

Analyse des bandes ro-vibrationnelles d'une molécule linéaire en spectroscopie infrarouge : application à l'acétylène (C₂H₂)

**Travail présenté dans le cadre du cours de
complément de spectroscopie moléculaire**

I. Introduction

L'acétylène est un gaz incolore, à l'odeur d'ail, extrêmement inflammable à température et pression standards. C'est l'alcyne le plus simple, constitué de deux atomes de carbone et deux d'hydrogène. Les deux atomes de carbone sont reliés par une triple liaison qui contient la majorité de son énergie chimique. Il s'agit d'une molécule linéaire de la classe $D_{\infty h}$ (rotateur linéaire), c'est-à-dire qu'un de ses moments d'inertie principaux est nul tandis que les deux autres sont égaux. Ceci va donc apporter quelques simplifications non négligeables et va alors générer un spectre de bandes plus simple à comprendre.

Intéressons-nous de prime abord à l'énergie purement rotationnelle. Nous considérons les rotations d'une molécule fixe (n'ayant pas de mouvement de vibration). Le moment d'inertie d'un corps rigide autour d'un axe de rotation s'écrit :

$$I = \sum_{i=1,4} m_i \rho_i^2 \quad (I,1)$$

où ρ_i est la distance perpendiculaire de la masse m_i de l'élément par rapport à l'axe.

Les niveaux d'énergie sont donnés par la même formule que pour une molécule diatomique, soit :

$$F(J) = B J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (I,2)$$

où $F(J)$ est la valeur du terme rotationnel en cm^{-1} et J le nombre quantique de rotation. Pour la constante rotationnelle B , nous avons :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{27.994 \cdot 10^{-40}}{I} \quad (I,3)$$

Le second terme de l'équation (I,1) est du à la déformation « centrifuge » de la molécule lorsqu'elle effectue un mouvement de rotation. En effet, les liaisons entre atomes ont tendance à se déformer en fonction de la vitesse de rotation. Nous pouvons déterminer la constante de distorsion centrifuge comme étant :

$$D_v = 4B^4 \left(\frac{\delta_1}{\omega_1^2} + \frac{\delta_2}{\omega_2^2} \right) \quad (I,4)$$

où les δ_i sont des constantes déterminées par Shaffer and Nielsen [4] et les ω_i les fréquences de vibrations symétriques. Notons que ce terme est généralement négligé.

Quant à l'énergie purement vibrationnelle, en tenant compte des termes d'anharmonicité, nous avons :

$$G(v_1, v_2, \dots) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} g_{ik} l_i l_k + \dots \quad (I,5)$$

où les ω_i sont les pulsations des niveaux vibrationnels, les v_i les vibrations considérées, les d_i les degrés de dégénérescence, les x_{ik} et g_{ik} les constantes d'anharmonicité et les l_i , les moments angulaires.

La molécule d'acétylène (quatre atomes) possède trois degrés de translation, deux degrés de rotation en bloc sans déformation, ce qui lui confère $(3 \cdot 4 - (2+3)) = 7$ degrés de déformation de la configuration nucléaire. Deux d'entre elles seront dégénérées. Il en reste donc cinq.

II. Interaction vibration-rotation

Après avoir considéré les notions de rotation et de vibration, nous pouvons, tout naturellement, les envisager simultanément ce qui donne naissance à une structure fine qui nous donnera de précieuses et précises informations sur la structure de la molécule étudiée.

Dans une première approximation, nous pouvons affirmer que l'énergie de ro-vibration est simplement la somme des énergies de rotation et vibration pures, soit :

$$T = G(v_1, v_2, \dots) + F(J) \quad (\text{II},1)$$

où $G(v_1, v_2, \dots)$ et $F(J)$ sont données par les relations (I,2) et (I,5).

Nous devons tenir compte (concernant le mouvement de rotation) que la molécule est dynamique et que le potentiel de vibration n'est pas forcément harmonique. De ce fait, la molécule ne sera pas statique et les liaisons entre les atomes ne sont plus des oscillateurs harmoniques mais seront des oscillateurs anharmoniques (les positions des atomes dépendent du nombre quantique J). De plus, une accélération de Coriolis doit être prise en compte (les noyaux ne se déplacent plus de manière linéaire, mais décrivent plutôt une trajectoire elliptique). Les constantes rotationnelles définies au chapitre précédent doivent donc être corrigées et sont dès lors fonctions du nombre quantique de rotation. Notons que ce détail sera souvent négligé dans le cas de la constante de distorsion centrifuge.

Si la molécule se trouve dans un état vibrationnel dégénéré (Π, Δ, \dots) nous devons nous préoccuper du moment angulaire. La formule (I,2) s'écrit alors :

$$F(J) = B_v [J(J+1) - l^2] - D_v [J^2(J+1)^2 - l^2]^2 \quad (\text{II},2)$$

où

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (\text{II},3)$$

où l est le moment angulaire, B_e le moment d'inertie à l'équilibre, les d_i sont les degrés de dégénérescence de la vibration v_i ; $\alpha_i = \alpha_i^{[\text{Harm.}]} + \alpha_i^{[\text{Anharm.}]} + \alpha_i^{[\text{Cor.}]}$ est positif pour les vibrations non dégénérées, mais sera négatif ou positif pour les vibrations dégénérées puisque le moment d'inertie moyen ne croît pas nécessairement lors d'une vibration perpendiculaire (les valeurs de α_i ont été calculées par Schaffer et Nielsen [4]).

En tenant compte de toutes ces remarques, nous pouvons écrire que l'énergie totale de vibration et de rotation est :

$$T = \sum \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum \sum x_{ik} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right) + \sum g_{ii} l_i^2 \quad (\text{II},4) \\ + B_v [J(J+1) - l^2] - D_v [J^2(J+1) - l^2]^2$$

Pour chaque état vibrationnel, nous avons une série d'états rotationnels.

Terminons ce chapitre en mentionnant que les niveaux vibrationnels Π et Δ sont doublement dégénérés c'est-à-dire que chaque niveau se dédouble puisque le moment angulaire l a deux directions. L'écartement entre ces deux sous niveaux croît avec J (dédoublement de type- l).

III. Propriétés de symétrie et intensité.

Avant d'étudier les spectres de transition, nous devons être conscients que toutes les transitions ne sont pas possibles et que leurs intensités ne sont pas toutes égales.

A. Propriétés de symétrie

Considérons d'abord que la fonction d'onde totale est un produit simple entre les fonctions d'ondes électronique, de vibration et de rotation, soit :

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r \quad (\text{II,A,1})$$

Un niveau rotationnel est dit « négatif » ou « positif » suivant que la fonction d'onde totale change de signe ou non, respectivement, lorsque nous effectuons une inversion de toutes les particules par rapport à l'axe de symétrie (inversion). Ainsi, nous avons :

$$\begin{aligned} \psi(\dots xyz\dots) &= +\psi(\dots -x -y -z\dots) && \textit{positif (+)} \\ \psi(\dots xyz\dots) &= -\psi(\dots -x -y -z\dots) && \textit{négatif (-)} \end{aligned} \quad (\text{II,A,2})$$

Pour l'acétylène, nous avons un centre de symétrie, ce qui nous demande d'ajouter encore une propriété de symétrie supplémentaire en fonction de la permutation de deux noyaux identiques. Si le signe de la fonction d'onde totale change ou non lorsque nous échangeons simultanément tous les noyaux d'un côté de l'axe de symétrie par leurs correspondants, nous parlons respectivement de niveau antisymétrique et symétrique. Nous avons alors :

$$\begin{aligned} \psi(x_1, x_2) &= +\psi(x_2, x_1) && \textit{symétrique (s)} \\ \psi(x_1, x_2) &= -\psi(x_2, x_1) && \textit{antisymétrique (a)} \end{aligned} \quad (\text{II,A,3})$$

Dans le cas de l'acétylène, un changement simultané de tous les noyaux d'un côté de l'axe de symétrie avec ceux de l'autre côté de l'axe peut-être considéré comme une réflexion des électrons par rapport à l'origine (puisque les noyaux sont identiques de part et d'autre de l'axe). Ainsi le signe de la fonction d'onde totale ne dépend que de celui de la fonction d'onde électronique. Ainsi pour le plus bas niveau rotationnel de l'état fondamental (en supposant qu'il s'agit d'un état électronique Σ_g^+) les niveaux pairs sont symétriques et les niveaux impairs sont antisymétriques.

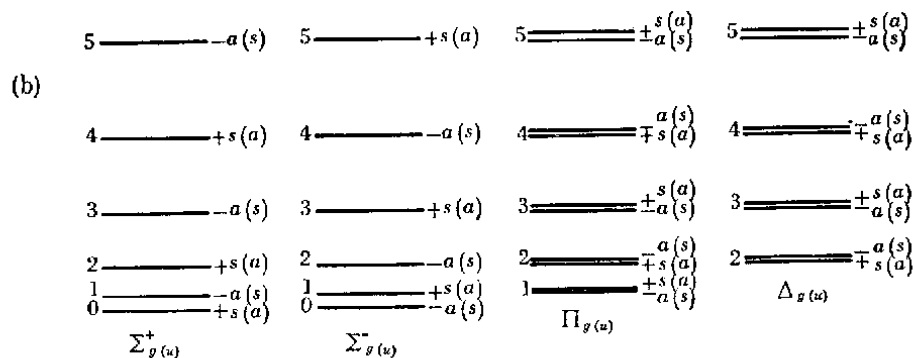


FIG. 99. Symmetry properties of the rotational levels in various species of vibrational levels of linear molecules (a) of point group $C_{\infty v}$, (b) of point group $D_{\infty h}$.—In (b) the symmetry properties for vibrational levels that are antisymmetric with respect to the center of symmetry (u) are added in brackets.

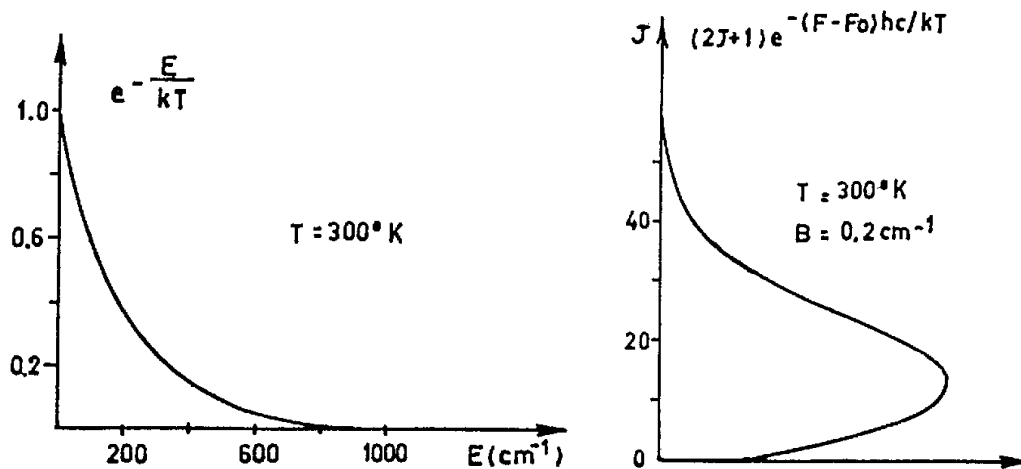
B. Intensité

L'intensité d'une raie dépend premièrement du nombre de molécules peuplant les niveaux de vibration et de rotation considérés. En effet, les populations de rotation et de vibration sont respectivement proportionnelles à :

$$N_J \sim (2J+1)e^{-\frac{F(J)-F_0}{kT}hc} \quad (\text{III,B,1})$$

$$N_v \sim e^{-\frac{hc}{kT}E_v}$$

où J est le nombre quantique, F l'énergie de vibration considérée, h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, T la température, c la vitesse de la lumière, E_v l'énergie de vibration. Représentons ces deux expressions [2] :



C'est pourquoi, à basse température et dans le milieu ambiant, nous observerons plutôt les bandes dites « froides » (partant de l'état fondamental), tandis qu'à plus haute température nous observerons des bandes dites « chaudes » (faisant intervenir des niveaux excités).

L'influence du spin nucléaire va également être acteur de l'intensité des transitions. En effet, pour l'acétylène (molécule linéaire et symétrique), nous avons $I(^{12}\text{C})=0$ et $I(^1\text{H})=1/2$ (statistiques de Fermi), les niveaux rotationnels antisymétriques (impairs) auront un poids statistique trois fois plus intense que pour les niveaux symétriques (pairs). En effet [1,3]:

$$\frac{s}{a} = \frac{I}{I+1} = \frac{1/2}{3/2} = \frac{1}{3} \quad (\text{III,B,2})$$

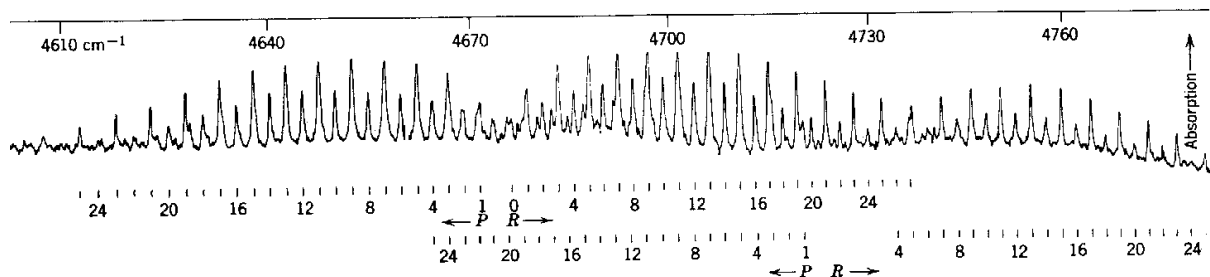


Fig. 6a4 Acetylene absorption bands at 4673.38 and 4722.72 cm^{-1} . The cell length was 10 meters and the gas pressure was 1 atmosphere [20].

IV. Règles de sélection et structure de branches.

Attirons l'attention du lecteur sur le fait que toutes les règles de sélection sont dues à la variation du moment dipolaire (la variation du moment quadripolaire étant négligeable).

Nous avons pour les transitions vibrationnelles:

$$\Delta l = 0, \pm 1 \quad \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^- \quad g \leftrightarrow u$$

Et pour les transitions rotationnelles, nous obtenons :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \leftrightarrow J = 0) \quad + \leftrightarrow - \quad s \leftrightarrow a$$

Les spectroscopistes classent les transitions selon trois branches qui se différencient par la variation du nombre quantique de rotation J :

Branche P : $\Delta J = -1$

Branche Q : $\Delta J = 0$

Branche R : $\Delta J = +1$

Rappelons que $J = l, l+1, l+2, \dots$. Ainsi, nous donnerons des noms différents aux niveaux ayant des moments angulaires différents, soient :

Σ : $l = 0, J = 0, 1, 2, \dots$

Π : $l = 1, J = 1, 2, 3, \dots$

Δ : $l = 2, J = 2, 3, 4, \dots$

...

Grâce aux règles de sélection citées ci-dessus, nous pouvons déterminer les trois types de bandes (dans le spectre infrarouge) de la molécule d'acétylène.

Mom. Angulaire	Nbr quant. de rot.	Branches	Types de bandes
$l=0$	$\Delta J = +-1$	P,R	Parallèles (Σ - Σ)
$\Delta l = +-1$	$\Delta J = 0, +- 1$	P,Q,R	Perpendiculaires (Π - Σ, Σ - Π)
$\Delta l = 0$ $l < > 0$	$\Delta J = 0, +- 1$	P,Q,R	Parallèles (Π - Π, Δ - Δ, \dots)

V. Conclusion.

En conclusion, nous proposons au lecteur une synthèse concernant les aspects des différentes transitions en fonction du formalisme et des règles spectroscopiques établis dans les chapitres précédents. Vous trouverez un schéma représentant les transitions possibles après l'étude de chacune d'elles (figures 6a1 et 6c1).

A. Transitions $\Sigma-\Sigma$.

Les fréquences des transitions ro-vibrationnelles sont données par l'expression :

$$\nu_m = \nu_0 + (B'+B'')m + (B'-B''-D'+D'')m^2 - 2(D'+D'')m^3 - (D'-D'')m^4 \quad (V,A,1)$$

Où ν_0 est la fréquence vibrationnelle, $m=-J$ (branche P), $m=J+1$ (branche R), B' , D' , B'' et D'' les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge des niveaux excités et fondamentaux respectivement.

Si $B''=B'$, il n'y a pas de changement du moment d'inertie avec J , les raies seront équidistantes. Si $B'>B''$, il y aura convergence dans la branche R ($m=J+1$) ; dans le cas contraire, il y aura convergence dans la branche P ($m=-J$).

B. Transitions $\Pi-\Sigma$

Une transition provenant de l'état fondamental sera toujours portée vers un état inférieur d'un doublet pour $\Delta J = +1$, et vers un état supérieur pour $\Delta J = 0$.

Dans quelques cas seulement, la branche Q peut être de bonne résolution pour déterminer avec précision les constantes liées à cette branche. La plupart du temps, les différentes transitions seront observées dans une pic plus large. Il faut savoir que cette branche a été résolue pour la bande à 4092 cm^{-1} de l'acétylène par Funke, Wiggins et Shearer [4].

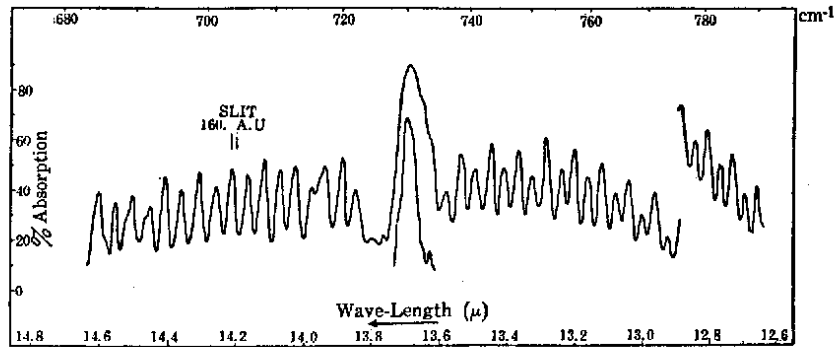


FIG. 110. Fine structure of the fundamental $\nu_5(\pi_u)$ of C_2H_2 at 13.71μ [after Levin and Meyer (574)].—The absorption cell was 4 cm long and "partly filled."

Les positions de raies seront déterminées par ces expressions :

- Branche Q :

$$\nu = \nu_0 - (B^+ + D^+) + (B^+ - B'' + 2D^+)J(J+1) - (D^+ - D'')J^2(J+1)^2 \quad (V,B,1)$$

- Branche P et R :

$$\nu_m = \nu_0 - (B'+D') + (B'+B''+2D'')m + (B'-B''+D'+D'')m^2 - 2(D'+D'')m^3 - (D'-D'')m^4 \quad (V,B,2)$$

C. Transitions Σ - Π

Elles ressemblent beaucoup aux transitions que nous venons d'étudier. Les transitions P et R n'impliquent que les niveaux énergétiques inférieurs de l'état Π , alors que les transitions Q n'impliquent que les niveaux énergétiques supérieurs.

Ces bandes apparaissent lorsqu'un mode de pliage se combine à un mode d'étirement de la molécule. Elles ne seront visibles qu'à haute température.

Il est intéressant de noter que pour les transitions $\Sigma^+_{u}-\Pi_g$ les variations d'intensités sont identiques à celles déjà décrites (elles interviennent également dans les deux types de branches précédemment citées), alors que pour les transitions $\Sigma^+_{g}-\Pi_u$, les niveaux pairs ont un poids statistiques plus fort.

D. Transition Π - Π

Dans les spectres de l'acétylène, ces transitions accompagneront les transitions Σ - Σ qui seront de plus grande intensité.

Il faut noter qu'à cause du dédoublement de type-l, les raies sont doubles (ceci n'est visible que si la résolution est de qualité). Dans le cas d'une mauvaise résolution, nous n'observerons pas une variation dans l'intensité des raies puisque chaque raies visibles est en fait une combinaison entre deux transitions, l'une symétrique et l'autre antisymétrique.

Références :

- [1] « Physique Atomique et Moléculaire », cours, J.-J. ; Pireaux, FUNDP, Namur
- [2] « Complément de Spectroscopie Moléculaire », cours, M. Lepère, FUNDP, Namur
- [3] « Molecular Vib-Rotor », Harry C. Allen, Paul C. Cross, John Wiley and sons, 1963
- [4] « Molecular Spectra and Molecular Structure », G. Herzberg, Van Nostrand Reinhold Company, ISBN : 0-442-03386-9
- [5] « The Bending Energy Levels of C₂H₂ », Y. Kabbadj, M. Herman, G. Di Lionardo, L. Fusina, J. Mol. Spec. **150**, 535-565 (1991)