

Émile Biémont

Spectroscopie moléculaire

Structures moléculaires
et analyse spectrale

LMD

COURS

Licence (L3), Master et Doctorat
de physique, de chimie,
de biologie, de pharmacie et
écoles d'ingénieurs



de boeck

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
Objet de la spectroscopie moléculaire	9
Généralités sur les molécules	10
1 CONSIDÉRATIONS HISTORIQUES	15
1.1 Le concept de molécule	15
1.2 Les débuts de la spectroscopie	16
1.3 Les développements de l'analyse spectrale	17
1.4 Les observations de Swan	17
1.5 Spectres de flammes et spectres d'étincelles	21
1.6 L'énigme des spectres multiples	25
1.7 Relations numériques	28
1.8 Les contributions de Heurlinger	31
1.9 Diffusion, fluorescence, phosphorescence et effet Raman	31
1.10 Limite de dissociation et principe de Franck-Condon	34
1.11 Développements de la spectroscopie et orbitales moléculaires	35
1.12 Spectroscopie moléculaire et prix Nobel	36
1.13 RÉFÉRENCES	38
2 UNITÉS ET FACTEURS DE CONVERSION	40
2.1 Introduction	40
2.2 Longueur d'onde, fréquence et nombre d'onde	41
2.3 Énergie	43
2.4 Tableaux récapitulatifs et de conversion	43
2.5 Le spectre électromagnétique	44
2.6 RÉFÉRENCES	44
3 ASPECT GÉNÉRAL DES SPECTRES MOLÉCULAIRES	50
3.1 Considérations générales	50
3.2 Les spectres de bandes dans les domaines ultraviolet et visible	52

3.2.1	Organisation des systèmes de bandes	52
3.2.2	La structure fine des bandes	54
3.3	Les spectres moléculaires dans l'infrarouge proche	57
3.4	Les spectres moléculaires dans l'infrarouge lointain	58
3.5	Énergie des molécules : description générale	59
3.6	RÉFÉRENCES	63
4	ÉTATS ÉLECTRONIQUES DES MOLÉCULES	64
4.1	Nombres quantiques et notations moléculaires	64
4.2	Couplages de Hund	69
4.2.1	Couplage (a) de Hund	69
4.2.2	Couplage (b) de Hund	69
4.2.3	Couplage (c) de Hund	71
4.2.4	Couplage (d) de Hund	72
4.2.5	Couplage (e) de Hund	72
4.3	Λ -doubling	73
4.4	Molécules diatomiques et parité	74
4.4.1	Parité + et parité -	74
4.4.2	Parité en l'absence de rotation	76
4.5	États symétriques <i>s</i> et états antisymétriques <i>a</i>	76
4.6	Un exemple spécifique : le radical SiF	78
4.7	RÉFÉRENCES	90
5	SYMÉTRIE ET THÉORIE DES GROUPES EN SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE	91
5.1	Introduction	91
5.2	Opérations et éléments de symétrie	92
5.3	Algèbre des opérateurs de symétrie	101
5.4	Théorie des groupes	102
5.5	Notations des groupes ponctuels	104
5.6	Caractéristiques de quelques groupes ponctuels	105
5.6.1	Groupe C_n	105
5.6.2	Groupe C_{nv}	107
5.6.3	Groupe C_{nh}	107
5.6.4	Groupe D_n	107
5.6.5	Groupe D_{nd}	108
5.6.6	Groupe D_{nh}	108
5.6.7	Groupe I_h	108
5.6.8	Groupe K_h	108
5.6.9	Groupe O_h	108

5.6.10	Groupe S_n	108
5.6.11	Groupe T_d	109
5.7	Représentation matricielle des symétries moléculaires	109
5.8	Théorème d'orthogonalité et caractères	117
5.9	Réduction des représentations	120
5.10	Applications de la théorie des groupes à la spectroscopie	122
5.10.1	Équation de Schrödinger	122
5.10.2	Vibrations moléculaires	123
5.11	Théorie des groupes et règles de sélection	132
5.12	RÉFÉRENCES	134
6	ROTATION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES ET SPECTROSCOPIE ROTATIONNELLE	136
6.1	Introduction générale	136
6.2	Énergie de rotation	138
6.2.1	Le rotateur rigide et les molécules diatomiques	138
6.2.2	Traitement classique de la rotation	139
6.2.3	Traitement quantique de la rotation	140
6.2.4	Règles de sélection	143
6.2.5	Spectre de rotation pure	145
6.3	Intensité des transitions de rotation pure	146
6.4	Le rotateur non rigide	149
6.5	Effet de la substitution isotopique	152
6.6	RÉFÉRENCES	154
7	ROTATION DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES	156
7.1	Introduction	156
7.2	Définitions	156
7.3	Classification des molécules	158
7.4	Molécules polyatomiques linéaires rigides	160
7.5	Rotation des molécules polyatomiques linéaires et moment cinétique vibrationnel	165
7.6	Niveaux d'énergie des toupies symétriques	169
7.7	Spectres des toupies symétriques	171
7.8	Toupies asymétriques	175
7.9	Les toupies sphériques	180
7.10	RÉFÉRENCES	180
8	VIBRATION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES ET SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE	182
8.1	Introduction	182

8.2	L'oscillateur harmonique	182
8.3	Règles de sélection	189
8.4	Spectre de vibration pure (oscillateur harmonique)	190
8.5	Le modèle de l'oscillateur anharmonique	190
8.6	Autres potentiels	196
8.7	Le rotateur vibrant	198
8.8	Le spectre du rotateur vibrant	199
8.9	RÉFÉRENCES	203
9	VIBRATION DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES	205
9.1	Introduction	205
9.2	Vibrations de groupe et modes de vibration normaux	206
9.3	Description classique des mouvements vibrationnels	208
9.4	Description quantique des mouvements vibrationnels	212
9.5	Coordonnées internes et coordonnées de symétrie	214
9.6	Obtention des modes normaux de vibration	216
9.7	Vibrations dans une molécule polyatomique	218
9.8	La molécule d'eau et le groupe ponctuel C_{2v}	222
9.9	Le cas du groupe $C_{\infty v}$	223
9.10	Règles de sélection pour les transitions vibrationnelles	224
9.11	RÉFÉRENCES	227
10	TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES DES MOLÉCULES DI- ATOMIQUES ET SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE	229
10.1	Introduction	229
10.2	Structure vibrationnelle des transitions électroniques	233
10.3	Énergie de dissociation	236
10.4	Principe de Franck-Condon	240
10.5	Prédissociation	242
10.6	Structure rotationnelle des bandes électroniques	242
10.7	Formation des têtes de bandes	246
10.8	Règles de corrélation	248
10.9	Orbitales moléculaires	255
10.10	État fondamental de molécules simples. Principe de <i>building-up</i>	256
10.11	Interaction de deux orbitales sur deux centres	260
10.11.1	Construction des OM pour deux atomes identiques	261
10.11.2	Construction des OM pour deux atomes différents	262
10.12	Diagramme d'interaction	263
10.13	Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques	265

10.14	RÉFÉRENCES	266
11	TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES	268
11.1	Introduction	268
11.2	États électroniques des molécules polyatomiques	269
11.3	Hybridation	269
11.4	Approche de Walsh	271
11.5	Structure vibrationnelle des transitions électroniques	273
11.6	Structure rotationnelle des états électroniques	277
11.6.1	Molécules linéaires	277
11.6.2	Toupies symétriques	278
11.7	Effet Renner-Teller	280
11.8	L'effet Herzberg-Teller et l'effet Jahn-Teller	282
11.9	RÉFÉRENCES	285
12	INTENSITÉ DES RAIES ET BANDES MOLÉCULAIRES	287
12.1	Introduction	287
12.2	Intensité des raies atomiques	288
12.3	Spectroscopie rotationnelle : intensités spectrales pour les molécules diatomiques et les molécules polyatomiques linéaires	289
12.4	Spectroscopie vibrationnelle : intensité des raies spectrales	293
12.5	Spectroscopie électronique	295
12.5.1	Intensité des bandes vibrationnelles	295
12.5.2	Intensité des raies rotationnelles	296
12.6	RÉFÉRENCES	298
13	SPECTROMÉTRIE MOLÉCULAIRE DANS L'ULTRAVIOLET ET LE VISIBLE	299
13.1	Introduction	299
13.2	Processus d'excitation électronique dans les molécules	300
13.3	Instrumentation	305
13.4	Spectrométrie quantitative	308
13.4.1	Quelques définitions	310
13.4.2	La loi de Beer	311
13.5	Intérêt de la spectrométrie UV-VIS	313
13.6	RÉFÉRENCES	316
14	SPECTROMÉTRIE MOLÉCULAIRE DANS LE DOMAINE INFRAROUGE	318
14.1	Introduction	318

14.2	Phénomènes physiques concernés par le domaine infrarouge . . .	319
14.3	Absorption de radiation et moment dipolaire	320
14.4	Couplage des vibrations	324
14.5	Quelques exemples de vibrations moléculaires	325
14.6	Identification de composés organiques	327
14.7	Instrumentation utilisée dans l'IR	329
14.7.1	Les sources	329
14.7.2	Les transducteurs dans l'IR	330
14.7.3	Les spectromètres FTIR	330
14.8	Applications de la spectrométrie infrarouge	333
14.8.1	Le proche IR	333
14.8.2	L'infrarouge moyen et l'infrarouge lointain	334
14.9	RÉFÉRENCES	338
15	FLUORESCENCE MOLÉCULAIRE ET SPECTROMÉTRIE ASSOCIÉE	340
15.1	Introduction générale	340
15.2	Terminologie	341
15.3	Mécanismes de base de la fluorescence atomique et moléculaire	343
15.4	Quelques exemples de luminophores	347
15.5	Fluorescence et structure moléculaire	348
15.6	Instrumentation pour l'étude de la fluorescence et de la phosphorescence	349
15.7	Applications des mesures de luminescence	352
15.8	RÉFÉRENCES	353
16	LES MOLÉCULES ET L'ASTROPHYSIQUE	354
16.1	Introduction	354
16.2	Classification stellaire et molécules	354
16.3	Les molécules et les spectres cométaires	355
16.4	Les molécules dans le milieu interstellaire	362
16.5	Les molécules dans les atmosphères planétaires	364
16.5.1	L'atmosphère terrestre	364
16.5.2	Autres planètes du système solaire	366
16.6	Molécules et émission maser	366
16.7	RÉFÉRENCES	368
	APPENDICE A : GLOSSAIRE DES TERMES CHIMIQUES	370

APPENDICE B : LISTE DES PRINCIPALES MOLÉCULES RENCONTRÉES DANS CET OUVRAGE	376
APPENDICE C : TABLEAUX DES CARACTÈRES	382
APPENDICE D : TABLEAUX DES PRODUITS DIRECTS	398
BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE	403
INDEX DES NOMS PROPRES	415
INDEX DES MATIÈRES	419

Objet de la spectroscopie moléculaire

La spectroscopie moléculaire consiste en l'analyse du rayonnement émis, absorbé ou diffusé par une substance constituée de molécules. Les propriétés de l'ensemble des raies d'un tel rayonnement peuvent être déduites à partir de l'énergie propre des fréquences de la radiation émise ou absorbée, de la variation de fréquence de la lumière diffusée et également de l'intensité de l'émission lumineuse. Des caractéristiques complémentaires de la substance étudiée peuvent souvent être obtenues à partir de l'étude de plusieurs de ses spectres (UV, visible, infrarouge, micro-ondes, ...).

Dans le cas d'un gaz sans autre présence, il est possible de déduire les propriétés d'une molécule isolée à partir des spectres d'émission, d'absorption ou de diffusion de la substance étudiée, les interactions entre molécules étant faibles. Ce n'est plus le cas si le gaz est fortement comprimé ou si l'on se réfère à des liquides ou à des cristaux moléculaires pour lesquels il est essentiel de tenir compte des interactions entre les molécules qui jouent un rôle prépondérant. Nous nous limiterons, dans le présent ouvrage, à l'étude des molécules en phase gazeuse.

L'aspect des spectres moléculaires paraît, à première vue, plus compliqué que celui des spectres atomiques. Or, en fait, dans le cas de gaz rares, qui se n'ont pas nécessairement le cas et que des modèles relativement peu élaborés permettent d'expliquer l'essentiel des observations spectrales, ce n'est pas le cas des molécules simples.

Dans le présent ouvrage, nous distinguerons systématiquement, conformément à une pratique généralement répandue et justifiée par des raisons pédagogiques de complexité croissante, le cas des molécules constituées de deux atomes (molécules diatomiques), de celui des molécules comportant plus de