenser le gain ou la perte de moment angulaire du photon).

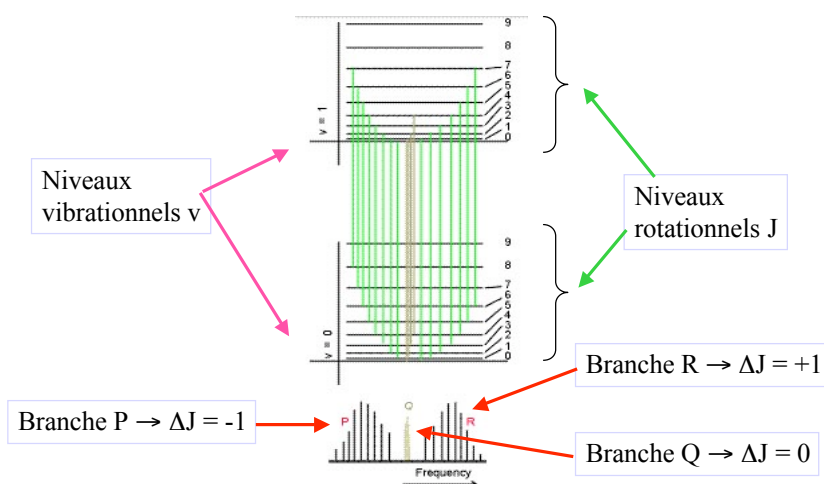
Tous les spectres vibrationnels sont des spectres vibrationnels-rotationnels.

La composante rotationnelle doit suivre la règle de sélection:

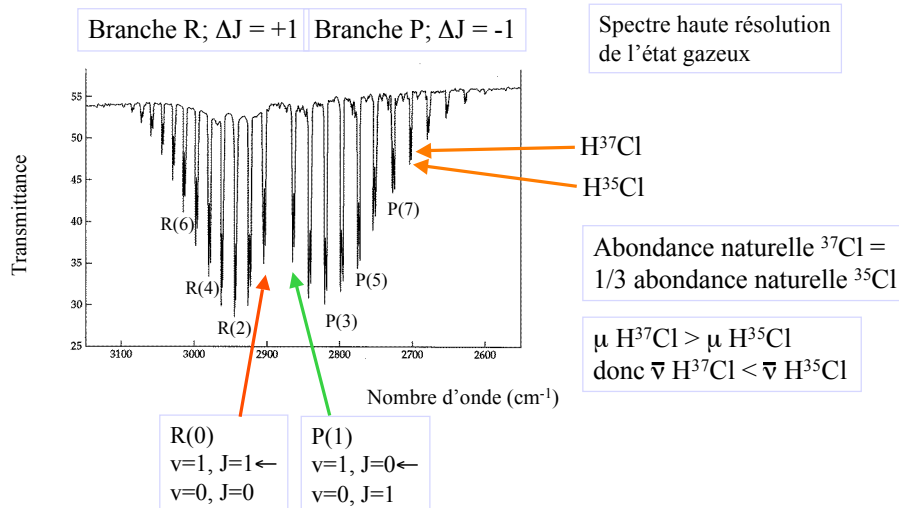
$$\Delta J = \pm 1 \quad J = \text{nombre quantique rotationnel}$$

$$\Delta J = 0 \quad \text{Si la molécule a un moment angulaire le long de son axe.}$$

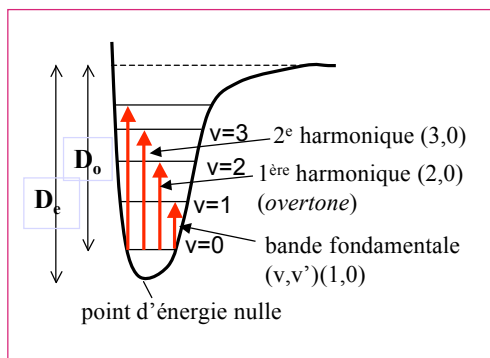
## Spectres vibrationnels-rotationnels



## Spectre infrarouge $\nu = 1 \leftarrow 0$ de HCl



## Définition de termes de spectroscopie vibrationnelle



$$D_e - D_0 = \frac{1}{2} \bar{\Gamma}_e - \frac{1}{4} \bar{\Gamma}_e x_e$$

Autre symbole utilisé:  $\omega_e = \bar{\nu}_e$

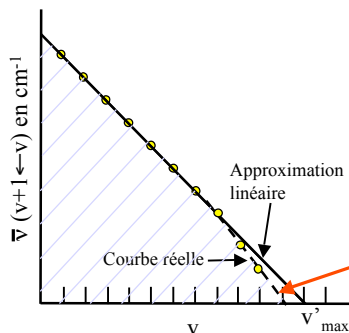
$D_e$ : profondeur du puits de potentiel

(énergie de dissociation à partir de la position d'équilibre)

$D_0$ : énergie de dissociation à partir du niveau de l'état liant le plus bas

## Énergie de dissociation

### Méthode de Birge et Sponer



La surface sous la courbe correspond à l'énergie de dissociation  $D_0$  calculée mais l'énergie réelle est un peu plus faible.

## Population des niveaux vibrationnels

Décrite par la loi de Boltzmann:

$$\frac{N_0}{N_i} = \frac{e^{\frac{-E_0}{kT}}}{e^{\frac{-E_i}{kT}}}$$

$N_i$ : population du niveau  $i$   
 $E_i$ : énergie du niveau  $i$   
 $T$ : température  
 $k$ : constante de Boltzmann

Exemple:

Montrer que, à 300 K, dans le cas de l'élongation C-H, la majorité des molécules occupent le niveau fondamental.

$$\bar{\nu}_{\text{C-H}} = 2900 \text{ cm}^{-1} \quad E_v = (v + 1/2)hc\bar{\nu}$$

## Population des niveaux vibrationnels

Pour  $v = 0$  :

$$E_0 = \frac{1}{2} \times 6,6256 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1} \times 2900 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_0 = 2,882 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Pour  $v = 1$  :

$$E_1 = \frac{3}{2} \times 6,6256 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1} \times 2900 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_1 = 8,646 \times 10^{-20} \text{ J}$$

## Population des niveaux vibrationnels

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{e^{\frac{-2,882 \times 10^{-20} \text{ J}}{1,3805 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \times 300 \text{ K}}}}{e^{\frac{-8,646 \times 10^{-20} \text{ J}}{1,3805 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \times 300 \text{ K}}}} = 1,11 \times 10^6$$

Si  $N_0 = 1$ , on trouve  $N_1 = 9 \times 10^{-7}$ .

La plupart des molécules occupent le niveau  $v = 0$ .

La transition la plus probable sera de  $v = 0$  à  $v = 1$ .

Puis de  $v = 0$  vers  $v = 2$  (harmonique).



## Infrarouge vs Raman

Les transitions vibrationnelles en infrarouge ne sont possibles que si la molécule a un moment dipolaire  $\mu$ . La molécule est active en IR si:

$$\frac{d\mu}{dr} \neq 0$$

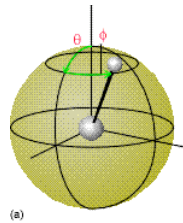
Les molécules diatomiques homonucléaires (ex.  $O_2$ ,  $H_2$ ) n'ont pas de moment dipolaire et ne sont donc pas observables en IR.

## Infrarouge vs Raman

Les transitions vibrationnelles en Raman sont possibles si la polarisabilité de la molécule change pendant la vibration.

Les molécules diatomiques homonucléaires (ex.  $O_2$ ,  $H_2$ ) peuvent être observées en Raman.

## Vibrations des molécules polyatomiques



(a)

Molécule linéaire avec N atomes

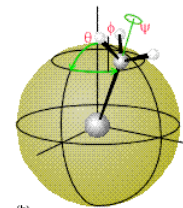
Nombre de coordonnées (x, y, z) pour définir la position =  $3N$

Nombre de coordonnées correspondant à la translation du centre de masse = 3

Donc  $3N - 3$  modes internes non-translationnels

Nombre d'angles pour spécifier l'orientation = 2

Donc  $3N - 5$  déplacements possibles des atomes l'un par rapport à l'autre = nombre de vibrations possibles



(b)

Molécule non-linéaire avec N atomes

Comme molécule linéaire sauf:

Nombre d'angles pour spécifier l'orientation = 3

Donc  $3N - 6$  déplacements possibles des atomes l'un par rapport à l'autre = nombre de vibrations possibles

## Vibrations des molécules polyatomiques

	Degrés de liberté	Translation	Rotation	Vibration
Atome	3	3	-	-
Molécule linéaire (N atomes)	$3N$	3	2	$3N - 5$
Molécule non-linéaire (N atomes)	$3N$	3	3	$3N - 6$
		Modes de vibration de la molécule		

Le degré de liberté est le nombre de coordonnées indépendantes nécessaire et suffisant pour décrire le mouvement d'un objet.

## Modes de vibration

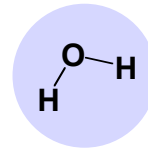
Pour une molécule diatomique (linéaire):

$N = 2$ , donc il y aura:

$$3N - 5 = 3 \times 2 - 5 = 1 \text{ mode de vibration} \longrightarrow \text{Élongation}$$

Pour  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $N = 3$ , molécule non-linéaire

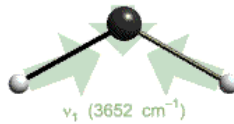
$$3N - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3 \text{ modes de vibration}$$



- Élongation symétrique en phase des deux liaisons OH
- Élongation antisymétrique des deux liaisons OH
- Déformation de cisaillement de l'angle H-O-H

## Modes de vibration pour $\text{H}_2\text{O}$

Élongation  
symétrique



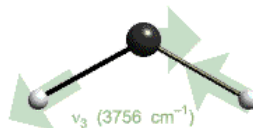
*Symmetric  
stretching*

Déformation  
de cisaillement



*Bending  
(scissoring)*

Élongation  
antisymétrique

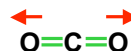


*Antisymmetric  
stretching*

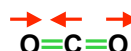
## Modes de vibration pour CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> est une molécule linéaire avec  $N = 3$ , donc  $3N - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$  modes de vibration:

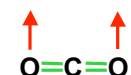
1. Élongation symétrique des liaisons C=O



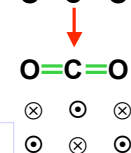
2. Élongation antisymétrique des liaisons C=O



3. Déformation de l'angle O=C=O dans le plan



4. Déformation de l'angle O=C=O hors du plan (perpendiculaire), ⊙ sort et ⊗ entre dans le plan



Les modes 3 et 4 ont la même constante de force et même  $\bar{\nu}$ , les modes 1 et 2 ont des valeurs de  $\bar{\nu}$  plus grandes.

## Modes normaux de vibration

En général, un mode normal est un mouvement synchronisé et indépendant d'atomes ou de groupes d'atomes qui peut être excité sans conduire à l'excitation d'aucun autre mode normal (mode indépendant). Il peut correspondre à une combinaison de mouvements (voir exemple de CO<sub>2</sub>:  $\nu_1 = \nu_L + \nu_R$ )