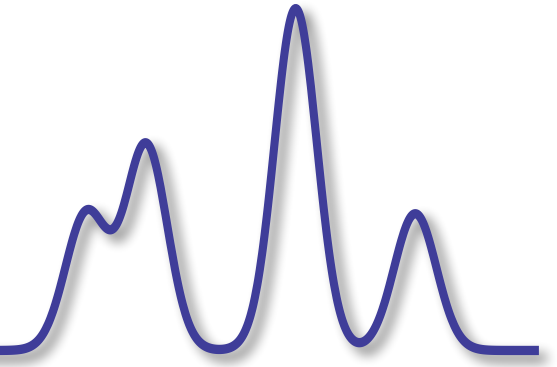


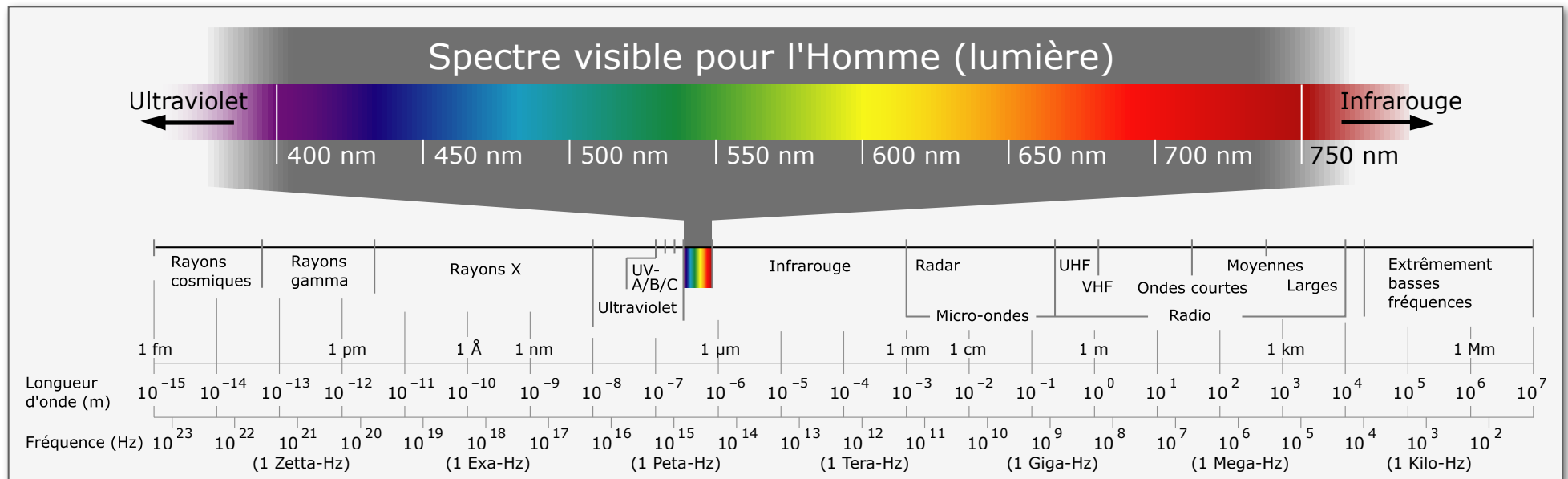
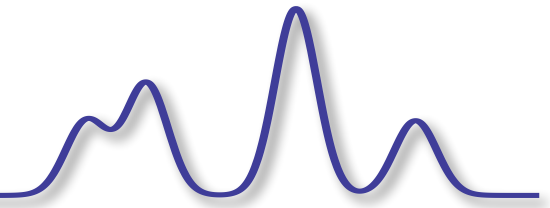
Spectroscopie vibrationnelle



PHS 3210 - Spectroscopie

Chapitre 5

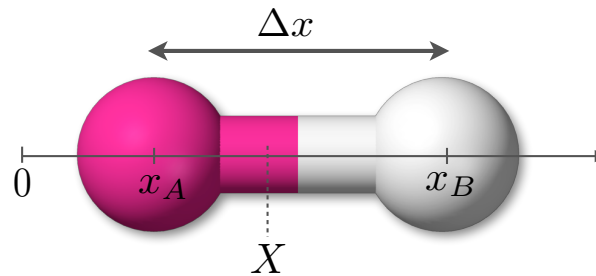
Région du spectre



*Spectroscopie
vibrationnelle*

I. Molécule diatomique

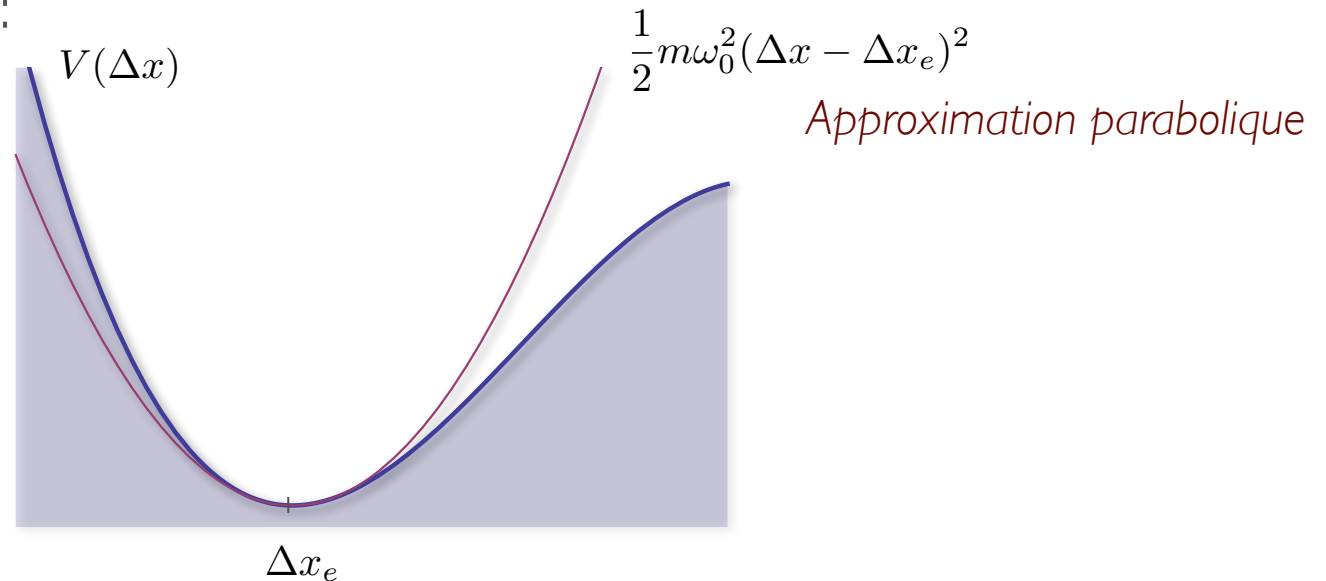
Considérons une molécule diatomique



X : Position du centre de masse

Δx : Séparation interatomique

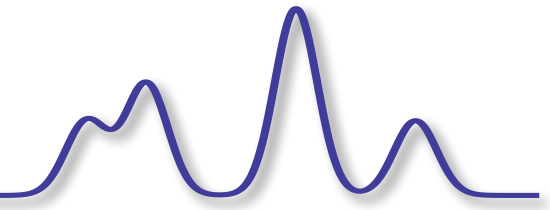
Le potentiel est le suivant:



Hamiltonien:

RI

Oscillateur harmonique quantique



Les fonctions d'onde:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} e^{-\alpha x^2/2} H_n(\sqrt{\alpha}x)$$

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\alpha = \frac{\mu\omega_0}{\hbar}$$

Les fonctions d'Hermite:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

$$H_0(x) = 1$$

$$H_1(x) = 2x$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x$$

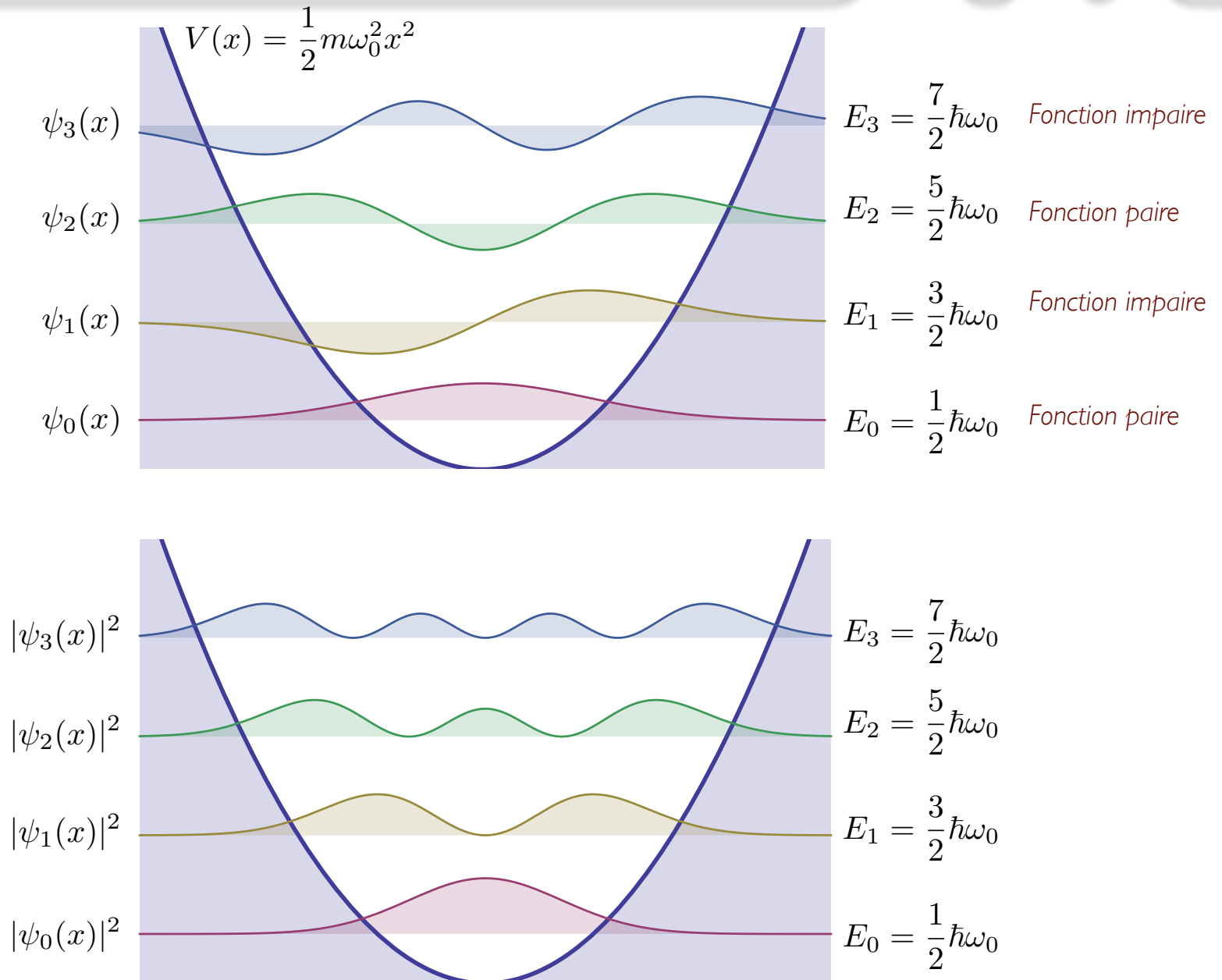
$$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12$$

$$H_5(x) = 32x^5 - 160x^3 + 120x$$

Les énergies:

$$E_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Oscillateur harmonique quantique



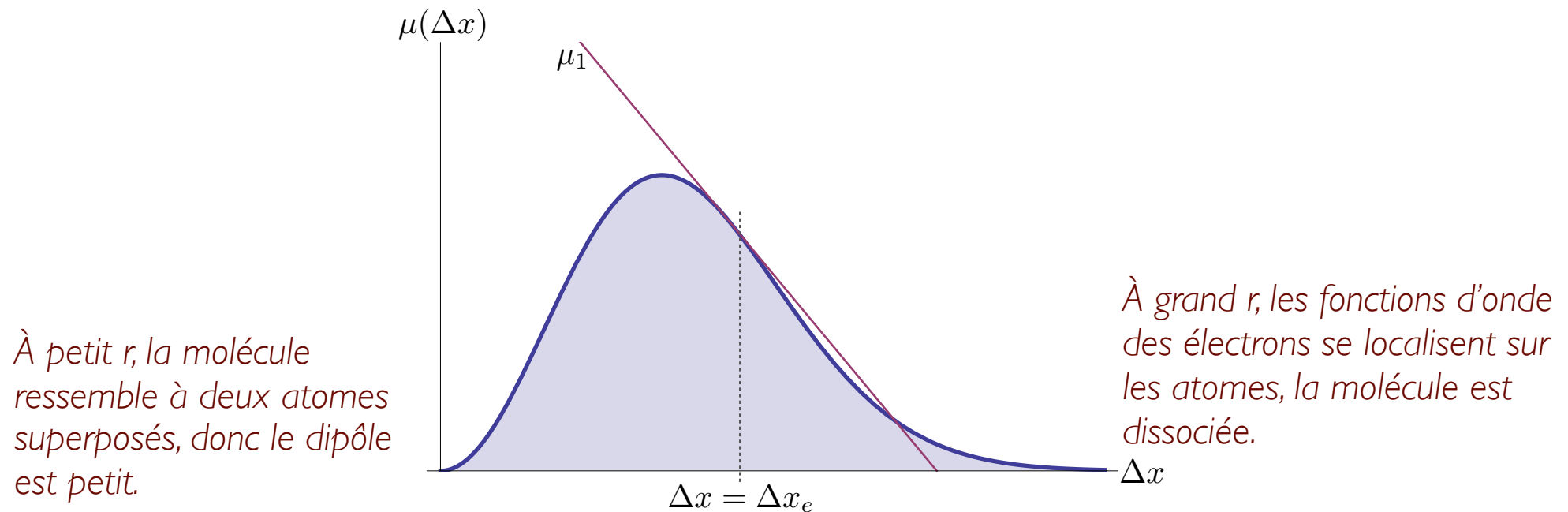
Règles de sélection (infrarouge)

Élément de matrice de l'opérateur moment dipolaire:

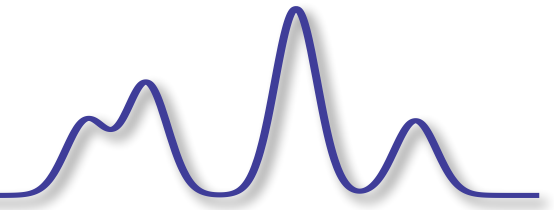
$$M_{fi} = \langle \psi_f | \boldsymbol{\mu} | \psi_i \rangle \quad \text{R2}$$

Il y aura une transition dipolaire si $\mu_1 = \left. \frac{d\mu(x)}{dx} \right|_{x=0} \neq 0$ et $\Delta n = \pm 1$

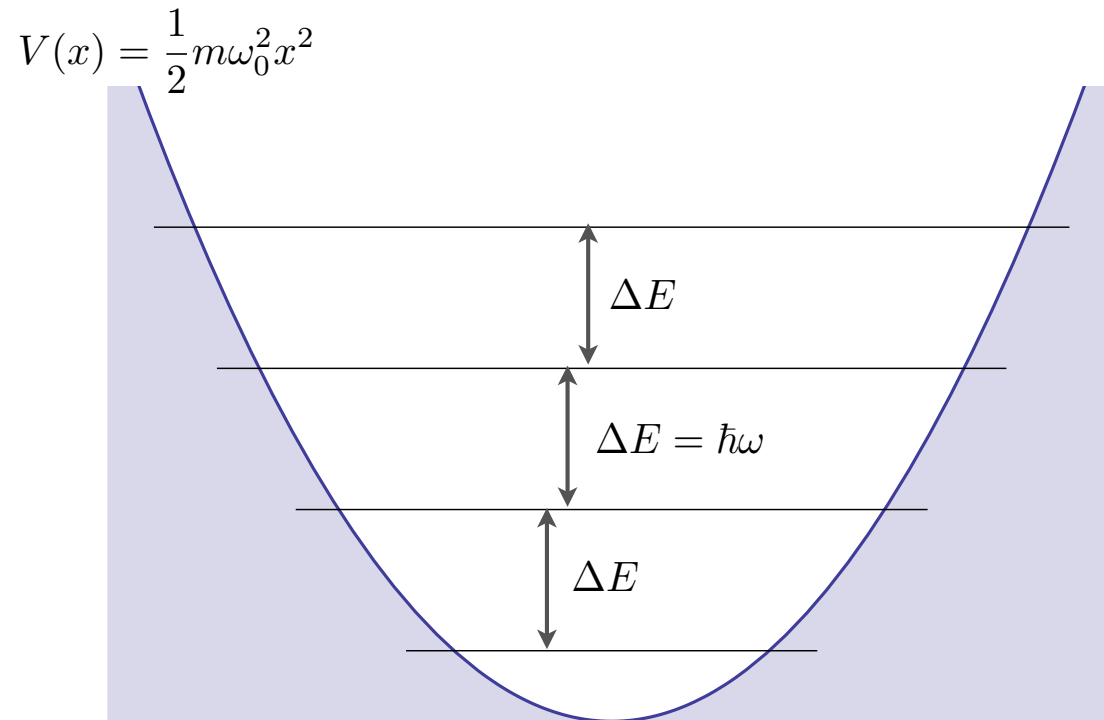
Moment dipolaire d'une molécule diatomique hétéronucléaire:



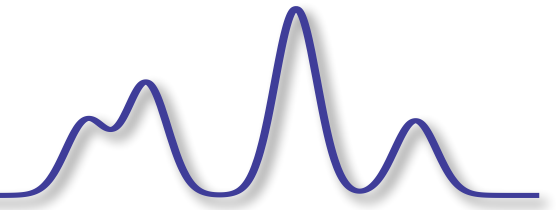
Spectre de vibration pure (infrarouge)



Dans l'approximation d'un potentiel parabolique, le spectre de vibration est composé d'une seule raie.



Règles de sélection (Raman)

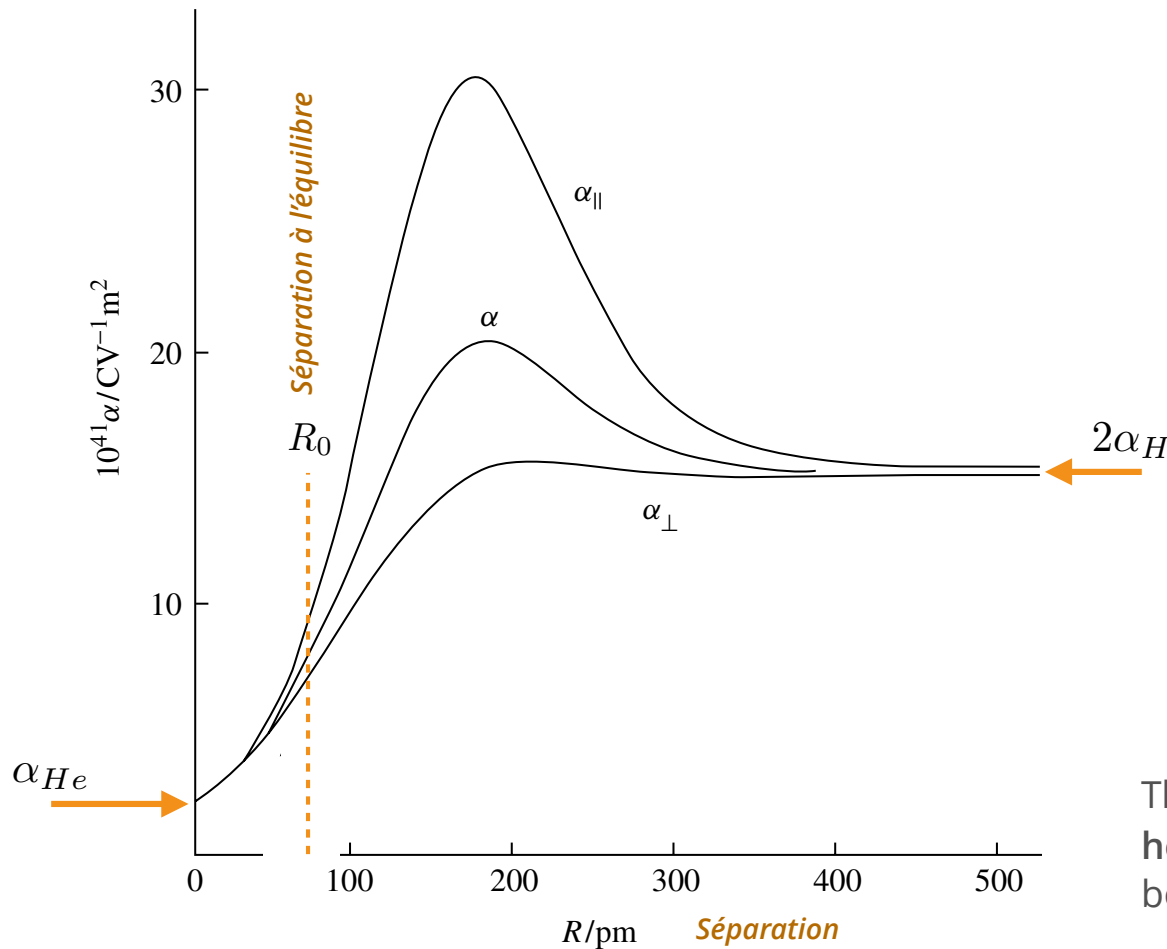
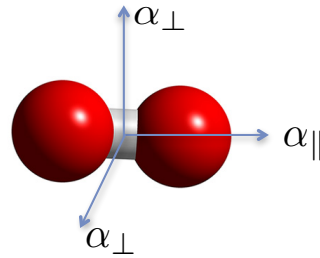


Élément de matrice de l'opérateur moment dipolaire: $\mathbf{M}_{fi} = \langle \psi_f | \boldsymbol{\alpha} | \psi_i \rangle$

R3

Il y aura une transition dipolaire si $\left. \frac{d\alpha(x)}{dx} \right|_{x=0} \neq 0$ et $\Delta n = \pm 1$

polarisabilité d'une molécule : H₂

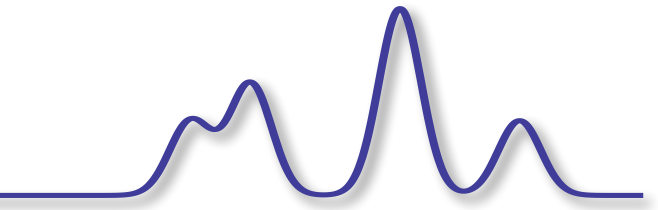


$$\left(\frac{d\alpha}{dR} \right)_{R_0} > 0$$

$$\left(\frac{d\alpha_{\parallel}}{dR} \right)_{R_0} > \left(\frac{d\alpha_{\perp}}{dR} \right)_{R_0}$$

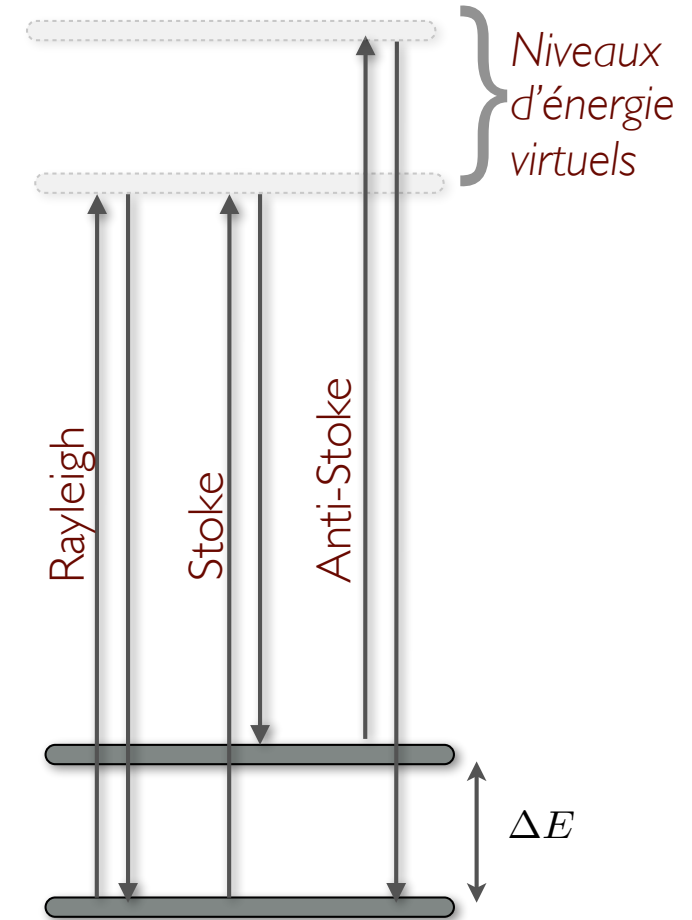
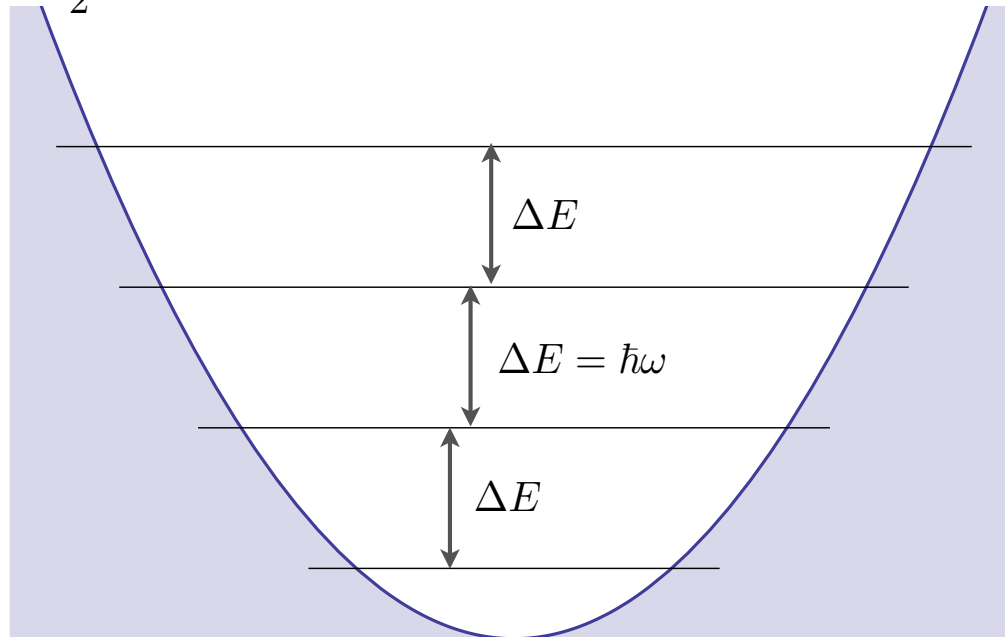
This variation is qualitatively similar for **heteronuclear molecules** and for individual bonds found in a molecule or a crystal.

Spectre de vibration pure (Raman)







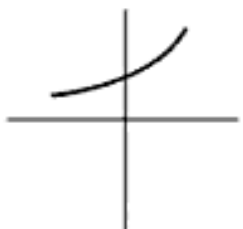


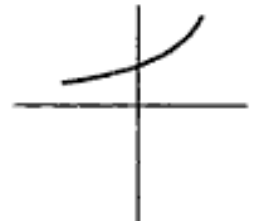
Le spectre de vibration est composé de trois raies (Rayleigh, Stoke et anti-Stoke).

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2$$

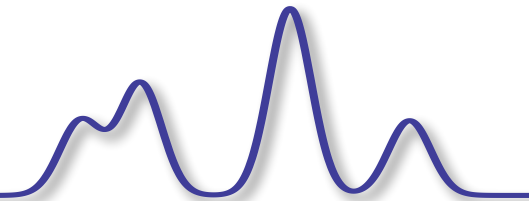


La transition anti-Stoke est généralement beaucoup plus faible, car l'intensité dépend de la probabilité d'occupation du niveau initial.

Récapitulation

Molecule		
Mode of vibration		
Variation of polarizability with normal coordinate (schematic)		
Polarizability derivative at equilibrium position	$\neq 0$	$\neq 0$
Raman activity	Yes	Yes
Variation of dipole moment with normal coordinate (schematic)		
Dipole moment derivative at equilibrium position	$= 0$	$\neq 0$
Infrared activity	No	Yes

Constantes de rappel

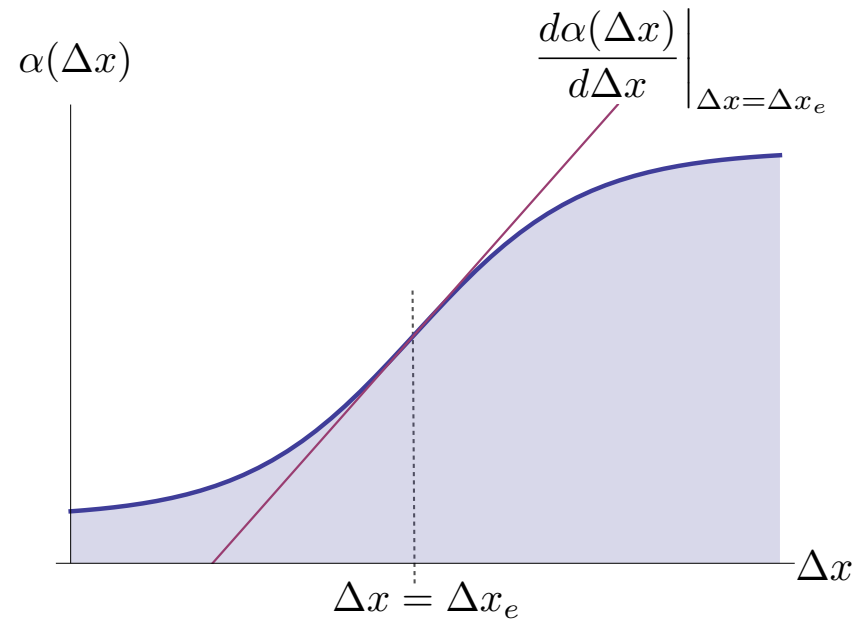
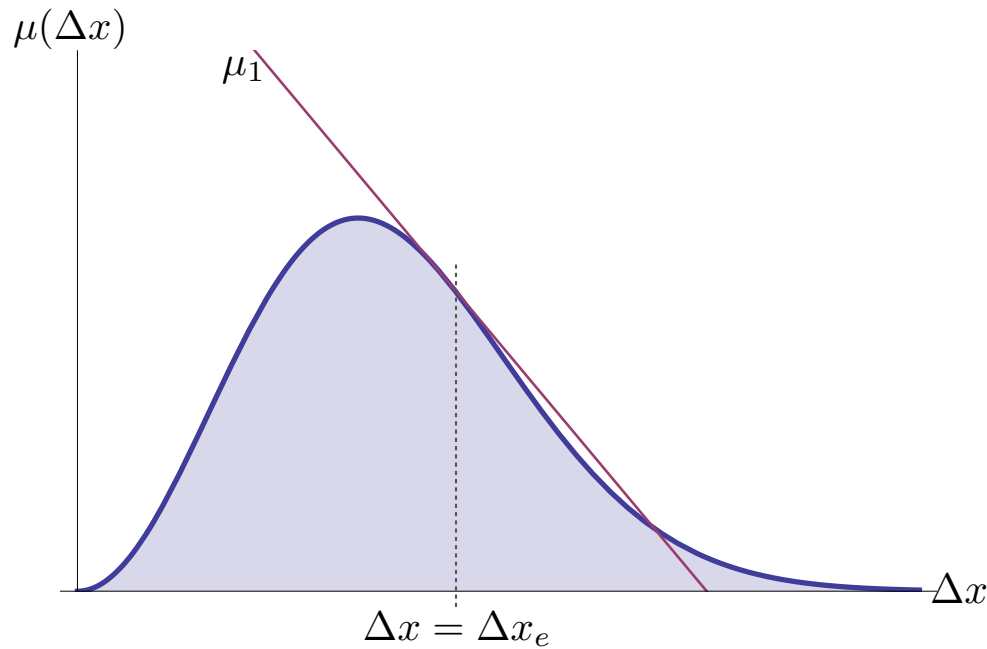


Molécule diatomique	k (eV/Å ²)
HCl	32.3
HF	60.3
Cl ₂	20
F ₂	27.8
O ₂	71.3
NO	97.8
CO	115.9
N ₂	140.1

Anharmonicité électrique

Nous n'avons gardé que le terme linéaire dans les développements de Taylor du moment dipolaire et de la polarisabilité. Évidemment, ceci n'est valide que si

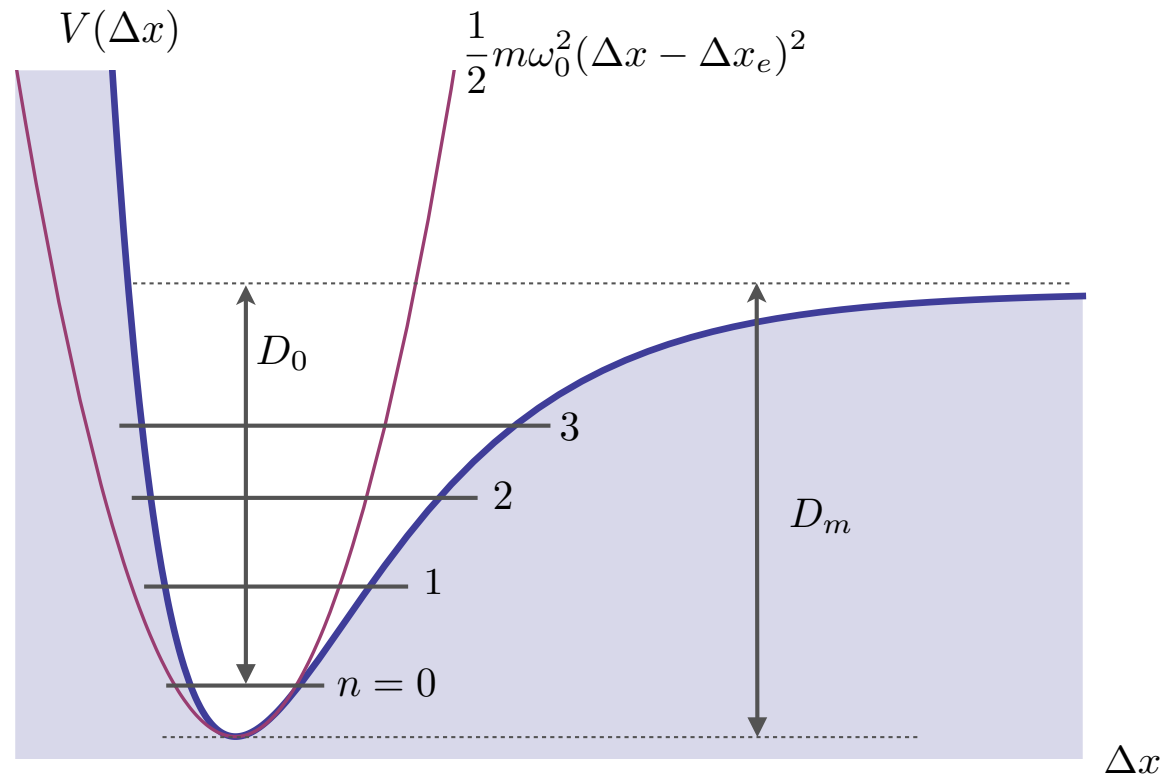
$$\Delta x \approx \Delta x_e.$$



Nous négligeons cette anharmonicité d'origine électrique, car elle est beaucoup plus petite que l'anharmonicité mécanique.

Anharmonicité mécanique

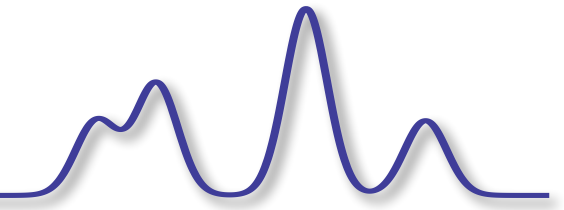
Le potentiel parabolique est une très mauvaise approximation si l'excursion par rapport à la position d'équilibre est moins importante.



D_0 :   nergie de dissociation chimique

D_e :   nergie de dissociation spectroscopique

Potentiel de Morse



Le potentiel proposé par Morse en 1929 tient compte de la répulsion prononcée lorsque $\Delta x < \Delta x_e$ et de la dissociation à $\Delta x \gg \Delta x_e$

$$V(x) = D_m (1 - e^{-\beta x})^2$$

$x = \Delta x - \Delta x_e$
 D_e et β caractérise la profondeur et la largeur du potentiel

Une solution analytique de l'équation de Schrödinger donne:

$$E = \hbar \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_e x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2$$

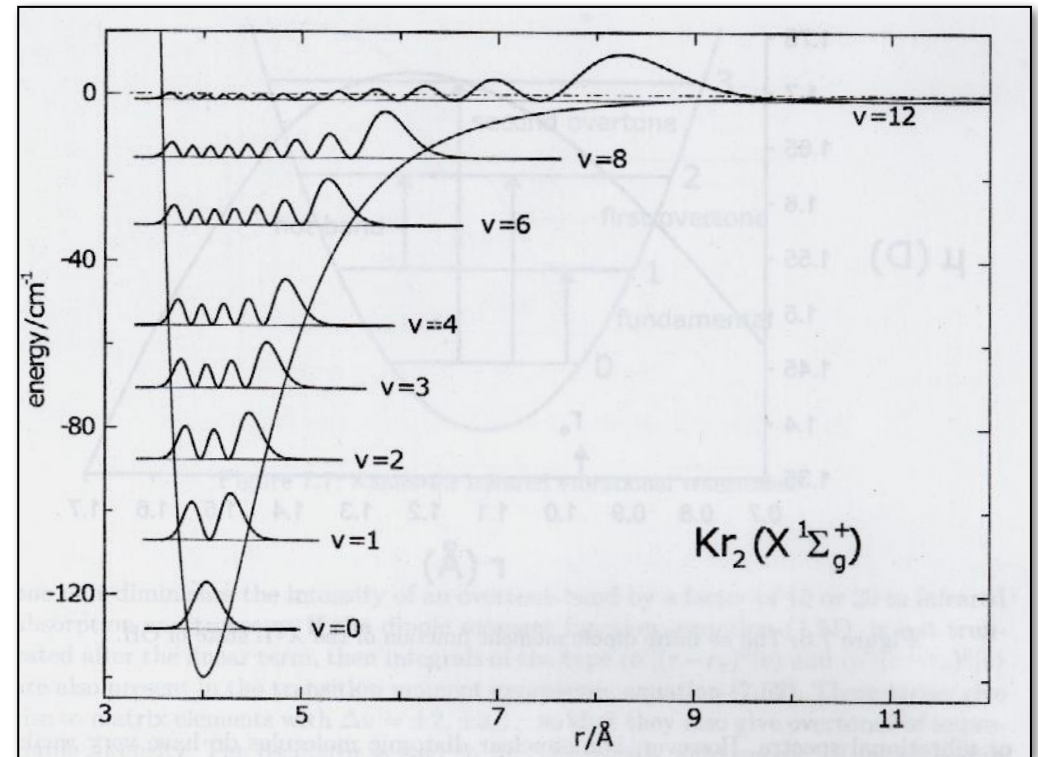
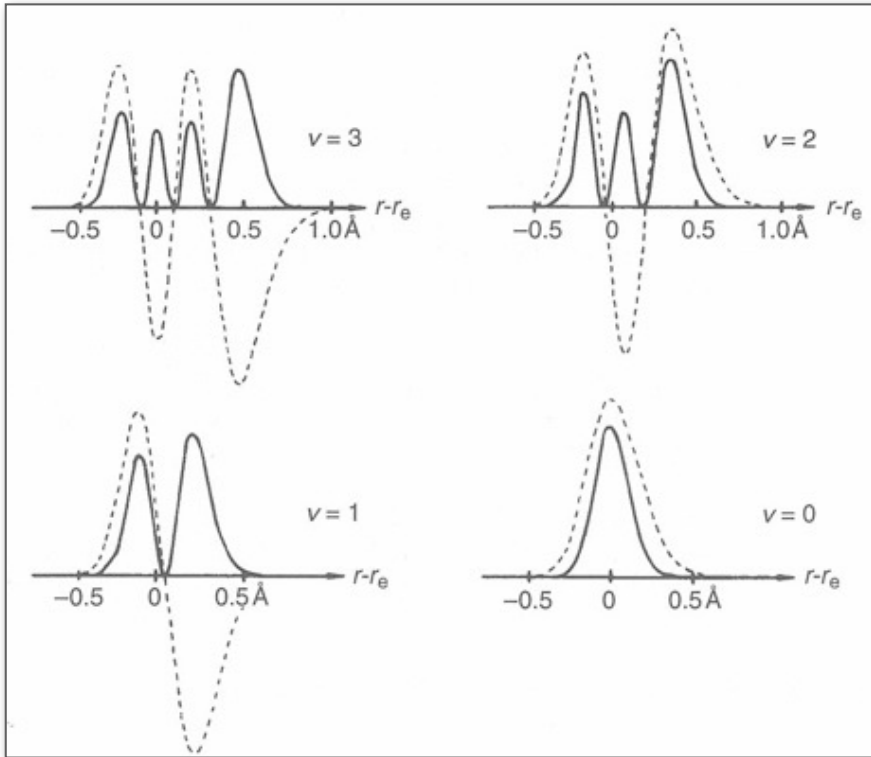
où $\omega_e = \beta \sqrt{\frac{2D_m}{\mu}}$ *masse réduite*

et $\hbar \omega_e x_e = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2\mu}$ *facteur historique*

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	Constante (cm^{-1})
ω_e	2990.946
$\omega_e x_e$	52.8186

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	Potentiel harmonique (cm^{-1})	Potentiel anharmonique (cm^{-1})
n=0	1495.48	1482.27
n=1	4486.42	4367.58
n=2	7477.38	7147.26
n=3	10468.3	9821.3

Fonctions d'onde



Règle de sélection d'un potentiel anharmonique.

$$\Delta n = \pm 1 \rightarrow \Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

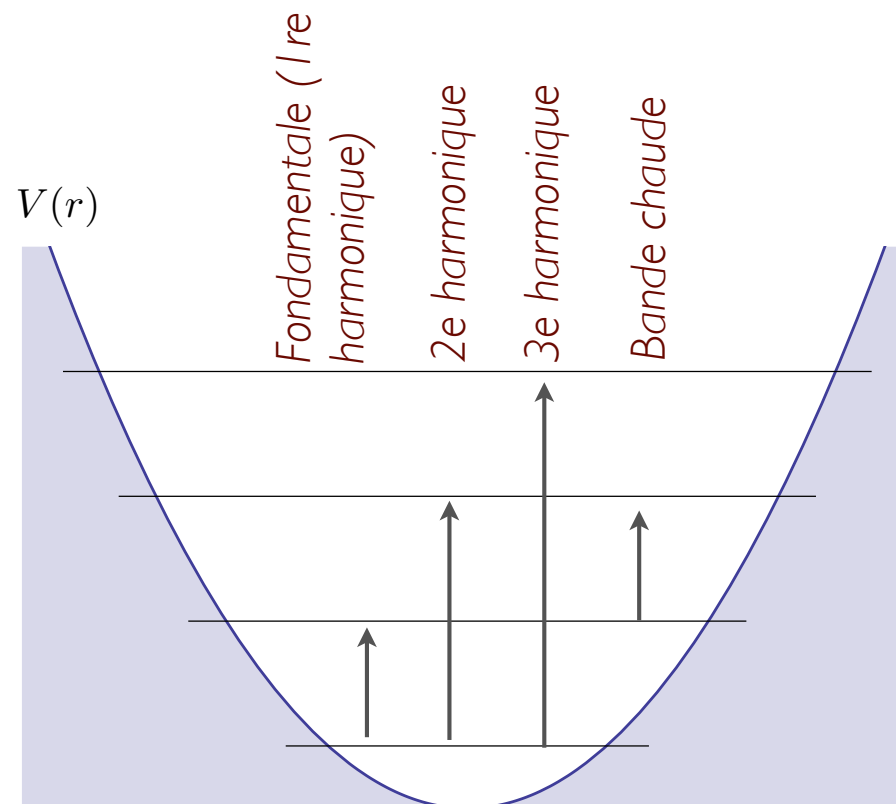
Les transitions d'ordre supérieur sont généralement beaucoup plus faibles. Pourquoi?

Règles de sélection

Règle de sélection d'un potentiel anharmonique.

$$\Delta n = \pm 1 \rightarrow \Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

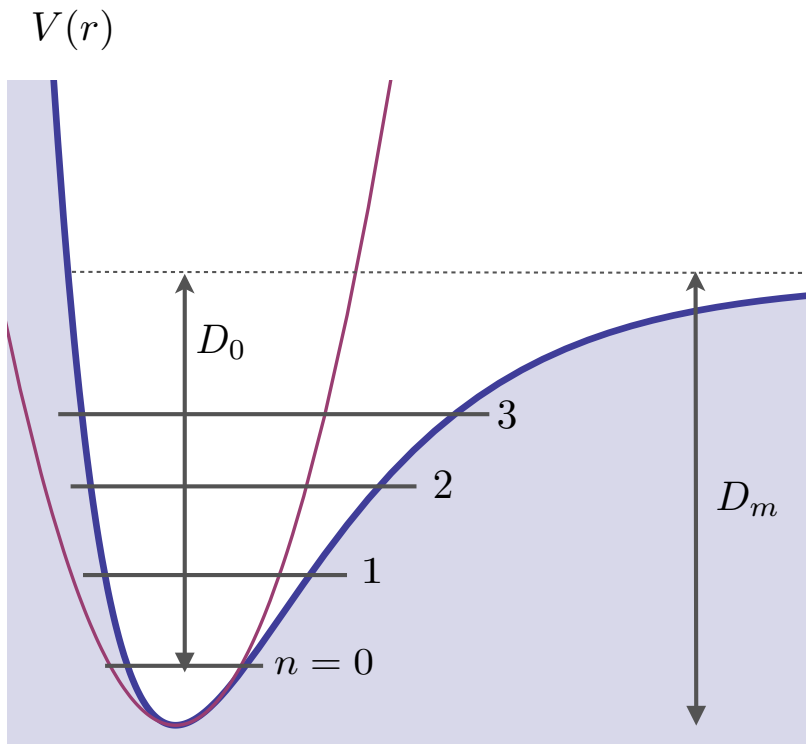
Les transitions d'ordre supérieur sont généralement beaucoup plus faibles.



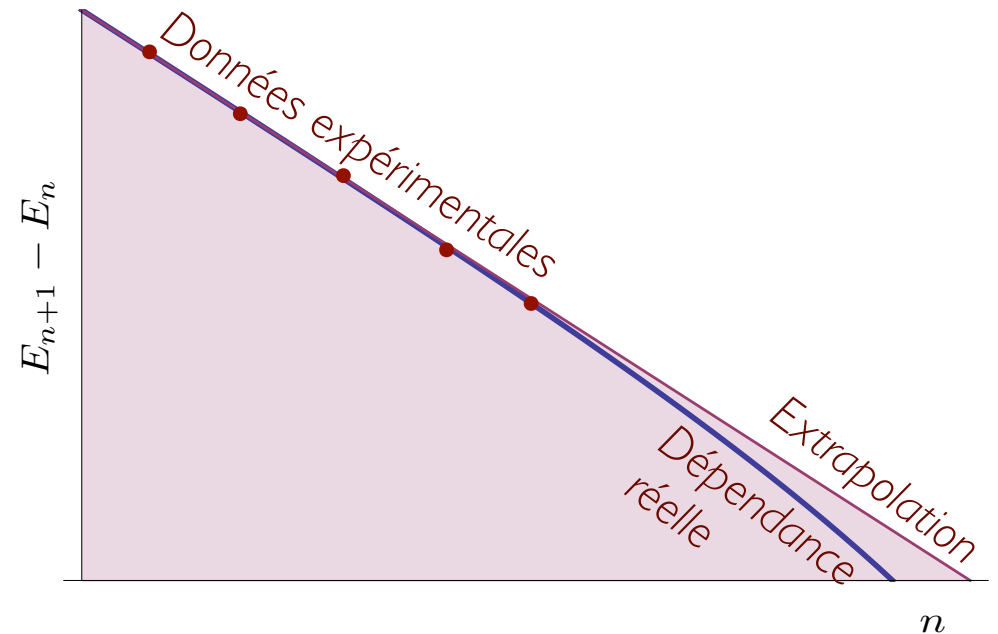
Énergie de dissociation

Une des meilleures méthodes pour déterminer l'énergie de dissociation est la méthode spectroscopique.

$$D_0 = \sum_n (E_{n+1} - E_n)$$

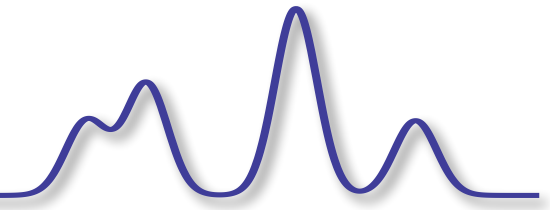


Extrapolation de Birge-Sponer: D_0 correspond à l'aire sous la courbe



À grand n , la dépendance n'est plus celle prédite par le modèle de Morse (modèle linéaire).

Rotateur vibrant



À l'aide du potentiel de Morse et de l'équation de Schrödinger 3D, il est possible de tenir compte simultanément de la rotation et de la vibration de la molécule diatomique. Ceci est avantageux, car expérimentalement le mouvement de rotation ne peut être dissocié du mouvement de vibration.

$$E(n, J) = \hbar\omega_e \left(n + \frac{1}{2}\right) - \hbar(\omega_e x_e) \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 - \alpha_e J(J+1) \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

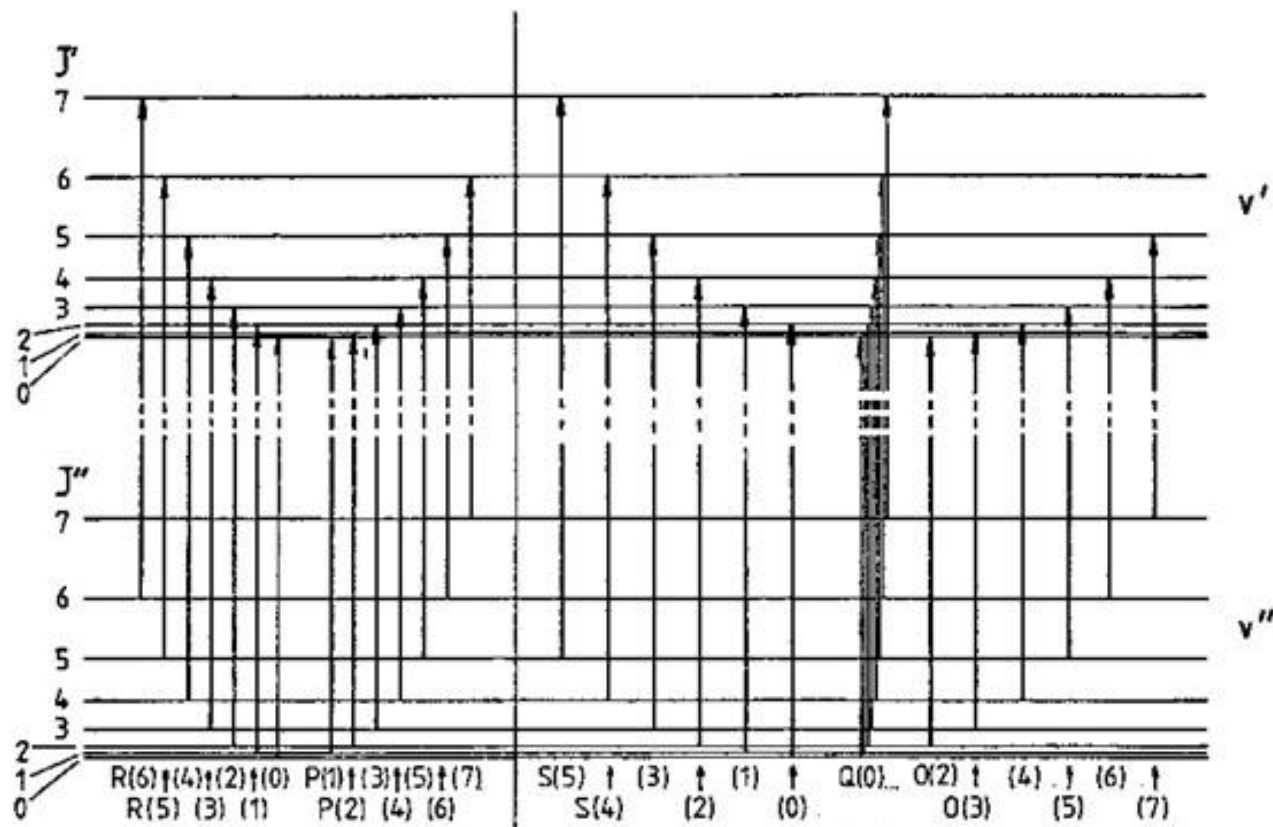
On a utilisé ici le résultat du chapitre 3.

$$B_n \approx B_e - \alpha_e \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$D_n \approx D_e$$

où $B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}$ $D_e = 4 \frac{B_e^3}{\hbar^2 \omega_e^2}$ et $\alpha_e = \frac{6}{\hbar \omega_e} \left(\sqrt{(\hbar \omega_e x_e) B_e^3} - B_e^2 \right)$

Spectre rotovibrationnel



Infrared spectrum

$\Delta v = 1; \Delta J = \pm 1,$

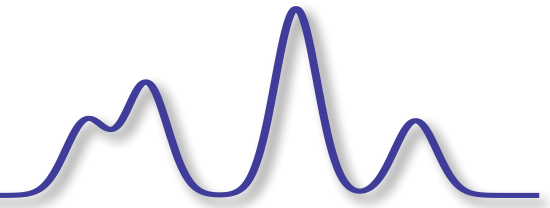
P, Q, R branches

Raman spectrum

$\Delta v = 1; \Delta J = 0, \pm 2$

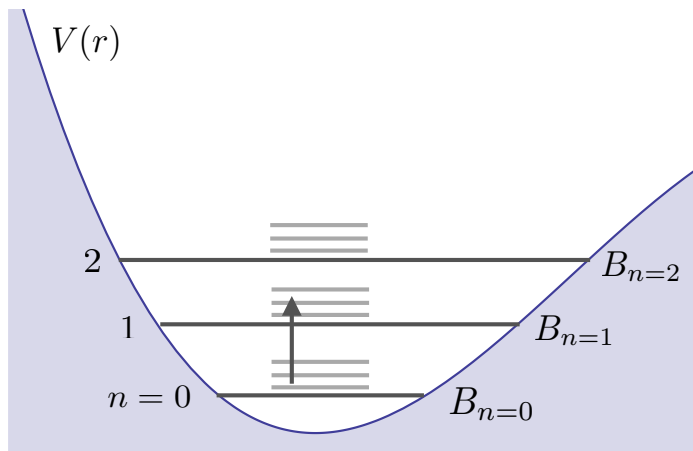
O, Q, S branches

Spectre rotovibrationnelle (IR)



$$\Delta J = \pm 1$$

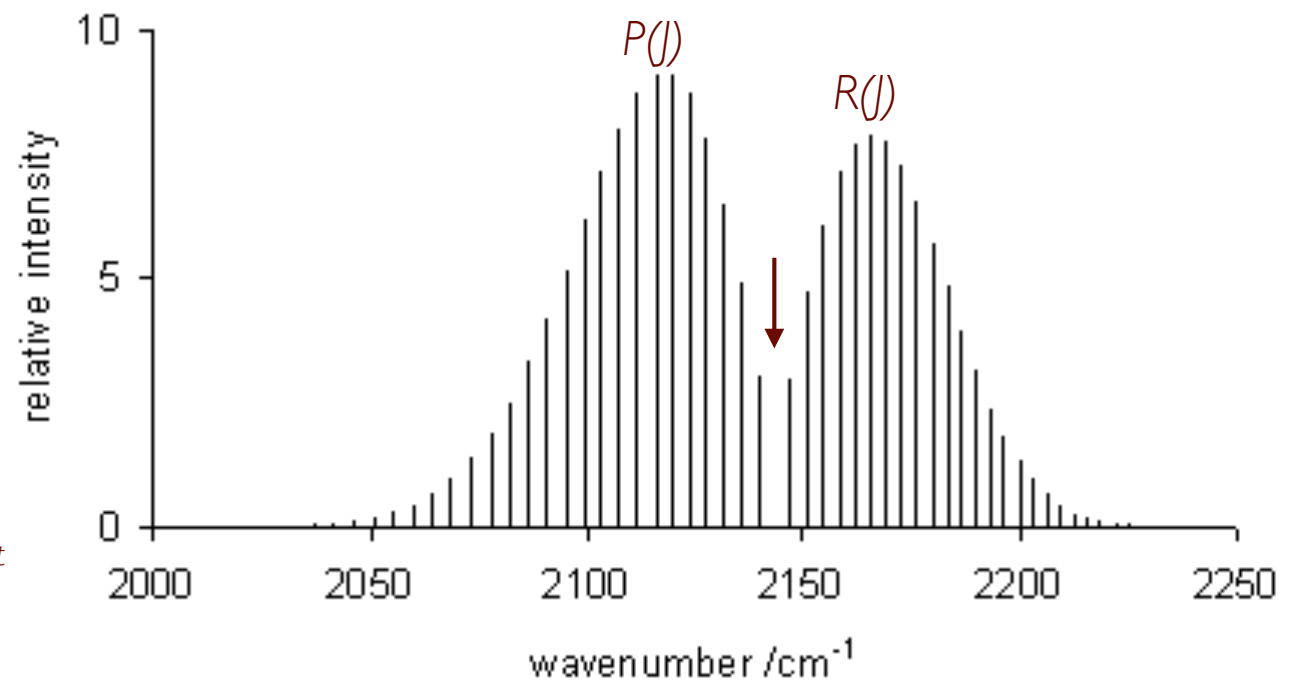
Molécule de CO, transitions vibrationnelles $n=0$ à $n=1$ (absorption)



$$P(J) : (J) \rightarrow (J - 1)$$

$$Q(J) : (J) \rightarrow (J) \text{ La branche Q est normalement interdite.}$$

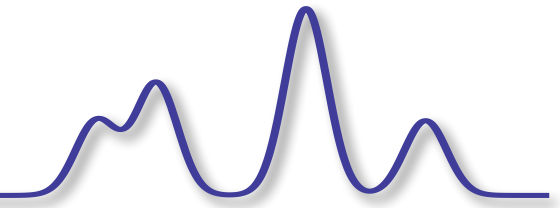
$$R(J) : (J) \rightarrow (J + 1)$$



L'intensité dépend de la probabilité d'occupation du niveau initial

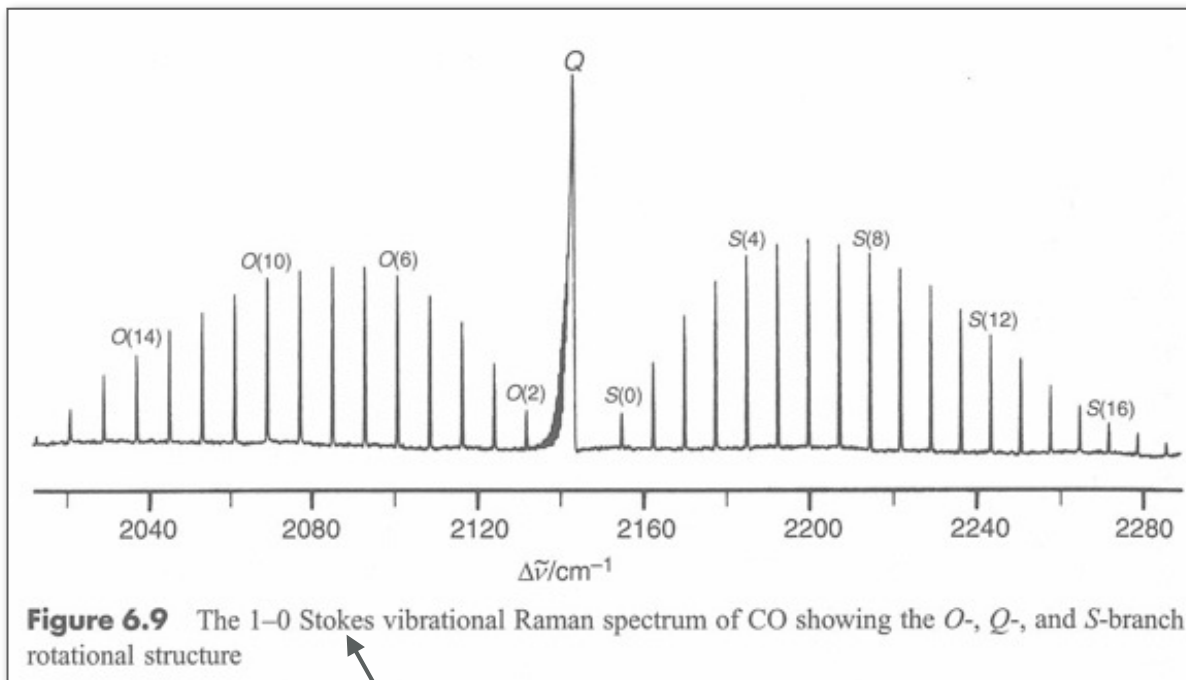
$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) \exp \left[-\frac{B_{n_i} J(J + 1)}{kT} \right]$$

Spectre rotovibrationnel (Raman)



$$\Delta J = 0, \pm 2$$

Molécule de CO



Énergie perdue

$$O(J) : (J) \rightarrow (J - 2)$$

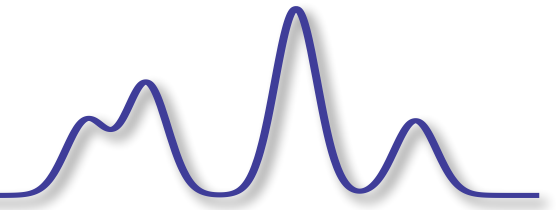
$$Q(J) : (J) \rightarrow (J)$$

$$S(J) : (J) \rightarrow (J + 2)$$

La branche Q est composée des transitions $Q(0)$, $Q(1)$, $Q(2)$, etc. Étant donné la présence de déformation centrifuge (α), ces transitions ne possèdent pas exactement la même énergie.

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) \exp \left[-\frac{B_{n_i} J(J + 1)}{kT} \right]$$

Molécules polyatomiques

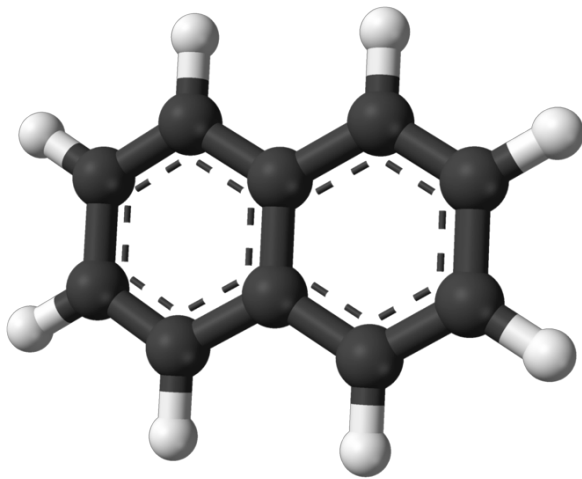


Contrairement aux molécules diatomiques qui ne possèdent qu'un mode vibrationnel, les molécules polyatomiques possèdent:

- $3N-5$ modes (molécules linéaires)
- $3N-6$ modes (autres molécules)

N: nombre d'atomes

Par exemple, la molécule de naphthalène possède 48 modes de vibrations. En première approximation, ces vibrations peuvent être décrites par un potentiel parabolique ou par le potentiel de Morse.



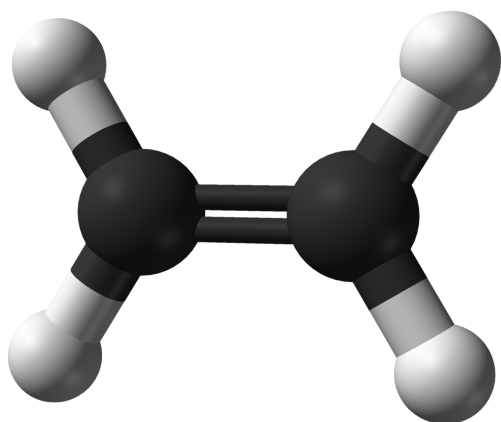
$$E_i = \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{d}{2} \right)$$

d: dégénérescence du mode vibrationnel i

$$\Delta n_i = \pm 1 (\pm 2, \pm 3, \dots)$$

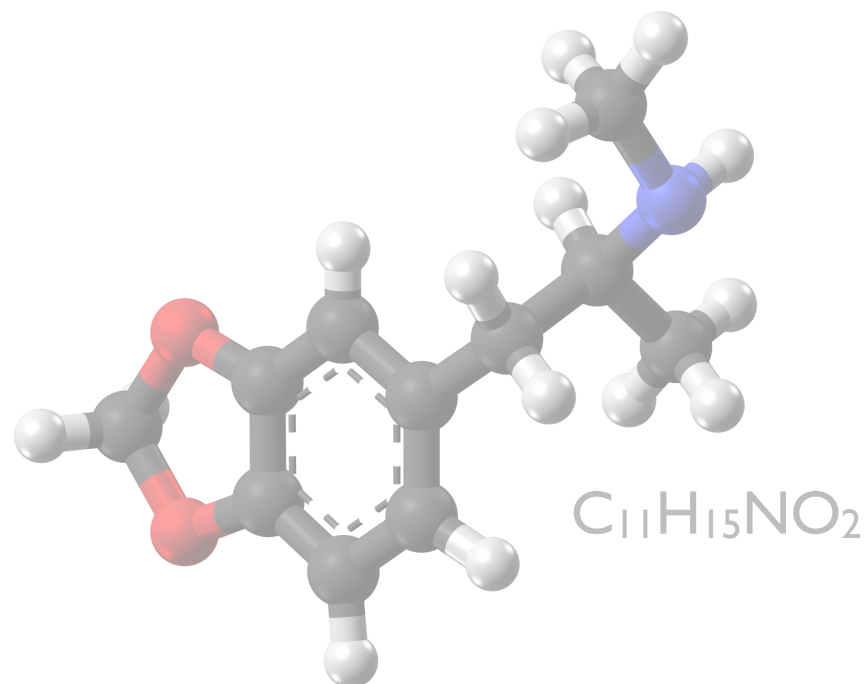
Stratégie d'analyse des modes de vibration

Molécule impliquant peu d'atomes



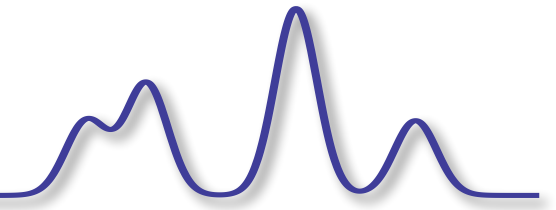
Analyse des modes normaux par la théorie des groupes

Molécule impliquant un grand nombre d'atomes



L'analyse devient complexe. Les modes sont séparés en deux groupes: **modes de groupe** et **vibrations squelettiques**.

Modes normaux

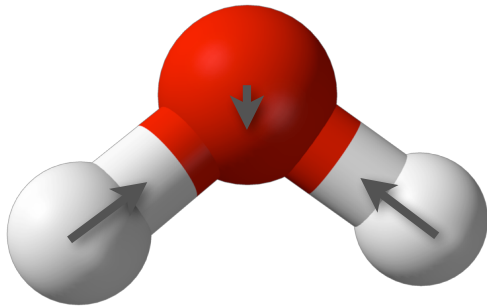


Définition: mode de vibration où les noyaux oscillent selon un mouvement harmonique à la même fréquence et une phase relative constante.

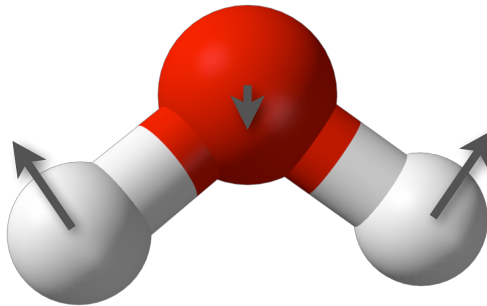
Ainsi, les modes normaux ne génèrent aucune rotation ou translation, le centre de masse ne bouge pas et les atomes passent par les positions d'équilibre au même instant.

H₂O

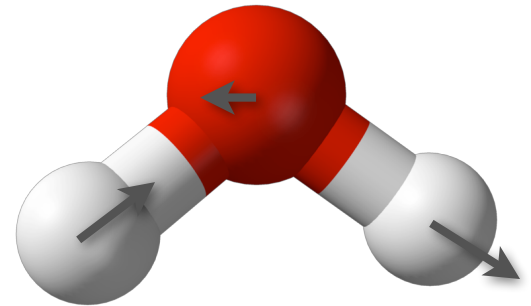
$$\nu_1 = 3650 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_2 = 1600 \text{ cm}^{-1}$$

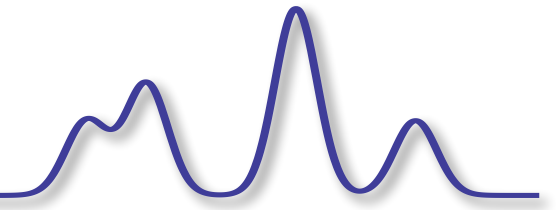


$$\nu_3 = 3750 \text{ cm}^{-1}$$



À partir de ces modes normaux, on peut décrire une vibration quelconque et arbitrairement complexe.

Fonction d'onde et énergie



Le déplacement atomique associé à un mode normal se représente à l'aide d'une coordonnée généralisée, q . Par exemple, les modes normaux de l' H_2O sont décrits par trois coordonnées généralisées: q_1, q_2, q_3 .

Pour une molécule possédant n modes normaux, on obtiendra dans l'approximation d'un puits parabolique l'hamiltonien suivant,

$$\sum_i^n [T(q_i) + V(q_i)] \psi_{n_1, n_2, \dots, n_n}(q_1, q_2, \dots, q_n) = E \psi_{n_1, n_2, \dots, n_n}(q_1, q_2, \dots, q_n)$$

$T(q_i)$: Énergie cinétique associée à q_i
 $V(q_i)$: Énergie potentielle associée à q_i

Les coordonnées généralisées étant indépendantes les unes des autres, ils permettent d'appliquer la technique de séparation des variables de façon à obtenir n équations indépendantes,

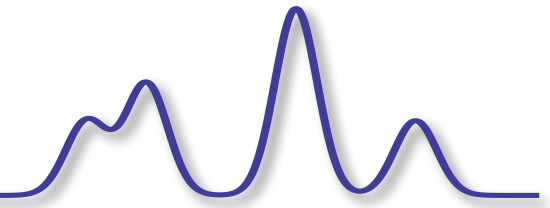
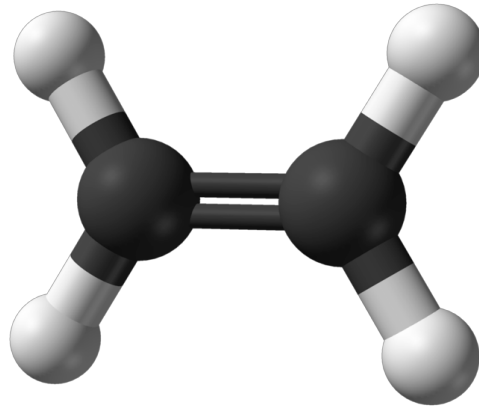
$$[T(q_i) + V(q_i)] \psi_{n_i}(q_i) = E_i \psi_{n_i}(q_i)$$

La fonction d'onde totale est $\psi_{n_1, n_2, \dots, n_n}(q_1, q_2, \dots, q_n) = \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \cdots \psi_{n_n}(q_n)$

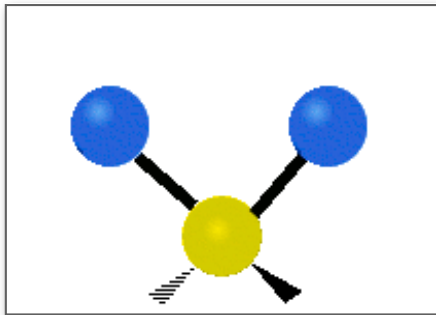
et l'énergie est
$$E = \sum_i^n E_i = \sum_i^n \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

Types de vibration

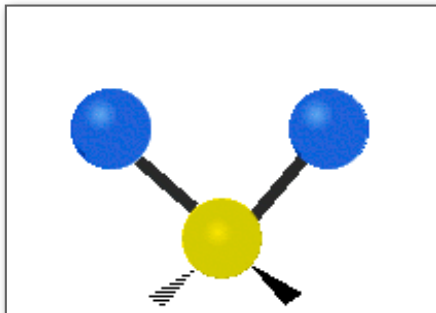
Éthylène: C_2H_4



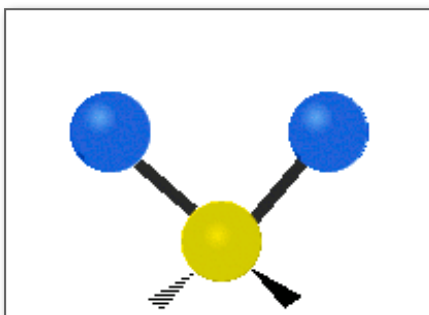
Déplacement symétrique



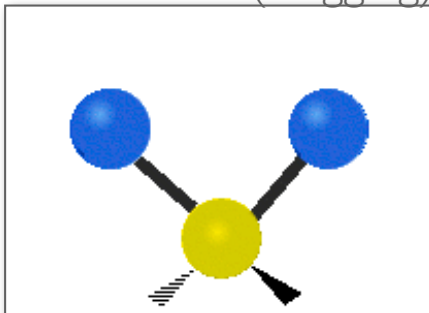
Balancement



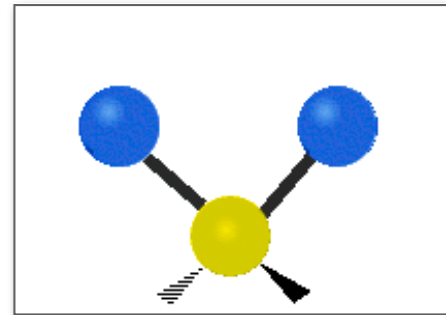
... asymétrique



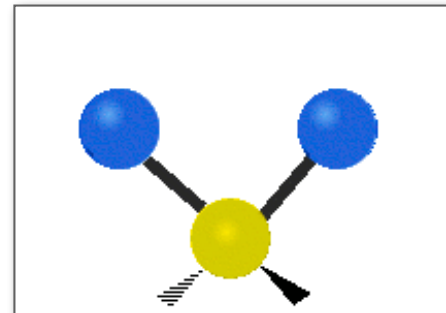
Frétillement (wagging)



Cisaillement



Torsion



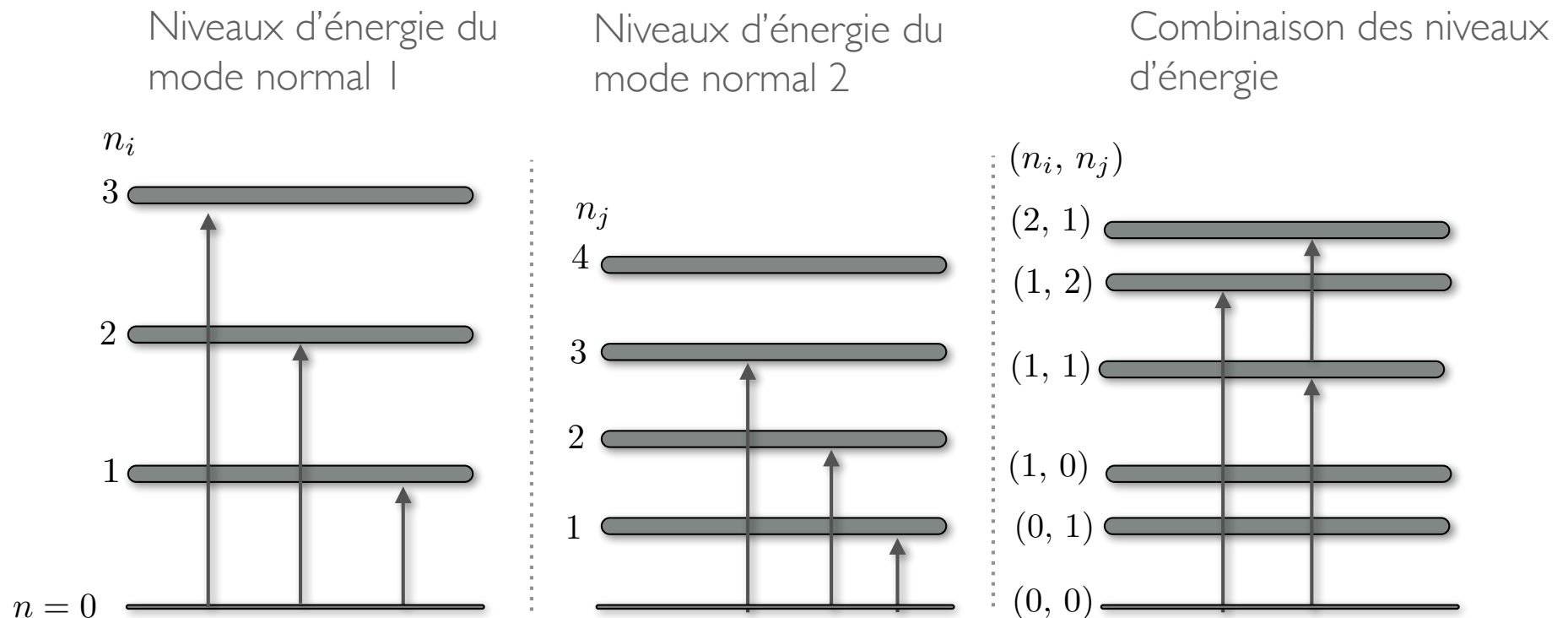
http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_vibration

Règle de sélection

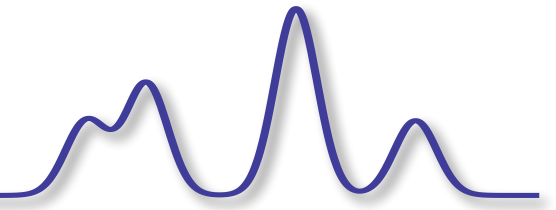
Pour qu'une transition dipolaire ait lieu, la vibration doit être associée à un changement du dipôle de la molécule (infrarouge) ou un changement de la polarisabilité (Raman). La règle de sélection sur chacun des modes normaux est

$$\Delta n_i = \pm 1 (\pm 2, \pm 3, \dots)$$

Soit une molécule possédant m modes normaux, son état est déterminé par m nombres quantique. Exemple pour $m=2$,



Identification des modes normaux de vibration de molécules simples

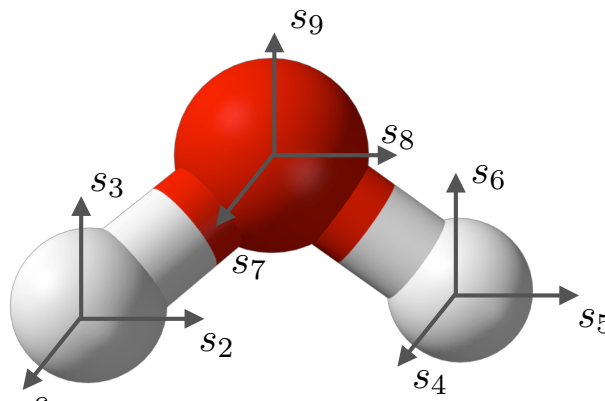


6 degrés de liberté pour représenter la position d'une molécule dans l'espace (5 pour une molécule linéaire).

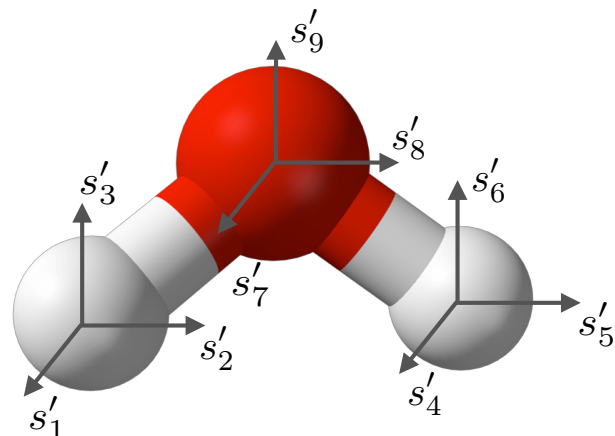
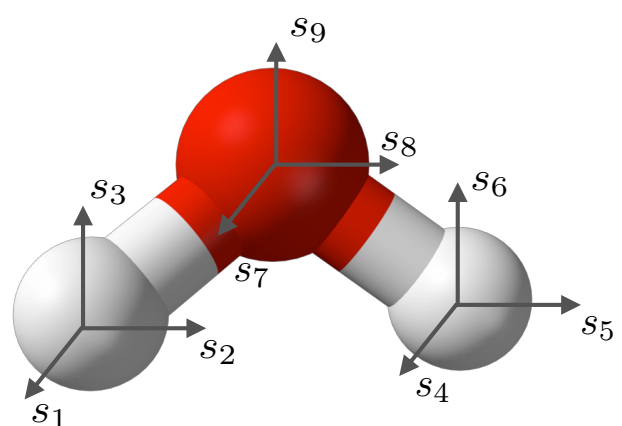
3 coordonnées pour la position du centre de masse et 3 angles pour l'orientation de la molécule (seulement deux angles pour une molécule linéaire).

Pour déterminer la symétrie des modes de vibration, nous allons déterminer les propriétés de transformation des vecteurs associés à chacun des atomes de la molécule. Il s'agit de la représentation $3N$.

Ces vecteurs sont facilement traités à l'aide de systèmes de coordonnées judicieusement alignés selon les éléments de symétrie de la molécule.

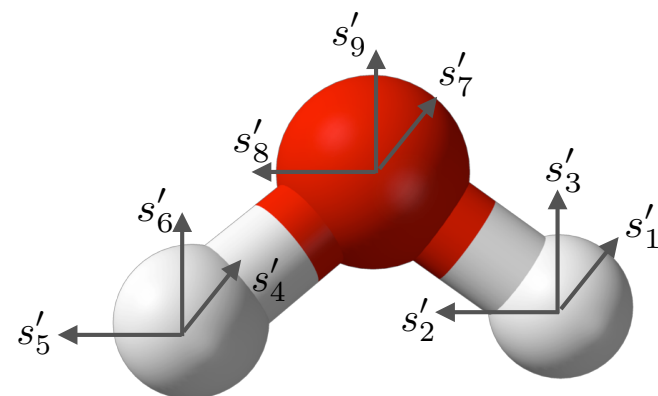
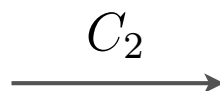
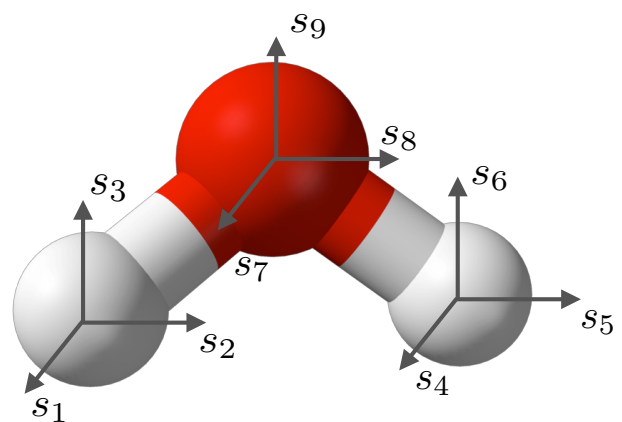


Exemple: H₂O



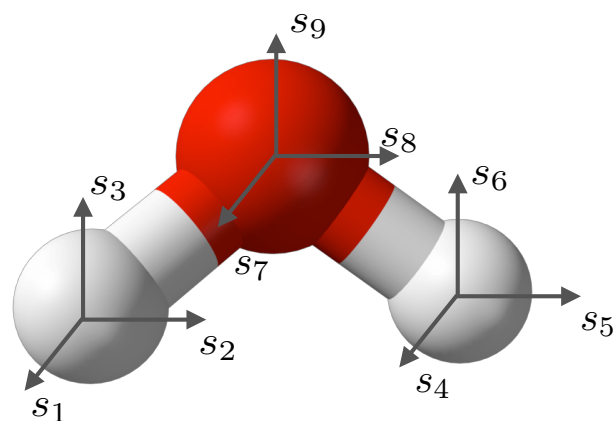
$$\begin{pmatrix} s'_1 \\ s'_2 \\ s'_3 \\ s'_4 \\ s'_5 \\ s'_6 \\ s'_7 \\ s'_8 \\ s'_9 \end{pmatrix} = (s_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s_6, s_7, s_8, s_9) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Exemple: H₂O (suite)

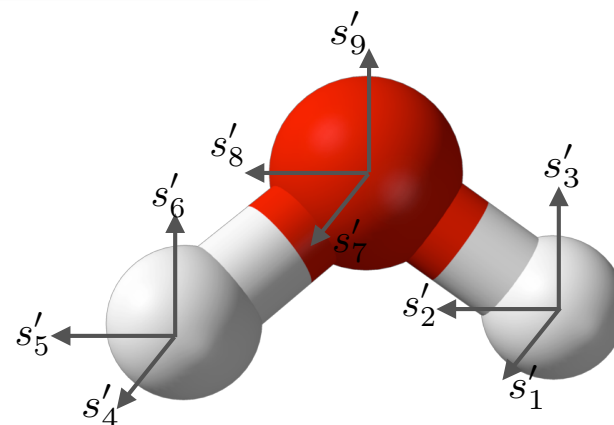


$$\begin{pmatrix} s'_1 \\ s'_2 \\ s'_3 \\ s'_4 \\ s'_5 \\ s'_6 \\ s'_7 \\ s'_8 \\ s'_9 \end{pmatrix} = (s_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s_6, s_7, s_8, s_9) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Exemple: H₂O (suite)

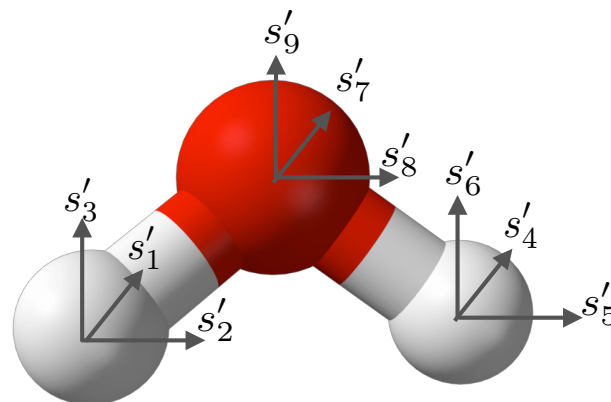
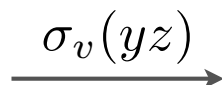
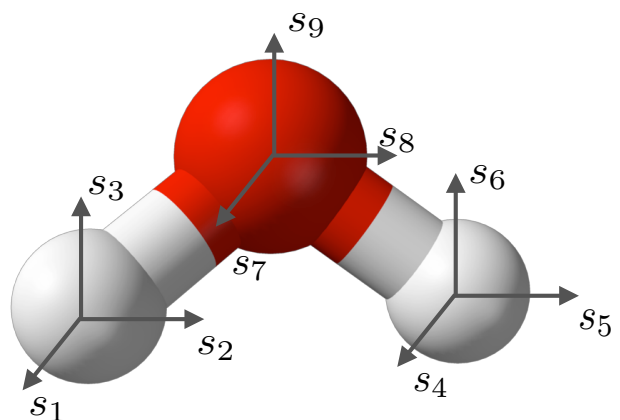
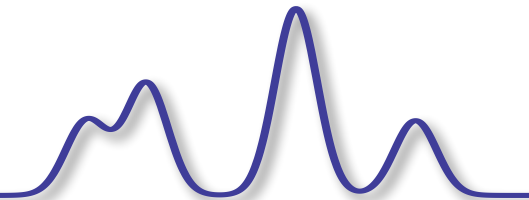


$$\sigma_v(xz)$$



$$\begin{pmatrix} s'_1 \\ s'_2 \\ s'_3 \\ s'_4 \\ s'_5 \\ s'_6 \\ s'_7 \\ s'_8 \\ s'_9 \end{pmatrix} = (s_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s_6, s_7, s_8, s_9) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Exemple: H₂O (suite)



$$\begin{pmatrix} s'_1 \\ s'_2 \\ s'_3 \\ s'_4 \\ s'_5 \\ s'_6 \\ s'_7 \\ s'_8 \\ s'_9 \end{pmatrix} = (s_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s_6, s_7, s_8, s_9) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

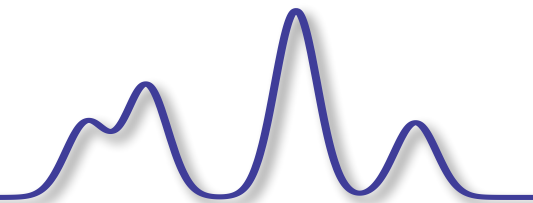
Exemple: H₂O (suite)

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1				
A_2			-	-
B_1		-		-
B_2		-	-	
$\Gamma(3N)$	9	-		3

De façon générale, les caractères de la représentation $\Gamma(3N)$ pour une molécule composée de N atomes s'obtiennent à partir des simples considérations suivantes:

- $\chi^{3N}(E) = 3$ pour chaque atome de la molécule
- $\chi^{3N}(C_\theta) = 1 + 2\cos(\theta)$ pour chaque atome non déplacé
- $\chi^{3N}(\sigma) = 1$ pour chaque atome sur le plan de miroir
- $\chi^{3N}(S_\theta) = -1 + 2\cos(\theta)$ pour chaque atome non déplacé
- $\chi^{3N}(I) = -3$ pour chaque atome positionné au point d'inversion

Exemple: H₂O (suite)



C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1				
A_2			-	-
B_1		-		-
B_2		-	-	
$\Gamma(3N)$	9	-1	1	3

On décompose la représentation $3N$ à l'aide de

$$a^{(l)} = \frac{1}{h} \sum_C g(C) \chi^{(3N)}(C)^* \chi^{(l)}(C)$$

On trouve

$$\Gamma(3N) = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

La décomposition $3N$ inclut les degrés de liberté associés aux rotations, translation et vibrations de la molécule. Comme nous nous intéressons aux vibrations seulement, nous allons soustraire les irreps associées aux rotations et translations de la molécule.

Selon la table des caractères:

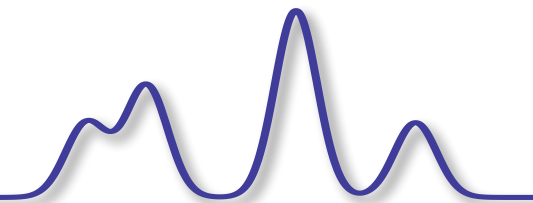
$$\Gamma(\text{rot}) = \Gamma(l_x) + \Gamma(l_y) + \Gamma(l_z) = B_2 + B_1 + A_2$$

$$\Gamma(\text{trans.}) = \Gamma(x) + \Gamma(y) + \Gamma(z) = B_1 + B_2 + A_1$$

Ainsi,
$$\Gamma(\text{vib.}) = \Gamma(3N) - \Gamma(\text{rot.}) - \Gamma(\text{trans.}) = 2A_1 + B_2$$

Nous avons bien 3 modes normaux.

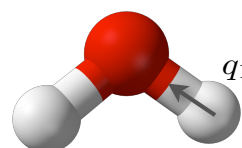
Modes normaux de la molécule d'H₂O



Pour déterminer les déplacements des atomes correspondant à un mode normal, on considère un faible déplacement d'un atome (le long d'un lien atomique, perpendiculairement ou selon une direction judicieuse) et on applique les propriétés de transformation de l'irrep en s'assurant qu'il n'y a aucune rotation ou translation de la molécule.

Premier mode A₁

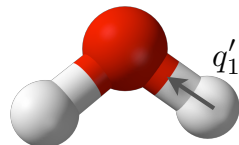
On pose un déplacement q_1 :



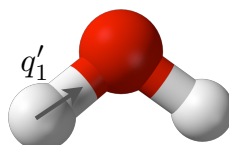
Déplacement de H vers O

On applique les propriétés de transformation de A₁ à ce déplacement

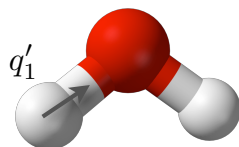
$$\mathbf{E} \quad q'_1 = \chi^{(A_1)}(E) \cdot E q_1 = +q_1$$



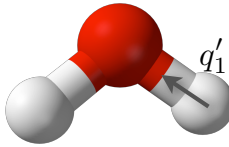
$$\mathbf{C}_2 \quad q'_1 = \chi^{(A_1)}(C_2) \cdot C_2 q_1 = +C_2 q_1$$



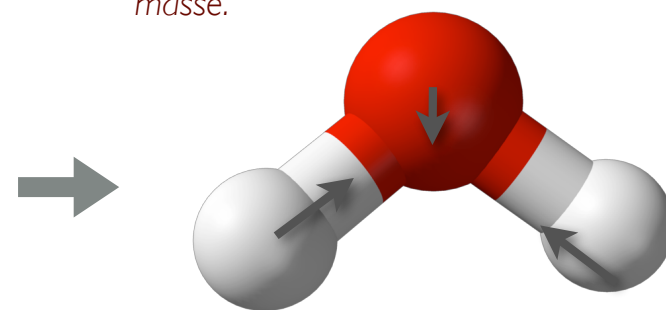
$$\sigma_v \quad q'_1 = \chi^{(A_1)}(\sigma_v) \cdot \sigma_v q_1 = \sigma_v q_1$$



$$\sigma'_v \quad q'_1 = \chi^{(A_1)}(\sigma'_v) \cdot \sigma'_v q_1 = \sigma'_v q_1$$

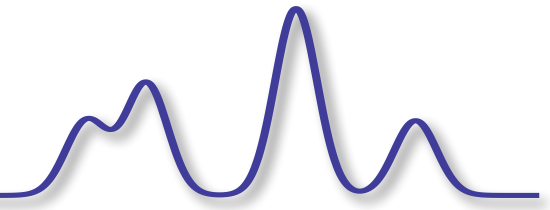


On ajoute le déplacement de l'atome d'O afin d'éviter un déplacement du centre de masse.



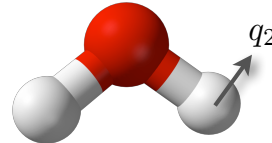
On vérifie bien que ces déplacements collectifs sont bien de représentation A₁

Modes normaux de la molécule d'H₂O



Deuxième mode A₁

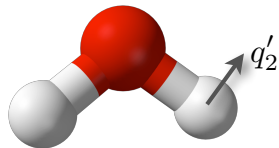
On pose un déplacement q_2 :



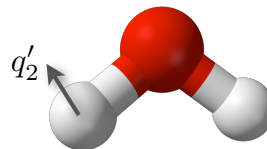
Déplacement de H perpendiculaire au lien H-O

On applique les propriétés de transformation de A₁ à ce déplacement

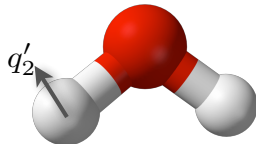
$$\mathbf{E} \quad q'_2 = \chi^{(A_1)}(E) \cdot E q_2 = +q_2$$



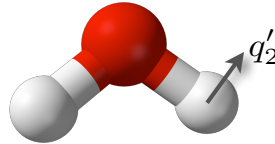
$$\mathbf{C}_2 \quad q'_2 = \chi^{(A_1)}(C_2) \cdot C_2 q_2 = +C_2 q_2$$



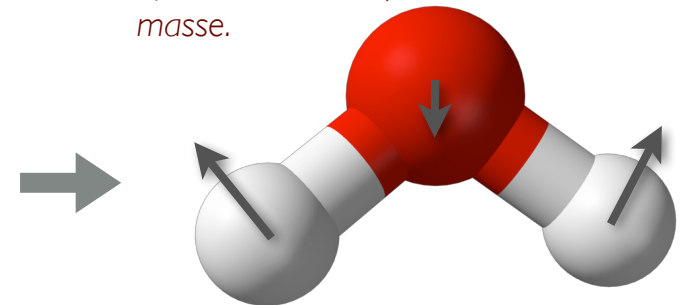
$$\sigma_v \quad q'_2 = \chi^{(A_1)}(\sigma_v) \cdot \sigma_v q_2 = \sigma_v q_2$$



$$\sigma'_v \quad q'_2 = \chi^{(A_1)}(\sigma'_v) \cdot \sigma'_v q_2 = \sigma'_v q_2$$

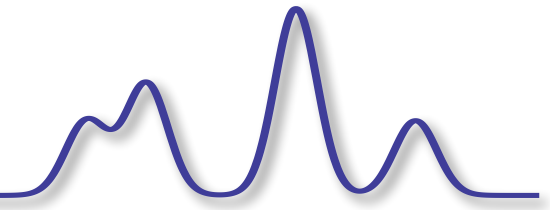


On ajoute le déplacement de l'atome d'O afin d'éviter un déplacement du centre de masse.



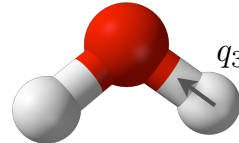
On vérifie bien que ces déplacements collectifs sont bien de représentation A₁

Modes normaux de la molécule d'H₂O



Mode B₂

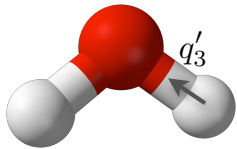
On pose un déplacement q_3 :



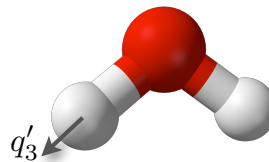
Déplacement de H vers O

On applique les propriétés de transformation de B₂ à ce déplacement

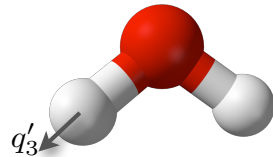
$$\mathbf{E} \quad q'_3 = \chi^{(B_2)}(E) \cdot E q_3 = q_3$$



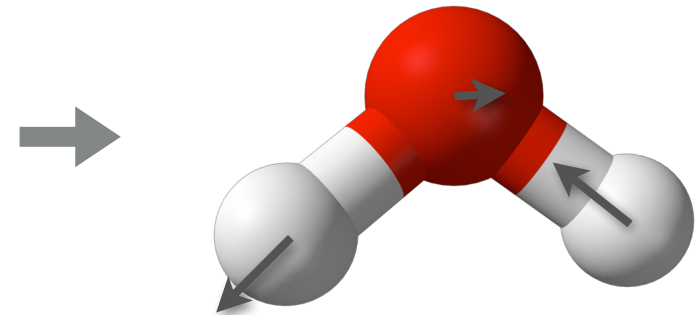
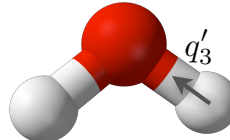
$$\mathbf{C}_2 \quad q'_3 = \chi^{(B_2)}(C_2) \cdot C_2 q_3 = -C_2 q_3$$



$$\sigma_v \quad q'_3 = \chi^{(B_2)}(\sigma_v) \cdot \sigma_v q_3 = -\sigma_v q_3$$

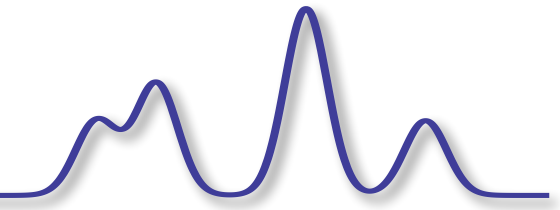


$$\sigma'_v \quad q'_3 = \chi^{(B_2)}(\sigma'_v) \cdot \sigma'_v q_3 = \sigma'_v q_3$$



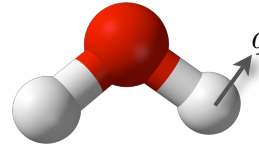
On ajoute le déplacement de l'atome d'O afin d'éviter un déplacement du centre de masse et une rotation de la molécule. On vérifie alors que ce déplacement respecte les propriétés de transformation de B₂.

Modes normaux de la molécule d'H₂O



Et si on ne posait pas le bon déplacement, qu'arriverait-t-il?

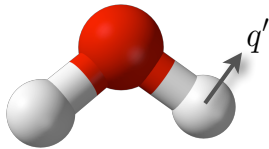
On pose un déplacement q :



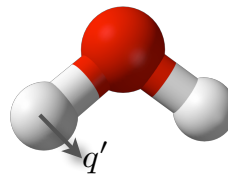
Déplacement de H perpendiculaire au lien H-O

On applique les propriétés de transformation de B_2 à ce déplacement

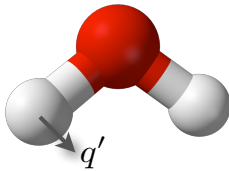
$$\mathbf{E} \quad q' = \chi^{(B_2)}(E) \cdot E q = q$$



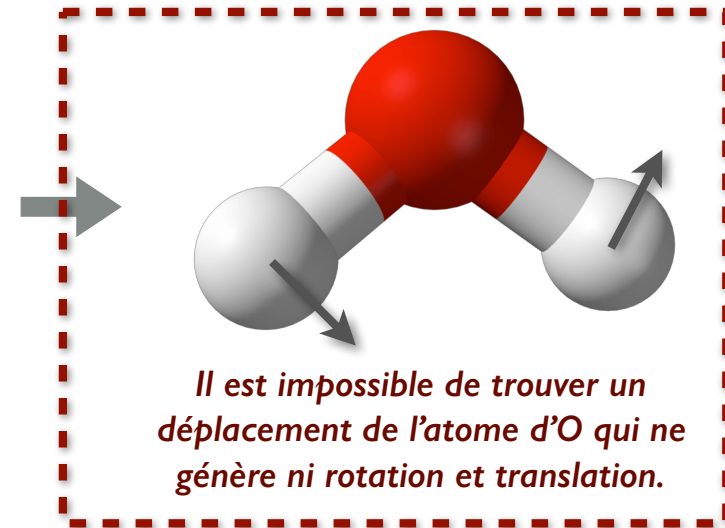
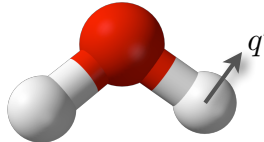
$$\mathbf{C}_2 \quad q' = \chi^{(B_2)}(C_2) \cdot C_2 q = -C_2 q$$



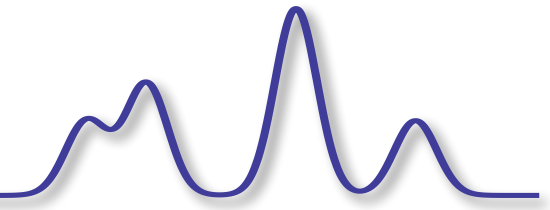
$$\sigma_v \quad q' = \chi^{(B_2)}(\sigma_v) \cdot \sigma_v q = -\sigma_v q$$



$$\sigma'_v \quad q' = \chi^{(B_2)}(\sigma'_v) \cdot \sigma'_v q = \sigma'_v q$$

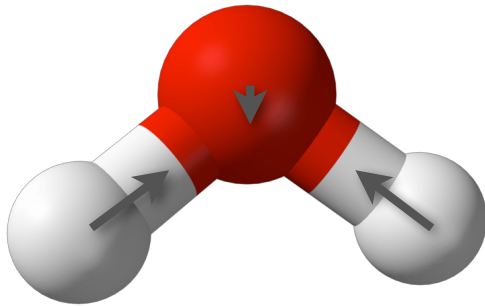


Modes normaux de la molécule d'H₂O



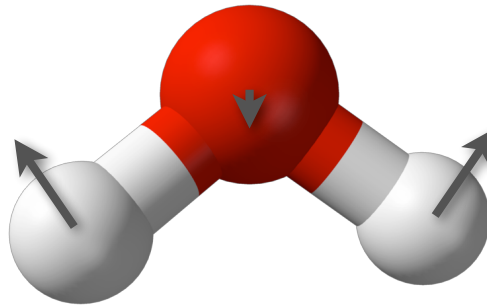
On ajoute maintenant le déplacement de l'oxygène afin d'éviter un déplacement du centre de masse.

$$\sigma_1 = 3650 \text{ cm}^{-1}$$



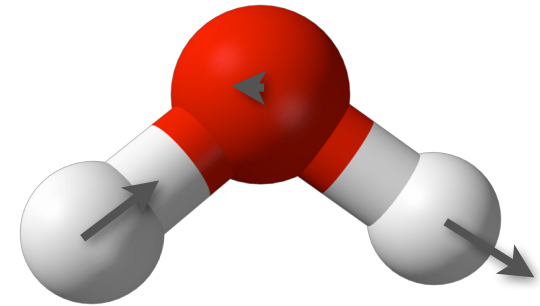
A₁

$$\sigma_2 = 1600 \text{ cm}^{-1}$$



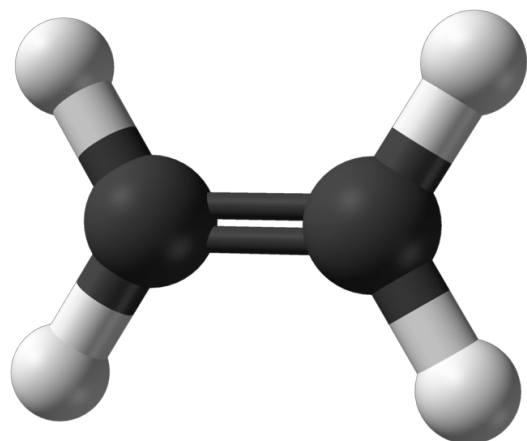
A₁

$$\sigma_3 = 3750 \text{ cm}^{-1}$$



B₂

Modes normaux de l'éthylène

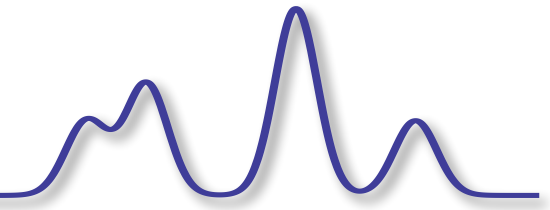


R4

Character table for D_{2h} point group

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	linear, rotations	quadratic
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

Règles de sélection (infrarouge)



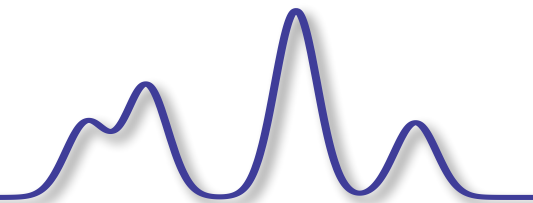
Nous avons vu précédemment que: $\mathbf{M}_{fi} = \langle \psi_f | \boldsymbol{\mu} | \psi_i \rangle = \underbrace{\left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dr} \right)_0}_{\mu_1} \langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle$

Nous allons maintenant déterminer si une transition est permise ou interdite en considérant la symétrie du mode de vibration. Pour être différente de zéro, l'intégrale doit posséder une composante symétrique, i.e.,

$$\Gamma(\psi_f) \times \Gamma(\mathbf{r}) \times \Gamma(\psi_i) \supset A_1 \quad \text{le produit doit contenir une composante symétrique}$$

R5

Exemple: H₂O



La fonction d'onde vibrationnelle est $\psi_{n_1}(q_1)\psi_{n_2}(q_2)\psi_{n_3}(q_3) = |n_1, n_2, n_3\rangle$

Pour chacun des modes nous avons

$$\psi_{n_i}(q_i) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{1}{2^{n_i} n_i!}} e^{-\alpha q_i^2/2} H_{n_i}(\sqrt{\alpha} q_i)$$

La représentation de cette fonction d'onde est

$$\Gamma(\psi_{n_i}(q_i)) = \Gamma(e^{-\alpha q_i^2/2}) \otimes \Gamma(H_{n_i}) = \Gamma(H_{n_i})$$

Totally symmetric

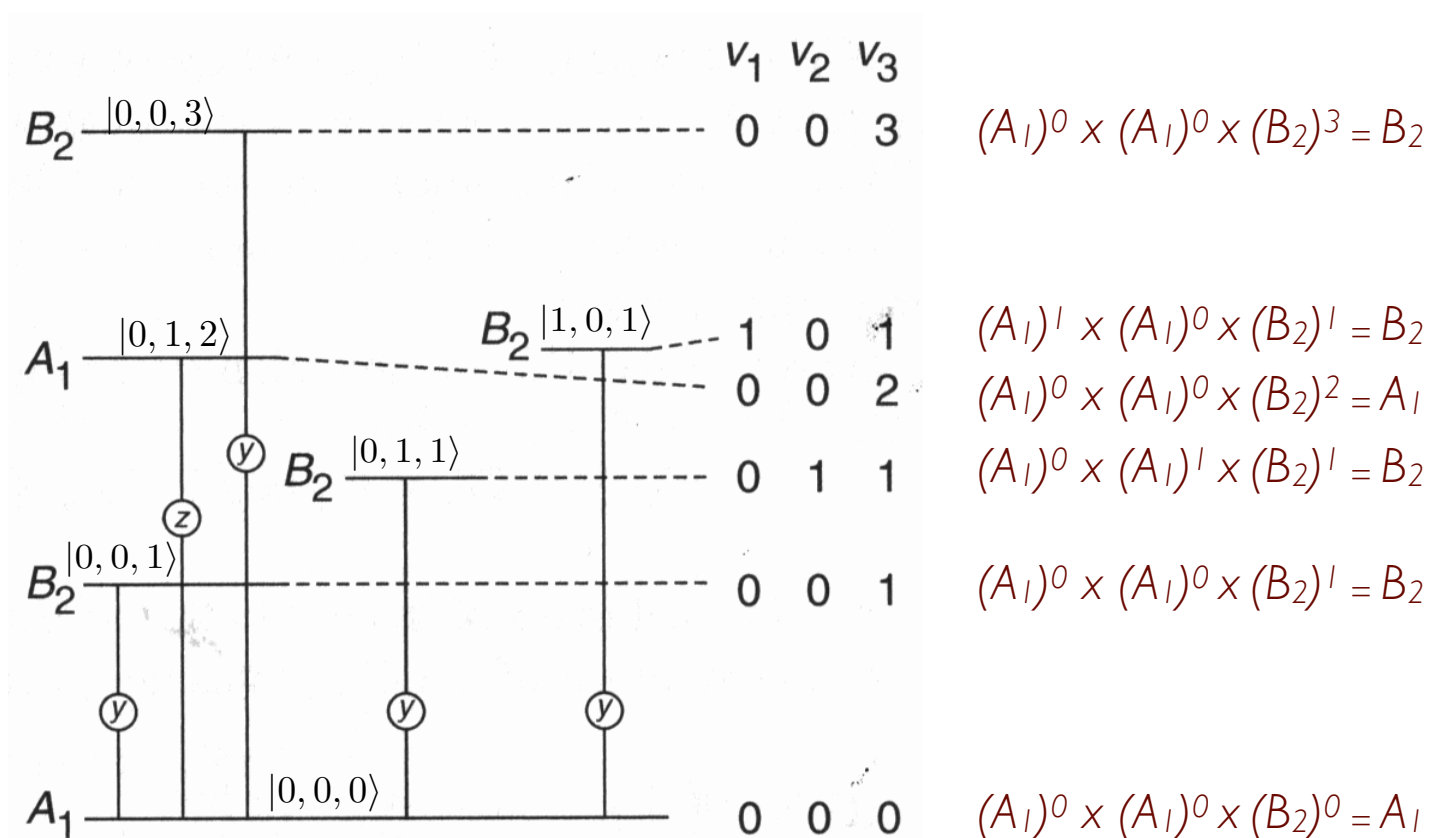
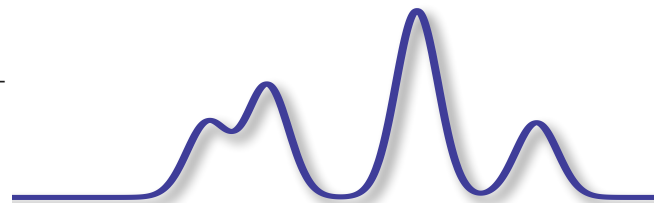
Les représentations des polynômes d'Hermite sont

$H_0(q_i) = 1$	$\Gamma(H_0(q_i)) = \Gamma(1) = A_1$
$H_1(q_i) = 2q_i$	$\Gamma(H_1(q_i)) = \Gamma(q_i)$
$H_2(q_i) = 4q_i^2 - 2$	$\Gamma(H_2(q_i)) = \Gamma(q_i^2) \oplus \Gamma(1) = A_1$
$H_3(q_i) = 8q_i^3 - 12q_i$	$\Gamma(H_3(q_i)) = \Gamma(q_i^3) \oplus \Gamma(q_1) = \Gamma(q_i)$
$H_4(q_i) = 16q_i^4 - 48q_i^2 + 12$	$\Gamma(H_4(q_i)) = \Gamma(q_i^4) \oplus \Gamma(q_2) \oplus \Gamma(1) = A_1$

Ainsi, $\Gamma[\psi_{n_i}(q_i)] = \Gamma[q_i^{n_i}] = (\Gamma[q_i])^{n_i}$ où $(\Gamma[q_i])^0 = A_1$

Exemple: H₂O

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



Les transitions indiquées sont des transitions d'absorption

Règles de sélection (Raman)

En général,

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0 q_k q_l + \dots$$

Tenseur de polarisabilité (rang 2) → $\alpha_{\rho\sigma}$
Polarisabilité à l'équilibre (rang 2) → $(\alpha_{\rho\sigma})_0$
Mode normal de vibration (rank 1) → q_k
Variation de polarisabilité en fonction de q_k (rank-3) → $\left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_k} \right)_0$
Variation de polarisabilité en fonction de q_k et q_l (rank-4) → $\left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0$

On néglige l'anharmonicité électrique en ne gardant que les 2 premiers termes,

$$\alpha_{\rho\sigma} \approx (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_k} \right)_0 q_k$$

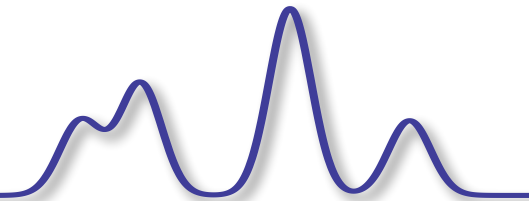
Terme de diffusion Rayleigh → $(\alpha_{\rho\sigma})_0$
Terme de diffusion Raman → $\sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_k} \right)_0 q_k$
Tenseur de rang 2. → $\alpha_{\rho\sigma}$

L'élément de matrice du terme Raman est

$$\mathbf{M}_{fi}^{(q_k)} = \langle \psi_f | \boldsymbol{\alpha}(q_k) | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | \left(\frac{d\boldsymbol{\alpha}(q_k)}{dq_k} \right)_0 q_k | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | \boldsymbol{\alpha}'(q_k) | \psi_i \rangle$$

Tenseur de rang 2. → $\boldsymbol{\alpha}'(q_k)$

Règles de sélection (Raman)



Puisqu'il y a généralement une variation de la polarisabilité lors d'une vibration, on détermine si une transition est permise ou interdite en considérant la symétrie du mode de vibration.

Pour être différente de zéro, l'intégrale doit posséder une composante symétrique, i.e.,

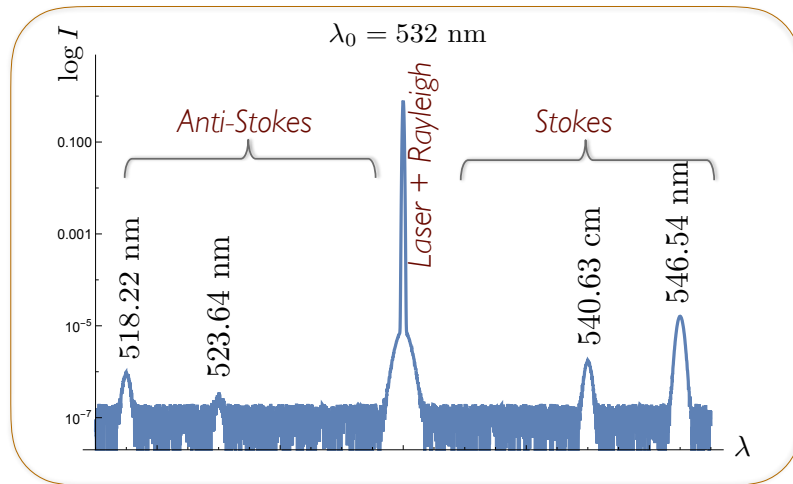
$$\Gamma(\psi_f) \times \Gamma(\alpha') \times \Gamma(\psi_i) \supset A_1 \quad \text{le produit doit contenir une composante symétrique}$$

Les composantes du tenseur α'_{ij} se transforment comme le produit ij que l'on retrouve dans les tables de caractères.

Processing and interpretation of a Raman spectrum

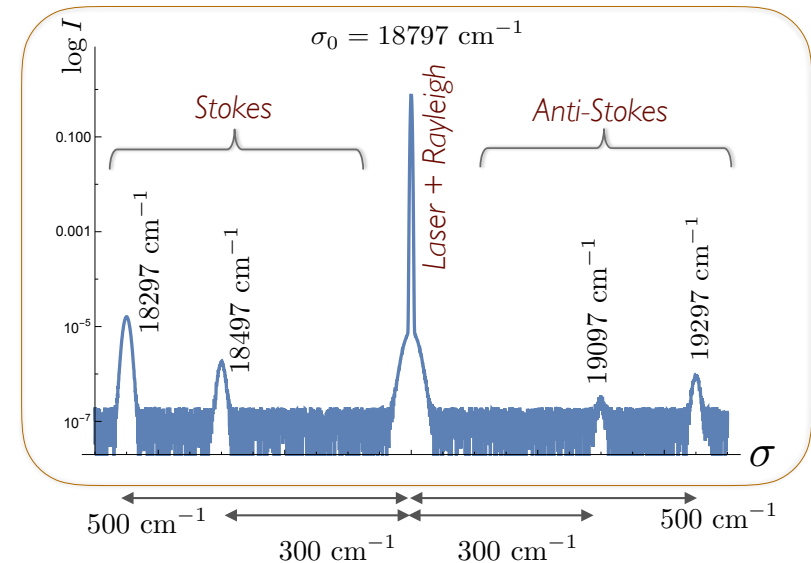
Raman spectra reveal information about the vibrational motion of atoms in a material. However, the detection system measures the scattered radiation.

How to get from vibrational energies from the scattered wavelength ?



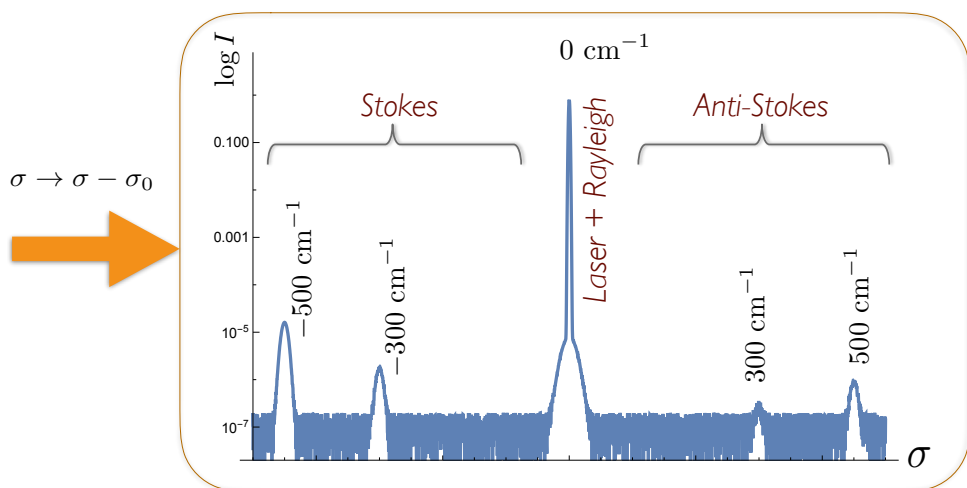
Wavelength to
absolute
wavenumber

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

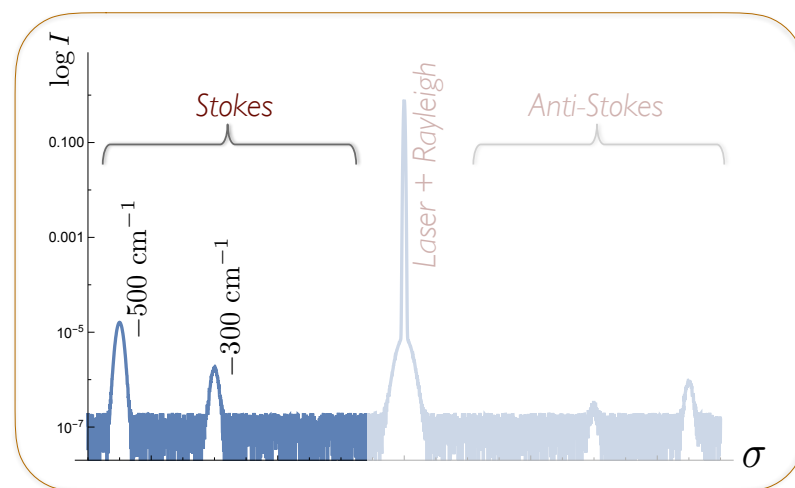


Processing and interpretation of a Raman spectrum

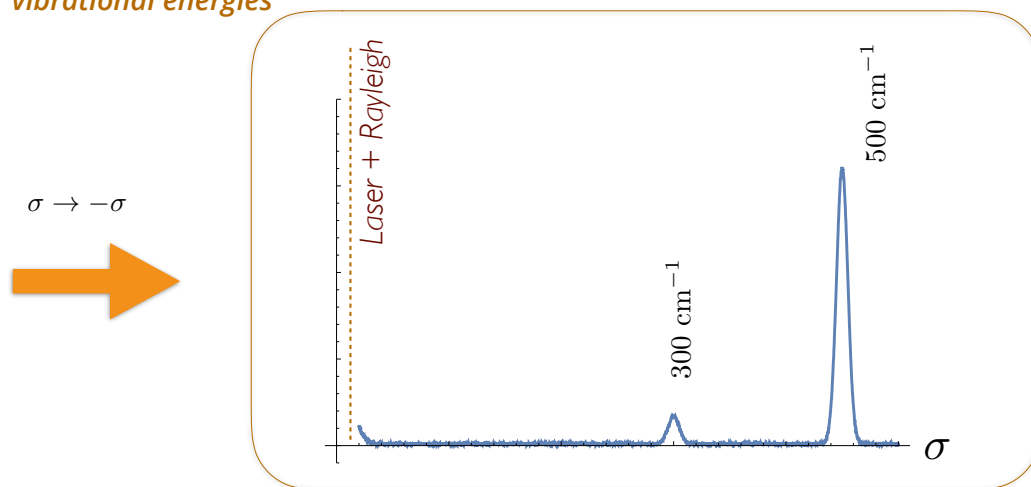
Absolute wavenumber
to **relative** wavenumber



For instrumental reasons, Stokes lines are often the only ones measured.



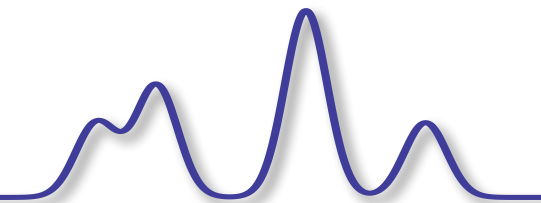
Since we are interested in
vibrational energies



Most Raman spectra are given in **wavenumbers** in units of **cm⁻¹** and display **Stoke** lines.

Careful however, it is not always the case!

Exemple: H₂O



C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear functions, rotations	quadratic functions	cubic functions
A_1	+1	+1	+1	+1	z	x^2, y^2, z^2	z^3, x^2z, y^2z
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z	xy	xyz
B_1	+1	-1	+1	-1	x, R_y	xz	xz^2, x^3, xy^2
B_2	+1	-1	-1	+1	y, R_x	yz	yz^2, y^3, x^2y

$$\Gamma(\alpha_{xx}) = \Gamma(\alpha_{yy}) = \Gamma(\alpha_{zz}) = A_1$$

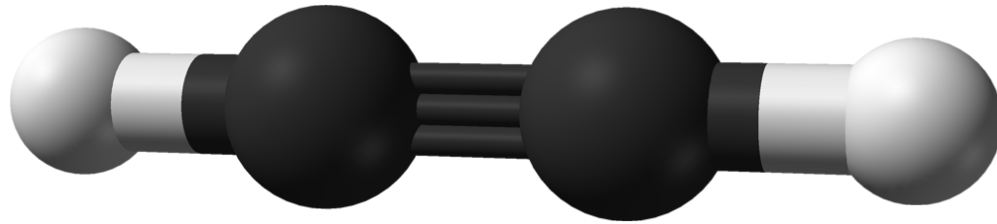
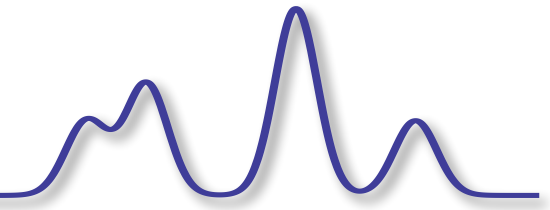
$$\Gamma(\alpha_{xy}) = A_2$$

$$\Gamma(\alpha_{xz}) = B_1$$

$$\Gamma(\alpha_{yz}) = B_2$$

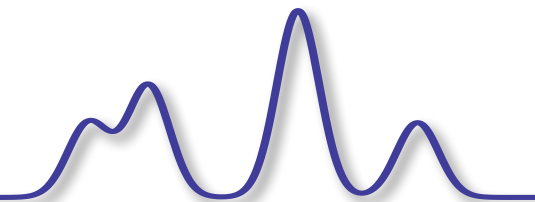
Donc les trois modes normaux sont observables en Raman.

Modes normaux de l'acétylène



R6

Règles de sélection Raman pour le C₂H₂



$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}$...	$\infty \sigma_v$	i	$2S_{\infty}$...	∞C_2	linear functions, rotations	quadratic functions	cubic functions
$A_{1g} = \Sigma_g^+$	+1	+1	...	+1	+1	+1	...	+1	-	x^2+y^2, z^2	-
$A_{2g} = \Sigma_g^-$	+1	+1	...	-1	+1	+1	...	-1	R_z	-	-
$E_{1g} = \Pi_g$	+2	$+2\cos(\phi)$...	0	+2	$-2\cos(\phi)$...	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)	-
$E_{2g} = \Delta_g$	+2	$+2\cos(2\phi)$...	0	+2	$+2\cos(2\phi)$...	0	-	(x^2-y^2, xy)	-
$E_{3g} = \Phi_g$	+2	$+2\cos(3\phi)$...	0	+2	$-2\cos(3\phi)$...	0	-	-	-
E_{ng}	+2	$+2\cos(n\phi)$...	0	+2	$(-1)^n 2\cos(n\phi)$...	0	-	-	-
...	-	-	-
$A_{1u} = \Sigma_u^+$	+1	+1	...	+1	-1	-1	...	-1	z	-	$z^3, z(x^2+y^2)$
$A_{2u} = \Sigma_u^-$	+1	+1	...	-1	-1	-1	...	+1	-	-	-
$E_{1u} = \Pi_u$	+2	$+2\cos(\phi)$...	0	-2	$+2\cos(\phi)$...	0	(x, y)	-	$(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$
$E_{2u} = \Delta_u$	+2	$+2\cos(2\phi)$...	0	-2	$-2\cos(2\phi)$...	0	-	-	$[xyz, z(x^2-y^2)]$
$E_{3u} = \Phi_u$	+2	$+2\cos(3\phi)$...	0	-2	$2\cos(3\phi)$...	0	-	-	$[y(3x^2-y^2), x(x^2-3y^2)]$
E_{nu}	+2	$+2\cos(n\phi)$...	0	-2	$(-1)^{n+1} 2\cos(n\phi)$...	0	-	-	-
...	-	-	-

Pour des raisons historiques, on n'utilise pas la notation de Mulliken pour les molécules linéaires.

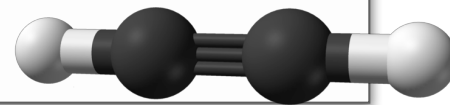
R7

Règle d'exclusion IR et Raman

Pour les molécules possédant un centre d'inversion, les transitions fondamentales peuvent être mesurées soit en spectroscopie IR (symétrie u) ou soit en spectroscopie Raman (symétrie g).

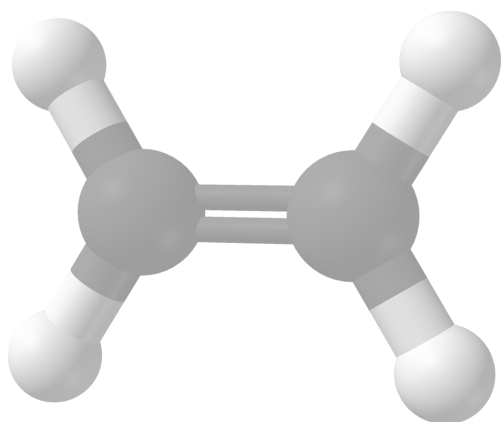
		Label	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Symmetry species	Infrared active?	Raman active?
symmetric CH stretch		ν_1	3374	σ_g^+	no	yes
CC stretch		ν_2	1974	σ_g^+	no	yes
antisymmetric CH stretch		ν_3	3287	σ_u^+	yes	no
Deux modes dégénérés <i>trans</i> bend		ν_4	612	π_g	no	yes
Deux modes dégénérés <i>cis</i> bend		ν_5	729	π_u	yes	no

Figure 6.20 Normal modes of vibration of acetylene



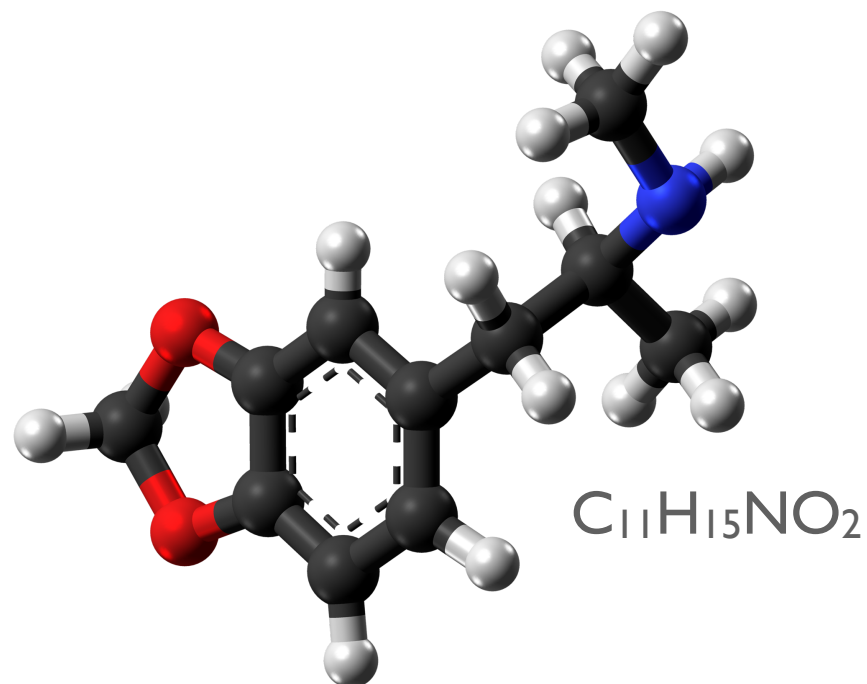
Stratégie d'analyse des modes de vibration

Molécule impliquant peu d'atomes



Analyse des modes normaux par la théorie des groupes

Molécule impliquant un grand nombre d'atomes



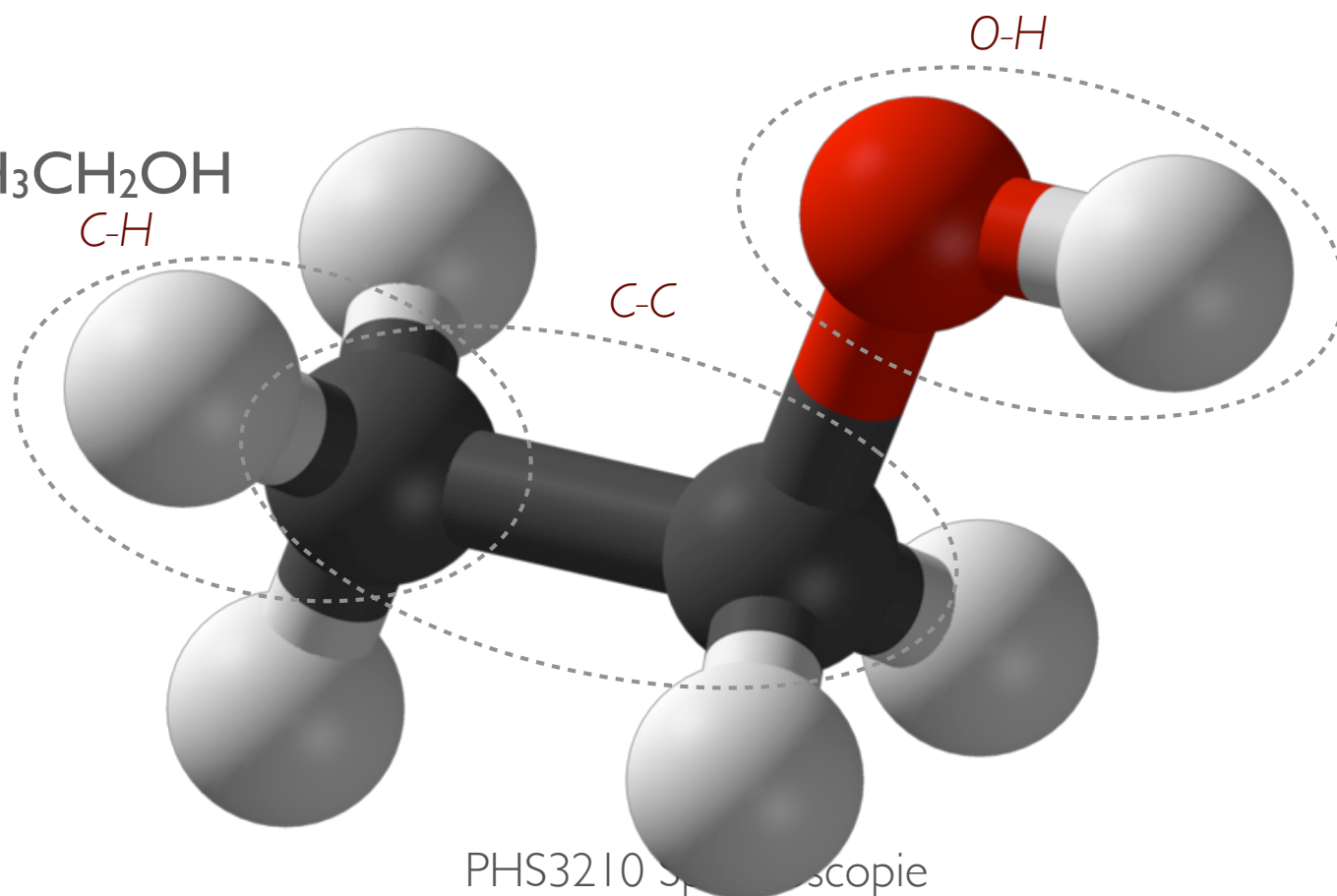
L'analyse devient complexe. Les modes sont séparés en deux groupes: **modes de groupe** et **vibrations squelettiques**.

Vibration d'un groupe

Pour les molécules composées de plusieurs atomes, il est possible d'identifier deux types de vibrations. Les vibrations de groupe et les vibrations squelettiques.

Une vibration d'un groupe est une vibration localisée sur quelques atomes. L'énergie qui y est associée est caractéristique des atomes formant le groupe et est faiblement affectée par le reste des atomes de la molécule.

Éthanol: **CH₃CH₂OH**



Nombres d'onde des groupes importants

Table 6.3 Typical bond-stretching and angle-bending group vibration wavenumbers ω

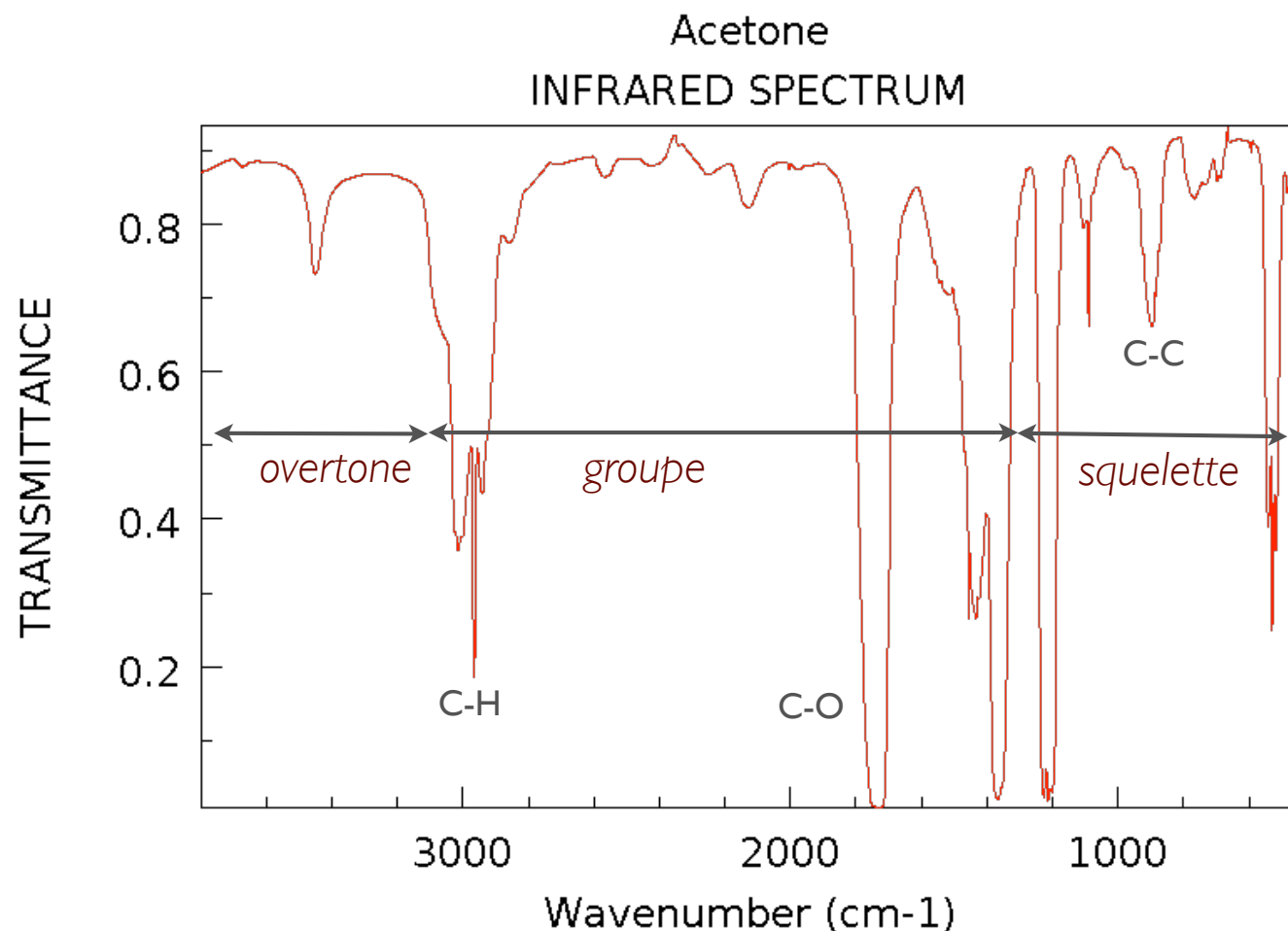
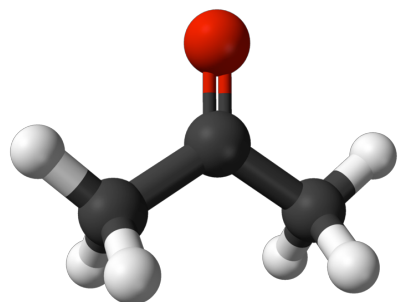
Bond-stretching		Bond-stretching		Angle-bending	
Group	ω/cm^{-1}	Group	ω/cm^{-1}	Group	ω/cm^{-1}
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$=\text{C}-\text{H}$	3020	$>\text{C}-\text{F}$	1100	$=\text{C}-\text{H}$	1100
except: $\text{O}=\text{C}-\text{H}$	2800	$>\text{C}-\text{Cl}$	650	$-\text{C}-\text{H}$	1000
$>\text{C}-\text{H}$	2960	$>\text{C}-\text{Br}$	560	$\text{C}-\text{H}$	1450
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	$>\text{Cl}-\text{I}$	500	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	300
$\text{C}=\text{C}$	1650	$-\text{O}-\text{H}$	3600 ^a		
$\text{C}-\text{C}$	900	$>\text{N}-\text{H}$	3350		
$\text{Si}-\text{Si}$	430	$>\text{P}=\text{O}$	1295		
$\text{C}=\text{O}$	1700	$>\text{S}=\text{O}$	1310		

^a May be reduced in a condensed phase by hydrogen bonding.

On peut donc facilement identifier la nature des liaisons d'une molécule en analysant son spectre. Bien entendu, la fréquence exacte est influencée par l'ensemble de la molécule.

Vibration squelettique

Vibration de l'ensemble des atomes de la molécule. Ces modes varient de façon importante d'une molécule à l'autre et servent souvent à identifier une molécule.



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)