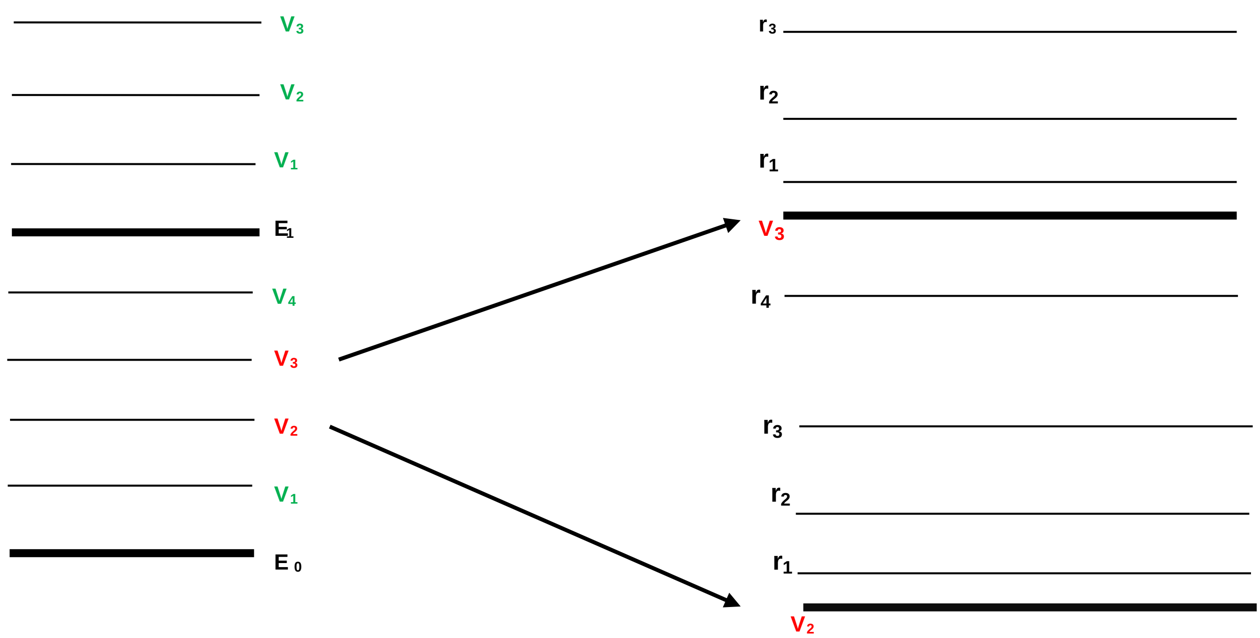
II- Spectroscopie de Rotation et de Vibration

II-1-L'Energie Totale d'une Molécule :

L'énergie totale quantifiée d'une molécule à un moment donnée est l'ensemble des énergies : électroniques + l'énergie de vibration + l'énergie de rotation + l'énergie de spin +…

$\boxed{E = E\acute{e}lec + Evib + Erot + Espin + \ldots}$ où : $\boxed{E\acute{e}lec >> Evib >> Erot >> Espin}$

=> l'espace qui sépare deux niveaux énergétiques consécutifs est très variable



- **Spectre de Rotation Pure (spectre de micro-onde)**

On considère que le cas le plus simple d'une molécule biatomique, cette molécule lors de l'absorption de l'énergie tourne autour d'un axe passant par son centre de gravité G à la liaison entre les deux atomes.

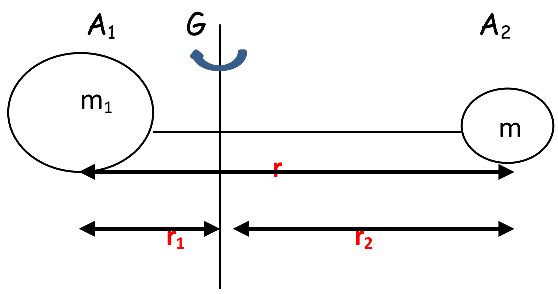


Figure II-1-2-représentation d'un système moléculaire biatomique reliées par un tige

Dans ce type de mouvement l'énergie existe sous forme cinétique:

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

II-1-1-Calcul du Mouvement Cinétique de Rotation σ :

- **Approximation du Rotateur Rigide** :

la molécule est assimilée à un système de deux masses reliées par une tige rigide selon la Fig.II- 1-2 .

Par définition :

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \longrightarrow 1$$

Soit :

$$\frac{r_1}{m_2} = \frac{r_2}{m_1} = \frac{r}{m_1+m_2} \longrightarrow 2$$

Le moment d'inertie $\boldsymbol{I}$,dans le cas de rotateur rigide : $I = m_1 {r_1}^2 + m_2 {r_2}^2$

d'après l'équation N°1

$$I = m_1 {r_1}^2 + m_1 r_1 r_2 = m_1 r_1 \langle r_1 + r_2 \rangle = m_1 r_1 r \longrightarrow 3$$

En remplaçant r_1 par sa valeur de l'équation 2 : $r_1 = \frac{r\, m_2}{m_1+m_2}$

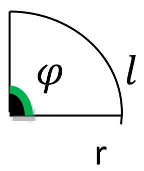
$I = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} . r^2$; ce terme $\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ est la masse réduite du système μ.

Donc $I = \mu . r^2 \longrightarrow 4$

Le Moment Cinétique de Rotation σ :

Dans le cas simple la masse μ tourne autour d'un point fixe et en faisant intervenir le moment d'inertie de ce système.

$$\vec{\sigma} = \mu . v . r$$



$$v = \frac{l}{t} = \frac{\varphi . r}{t} = \omega . r$$

$$\vec{\sigma} = \mu \omega r^2 = I . \omega$$

Condition de Quantification

$\int_0^{2\pi} \vec{\sigma} d\varphi$: doit égale à un nombre entier de fois de constante Planck h ; le nombre est le nombre quantique de rotation J. En réalité une légère modification due à la mécanique ondulatoire fait remplacer ce nombre par un nombre voisin. $\sqrt{J(J+1)}$.

$$\int_0^{2\pi} \vec{\sigma} d\varphi = \sqrt{J(J+1)}.\, h \quad => \quad \int_0^{2\pi} I.\, \omega.\, d\varphi = h.\sqrt{J(J+1)}$$

$$2\pi I\omega = h.\sqrt{J(J+1)} \quad => \quad \omega = \frac{h}{2\pi I}\sqrt{J(J+1)} \longrightarrow 5$$