

Vibration-rotation des molécules diatomiques

1. GENERALITES

La molécule diatomique, la plus simple, tourne sur elle-même et vibre le long de sa liaison interatomique. Comment la combinaison de ces deux mouvements se traduit-elle dans le spectre d'absorption d'une molécule? Comment doit-on combiner les nombres quantiques associés à la rotation et à la vibration? Par ailleurs, comment se traduit, dans les spectres observés et leur description mathématique, la présence d'isotopes dans la molécule?

2. Modèle simplifié de la rotation et la vibration d'une molécule

2.1 Modèle mécanique - rotateur vibrant

Le modèle le plus simple pouvant représenter la rotation et la vibration d'une molécule autour de son centre de masse est l'oscillateur harmonique tournant (ou **rotateur vibrant**). Un tel oscillateur est défini comme un point de masse μ , appelée masse réduite tournant à une distance r autour d'un axe de rotation fixe. Cette distance r n'est pas constante, mais oscille autour d'une valeur r_e appelée position d'équilibre (figure 1). Cette oscillation est due à une force de rappel proportionnelle au déplacement par rapport à cette position d'équilibre.

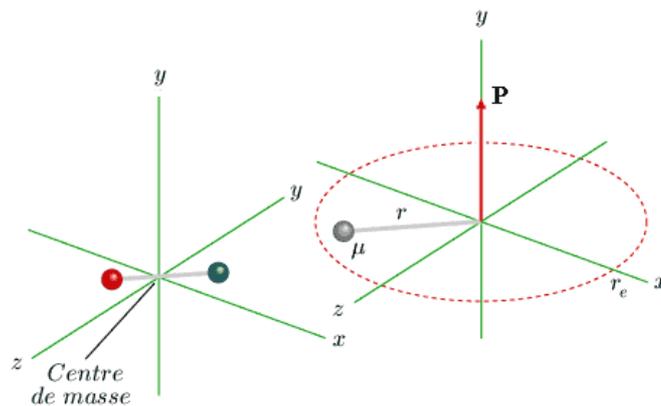


Figure 1. Modèle mécanique d'une molécule en vibration et en rotation. Le vecteur **P** représente le moment cinétique de la molécule.

L'énergie d'un oscillateur tournant est donnée par la somme des énergies associées à chaque mouvement, soit :

$$E = E_{rotation} + E_{oscillation} = \frac{1}{2} I \omega^2 + \frac{1}{2} k A^2$$

I: le moment d'inertie égale $\frac{1}{2} \mu r_e^2$

k la constante de rappel (qui décrit la rigidité de la liaison) et A l'amplitude de l'oscillation.

2.2 Modèle quantique

Selon la mécanique quantique, l'énergie d'un objet ou d'un système confiné (c'est-à-dire dont la position est limitée à un domaine fini), ou encore soumis à des conditions périodiques, ne peut prendre que certaines valeurs prédéfinies. Ces valeurs discrètes, appelées **niveaux d'énergie**, sont reliées à des nombres entiers, les nombres quantiques v et J , associés respectivement à la vibration et à la rotation.

En règle générale, une molécule possédera les deux mouvements à la fois. On peut admettre, en première approximation du moins, que ces deux mouvements sont indépendants. Cette simplification permet de supposer que les états d'énergie du système sont simplement la superposition des états d'énergie correspondant à la rotation et à la vibration. Dans ces conditions, comme pour le modèle classique de l'oscillateur tournant, l'énergie de la molécule sera égale à la somme des énergies associées à la vibration et à la rotation.

Supposons tout d'abord la molécule dans l'état de vibration fondamental, soit $v = 0$. Si elle ne tourne pas, son énergie cinétique de rotation est nulle et correspond donc au niveau de rotation $J = 0$. L'énergie totale est donc celle du niveau $v = 0$. Sans changer de mode de vibration, la molécule peut changer d'énergie de rotation. Elle passera successivement aux niveaux $J = 1, 2, 3, \dots$. Ce raisonnement peut être généralisé aux autres niveaux de vibration $v = 1, 2, 3, \dots$. Au-dessus de chacun des niveaux de vibration, on trouve une série de niveaux de rotation (figure 2).

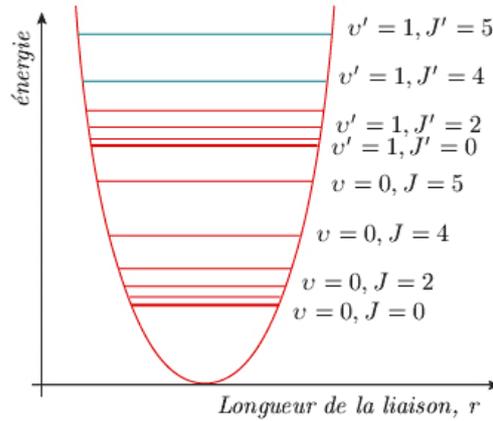


Figure 2. Niveaux d'énergie de vibration et de rotation.

On constate que les niveaux de vibration sont assez éloignés les uns des autres (séparation ω_e) et à peu près équidistants. De leur côté, les niveaux de rotation, dont la séparation est égale à $2B(J+1)$, sont plus rapprochés et s'écartent les uns des autres à mesure que J augmente, c'est-à-dire à mesure que l'énergie cinétique de rotation croît. Dans certaines conditions, il est d'ailleurs possible que les niveaux de rotation correspondant à un état de vibration dépassent le niveau de vibration suivant.

Quantitativement, l'énergie d'un niveau caractérisé par les nombres quantiques v et J sera donnée par :

$$E(v, J) = hc[G(v + F(J))] \quad (1)$$

Le terme spectral correspondant sera :

$$G(v) + F(J) = \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (2)$$

Le terme contenant D est associé à la distorsion centrifuge, alors que celui où apparaît $\omega_e x_e$ est relié à l'anharmonicité de la vibration

3. Spectre de vibration-rotation

Un résultat important de la mécanique quantique est que les transitions entre niveaux d'énergie ne sont pas toutes possibles, et que certaines, tout en étant possibles, sont beaucoup

moins probables que d'autres. On démontre que les transitions possibles pour l'oscillateur tournant sont toujours :

$\Delta v = \pm 1$ avec grande probabilité

$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ avec probabilité plus faible

$\Delta J = \pm 1$

Il est aisé de voir sur un diagramme l'allure que prendra dans ces conditions le diagramme des transitions de la bande fondamentale (figure 3). La raie manquante (flèche pointillée) correspond à la transition interdite $J = 0 \rightarrow J' = 0$.

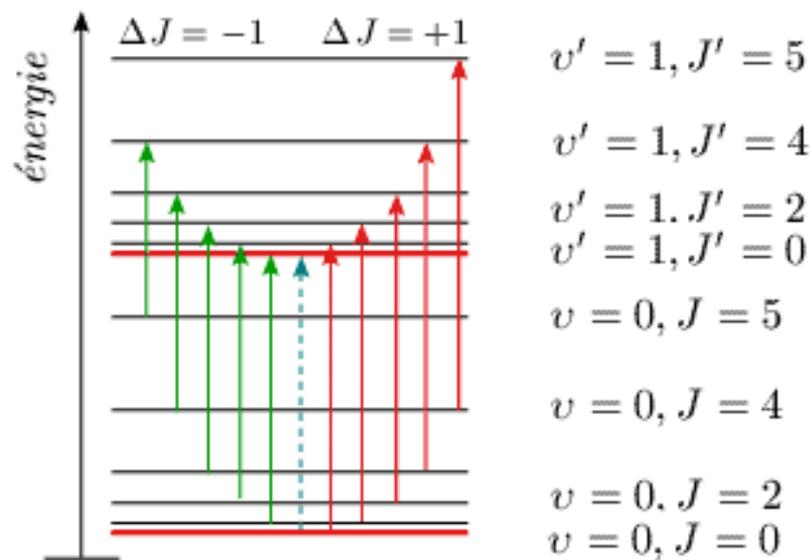


Figure 3. Transitions de vibration-rotation de la bande fondamentale.

L'énergie des transitions possibles peut être calculée à partir du terme spectral.

Tout d'abord, pour une transition vibrationnelle du niveau $v = 0$ au niveau $v = 1$, on a :

$$\Delta G = G(v = 1) - G(v = 0) = \omega_e - 2\omega_e X_e$$

et ΔG représente la transition de vibration pure. Cette transition vibrationnelle pure $v = 0, J = 0 \rightarrow v' = 1, J' = 0$, interdite puisque $\Delta J = 0$, apparaît sous forme de pointillés dans la figure 3.

Pour les transitions rotationnelles, il faut considérer deux possibilités. Pour simplifier on considère que les constantes B et D ont les mêmes valeurs dans les deux niveaux de vibration.

1. $\Delta J = +1$; raies riches , bande R :

$$\begin{aligned} \Delta F &= F(J+1) - F(J) \\ &= B(J+1)(J+2) - D(J+1)^2(J+2)^2 - BJ(J+1) + DJ^2(J+1)^2 \\ &= (J+1)[(J+2)B - JB] - D(J+1)^2[(J+2)^2 - J^2] \\ &= 2B(J+1) - D(J+1)^2(4J+4) \\ \Delta F &= F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \end{aligned} \quad (3)$$

2. $\Delta J = +1$; raies pauvre , bande P :

$$\begin{aligned} \Delta F &= F(J-1) - F(J) \\ &= B(J-1)J - D(J-1)^2J^2 - BJ(J+1) + DJ^2(J+1)^2 \\ &= J[(J-1)B - (J+1)B] - DJ[(J-1)^2 - (J+1)^2] \\ &= -2BJ - DJ^2(-4J) \\ \Delta F &= F(J-1) - F(J) = -2BJ + 4DJ^3 \end{aligned} \quad (4)$$

La figure 4 montre les deux courbes qui représentent l'énergie (égale à $\Delta G + \Delta F$) des deux séries de raies R et P de la bande fondamentale. On remarque qu'il s'agit pratiquement de droites, ce qui traduit le fait que D est beaucoup plus petit que B .

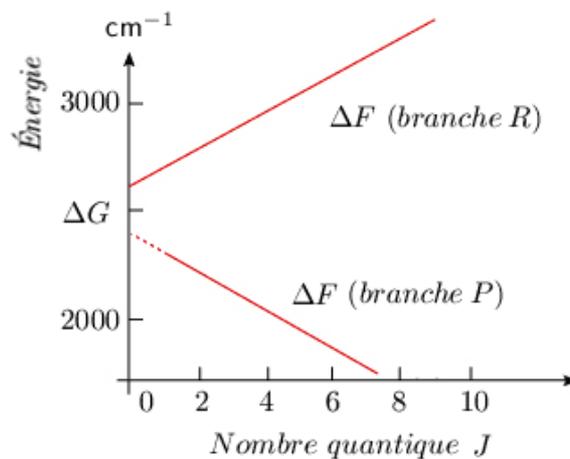


Figure 4. Énergie $E(J)$ des raies de rotation-vibration de la bande fondamentale.

4. Interaction vibration-rotation

On a, jusqu'à présent, traité les mouvements de rotation et de vibration de manière complètement indépendante. En fait, tel n'est pas le cas. La rotation et la vibration sont interreliées à divers points de vue, dont deux seront traités ici.

Premièrement, l'énergie de rotation est influencée par le nombre quantique de vibration, phénomène appelé **interaction vibration-rotation**. Deuxièmement, des constantes rotationnelles comme la distorsion centrifuge peuvent être reliées mathématiquement à la fréquence de vibration.

Considérons d'abord l'interaction vibration-rotation. Au cours du mouvement de vibration, la distance interatomique change constamment, ce qui entraîne une variation du moment d'inertie de la molécule. Mais la période de vibration est en général beaucoup plus petite que celle de la rotation. En d'autres termes, la molécule effectue plusieurs vibrations pendant le temps requis pour effectuer une rotation. Dans l'expression du terme spectral équation 2, on peut donc remplacer la valeur de la constante rotationnelle B par sa moyenne, notée B_v , qui dépend du nombre quantique de vibration v :

$$B_v = \bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 c\mu} \left[\overline{\frac{1}{r^2}} \right]$$

La ligne horizontale au-dessus du rapport $1/r^2$ signifie justement la valeur moyenne de ce rapport. Un calcul approprié, fondé sur la mécanique quantique, montre que la constante de rotation corrigée B_v s'écrit :

α_e est une constante beaucoup plus petite que B_e (la valeur non corrigée) et γ_e une constante encore plus faible.

Cette correction est donc généralement peu importante; par exemple, pour la molécule HBr, on a :

$$B_{v=0} = 8.360\text{cm}^{-1} \text{ et } B_{v=1} = 8.134\text{cm}^{-1}$$

De la même manière, la constante de distorsion centrifuge varie elle aussi avec le nombre quantique de vibration :

$$D_v = D_e - \Delta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

Le tableau 1 présente les valeurs de ces constantes de rotation pour quelques molécules diatomiques.

Tableau.1. Constantes rotationnelles de quelques molécules diatomiques.

Molécule	B_e (cm ⁻¹)	D_e (cm ⁻¹)	α_e (cm ⁻¹)	γ_e (cm ⁻¹)
HCl	10,5934	$5,3194 \times 10^{-4}$	0,307 18	
DCl	5,4488	$1,39 \times 10^{-4}$	0,113 291	$4,589 \times 10^{-4}$
HBr	8,465	$3,4575 \times 10^{-4}$	0,233 28	
DBr	4,2456	$0,883 \times 10^{-4}$	0,083	
•OH	18,911	$19,38 \times 10^{-4}$	0,7242	
•NO	1,671 95	$0,54 \times 10^{-6}$	0,0182	
CO	1,931 281	$6,12147 \times 10^{-6}$	0,017 504	
CS	0,820	$1,43 \times 10^{-6}$	0,005 922	
HI	6,426	$2,09 \times 10^{-4}$	0,168 86	$-9,5 \times 10^{-4}$

5. Relations entre les constantes moléculaires

Le second type de lien entre la vibration et la rotation se manifeste par l'existence de relations mathématiques entre les constantes rotationnelles et la fréquence de vibration. Ces relations découlent de l'hypothèse du rotateur non rigide. En effet, tant la fréquence de vibration que l'allongement de la distance interatomique causé par la rotation (distorsion centrifuge) dépendent de la rigidité de la liaison interatomique, décrite par la constante de force, ou constante de rappel.

Tout d'abord, la constante de distorsion centrifuge peut être reliée à la constante de vibration ω_e :

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}. \quad (5)$$

Cette relation traduit bien le fait que plus la fréquence de vibration est élevée, ce qui signifie une liaison plus rigide, moins la liaison s'allongera sous l'effet de la force centrifuge.

Ensuite, un calcul approprié, hors des limites de ce module, fondé sur la courbe de potentiel de Morse permet de relier la constante α_e , qui décrit l'interaction vibration-rotation, à la fréquence de vibration :

Ici aussi une fréquence élevée, signe d'une liaison rigide, correspondra à une correction moins importante, l'amplitude de la vibration variant peu d'un nombre quantique de vibration à l'autre.

Finalement, on peut reprendre les calculs ayant mené aux expressions des fréquences des raies des bandes R et P, cette fois en considérant le fait que la constante B n'est pas la même pour les deux niveaux de vibration. On négligera cependant la variation de la constante D , qui ajoute une correction encore plus faible.

Si on note B' et B'' les valeurs de la constante B pour les niveaux de vibration inférieur et supérieur respectivement, on montre, en suivant les étapes qui ont mené aux équations 3 et 4, que le terme

$$(a) \text{ bande R : } \Delta F = (J + 1)[(J + 2)B'' - JB'] - 4D(J + 1)^3$$

$$(b) \text{ bande P : } \Delta F = J[(J - 1)B'' - (J + 1)B'] + 4DJ^3$$

Ces expressions analytiques différentes peuvent être combinées par un changement de variable approprié.

1. Cas de la bande R, soit $m = J + 1$:

$$\Delta F = m [(m+1) B'' - (m-1) B'] - 4 Dm^3$$

2. Cas de la bande P, soit $m = -J$:

$$\Delta F = m [(m+1) B'' - (m-1) B'] - 4 Dm^3$$

Les expressions analytiques des deux termes spectraux sont alors identiques, et le terme spectral général, incluant le terme de vibration, peut être réécrit sous la forme :

$$\Delta E = \Delta G + \Delta F = b + am + cm^2 + dm^3 \quad (6)$$

où $b = \omega_e - 2\omega_e x_e$

$$am = mB'' + mB' \quad , \quad a = B'' + B'$$

$$cm^2 = m^2B'' - m^2B' \quad , \quad c = B'' - B'$$

et $d = -4D$.

La figure 5 illustre la courbe de l'énergie en fonction du paramètre m . La courbure peu prononcée indique encore une fois que les corrections, associées aux paramètres c et d , beaucoup plus petits (en valeur absolue) que a et b , sont relativement faibles.

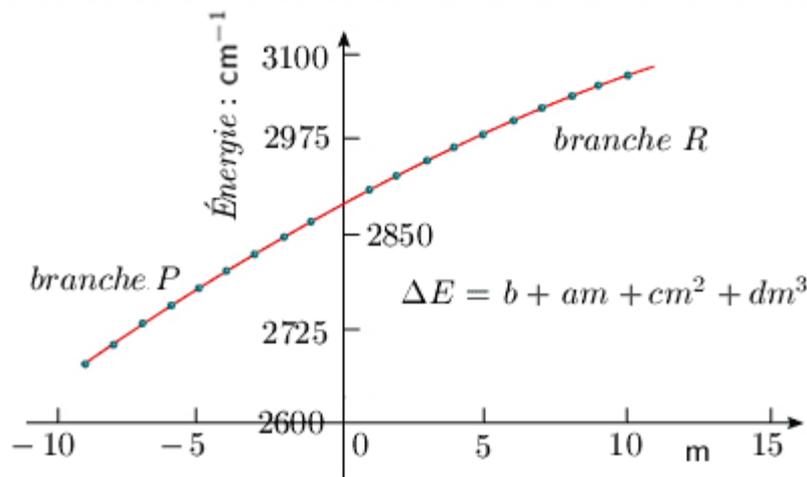


Figure 5. Courbe de l'énergie des raies de vibration-rotation combinant les bandes R ($m = J + 1$) et P ($m = -J$).

Effet isotopique

Puisque la masse intervient dans la constante de rotation B_e et dans la fréquence de vibration ω_e , on peut prévoir que les fréquences d'absorption seront différentes pour une molécule normale et pour une molécule isotopique.

On observe expérimentalement un tel déplacement des fréquences d'absorption lorsqu'il y a présence de molécules de compositions isotopiques différentes. Ainsi, la structure de vibration-rotation de DCl présente des raies d'absorption dédoublées correspondant au mélange naturel $D^{35}\text{Cl}$, $D^{37}\text{Cl}$. Dans ce cas, la variation de la masse réduite étant faible, le spectre est très peu déplacé (figure 6). Notez que, dans cette figure, les intensités relatives des raies de $D^{35}\text{Cl}$ et de $D^{37}\text{Cl}$ ne sont pas dans la proportion de l'abondance isotopique naturelle $D^{35}\text{Cl} / D^{37}\text{Cl}$. Les probabilités de transition expliquent en partie cette absence de concordance.

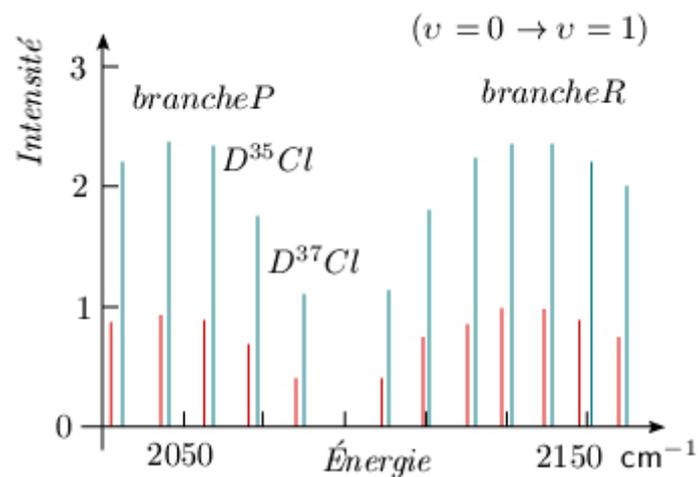


Figure 6. Spectre de vibration du mélange naturel $D^{35}\text{Cl}$ (raies bleues), $D^{37}\text{Cl}$ (raies rouges).

Par contre, pour deux molécules du type H^{35}Cl et D^{35}Cl , le facteur de variation de masse réduite est voisin de 2. En conséquence, les spectres sont alors situés dans des régions totalement différentes :

H^{35}Cl : bande fondamentale à $3,46 \mu\text{m}$.

D^{35}Cl : bande fondamentale à $4,78 \mu\text{m}$.

De manière générale, on peut prévoir quantitativement la position des niveaux d'énergie d'une molécule isotopique en calculant les constantes de la nouvelle molécule à partir des constantes de la molécule normale.

Pour la rotation :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} \Rightarrow B_e = f\left(\frac{1}{\mu}\right)$$

$$\frac{B_{e,i}}{B_e} = \frac{\mu}{\mu_i} \quad (7)$$

$B_{e,i}$ est la constante de rotation de la molécule isotopique.

Pour la vibration :

$$\omega_e = n/c = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow \omega_e = f\left(1/\sqrt{\mu}\right)$$

$$\frac{\omega_{e,i}}{\omega_e} = \left(\frac{\mu}{\mu_i}\right)^{1/2} \quad (8)$$

$\omega_{e,i}$ est la constante relative à la molécule isotopique.

On peut montrer également que

$$\frac{\omega_{e,i} X_{e,i}}{\omega_e X_e} = \frac{\mu}{\mu_i} \quad (9)$$