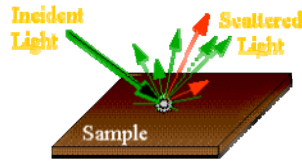


Modèle classique de la spectroscopie vibrationnelle



Soit une molécule soumise à une onde électromagnétique : $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$

La molécule possède alors un moment dipolaire $\vec{\mu}_{tot}$ donné par : $\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_p + \vec{\mu}_i = \vec{\mu}_p + \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$

Où $\vec{\mu}_p$ est le moment dipolaire permanent, $\vec{\mu}_i$ le moment dipolaire induit et $\vec{\alpha}$ le tenseur de polarisabilité de la molécule.

Les moments dipolaires permanents et induits changent avec les mouvements de vibration $\vec{\mu}_p$ et $\vec{\alpha}$ peuvent être exprimés en séries de Taylor :

$$\vec{\mu}_p = \vec{\mu}_p(0) + \sum_{n=1}^{3N-6(5)} \left(\frac{\partial \vec{\mu}_p}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_n + \dots$$

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}(0) + \sum_{n=1}^{3N-6(5)} \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_n + \dots$$

Où $\vec{\mu}_p(0)$ et $\vec{\alpha}(0)$ sont le moment dipolaire permanent et la polarisabilité à la position d'équilibre, $q_n=0$ de la coordonnée q_n du mode normal n .

Pour les mouvements de faible amplitude, la coordonnée normale q_n peut être décrite comme celle d'un oscillateur harmonique : $q_n(t) = q_{n0} \cos(\omega_{vib,n} t)$ où q_{n0} est l'amplitude et $\omega_{vib,n}$ la vitesse angulaire du $n^{\text{ième}}$ mode de vibration.

On en déduit :

$$\vec{\mu}_{tot}(t) = \vec{\mu}_p(0) + \sum_{n=1}^{3N-6(5)} \left(\frac{\partial \vec{\mu}_p}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_{n0} \cos(\omega_{vib,n} t) + \vec{\alpha}(0) \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \sum_{n=1}^{3N-6(5)} \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_{n0} [\cos(\omega + \omega_{vib,n})t + \cos(\omega - \omega_{vib,n})t]$$

Dipôle oscillant à la fréquence $\omega_{vib,n}$ qui peut absorber et émettre dans l'IR

$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_p}{\partial q_n} \right)_0 \neq 0$

Dipôle oscillant induit à la fréquence ω : origine de l'indice de réfraction et de la diffusion Rayleigh

Dipôle induit oscillant à la fréquence somme $\omega + \omega_{vib,n}$ ou différence $\omega - \omega_{vib,n}$: origine de la diffusion Raman anti-stokes et stokes

$\left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q_n} \right)_0 \neq 0$

Pour avoir une absorption IR, il faut que la vibration soit accompagnée d'une variation du moment dipolaire permanent alors que l'effet Raman n'a lieu que si le mouvement de vibration est accompagné d'une variation de la polarisabilité.