

Chapitre 7

Mouvement des noyaux. Spectres de vibration et de rotation

L'analyse de la structure électronique, présentée sommairement au chapitre précédent, permet de comprendre l'origine de la liaison chimique et, plus généralement, fournit un schéma explicatif de la stabilité des molécules. De surcroît, la mise en évidence des états électroniques – où les noyaux sont fixes par définition – permet de comprendre l'existence des spectres UV et visible des molécules – à condition toutefois de ne pas rentrer trop dans le détail¹.

La description précise du mouvement des noyaux (une fois moyenné celui des électrons) est le fondement théorique d'une autre spectroscopie (IR et micro-ondes²) apportant de précieux renseignements sur la conformation moléculaire et les champs de forces effectifs entre noyaux. Principalement, la spectroscopie IR (spectres de vibration) donne des renseignements sur les constantes de force d'équilibre et donc sur la "force" des liaisons chimiques, tandis que la spectroscopie micro-ondes permet de "voir" les états rotationnels, la molécule étant considérée (en première approximation) comme un rotateur rigide, défini par des axes principaux et des moments d'inertie ; la détermination de ces derniers fournit notamment les distances d'équilibre des liaisons. Au total, les mesures spectroscopiques mettant en jeu les degrés de libertés vibrationnels et rotationnels permettent de remonter à la configuration géométrique de la molécule et aux forces qui la régissent.

Comme on l'a vu au chapitre 5, la fonction d'onde adiabatique d'une molécule est de la forme :

$$\Psi(q_i; Q_j) = \chi_m(Q_j) \Phi_m(q_i; Q_j) , \quad (7.1)$$

où la fonction d'onde électronique Φ_m satisfait :

$$H_0 \Phi_m \equiv (T_e + V) \Phi_m = E_m(Q_j) \Phi_m , \quad (7.2)$$

T_e étant l'opérateur cinétique des électrons, cependant que la fonction d'onde des noyaux $\chi_m(Q_j)$ obéit à :

$$[T_N + E_m(Q_j)] \chi_m(Q_j) = E \chi_m(Q_j) . \quad (7.3)$$

Au chapitre précédent, on a montré

¹Par exemple, toute raie d'émission s'accompagne de satellites provenant de transitions électroniques avec modification de l'état de vibration intramoléculaire.

²La spectroscopie Raman, très utile pour les molécules dénuées de moment dipolaire électrique – voir ci-dessous – met en jeu des phénomènes généralisant la diffusion Rayleigh classique, et utilise donc une source d'excitation de fréquence optique, typiquement.

Pour une molécule à N noyaux, il y a $3N$ degrés de liberté nucléaires. Comme on l'a vu, seuls $3N - 6$ d'entre eux – ou $3N - 5$ pour une molécule linéaire³ – correspondent à des mouvements internes (c'est-à-dire produisant des déformations du squelette moléculaire). Parmi les autres degrés, ceux de translation ne donnent jamais de quantification (translation en bloc dans \mathbb{R}^3 sans conditions aux limites) ; en revanche, la rotation en bloc est quantifiée, en conséquence du fait que les variables dynamiques sont des *angles*, définis sur un intervalle *fini*, $[0, 2\pi]$ ou $[0, \pi]$ suivant les cas. En Mécanique Quantique, toute variable confinée produit la quantification *via* le jeu des conditions aux limites imposées par le sens physique accordé aux fonctions d'onde. En conséquence de la théorie du moment cinétique, la fonction est inchangée par une rotation de 2π des variables *spatiales* puisqu'il n'est ici question que d'un moment cinétique *orbital*⁴.

L'étude détaillée des mouvements nucléaires est assez laborieuse pour une molécule un tant soi peu complexe⁵ ; on se bornera principalement ici à exposer les idées essentielles, données ci-dessous dans le cas le plus simple, celui des molécules diatomiques.

7.1 Molécules diatomiques

Dans cette section, on considère exclusivement le cas d'une molécule AB, hétéronucléaire ($A \neq B$) ou homonucléaire ($A = B$). Dans cette seconde étape de l'approximation adiabatique, on dispose d'une énergie électronique E_m , jouant le rôle d'une énergie potentielle dans une équation aux valeurs propres pour (ici) deux noyaux ponctuels de masses M_A et M_B . Évidemment, E_m ne dépend ici que d'une seule coordonnée, la distance R entre les deux noyaux (homogénéité et isotropie galiléennes de l'espace). S'agissant d'étudier les mouvements de la molécule constituée, la fonction $E_m(R)$ est supposée posséder un minimum (unique) en $R = R_0$.

7.1.1 Fonctions propres de vibration - rotation

L'équation nucléaire a la forme explicite :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_B + E_m(R) \right] \chi_m(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = E \chi_m(\vec{R}_A, \vec{R}_B) . \quad (7.4)$$

Ceci représente l'équation aux valeurs propres standard pour deux particules en interaction centrale par $E_m(R)$. La séparation du centre de masse fait apparaître χ_m sous la forme :

$$\chi_m(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{X}} F_m(\vec{R}) \quad (\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A) , \quad (7.5)$$

où \vec{X} donne le centre de masse :

$$\vec{X} = \frac{M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B}{M_A + M_B} , \quad (7.6)$$

et le vecteur d'onde \vec{K} est relié à l'énergie de translation en bloc par :

$$E_{\text{translation}} = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2(M_A + M_B)} . \quad (7.7)$$

Par ailleurs, la fonction F_m satisfait ($\mu^{-1} = M_A^{-1} + M_B^{-1}$) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + E_m(R) \right] F_m(\vec{R}) = \left(E - \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M} \right) F_m(\vec{R}) . \quad (7.8)$$

³On entend par là une molécule dont la configuration d'équilibre est linéaire et qui ne peut se déformer "transversalement", cas-limite où les constantes de torsion transverses sont très grandes.

⁴Apparition de nombres exclusivement entiers (et non entiers ou demi-entiers comme pour un moment de spin).

⁵Quelques indications sont données dans la section 7.3.

μ étant une masse (réduite) *nucléaire*, le terme cinétique est petit par rapport à la profondeur du puits de potentiel que constitue $E_m(R)$. Dans le repère du centre de masse – le seul pertinent ici –, on a :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + E_m(R) \right] F_m(\vec{R}) = E F_m(\vec{R}) . \quad (7.9)$$

Ceci fait renouer avec un cadre familier : (7.9) est une équation aux valeurs propres pour une particule de masse μ dans le potentiel radial $E_m(R)$. La séparation des variables angulaires procède donc exactement comme pour l'atome d'hydrogène et fait apparaître les harmoniques sphériques. En désignant par (R, θ, ϕ) les variables sphériques conventionnelles (voir fig. 7.1), on pose⁶ :

$$F_m(\vec{R}) = \frac{1}{R} f(R) Y_{LM}(\theta, \phi) \quad (L = 0, 1, 2, \dots, \quad M = -L, -L+1, -L+2, \dots, L-1, L) , \quad (7.10)$$

et la fonction radiale f satisfait :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 f}{dR^2} + V_{\text{eff}}(R) f(R) = E f(R) , \quad (7.11)$$

avec :

$$V_{\text{eff}}(R) = E_m(R) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2\mu R^2} . \quad (7.12)$$

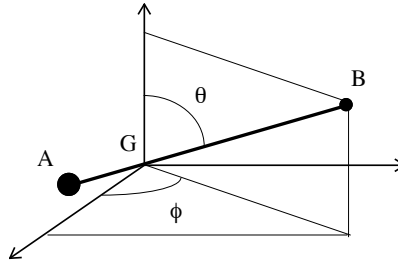


Figure 7.1: Repère utilisé pour fixer la position d'une molécule diatomique AB.

Comme d'habitude, le potentiel effectif est la somme de l'énergie potentielle purement radiale et du terme centrifuge $\frac{\hbar^2 L^2}{2\mu R^2}$, provenant de l'opérateur cinétique T_N . De toute évidence, la variable R décrit la vibration de la molécule, alors que les variables angulaires sont associées à sa rotation. Il est utile à ce stade de mettre des nombres dans (7.12), ce qui permet de réaliser que les deux contributions à V_{eff} ne sont pas du même ordre de grandeur. En effet (m est ici la masse de l'électron) :

$$\frac{\hbar^2 L(L+1)}{2\mu R^2} \sim \frac{\hbar^2}{2\mu(2a_0)^2} = \frac{\hbar^2}{8\mu(\frac{\hbar^2}{me'^2})^2} = \frac{m}{\mu} \frac{me'^4}{8\hbar^2} = \frac{m}{4\mu} E_I , \quad (7.13)$$

d'une part. D'autre part, $E_m \sim E_I$, de sorte que :

$$\frac{\hbar^2 L(L+1)}{2\mu R^2} \sim \frac{m}{4\mu} E_m \ll E_m ; \quad (7.14)$$

sans surprise, l'énergie de rotation est bien une petite correction devant l'énergie E_m ; en première approximation :

$$V_{\text{eff}} \simeq E_m . \quad (7.15)$$

Par ailleurs, ce sont les vibrations de la molécule constituée qui présentent un intérêt, en tant que source d'information sur l'édifice moléculaire tel qu'il existe. Implicitement, ceci suppose que les vibrations sont de

⁶L'indice m de F_m continue à désigner un ensemble de nombres quantiques. Par ailleurs, la fonction radiale f dépend explicitement de L , mais ceci est omis par simplicité.

petite amplitude (autrement, la liaison chimique se casse). Il est donc licite, pour la question posée, de développer V_{eff} près de son minimum et d'écrire⁷ :

$$V_{\text{eff}}(R) \simeq E_m(R_0) + \frac{1}{2} E_m''(R_0) (R - R_0)^2 + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2\mu R_0^2} - \frac{\hbar^2 L(L+1)}{\mu R_0^3} (R - R_0) , \quad (7.16)$$

Le troisième terme dans (7.16) est l'énergie du rotateur rigide, la distance R étant fixée à sa valeur d'équilibre R_0 . Le dernier terme est visiblement un couplage entre vibration et rotation : sous l'effet de celle-ci, la liaison s'étire un peu et le point d'équilibre change (un peu), sans pour autant changer la fréquence⁸ de fond de puits (qui ne dépend que de la dérivée seconde). Dans la suite, en oubliant ce type de correction et se bornant au terme harmonique venant de E_m , l'équation à résoudre, (7.11), prend la forme simplifiée :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 f}{dR^2} + \left[E_m(R_0) + \frac{1}{2} \mu \omega_m^2 (R - R_0)^2 + B_m \hbar L(L+1) \right] f(R) = E f(R) , \quad (7.17)$$

où ont été introduites la pulsation de vibration ω_m et la notation traditionnelle pour le terme centrifuge⁹ :

$$\mu \omega_m^2 = E_m''(R_0) , \quad B_m = \frac{\hbar}{4\pi\mu R_0^2} \equiv \frac{\hbar}{4\pi I_0} , \quad (7.18)$$

I_0 désignant le moment d'inertie à la distance d'équilibre R_0 .

Clairement, on peut attendre des effets isotopiques importants, exclusivement dus au terme cinétique T_N : par exemple, entre l'hydrogène H_2 et son isotope D_2 , on gagne un facteur 2 pour la masse réduite μ . D'un autre côté, la dérivée seconde $E_m''(R_0)$ ne dépend pas des masses nucléaires¹⁰ : la variation de masse réduite se transporte donc fidèlement sur les pulsations. Compte tenu de la première relation (7.18), la pulsation propre doit donc être divisée par $\sqrt{2}$ et c'est bien ce que l'on observe : la vibration strictement harmonique se produit à 4401 cm^{-1} pour H_2 , et à 3112 cm^{-1} pour D_2 . D'une façon générale, la pulsation ω_m est d'autant plus grande que la masse réduite est faible et la liaison stable (le minimum de $E_m(R)$ est aigu). Pour une molécule de gaz rare (en interaction par van der Waals), ω_m est beaucoup plus petit (quelques dizaines de cm^{-1} au plus).

L'équation (7.17) est une approximation de (7.11), et représente un oscillateur harmonique linéaire¹¹ pour l'écart $R - R_0$, dont le spectre est décalé de la constante $B_m \hbar L(L+1)$. D'après ce que l'on sait de l'oscillateur harmonique linéaire, on peut dès lors affirmer que la valeur propre E de (7.17) est de la forme :

$$E = E_m(R_0) + \hbar \omega_m \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_m \hbar L(L+1) \quad (v \in \mathbb{N}, L \in \mathbb{N}) . \quad (7.19)$$

Cette expression met bien en évidence le découplage des différents degrés de liberté, l'énergie apparaissant sous la forme d'une *somme* de trois termes, écrits dans l'ordre des énergies décroissantes :

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}} . \quad (7.20)$$

Compte tenu des estimations des énergies de vibration et de rotation, on a $B_m \ll \frac{\omega_m}{2\pi}$, de sorte que les niveaux de vibration et de rotation sont disposés comme illustré sur la figure 7.2.

En ce qui concerne la fonction propre f , c'est – formellement – une fonction propre d'oscillateur harmonique centrée en R_0 , à ceci près que la variable R est ici cantonnée aux valeurs positives – donc la variable $R - R_0$ donnant l'écart à la position d'équilibre varie seulement de $-R_0$ à $+\infty$, et non entre $\pm\infty$. Ce *distinguo* n'est pas gênant en pratique, puisque toutes les fonctions d'onde décroissent très vite de part et d'autre de R_0 (l'enveloppe est gaussienne). Les différences deviennent sensibles seulement pour les grandes valeurs du nombre quantique de vibration v , mais, de toute façon, l'hypothèse des petites oscillations exclut la considération d'états de vibration très excités. Plus précisément, les fonctions propres harmoniques sont localisées autour de

⁷ R_0 dépend de l'état électronique considéré ; on devrait donc plutôt noter R_{m0} la valeur d'équilibre, ce que l'on ne fait pas pour alléger l'écriture.

⁸ Le terme suivant du développement de l'énergie centrifuge est en $(R - R_0)^2$ et "renormalise" donc la fréquence de vibration.

⁹ La constante B_m dépend de l'état électronique considéré *via* la distance d'équilibre R_0 de la liaison ; B_m est homogène à une fréquence.

¹⁰ L'énergie $E_m(R)$ se trouve dans l'étape où les noyaux sont fixes, et est donc forcément la même pour tous les isotopes.

¹¹ À une petite réserve près liée au fait qu'ici R est une variable positive – voir plus loin.

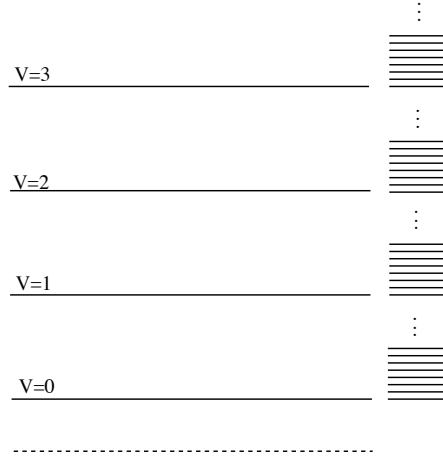


Figure 7.2: Représentation schématique des niveaux de vibration et de rotation d'une molécule diatomique. Le trait en pointillés schématise le zéro d'énergie. Les niveaux de vibration ont l'énergie $\hbar\omega_m(v + \frac{1}{2})$, $v \in \mathbb{N}$; les peignes très fins schématisent les niveaux de rotation, décalés de $\hbar B_m L(L + 1)$ par rapport aux niveaux de vibration pure.

R_0 sur un intervalle ΔR ; pour que la queue gaussienne du côté $R < 0$ soit invisible et donc inoffensive, il faut $\Delta R \ll R_0$. Comme $\Delta R \sim (\frac{\hbar}{\mu\omega_m})^{1/2}$, on doit donc avoir :

$$\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_m}} \ll R_0 \iff \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\sqrt{E''_m(R_0)}/\mu}} \ll R_0 \iff \frac{\hbar^2}{\mu E''_m(R_0)R_0^2} \ll R_0^2 . \quad (7.21)$$

Par ailleurs, $E''_m(R_0)R_0^2 \sim \frac{\hbar^2}{ma_0^2}$; en reportant cette estimation dans (7.21), on trouve que cette inégalité est équivalente à :

$$\frac{m}{\mu} \ll 1 , \quad (7.22)$$

inégalité qui est clairement bien vérifiée.

Au total, les fonctions propres de vibration - rotation sont les fonctions :

$$F_{vLM} = \frac{1}{R} f_v(R) Y_{LM}(\theta, \phi) \equiv u_v(R) Y_{LM}(\theta, \phi) . \quad (7.23)$$

$f_v(R)$ est une gaussienne multipliée par un polynôme de Hermite de degré v , H_v :

$$f_v(R) = C_v e^{-\frac{\mu\omega_m}{2\hbar}(R-R_0)^2} H_v \left(\sqrt{\frac{\mu\omega_m}{2\hbar}} (R - R_0) \right) , \quad (7.24)$$

où C_v est la constante de normalisation. Y_{LM} est une harmonique sphérique qui décrit la rotation du "bâton" rigide¹² que constitue la molécule diatomique à noyaux fixés à la distance R_0 , et dont l'orientation est définie par les deux angles θ et ϕ .

¹²ce que l'on appelle un rotateur rigide.

7.1.2 Spectres de vibration et de rotation

À l'ordre le plus bas, l'interaction entre un système microscopique et le champ électromagnétique classique est du genre $-\vec{d}\cdot\vec{\mathcal{E}}$, où $\vec{\mathcal{E}}$ est le champ électrique de l'onde¹³ et où \vec{d} est le moment dipolaire électrique total¹⁴ de la molécule (neutre) moyenné sur le mouvement électronique associé à l'état électronique considéré : s'agissant ici d'examiner les transitions entre états dynamiques des noyaux, on raisonne à état électronique donné, en ne considérant que les degrés de liberté nucléaires. \vec{d} est donc :

$$\vec{d} = \langle \Phi_m | \sum_i e\vec{r}_i + \sum_j Z_j |e|\vec{R}_j | \Phi_m \rangle = \langle \Phi_m | \sum_i e\vec{r}_i | \Phi_m \rangle + \sum_j Z_j |e|\vec{R}_j ; \quad (7.26)$$

ici, les $\langle \dots | \dots | \dots \rangle$ représentent des intégrations sur les seules coordonnées électroniques \vec{r}_i .

Pour une molécule diatomique, le moment \vec{d} est forcément porté par l'axe internucléaire \overrightarrow{AB} puisque, en tant que propriété de la molécule, il est invariant dans toute opération de symétrie :

$$\vec{d} = d(R) \frac{\vec{R}}{R} . \quad (7.27)$$

Par ailleurs, si la molécule est homonucléaire ($A = B$, A_2 en notation chimique), le système est symétrique dans l'inversion par rapport au milieu de la liaison. Le seul vecteur invariant dans cette opération est le vecteur nul : dépourvue de moment dipolaire, une molécule de ce type est donc inactive dans l'infra-rouge et les micro-ondes¹⁵. Seules les molécules hétéronucléaires sont actives en IR et micro-ondes ; pour une telle molécule, l'existence d'un moment dipolaire permanent \vec{d} résulte physiquement du fait que, compte tenu de la

Le facteur radial de (7.29) est :

$$\left\langle \frac{1}{R} f_v | d(R_0) + q_{\text{eff}}(R - R_0) | \frac{1}{R} f_{v'} \right\rangle . \quad (7.32)$$

Les *bra - kets* désignent une intégration du genre $\int_0^{+\infty} R^2(\#)dR$: compte tenu des deux facteurs $\frac{1}{R}$, il apparaît strictement un élément de matrice d'oscillateur à une dimension :

$$\langle f_v | d(R_0) + q_{\text{eff}}(R - R_0) | f_{v'} \rangle = d(R_0) \delta_{vv'} + q_{\text{eff}} \langle f_v | (R - R_0) | f_{v'} \rangle , \quad (7.33)$$

avec maintenant $\langle f | (\#) | g \rangle = \int_0^{+\infty} dR f^*(R)(\#)g(R)$. On sait de l'étude de l'oscillateur harmonique que la coordonnée est proportionnelle à la somme $a + a^\dagger$: la matrice de la coordonnée sur les états propres du Hamiltonien n'a donc d'éléments de matrice non-nuls qu'entre deux états différant d'un quantum. D'où la troisième règle de sélection¹⁸ :

$$v' = v \quad \text{ou} \quad v' = v \pm 1 . \quad (7.34)$$

Spectre de rotation pure

Les transitions $v' = v$ se font donc sans changement de l'état de vibration : elles forment ce que l'on appelle le spectre de rotation pure. Compte tenu de (7.19), deux niveaux consécutifs de rotation pure sont séparés en énergie par (voir figure 7.3) :

$$B_m h[(L+1)(L+2) - L(L+1)] = 2B_m h(L+1) \quad (L \geq 0) . \quad (7.35)$$

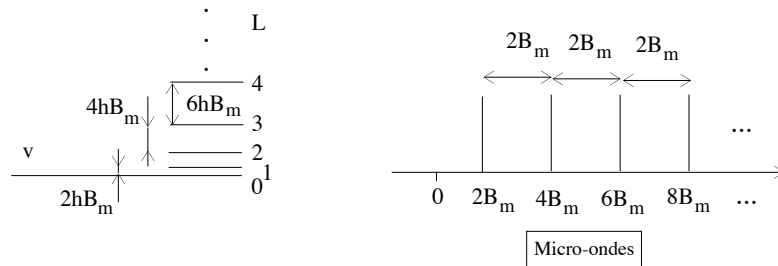


Figure 7.3: Schéma des transitions donnant le spectre de rotation pure ($v \rightarrow v, L \longleftrightarrow L+1$).

En vertu de la règle $\Delta L = \pm 1$, le spectre de rotation pure est donc une série de raies impliquant les différences d'énergie $hB_m[(L+1)(L+2) - L(L+1)] = hB_m(2L+2)$ ($L \geq 0$). Elles sont donc équidistantes, centrées en fréquence aux points $2B_m, 4B_m, 6B_m, \text{etc.}$ Outre la dépendance vis-à-vis de L et v des éléments de matrice, les intensités sont pondérées par les poids de Boltzmann¹⁹ donnant les populations thermiques des états de départ ; comme $g_L = 2L+1$ est la dégénérescence de chaque niveau L de rotation, ces probabilités sont de la forme $(2L+1)e^{-A L(L+1)} \sim (2L+1)e^{-A L^2}$. La distribution de probabilité présente donc un maximum quand L varie, survenant pour $L^2 hB \sim k_B T$.

Spectre de vibration-rotation

Les transitions $v' = v \pm 1$ forment le spectre dit de vibration - rotation. Compte tenu des ordres de grandeurs, les degrés de liberté de rotation donnent en fait une structure fine aux raies de vibration, lesquelles se situent dans l'infra-rouge. On peut distinguer deux groupes de transitions :

¹⁸ À la petite réserve près énoncée dans la note 11.

¹⁹ À l'ambiante, on a $k_B T \simeq 25$ meV. Cette énergie est nettement plus grande que l'échelle d'énergie donnant les différences d'énergie rotationnelle ($\nu_{\text{rot}} \sim 5 \times 10^{10}$ Hz \longleftrightarrow 0.2 meV). Il en résulte qu'à l'ambiante, les états rotationnels sont effectivement distribués.

1. $L \rightarrow L + 1$, correspondant aux différences d'énergie :

$$\hbar\omega_m + B_m h[(L + 1)(L + 2) - L(L + 1)] = \hbar\omega_m + 2B_m h(L + 1) . \quad (L \geq 0) \quad (7.36)$$

2. $L \rightarrow L - 1$, correspondant aux différences d'énergie :

$$\hbar\omega_m + B_m h[(L - 1)L - L(L + 1)] = \hbar\omega_m - 2B_m h L . \quad (L \geq 1) \quad (7.37)$$

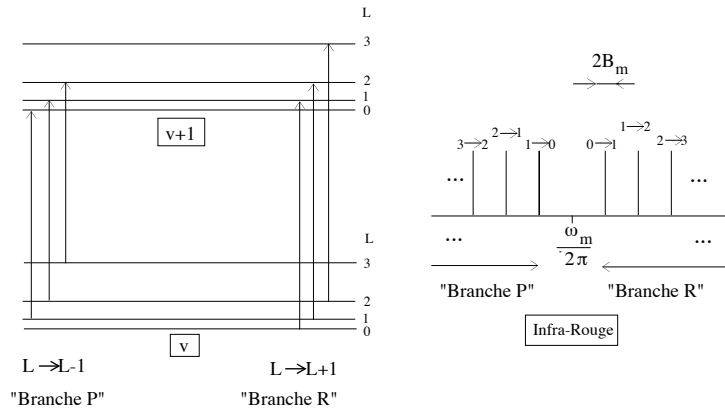


Figure 7.4: Schéma des transitions donnant le spectre de vibration-rotation ($v \rightarrow v + 1$, $L \rightarrow L \pm 1$).

Au total, on obtient deux groupes de raies équidistantes, séparées de $2B_m$ en fréquence, symétriques de part et d'autre de $\nu_m = \frac{\omega_m}{2\pi}$. Finalement, tout se passe comme si la raie ($\Delta v = \pm 1$, $\Delta L = 0$) (qui n'existe pas), était décomposée par la structure fine due à la rotation (voir fig. 7.4). Tout comme pour la vibration pure, les intensités sont pondérées par des poids de Boltzmann ($\nu_{\text{vibr}} \sim 5 \times 10^{12}$ Hz \longleftrightarrow 20 meV).

Ce qui précède rend compte, pour l'essentiel, des spectres de vibration - rotation. Il existe bien sûr diverses corrections à effectuer le cas échéant pour expliquer certaines finesses. Le plus souvent, la plus importante d'entre elles s'obtient en développant le terme centrifuge :

$$\frac{\hbar^2 L(L + 1)}{2\mu R^2} = \frac{\hbar^2 L(L + 1)}{2\mu} \left[\frac{1}{R_0^2} - 2(R - R_0) \frac{1}{R_0^3} + 3(R - R_0)^2 \frac{1}{R_0^4} + \dots \right] . \quad (7.38)$$

Le terme linéaire décale légèrement la position d'équilibre de R_0 en \tilde{R}_0 , cependant que la correction quadratique "renormalise" la pulsation ω_m en $\tilde{\omega}_m$. Enfin, il arrive aussi que l'on doive considérer les termes anharmoniques, c'est-à-dire introduire le terme en $(R - R_0)^3$ dans le développement de E_m autour de R_0 : alors les niveaux de vibration ne sont plus strictement équidistants (les écarts entre deux niveaux consécutifs diminuent quand on monte en énergie²⁰). Le calcul convenable des diverses corrections exige du savoir-faire : il faut d'une part effectuer des calculs de perturbation aux ordres successifs, d'autre part comparer entre elles les importances relatives des différentes perturbations.

7.2 Effet Raman

On a vu qu'une molécule homonucléaire est inactive dans l'IR ou les micro-ondes : dans cette gamme spectrale, tous les éléments de matrice (dipolaires électriques) sont nuls. Pour obtenir le même type d'informations que celles obtenues sur les molécules AB par les moyens décrits ci-dessus, il convient donc de s'y prendre autrement, en exploitant un effet, dit effet Raman, dont le principe est donné ci-après en raisonnant semi-classiquement.

²⁰Retenir l'image : plus le potentiel se raidit, plus l'écart entre deux niveaux d'énergie consécutifs augmente, et inversement. Le spectre de l'oscillateur harmonique est uniforme (écarts constants, E_n varie comme n), les énergies du puits carré infini augmentent comme n^2 (écarts $E_{n+1} - E_n \propto n$). Le puits infini est visiblement plus raide que le puits harmonique.

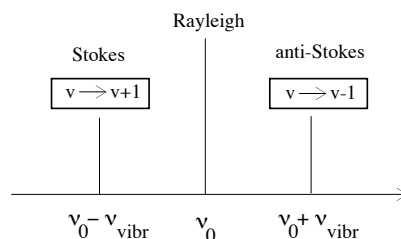


Figure 7.5: Schéma du spectre Raman de vibration ; quand la molécule gagne un *quantum* de vibration ($v \rightarrow v + 1$), c'est au détriment du photon diffusé, qui a une fréquence plus *petite* que le photon incident, et inversement.

On connaît la diffusion Rayleigh, qui est la mise en vibration forcée des électrons d'un atome ou d'une molécule, à des fréquences petites devant la plus petite fréquence de résonance. D'une façon générale, lorsqu'un champ électromagnétique est envoyé sur un tel système, et si sa fréquence²¹ ν_0 ne coïncide pas avec une résonance, on obtient une diffusion élastique des photons dont la section efficace varie comme ν_0^4 à basse fréquence (diffusion Rayleigh) et tend vers une constante²² σ_T à haute fréquence (diffusion élastique des rayons X, par exemple). Sous l'effet du champ excitateur, le petit dipôle induit est mis en oscillation forcée et rayonne à la fréquence ν_0 : la quantité importante est donc la *polarisabilité* de l'atome ou de la molécule. Cette polarisabilité dépend évidemment de la géométrie de la molécule ; si les noyaux sont fixes, une seule fréquence existe, c'est ν_0 et l'on obtient une simple diffusion élastique.

À l'inverse, si les noyaux vibrent à la fréquence ν_{vibr} , le dipôle induit sera (lentement) modulé en amplitude à la fréquence ν_{vibr} , très petite devant ν_0 ([1], complément A_V). La combinaison des ces oscillations fait alors apparaître naturellement deux composantes supplémentaires $\nu_0 \pm \nu_{\text{vibr}}$: outre la raie élastique Rayleigh (toujours présente, la molécule ne change pas d'état vibrationnel durant la diffusion du photon), deux raies symétriquement déplacées apparaissent (raies inélastiques), l'une en $\nu_0 + \nu_{\text{vibr}}$ (raie dite anti-Stokes), l'autre en $\nu_0 - \nu_{\text{vibr}}$ (raie dite Stokes). Ces deux raies correspondent au cas où la diffusion modifie l'état vibrationnel de la molécule ($v \rightarrow v \pm 1$). La raie Stokes ($\nu < \nu_0$) est celle où la molécule gagne un *quantum* de vibration au détriment du photon, la raie anti-Stokes ($\nu > \nu_0$) celle où la molécule en perd un et où on récupère un photon diffusé de plus grande énergie (voir fig. 7.5).

Le même effet vaut pour la rotation ([1], complément C_{VI}) : une molécule qui tourne sur elle-même présente un moment dipolaire oscillant (à une fréquence *double* : quand la molécule homonucléaire a fait un demi-tour, le dipôle induit est revenu à l'identique). On attend donc aussi un effet Raman, et donc des raies Stokes et anti-Stokes, sur les spectres de rotation. Une différence existe cependant par rapport à la vibration : alors que l'oscillateur a une fréquence unique (le spectre d'énergie est une échelle à barreaux équidistants), il n'en va pas de même pour un rotateur. Il existe donc *a priori* une infinité de fréquences $\nu_0 \pm 2\nu_{\text{rot}}$ où $\nu_{\text{rot}} = 2B, 4B, \dots$, de sorte qu'il existe – *modulo* la règle de sélection²³ $\Delta L = 0, \pm 2$ – un très grand nombre de raies visibles de chaque sorte (Stokes ou anti-Stokes) (voir [1], complément C_{VI}).

7.3 Molécules polyatomiques

7.3.1 Coordonnées normales

Pour une molécule ayant $N > 2$ noyaux, il existe $N_V = 3N - 6$ ou $3N - 5$ degrés de liberté de vibration, notés R_j . Le jeu des R_j conduit à une *déformation* de la molécule relativement à une configuration d'équilibre stable,

²¹En pratique, pour la spectroscopie Raman, ν_0 est une fréquence optique.

²² $\sigma_T = 8\pi \frac{r_e^2}{3}$, où $r_e = \frac{e^2}{mc^2}$ est le rayon classique de l'électron.

²³avec toujours $\Delta M = 0$.

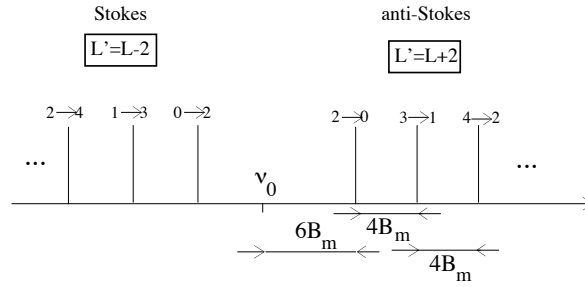


Figure 7.6: Schéma du spectre Raman de rotation ; quand la molécule passe de L à $L + 2$, la fréquence du photon diffusé est plus *petite* que ν_0 , et inversement.

prise comme référence :

$$E_m(R_j) \simeq E_m(R_{j0}) + \sum_{j,j'=1}^{\nu} \frac{1}{2} (R_j - R_{j0})(R_{j'} - R_{j'0}) \left(\frac{\partial^2 E_m}{\partial R_j \partial R_{j'}} \right)_0, \quad (7.39)$$

configuration autour de laquelle les noyaux effectuent de petites vibrations approximées par le développement harmonique ci-dessus. Comme la configuration est supposée stable, la fonction jouant le rôle d'une énergie potentielle harmonique est une forme quadratique définie positive que l'on peut diagonaliser en formant les bonnes combinaisons linéaires des R_j , appelées coordonnées normales et notées X_l . Au total, l'énergie électronique, dans l'approximation harmonique, peut se mettre sous forme diagonale :

$$E_m(R_j) = E_m(R_{j0}) + \sum_{l=1}^{\nu} \frac{1}{2} k_l X_l^2. \quad (7.40)$$

Toutes les constantes de raideur k_l sont strictement positives. En effectuant le même changement de variables dans les termes cinétiques constituant T_N , l'équation pour la fonction nucléaire prend la forme :

$$\left(\sum_{l=1}^{\nu} H_{\text{harm},l} + H_{\text{rot}} \right) \chi = E \chi. \quad (7.41)$$

Le premier terme est une somme de N_V oscillateurs harmoniques à une dimension. Le second est le Hamiltonien du rotateur rigide constitué par la molécule dont les noyaux sont fixés aux positions d'équilibre²⁴ et incorpore les derniers degrés de liberté, la translation en bloc étant toujours mise de côté. Notons qu'une vibration normale implique en général tous les noyaux : c'est donc bien un mouvement *collectif*²⁵ de ces derniers.

Remarque

L'introduction des coordonnées normales peut aussi s'effectuer de façon plus formelle. On part de :

$$H_N = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} M_i \vec{V}_i^2 + E_m(Q_j). \quad (7.42)$$

Posant :

$$\vec{s}_j = \sqrt{M_j} \vec{V}_j, \quad \vec{s}_j = \sqrt{M_j} (s_j - s_{j0}), \quad (7.43)$$

le terme cinétique devient :

$$2T_N = \sum_{i=1}^3 \sum_{u=x,y,z} s_{ju}^2 \equiv \sum_{\lambda=1}^3 \dot{s}_\lambda^2, \quad (7.44)$$

²⁴On néglige ici tout effet de couplage entre vibration et rotation.

²⁵analogue à celui que l'on rencontrera pas la suite à propos des vibrations de réseau, dont la quantification produit les *phonons*.

d'où :

$$H_N = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^3 \dot{s}_\lambda^2 + V(s_\lambda) \quad V(s_\lambda) = E_m(Q_j(s_\lambda)) . \quad (7.45)$$

En développant V autour de la position d'équilibre :

$$V(s_\lambda) = \sum_{\lambda,\mu=1}^3 \frac{1}{2} f_{\lambda\mu} s_\lambda s_\mu , \quad (7.46)$$

on trouve finalement :

$$H_N = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^3 \dot{s}_\lambda^2 + \sum_{\lambda,\mu=1}^3 \frac{1}{2} f_{\lambda\mu} s_\lambda s_\mu . \quad (7.47)$$

Maintenant, V est diagonalisé par une transformation orthogonale :

$$X_l = \sum_{\lambda=1}^3 O_{l\lambda} s_\lambda . \quad (7.48)$$

Cette transformation laisse invariant le carré de la norme ; il en résulte que le terme cinétique s'exprime comme suit :

$$T_N = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^3 \dot{X}_l^2 , \quad (7.49)$$

cependant que, par définition, l'énergie potentielle devient :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu=1}^3 \frac{1}{2} k_l X_l^2 . \quad (7.50)$$

On peut démontrer – mais c'est une évidence physique – qu'il existe 6 (5) constantes k_l qui sont nulles, associées à la rotation et à la translation en bloc. Autrement dit, l'équation caractéristique :

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \Lambda & f_{12} & \dots & f_{13} \\ f_{21} & f_{22} - \Lambda & \dots & f_{23} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{31} & f_{32} & \dots & f_{33} - \Lambda \end{vmatrix} \quad (7.51)$$

possède 6 (5) fois la valeur propre $\Lambda = 0$.

La détermination des coordonnées normales est grandement facilitée par l'utilisation explicite de la symétrie moléculaire (rotations, réflexions, ...). En effet, soit S une opération de symétrie de la configuration d'équilibre ; par nature, effectuer cette opération ne change rien et, en particulier, ne modifie pas l'énergie potentielle. On a donc d'une part ($\Delta Q_j = Q_j - Q_{j0}$) :

$$E_m(SQ_j) - E_m(SQ_{j0}) = \sum_{j,j'} \frac{1}{2} (S\Delta Q_j) (S\Delta Q_{j'}) H_{jj'} . \quad (7.52)$$

et, d'autre part :

$$E_m(SQ_j) - E_m(SQ_{j0}) = E_m(Q_j) - E_m(Q_{j0}) . \quad (7.53)$$

Par comparaison, on en déduit :

$$\sum_{j,j'} (S\Delta Q_j) (S\Delta Q_{j'}) H_{jj'} = \sum_{j,j'} \Delta Q_j \Delta Q_{j'} H_{jj'} . \quad (7.54)$$

L'opération de symétrie est une transformation linéaire, représentée par une matrice orthogonale²⁶ :

$$S\Delta Q_j = \sum_k S_{jk} \Delta Q_k \quad {}^t S = S^{-1} . \quad (7.55)$$

²⁶Puisque toute opération de symétrie conserve les angles et les distances.

D'où, successivement :

$$\sum_{j,j'} \sum_{k,k'} S_{jk} \Delta Q_k S_{j'k'} \Delta Q_{k'} H_{jj'} = \sum_{j,j'} \Delta Q_j \Delta Q_{j'} H_{jj'} , \quad (7.56)$$

$$\sum_{k,k'} \left(\sum_{j,j'} S_{jk} H_{jj'} S_{j'k'} \right) \Delta Q_k \Delta Q_{k'} = \sum_{j,j'} \Delta Q_j \Delta Q_{j'} H_{jj'} , \quad (7.57)$$

$$\sum_{k,k'} ({}^t S H S)_{kk'} \Delta Q_k \Delta Q_{k'} = \sum_{j,j'} \Delta Q_j \Delta Q_{j'} H_{jj'} . \quad (7.58)$$

Les indices étant muets, on en déduit :

$$({}^t S H S)_{jj'} = H_{jj'} \iff S^{-1} H S = H \iff H S = S H ; \quad (7.59)$$

la dernière égalité n'exprime rien d'autre que, S étant une opération de symétrie, H et S commutent. Maintenant, soit X_l une certaine combinaison linéaire propre de S :

$$S X_l = \sigma_l X_l . \quad (7.60)$$

Comme $[H, S] = 0$, on a :

$$H S X_l = H(\sigma_l X_l) = \sigma_l H X_l = S H X_l \iff S(H X_l) = \sigma_l(H X_l) . \quad (7.61)$$

Ceci montre que si X_l est propre de S , alors $H X_l$ est encore propre de S , avec la même valeur propre σ_l . Si σ_l n'est pas dégénérée, alors $S X_l$ est proportionnel à X_l , c'est-à-dire que X_l est aussi propre de H :

$$H X_l = h_l X_l . \quad (7.62)$$

Autrement dit, X_l est l'une des directions principales de la forme quadratique donnant E_m dans l'approximation harmonique.

Si σ_l est dégénérée, deux fois par exemple, il existe deux combinaisons linéaires telles que :

$$S X_{l1} = \sigma_l X_{l1} , \quad S X_{l2} = \sigma_l X_{l2} . \quad (7.63)$$

On a toujours :

$$S(H X_{l1}) = \sigma_l(H X_{l1}) , \quad S(H X_{l2}) = \sigma_l(H X_{l2}) . \quad (7.64)$$

$H X_{li}$ ($i = 1, 2$) est propre de S avec la valeur propre σ_l ; donc chaque $H X_{li}$ est une combinaison linéaire de X_{l1} et X_{l2} : on peut donc diagonaliser H dans ce sous-espace sans pour autant dédiagonaliser la restriction de S à ce sous-espace. Donc, même en cas de dégénérescence, on rend simultanément diagonale les deux matrices de H et S .

Ainsi, au lieu de procéder directement à la diagonalisation de la matrice de l'énergie potentielle, mieux vaut considérer d'emblée les opérations de symétrie et rechercher – au moyen des outils de la Théorie de la Représentation Linéaire des Groupes – les combinaisons propres, ce qui assure une diagonalisation (ou au moins une prédiagonalisation) de l'énergie potentielle (7.39).

7.3.2 Rotation des molécules polyatomiques

Pour terminer, disons un mot de la rotation en bloc (de la configuration d'équilibre) – qui donne lieu à une quantification en raison du caractère périodique des variables angulaires et de la nécessité pour la fonction d'onde d'être monovaluée. En tant que corps solide, la molécule dans sa configuration d'équilibre possède un tenseur d'inertie I_{uv} ($u, v = x, y, z$), dont les éléments sont définis comme suit :

$$I_{xx} = \sum_{\text{Noyaux}} M_i (y_i^2 + z_i^2) , \quad I_{xy} = \sum_{\text{Noyaux}} M_i x_i y_i , \quad \dots , \quad (7.65)$$

où les coordonnées sont définies par rapport à un repère lié à la molécule et dont l'origine est le centre de masse G . Ce tenseur d'inertie est réel symétrique et peut donc être diagonalisé, ce qui conduit à trois axes principaux X , Y et Z . Sur ces directions, le tenseur d'inertie est représenté par la matrice diagonale :

$$\begin{bmatrix} I_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I_{ZZ} \end{bmatrix}. \quad (7.66)$$

Si les trois moments d'inertie I sont égaux entre eux, le rotateur est dit sphérique (ou isotrope)²⁷. Si seulement deux d'entre eux sont égaux entre eux, on parle de toupie symétrique, pour évoquer un objet ayant une symétrie de révolution cylindrique. Enfin, si les trois moments principaux sont tous différents, on a une toupie asymétrique.

L'énergie classique de rotation est purement cinétique (en l'absence de tout champ extérieur) et est de la forme :

$$\frac{1}{2}I_{XX}\omega_{XX}^2 + \frac{1}{2}I \omega^2 + \frac{1}{2}I_{ZZ}\omega_{ZZ}^2 \quad (7.67)$$

où les ω sont les composantes du vecteur rotation $\vec{\Omega}$, donné par les vitesses angulaires de rotation autour des trois axes principaux. C'est bien parce que le tenseur d'inertie est diagonal vis-à-vis de ces derniers que l'énergie cinétique est une simple somme de trois termes indépendants les uns des autres.

²⁷On emploie aussi l'expression "toupie symétrique".

Bibliographie

- [1] Cl. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique Quantique* (Hermann, Paris, 1973)