

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	G_2	108
5.6.11	G_2	108
5.7	Références	109
5.8	Thèmes de	110
5.9	Références	110
5.10	Applications	110
5.10.1	Ex	110
5.10.2	Ex	110
5.11	Thèmes de	110
5.12	RÉFÉRENCES	110
6	ROTATION ET	
	THÉORIE	
6.1	Introduction	111
6.2	Énergie de	111
6.2.1	Ex	111
6.2.2	Ex	111
6.2.3	Ex	111
6.2.4	Ex	111
6.2.5	Ex	111
6.3	Références	111
6.4	Thèmes de	111
6.5	RÉFÉRENCES	111
6.6	RÉFÉRENCES	111
7	ROTATION ET	
	THÉORIE	
7.1	Introduction	112
7.2	Thèmes de	112
7.3	Classification	112
7.4	Molécules	112
7.5	Références	112
7.6	Thèmes de	112
7.7	Spectres	112
7.8	Thèmes de	112
7.9	Les groupes	112
7.10	RÉFÉRENCES	112
8	VIBRATION ET	
	THÉORIE	
8.1	Introduction	113

52	5.6.10 Groupe S_n	108
54	5.6.11 Groupe T_d	109
57	5.7 Représentation matricielle des symétries moléculaires	109
58	5.8 Théorème d'orthogonalité et caractères	117
	5.9 Réduction des représentations	120
59	5.10 Applications de la théorie des groupes à la spectroscopie	122
63	5.10.1 Équation de Schrödinger	122
	5.10.2 Vibrations moléculaires	123
64	5.11 Théorie des groupes et règles de sélection	132
64	5.12 RÉFÉRENCES	134
69		
69	6 ROTATION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES ET SPEC-	
69	TROSCOPIE ROTATIONNELLE	136
71	6.1 Introduction générale	136
72	6.2 Énergie de rotation	138
72	6.2.1 Le rotateur rigide et les molécules diatomiques	138
73	6.2.2 Traitement classique de la rotation	139
74	6.2.3 Traitement quantique de la rotation	140
74	6.2.4 Règles de sélection	143
76	6.2.5 Spectre de rotation pure	145
76	6.3 Intensité des transitions de rotation pure	146
78	6.4 Le rotateur non rigide	149
90	6.5 Effet de la substitution isotopique	152
	6.6 RÉFÉRENCES	154
91	7 ROTATION DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES	156
91	7.1 Introduction	156
92	7.2 Définitions	156
101	7.3 Classification des molécules	158
102	7.4 Molécules polyatomiques linéaires rigides	160
104	7.5 Rotation des molécules polyatomiques	
105	linéaires et moment cinétique vibrationnel	165
105	7.6 Niveaux d'énergie des toupies symétriques	169
107	7.7 Spectres des toupies symétriques	171
107	7.8 Toupies asymétriques	175
107	7.9 Les toupies sphériques	180
108	7.10 RÉFÉRENCES	180
108		
108	8 VIBRATION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES ET SPEC-	
108	TROSCOPIE VIBRATIONNELLE	182
108	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

. . . 182	10.14 RÉFÉRENCES	266
. . . 189		
. . . 190	11 TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES	268
. . . 190	11.1 Introduction	268
. . . 196	11.2 États électroniques des molécules polyatomiques	269
. . . 198	11.3 Hybridation	269
. . . 199	11.4 Approche de Walsh	271
. . . 203	11.5 Structure vibrationnelle des transitions électroniques	273
205	11.6 Structure rotationnelle des états électroniques	277
. . . 205	11.6.1 Molécules linéaires	277
. . . 206	11.6.2 Toupies symétriques	278
. . . 208	11.7 Effet Renner-Teller	280
. . . 212	11.8 L'effet Herzberg-Teller et l'effet Jahn-Teller	282
. . . 214	11.9 RÉFÉRENCES	285
. . . 216		
. . . 218	12 INTENSITÉ DES RAIES ET BANDES MOLÉCULAIRES	287
. . . 222	12.1 Introduction	287
. . . 223	12.2 Intensité des raies atomiques	288
. . . 224	12.3 Spectroscopie rotationnelle : intensités spectrales pour les molécules diatomiques et les molécules polyatomiques linéaires	289
. . . 227	12.4 Spectroscopie vibrationnelle : intensité des raies spectrales	293
DI-	12.5 Spectroscopie électronique	295
229	12.5.1 Intensité des bandes vibrationnelles	295
. . . 229	12.5.2 Intensité des raies rotationnelles	296
. . . 233	12.6 RÉFÉRENCES	298
. . . 236	13 SPECTROMÉTRIE MOLÉCULAIRE DANS L'ULTRAVIOLET ET LE VISIBLE	299
. . . 240	13.1 Introduction	299
. . . 242	13.2 Processus d'excitation électronique dans les molécules	300
. . . 242	13.3 Instrumentation	305
. . . 246	13.4 Spectrométrie quantitative	308
. . . 248	13.4.1 Quelques définitions	310
. . . 255	13.4.2 La loi de Beer	311
<i>up</i> 256	13.5 Intérêt de la spectrométrie UV-VIS	313
. . . 260	13.6 RÉFÉRENCES	316
. . . 261		
. . . 262	14 SPECTROMÉTRIE MOLÉCULAIRE DANS LE DOMAINE INFRAROUGE	318
. . . 263	14.1 Introduction	318
. . . 265		

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

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

Objet de la spécialité de chimie organique

La chimie organique est la science qui étudie les propriétés et les réactions des composés contenant au moins un atome de carbone. Elle est une branche fondamentale de la chimie et joue un rôle central dans de nombreux domaines de la science et de la technologie. Les chimistes organiciens s'intéressent à la synthèse, à la purification, à l'analyse et à l'application des composés organiques. Les produits naturels, les médicaments, les polymères, les matériaux et les produits pétroliers sont quelques-uns des domaines d'application de la chimie organique.

La chimie organique est une science très vaste et complexe. Elle implique une compréhension approfondie de la structure moléculaire, des liaisons chimiques, des réactions et des mécanismes réactionnels. Les chimistes organiciens utilisent une variété de techniques analytiques et synthétiques pour étudier les composés organiques. Les progrès récents en chimie organique ont permis de développer de nouvelles méthodes de synthèse et de découvrir de nouveaux matériaux et médicaments.

La chimie organique est une science très ancienne et a une longue histoire. Elle a été développée par de nombreux chimistes célèbres, tels que Lavoisier, Berzelius, Kekulé, Markovnikov, Fischer, et Wittig. Les découvertes en chimie organique ont permis de comprendre la structure et les propriétés des molécules organiques et ont conduit à de nombreuses applications pratiques.

La chimie organique est une science très importante et a de nombreuses applications. Elle est utilisée dans de nombreux domaines, tels que la médecine, l'agriculture, l'industrie chimique, la pharmacologie, la biologie, et la science des matériaux. Les chimistes organiciens travaillent pour développer de nouveaux médicaments, des produits agricoles, des matériaux polymériques, et des produits chimiques industriels.