

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE DE SAIDA Dr. MOULAY TAHAR

FACULTE DES SCIENCES



Notes de Cours et Travaux dirigées

Spectroscopie

Auteurs :

**Friha KHELFAOUI
Fadila BELKHARROUBI
Hayat HOCINE**

Pour les étudiants des départements de physique, et de chimie

Email : friha.khelfaoui@gmail.com

**Année Universitaire 2022- 2023
Avant-propos**

Cette polycopie a été conçue dans le but de soutenir l'enseignement de l'unité d'enseignement [Spectroscopie] dispensée à l'université de Saida Dr Moulay Tahar. Elle s'adresse aux étudiants de 3^{ème} année Licence, 1^{ère} année Master – Physique des rayonnements-, ainsi qu'aux enseignants et aux chercheurs qui souhaitent approfondir leurs connaissances dans ce domaine. L'objectif de cette unité d'enseignement est de permettre aux étudiants de comprendre les principes de base et les différentes techniques spectroscopiques utilisées pour l'analyse de la matière, d'interpréter les spectres obtenus à partir de ces techniques, de connaître les limites et les avantages de chaque technique, et d'être en mesure de mettre en pratique les techniques spectroscopiques les plus courantes.. Elle est composée de cours, et de travaux dirigés. Cette polycopie reprend les notions abordées en cours et propose des exercices pour approfondir les connaissances.

Les étudiants qui suivront cette unité d'enseignement devront posséder des connaissances de base en spectroscopie pour en comprendre les enjeux et les concepts clés. À la fin de cette unité d'enseignement, permettant les étudiants d'acquérir des compétences en résolution de problèmes analytiques, de renforcer leur compréhension des concepts chimiques et physiques sous-jacents, de maîtriser les techniques spectroscopiques courantes, de connaître les limites et les avantages de chaque technique, et de comprendre les applications de la spectroscopie dans différents domaines de la science et de l'industrie.

Cette polycopie a été élaborée avec l'aide de Fadila Belkharroubi, et Hayat Hocine que je tiens à remercier pour leur précieuse contribution.

Je vous souhaite une bonne lecture et une excellente réussite dans cette unité d'enseignement.

Friha Khelfaoui, Fadila Belkharroubi et Hayat Hocine

Sommaire:

1	GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE:	4
1.1	SPECTROSCOPIE :	5
1.2	RADIATION ÉLECTROMAGNÉTIQUE	5
1.3	SPECTRE ÉLECTROMAGNÉTIQUE :	6
2	DIFFERENTES SPECTROSCOPIES (NIVEAUX D'ENERGIE D'UNE MOLECULE)	7
2.1	ÉNERGIE DE TRANSLATION :	7
2.2	ÉNERGIE DE ROTATION	7
2.3	ÉNERGIE DE VIBRATION :	7
2.4	ÉNERGIE ÉLECTRONIQUE :	8
3	ENERGIES ET FONCTIONS D'ETAT	9
3.1	APPROXIMATION BORN-OPPENHEIMER	9
3.2	SYMÉTRIE MOLÉCULAIRE	9
3.3	THÉORIE DES GROUPES	10
3.3.1	ELEMENTS DE SYMETRIE :	10
3.3.1.1	Axe de rotation (Rotation par rapport un axe de symétrie d'ordre n) :	10
3.3.1.2	Plan de réflexion (Réflexion à travers un plan de symétrie (plan miroir))	10
3.3.1.3	Centre de symétrie : Réflexion à travers un centre de symétrie (centre d'inversion)	13
3.3.2	OPERATIONS DE SYMETRIE :	14
3.3.3	REPRESENTATION DES DIFFERENTES SYMETRIES DANS L'ESPACE PHYSIQUE :	15
3.3.4	GROUPES PONCTUELS MOLECULAIRES :	18
3.3.5	REGLES POUR ELEMENTS FORMANT UN GROUPE :	20
3.3.6	GROUPE ABELIEN ET NON-ABELIEN :	20
3.3.7	CLASSE ET L'ELEMENT CONJUGUE D'UN GROUPE :	21
3.3.8	REPRESENTATION MATRICIELLE :	22
3.3.9	REPRESENTATION IRREDUCTIBLE :	24
3.3.10	CŒUR DE LA THEORIE DES GROUPES :	25
3.3.11	TABLE DE CARACTERE :	25
3.3.12	NOMENCLATURE DE MULLIKEN :	26
3.3.13	PROPRIETES DES REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES :	27
3.3.14	CARACTERE DE CHAQUE TYPE DE SYMETRIE :	28
3.3.15	METHODE DE CALCUL DU CARACTERE D'UNE <i>RR</i> :	30
3.3.16	FREQUENCES ET LES MODES DE VIBRATION MOLECULAIRES :	32
3.4	HAMILTONIEN MOLÉCULAIRE	46
3.4.1	MOUVEMENT DES NOYAUX POUR LES MOLECULES DIATOMIQUE	48
3.4.2	ROTATION MOLECULAIRE:	50
4	VIBRATIONS ET ROTATIONS MOLÉCULAIRE	53

4.1	MOLÉCULE DIATOMIQUE (MODÈLE DE L'OSCILLATEUR HARMONIQUE)	53
4.1.1	MASSE REDUITE :	53
4.1.2	OSCILLATEUR HARMONIQUE QUANTIQUE :	54
4.1.3	NIVEAUX D'ÉNERGIE D'UN OSCILLATEUR HARMONIQUE QUANTIQUE :	55
4.1.4	OSCILLATEUR HARMONIQUE QUANTIQUE ET SPECTRE INFRAROUGE:	64
4.2	NIVEAUX D'ÉNERGIE D'UN ROTATEUR RIGIDE :	72
4.2.1	ROTATEUR RIGIDE CLASSIQUE A 3D :	72
4.2.2	ROTATEUR RIGIDE QUANTIQUE A 3D	74
4.3	ROTATEUR RIGIDE; MODÈLE POUR UNE MOLÉCULE DIATOMIQUE ROTATIVE.	82
4.3.1	INTRODUCTION A LA SPECTROSCOPIE MICRO-ONDES	84

5 *TRAVAUX DIRIGES* : 87

5.1	FICHE DE TD N° 01	87
5.2	CORRIGÉ DE FICHE TD N° 1	88
5.3	FICHE DE TD N° 02	91
5.4	CORRIGÉ DE FICHES TD N° 2	93
5.5	FICHE DE TD N° 03	96
5.6	CORRIGÉ DE FICHE TD N°3	98

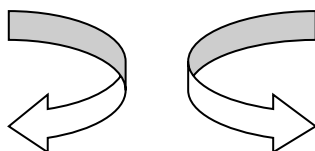
1 Généralités sur la spectroscopie moléculaire:

1.1 Spectroscopie :

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre les rayonnements électromagnétiques avec la matière. Le terme « Spectroscopie » dérive de deux mots racines : le mot latin « spectre » signifiant « image » ou « fantôme/esprit » et le mot grec « Skopein » signifiant « regarder ».

Elle est l'un des outils les plus puissants disponibles pour l'étude des structures atomiques et moléculaires.

Spectroscopie



Spectroscopie atomique

Interaction entre les radiations électromagnétiques et les atomes.

Spectroscopie moléculaire

Interaction entre les radiations électromagnétiques et les molécules.

1.2 Radiation électromagnétique

Énergie rayonnante qui se propage dans le vide ou à travers un milieu matériel, composée d'ondes électriques et magnétiques qui oscillent sur des plans perpendiculaires (Figure I.1.). Elle montre également la double nature onde-particule.

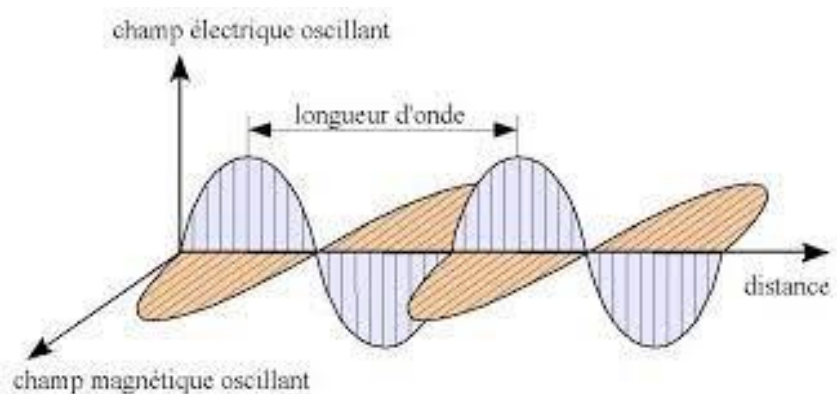


Figure I.1 Schéma d'une onde électromagnétique.

La fréquence d'une onde (ν) est liée à la longueur d'onde (λ) et à la vitesse de la lumière par :

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Où $c=3.00 \times 10^8$ m/s, vitesse de la lumière dans le vide.

L'énergie portée par le rayonnement électromagnétique est donnée par :

$$E = h\nu$$

Où $h=6.6262 \times 10^{-34}$ J.s et ν est la fréquence d'une onde (Hz).

1.3 Spectre électromagnétique :

La distribution ordonnée des ondes électromagnétiques en fonction de leurs fréquences (longueurs d'onde) dans différentes régions (Figure I.2.)

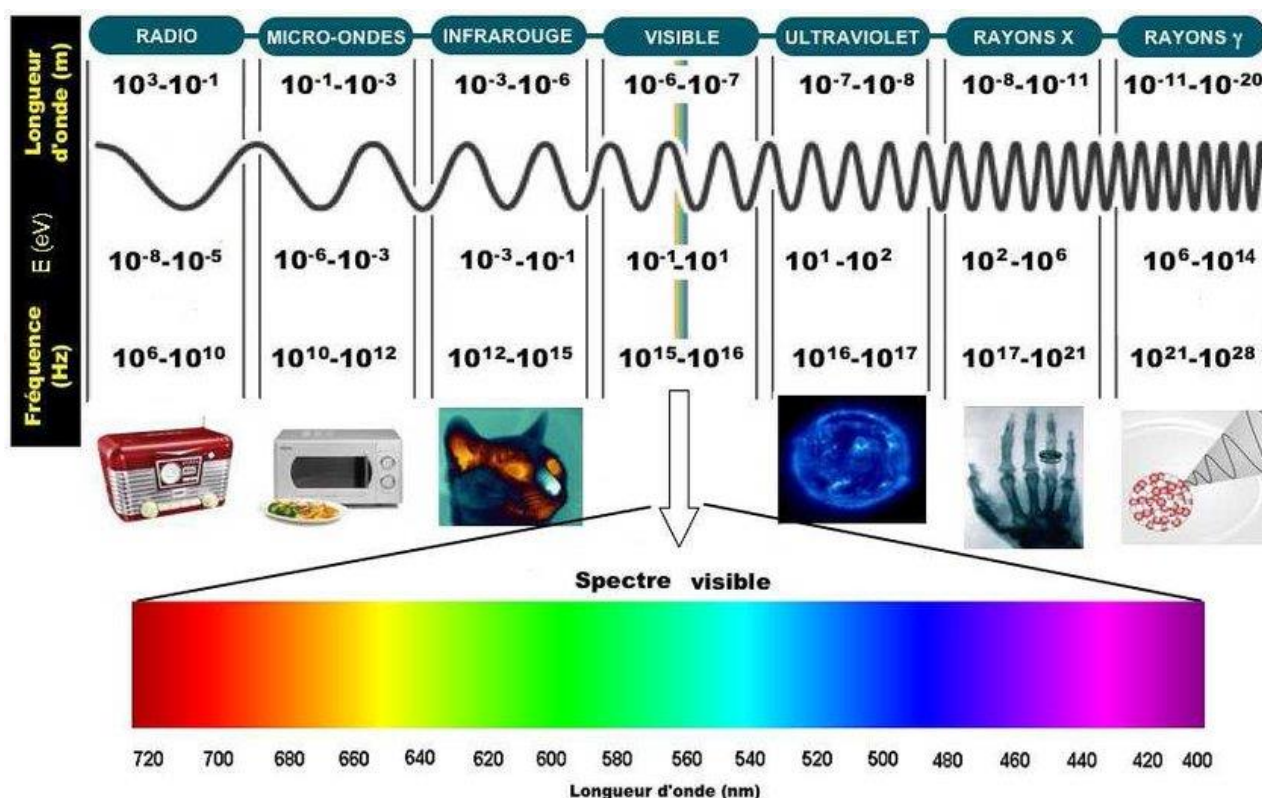


Figure I.2. Différents domaines du spectre électromagnétiques.

2 Différentes spectroscopies (Niveaux d'énergie d'une molécule)

L'énergie peut être stockée sous forme d'énergie potentielle ou d'énergie cinétique, de diverses manières (Figure II.1.), notamment :

2.1 Énergie de translation :

Petites quantités d'énergie stockées sous forme d'énergie cinétique. Elle n'est pas quantifiée (peut prendre n'importe quelle valeur) et elle n'est pas donc pertinent pour la spectroscopie.

2.2 Énergie de rotation

par rotation de molécule autour d'un axe passant par son centre de gravité. Elle est quantifiée.

2.3 Énergie de vibration :

le mouvement oscillatoire d'atomes ou de groupes au sein d'une molécule (échange : énergie potentielle $\longleftrightarrow$ énergie cinétique) Elle est quantifiée.

2.4 Énergie électronique :

énergie associée à la distribution des électrons de la molécule. Elle est quantifiée.

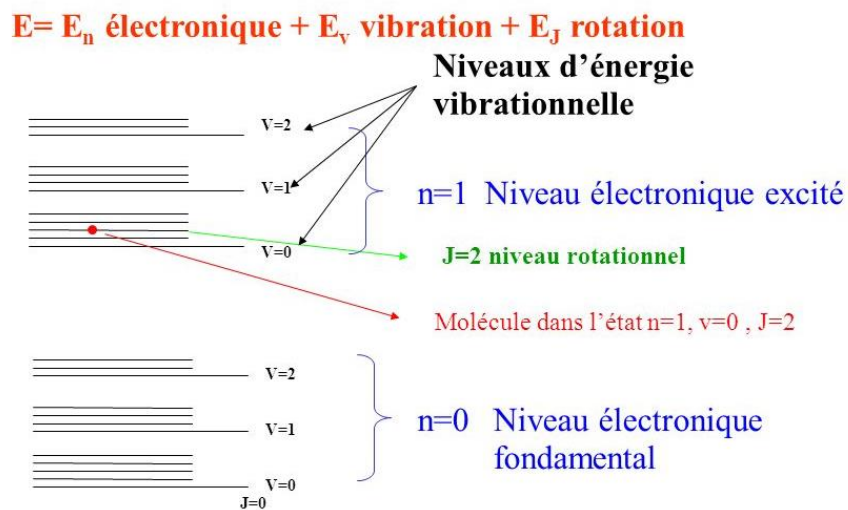


Figure II.1. Représentation d'un diagramme énergétique simplifié d'une molécule

La spectroscopie est la mesure des transitions entre les niveaux d'énergie.

- **Interaction rayonnement-matière**

Clé de la spectroscopie moléculaire : une molécule donnée n'absorbera spécifiquement que les longueurs d'onde qui ont des énergies qui correspondent à la différence d'énergie de la transition qui se produit (Figure II.2.)

Condition de la
fréquence Bohr

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

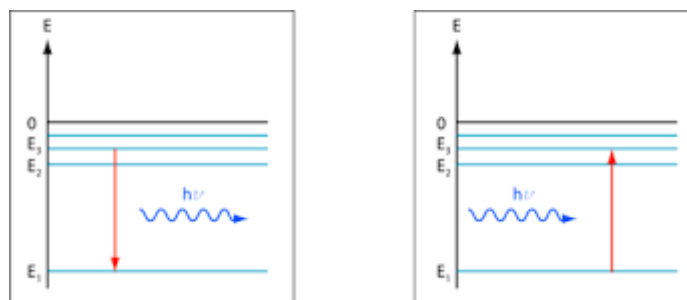


Figure II.2. Représentation d'absorption et d'émission dans le diagramme énergétique.

3 Energies et fonctions d'état

3.1 Approximation Born-Oppenheimer

- La masse d'un noyau atomique est largement plus grande que la masse d'un électron (plus de 1000 fois). En raison de cette différence, les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons. Par conséquent, on suppose que leurs positions sont prises comme constantes.
- Les niveaux d'énergie pour chaque type de transition peuvent être étudiés indépendamment.
- L'énergie totale d'une molécule est la somme d'énergies de rotation, de vibration et électronique (Figure III.1)./////

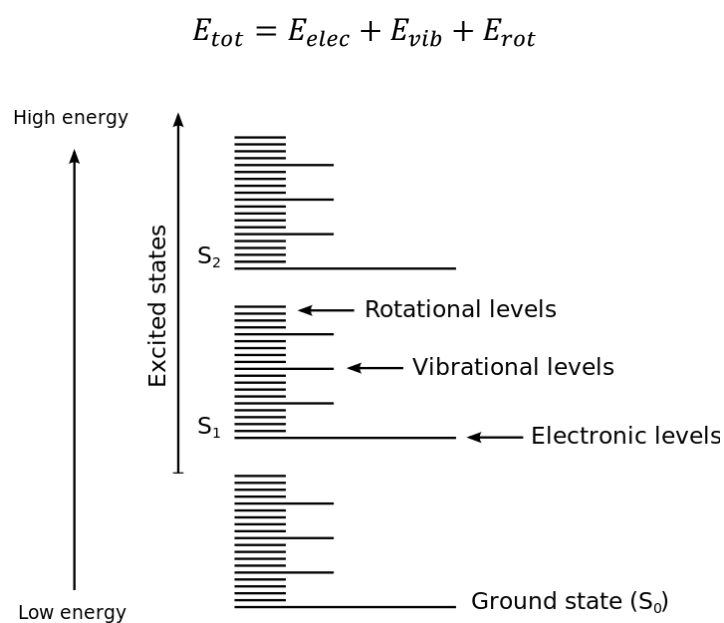


Figure III.1. Niveaux d'énergie moléculaires

3.2 Symétrie moléculaire.

Une opération de symétrie est une opération effectuée sur un objet qui le laisse dans une configuration indiscernable et superposable à la configuration d'origine. Elle est effectuée par rapport à des points, des droites ou des plans, ces derniers étant les éléments de symétrie.

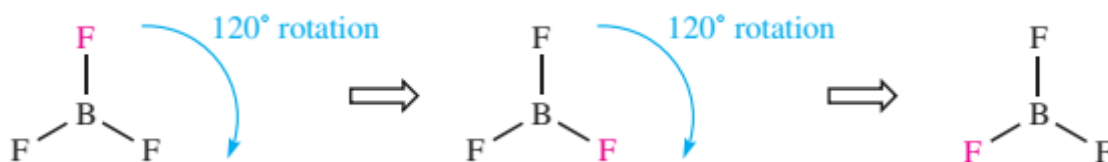
3.3 Théorie des groupes

3.3.1 Eléments de symétrie :

3.3.1.1 Axe de rotation (Rotation par rapport un axe de symétrie d'ordre n) :

Il est désigné par le symbole C_n , dans lequel l'angle de rotation est $360/n$; n est un nombre entier, par ex. 2, 3 ou 4. L'application de cette notation à la molécule BF_3 de la figure III.2 donne la valeur 120° (Angle de rotation $=360^\circ/3$), et donc on dit que la molécule BF_3 contient un axe de rotation C_3 ; dans ce cas, l'axe est perpendiculaire au plan contenant la molécule.

Figure III.2. Rotation de la molécule trigonale planaire BF_3 sur 120° génère une représentation



de la structure qui est indiscernable de la première ; un atome F est marqué en rouge simplement comme une étiquette. Une deuxième rotation 120° donne une autre représentation structurale indiscernable.

3.3.1.2 Plan de réflexion (Réflexion à travers un plan de symétrie (plan miroir))

Si la réflexion de toutes les parties d'une molécule à travers un plan produit une configuration indiscernable, le plan est un plan de symétrie ; l'opération de symétrie est une opération de réflexion et l'élément de symétrie est le plan du miroir (noté par σ). Pour BF_3 , le plan contenant la molécule (le plan jaune représenté sur la figure III.3) est un plan miroir. Dans ce cas, le plan est perpendiculaire à l'axe principal vertical et est désigné par le symbole σ_h .

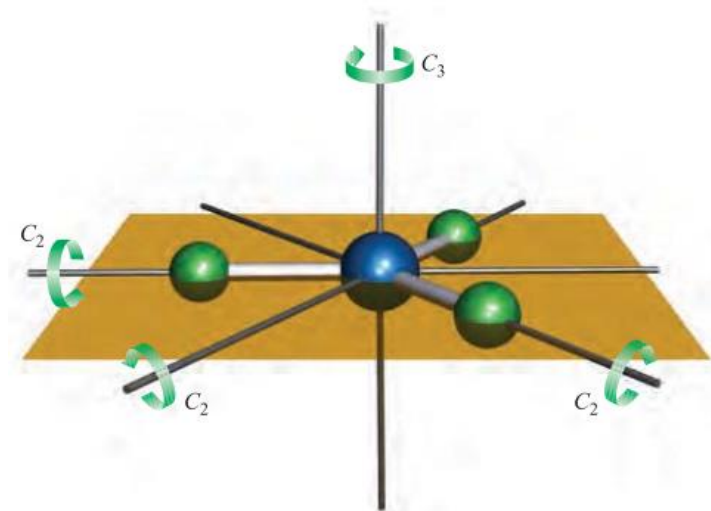


Figure III.3. Axes de symétrie de rotation d'ordre 3 possédés par la molécule trigonale planaire BF_3 .

Une molécule ayant une géométrie linéaire, coudée ou planaire peut toujours être dessinée dans un plan, mais ce plan ne peut être indexé h que si la molécule possède un axe C_n perpendiculaire au plan. Si le plan contient l'axe principal, il est indexé v. Considérons la molécule H_2O . Celui-ci possède un axe C_2 (Figure III.4.) mais il contient également deux plans miroirs, l'un contenant les atomes 2H, et O et l'autre perpendiculaire à celui-ci. Chaque plan contient l'axe principal de rotation et peut donc être noté v mais afin de les distinguer, nous utilisons les notations v et v'. L'index v fait référence au plan qui coupe l'angle de liaison H-O-H et l'étiquette v' fait référence au plan dans lequel se trouve la molécule.

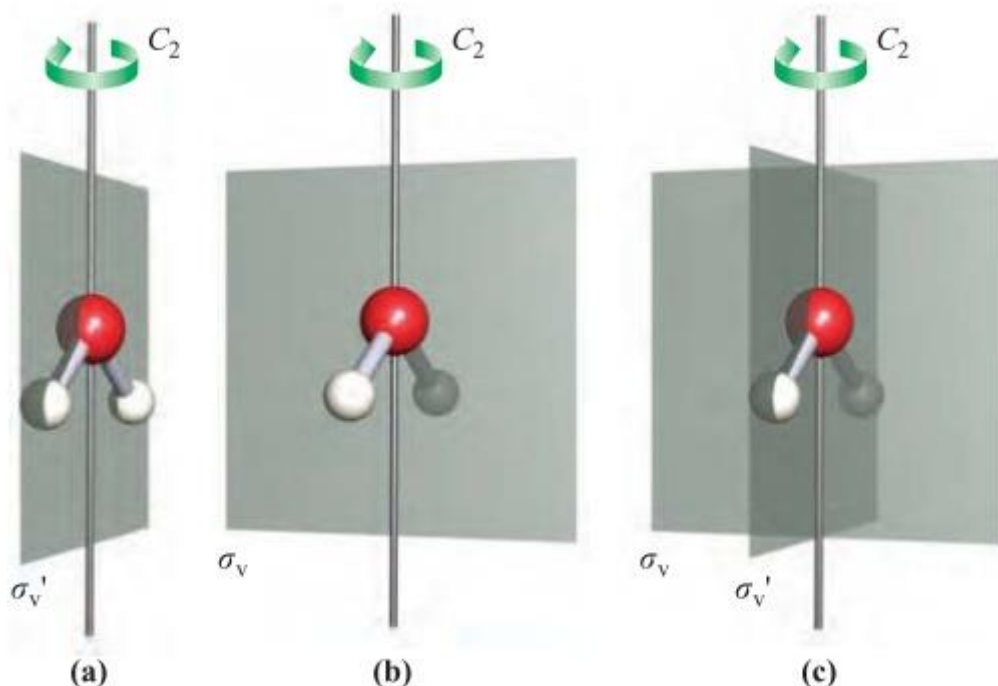


Figure III.4. Molécule H₂O possède un axe C₂ et deux plans miroirs. (a) L'axe C₂ et le plan de symétrie qui contient la molécule H₂O. (b) L'axe C₂ et le plan de symétrie perpendiculaire au plan de la molécule H₂O. (c) Les plans de symétrie d'une molécule sont souvent représentés ensemble sur un même diagramme ; cette représentation pour H₂O combine les diagrammes (a) et (b).

Un type spécial du plan qui contient l'axe de rotation principal, mais qui coupe l'angle entre deux axes adjacents d'ordre 2, est indexé d. Une molécule plane carrée comme XeF₄ en fournit un exemple. La figure III.5(a) montre que XeF₄ contient un axe C₄ (l'axe principal) et perpendiculaire à celui-ci se trouve le plan h dans lequel se trouve la molécule. Coïncidant avec l'axe C₄ se trouve un axe C₂. Dans le plan de la molécule, il y a deux ensembles d'axes C₂. Un type (l'axe C₂') coïncide avec les liaisons F–Xe–F, tandis que la le deuxième type (l'axe C₂'') coupe l'angle F–Xe–F 90° (Figure III.5(a)). Nous pouvons maintenant définir deux ensembles de plans miroirs : un type (v) contient l'axe principal et un axe C₂' (Figure III.5(b)), tandis que

le deuxième type (d) contient l'axe principal et un axe C_2'' (Figure III.5(c)). Chaque plan d bissecte l'angle entre deux axes C_2' .

Dans la notation des plans de symétrie, σ , les indices h, v et d représentent horizontal, vertical et dièdre, respectivement.

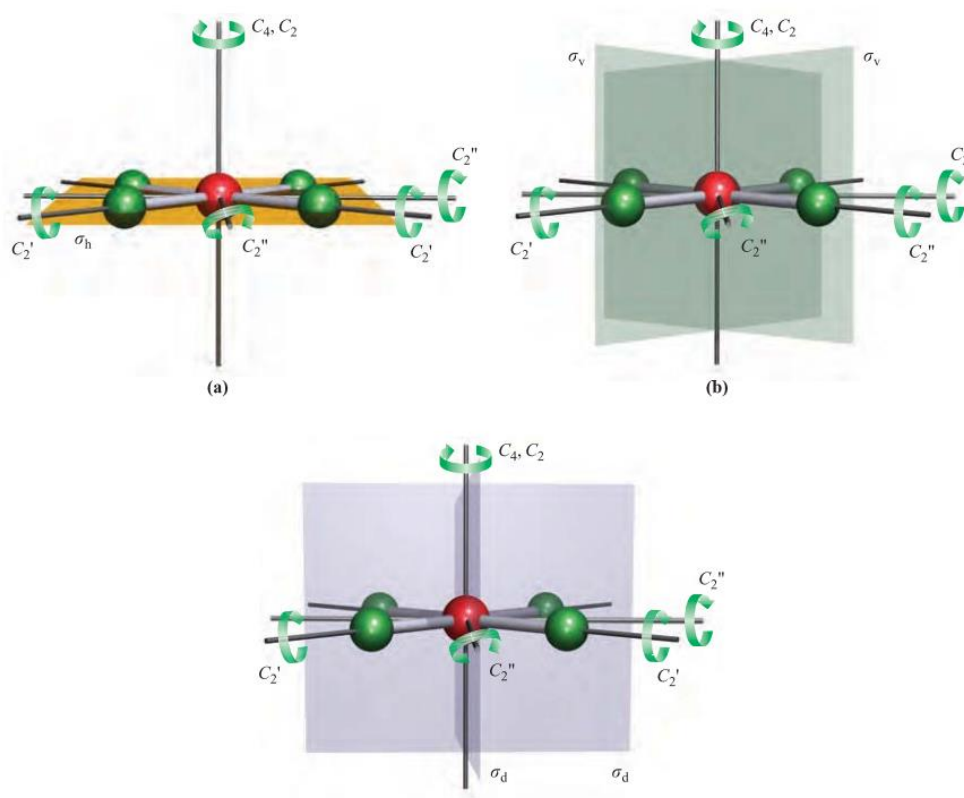


Figure III.5. Molécule plane carrée XeF4. (a) Un axe C_2 coïncide avec l'axe principal (C_4) ; la molécule se trouve dans un plan h qui contient deux axes C_2' et deux C_2'' . (b) Chacun des deux plans v contient l'axe C_4 et un axe C_2' . (c) chacun des deux plans d contient l'axe C_4 et un axe C_2'' .

3.3.1.3 Centre de symétrie : Réflexion à travers un centre de symétrie (centre d'inversion)

Si la réflexion de toutes les parties d'une molécule à travers le centre de la molécule produit une configuration indiscernable, le centre est un centre de symétrie, également appelé centre d'inversion; il est désigné par le symbole i (Figure III.6.)

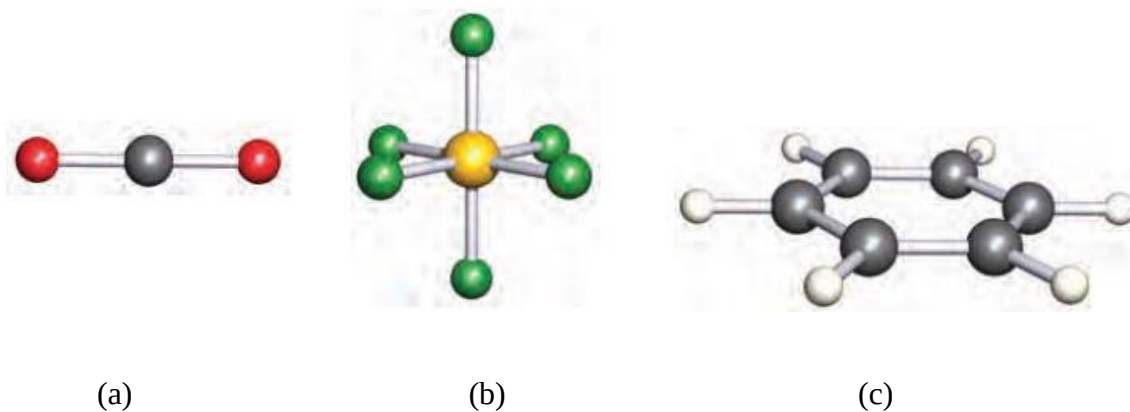


Figure III.6. Molécules possédant centre d'inversion. (a) CO_2 , (b) SF_6 and (c) C_6H_6 .

La théorie des groupes est un outil qui nous aide à trouver les fréquences et modes de vibration pour une forme géométrique donnée. Elle permet de simplifier l'écriture de l'Hamiltonien d'une molécule en exploitant ses symétries. Elle permet de calculer les orbitales moléculaires comme somme d'orbitales atomiques.

En spectroscopie vibrationnelle, elle permet de prédire le type de déformation que peut subir une molécule et selon la symétrie de sa déformation elle permet de prévoir si une transition peut être visible dans les spectres *IR* et/ou *Raman*.

La théorie des groupes est également très utilisée en physique théorique.

3.3.2 Opérations de symétrie :

1- L'identité E .

2- Rotation propre $C_n = C \left(\alpha = \frac{2\pi}{n} \right)$, avec n le nombre de noyaux.

En général : $C_n^k = C \left(\alpha = k \frac{2\pi}{n} \right)$.

3- Symétrie par rapport aux plan σ .

a) Si σ contient l'axe de rotation principale, alors σ est un plan vertical (σ_v).

b) Si σ perpendiculaire au l'axe de rotation principale, alors σ est un plan horizontal (σ_h).

Elle engendre deux opérateurs : $\sigma, \sigma^2 \equiv E$.

En général : $\sigma^n = \begin{cases} E : n \text{ pair} \\ \sigma : n \text{ impair} \end{cases}$

4- Rotation impropre $S_n = \sigma_h C_n$.

5- Symétrie point i

3.3.3 Représentation des différentes symétries dans l'espace physique :

Soit R une symétrie de la molécule

$$R\vec{e}_1 = r_{11}\vec{e}_1 + r_{21}\vec{e}_2 + r_{31}\vec{e}_3$$

$$R\vec{e}_2 = r_{12}\vec{e}_1 + r_{22}\vec{e}_2 + r_{32}\vec{e}_3$$

$$R\vec{e}_3 = r_{13}\vec{e}_1 + r_{23}\vec{e}_2 + r_{33}\vec{e}_3$$

$$\vec{P} = x_1\vec{e}_1 + x_2\vec{e}_2 + x_3\vec{e}_3$$

$$R\vec{P} = \vec{P}' = x'_1\vec{e}_1 + x'_2\vec{e}_2 + x'_3\vec{e}_3$$

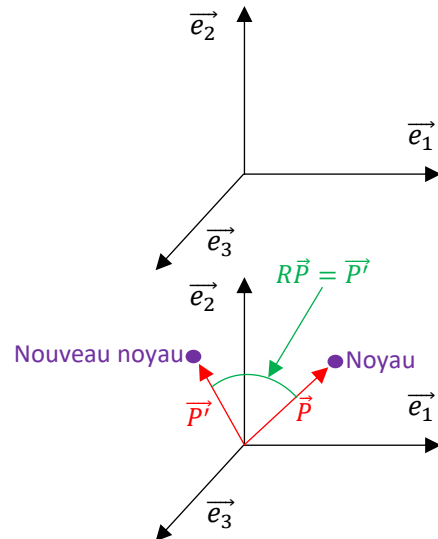
$$R(x_1\vec{e}_1 + x_2\vec{e}_2 + x_3\vec{e}_3) = \vec{P}'$$

$$x_1 R\vec{e}_1 + x_2 R\vec{e}_2 + x_3 R\vec{e}_3 = x'_1\vec{e}_1 + x'_2\vec{e}_2 + x'_3\vec{e}_3$$

$$x_1(r_{11}\vec{e}_1 + r_{21}\vec{e}_2 + r_{31}\vec{e}_3) + x_2(r_{12}\vec{e}_1 + r_{22}\vec{e}_2 + r_{32}\vec{e}_3) + x_3(r_{13}\vec{e}_1 + r_{23}\vec{e}_2 + r_{33}\vec{e}_3)$$

$$= x'_1\vec{e}_1 + x'_2\vec{e}_2 + x'_3\vec{e}_3$$

$$(r_{11}x_1 + r_{12}x_2 + r_{13}x_3)\vec{e}_1 + (r_{21}x_1 + r_{22}x_2 + r_{23}x_3)\vec{e}_2 + (r_{31}x_1 + r_{32}x_2 + r_{33}x_3)\vec{e}_3$$



$$= x'_1 \vec{e}_1 + x'_2 \vec{e}_2 + x'_3 \vec{e}_3$$

$$\begin{cases} x'_1 = r_{11}x_1 + r_{12}x_2 + r_{13}x_3 \\ x'_2 = r_{21}x_1 + r_{22}x_2 + r_{23}x_3 \\ x'_3 = r_{31}x_1 + r_{32}x_2 + r_{33}x_3 \end{cases}$$

$$R = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix}$$

1- L'identité $R = E$:

$$E\vec{e}_1 = 1\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$

$$E\vec{e}_2 = 0\vec{e}_1 + 1\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \quad \rightarrow \quad E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$E\vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 1\vec{e}_3$$

2- Rotation propre autour de $\vec{e}_3$:

$$C(\alpha)\vec{e}_1 = \cos(\alpha)\vec{e}_1 + \sin(\alpha)\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$

$$C(\alpha)\vec{e}_2 = -\sin(\alpha)\vec{e}_1 + \cos(\alpha)\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$

$$C(\alpha)\vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 1\vec{e}_3$$

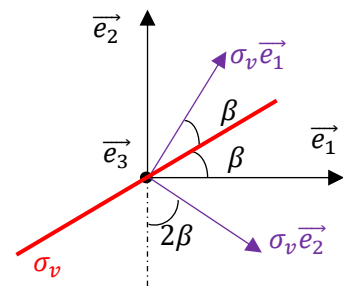
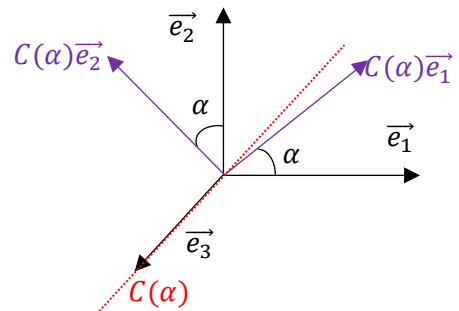
$$C(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

3- Symétrie par rapport à un plan contenant $\vec{e}_3$:

$$\sigma_v\vec{e}_1 = \cos(2\beta)\vec{e}_1 + \sin(2\beta)\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$

$$\sigma_v\vec{e}_2 = \sin(2\beta)\vec{e}_1 - \cos(2\beta)\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$

$$\sigma_v\vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 1\vec{e}_3$$



$$\sigma_v(\beta) = \begin{pmatrix} \cos(2\beta) & \sin(2\beta) & 0 \\ \sin(2\beta) & -\cos(2\beta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

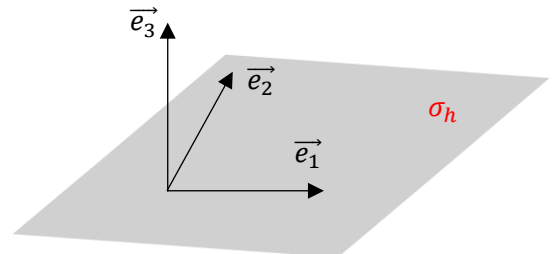
4- Symétrie par rapport à un plan perpendiculaire au $\vec{e}_3$:

$$\sigma_h \vec{e}_1 = 1\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$

$$\sigma_h \vec{e}_2 = 0\vec{e}_1 + 1\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$

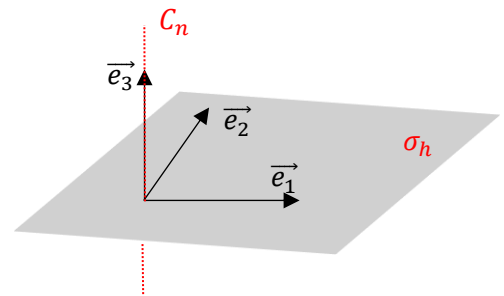
$$\sigma_h \vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 - 1\vec{e}_3$$

$$\sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



Rotation impropre S_n :

$$S_n = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



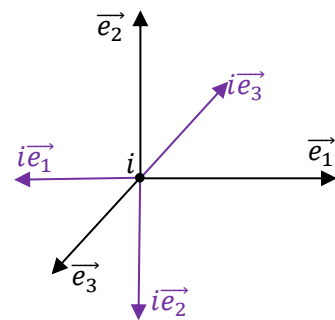
5- Symétrie par rapport à un point i :

$$i\vec{e}_1 = -1\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$

$$i\vec{e}_2 = 0\vec{e}_1 - 1\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$

$$i\vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 - 1\vec{e}_3$$

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



3.3.4 Groupes ponctuels moléculaires :

Décrire une molécule par une liste de toutes ses opérations de symétrie est long !

Alors on utilise un système de classification. Pour cela il faut identifier des éléments clefs de symétrie d'une molécule.

Ces éléments caractéristiques définissent un groupe particulier possédant plusieurs éléments de symétrie différents.

Chaque classification est abrégée par un symbole (symbole de **Schönflies**). Celui-ci représente une collection d'opérations de symétrie. Il représente un **groupe ponctuel**.

- 1- Groupe $C_s = \{E, \sigma_h\}$
- 2- Groupe $C_i = \{E, i\}$
- 3- Groupe $C_n = \{E, C_1, C_2, \dots, C_n^n \equiv E\}$
- 4- Groupe $C_{nh} = C_n \otimes \{\sigma_h\}$
- 5- Groupe $C_{nv} = C_n \otimes \{n\sigma_v\}$
- 6- Groupe D_n : ils contiennent un axe de rotation C_n et $nC_2' \perp$ à celui-ci.
- 7- Groupe $D_{nh} = D_n \otimes \{\sigma_h\}$

Qui contient alors :

- L'axe de rotation C_n .
- $nC_2' \perp$ à C_n .
- Le plan σ_h et
- n autres plans (σ_v et σ_d)

Remarque : Si n est pair, le groupe contient nécessairement un centre d'inversion i .

8- Groupe D_{nd} : À partir du groupe ponctuel D_n si l'on trouve une série de n plans verticaux on obtient un groupe ponctuel D_{nd} qui contient :

- les axes de rotation C_n .

- $nC'_2 \perp$ à C_n .

- n plans σ_d .

- S_n

Remarque : Si n est pair, le groupe contient nécessairement un centre d'inversion i .

9- Groupe S_{2n} :

- Si n pair :

$S_2 : S_2 \equiv i \rightarrow$ Groupe C_i .

$S_4 : S_4, S_4^2 \equiv C_2, S_4^3, S_4^4 \equiv E$.

S_4, C_2, S_4^3, E forme un groupe.

- Si n impair : donc on parle seulement des groupes C_{nh}

Pour $S_3 : S_3, S_3^2 \equiv C_3, S_3^3 \equiv \sigma_h, S_3^4 \equiv C_3, S_3^5, S_3^6 \equiv E$.

Pour $C_{3h} : C_3, C_3^2, \sigma_h, S_3, S_3^5, E$.

On remarque que $S_3 = C_{3h}$.

10- Groupe T_d : contient 3 axes S_4 , 4 axes C_3 et 6 plans de symétrie σ_d . Il contient aussi des éléments engendrés par ceux-ci (24 opérations de symétrie).

11- Groupe O_h : 3 axes C_4 (également S_4), 4 axes C_3 (également S_6), 6 axes C'_2 , 3 plans σ_h , 6 plans σ_d et centre d'inversion i . Il contient aussi des éléments engendrés par ceux-ci (48 opérations de symétrie).

12- Groupe K_h : contient un nombre infini d'axes C_∞ et un centre d'inversion i . Il contient aussi des éléments engendrés par ceux-ci.

13- Groupe I_h : il contient 20 triangles équilatéraux, disposés dans une structure à trois dimensions.

3.3.5 Règles pour éléments formant un groupe :

- 1- La combinaison de deux éléments d'un groupe doit être un élément du groupe.
- 2- Un élément du groupe doit laisser la molécule inchangée : (identité) E .
- 3- La combinaison des éléments d'un groupe doit être associative : $A.(B.C) = (A.B).C$
- 4- Chaque élément doit posséder un élément inverse (qui est aussi élément du groupe) $A.A^{-1} = A^{-1}.A = E$.

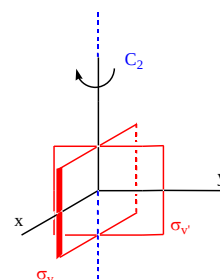
3.3.6 Groupe abélien et non-abélien :

Les groupes ponctuels de symétrie peuvent se partager en deux catégories :

- Si la multiplication est commutative : $A.B = B.A \rightarrow$ le groupe est abélien.
- Si la multiplication n'est pas commutative : $A.B \neq B.A \rightarrow$ le groupe est non-abélien.

Exemple : la molécule H_2O

Opérations de symétrie : $E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$



Est-ce que ces opérations forment un groupe ?

Table de multiplication :

	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	σ_v	σ'_v

C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

- Les 16 produits possibles sont tous des éléments du groupe.
- La combinaison des éléments est associative (à vérifier)
- Dans le cas présent : chaque élément est son propre inverse

$\Rightarrow$ Ces 4 éléments forment le groupe C_{2v} .

$$C_2 \cdot \sigma_v = \sigma_v \cdot C_2, \sigma_v \cdot \sigma'_v = \sigma'_v \cdot \sigma_v, \dots \text{etc.}$$

$\Rightarrow C_{2v}$ est un groupe est abélien.

3.3.7 Classe et l'élément conjugué d'un groupe :

Soit $G = \{E, P, Q, \dots\}$, on dit que P est conjugué de Q , s'il existe un élément R tel que :

$$P = R^{-1} \cdot Q \cdot R \Rightarrow R \cdot P \cdot R^{-1} = Q.$$

Exemple : classer les éléments du groupe de la molécule NH_3 (C_{3v}) en classe conjugué.

Les éléments conjugués avec σ_a :

$$E \cdot \sigma_a \cdot E = \sigma_a, C_3^{-1} \cdot \sigma_a \cdot C_3 = \sigma_c, C_3 \cdot \sigma_a \cdot C_3^{-1} = \sigma_b, \sigma_a^{-1} \cdot \sigma_a \cdot \sigma_a = \sigma_a, \sigma_b^{-1} \cdot \sigma_a \cdot \sigma_b = \sigma_c,$$

$$\sigma_c^{-1} \cdot \sigma_a \cdot \sigma_c = \sigma_b.$$

$\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$: sont conjugué et dans même classe.

La même pour les autres, alors on obtient que E forme une classe, C_3, C_3^{-1} et aussi forme une classe.

$G = \{ \{E\}, \{C_3, C_3^{-1}\}, \{\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c\} \}$, le groupe G est composé de 3 classes.

- 1- L'identité E est toujours une classe en soi.
- 2- L'inversion i est toujours une classe en soi.
- 3- La rotation autour de C_n^k et son inverse ($C_n^{-k} = C_n^{n-k}$) sont dans la même classe si :
 - n plans σ_v ou σ_d existent.
 - n axes $C_2' \perp$ à C_n^k existent.
- 4- Règle 3 est aussi valable pour les rotations impropres S_n .
- 5- Dans le groupe C_{nv} tous les σ_v sont dans la même classe. Dans le groupe D_{nh} les σ_v et les σ_d sont dans des classes différentes, une réflexion σ_h est toujours une autre classe.
- 6- Dans le groupe D_{nd} tous les axes $C_2' (\perp \text{ à l'axe principal})$ sont dans la même classe. Dans le groupe D_{nh} les axes $C_2' (\perp \text{ à l'axe principal})$ ne sont pas tous dans la même classe.
- 7- Règle 6 est aussi valable pour les axes impropres de rotation.

3.3.8 Représentation matricielle :

Considérons l'opérations de symétrie :

- Tourner à droite D
- Tourner à gauche G
- Faire demi-tour R
- Rester immobile E

→ Ces quatre opérations forment un groupe.

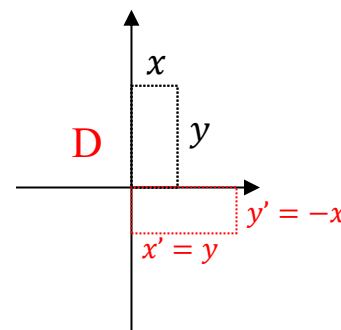
Dans un repère bidimensionnel (2D):

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \rightarrow D \rightarrow \begin{pmatrix} y \\ -x \end{pmatrix}$$

Les coordonnées cartésiennes peuvent être utilisées comme base mathématique de la représentation.

Par la notation matricielle on a :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ -x \end{pmatrix}$$



Représentation matricielle de chacune des opérations de symétrie :

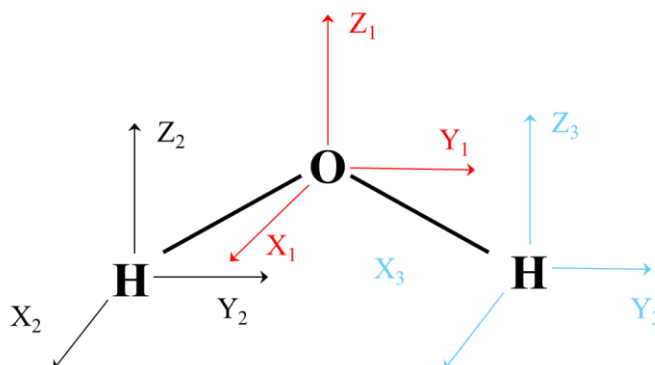
$$D = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, G = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, R = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

L'élément inverse est l'élément qui permet de faire un retour en arrière sur une opération, c'est-à-dire que l'on retourne à la case de départ.

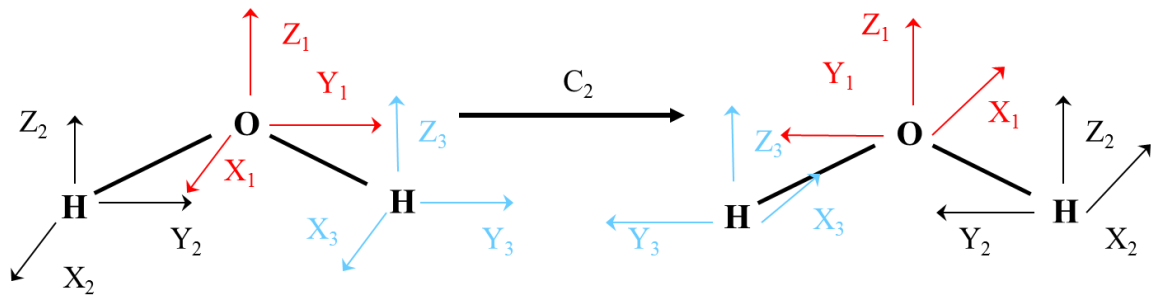
Pour ce groupe l'élément inverse de G est D :

$$D \cdot G = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = E.$$

Exemple : La molécule d'eau (C_{2v}) :



X_a, Y_a, Z_a : coordonnées de déplacement de chaque atome ($a = 1,2,3$) dans un repère cartésien.



La matrice qui représente la transformation des 9 coordonnées:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 \\ -y_1 \\ z_1 \\ -x_3 \\ -y_3 \\ z_3 \\ -x_2 \\ -y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$$

3.3.9 Représentation irréductible :

Soit par exemple la matrice (3×3) qui détermine une représentation de l'opération $C(\alpha)$.

$$C(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

On remarque que la matrice est diagonale par bloc, alors la matrice est constituée de deux «sous»-matrices.

Donc peut être **réduite** en deux matrices plus petites.

- Une représentation matricielle qui peut être réduite est appelée **représentation réductible**.

- Une représentation qui ne peut pas être réduite en des représentations de plus petite dimension est appelée **représentation irréductible**.

3.3.10 Cœur de la théorie des groupes :

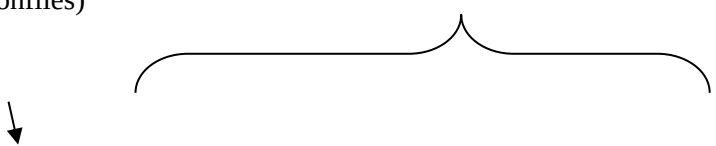
1. Nous pouvons représenter mathématiquement une molécule (généralement à l'aide des coordonnées de ses atomes). Cette description mathématique de la molécule forme **une base** pour les opérations de symétrie.
2. A l'aide de cette base nous pouvons créer des **représentations mathématiques** des opérations de symétrie à l'aide de règles simples.
3. Les représentations mathématiques sont soit **réductibles**, soit **irréductibles**. Toute représentation réductible peut être exprimée comme une combinaison de représentations irréductibles.
4. Les représentations peuvent être exprimées simplement par des nombres appelés **caractères**.
5. Les représentations irréductibles de tous les groupes ponctuels courants ont été déterminées. Ces représentations sont regroupées dans des **tables de caractères**.

3.3.11 Table de caractère :

Le caractère est la trace de la matrice.

Nom du groupe
(Symbole de
Schönflies)

Éléments de symétrie, **réunis en classes**



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2

A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz



RI. associées aux
symboles de
Mulliken

Caractères des RI.

Bases de représentations
couramment utilisées

3.3.12 Nomenclature de Mulliken :

- Les lettres A et B sont utilisées pour les espèces symétrique et antisymétrique de la rotation autour de l'axe de **plus grand ordre** respectivement.
- La lettre E est utilisée pour les espèces doublement dégénérées cad le caractère est égal à 2 par rapport à l'identité.
- La lettre T ou F est utilisée pour une dégénérescence d'ordre 3 c.à.d. le caractère est égal à 3 par rapport à l'identité.
- Les indices 1 et 2 sont utilisés pour indiquer un caractère positif ou négatif respectivement par rapport au plan de symétrie vertical σ_v (ou dièdre σ_d).
- Les indices g ou u indiquent un caractère positif ou négatif respectivement par rapport au centre d'inversion (groupe C_{2h} par exemple).
- Un prime (') ou deux primes (") indiquent si la représentation irréductible est symétrique ou antisymétrique par rapport au plan de réflexion σ_h :
 - A' : caractère $\chi(\sigma_h) = 1$
 - A'' : caractère $\chi(\sigma_h) = -1$
- On distingue deux types de caractères:

- Les RI de *dim.* 1 sont notées soit par A ou B :
 - Si C_n est symétrique $= 1 \rightarrow A$.
 - Si C_n est antisymétrique $= -1 \rightarrow B$.
- Les RI de *dim.* 2 sont notées par E (attention, cette E n'est pas l'identité).
- Les RI de *dim.* 3 sont notées par F ou T .

3.3.13 Propriétés des représentations irréductibles :

Soit un groupe moléculaire G qui a g éléments (g : ordre de groupe) ; ces g éléments sont classés en k classes conjuguées.

- 1- Nombre de représentation irréductible est égale aux nombres de classe.
- 2- $n_1, n_2, \dots, n_k$ sont les dimensions respectives des différentes représentations irréductibles $(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_k)$.

$$\sum_{i=1}^k n_i^2 = g$$

Exemple : le groupe C_{3v} de $g = 6$ et $k = 3$

$$\Rightarrow n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 6$$

$\Rightarrow$ Deux RI de dimension 1 et une RI de dimension 2.

- 3- Soit un groupe a g élément et a k classe. Chaque classe a k_i élément :

$$\sum_{i=1}^k g_i \chi_R^{\Gamma_i} \chi_R^{\Gamma_j} = g \delta_{\Gamma_i, \Gamma_j}$$

Exemple :

$C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'\} \rightarrow g = 4$ et $k = 4$

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 = 4$$

$$\rightarrow n_1 = 1 \dim. \Gamma_1 | n_2 = 1 \dim. \Gamma_2 | n_3 = 1 \dim. \Gamma_3 | n_4 = 1 \dim. \Gamma_4.$$

On a 4 RI unidimensionnels

C_{2v}	$1E$	$1C_2$	$1\sigma_v$	$1\sigma'_v$
Γ_1	1	$\chi_{C_2}^{\Gamma_1}$	$\chi_{\sigma_v}^{\Gamma_1}$	$\chi_{\sigma'_v}^{\Gamma_1}$
Γ_2	1	$\chi_{C_2}^{\Gamma_2}$	$\chi_{\sigma_v}^{\Gamma_2}$	$\chi_{\sigma'_v}^{\Gamma_2}$
Γ_3	1	$\chi_{C_2}^{\Gamma_3}$	$\chi_{\sigma_v}^{\Gamma_3}$	$\chi_{\sigma'_v}^{\Gamma_3}$
Γ_4	1	$\chi_{C_2}^{\Gamma_4}$	$\chi_{\sigma_v}^{\Gamma_4}$	$\chi_{\sigma'_v}^{\Gamma_4}$

$$\sum_{i=1}^4 g_i \chi_R^{\Gamma_i} \chi_R^{\Gamma_j} = 4 \delta_{\Gamma_i, \Gamma_j}$$

$$1 - \Gamma_1 = \Gamma_1$$

$$1 \times 1 \times 1 + 1 \times \chi_{C_2}^{\Gamma_1} \times \chi_{C_2}^{\Gamma_1} + 1 \times \chi_{\sigma_v}^{\Gamma_1} \times \chi_{\sigma_v}^{\Gamma_1} + 1 \times \chi_{\sigma'_v}^{\Gamma_1} \times \chi_{\sigma'_v}^{\Gamma_1} = 4$$

$$1 - \Gamma_1 = \Gamma_2$$

$$1 \times 1 \times 1 + 1 \times \chi_{C_2}^{\Gamma_1} \times \chi_{C_2}^{\Gamma_2} + 1 \times \chi_{\sigma_v}^{\Gamma_1} \times \chi_{\sigma_v}^{\Gamma_2} + 1 \times \chi_{\sigma'_v}^{\Gamma_1} \times \chi_{\sigma'_v}^{\Gamma_2} = 0$$

Et ainsi de suite.

3.3.14 caractère de chaque type de symétrie :

	Rotation propre	Rotation impropre
Symétrie	E, C_n	S_n, i, σ
Le caractère χ_R	$1 + 2\cos(\alpha)$	$-1 + 2\cos(\alpha)$

	Avec : $\begin{cases} \text{pour } E, \alpha = 2\pi \\ \text{pour } C_n, \forall \alpha \end{cases}$	Avec : $\begin{cases} \text{pour } i, \alpha = \pi \\ \text{pour } \sigma, \alpha = 2\pi \\ \text{pour } S_n, \forall \alpha \end{cases}$
--	--	---

Réduction d'une RR :

Soit une $RR\Gamma$ a des $RI\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$

$$\Gamma_{RR} = \bigoplus_{\mu=1}^k a_{\mu} \Gamma_{\mu} = a_1 \Gamma_1 \oplus a_2 \Gamma_2 \oplus \dots$$

$$\Rightarrow \chi(R) = a_1 \chi(\Gamma_1) + a_2 \chi(\Gamma_2) + \dots$$

Les a_{μ} sont données par cette formule :

$$a_{\mu} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{\mu} \chi_i^{\Gamma_{RR}}$$

Exemple :

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
$\chi(R)$	3	-1	1	1

$$\Gamma_{RR} = \bigoplus_{\mu=1}^4 a_{\mu} \Gamma_{\mu} = a_1 A_1 \oplus a_2 A_2 \oplus a_3 B_1 \oplus a_4 B_2$$

$$a_1 = \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 3 + 1 \times 1 \times (-1) + 1 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 1] = 1$$

De même façon on trouve que : $a_2 = 0 \mid a_3 = 1 \mid a_4 = 1$

$$\Rightarrow \Gamma_{RR} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$

$$\Gamma_{RR} = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \\ \cdot & \cdot \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{bmatrix} \right\}$$

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
$\chi(R)$	3	-1	1	1

$$1 + 1 + 1 = 3 \quad | \quad 1 - 1 - 1 = -1 \quad | \quad 1 + 1 - 1 = 1 \quad | \quad 1 - 1 + 1 = 1$$

3.3.15 Méthode de calcul du caractère d'une RR :

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{vib} + \Gamma_{t,r}$$

$$\Gamma_{tot} = \left[\begin{array}{c} \overbrace{[\Gamma_{vib}] \quad [\Gamma_{t,r}]}^{3n-6} \end{array} \right] \quad n$$

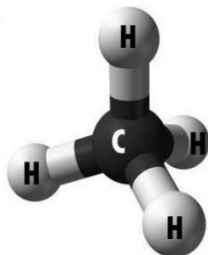
n

Si n_R est le nombre de noyaux non déplacé par R .

- $\chi_{tot}(R) = n_R \cdot \chi(R)$
- $\chi_{t,r}(R) = 2\chi(R)$ Si $R = C_n$ (Rotation propre $\{E, C_n\}$)

- $\chi_{t,r}(R) = 0$ Si $R = S_n$ (Rotation impropre $\{\sigma, S_n, i\}$)
- $\chi_{vib}(R) = (n_R - 2)\chi(R)$ (Rotation propre $\{E, C_n\}$)
- $\chi_{vib}(R) = n_R \cdot \chi(R)$ (Rotation impropre $\{\sigma, S_n, i\}$)
-

Exemple : la molécule CH_4



T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - y^2 - z^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)
n_R	5	2	1	1	3		
$\chi(R)$	3	0	-1	-1	1		
$\chi_{vib}(R)$	9	0	1	-1	3		
$\chi_{t,r}(R)$	6	0	-2	0	0		
$\chi_{tot}(R)$	15	0	-1	-1	3		

Après les calculs on trouve :

$$\Gamma_{vib} = A_1 \oplus E \oplus 2T_2$$

La molécule a 4 fréquences fondamentale de vibration.

L'activité en *IR* et en *Raman* :

Γ_{vib}	A_1	E	$2T_2$
<i>IR</i>	—	—	+
<i>Raman</i>	+	+	+

$$\Gamma_{t,r} = T_1 \oplus T_2$$

Où trouver directement Γ_t et Γ_r ($\Gamma_{t,r} = \Gamma_t + \Gamma_r$) à partir de la table de caractère :

On a (R_x, R_y, R_z) dans la ligne de T_1 , alors : $\Gamma_r = T_1$.

Si aucune parenthèse, alors $\Gamma_r = 3T_1$.

On a (x, y, z) dans la ligne de T_2 , alors : $\Gamma_t = T_2$.

Donc :

$$\Gamma_{t,r} = T_1 \oplus T_2$$

La molécule a 2 fréquences fondamentale de translation et rotation.

$$\Gamma_{tot} = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2$$

On remarque que :

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{vib} + \Gamma_{t,r}$$

3.3.16 Fréquences et les modes de vibration moléculaires :

- Pour les molécules non linéaires, on a $3N - 6$ fréquences de vibration.
- Pour les molécules linéaires, on a $3N - 5$ fréquences de vibration.

La dégénérescence de fréquences :

- Les fréquences de RI de A et B est non dégénérée.
- Les fréquences de RI de E est doublement dégénéré.
- Les fréquences de RI de T est triplement dégénéré.

Le nombre des modes de vibration est la somme des dégénérescences des fréquences de vibration.

Exemple 01 : la molécule d'eau H_2O

La molécule d'eau appartient à groupe C_{2v} .

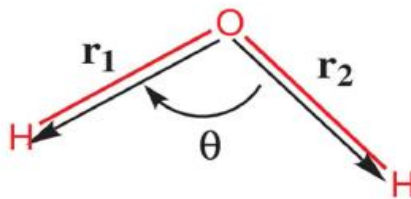
Après les calculs on trouve que la RI est :

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 \oplus B_1$$

On a 3 fréquences de vibration non dégénérée

Alors on a 3 modes de vibration.

Comment trouver les modes de vibration ?



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
B_1	1	-1	1	-1
r_1	r_1	r_2	r_1	r_2

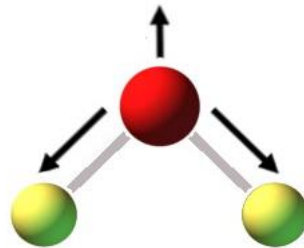
θ	θ	θ	θ	θ
$A_1 \times r_1$	r_1	r_2	r_1	r_2
$B_1 \times r_1$	r_1	$-r_2$	r_1	$-r_2$
$A_1 \times \theta$	θ	θ	θ	θ
$B_1 \times \theta$	θ	$-\theta$	θ	$-\theta$

Les modes de vibration de la molécule d'eau sont :

D'élongation :

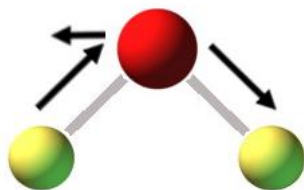
Les fréquences de A_1 :

$A_1 \times r_1 = 2r_1 + 2r_2 = 2(r_1 + r_2) \rightarrow$ Le mouvement de r_1 et r_2 est d'élongation symétrique.



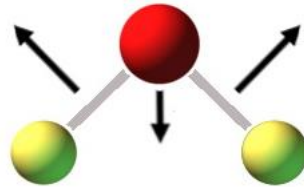
Les fréquences de B_1 :

$B_1 \times r_1 = 2r_1 - 2r_2 = 2(r_1 - r_2) \rightarrow$ Le mouvement de r_1 et r_2 est d'élongation antisymétrique.



Déformation :

$A_1 \times \theta = 4\theta \rightarrow \theta$ est varié (déformation).



$B_1 \times \theta = 0 \rightarrow$ est constante.

Exemple 02 : la molécule d'ammoniac NH_3

La molécule d'ammoniac appartient à groupe C_{3v} .

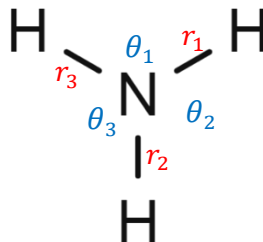
Après les calculs on trouve que la RI est :

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 \oplus 2E$$

On a 4 fréquences de vibration :

- 2 fréquences de A_1 non dégénérée.
- 2 fréquences de E doublement dégénérée.

Alors on a 6 modes de vibration.



C_{3v}	E	$C_3(z)$	$C_3^2(z)$	σ_v	σ_v	σ_v
----------	-----	----------	------------	------------	------------	------------

Les de	A_1	1	1	1	1	1	1	modes
	E	2	-1	-1	0	0	0	
	r_1	r_1	r_2	r_3	r_1	r_2	r_3	
	θ_1	θ_1	θ_2	θ_3	θ_1	θ_2	θ_3	
	$A_1 \times r_1$	r_1	r_2	r_3	r_1	r_2	r_3	
	$E \times r_1$	$2r_1$	$-r_2$	$-r_3$	0	0	0	
	$A_1 \times \theta_1$	θ_1	θ_2	θ_3	θ_1	θ_2	θ_3	
	$E \times \theta_1$	$2\theta_1$	$-\theta_2$	$-\theta_3$	0	0	0	

vibration de la molécule d'ammoniac sont :

D'élongation :

Les fréquences de A_1 :

$A_1 \times r_1 = 2r_1 + 2r_2 + 2r_3 = 2(r_1 + r_2 + r_3) \rightarrow$ Le mouvement de r_1, r_2 et r_3 est d'élongation symétrique.

$E \times r_1 = 2r_1 - r_2 - r_3$ puisque E est doublement dégénérée, alors on applique C_3 sur ce résultat et on obtient :

$$C_3(2r_1 - r_2 - r_3) = -r_1 + 2r_2 - r_3$$

$$E \times r_1 - C_3(2r_1 - r_2 - r_3) = 3(r_1 - r_2)$$

Finalement, pour E on a deux types d'élongation antisymétrique : $2r_1 - r_2 - r_3$ et $r_1 - r_2$.

Déformation :

$A_1 \times \theta_1 = 2\theta_1 + 2\theta_2 + 2\theta_3 = 2(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3) \rightarrow$ déformation par des angles égaux.

$E \times \theta_1 = 2\theta_1 - \theta_2 - \theta_3$ puisque E est doublement dégénérée, alors on applique C_3 sur ce résultat et on obtient :

$$C_3(2\theta_1 - \theta_2 - \theta_3) = -\theta_1 + 2\theta_2 - \theta_3$$

$$E \times \theta_1 - C_3(2\theta_1 - \theta_2 - \theta_3) = 3(\theta_1 - \theta_2)$$

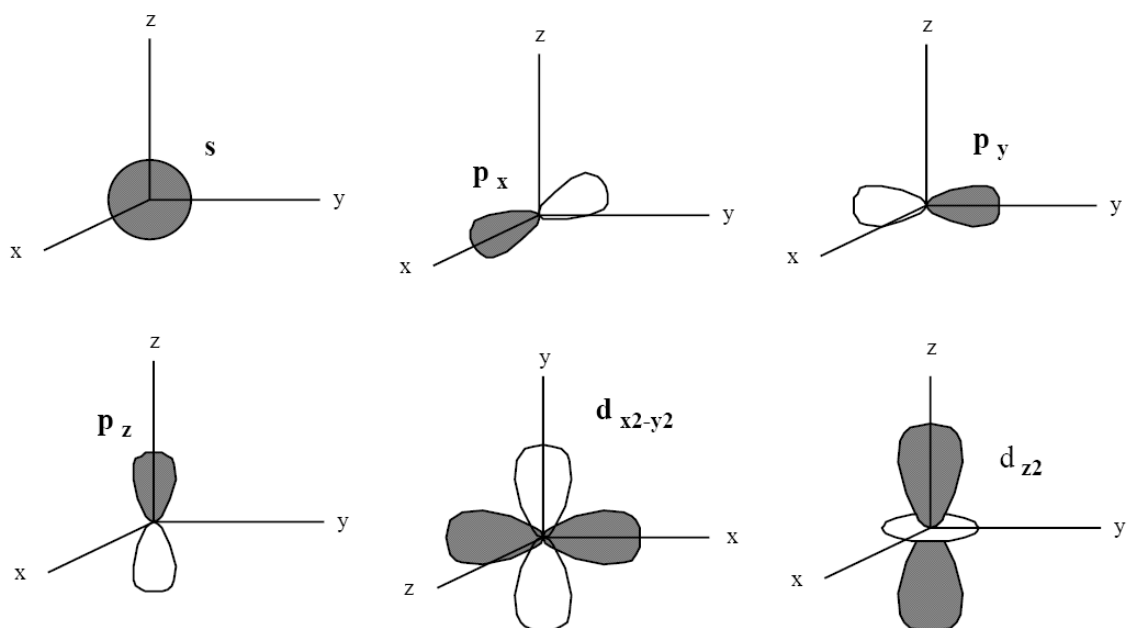
Finalement, pour E on a deux types de déformation : $2\theta_1 - \theta_2 - \theta_3$ et $\theta_1 - \theta_2$.

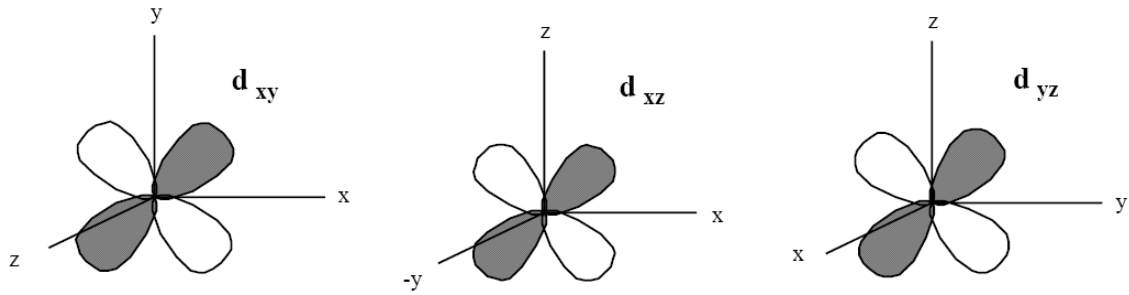
Remarque : un peu difficile pour désigner et imaginer les modes de vibration de cette molécule, alors pour avoir les vibrations de NH_3 , visitez ce

lien : <http://www.chemtube3d.com/vibrationsNH3.htm>

Construction d'orbitales moléculaires :

Les orbitales moléculaires (MO) sont généralement exprimées par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ($LCAO$) centrées sur les différents atomes constituant la molécule :





Les orbitales atomiques (AO) sont de la forme:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

On écrit une orbitale moléculaire (OM) Ψ_i comme une somme d'orbitales atomiques (OA) φ_{ij} pondérées par des coefficients numériques :

$$\Psi_i = \sum c_{ij} \varphi_{ij}$$

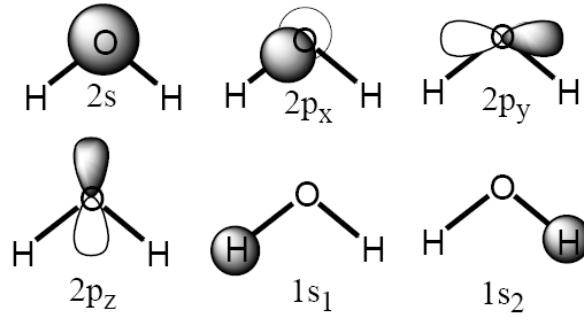
Avec : c_{ij} sont les coefficients LCAO

Type d'orbital :

$$s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$$

Exemple : la molécule d'eau

Les orbitales moléculaires de la molécule d'eau dans l'approximation LCAO sont une combinaison linéaire des six OA de valence du système : ce sont des éléments d'un espace vectoriel à six dimensions admettant ces six OA comme base. On peut construire sur cette base une représentation du groupe C_{2v} . Pour établir la matrice de chaque opération, il faut regarder en quelle OA se transforme chaque OA de la base. Chaque OA de l'atome central est transformée en elle-même ou en son opposé dans toutes les opérations.



$$E \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi(E) = 6$$

$$C_2 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi(C_2) = 0$$

$$\sigma_v \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi(\sigma_v) = 4$$

$$\sigma_v' \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi(\sigma_v') = 2$$

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
$\chi(R)$	6	0	4	2

$$a_{A_1} = \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 6 + 1 \times 1 \times 0 + 1 \times 1 \times 4 + 1 \times 1 \times 2] = 3$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 6 + 1 \times 1 \times 0 + 1 \times (-1) \times 4 + 1 \times (-1) \times 2] = 0$$

$$a_{B_1} = \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 6 + 1 \times (-1) \times 0 + 1 \times 1 \times 4 + 1 \times (-1) \times 2] = 2$$

$$a_{B_2} = \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 6 + 1 \times (-1) \times 0 + 1 \times (-1) \times 4 + 1 \times 1 \times 2] = 1$$

$\Gamma = 3A_1 \oplus 2B_1 \oplus B_2$ Alors on a 6 types OM

	E	C_2	σ_v	σ'_v
s_H	s_H	s'_H	s_H	s'_H
s'_H	s'_H	s_H	s'_H	s_H
s_o	s_o	s_o	s_o	s_o
p_x	p_x	$-p_x$	p_x	$-p_x$
p_y	p_y	$-p_y$	$-p_y$	p_y
p_z	p_z	p_z	p_z	p_z

Par rapport à la symétrie A_1 :

$$\varphi(s_H) = s_H + s'_H + s_H + s'_H = 2(s_H + s'_H)$$

$$\varphi(s'_H) = s'_H + s_H + s'_H + s_H = 2(s_H + s'_H)$$

$$\varphi(s_o) = s_o + s_o + s_o + s_o = 4s_o$$

$$\varphi(p_x) = p_x - p_x + p_x - p_x = 0$$

$$\varphi(p_y) = p_y - p_y - p_y + p_y = 0$$

$$\varphi(p_z) = p_z + p_z + p_z + p_z = 4p_z$$

Par rapport à la symétrie B_1 :

$$\varphi(s_H) = s_H - s'_H + s_H - s'_H = 2(s_H - s'_H)$$

$$\varphi(s'_H) = s'_H - s_H + s'_H - s_H = 2(s_H - s'_H)$$

$$\varphi(s_o) = s_o - s_o + s_o - s_o = 0$$

$$\varphi(p_x) = p_x + p_x + p_x + p_x = 4p_x$$

$$\varphi(p_y) = p_y + p_y - p_y - p_y = 0$$

$$\varphi(p_z) = p_z - p_z + p_z - p_z = 0$$

Par rapport à la symétrie B_2 :

$$\varphi(s_H) = s_H - s'_H - s_H + s'_H = 0$$

$$\varphi(s'_H) = s'_H - s_H - s'_H + s_H = 0$$

$$\varphi(s_o) = s_o - s_o - s_o + s_o = 0$$

$$\varphi(p_x) = p_x + p_x - p_x - p_x = 0$$

$$\varphi(p_y) = p_y + p_y + p_y + p_y = 4p_y$$

$$\varphi(p_z) = p_z - p_z - p_z + p_z = 0$$

Après la normalisation des fonctions d'onde :

Par rapport à la symétrie A_1 :

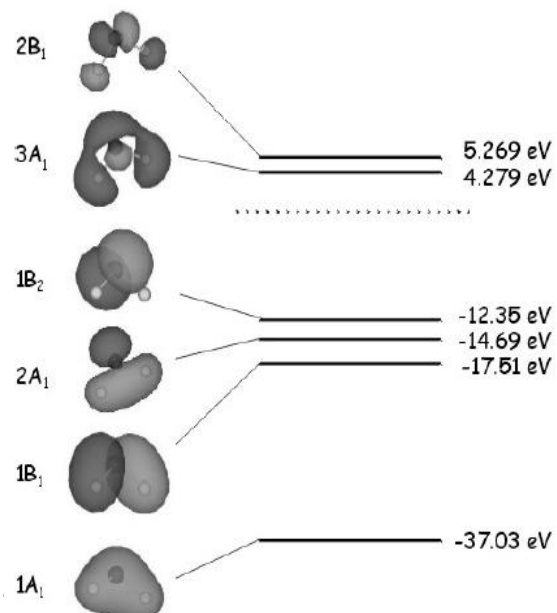
$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_H + s'_H)$$

$$\varphi_2 = s_o$$

$$\varphi_3 = p_z$$

Par rapport à la symétrie B_1 :

$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_H - s'_H)$$



$$\varphi_5 = p_x$$

Par rapport à la symétrie B_2 :

$$\varphi_6 = p_y$$

Finalement on obtient :

Trois types OM pour la symétrie A_1 :

$$\Psi(A_1) = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3$$

Deux types OM pour la symétrie B_1 :

$$\Psi(B_1) = c_4\varphi_4 + c_5\varphi_5$$

Un seul type OM pour la symétrie B_2 :

$$\Psi(B_2) = c_6\varphi_6$$

Les orbitales $LCAO$ déterminées sont une approximation des vraies orbitales moléculaires de l'eau. Comme nous l'avons montré en utilisant la théorie des groupes, les orbitales moléculaires A_1 impliquent les orbitales atomiques $2s$ et $2p_z$ et la somme $(s_H + s'_H)$ des orbitales $1s$ de l'hydrogène. Les orbitales moléculaires B_1 impliquent l'orbitale oxygène $2p_x$ et la différence $(s_H - s'_H)$ des deux orbitales hydrogène $1s$, et l'orbitale moléculaire B_2 est essentiellement une orbitale atomique oxygène $2p_y$.

Calculer les coefficients c_i :

On a, par exemple, la molécule diatomique A_2 :

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

Le but du calcul va être de minimiser l'énergie E associée à cette fonction d'essai en faisant varier les coefficients c_1 et c_2 qui sont inconnus.

$$H|c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2\rangle = E|c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2\rangle$$

On multiplie à gauche par le bra $\langle\varphi_1|$:

$$c_1\langle\varphi_1|H|\varphi_1\rangle + c_2\langle\varphi_1|H|\varphi_2\rangle = c_1E\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle + c_2E\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle$$

On multiplie à droite par le bra $\langle\varphi_2|$:

$$c_1\langle\varphi_2|H|\varphi_1\rangle + c_2\langle\varphi_2|H|\varphi_2\rangle = c_1E\langle\varphi_2|\varphi_1\rangle + c_2E\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle$$

On va définir quelques types d'intégrales pour simplifier les expressions :

$\langle\varphi_i|H|\varphi_i\rangle = H_{ii}$: l'intégrales coulombiennes.

$\langle\varphi_i|H|\varphi_j\rangle = H_{ij} = \langle\varphi_j|H|\varphi_i\rangle = H_{ji}$: l'intégrale de résonance.

$H_{ij} = H_{ji}$ car H est hermétique.

$\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle = S_{12} = \langle\varphi_2|\varphi_1\rangle = S_{21}$: l'intégrale de recouvrement.

$$\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle = S_{11} = \langle\varphi_2|\varphi_2\rangle = S_{22} = 1$$

Alors on écrit :

$$c_1H_{11} + c_2H_{12} = c_1E + c_2ES_{12} \Rightarrow c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

$$c_1H_{12} + c_2H_{22} = c_1ES_{12} + c_2E \Rightarrow c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - E) = 0$$

C'est deux équation linéaires et homogènes sont appelées équations séculaires.

On a deux possibilités de solution :

1- La première possibilité :

c_1 et c_2 sont nuls, mais cette solution n'a aucun sens physique, car elle signifie que l'électron aurait une densité de probabilité nulle en tout point de l'espace !

2- La deuxième possibilité :

Le déterminant séculaires est nul :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

On a $H_{11} = H_{22}$

Après la solution, on obtient deux valeurs de l'énergie E , E_1 et E_2 :

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

Les valeurs de E_1 et E_2 sont donc les deux valeurs d'énergie possibles pour un électron appartenant à la molécule diatomique A_2 . A chaque énergie E_i correspond une $OM\Psi_i$.

On peut aisément calculer ces deux $OM\Psi_1$ et Ψ_2 en remplaçant E_1 et E_2 par leurs valeurs dans les deux équations séculaires. On trouve : $c_1 = c_2$ pour la valeur E_1 et $c_1 = -c_2$ pour la valeur E_2 . En tenant compte de la condition de normalisation suivante, on peut obtenir l'expression des OM

$$\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = \langle c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 | c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \rangle = 1$$

$$c_1^2 \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + c_2^2 \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle + 2c_1 c_2 \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 1$$

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12} = 1$$

$$\text{Si } c_1 = c_2 \rightarrow c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}}$$

$$\text{Si } c_1 = -c_2 \rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} \text{ et } c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}}$$

Alors on deux solutions :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} (\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} (\varphi_1 - \varphi_2)$$

Remarques:

L'opérateur d'une rotation de π autour d'un axe C_2 est symbolisée par C_2^1 . L'opération correspondant à l'application de deux opérations C_2^1 peut être symbolisée par C_2^2 .

C_2^2 est équivalent à l'identité E .

C_n^n est équivalent à E (n nombre entier positif).

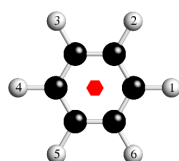
$$C_2^1 \times C_2^1 = C_2^2 = E$$

$$C_n^n = E$$

Si une molécule a plusieurs axes de symétrie. On appelle l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé l'axe principal.

C_6H_6 : l'axe principal de Benzène est l'axe C_6 (Figure 11).

$C_6^2 = C_3^1$, $C_6^3 = C_2^1$, En général, un axe d'ordre pair (>2) contient des axes d'ordre pair moins élevé. Un axe C_8 doit contenir des axes C_4 et C_2 .



De plus dans le benzène, il existe 6 axes C_2 perpendiculaires à l'axe principal.

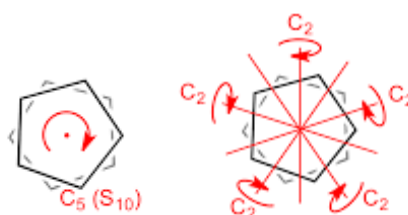


Figure 11. Axes de Symétrie C_6 et C_2 du benzène C_6H_6 .

3.4 Hamiltonien moléculaire

L'Hamiltonien de la molécule polyatomique a pour expression :

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{III-1})$$

Tel que :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2; \quad T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$$

$$V_{n-e} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r_{iI}} \quad , \quad V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad , V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (\text{III-2})$$

Où : ∇_i^2 est le laplacien : $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

$r'_{iI} = |\vec{r}_i - \vec{R}_I|$; $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ et $R_{IJ} = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ où $\vec{r}$ et $\vec{R}$ désignent les positions des électrons et des noyaux, respectivement.

L'équation de Schrödinger moléculaire s'écrit alors :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{III.3})$$

où $\vec{R} \equiv \{\vec{R}_I\}$, $\vec{r} \equiv \{\vec{r}_i\}$, Le premier problème à résoudre va être d'essayer de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ceci est d'autant plus justifié que la masse du noyau est beaucoup plus grande que celle de l'électron.

La fonction d'onde de la molécule $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ peut être développée sur l'ensemble des fonctions propres $\{\Psi_n^e(\vec{r}, \vec{R})\}$ de Hamiltonien électronique $\hat{H}_e$, qui forme une base complète.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \phi_n(\vec{R}) \Psi_n^e(\vec{r}, \vec{R})$$

Où $\{\phi_n(\vec{R})\}$ sont des coefficients paramétriques. En substituant dans l'équation de Schrödinger totale (III.3) on obtient :

$$\sum_n (\hat{T}_N + E_n(\vec{R})) \phi_n(\vec{R}) \Psi_n^e(\vec{r}, \vec{R}) = E \sum_n \phi_n(\vec{R}) \Psi_n^e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{III.4})$$

En multipliant à gauche par $\Psi_n^e(\vec{r}, \vec{R})^*$, et en intégrant sur $\mathbf{r}$ on obtient :

$$(\hat{T}_N + U_N(\vec{R}) - E) \phi_n(\vec{R}) = - \sum_{m \neq n} C_{m,n} \phi_m(\vec{R}) \quad (\text{III.5})$$

Avec:

$$U_N(\vec{R}) = E_n(\vec{R}) + \langle \Psi_n^e(\vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_n^e(\vec{R}) \rangle \quad (\text{III.6})$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, nous supposons les noyaux n'effectuent que des petits mouvements autour d'une position d'équilibre $\vec{R}_e$ et les fonctions électroniques sont pratiquement constantes dans ce voisinage :

$$\Psi_n^e(\vec{r}, \vec{R}) \approx \Psi_n^e(\vec{r}) = \Psi_n^e(\vec{r}, \vec{R}_e) \quad (\text{III.7})$$

Et on suppose aussi que :

$$\langle \Psi_m^e(\vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_m^e(\vec{R}) \rangle = 0 \text{ et } C_{n,m} = 0 \quad (\text{III.8})$$

On doit maintenant résoudre l'équation de Schrödinger électronique pour différentes configurations nucléaires, puis l'équation nucléaire :

$$(\hat{T}_N + U_n(\vec{R}) - E)\Phi(\vec{R}) = 0 \quad (\text{III.9})$$

La fonction d'onde moléculaire totale s'écrit sous la forme d'un produit :

$$\Psi_n(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\Psi_n^e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{III.10})$$

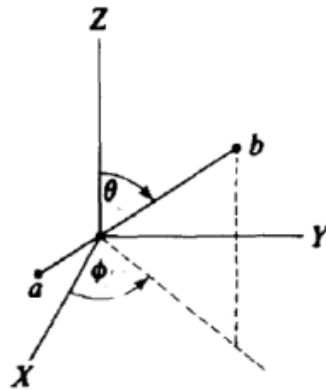
E est l'énergie totale de la molécule, et l'Hamiltonien $\hat{T}_N + U_N(\vec{R})$ inclut les parties nucléaires et électroniques de la molécule.

Chaque configuration électronique présente une énergie $U_N(\vec{R})$ différente. Il faudra donc résoudre l'équation de Schrödinger nucléaire pour chaque état électronique de la molécule.

3.4.1 Mouvement des noyaux pour les molécules diatomique

L'équation de Schrödinger pour le mouvement des noyaux d'une molécule diatomique, est selon l'eq (III.9), donnée par :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \Delta_\alpha - \frac{\hbar^2}{2m_\beta} \Delta_\beta + U(\vec{R}) \right) \Phi(\vec{R}) = E\Phi(\vec{R}) \quad (\text{III.11})$$



$\|\vec{R}\|$ représente la distance inter-nucléaire. E est l'énergie totale de la molécule incluant l'énergie de translation. Du moment que l'énergie potentielle n'est fonction que de la distance relative entre les deux noyaux. Ce problème peut être ramené à celui de deux particules indépendantes, ainsi, nous pouvons écrire :

$$\Phi(\vec{R}) = \Phi_t(\vec{R})\Phi_i(\vec{R}) \quad (\text{III.12})$$

$$E = E_i + E_t$$

où $\Phi_t(\vec{R})$ est la fonction d'onde, représentant le mouvement de translation globale de la molécule et $\Phi_i(\vec{R})$ est la fonction d'onde du mouvement interne des noyaux relativement les uns aux autres. Le mouvement de translation ne fait que rajouter une constante E_t à l'énergie totale de la molécule :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_\alpha}\Delta + U(R)\right)\Phi_i(\vec{R}) = E_i\Phi_i(\vec{R}) \quad (\text{III.13})$$

où $m = (m_\alpha m_\beta)/(m_\alpha + m_\beta)$. Les variables indépendantes, dans l'eq (III.13), sont les coordonnées sphérique ($R; \theta; \varphi$). Les angles ($\theta; \varphi$) donnent l'orientation de l'axe internucléaire relativement à un repère fixe ($XY Z$). Celui-ci a pour centre le centre de gravité de la molécule. Ainsi, il subit une translation dans l'espace avec la molécule ; mais ne subit aucune rotation. En remplaçant l'expression du Laplacien en coordonnées sphériques :

$$\Delta = \frac{1}{R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} \right]$$

$$\hat{L}^2 = \hbar^2 \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (\text{III.14})$$

où $\hat{L}$ est l'opérateur associé au moment cinétique de rotation de la molécule, en le substituant dans l'eq (III.13), on obtient l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \cdot \frac{\partial}{\partial R} \right) \right] + \frac{\hat{L}^2}{2mR^2} + U(R) \right) \Phi_i(\vec{R}) = E_i \Phi_i(\vec{R}) \quad (\text{III.15})$$

Alors, nous nous sommes devant un problème à force centrale, ce qui nous permet de faire la séparation des variables :

$$\phi_i(\vec{R}) = F(R)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{III.16})$$

Où $Y_l^m(\theta, \phi)$ est l'harmonique sphérique, fonction d'onde propre de $\hat{L}^2$:

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{III.17})$$

Avec $l = 0, 1, 2, \dots$ et $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ et $F(R)$ est une fonction de R .

3.4.2 Rotation moléculaire:

La spectroscopie rotationnelle micro-ondes utilise le rayonnement micro-ondes pour mesurer les énergies des transitions rotationnelles pour les molécules en phase gazeuse. Il y parvient grâce à l'interaction du moment dipolaire électrique des molécules avec le champ électromagnétique du photon micro-onde excitant.

Pour sonder les transitions rotationnelles pures des molécules, les scientifiques utilisent la spectroscopie rotationnelle micro-ondes. Cette spectroscopie utilise des photons dans la gamme des micro-ondes pour provoquer des transitions entre les niveaux d'énergie de rotation quantique d'une molécule de gaz. La raison pour laquelle l'échantillon doit être en phase gazeuse est due aux interactions intermoléculaires qui entravent les rotations dans les phases liquide et solide de la molécule. Pour la spectroscopie micro-ondes, les molécules peuvent être décomposées en 5 catégories en fonction de leur forme et de l'inertie autour de leurs 3 axes de rotation orthogonaux. Ces 5 catégories comprennent les molécules diatomiques, les molécules linéaires, les sommets sphériques, les sommets symétriques et les sommets asymétriques.

En mécanique classique, L'Hamiltonien du rotateur rigide est : $H = T + V$, où T est l'énergie cinétique et $U(R)$ est l'énergie potentiel qui est 0 parce qu'il n'y a aucune résistance à la rotation. Cependant, l'équation de Schrödinger pour le rotateur rigide d'une molécule diatomique est :

$$\frac{\hat{L}^2}{2mR^2} \phi_L(\vec{R}) = E_L \phi_L(\vec{R}) \quad (\text{III.18})$$

Posons $I = mR^2$, alors on obtient :

$$E_L = \frac{L(L+1)\hbar^2}{8\pi^2 I} \quad (\text{III.19})$$

Où L est le nombre quantique rotationnel, ainsi on peut le substituer dans l'éq (III.19), et acquiert :

$$E_L = L(L+1)Bh \quad (\text{III.20})$$

Lorsqu'une molécule de gaz est irradiée avec un rayonnement micro-ondes, un photon peut être absorbé par l'interaction du champ électromagnétique du photon avec les électrons des molécules. Pour la région des micro-ondes, cette absorption d'énergie est dans la plage nécessaire pour provoquer des transitions entre les états de rotation de la molécule. Cependant, seules les molécules avec un dipôle permanent qui change lors de la rotation peuvent être étudiées en utilisant la spectroscopie micro-ondes. Cela est dû au fait qu'il doit y avoir une différence de charge à travers la molécule pour que le champ électrique oscillant du photon qui donne un moment de torsion de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à ce dipôle et qui passe par le centre de masse des molécules.

Cette interaction peut être exprimée par le moment dipolaire de transition pour la transition entre deux états de rotation, et la probabilité de transition est:

$$T = \int \Psi_{rot}(F) \hat{\mu} \Psi_{rot}(I) d^3r \quad (\text{III.20})$$

Où $\Psi_{rot}(F)$, et $\Psi_{rot}(I)$ sont les conjugués complexes des fonctions d'onde pour les états de rotation final, et initial, respectivement, et μ est l'opérateur de moment dipolaire avec les coordonnées cartésiennes de μ_x , μ_y , μ_z . Pour que cette intégrale soit non nulle, l'intégrande doit être une fonction paire. Cela est dû au fait que toute fonction impaire intégrée de l'infini négatif à l'infini positif, ou toute autre limite symétrique, est toujours nulle.

En plus des contraintes imposées par l'intégrale du moment de transition, les transitions entre les états de rotation sont également limitées par la nature du photon lui-même. Un photon contient une unité de moment cinétique, donc lorsqu'il interagit avec une molécule, il ne peut transmettre qu'une unité de moment cinétique à la molécule. Cela conduit à la règle de sélection selon laquelle une transition ne peut se produire qu'entre des niveaux d'énergie de rotation qui ne sont qu'à un niveau de rotation quantique (L) d'un autre.

$$\Delta L = \pm 1 \quad (\text{III.21})$$

L'intégrale du moment de transition et la règle de sélection pour les transitions de rotation indiquent si une transition d'un état de rotation à un autre est autorisée. Cependant, ce que ceux-ci ne prennent pas en compte, c'est si l'état à partir duquel la transition est réellement peuplée, ce qui signifie que la molécule est dans cet état énergétique. Cela conduit au concept de la distribution des états de Boltzmann. La distribution de Boltzmann est une distribution statistique des états d'énergie pour un ensemble de molécules basée sur la température de l'échantillon

$$\frac{n_L}{n_0} = \frac{e^{-E_{rot}(L)/RT}}{\sum_{L=1}^{L=n} e^{-E_{rot}(L)/RT}} \quad (\text{III.22})$$

Où $E_{rot}(L)$ est l'énergie molaire d'état rotationnel de la molécule, R est la constante du gaz, T est la température, n_L est le nombre des molécules dans le niveau rotationnel, et n_0 est le nombre total des molécules dans l'échantillon.

Cette distribution des états d'énergie est le principal facteur contributif pour les distributions d'intensité d'absorption observées dans le spectre des micro-ondes. Cette distribution fait en sorte que les pics d'absorption qui correspondent à la transition de l'état d'énergie avec la plus grande population basée sur l'équation de Boltzmann auront le plus grand pic d'absorption, les pics de chaque côté diminuant régulièrement.

4 Vibrations et rotations moléculaire

4.1 Molécule diatomique (Modèle de l'oscillateur harmonique)

Pour étudier l'énergétique des vibrations moléculaires, nous prenons l'exemple le plus simple, une molécule hétéro nucléaire diatomique AB . Soient m_A et m_B les masses respectives des atomes A et B . Pour les molécules diatomiques, on définit la masse réduite μ_{AB} par :

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{IV-1})$$

La masse réduite est la représentation d'un système à deux corps comme un système à un seul corps. Lorsque le mouvement (déplacement, vibration, rotation) de deux corps n'est que sous interactions mutuelles, la masse inertielle du corps en mouvement par rapport au corps au repos peut être simplifiée en une masse réduite.

4.1.1 Masse réduite :

Considérer le système multi-corps comme une seule particule permet de séparer le mouvement : vibration et rotation, de la particule du déplacement du centre de masse. Cette approche simplifie grandement de nombreux calculs et problèmes.

Ce concept est facilement utilisé dans le mouvement général de la diatomique, c'est-à-dire l'oscillateur harmonique simple (déplacement vibratoire entre deux corps, suivant la loi de Hooke), l'approximation du rotor rigide (le moment d'inertie autour du centre de masse d'un système à deux corps), spectroscopie et de nombreuses autres applications.

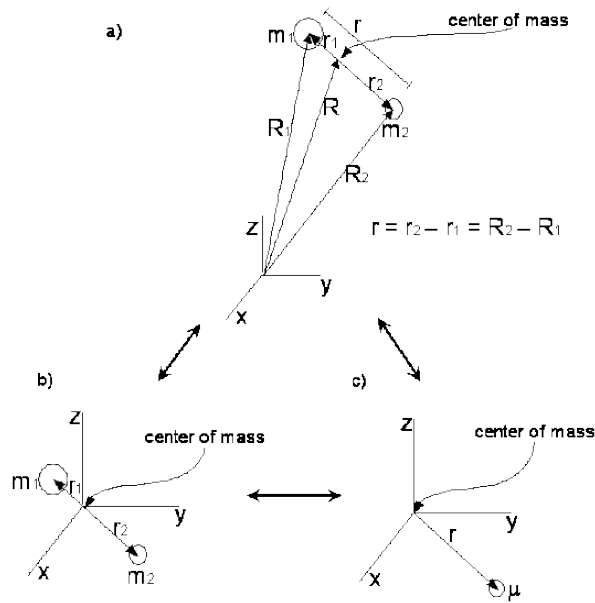


Figure IV.1 : Vecteurs individuels aux particules m1 et m2 dans l'espace de coordonnées et le vecteur résultant, (b) centre de masse, et. (c) masse réduite.

4.1.2 Oscillateur harmonique quantique :

L'approximation classique de l'oscillateur harmonique est une représentation simple mais puissante de l'énergétique d'un système à ressort oscillant. Au centre de ce modèle se trouve la formulation de l'énergie potentielle quadratique:

$$V(x) \approx \frac{1}{2} kx^2 \quad (\text{IV-2})$$

Un problème avec cette formulation classique est qu'elle n'est pas générale. Nous ne pouvons pas l'utiliser, par exemple, pour décrire les vibrations des molécules diatomiques, où les effets quantiques sont importants. Cela nécessite la formulation de l'équation de Schrödinger à l'aide de l'équation IV-2.

$$H\psi(x) = \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi(x) \quad (\text{IV-3})$$

La résolution de cet oscillateur harmonique quantique est sensiblement plus difficile que la plus simple équation de Schrödinger (une particule dans une boîte)... Cependant, comme avec

la plupart des modules quantiques (et contrairement à l'oscillateur harmonique classique), les énergies sont quantifiées en termes de nombre quantique n .

$$E_n = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{IV-4})$$

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{IV-5})$$

avec la fréquence vibratoire normal du système donnée comme :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{IV-6})$$

Où μ est la masse réduite du système (Équation IV-1).

4.1.3 Niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique quantique :

Pour un oscillateur classique, nous connaissons exactement la position, la vitesse et la quantité de mouvement en fonction du temps. La fréquence de l'oscillateur (ou mode normal) est déterminée par la masse réduite μ et la constante de force effective k du système oscillant et ne change pas à moins que l'une de ces quantités ne soit modifiée. Il n'y a aucune restriction sur l'énergie de l'oscillateur, et des changements dans l'énergie de l'oscillateur produisent des changements dans l'amplitude des vibrations subies par l'oscillateur.

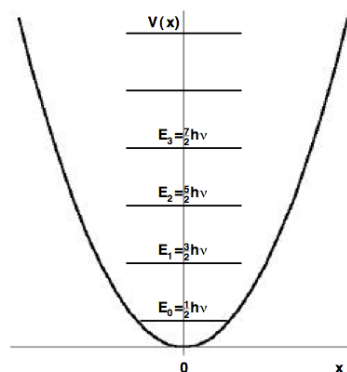


Figure IV.2 : Energie potentielle et premiers niveaux d'énergie pour l'oscillateur harmonique.

Pour l'oscillateur mécanique quantique, la fréquence d'oscillation d'un mode normal donné est toujours contrôlée par la masse et la constante de force (ou, de manière équivalente, par la fonction d'énergie potentielle associée). Cependant, l'énergie de l'oscillateur est limitée à certaines valeurs. Les niveaux d'énergie quantifiés autorisés sont également espacés et sont liés aux fréquences de l'oscillateur comme indiqué par l'équation (IV-4), avec $n=0,1,2,3,\dots\infty$.

Dans un oscillateur quantique, nous ne pouvons pas spécifier la position de l'oscillateur (le déplacement exact par rapport à la position d'équilibre) ou sa vitesse en fonction du temps ; nous ne pouvons parler que de la probabilité que l'oscillateur soit déplacé de l'équilibre d'une certaine quantité. Cette probabilité est donnée par:

$$P_{Q \rightarrow Q+dQ} = \int_Q^{Q+dQ} \psi_n^*(Q) \psi_n(Q) dQ \quad (\text{IV-7})$$

On peut cependant calculer le déplacement moyen et le déplacement carré moyen des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre. Cette moyenne est juste $\langle Q \rangle$, la valeur attendue pour Q , et le déplacement carré moyen est $\langle Q^2 \rangle$, la valeur attendue pour Q^2 . De même, nous pouvons calculer la quantité de mouvement moyenne $\langle P_Q \rangle$ et la quantité de mouvement carrée moyenne $\langle P_Q^2 \rangle$, mais nous ne pouvons pas spécifier la quantité de mouvement en fonction du temps.

Physiquement, qu'attendons-nous de trouver pour le déplacement moyen et la quantité de mouvement moyenne ? Étant donné que la fonction d'énergie potentielle est symétrique autour de $Q = 0$, nous nous attendons à ce que les valeurs de $Q < 0$ soient aussi probables que $Q > 0$. La valeur moyenne de Q doit donc être nulle.

Ces résultats pour le déplacement moyen et l'impulsion moyenne ne signifient pas que l'oscillateur harmonique est immobile. En ce qui concerne le cas des particules dans une boîte, nous pouvons imaginer que l'oscillateur harmonique mécanique quantique se déplace d'avant en arrière et a donc une impulsion moyenne de zéro. Étant donné que l'énergie d'oscillateur

harmonique la plus faible autorisée, $E_0 = \frac{h\omega}{2}$ et non 0, les atomes d'une molécule doivent se déplacer même dans l'état d'énergie vibrationnelle le plus bas. Ce phénomène s'appelle l'énergie du point zéro ou le mouvement du point zéro, et il contraste directement avec l'image classique d'une molécule vibrante. Classiquement, l'énergie la plus faible disponible pour un oscillateur est zéro, ce qui signifie que la quantité de mouvement est également nulle et que l'oscillateur ne bouge pas.

Exemple:

Comparez l'oscillateur harmonique mécanique quantique à l'oscillateur harmonique classique à $n=1$ et à $n=50$.

Solution :

À $n=1$, l'oscillateur harmonique classique prédit mal les résultats de l'oscillateur harmonique mécanique quantique, et donc la réalité. À $n=1$, la particule sera proche de l'état fondamental et le modèle classique prédira que la particule passera le plus de temps sur les bords extérieurs lorsque l'énergie passe à zéro et que l'énergie potentielle est à un maximum, tandis que le modèle quantique dit le contraire et que la particule sera plus susceptible de se trouver au centre. À $n=50$, le modèle quantique commencera à correspondre beaucoup plus étroitement au modèle classique, la particule étant la plus susceptible de se trouver sur les bords. Le modèle quantique ressemblant davantage au classique à des nombres quantiques plus élevés peut être appelé principe de correspondance.

Étant donné que les valeurs moyennes du déplacement et de la quantité de mouvement sont toutes nulles et ne facilitent pas les comparaisons entre les différents modes normaux et niveaux d'énergie, nous devons trouver d'autres grandeurs pouvant être utilisées pour cette raison. Nous pouvons utiliser l'écart quadratique moyen (voir aussi déplacement quadratique moyen)

(également appelé écart type du déplacement) et l'impulsion quadratique moyen comme mesures de l'incertitude sur la position et l'impulsion de l'oscillateur.

Pour une vibration moléculaire, ces quantités représentent l'écart type de la longueur de la liaison et l'écart type de la quantité de mouvement des atomes par rapport aux valeurs moyennes de zéro, elles nous fournissent donc une mesure du déplacement relatif et de la quantité de mouvement associée à chaque mode normale dans tous ses niveaux d'énergie autorisés. Ce sont des quantités importantes à déterminer car l'excitation vibrationnelle modifie la taille et la symétrie (ou la forme) des molécules. De tels changements affectent la réactivité chimique, l'absorption et l'émission de rayonnement et la dissipation d'énergie dans les transitions sans rayonnement.

Les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique forment un ensemble orthonormé ; cela signifie que toutes les fonctions de l'ensemble sont normalisées individuellement :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx = 1 \quad (\text{IV-8})$$

Et sont orthogonaux :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \psi_{n'}(x) dx = 0 \quad \text{pour } n \neq n' \quad (\text{IV-9})$$

Le fait qu'une famille de fonctions d'onde forme un ensemble orthonormé est souvent utile pour simplifier les intégrales compliquées. Nous utiliserons ces propriétés lorsque nous déterminerons les règles de sélection de l'oscillateur harmonique pour les transitions vibrationnelles dans une molécule et calculerons les coefficients d'absorption pour l'absorption du rayonnement infrarouge.

Enfin, nous pouvons calculer la probabilité qu'un oscillateur harmonique se trouve dans la région classiquement interdite. Que signifie cette déclaration alléchante? Classiquement,

l'extension maximale d'un oscillateur est obtenue en assimilant l'énergie totale de l'oscillateur à l'énergie potentielle, car à l'extension maximale toute l'énergie est sous forme d'énergie potentielle. Si toute l'énergie n'était pas sous forme d'énergie potentielle à ce stade, l'oscillateur aurait une énergie cinétique et une quantité de mouvement et pourrait continuer à s'éloigner de sa position de repos. Fait intéressant, comme nous le montrons ci-dessous, les fonctions d'onde de l'oscillateur mécanique quantique s'étendent au-delà de la limite classique, c'est-à-dire au-delà de l'endroit où la particule peut être selon la mécanique classique.

L'énergie la plus faible autorisée pour l'oscillateur mécanique quantique est appelée l'énergie du point zéro, $E_0 = \frac{h\omega}{2}$. En utilisant l'image classique décrite dans le paragraphe précédent, cette énergie totale doit être égale à l'énergie potentielle de l'oscillateur à son extension maximale. Nous définissons cette limite classique de l'amplitude du déplacement de l'oscillateur comme. Lorsque nous assimilons l'énergie du point zéro (de l'état fondamental) pour un mode normal particulier à l'énergie potentielle de l'oscillateur dans ce mode normal, nous obtenons :

$$\frac{h\omega}{2} = \frac{kQ_0^2}{2} \quad (\text{IV-10})$$

L'énergie du point zéro est l'énergie la plus faible possible qu'un système physique quantique puisse avoir. C'est donc l'énergie de son état fondamental.

Rappelez-vous que k est la constante de force effective de l'oscillateur dans un mode normal particulier et que la fréquence du mode normal est donnée par l'équation (IV-5), et qui est :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{IV-10})$$

Exemple : Chlorure d'hydrogène HCl.

La longueur de la liaison de HCl à l'équilibre est de 0,127 nm et la transition, de $n=0$ vers $n=1$, est observée dans l'infrarouge à 2886 cm^{-1} . Calculez l'énergie vibratoire de HCl dans son état le plus bas. Calculer la limite classique d'étirement de la liaison de HCl à partir de sa longueur d'équilibre dans cet état. Quel pourcentage de la longueur de la liaison à l'équilibre représente cette extension ?

Solution.

La longueur de liaison H-Cl est 0.127 nm = 1.27×10^{-10} m. une transition observée à 2886 $\text{cm}^{-1} \rightarrow 2886 \text{ cm}^{-1} \times (3 \times 10^{10} \text{ cm/s}) = 8.646 \times 10^{13} \text{ Hz}$.

$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, c-à-d, à $n=0$, $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ où $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, k est la constante de force de la liaison moléculaire et μ est la masse réduite de la molécule HCl.

$$\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{17 \times 1}{17 + 1} \text{ amu} = 1.568 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Le terme ω est aussi égale à $2\pi\nu$, alors on peut calculer k , $k = 4\pi^2\mu = 481 \text{ N/m}$ et $\omega = 5.54 \times 10^{14} \text{ Rad/s}$.

On peut alors déduire l'énergie vibratoire de l'état fondamental à partir de :

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} = 2.916 \times 10^{-20} \text{ J}$$

La limite classique de l'étirement est notée Q_0 , cela peut être assimilé à l'énergie potentielle par rapport au total E trouvé ci-dessus car, à E_0 , toute l'énergie serait de l'énergie potentielle sous la forme de l'étirement. Par rapport à l'équation classique de la force du ressort, Q_0 est calculé comme : $V = \frac{1}{2}kQ_0^2$.

Comme décrit ci-dessus, nous pouvons relier les deux comme : $\frac{\hbar\omega}{2} = \frac{1}{2}kQ_0^2$, alors : $Q_0 = 1.10 \times 10^{-11}m = 0.011 \text{ nm}$.

Enfin, cette limite classique de longueur peut être comparée à la longueur de liaison à l'équilibre par une simple relation de : $(Q_0/x_{eq}) \times 100 = 8.66\%$.

L'analyse de la fonction d'onde de la mécanique quantique pour l'état d'énergie la plus basse révèle que la fonction d'onde s'étend au-delà de la limite classique (c'est-à-dire en dehors du puits de l'oscillateur harmonique, bien que légèrement). Les états d'énergie plus élevés ont des énergies totales plus élevées, de sorte que les limites classiques de l'amplitude du déplacement seront plus grandes pour ces états.

Effet tunnel

L'observation que les fonctions d'onde ne sont pas nulles à la limite classique signifie que l'oscillateur mécanique quantique a une probabilité finie d'avoir un déplacement plus grand que ce qui est classiquement possible. L'oscillateur peut se trouver dans une région de l'espace où l'énergie potentielle est supérieure à l'énergie totale. Classiquement, lorsque l'énergie potentielle est égale à l'énergie totale, l'énergie cinétique et la vitesse sont nulles, et l'oscillateur ne peut pas dépasser ce point. Un oscillateur mécanique quantique, cependant, a une probabilité finie de passer ce point. Pour une vibration moléculaire, cette propriété signifie que l'amplitude de la vibration est plus grande que ce qu'elle serait dans une image classique. Dans certaines situations, une vibration de plus grande amplitude peut renforcer la réactivité chimique d'une molécule.

Le fait qu'un oscillateur quantique ait une probabilité finie d'entrer dans la région classiquement interdite de l'espace est une conséquence de la propriété ondulatoire de la matière et du principe

d'incertitude de Heisenberg. Une onde change progressivement et la fonction d'onde se rapproche progressivement de zéro à mesure que l'énergie potentielle se rapproche de l'infini.

Exemple :

Tracez la densité de probabilité pour les états $n=0$ et $n=1$. Marquez les limites classiques sur chacun des tracés, puisque les limites sont différentes parce que l'énergie totale est différente pour $n=0$ et $n=1$. Ombrez dans les régions des densités de probabilité qui s'étendent au-delà de la limite classique.

Pour comprendre l'effet tunnel quantique, pensez à une particule se déplaçant sur une ligne. Imaginez maintenant placer un mur de chaque côté de la particule. En physique classique, la particule rebondit entre les murs et finit par s'arrêter, piégée. La particule a assez d'énergie pour être à l'extérieur des murs, mais elle n'a pas assez d'énergie pour y arriver.

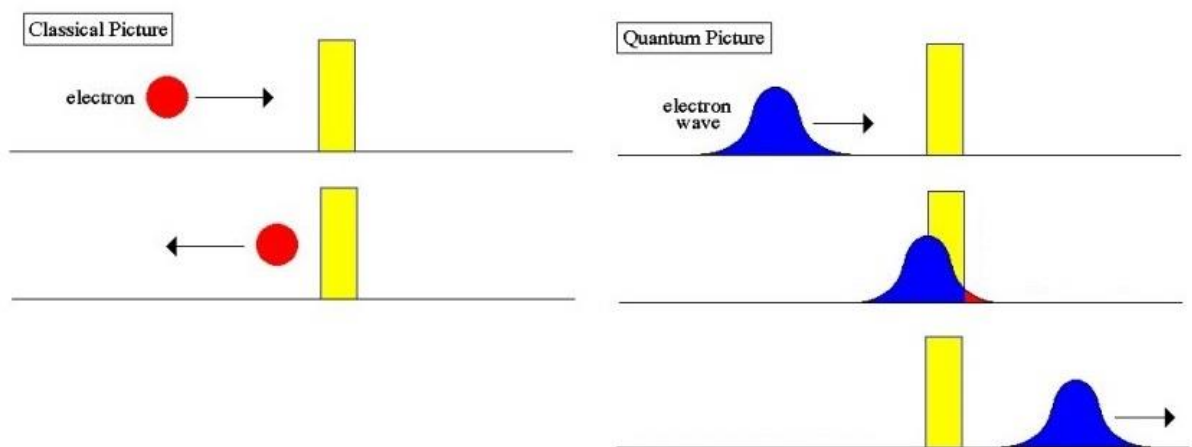


Figure IV.3 : (A gauche) Comportement classique d'une particule entrant en collision avec une barrière d'épaisseur et de hauteur finies. (A droite) Comportement quantique correspondant. Cette chance d'être trouvé au-delà de la barrière s'appelle la probabilité d'effet tunnel.

En mécanique quantique, la particule se comporte comme une onde. L'onde est plus intense entre les murs, donc la particule est probablement là. Aux parois, l'onde quantique diminue mais ne devient pas nulle ; il s'étend légèrement dans les murs. Une onde de très faible intensité

s'étend à l'extérieur des murs. Il y a donc une infime probabilité que la particule se retrouve à l'extérieur des murs.

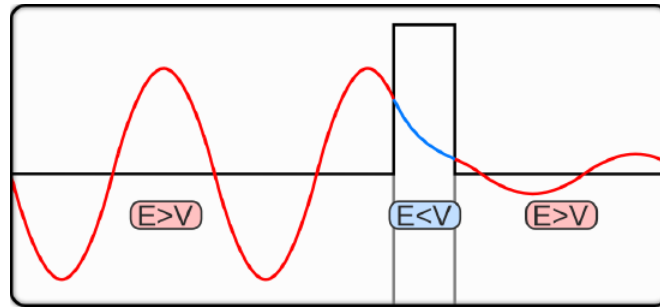


Figure IV.4 : Effet tunnel quantique à travers une barrière. L'énergie de la particule tunnelisée est la même mais l'amplitude de probabilité est diminuée.

Effet tunnel dans un oscillateur harmonique

Nous devrions pouvoir calculer la probabilité que l'oscillateur harmonique quantique se trouve dans la région classiquement interdite pour l'état d'énergie le plus bas de l'oscillateur harmonique, l'état avec $n = 0$. La région classiquement interdite est indiquée par l'ombrage des régions au-delà de Q_0 dans le graphique que vous avez construit pour l'exercice. L'aire de cette région ombrée donne la probabilité que l'oscillation de la liaison s'étende dans la région interdite (Figure IV.4). Pour calculer cette probabilité, on utilise :

$$P(\text{interdit}) = 1 - P(\text{permis}) \quad (\text{IV-10})$$

Puisque l'intégrale de 0 à Q_0 pour la région autorisée peut être trouvée dans les tables d'intégrales et l'intégrale de Q_0 à $+\infty$ ne peut pas être calculé. La forme de l'intégrale, $P(\text{permis})$, à évaluer est :

$$P(\text{permis}) = 2 \int_0^{Q_0} \psi_0^*(Q) \psi_0(Q) dQ \quad (\text{IV-11})$$

Le facteur 2 apparaît dans l'équation à cause de la symétrie de la fonction d'onde, qui s'étend de Q_0 à $-Q_0$. Pour évaluer la intégral dans l'équation, utilisez la fonction d'onde et effectuez

l'intégration en termes de x . Rappelons que pour $n=0$, $Q = Q_0$ correspond à $x=1$. Y compris la constante de normalisation, Equation (IV-11) donne :

$$P(\text{permis}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 \exp(-x^2) dx \quad (\text{IV-11})$$

L'intégrale dans l'équation est appelée fonction d'erreur FE et ne peut être évaluée que numériquement. Les valeurs peuvent être trouvées dans des livres de tables mathématiques. Lorsque la limite d'intégration est 1, $FE(1) = 0,843$ et $P[\text{interdit}] = 0,157$. Ce résultat signifie que l'oscillateur mécanique quantique peut se trouver dans la région interdite 16% du temps. Cet effet est substantiel et conduit au phénomène appelé effet tunnel.

4.1.4 Oscillateur harmonique quantique et spectre infrarouge:

La spectroscopie infrarouge (IR) est l'une des techniques spectroscopiques les plus courantes et les plus largement utilisées, employées principalement par les chimistes inorganiques et organiques en raison de son utilité pour déterminer les structures des composés et les identifier. Les composés chimiques ont des propriétés chimiques différentes en raison de la présence de différents groupes fonctionnels. Les groupes absorbants dans la région infrarouge absorbent dans une certaine région de longueur d'onde. Les pics d'absorption dans cette région sont généralement plus nets que les pics d'absorption des régions ultraviolette et visible. De cette manière, la spectroscopie IR peut être très sensible à la détermination des groupes fonctionnels dans un échantillon puisque différents groupes fonctionnels absorbent différentes fréquences particulières de rayonnement IR. De plus, chaque molécule a un spectre caractéristique souvent appelé empreinte digitale. Une molécule peut être identifiée en comparant son pic d'absorption à une banque de données de spectres. La spectroscopie IR est très utile dans l'identification et l'analyse de la structure d'une variété de substances, y compris les composés organiques et inorganiques. Il peut également être utilisé pour l'analyse qualitative et quantitative de mélanges complexes de composés similaires.

Spectroscopie infrarouge :

Les transitions entre les niveaux d'énergie vibratoire peuvent être induites par absorption ou émission de rayonnement. Pour comprendre cela, la connaissance des états propres initial et final est nécessaire. L'énergie de $n^{ème}$ état propre d'un oscillateur harmonique peut s'écrire :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (IV-12)$$

où h est la constante de Planck et n est le nombre quantique vibrationnel et varie de 0,1,2,3... .

L'équation est souvent réécrite comme:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_m \quad (IV-13)$$

Où ν_m la fréquence vibratoire de la vibration.

Des transitions dans les niveaux d'énergie vibratoire peuvent être provoquées par l'absorption du rayonnement, à condition que l'énergie du rayonnement ($h\nu_{photon}$) corresponde exactement à la différence d'énergie ($\Delta E_{nn'}$) entre l'état quantique vibrationnel n et l'état quantique n' . Cela peut être exprimé comme :

$$\begin{aligned} h\nu_{photon} &= \Delta E_{nn'} \\ &= E_{n'} - E_n \\ &= (n' - n)h\nu_m \end{aligned} \quad (IV-14)$$

Considérons seulement les transitions entre des états propres adjacents, donc :

$$n' - n = \pm 1 \quad (IV-15)$$

qui est positif si un photon IR est absorbé et négatif s'il est émis. Pour l'absorption d'un photon IR, l'équation se simplifie en :

$$h\nu_{photon} = h\nu_m$$

$$= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (IV-16)$$

La fréquence de rayonnement ν_{photon} qui provoquera ce changement est identique à la fréquence vibratoire classique ν de la liaison et peut être exprimé comme nombre d'onde. L'unité du nombre d'onde est cm^{-1} et peut être aussi défini comme $1/\text{longueur d'onde}(\lambda \text{ en cm})$. Un nombre d'onde linéaire est souvent utilisé en raison de sa relation directe avec la fréquence et l'énergie. La fréquence du rayonnement absorbé provoque la fréquence de vibration moléculaire pour le processus d'absorption :

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{\nu(\text{Hz})}{c(\text{cm/s})} \quad (IV-17)$$

Alors, la radiation peut être exprimée par :

$$\bar{\nu}_m = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (IV-18)$$

où c est la vitesse de la lumière (cm/s) et est le nombre d'onde maximum d'absorption (cm^{-1}).

IR traite de l'interaction entre une molécule et le rayonnement de la région électromagnétique allant (4000-40 cm). La région IR du spectre électromagnétique s'étend en longueur d'onde de 2 à 15 μm . Classiquement, la région IR est subdivisée en trois régions (tableau IV-1) : proche IR, moyen IR et lointain IR. La plupart de l'IR utilisé provient de la région de l'IR moyen.

Tableau IV-1 : Régions du spectre infrarouge.

Région	Longueur d'onde	Nombre d'onde	Fréquences
Proche	0.78 -2.5	12800 - 4000	$8 \times 10^4 - 1.2 \times 10^{14}$

<i>Moyen</i>	2.5 - 50	4000 - 200	$3.8 \times 10 - 1.2 \times 10^{14}$
<i>Lointain</i>	50 -100	200 -10	$3.8 \times 10 - 1.2 \times 10^{14}$
<i>Plus utilisé</i>	2.5 -15	4000 -670	$3.8 \times 10 - 1.2 \times 10^{14}$

Exemple:

Les constantes de force pour les molécules diatomiques typiques sont comprises entre 400 et 2000 N.m⁻¹.

Molécule	HF	HCl	HBr	HI	CO	NO
k	970	480	410	320	1860	1530

Pour les molécules diatomiques énumérées ci-dessus, calculez ce qui suit :

- a- Fréquence angulaire (rad/s)
- b- Fréquence Natural.
- c- Période.
- d- Séparation entre deux niveaux d'énergie adjacents.
- e- Longueur d'onde du rayonnement électromagnétique absorbé dans la transition $n = 0 \rightarrow n = 1$.

Solution ;

Pour HCl, $\omega = 5.45 \times 10^{14} \text{ rad.s}^{-1}$,

fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 8.68 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$,

Période $T = \frac{1}{\nu} = 1.15 \times 10^{-14} \text{ s}$,

Séparation entre deux niveaux d'énergie adjacents :

$$\Delta E = E_{n=1} - E_{n=0} = \hbar\omega = 5.75 \times 10^{-21} \text{ J}.$$

Longueur d'onde du rayonnement électromagnétique absorbé lors de $n = 0 \rightarrow n = 1$ est :
 $3.46 \times 10^{-5} \text{ m}$

Le rayonnement électromagnétique émis (et absorbé) pour les vibrations se situe principalement dans la partie infrarouge (IR) du spectre. Le calcul des propriétés ci-dessus pour les autres molécules reste un exercice.

Règles de sélection pour les transitions IR :

Les photons peuvent être absorbés ou émis, et l'oscillateur harmonique peut passer d'un état d'énergie vibratoire à un autre. Quelles transitions entre les états vibratoires sont autorisées ?

Pour que l'absorption IR se produise, deux conditions doivent être remplies :

- Il doit y avoir un changement dans le moment dipolaire de la molécule à la suite d'une vibration moléculaire (ou rotation). Le changement (ou l'oscillation) du moment dipolaire permet une interaction avec la composante électrique alternative de l'onde de rayonnement IR. Les molécules (ou liaisons) symétriques n'absorbent pas le rayonnement IR car il n'y a pas de moment dipolaire.
- Si la fréquence du rayonnement correspond à la fréquence naturelle de la vibration (ν_m), le photon IR peut être absorbé et l'amplitude de la vibration augmente.

De plus, il existe des règles de sélection qui décrivent si des transitions particulières sont autorisées. Celles-ci résultent de l'évaluation de l'intégrale de moment de transition suivante qui exprime la probabilité d'une transition de l'état propre n vers l'état n' :

$$\mu_T = \langle \psi_{n'} | \tilde{\mu}(x) | \psi_n \rangle \quad (\text{IV-19})$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n'}^*(x) \tilde{\mu}(x) \psi_n(x) dx \quad (\text{IV-20})$$

Pour évaluer cette intégrale, nous devons exprimer l'opérateur moment dipolaire, $\tilde{\mu}$, en fonction de l'amplitude de la vibration x . L'opérateur de moment dipolaire est défini comme:

$$\tilde{\mu} = \sum_{\text{électrons}} e \vec{r} + \sum_{\text{noyaux}} q \vec{R} \quad (\text{IV-21})$$

où les deux sommes sont sur tous les électrons et noyaux et impliquent la charge des particules ($-e$ ou q) multipliant le vecteur de position ($\vec{r}$ ou $\vec{R}$, respectivement). Nous pouvons obtenir cet opérateur de moment dipolaire en fonction de l'amplitude de la coordonnée de déplacement,

x, d'une manière simple en utilisant un développement en série de Taylor pour le moment dipolaire.

$$\mu(x) = \mu(0) + \left(\frac{d\mu(x)}{dx}\right)_{x=0} x + \left(\frac{d^2\mu(x)}{dx^2}\right)_{x=0} x^2 + \dots \quad (\text{IV-22})$$

En substituant juste les deux premiers termes de la série dans l'équation (IV-20), on obtient :

$$\mu_T = \tilde{\mu}(0) \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n'}^*(x) \psi_n(x) dx + \left(\frac{d\mu(x)}{dx}\right)_{x=0} \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_{n'}^*(x) \psi_n(x) dx \quad (\text{IV-23})$$

Où $\tilde{\mu}(0)$ est le moment dipolaire de la molécule lorsque les noyaux sont à leurs positions d'équilibre, et $\left(\frac{d\mu(x)}{dx}\right)_{x=0}$ est la variation linéaire du moment dipolaire due au déplacement des noyaux en mode normal.

L'intégrale du premier terme de l'équation est 0 car deux fonctions d'onde d'oscillateur harmonique sont orthogonales. L'intégrale du second terme de l'équation (IV-22) est nulle sauf si $n' = n \pm 1$. A noter également que le second terme est nul si :

$$\left(\frac{d\mu(x)}{dx}\right)_{x=0} = 0 \quad (\text{IV-24})$$

Si nous devons observer l'absorption du rayonnement infrarouge due à une transition vibrationnelle dans une molécule, le moment de transition ne peut pas être nul. Cette condition exige que la dérivée du moment dipolaire ne puisse pas être nulle et que le nombre quantique vibrationnel change d'une unité. Le mouvement de coordonnées normal doit provoquer le changement du moment dipolaire de la molécule pour qu'une molécule absorbe le rayonnement infrarouge. Si l'oscillation de coordonnées normale ne provoque pas de changement de moment dipolaire, aucune absorption infrarouge n'est observée.

$$\underline{\Delta n = \pm 1} \quad (\text{IV-25})$$

pour des transitions permises

Nous pouvons donc considérer que le moment dipolaire des molécules d'oxygène et d'azote sont nul $\mu = 0$ parce qu'ils sont symétriques. Étant donné que le mouvement vibrationnel (uniquement l'étirement de la liaison pour une molécule diatomique) préserve cette symétrie, la variation du moment dipolaire due au mouvement vibrationnel est également nulle, $\frac{d\mu(x)}{dx} = 0$. Par conséquent, l'oxygène et l'azote n'absorbent pas le rayonnement infrarouge en raison du mouvement vibratoire.

Exemple :

Expliquer pourquoi les coefficients d'absorption molaire ou d'extinction molaire () de la loi de Beer pour l'absorption IR de certaines vibrations sont supérieurs à d'autres.

Solution :

Qualitativement, si la probabilité de transition est grande, alors l'absorptivité molaire est grande. Et similaire si la transition n'était pas autorisée, alors il n'y aura pas d'intensité et aucun pic observé dans le spectre. Les transitions peuvent également être "partiellement autorisées", et ces bandes apparaissent avec une intensité inférieure à celle des transitions entièrement autorisées.

En regardant la loi de Beer :

$$A = \epsilon cl$$

où A est l'absorbance. ϵ est l'absorptivité molaire, c est la concentration molaire et l est la longueur du chemin optique.

Nous ne regardons que le changement de l'absorptivité molaire lorsque les absorptions IR des vibrations varient. Pour ce faire, nous devons regarder l'intégrale du moment de transition $\mu_T = \langle \psi_{n'} | \tilde{\mu}(x) | \psi_n \rangle$.

Lorsque l'intégrale du moment de transition est nulle, il n'y a pas de transition car elle n'est pas autorisée par les règles de sélection. Cela signifie que l'IR n'absorbe aucune vibration et que, par conséquent, l'absorptivité molaire est nulle, ce qui signifie que l'absorbance selon la loi de Beer est nulle. Lorsque l'intégrale du moment de transition augmente, l'absorptivité molaire augmente également et l'absorbance globale augmente.

Le cas $n' = n + 1$ correspond au passage d'un état vibrationnel à un état d'énergie plus élevée en absorbant un photon d'énergie $h\nu$. Le cas $n' = n - 1$ correspond à une transition qui émet un photon d'énergie $h\nu$. Dans le modèle d'oscillateur harmonique, les spectres infrarouges sont très simples ; seules les transitions fondamentales, $\Delta n = \pm 1$, sont autorisées. L'énergie de transition associée est $\hbar\omega$, selon l'équation (IV-16). L'énergie de transition est le changement d'énergie de l'oscillateur lorsqu'il passe d'un état vibratoire à un autre, et elle est égale à l'énergie de photon :

$$\Delta E = E_{final} - E_{initial} = h\nu_{photon} = \hbar\omega_{oscillateur} \quad (IV-26)$$

Dans un oscillateur harmonique parfait, les seules possibilités sont $\Delta n = \pm 1$; tous les autres sont interdits. Cette conclusion prédit que le spectre d'absorption vibrationnelle d'une molécule diatomique consiste en une seule ligne forte puisque les niveaux d'énergie sont également espacés dans le modèle d'oscillateur harmonique. Si les niveaux n'étaient pas équidistants, alors les transitions de $n=0$ à 1 et de $n = 1$ à 2 , etc. se produiraient à des fréquences différentes.

Seules les transitions fondamentales, $\Delta n = \pm 1$, sont observées dans les spectres infrarouges dans le modèle d'oscillateur harmonique.

Le spectre réel est plus complexe, surtout à haute résolution. Il existe une structure fine due aux états de rotation de la molécule. Ces états seront discutés dans le chapitre suivant. Le spectre est encore enrichi par l'apparition de raies dues aux transitions correspondant à $\Delta v = 2$. Ces transitions sont appelées transitions harmoniques et leur apparition dans les spectres bien qu'interdite dans le modèle de l'oscillateur harmonique est due à l'anharmonicité des vibrations moléculaires. L'anharmonicité signifie que la fonction d'énergie potentielle n'est pas strictement le potentiel harmonique. La première harmonique, $\Delta v = 2$, apparaît généralement à une fréquence légèrement inférieure au double de celle du fondamental, c'est-à-dire la fréquence due à la transition.

4.2 Niveaux d'énergie d'un rotateur rigide :

Rotateur rigide signifie que la distance entre les particules ne change pas lorsqu'elles tournent.

Une molécule diatomique en rotation peut être considérée comme un rotateur rigide si sa vibration est ignorée.

4.2.1 Rotateur rigide classique à 3D :

Le rotateur rigide est un modèle mécanique utilisé pour expliquer les systèmes en rotation. Le modèle du rotateur rigide linéaire se compose de deux masses ponctuelles situées à des distances fixes de leur centre de masse. La distance fixe entre les deux masses et les valeurs des masses sont les seules caractéristiques du modèle rigide. Cependant, pour de nombreuses diatomiques réelles, ce modèle est trop restrictif car les distances ne sont généralement pas complètement fixes et des corrections sur le modèle rigide peuvent être apportées pour compenser de petites variations de distance. Même dans un tel cas, le modèle de rotateur rigide est un système de modèle utile à maîtriser.

Pour un rotateur rigide, l'énergie totale est la somme des énergies cinétique (T) et potentielle (V).

$$E_{tot} = T + V \quad (IV-27)$$

L'énergie potentielle, V , est définie sur car la distance entre les particules ne change pas dans l'approximation du rotor rigide. Cependant, en réalité, $V \neq 0$ car même si la distance moyenne entre les particules ne change pas, les particules vibrent toujours. L'approximation du rotateur rigide simplifie grandement notre discussion.

Si $V = 0$ alors $E_{tot} = T$ et on a aussi que :

$$T = \frac{1}{2} \sum m_i v_i^2 \quad (\text{IV-28})$$

Cependant, nous devons déterminer v_i en termes de rotation puisque nous nous sommes devant un problème d'un mouvement de rotation. Puisque,

$$\omega = \frac{v}{r} \quad (\text{IV-29})$$

où ω est la vitesse angulaire, on a :

$$v_i = \omega \times r_i \quad (\text{IV-30})$$

Ainsi, nous pouvons réécrire l'équation (IV-28) comme suit :

$$T = \frac{1}{2} \sum m_i v_i (\omega \times r_i) \quad (\text{IV-31})$$

Puisque ω est une constante scalaire, nous pouvons réécrire l'équation (IV-31) comme suit :

$$T = \frac{\omega}{2} \sum m_i (v_i \times r_i) = \frac{\omega}{2} \sum l_i = \omega \frac{L}{2} \quad (\text{IV-32})$$

où l_i est le moment cinétique de la particule i , et L est le moment cinétique total du système.

Aussi, nous savons :

$$L = I\omega \quad (\text{IV-32})$$

où I est le moment d'inertie du corps rigide par rapport à l'axe de rotation. Nous pouvons réécrire l'équation (IV-28) comme :

$$T = \omega \frac{I\omega}{2} = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (\text{IV-33})$$

L'équation (IV-33) montre que l'énergie du rotateur rigide évolue avec l'augmentation de la fréquence angulaire (c'est-à-dire que plus il tourne vite) et avec l'augmentation du moment d'inertie (c'est-à-dire la résistance inertielle à la rotation). De plus, comme prévu, l'énergie de rotation classique n'est pas quantifiée (c'est-à-dire que toutes les fréquences de rotation sont possibles).

4.2.2 Rotateur rigide quantique à 3D

Il est pratique de discuter de la rotation dans le système de coordonnées sphériques plutôt que dans le système cartésien.

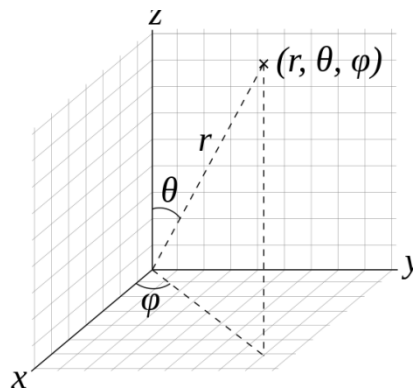


Figure IV.5 : Représentation des systèmes de coordonnées sphériques et cartésiennes.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger pour le rotor rigide, nous allons séparer les variables et former des équations à une variable qui peuvent être résolues indépendamment. Seules deux variables θ et φ sont nécessaires dans le modèle du rotateur rigide car la longueur de la liaison, r , est considérée comme la constante r_0 . Nous écrivons d'abord les fonctions d'onde du rotor rigide comme le produit d'une fonction θ dépendant uniquement de θ et d'une fonction ϕ dépendant uniquement de φ .

$$|\psi(\theta, \varphi)\rangle = |\Theta(\theta)\Phi(\varphi)\rangle \quad (\text{IV-34})$$

En substituant l'Hamiltonien H en coordonnées sphériques dans l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}|\Theta(\theta)\Phi(\varphi)\rangle = E|\Theta(\theta)\Phi(\varphi)\rangle \quad (\text{IV-35})$$

On obtient :

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] |\Theta(\theta)\Phi(\varphi)\rangle = E|\Theta(\theta)\Phi(\varphi)\rangle \quad (\text{IV-36})$$

Comme $r = r_0$ est constant pour le rotateur rigide et n'apparaît pas comme une variable dans les fonctions, les dérivées partielles par rapport à r sont nulles ; c'est-à-dire que les fonctions ne changent pas par rapport à r. Nous pouvons également remplacer le symbole I par le moment d'inertie, μr_0^2 dans le dénominateur du côté gauche de l'équation (IV-36), pour obtenir :

$$\frac{-\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] |\Theta(\theta)\Phi(\varphi)\rangle = E|\Theta(\theta)\Phi(\varphi)\rangle \quad (\text{IV-37})$$

Pour commencer le processus de la technique de séparation des variables, multipliez chaque côté de l'équation (IV-37) par $\frac{2I}{\hbar^2}$ et $\frac{-\sin^2\theta}{\Theta(\theta)\Phi(\varphi)}$ pour obtenir :

$$\frac{1}{\Theta(\theta)\Phi(\varphi)} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Theta(\theta)\Phi(\varphi) = \frac{-2IE\sin^2\theta}{\hbar^2} \quad (\text{IV-38})$$

Simplifier le côté droit de l'équation (IV-38), en définissant le paramètre λ :

$$\lambda = \frac{2IE}{\hbar^2} \quad (\text{IV-39})$$

Notez que λ n'a aucun lien avec une longueur d'onde; il est simplement utilisé comme symbole algébrique pour la combinaison de constantes indiquées dans l'équation (IV-39).

Alors, l'équation (IV-38) devient :

$$\frac{1}{\Theta(\theta)} \left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \Theta(\theta) \right) + (\lambda \sin^2\theta) \Theta(\theta) \right] = - \frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \Phi(\varphi) \quad (\text{IV-40})$$

L'équation (IV-40) signifie que la fonction gauche, dépendant uniquement de la variable θ , est toujours égale à la fonction droite, dépendant uniquement de la variable φ , pour toutes les valeurs de θ et φ . La seule façon dont deux fonctions différentes de variables indépendantes peuvent être égales pour toutes les valeurs des variables est si les deux fonctions sont égales à une constante. Nous appelons cette constante m_J^2 car nous aurons bientôt besoin de sa racine carrée. Les deux équations différentielles à résoudre sont une équation en θ .

$$\sin\theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right) + [(\lambda \sin^2\theta) - m_J^2] \Theta(\theta) = 0 \quad (\text{IV-41})$$

Et une équation en φ :

$$\frac{d^2}{d\varphi^2} \Phi(\varphi) + m_J^2 \Phi(\varphi) = 0 \quad (\text{IV-42})$$

Les dérivées partielles ont été remplacées par des dérivées totales car une seule variable est impliquée dans chaque équation.

Résolution de l'équation en φ

L'équation en φ (IV-42) est similaire à l'équation de Schrödinger pour une particule libre.

Alors, la solution est :

$$\Phi_m(\varphi) = N e^{\pm m_J \varphi} \quad (\text{IV-43})$$

Où nous introduisons le nombre m pour suivre le nombre de longueurs d'onde de la fonction d'onde se produisant autour d'une rotation (similaire à la description de la longueur d'onde de l'atome de Bohr).

Exemple

Montrer que la fonction $\Phi_m(\varphi)$ est solution de l'équation différentielle (IV-42).

En substituant (IV-43) dans (IV-42), pour démontrer que $\Phi_m(\varphi)$ est solution de l'équation différentielle (IV-42).

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{d\varphi^2} \Phi_m(\varphi) + m_j^2 \Phi_m(\varphi) &= \frac{d}{d\varphi} (N(\pm m_j e^{\pm m_j \varphi})) + m_j^2 (N e^{\pm m_j \varphi}) \\ &= N(\pm m_j)^2 e^{\pm m_j \varphi} + N m_j^2 e^{\pm m_j \varphi} = 0\end{aligned}$$

La condition de normalisation, équation (IV-44), est utilisée pour déterminer la valeur de N :

$$\int_0^{2\pi} \psi(\varphi) \psi^*(\varphi) d\varphi = 1 \quad (\text{IV-44})$$

$$\psi(\varphi) = N e^{\pm m_j \varphi} \quad (\text{IV-45})$$

$$\psi(\varphi) \psi^*(\varphi) = N e^{\pm m_j \varphi} * N^* e^{\mp m_j \varphi} = |N|^2 \quad (\text{IV-46})$$

$$N = 1/\sqrt{2\pi} \quad (\text{IV-47})$$

Les valeurs de m sont trouvées en utilisant une condition de limite cyclique. La condition de limite cyclique signifie que φ et $\varphi+2\varphi$ font référence au même point dans l'espace tridimensionnel, $\Phi(\varphi)$ doit être égal à $\Phi(\varphi+2\pi)$, c'est-à-dire :

$$e^{m_j \varphi} = e^{m_j(\varphi+2\pi)} \quad (\text{IV-48})$$

Pour que l'égalité dans l'Équation (IV-48) soit vraie, $e^{m_j 2\pi}$ doit être égal à 1, ce qui est vrai seulement lorsque :

$$m_j = \dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{IV-49})$$

En d'autres termes, m_j peut être égal à n'importe quel entier positif ou négatif ou à zéro.

Alors, la fonction ϕ est :

$$\phi_{m_J}(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{\pm m_J \varphi} \quad \text{avec } m_J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (\text{IV-50})$$

Résolution de l'équation $\Theta(\theta)$

Trouver les fonctions $\Theta(\theta)$ qui sont des solutions de l'équation en θ (Équation 5.8.16) est un processus plus compliqué. Les solutions sont trouvées en utilisant un ensemble de séries de puissance appelées Fonctions associées de Legendre, qui sont des séries de puissance de fonctions trigonométriques, c'est-à-dire des produits et des puissances de fonctions sinus et cosinus. Les fonctions $\Theta(\theta)$, ainsi que leurs constantes de normalisation, sont présentées dans la troisième colonne du Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Fonctions d'ondes harmoniques sphériques.

l	m	$Y_l^m(\theta, \phi)$	Atomic orbital
0	0	$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	s
1	0	$Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	p
	1	$Y_1^1(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$	
	-1	$Y_1^{-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$	
2	0	$Y_2^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	d
	± 1	$Y_2^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{5}{24\pi}} 3 \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$	
	± 2	$Y_2^{\pm 2}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{5}{96\pi}} 3 \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	
3	0	$Y_3^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	f
	± 1	$Y_3^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$	
	± 2	$Y_3^{\pm 2}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$	
	± 3	$Y_3^{\pm 3}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$	

La solution de l'équation θ nécessite que λ dans l'équation (IV-41) soit donné par :

$$\lambda = J(J + 1), \text{ où } |m_J| \leq J \quad (\text{IV-51})$$

J peut être 0 ou tout entier positif supérieur ou égal à m_J . Chaque paire de valeurs pour les nombres quantiques J et m_J identifie un état de rotation avec une fonction d'onde (équation (IV-34)) et une énergie (ci-dessous).

Chaque paire de valeurs pour les nombres quantiques J et m_J identifie un état de rotation et donc une fonction d'onde spécifique avec une énergie associée

La combinaison des équations (IV-39) et (IV-51) révèle que l'énergie de ce système est quantifiée

$$E = \frac{\hbar^2 \lambda}{2I} = J(J + 1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (\text{IV-52})$$

En utilisant l'équation (IV-52), vous pouvez construire un diagramme de niveaux d'énergie de rotation. Pour simplifier, utilisez des unités d'énergie de $\hbar^2/2I$.

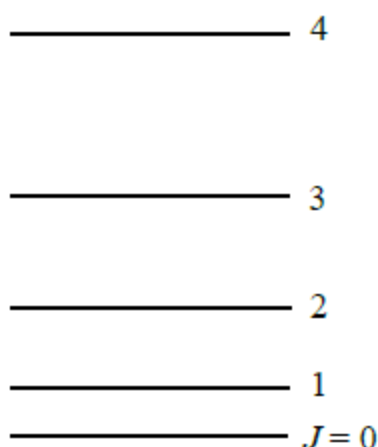


Figure IV-6 : Espacement d'énergie pour un rotor rigide (en 3D). Remarquez que l'énergie ne dépend que de J et ne dépend pas de m_J . Cela signifie que l'énergie du rotor n'est pas affectée par son orientation

- $J=0$: L'état d'énergie la plus basse a $J=0$ et $m_J=0$. Cet état a une énergie $E_0=0$.

Il n'y a qu'un seul état avec cette énergie, c'est-à-dire un ensemble de nombres quantiques, une fonction d'onde et un ensemble de propriétés pour la molécule.

- $J=1$: Le niveau d'énergie suivant est $J=1$ avec une énergie de $2\hbar^2/2I$. Il y a trois états avec cette énergie car m_J peut être $+1$, 0 ou -1 . Ces états différents correspondent à différentes orientations de la molécule en rotation dans l'espace. Les états avec la même énergie sont dits dégénérés. La dégénérescence d'un niveau d'énergie est le nombre d'états avec cette énergie. La dégénérescence du niveau d'énergie $J=1$ est de 3 car il y a trois états avec l'énergie $2\hbar^2/2I$.

- $J=2$: Le prochain niveau d'énergie est pour $J=2$. L'énergie est de $6\hbar^2/2I$ et il y a cinq états avec cette énergie correspondant à $m_J = +2, +1, 0, -1, -2$. La dégénérescence du niveau d'énergie est de cinq. Notez que l'espacement entre les niveaux d'énergie augmente à mesure que J augmente. Notez également que la dégénérescence augmente. La dégénérescence est toujours de $2J+1$ car m_J varie de $+J$ à $-J$ par incréments entiers, y compris 0.

Chaque énergie autorisée du rotor rigide est dégénérée en $(2J+1)$ -fois. Par conséquent, il existe $2J+1$ fonctions d'onde différentes avec cette énergie.

Exercice 1 :

Calculer des niveaux d'énergie pour une molécule en rotation pour $J=0$ à $J=5$ en unité de $\hbar^2/2I$. Cette molécule en rotation peut être considérée comme une molécule à rotor rigide. En résolvant l'équation de Schrödinger pour un rotor rigide, nous avons la relation pour les énergies de chaque état propre rotationnel (Équation) : $E=J(J+1) \hbar^2/2I$

En utilisant cette équation, nous pouvons remplacer les différentes valeurs du nombre quantique pour que :

Pour $J=0$, $E = (0)(1)(\hbar^2/2I) = 0$

Pour $J=1$, $E = (1)(2)(\hbar^2/2I) = 2(\hbar^2/2I)$

Ceci montre que lorsque J augmente, les niveaux d'énergie se séparent de plus en plus (**Figure IV-6**).

Pour $J=2$, $E = (2)(3)(\hbar^2/2I) = 6(\hbar^2/2I)$

Pour $J=3$, $E = (3)(4)(\hbar^2/2I) = 12(\hbar^2/2I)$

Pour $J=4$, $E = (4)(5)(\hbar^2/2I) = 20(\hbar^2/2I)$

Pour $J=5$, $E = (5)(6)(\hbar^2/2I) = 30(\hbar^2/2I)$

Exercice 2 :

Pour $J=0$ à $J=5$, identifiez la dégénérescence de chaque niveau d'énergie et les valeurs du nombre quantique m_J associées à chaque valeur du nombre quantique. Construisez un diagramme des niveaux d'énergie de rotation comprenant $J=0$ jusqu'à $J=5$. Étiquetez chaque

niveau avec les valeurs appropriées pour les nombres quantiques J et m_J . Décrivez comment l'espacement entre les niveaux varie avec l'augmentation de J .

Interprétation des nombres quantiques pour un rotor rigide :

Le nombre quantique m_J reflète la composante du moment angulaire le long de la direction 'oz' (et est donc parfois appelé nombre quantique azimutal). Pour une valeur fixe de J , les différentes valeurs de m_J reflètent les différentes directions dans lesquelles le vecteur moment angulaire pourrait pointer. Pour de grandes valeurs positives de m_J , le moment angulaire est principalement le long de +z ; si m_J est nul, le moment angulaire est orthogonal à (oz). Physiquement, l'énergie de la rotation ne dépend pas de la direction, ce qui se reflète dans le fait que l'énergie ne dépend que de J ; ($E = J(J+1) \hbar^2/2I$), qui mesure la longueur du vecteur, pas sa direction donnée par m_J .

Exemple : Molécule d'oxygène

Calculer, pour $J=0$ à $J=5$, de la transition rotationnelle pour la molécule O_2 avec une longueur de liaison de 121 pm.

Solution :

$$E = \frac{\hbar^2}{I} = \frac{\hbar^2}{\mu r^2}$$

$$\mu_{O_2} = \frac{m_0 m_0}{m_0 + m_0} = 7.9997$$

Convertir des unités atomiques en kilogramme en utilisant la conversion: $1 \text{ a.u} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$. $E = 5.71 \times 10^{-27} \text{ Joule}$.

4.3 Rotateur rigide; modèle pour une molécule diatomique rotative.

Pour développer une description des états de rotation, nous considérerons la molécule comme un objet rigide, c'est-à-dire que les longueurs de liaison sont fixes et que la molécule ne peut pas vibrer. Ce modèle de rotation est appelé le modèle du rotor rigide. C'est une bonne

approximation (même si une molécule vibre lorsqu'elle tourne, et que les liaisons sont élastiques plutôt que rigides) car l'amplitude de la vibration est faible par rapport à la longueur de liaison. La rotation d'un objet rigide dans l'espace est très simple à visualiser. Prenez n'importe quel objet et faites-le tourner. Il y a des rotations orthogonales autour de chacun des trois axes de coordonnées cartésiennes, tout comme il y a des translations orthogonales dans chacune des directions de l'espace tridimensionnel (figures et). Ces rotations sont dites orthogonales car on ne peut pas décrire une rotation autour d'un axe en termes de rotations autour des autres axes, tout comme on ne peut pas décrire une translation le long de l'axe x en termes de translations le long des axes y et z . Pour une molécule linéaire, le mouvement autour de l'axe interatomique (axe ox) n'est pas considéré comme une rotation.

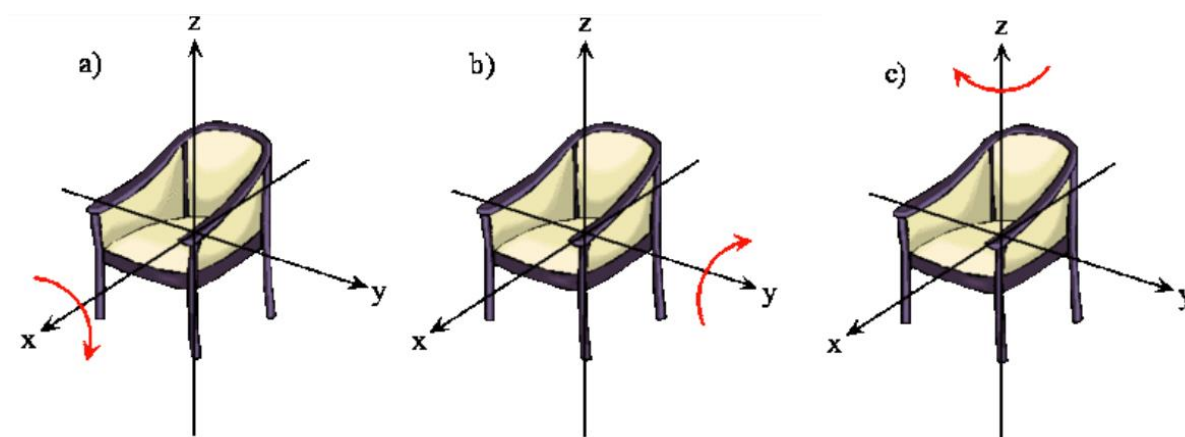


Figure IV-7 Rotations cartésiennes d'une chaise. Rotations autour de l'axe (a) ox , (b) oy , et (c) oz .

Dans cette section, nous examinons les états de rotation pour une molécule diatomique en comparant l'interprétation classique du vecteur moment angulaire avec l'interprétation probabiliste des fonctions d'onde de moment angulaire. Nous voulons répondre aux types de questions suivants : Comment décrivons-nous l'orientation d'une molécule diatomique en rotation dans l'espace ? La molécule tourne-t-elle réellement ? Quelles propriétés de la molécule peuvent être observées physiquement ? De quelle manière la description mécanique

quantique d'une molécule en rotation diffère-t-elle de l'image classique d'une molécule en rotation ?

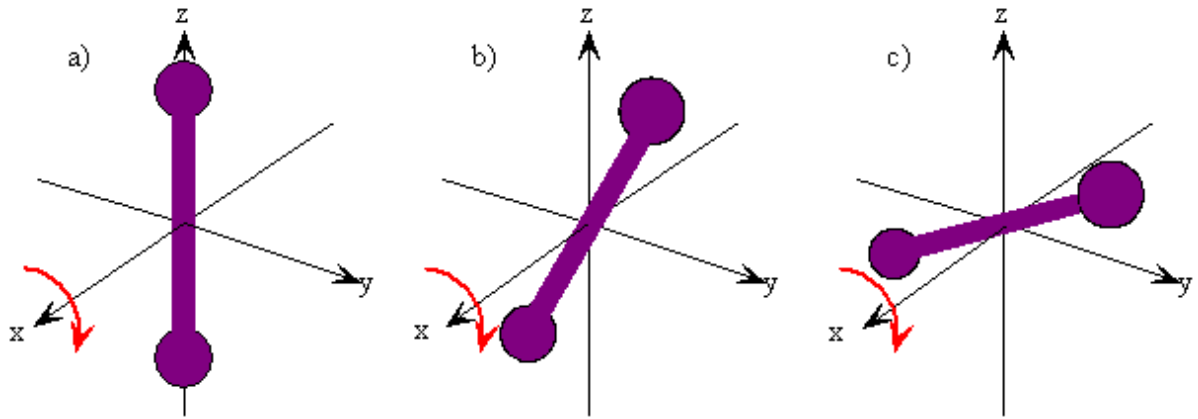


Figure IV-8 Rotation d'une molécule diatomique autour de l'axe ox. Haut du formulaire.

4.3.1 Introduction à la spectroscopie micro-ondes

Les moments dipolaires électriques permanents des molécules polaires peuvent se coupler au champ électrique du rayonnement électromagnétique. Ce couplage induit des transitions entre les états de rotation des molécules. Les énergies associées à ces transitions sont détectées dans les régions du spectre de l'infrarouge lointain et des micro-ondes. Par exemple, le spectre micro-ondes pour le monoxyde de carbone s'étend sur une plage de fréquences de 100 à 1200 GHz, ce qui correspond à 3-40 cm^{-1} .

Les règles de sélection pour les transitions de rotation sont dérivées de l'intégrale du moment de transition en utilisant les fonctions harmoniques sphériques et l'opérateur du moment dipolaire approprié, $\hat{\mu}$,

$$\mu_T = \int Y_{J_f}^{m_f*} \hat{\mu} Y_{J_i}^{m_i} \sin \theta d\theta d\varphi \quad (\text{IV-53})$$

Ou en notation de bra-ket.

$$\mu_T = \langle Y_{J_f}^{m_f} | \hat{\mu} | Y_{J_i}^{m_i} \rangle \quad (\text{IV-54})$$

Évaluer l'intégrale du moment de transition nécessite un peu d'effort mathématique. Cette évaluation révèle que le moment de transition dépend du carré du moment dipolaire de la molécule μ^2 et du nombre quantique de rotation, J , de l'état initial dans la transition.

$$\mu_T = \mu^2 \frac{J+1}{2J+1} \quad (\text{IV-55})$$

et que les règles de sélection pour les transitions rotationnelles sont :

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{and} \quad \Delta m_J = 0, \pm 1 \quad (\text{IV-56})$$

Un photon est absorbé pour $\Delta J = +1$, et émis pour $\Delta J = -1$.

Les énergies des niveaux de rotation J sont données par :

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (\text{IV-57})$$

avec chaque niveau d'énergie J ayant une dégénérescence de $(2J+1)$ en raison des différentes valeurs possibles m_J .

Dégénérescence des états propres de rotation

Chaque niveau d'énergie d'un rotor rigide a une dégénérescence de $2J+1$ en raison des différentes valeurs m_J .

Les fours à micro-ondes fonctionnent en générant un rayonnement électromagnétique à une fréquence qui fait tourner et vibrer les molécules d'eau. Lorsque ces molécules d'eau tournent et vibrent, elles entrent en collision avec les molécules voisines, ce qui les fait également tourner et vibrer. Ce processus augmente la température globale de la substance, car l'énergie cinétique des molécules augmente.

L'air est principalement composé de molécules diatomiques telles que l'azote (N_2) et l'oxygène (O_2), qui n'ont pas de moment dipolaire net et ne sont donc pas affectées par le rayonnement

des micro-ondes. En revanche, l'eau (H₂O) a une géométrie moléculaire pliée et un moment dipolaire permanent, ce qui la rend hautement sensible au rayonnement des micro-ondes.

Pour illustrer cela, nous pouvons comparer les structures de Lewis de l'air (N₂ et O₂) et de l'eau (H₂O). Tant N₂ que O₂ ont des géométries moléculaires linéaires, avec les deux atomes liés par une liaison triple dans N₂ et une liaison double dans O₂. Ces molécules n'ont pas de moment dipolaire permanent car l'électronégativité des deux atomes dans chaque molécule est égale, ce qui donne une répartition uniforme de la charge.

En revanche, l'eau a une géométrie moléculaire pliée, avec deux atomes d'hydrogène liés à un atome d'oxygène à un angle d'environ 104,5 degrés. L'atome d'oxygène a une électronégativité plus élevée que les atomes d'hydrogène, ce qui donne une charge partielle négative sur l'atome d'oxygène et une charge partielle positive sur les atomes d'hydrogène. Cette répartition inégale de charge donne un moment dipolaire permanent à la molécule d'eau.

Par conséquent, lorsque le four à micro-ondes est allumé, les micro-ondes sont absorbées par les molécules d'eau dans la nourriture ou le liquide chauffé, ce qui les fait tourner et vibrer et transférer leur énergie aux molécules d'eau voisines. Cela entraîne le chauffage de la nourriture ou du liquide. En revanche, l'air, dans le four, n'est pas affecté par le rayonnement des micro-ondes car ses molécules n'ont pas de moment dipolaire permanent et ne sont donc pas sensibles aux micro-ondes.

Energies de transition

Les énergies de transition pour l'absorption de radiation sont données par :

$$\begin{aligned} E_{\text{photon}} &= \Delta E \\ &= E_f - E_i \\ &= h\nu \end{aligned} \tag{IV-58}$$

Alors,

$$h\nu = hc\bar{\nu} = J_f(J_f + 1)\frac{\hbar^2}{2I} - J_i(J_i + 1)\frac{\hbar^2}{2I} \quad (\text{IV-59})$$

5 Travaux dirigés :

5.1 Fiche de TD N° 01

Exercice 01

Déterminer les relations de passage entre les unités spectroscopiques usuelles : énergie ΔE (eV), longueur d'onde λ , et nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm⁻¹).

- 1- Etablir un tableau de correspondance entre les unités énergétiques : erg, eV, cm^{-1} , et Hz
- 2- Dire à quel domaine du spectre appartiennent les radiations d'énergie, de nombre d'onde, de longueur d'onde ou de fréquence suivants :

$$E = 2 \text{ eV}; \bar{\nu} = 2500 \text{ cm}^{-1}, 50000 \text{ cm}^{-1}, 100 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 25.10^4 \text{ Å}, \nu = 6.10^7 \text{ Hz}.$$

Classer par ordre croissant, les écarts énergétiques entre deux niveaux électroniques, deux niveaux vibrationnels et deux niveaux rotationnels.

Exercice 02

Le spectre d'émission de l'atome d'Hydrogène comporte des séries de raies, dont les nombres d'onde sont donnés par :

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

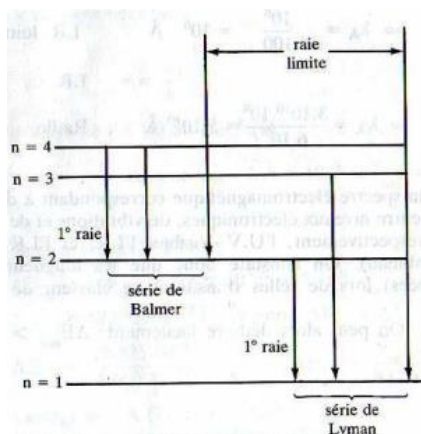
- Série de Lyman : $n=1, m=2,3,4,\dots$

- Série de Balmer : $n=2, m=3,4,5,\dots$

- Série de Paschen : $n=3, m=4,5,6,\dots$

$$R_H = 109.67 \text{ cm}^{-1}$$

- 1- Calculer les longueurs d'onde de la première raie et la raie limite de chaque série.
Représenter sur un diagramme énergétique les transitions électroniques correspondantes.
- 2- Situer les différentes séries dans le spectre électromagnétique. Indiquer comment varie l'étalement des séries.
- 3- La première raie de la série de Balmer se situe à 6.562 Å et la seconde à 4.861 Å ; déduire la différence d'énergie (en eV) entre les niveaux 4 et 3 de l'atome d'Hydrogène.



Corrigé TD1

5.2 Corrigé de fiche TD N° 1

Exercice 01

- 1- Les relations fondamentales entre les diverses unités spectroscopiques suivantes : énergie de transition ΔE , fréquence ν , longueur d'onde λ et nombre d'onde $\bar{\nu}$ sont données par :

$$\Delta E = h\nu, \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \nu = \frac{c}{\lambda}$$

Relation de passage de l'Å (λ) au cm^{-1} ($\bar{\nu}$) :

$$\bar{\nu}_{\text{cm}^{-1}} = \frac{1}{\lambda_{\text{cm}}} \text{ comme } \lambda_{\text{cm}} = \lambda_{\text{\AA}} \times 10^{-8} \text{ cm}, \text{ alors } \bar{\nu}_{\text{cm}^{-1}} = \frac{10^8}{\lambda_{\text{\AA}}}$$

Relation de passage du cm^{-1} à l'eV :

$$\Delta E_{\text{erg}} = hc\bar{\nu}_{\text{cm}^{-1}} = 6.625 \cdot 10^{-27} \times 3 \cdot 10^{10} \cdot \bar{\nu}_{\text{cm}^{-1}} = 19.875 \cdot 10^{-17} \cdot \bar{\nu}_{\text{cm}^{-1}}$$

$$\text{Comme } \Delta E_{\text{erg}} = \Delta E_{\text{eV}} \cdot 1.602 \cdot 10^{-12}.$$

$$\Delta E_{\text{eV}} = \frac{19.875 \cdot 10^{-17}}{1.602 \cdot 10^{-12}} \cdot \bar{\nu}_{\text{cm}^{-1}} = \frac{\bar{\nu}_{\text{cm}^{-1}}}{8.066}$$

Relation de passage de l'Å (λ) à l'eV :

Il suffit de combiner les deux relations précédentes, on trouve :

$$\Delta E_{\text{eV}} = \frac{12400}{\lambda_{\text{\AA}}}$$

2- On utilise pour cela :

$$\Delta E_{\text{erg}} = h\nu_{\text{Hz}} = hc \cdot \bar{\nu}_{\text{cm}^{-1}} \text{ et } \Delta E_{\text{erg}} = 1.602 \cdot 10^{-12} \Delta E_{\text{eV}}$$

	eV	erg	cm^{-1}	Hz
eV	1	$1.602 \cdot 10^{-12}$	8065.73	$2.418 \cdot 10^{14}$
Erg	$6.242 \cdot 10^{11}$	1	$5.03448 \cdot 10^{15}$	$1.50929 \cdot 10^{26}$
cm^{-1}	$1.22398 \cdot 10^{-4}$	$1.9863 \cdot 10^{-16}$	1	$2.998 \cdot 10^{10}$
Hz	$4.13558 \cdot 10^{-15}$	$6.6256 \cdot 10^{-27}$	$3.33565 \cdot 10^{-11}$	1

3- En utilisant le tableau du spectre électromagnétique, et on détermine la longueur d'onde de chacune des radiations considérées :

- $E = 2 \text{ eV} \Rightarrow \lambda_{\text{\AA}} = \frac{12400}{2} = 6200 \text{ \AA}$ Visible
- $\bar{\nu} = 2500 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda_{\text{\AA}} = \frac{10^8}{2500} = 4 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ I.R.
- $\bar{\nu} = 50000 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda_{\text{\AA}} = \frac{10^8}{50000} = 2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ U.V.
- $\bar{\nu} = 100 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda_{\text{\AA}} = \frac{10^8}{100} = 10^6 \text{ \AA}$ I.R. lointain
- $\lambda_{\text{\AA}} = 25 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ I.R.

- $\nu = 6.10^7 \text{ Hz} \Rightarrow \lambda_{\text{\AA}} = \frac{3.10^{10} 10^8}{6.10^7} = 5.10^{10} \text{\AA}$ Radio
- 4- Les domaines du spectre électromagnétique correspondant à des transitions énergétiques entre niveaux électroniques, de vibrations et de rotations sont en général, respectivement, l'U.V.,-Visible, l'I.R. et l'I.R. lointain, et micro-onde. On constate donc que les longueurs d'onde émises (absorbées) lors de telles transitions se classent de la façon suivante :

$$\lambda_{\text{elct}} < \lambda_{\text{vib}} < \lambda_{\text{rot}}, \text{ alors, on peut déduire que : } \Delta E_{\text{elect}} > \Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}$$

Exercice 02

- 1- Les longueurs d'onde de raies de chaque série du spectre d'émission de l'atome d'Hydrogène sont données par :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \text{avec} \quad R_H = 109.67 \text{ cm}^{-1}$$

La première raie de chaque série (n) correspond à $m=n+1$; la raie limite à $m=\infty$. Mes longueurs d'onde correspondantes λ_1 et λ_l sont égales à :

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right), \quad \text{et} \quad \frac{1}{\lambda_l} = R_H \left(\frac{1}{n^2} \right),$$

$$\text{Soit: } \lambda_1 = \frac{n^2(n+1)^2}{(2n+1)R_H} \quad \text{et} \quad \lambda_l = \frac{n^2}{R_H}.$$

- 2- Le tableau ci-dessous rassemble les résultats ainsi obtenus pour chaque série

Série	n	$\lambda_1(\text{\AA})$	$\lambda_l(\text{\AA})$	$\lambda_1 - \lambda_l(\text{\AA})$	Domaine spectral
Lyman	1	1215	911	304	U.V. lointain
Balmer	2	6562	3643	2919	U.V. -Visible
Pashen	3	18751	8205	10546	I.R.

Les séries deviennent plus en plus étalées avec l'augmentation du n.

- 3- La première raie de la série de Balmer, de longueur d'onde λ_1 correspond à l'énergie de transition $\Delta E_1 = \Delta E_{2 \rightarrow 3} = h \frac{c}{\lambda_1} = E_3 - E_2$. La seconde raie, de longueur d'onde λ_2 , correspond à $\Delta E_2 = \Delta E_{2 \rightarrow 4} = h \frac{c}{\lambda_2} = E_4 - E_2$. La différence d'énergie entre les niveaux 3 et 4 est $\Delta E = E_4 - E_3$ est donc égale à : $\Delta E = \Delta E_2 - \Delta E_1 = hc \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)$ soit $\Delta E = 0.66 \text{ eV}$.

5.3 Fiche de TD N° 02

Exercice 01 (Groupe de symétrie C_3)

- 1- Etablir la table de multiplication de Cayley de groupe de symétrie C_3 .
- 2- Conclure sur la commutativité de ce groupe.
- 3- Déterminer les classes de ce groupe. Conclure.

Exercice 02 (Groupe de symétrie C_{3v})

- 1- Déterminer dans la base physique, les matrices associées aux opérateurs de symétrie du groupe ponctuel C_{3v} .

2- Montrer que la représentation Γ correspondante est réductible.

3- On donne le tableau des caractères du groupe C_{3v} :

	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	Linéaires, rotations	
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz,yz)$

Vérifier la théorie d'orthogonalité :

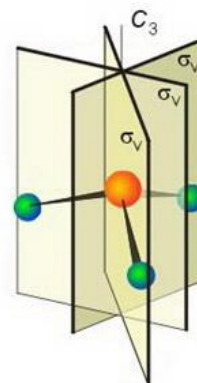
$$\sum_i g_i x_v(R_i) x_\mu(R_i) = g \delta_{v\mu}$$

La sommation se fait sur i de 1 à n.

4- On considère la représentation Γ_{tot} des déplacements de la molécule d'ammoniac NH_3 (Molécule pyramidale)

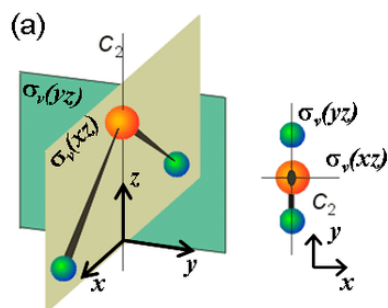
$$\Gamma_{tot} = \Gamma_t + \Gamma_r + \Gamma_v$$

- Vérifier que NH_3 appartient au groupe de symétrie C_{3v} .
- Décomposer Γ_{tot} selon les représentations irréductibles du groupe de symétrie de cette molécule



Exercice 03 : (Molécule H_2O)

On considère la molécule d'eau H_2O



- 1- Vérifier que H_2O appartient au groupe d'ordre 4, noté C_{2v} .
- 2- Etablir le tableau de Cayley de C_{2v} . Ce groupe est-il abélien ? Justifier.
- 3- Déterminer les classes du groupe C_{2v} .
- 4- Déterminer le nombre et les dimensions des représentations irréductibles de C_{2v} ; on utilisera les théorèmes fondamentaux.
- 5- Le tableau des caractères de ce groupe est le suivant :

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	X_1	X_2	X_3	X_4

- a- Chercher les valeurs des caractères $X_i (i = 1, 2, 3, 4)$ de la représentation irréductible Γ_4 .
- b- Donner les notations de Mulliken des représentations Γ_i .
- 6- Dans le groupe C_{2v} , une représentation irréductible Γ a pour caractères (4, -2, 0, 2) pour les différentes classes de ce groupe. Décomposer Γ selon les représentations Γ_i de C_{2v} .

5.4 Corrigé de fiches TD N° 2

Exercice 01

- 1- C_3 est un groupe de rotation d'angle $2\pi/3$. Il contient donc les éléments dégénérés par C_3 , soient : $\{C_3, C_3^2, C_3^3 = E\}$.

Il est un groupe cyclique, donc abélien.

La table de Cayley :

C_3	E	C_3	C_3^2
E	E	C_3	C_3^2
C_3	C_3	C_3^2	E
C_3^2	C_3^2	E	C_3

- 2- La table est symétrique par rapport à la diagonale, le groupe est bien abélien.

- 3- Les classes :

Chaque élément constitue une classe, car c'est un groupe commutatif.

Exercice 02

- 1- $C_{3v} = \{C_3, C_3^2, C_3^3 = E, \sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}\}$

σ_{v1} est un plan de symétrie verticale contenant l'axe de rotation C_3 (avec N_z) et un atome d'hydrogène H.

La matrice associée à la rotation d'angle α , $C(\alpha)$, s'écrit dans la base $\{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\}$:

$$C(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

La matrice associée à la symétrie par rapport au plan σ_v s'écrit dans la base $\{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\}$:

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} \cos(2\beta) & \sin(2\beta) & 0 \\ \sin(2\beta) & -\cos(2\beta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

β étant l'angle entre σ_v et l'axe (ox).

Les matrices du groupe C_{3v} sont :

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, C_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, C_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_{v1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \sigma_{v1} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \text{ et } \sigma_{v3} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- 2- On remarque que les matrices sont diagonales en bloc, la représentation Γ est réductible.
- 3- Chaque représentation irréductible est associée à un vecteur dont ses composantes sont les caractères correspondants aux éléments du groupe. Ainsi,

- A_1 correspond le vecteur : $\vec{v}_1(1,1,1,1,1)$
- A_2 correspond le vecteur $\vec{v}_2(1,1,1,-1,-1)$, à E correspond le vecteur $\vec{v}_3(2,-1,-1,0,0)$.

On vérifie que ces vecteurs sont orthogonaux : $\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = 0$, et $\vec{v}_1 \vec{v}_1 = 6$ (ordre du groupe).

- 4- a)- NH_3 est une molécule pyramidale, elle possède un axe de symétrie ternaire C_3 et trois plans σ_v , elle appartient donc au groupe C_{3v} .

b)-

Rappel : Déplacement total des noyaux : les transformations des déplacements de les noyaux d'une molécule correspondent aux caractères suivants :

$$X_d(C(\alpha)) = N_r(1 + 2 \cos(\alpha)) \quad \text{Rotation}$$

$$X_d(S(\alpha)) = N_s(-1 + 2 \cos(\alpha)) \quad \text{Rotation-Reflexion}$$

N_r est le nombre des noyaux invariants par rotation $C(\alpha)$.

$$X_d(\sigma) = X_d(S(0)) \quad \text{Reflexion.}$$

Décomposition d'une représentation se fait en utilisant la relation :

$$a_v = \left(\frac{1}{g}\right) \sum_i g_i X_v(R_i) X(R_i)$$

On en déduit les caractères correspondants aux éléments de symétrie de NH_3 : $\Gamma_{tot}(12, 0, 2)$.

La décomposition donne : $\Gamma_{tot} = 3A_1 + A_2 + 4E$.

Groupe C_{3v} - dénombrement de vibrations.

Exercice 03

- 1- la molécule H_2O appartient au plan (xz), elle possède un axe de symétrie (oz), d'ordre 2, et deux plans verticaux σ_{xz} , et σ_{yz} . Elle appartient donc au groupe de symétrie :

$$C_{2v} = \{C_2, C_2^2 = E, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}\}$$

- 2- le tableau de Cayley :

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
E	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
C_2	C_2	E	σ_{yz}	σ_{xz}
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{yz}	E	C_2
σ_{yz}	σ_{yz}	σ_{xz}	C_2	E

- 3- Le groupe étant abélien, chaque élément constitue une classe d'équivalence, soient 4 classes .
- 4- Rappel :

-**Théorème 1**: le nombre des représentations irréductibles (RI) d'un groupe d'une molécule égale au nombre de classes d'équivalence de ce groupe.

- **Théorème 2** : la somme des carrés des dimensions des RI d'un groupe est égale à l'ordre de ce groupe : $\sum n_v^2 = g$ (ordre du groupe), et n_v est la dimension de RI Γ_v .

$$\sum n_v^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 = 4 \text{ (ordre de groupe).}$$

Nécessairement $n_i=1$, les RI sont donc de dimension 1.

5- a)- D'après le tableau, à l'élément neutre E correspond $X_1=1$.

Pour les autres X_i , on fait le produit scalaire des vecteurs correspondants aux différentes RI.

$$\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_4 = 1.1 + 1.X_2 + 1.X_3 + 1.X_4.$$

On trouve $X_2 = -1$, $X_3=-1$, et $X_4 = 1$.

b)- Pour Γ_1 , tous les X_i (totalement symétrique), la représentation est A_1 .

Pour Γ_2 , $X_i(\sigma) = -1$, la représentation est A_2 .

Pour Γ_3 , et Γ_4 , il existe $X_i(C_i) = -1$, la représentation est B_i , et $X_i(\sigma) = -1$ ou $+1$, les notation sont B_1 ou B_2 .

6- Décomposition d'une représentation : on utilise la relation suivante :

$$a_v = \left(\frac{1}{g}\right) \sum g_i X_v(R_i) X(R_i) \quad \text{avec } g=4.$$

La décomposition donne : $\Gamma = A_1 + B_1 + 2B_2$.

5.5 Fiche de TD N° 03

Exercice 01

Calculer la fréquence (en cm^{-1} , arrondi à deux décimales) pour une raie de rotation pure dans le spectre de la molécule NO due au changement du nombre quantique de $L=1$ à $L=1$.

On donne : Moment d'inertie du NO (I)= 1.6427×10^{-46} kg m², $h=6.626 \times 10^{-34}$ J.s, et $c=3 \times 10^8$ m/s.

Exercice 02

Supposant qu'il n'a pas d'interaction entre les niveaux vibrationnels et rotationnels de la molécule HF, quelle est la fréquence (en cm⁻¹, arrondie à l'entier le plus proche) de la branche R provenant de $L=4$ dans son spectre IR.

(Données : constante de rotation pour HF= 19.35 cm⁻¹, $\bar{\nu}_0 = 4138.52$ cm⁻¹).

Exercice 03 (Rotation d'une molécule diatomique)

En ne prenant en compte que la partie cinétique de l'énergie d'une molécule diatomique, son Hamiltonien $\hat{H}$ aura la forme suivante :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

Où m est la masse réduite et $I=mr^2$. Dans l'approximation du rotateur rigide, la distance internucléaire r est considérée comme constante et égale à R_e .

- 1- Simplifier alors l'expression de l'opérateur Hamiltonien.

L'orientation du rotateur rigide étant complètement définie par la valeur des angles (θ ; φ), la fonction d'onde représentant le mouvement de rotation de la molécule diatomique ne dépendra donc que de ces deux angles.

- 2- Ecrire l'équation de Schrödinger relative à ce système.
- 3- Déterminer l'expression des énergies et fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien du rotateur rigide.

Une molécule diatomique, présentant un moment dipolaire $\vec{\mu} = q\vec{r}$ non nul, peut passer d'un niveau rotationnel L à un niveau rotationnel L' , en absorbant ou émettant un photon de fréquence ν telle que : $h\nu = E_{L'} - E_L$.

on admet que le modèle du rotateur rigide n'autorise que des transitions entre niveaux rotationnels adjacents, soit la règle de sélection: $L' = L \pm 1$. Montrer le pour le cas $L' = 1$ (supposer que le champ électrique est suivant l'axe (oz).

- 4- Exprimer en fonction de L l'écart énergétique entre deux niveaux rotationnels adjacents.
- 5- Dédurre l'expression :
 - a- de la fréquence ν du photon, mis en jeu lors de la transition correspondante. On utilisera la constante rotationnelle $B = \hbar^2/2I$, exprimée en Hz.
 - b- du nombre d'onde $\bar{\nu}$ correspondant. On utilisera la constante rotationnelle $\tilde{B} = B/c$, exprimée en cm⁻¹.

On souhaite étudier la correspondance entre le diagramme des niveaux rotationnels L et le spectre d'absorption correspondant.

- 6- Représenter sur un diagramme les quatre premiers niveaux d'énergie du rotateur rigide, ainsi que les transitions d'absorption permises.
- 7- Déterminer la position des raies correspondantes dans le spectre d'absorption.

Applications :

Le spectre de rotation de la molécule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ est constitué d'une série de raies équidistantes de 20.87 cm^{-1} .

- 1- Calculer la fréquence et la longueur d'onde du photon absorbé au cours de la transition. Préciser le domaine spectral.
- 2- Calculer la longueur de la liaison $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.
- 3- Le spectre de vibration de cette molécule montre que l'écart entre deux niveaux de vibration adjacents est de l'ordre de $5.7 \cdot 10^{-29} \text{ J}$. A partir du calcul de l'écart entre les premiers niveaux rotationnels, commenter la position relative des niveaux vibrationnels et rotationnels.
- 4- Connaissant la constante rotationnelle B de la molécule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, calculer la valeur de cette même constante dans le cas de la molécule $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$.
- 5- En déduire l'allure générale du spectre de rotation d'un mélange $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ et $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.
- 6- La longueur de liaison dans la molécule $^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$ est égale à 0.163 nm . Calculer l'énergie (en J et en eV), la fréquence (en Hz) et le nombre d'onde (en cm^{-1}) caractéristiques des quatre premières raies de rotation.

5.6 Corrigé de fiche TD N°3

Exercice 01

$$E_L = BL(L + 1)$$

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = B \times 2(2+1) - B \times 1(1+1) = 4B, \quad B = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (\text{en Joules}), \text{ et } \frac{B}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

(en m^{-1})

$$\text{Alors, } \frac{\Delta E_{1 \rightarrow 2}}{hc} = \frac{4B}{hc} = \frac{h}{2\pi^2 I c} = 681.36 \, m^{-1}$$

$$= 6.81 \, cm^{-1}$$

Exercice 02

P band: $\Delta L = -1$, Q band: $\Delta L = 0$, et R band: $\Delta L = +1$.

$$\Delta E_{L \rightarrow L+1}, \quad \Delta E_{4 \rightarrow 5} = B \times 5((+1) - B \times 4(4+1) = 10B$$

$$E_{v,R} = \nu_0 + 10B$$

$$= 4138.52 + 10 \times 19.35$$

$$= 4332.02 \, cm^{-1}$$

$$\simeq 4332 \, cm^{-1}$$

Exercice 03 (Rotation d'une molécule)

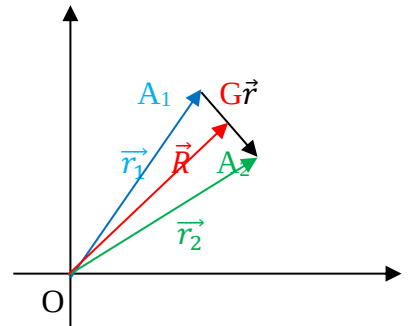
1-

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

$$= \frac{\vec{p}_G^2}{2M} + \frac{\vec{p}_r^2}{2m} + U(|\vec{r}|), \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ et } M = m_1 + m_2$$

Et G le centre de gravité du système (m_1, m_2) , alors :

$$M\vec{OG} = m_1\vec{OA_1} + m_2\vec{OA_2}$$



L'équation de Schrödinger devient simple à résoudre, équation du centre de masse G ($\vec{R}$), et équation pour le mouvement relative ($\vec{r}$).

2- Equation du centre de masse G est celle d'une particule libre. Et pour la deuxième équation qui est (Voi re le cours) :

$$\left(\frac{\vec{p}_r^2}{2m} + U(r) \right) \Phi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + U(r) \right) \Phi_i(\vec{r}) = E_i \Phi_i(\vec{r})$$

3- Les variables de cette dernière peuvent être séparables (r) et (θ, φ), ici, on intéresse à la partie angulaire c-à-d (θ, φ).

$$\frac{\hat{L}^2}{2I} Y_l^m(\theta, \varphi) = E_l Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{Alors, } E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}.$$

En utilisant la théorie de perturbation, dans l'interaction du champ électromagnétique avec la molécule étudiée, on trouve les règles de sélection : $\Delta l = +1, -1, \text{ et } 0$

4- l'écart énergétique entre deux niveaux rotationnels adjacents $l+1$ et l

$$\begin{aligned} E_{l+1} - E_l &= \frac{\hbar^2}{2I} [(l+1)(l+2) - l(l+1)] \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} 2(l+1) \end{aligned}$$

Et pour l et $l-1$:

$$\begin{aligned} E_l - E_{l-1} &= \frac{\hbar^2}{2I} [l(l+1) - (l-1)l] \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} 2l \end{aligned}$$

5- $h\nu_{l \rightarrow l+1} = \frac{\hbar^2}{2I} 2(l+1) = 2\pi\hbar\nu_{l \rightarrow l+1}$

$\nu_{l \rightarrow l+1} = \frac{B}{\hbar\pi} (l+1) = \frac{2B}{h} (l+1)$

et

$\nu_{l-1 \rightarrow l} = \frac{2B}{h} l$

6-

