

## Chapitre III Vibration des molécules – Spectroscopie vibrationnelle.

### Introduction

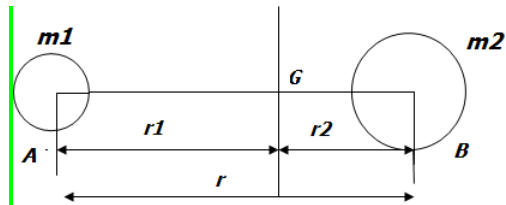
Lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique, une vibration moléculaire se produit et dans ce cas la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. Un tel phénomène survient, quand la molécule absorbe un quantum d'énergie  $h\nu$  correspondant à une fréquence de vibration  $\nu$ . Les vibrations moléculaires sont essentiellement observées dans le proche infrarouge entre  $5 \cdot 10^{12}$ , on parle de spectroscopie IR mais ces vibrations sont, aussi, observées par la spectroscopie Raman.

### III.1 Molécule diatomique – Oscillateur harmonique

#### a) Energie et fréquence de vibration

Soit une molécule AB ; constituée d'atomes A et B, telle que  $m_1$  et  $m_2$  soient les masses respectives des atomes A et B et G le centre de masse du système.

En 1<sup>ère</sup> approximation (négliger le mouvement de translation rectiligne), on peut choisir G comme origine des coordonnées.



Soit  $r$ , la distance variable et qui équivaut à  $r_1 + r_2$ , comme dans le cas du rotateur, on a :

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

Les accélérations auxquelles sont soumis les atomes A et B sont respectivement :

$$\vec{a}_1 = \frac{d^2 \vec{r}_1}{dt^2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \quad \text{et} \quad \vec{a}_2 = \frac{d^2 \vec{r}_2}{dt^2} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}$$

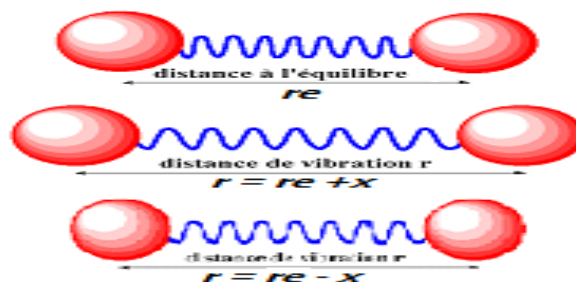
Ce qui donne les forces d'attraction de A sur B et inversement :

$$\vec{f}_1 = m_1 \vec{a}_1 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \quad \text{et} \quad \vec{f}_2 = -m_2 \vec{a}_2 = -\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}$$

On a ( $\mu$  : masse réduite du système):

$$f_1 = f_2 = \mu \frac{d^2 r}{dt^2}$$

Si  $r_e$  est la distance d'équilibre entre les 2 atomes (c'est-à-dire la distance correspondant à l'énergie minimale de la molécule), on peut observer des mouvements de vibration (élongation, contraction) de la molécule autour de sa géométrie d'équilibre.



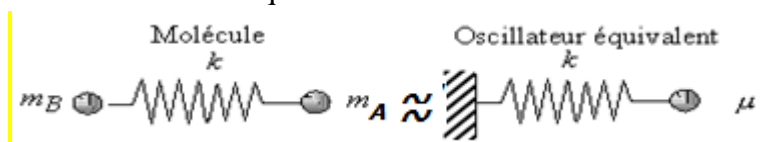
La force de rappel à laquelle sont soumises les masses A et B quand elles sont à la distance  $r$ , sont proportionnelles à ( $x = r - r_e$ ) et on obtient :

$$\mu \frac{d^2(r - r_e)}{dt^2} = -k(r - r_e)$$

En posant  $x = r - r_e$ , on obtient l'équation du mouvement :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{\mu}x = 0$$

Qui est l'équation classique d'une particule de masse  $\mu$  effectuant un mouvement d'oscillation harmonique simple le long de  $r$ . Il apparaît, en première approximation, que l'on peut utiliser le modèle de l'oscillateur harmonique pour décrire le mouvement de vibration dans une molécule diatomique.



Une solution de l'équation est :  $x = A \cos \omega t$  avec  $\omega = 2\pi\nu_0$ .

$$x = A \cos \omega t \quad \text{avec} \quad \omega^2 = \frac{k}{\mu} = (2\pi\nu_0)^2 \Rightarrow$$

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

$\nu_{osc}$  représente la fréquence d'oscillation dans le cas de l'approximation harmonique (oscillateur classique)

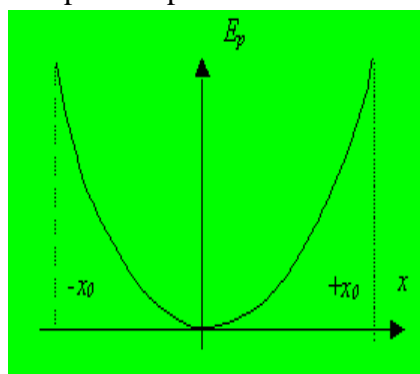
- $\nu_{osc}$ : fréquence vibration de la molécule
- $\mu$  : masse réduite
- $k$  : constante de force de la liaison (N/m)

*NB : Dans le cas de l'oscillateur classique, on observe qu'une seule fréquence d'oscillation  $\nu_{osc}$ .*

L'énergie potentielle du système est :

$$F = -\frac{dE_p}{dx} \Rightarrow E_p = \int -F dx = \int k x dx = \frac{1}{2} kx^2$$

On a l'équation d'une parabole, l'énergie potentielle, dans le cas de l'approximation harmonique, peut être représentée par une parabole :



Du point de vue microscopique, pour déterminer la fonction d'onde de vibration  $\psi_{vib}$  et les valeurs propres associées c'est-à-dire  $E_{vib}$  (énergie de vibration du système), il faut résoudre l'équation de Schrödinger sachant la molécule ne peut se déplacer que le long de l'axe internucléaire) :

$$\frac{d^2\psi_{vib}}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E - \frac{1}{2}kx^2 \right) \psi_{vib} = 0$$

La solution de cette équation fournit les valeurs propres de l'énergie totale :

$$E_{vib} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \times \left( v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_{vib} \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

Avec

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

$\nu_{vib}$  est la fréquence de vibration et  $v$  est le nombre quantique de vibration pouvant prendre les valeurs  $v = 0, 1, 2, \dots$

On note que dans l'état de plus faible énergie ( $v = 0$ ), la molécule possède encore une énergie vibrationnelle égale à  $\frac{1}{2} h\nu_{vib}$  ; on l'appelle énergie du point zéro. Elle représente l'énergie vibrationnelle la plus faible que puisse prendre la molécule.

### b) Diagramme des niveaux d'énergie.

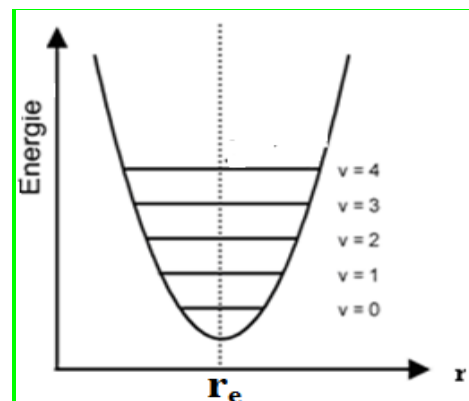
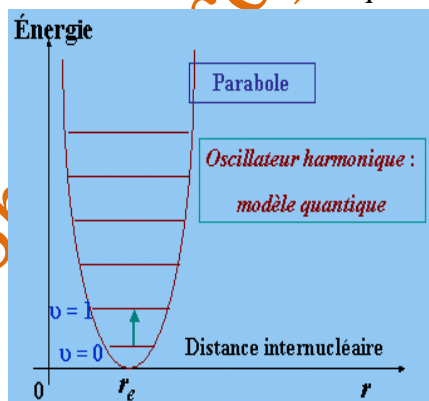
L'énergie vibrationnelle est la somme l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. A l'élongation maximale, elle se réduit à l'énergie potentielle : Quand le système s'approche de sa position d'équilibre, l'énergie cinétique tend vers un maximum et l'énergie potentielle décroît.

La variation d'énergie entre 2 niveaux de vibration consécutifs est :

$$\Delta E_{vib.} = h\nu = \left[ \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \times \left( v + 1 + \frac{1}{2} \right) \right] - \left[ \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \times \left( v + \frac{1}{2} \right) \right]$$

$$\Delta E_{vib} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{c'est à dire } \nu = \nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Dans le cas de l'approximation de l'oscillateur harmonique, les niveaux sont équidistants les transitions vibrationnelles génèrent une seule raie et la fréquence de la lumière émise ou absorbée est égale à la fréquence de l'oscillateur harmonique classique. La molécule vibre à une fréquence égale à celle de la radiation absorbée ou émise.



L'énergie de vibration est ainsi représentée par une parabole, dans le cas de l'approximation de l'oscillateur harmonique.

### c) Règle de sélection

Le moment dipolaire d'une molécule diatomique doit varier au cours d'une vibration pour qu'elle soit spectroscopiquement active.

Les molécules diatomiques homonucléaires n'ont pas de spectre de vibration car le moment dipolaire reste nul lorsque la liaison s'étire. Les molécules hétéronucléaires présentent, elles, un spectre de vibration en absorption et en émission car le moment dipolaire varie avec la longueur de la liaison.

Une règle de sélection identique à celle que l'on a vue pour les niveaux rotationnels s'applique et limite les niveaux transitionnels à  $\Delta v = \pm 1$ . Cette règle repose sur la conservation du moment angulaire du système.

A température ambiante, la grande majorité des molécules se trouve dans leur niveau vibrationnel fondamental ( $v = 0$ ). Ainsi la transition dominante dans la spectroscopie IR correspond au passage  $v = 0 \rightarrow v = 1$ .

**NB :** Des termes spectraux sont généralement associés à l'énergie vibrationnelle. On définit ainsi le terme vibrationnel  $G(v)$  et le nombre d'onde vibrationnel :

$$G(v) = \frac{E_{vib}}{hc} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right) = \sigma \cdot \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{en } cm^{-1} \text{ ou } m^{-1})$$

$\sigma$  : nombre d'onde de la vibration classique ou nombre d'onde vibrationnel

$$G(v + 1) - G(v) = \sigma$$

Connaissant le nombre d'onde on peut en déduire la constante de force  $k$  :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = 4\pi^2 \sigma^2 c^2 \mu$$

### III.2 Molécule diatomique – Oscillateur anharmonique

En fait, l'oscillateur harmonique n'est pas un très bon modèle pour étudier les vibrations moléculaires sauf pour les niveaux d'énergie bas, au voisinage du minimum de la courbe d'énergie de vibration. Lorsque la distance, entre les atomes de la molécule, augmente, la force d'attraction diminue et pour une énergie suffisante, la molécule peut se dissocier et les transitions n'obéissent plus à la règle de sélection  $\Delta v = \pm 1$ .

Il n'est plus possible de représenter l'énergie potentielle par :

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

Il faut tenir compte des interactions réelles et un développement en série de cette expression permet de retrouver une valeur proche de l'énergie de la réalité :

$$E_p = k \left[ \frac{1}{2} (r - r_e)^2 - x_e ((r - r_e)^3 + y_e (r - r_e)^4 + \dots \right]$$

La résolution de l'équation de Schrödinger en tenant compte de l'anharmonicité donne l'énergie de vibration réelle :

$$E_{vib} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \times \left[ \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \dots \right]$$

$$= h\nu_{vib} \left[ \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \dots \right]$$

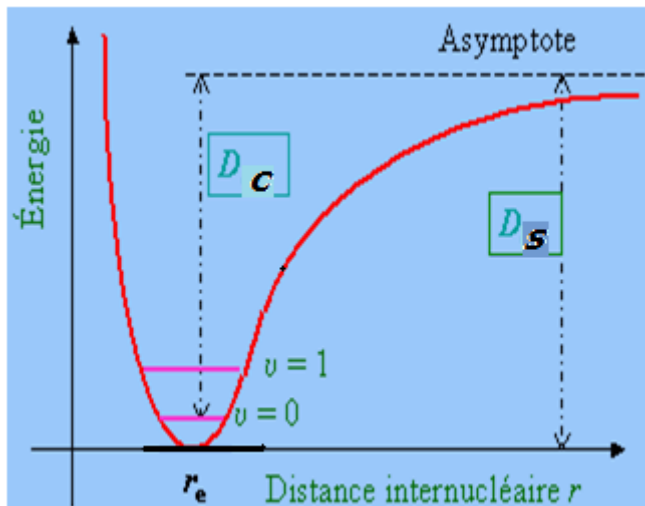
En fonction des termes spectraux :

$$G(v) = \frac{E_{vib}}{hc} = \sigma \left(v + \frac{1}{2}\right) + \sigma \cdot x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \sigma \cdot y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \dots$$

$x_e$  et  $y_e$  sont les coefficients d'anharmonicité, ils ont des valeurs numériques très faibles ce qui permet de se limiter aux premiers termes du développement limité ; on a alors :

$$E_{vib} = h\nu_{vib} \left[ \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right]$$

Les niveaux d'énergie ne sont plus équidistants, sont de plus en plus rapprochées (ceci s'explique par le fait que le 2<sup>nd</sup> terme est soustrait du 1<sup>er</sup> lorsque  $v$  augmente et tendent vers une valeur limite : l'énergie de dissociation de la molécule.



Cette courbe de l'énergie vibrationnelle est très souvent décrite par la courbe du potentiel de Morse donnée par l'expression :

$$E_{vib.} = D_s (1 - e^{-\beta \rho})^2$$

Avec :  $\rho = r - r_e$  et

$$\beta = \nu_{vib.} \left( \frac{2\pi^2 \mu}{D_s} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$D_c$  : énergie de dissociation (ou énergie de liaison) spectroscopique est l'intervalle compris entre l'asymptote et le minimum.

$D_s$  est reliée à l'énergie de dissociation chimique (déterminée par thermochimie)  $D_c$  (intervalle entre l'énergie du point zéro et l'asymptote de dissociation) par la relation :

$$D_c = D_s - \frac{1}{2} h\nu_{vib}$$

Dans le cas de l'approximation harmonique, toutes les transitions donnent des photons de même fréquence (équidistance des niveaux d'énergie) :

$$\nu = \nu_{vib.}$$

Dans le cas de l'anharmonicité, on a :

$$\Delta E = h\nu = h\nu_{vib}[1 - 2(v + 1)x_e]$$

$$\nu = \nu_{vib} - 2(v + 1)x_e\nu_{vib}$$

- Les transitions issues de niveaux différents, génèrent des photons de fréquences légèrement différentes et plusieurs raies apparaissent sur le spectre.

- Les règles de sélection sont un peu modifiées par rapport au modèle simple précédent. On trouve que si la transition  $\Delta v = \pm 1$  se produit toujours avec une grande probabilité, les transitions  $\Delta v = \pm 2, \pm 3$ , etc. peuvent également se produire, mais avec une probabilité beaucoup plus faible.

$\Delta v = \pm 1$  correspondent aux harmoniques primaires ou fondamentales

$\Delta v = \pm 2$  sont les harmoniques secondaires

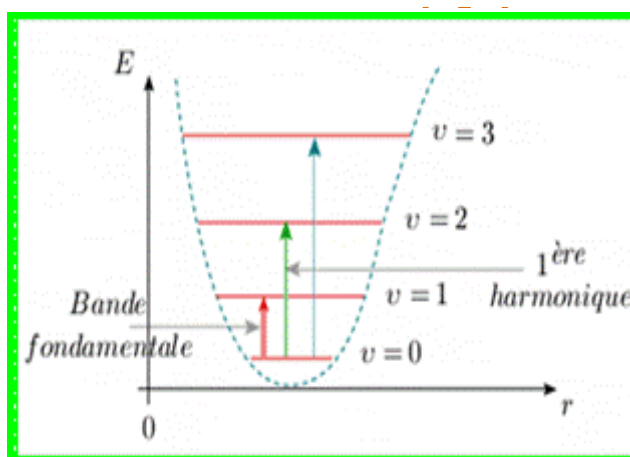
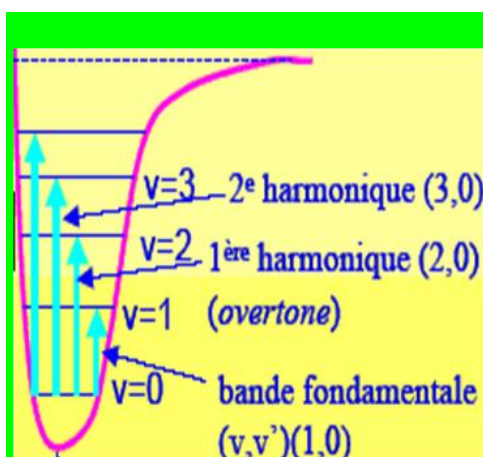


Figure . Courbe anharmonique et transitions vibrationnelles.

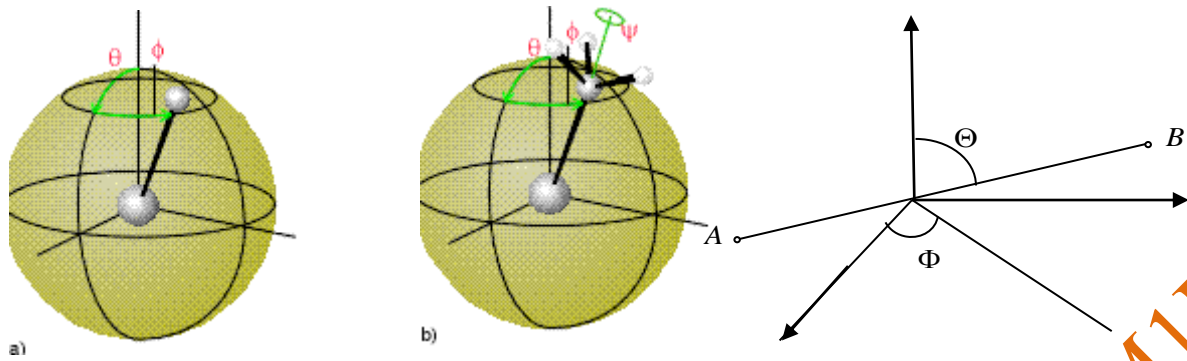
Note : La largeur des flèches traduit grossièrement la probabilité des transitions.

<http://benhur.telug.uqam.ca>

### II.3 Vibration des molécules polyatomiques.

L'étude des mouvements vibratoires des molécules polyatomiques est complexe du fait que les longueurs et les angles de liaisons varient lorsque la molécule se déforme. Pour une molécule non-linéaire de N atomes, il faut donc 3N coordonnées (dites degrés de liberté) pour définir la position de tous les atomes, 3 coordonnées pour la position du centre de masse qui correspondent au mouvement de la translation de la molécule et 3 coordonnées pour définir les mouvements de rotation

Il reste donc  $3N - 6$  coordonnées ou degrés de liberté pour décrire les mouvements autres que la rotation et la translation, ce sont les mouvements de vibration de la molécule.



Dans le cas d'une molécule linéaire, on a besoin que de 2 angles donc 2 degrés de liberté, pour définir son orientation, son mouvement vibrationnel est décrit par  $3N - 5$  degrés de liberté. (Puisque la rotation autour de son axe moléculaire ne peut être observée).  
*Exemple* :  $H_2O$  a 3 modes vibrationnels et 3 rotationnels tandis que  $CO_2$  a 4 modes vibrationnels et 2 rotationnels.

### II.3.1 Vibration de groupe et modes de vibration

En première approximation, une molécule polyatomique en vibration est un ensemble d'atomes reliés entre eux par des ressorts avec des forces de rappel vérifiant la loi de Hooke ( $F = -kx$ ). Dans ce modèle théorique simplifié tout déplacement d'un atome entraîne, de facto, une modification du complexe moléculaire.

Et dans ce cas, le mode de vibration normal peut être décrit comme une sorte de mouvement harmonique simple c'est-à-dire un mouvement dans lequel tous les noyaux vibrent à la même fréquence et se déplacent en phase même si les amplitudes peuvent être différentes

À chaque mode normal de vibration correspond une fréquence d'absorption fondamentale

L'amplitude de la vibration augmente avec l'énergie de vibration et pour chaque mode normal de vibration, la molécule possède des niveaux d'énergie quantifiés.

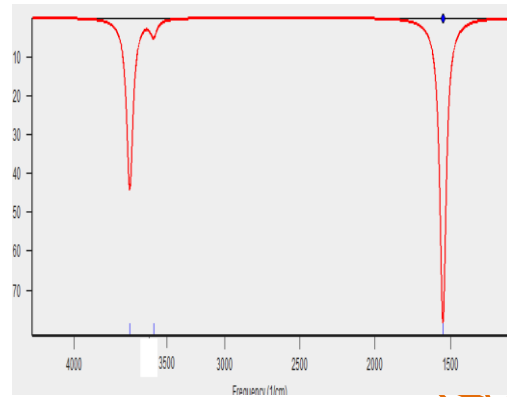
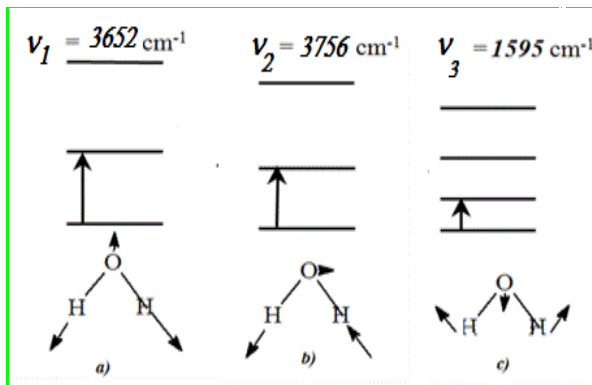
Comme pour les molécules diatomiques la règle de sélection la plus probable est :  $\Delta v = \pm 1$   
 $v$  : nombre quantique vibrationnel

Cependant pour les transitions faibles, on peut observer des règles :  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$

*Certaines vibrations mettent en jeu plusieurs modes*, donc plusieurs transitions simultanées.

**Exemple de  $H_2O$**  : On a  $3n - 6$  modes normaux de vibration c'est-à-dire 3, caractérisés par 3 nombres quantiques vibrationnels  $v_1$  ;  $v_2$  et  $v_3$ . Ils correspondent à des nombres d'ondes de  $3652 \text{ cm}^{-1}$  ;  $1595 \text{ cm}^{-1}$  et  $3755,8 \text{ cm}^{-1}$ .

Chaque mode normal est représenté par de petits déplacements de chaque atome ; le centre de gravité reste invariant. L'attribution des nombres d'ondes à un mode normal particulier se fonde sur le calcul a priori des fréquences.



<http://www.scm.com>

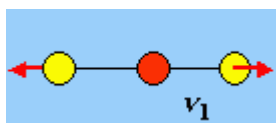
- a) Vibration de valence (ou d'élongation) en phase symétrique
- b) Vibration antisymétrique de valence en opposition de phase
- c) Vibration de déformation (fait intervenir essentiellement l'angle HÔH)

Les 3 bandes résultent chacune d'une transition  $\nu = 0$  à  $\nu = 1$ . Les vibrations de déformation nécessitent moins d'énergie que celle d'élongation dans le cas des molécules polyatomiques.

Un mode normal de vibration sera actif en IR (c'est-à-dire observable en IR) si le mouvement correspondant s'accompagne d'une variation du moment dipolaire électrique de la molécule

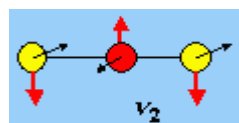
**Exemple de CO<sub>2</sub>:** La molécule CO<sub>2</sub> est linéaire, on a donc  $3N - 5$  modes normaux de vibration c'est-à-dire 4, caractérisés par 3 nombres quantiques vibrationnels  $\nu_1$ ;  $\nu_2$  et  $\nu_3$  puisque la vibration de valence symétrique n'a pas de spectre de vibration en IR car le moment dipolaire est nul

Parmi ces quatre modes, deux ont *la même fréquence* puisqu'il s'agit en fait du même mode dans deux directions perpendiculaires. On dit que la vibration  $\nu_2$  est doublement dégénérée.



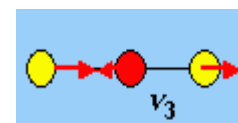
élongation symétrique

$\nu_1$ : élongation symétrique inactive en IR (visible en Raman)



déformation de l'angle

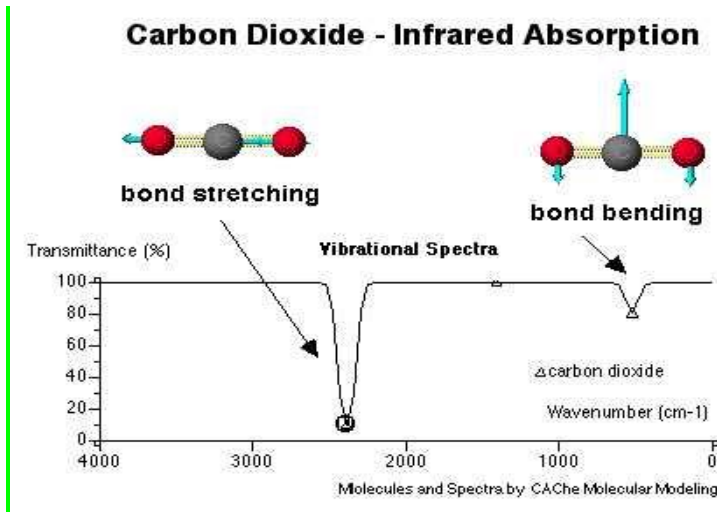
$\nu_2$ : mouvement de déformation peuvent être dans le plan ou en dehors du plan =  $667 \text{ cm}^{-1}$ .



élongation antisymétrique

$\nu_3$ : élongation antisymétrique visible en IR =  $2349 \text{ cm}^{-1}$ .





<http://www.elmhurst.edu>

### II.3.2 Spectres de vibration-rotation.

Il est presque impossible d'obtenir des spectres d'absorption de vibration pure et pour décrire le mouvement d'une molécule diatomique, le modèle le plus réaliste est de tenir en compte simultanément les mouvements de rotation et de vibration.

#### a) Spectres dans l'infrarouge

Pour interpréter les spectres de vibration-rotation, on utilise l'approximation de Born-Oppenheimer qui considère les énergies de rotation et de vibration comme séparables. L'énergie de vibration-rotation s'écrit alors :

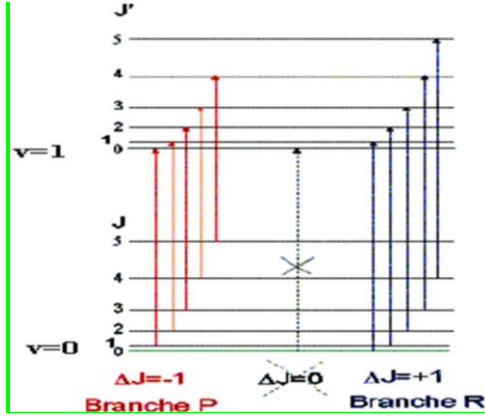
$$E_{v,J} = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 + BJ(J + 1)h \quad \text{avec } B = \frac{h}{8\pi^2I}$$

Si  $\Delta v = 0$ , nous avons le spectre d'une rotation pure sinon le spectre est celui d'une vibration avec des changements rotationnels superposés. Le schéma suivant représente la situation. Il montre deux états vibrationnels correspondant à  $v = 0$  et  $v = 1$ . Les nombres quantiques rotationnels sont désignés par  $J$  dans l'état  $v = 0$  et par  $J'$  dans l'état  $v = 1$ .

Les règles de sélection d'un mouvement harmonique strict, dans le cas de transitions vibration-rotation, sont généralement :

$$\Delta v = \pm 1 \quad \text{et} \quad \Delta J = \pm 1$$

En d'autres termes, on ne peut avoir une transition d'un niveau vibrationnel vers le niveau voisin que lorsque dans le même le temps, on a une transition entre deux niveaux rotationnels voisins.



Dans le cas d'un comportement harmonique du système, la distance moyenne internucléaire est  $r_e$  pour tous les états de vibration, de sorte que la constante de rotation  $B$  peut être supposée constante pour toutes les valeurs de  $v$  et  $J$ .

Ainsi une transition entre un niveau supérieur de nombres quantique  $v'$  et  $J'$  et un niveau inférieur avec  $v$  et  $J$  entraîne un changement d'énergie  $\Delta E_{v,J}$ :

$$\Delta E_{v,J} = E_{v',J'} - E_{v,J} = (v' - v)h\nu_0 + B[J'(J' + 1) - J(J + 1)]h$$

Si  $v' - v = 1$ ,

$$\text{On a : } \Delta E_{v,J} = h\nu_0 + B[J'(J' + 1) - J(J + 1)]h$$

A ce changement de nombre quantique vibrationnel, correspondent deux changements de nombres quantiques rotationnels :

Pour  $J' = J + 1$  ( $J \rightarrow J+1$ )

Les fréquences permises sont données par :

$$\nu_R = \frac{\Delta E_{v,J}}{h} = \nu_0 + B[J'(J' + 1) - J(J + 1)]$$

$$\nu = \nu_0 + 2J'B$$

Comme  $J' = 1 ; 2 ; \dots$ ; on a donc une série de raies équidistantes vers les fréquences supérieures à  $\nu_0$  et séparées par  $2B$ . Cette série de raies définit une branche et est appelée branche R.

Pour  $J' = J - 1$  ( $J' \rightarrow J=J'$ )

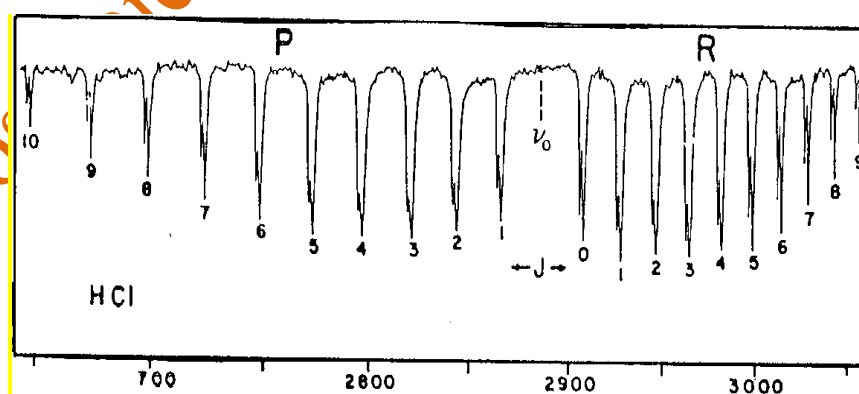
On obtient la branche P et les fréquences permises  $\nu_P$  sont données par :

$$\nu_P = \frac{\Delta E_{v,J}}{h} = \nu_0 + B[J'(J' + 1) - J(J + 1)]$$

$$\nu_P = \nu_0 - 2JB$$

La branche P correspond à une série de raies équidistantes vers les fréquences inférieures à  $\nu_0$ .

Dans certains cas  $\Delta J$  peut être nul et la raie résultante de fréquence  $\nu_0$  appelée branche Q. Elle est interdite dans certaines molécules c'est-à-dire qu'elle n'apparaît pas (cas de HCl).



Spectre de rotation-vibration de HCl, montrant les branches P et R avec absence de la raie interdite correspondant à  $\Delta J = 0$ .

**NB :** Pour des molécules contenant des atomes à isotopes d'abondance naturelle importante, la masse réduite n'est pas la même pour toutes les molécules et on observe un dédoublement des raies (par un léger épaulement)

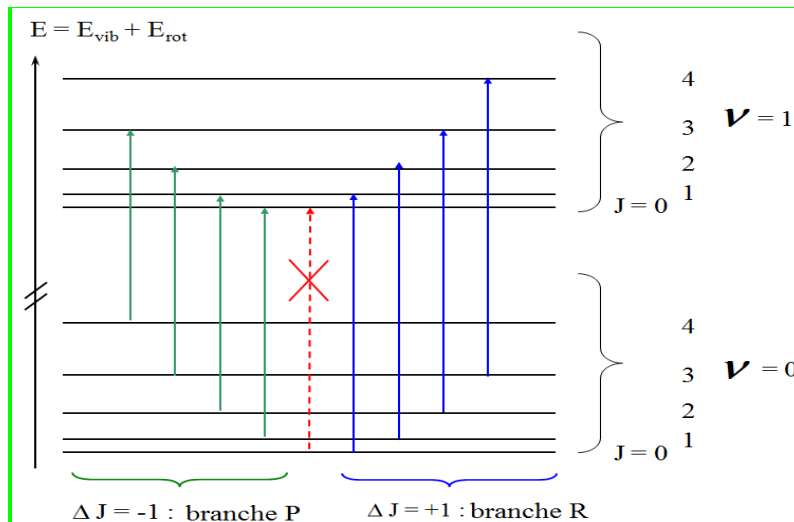


Figure : Niveaux de rotation et spectre correspondant à 2 états de vibration  $v = 0$  et  $v = 1$  montrant les transitions donnant les branches P et R.

### b) Spectres de vibration-rotation Raman

Le spectre de vibration Raman dépend de la polarisabilité qui peut varier lorsque la molécule vibre. Si la polarisabilité varie, le mouvement vibratoire est actif en Raman. C'est pourquoi les molécules diatomiques homonucléaires et hétéronucléaires donnent des spectres de vibration Raman.

La règle de sélection spécifique pour la vibration Raman est  $\Delta v = \pm 1$ .

$\Delta v = -1$  pour des raies situées à des fréquences supérieures à celle de la lumière incidente : les raies anti-Stokes. Elles sont généralement très faibles car très peu de molécules sont dans un état excité vibrationnellement à l'état initial.

$\Delta v = +1$  correspond aux raies de Stokes c'est-à-dire celles situées à des fréquences inférieures.

Généralement, seul le plus bas niveau de vibration est occupé et la transition  $v = 0 \rightarrow v = 1$  est la plus intense des bandes de Raman.

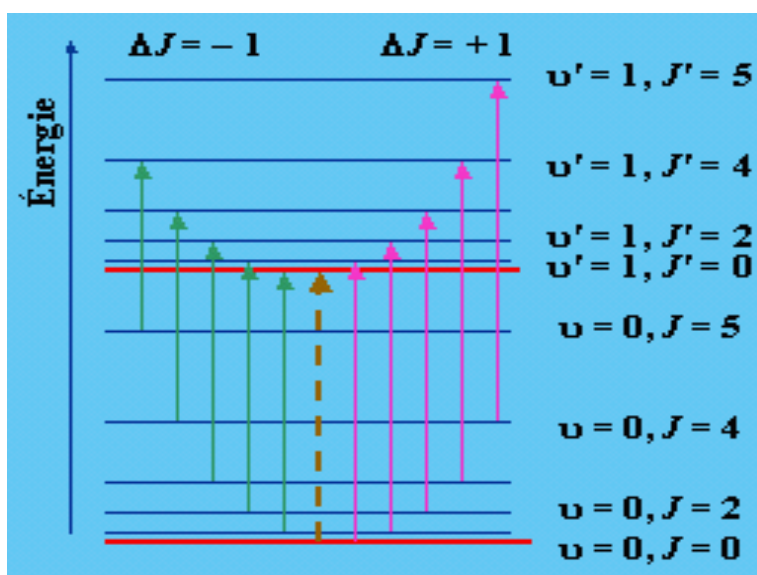
Il existe une structure de branches superposées à ces raies du fait des mouvements de rotation des molécules. Les règles de sélection de ces transitions rotationnelles sont régies par  $\Delta J = 0, \pm 2$  qui conduisent à 3 séries de raies ou branches.

Branche Q  $\rightarrow \Delta J = 0$  souvent interdite correspond à la fréquence excitatrice

Branche O  $\rightarrow \Delta J = - 2$  correspond aux raies anti-Stokes du spectre avec des fréquences  $\nu = \nu_0 + 2B(2J - 1)$

Branche S  $\rightarrow \Delta J = + 2$  correspond aux raies Stokes du spectre avec des fréquences

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - 2B(2J + 3)$$



### c) Intensité relative des pics d'un spectre de vibration-rotation

La probabilité de la transition, la population des niveaux intervenant dans la transition et la quantité de matière (masse ou concentration de l'échantillon à étudier) sont les 3 principaux facteurs ayant une incidence certaine sur l'intensité des raies d'un spectre.

La probabilité de transition est déterminée par les règles de sélection établies à partir de la mécanique quantique et vérifiées expérimentalement car intrinsèquement liée à la population des 2 niveaux dont le rapport est obtenu à partir de la loi de Boltzmann.

La loi statistique de distribution de MAXWELL-BOLTZMANN montre que, dans une enceinte à la température T, la répartition des molécules sur leurs divers niveaux d'énergie à l'équilibre est donné par :

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

Où  $N_i$  est le nombre de molécules dans le niveau  $i$  d'énergie  $E_i$

- $N_0$  est le nombre de molécules dans le niveau d'énergie fondamentale  $E_0$
- $g_i$  est le facteur de dégénérescence du niveau  $i$ , celui de l'état fondamental étant 1
- $g_i = (2J+1)$  pour la rotation et  $g_i = 1$  pour la vibration

L'intensité d'une raie d'émission, résultant de la transition entre deux niveaux, d'énergie  $n$  et  $m$ , peut être considérée comme l'énergie totale transportée par tous les quanta  $h\nu_{nm}$  provenant des atomes ou molécules qui ont effectué cette transition, par unité de temps c'est-à-dire :

$I = W_{nm} h\nu_{nm}$  avec  $W_{nm}$  nombre d'atomes ayant effectué cette transition:

$W_{nm}$  peut être mis sous la forme :  $W_{nm} = N_n \cdot A_{nm}$

- $N_n$  représente le nombre d'atomes dans l'état initial et  $A_{nm}$  est la probabilité de transition. Cette probabilité de transition fixe le nombre de transitions effectuées par un

groupe d'atomes ou de molécules pendant l'unité de temps. Il est calculable théoriquement et mesurable dans certains cas. On a donc finalement.

$$I_{emis} = N_n \times A_{mn} \times h\nu_{nm}$$

Il faut retenir surtout que l'intensité de la raie est directement proportionnelle à la population  $N_n$  du niveau initial.



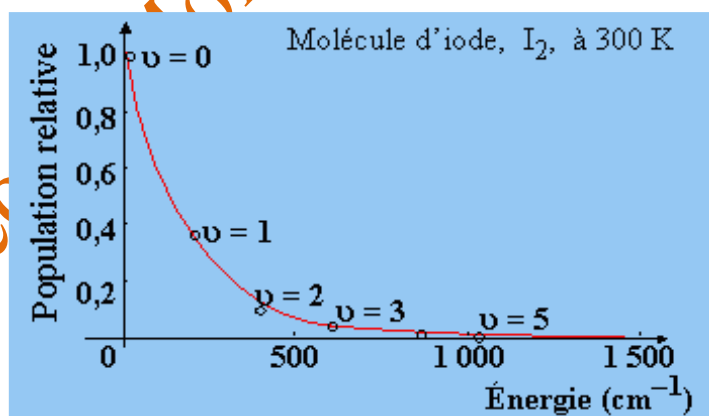
<http://www.wens.uqac.ca>

L'intensité des raies d'absorption peut également être mise sous une forme analogue. Le même raisonnement que précédemment permet d'écrire :

$$I_{abs} = N_m \times B_{mn} \times h\nu_{nm}$$

La probabilité de transition en absorption est différente de la probabilité de transition en émission. On doit remarquer de nouveau que l'intensité de la raie dépend directement du nombre de molécules dans l'état initial.

Ceci permet de comprendre que seule la bande d'absorption de vibration  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$  soit observée. Les niveaux  $\nu = 1, 2, 3, \dots$  étant très peu peuplés, les bandes correspondantes (par exemple  $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$ ) ne sont pas observées.



On peut également comprendre pourquoi l'émission due à de telles transitions n'est pas observée à la température ordinaire. La possibilité la plus favorable serait en effet  $\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$  mais le niveau  $\nu = 1$  étant peu peuplé, le nombre de transitions est insuffisant pour être observé.

**Conclusion :** Toutes les molécules biologiques (la matière) possèdent la capacité d'absorber et d'émettre de la lumière. Cette capacité constitue une fonction d'état de la matière. La

spectroscopie permet de déterminer les niveaux d'énergie des systèmes et d'avoir des informations sur la structure nucléaire, atomique, moléculaire. L'interprétation des spectres rotationnels permet d'avoir les moments d'inertie des molécules et, donc, les longueurs

Les spectres vibrationnels d'une molécule donnent la constante de force et la masse des atomes. Ils permettent, avec l'aide du potentiel de Morse, de trouver l'énergie de dissociation.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge bien qu'elles soient basées toutes les deux sur la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle.

Cependant la nature différente des deux processus d'interaction fait que certaines vibrations sont seulement actives en infrarouge et d'autres seulement en Raman alors que d'autres le sont pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques.

La spectroscopie Raman est plus efficace pour détecter les changements de polarisation (lors de la vibration) des squelettes homo ou hétéronucléaires facilitant ainsi la détection des changements de conformation par exemple dans le cas des polymères avec un squelette C-C carboné (alors que la spectroscopie infrarouge qui demande une variation de moment dipolaire au cours de la vibration sera plus utile lorsqu'on étudie les substituants polaires).