

II-1-2-Calcul de l'Énergie de Rotation :

Dans ce cas l'énergie de rotation est l'énergie cinétique

$$Er = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \mu \cdot \omega^2 \cdot r^2 ; \quad \text{D'après l'équation N°4 :}$$

$$Er = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 I^2} \cdot J(J+1)$$

$$Er = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \text{ Joules} \quad \longrightarrow \quad 6$$

le nombre d'onde d'une raie est:

$$\Delta E = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{\Delta E}{h}; \quad \bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} \quad (\text{cm}^{-1}).$$

L'énergie (en cm^{-1}) d'un état rotationnel J (terme spectraux)

$$\epsilon_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I c} \cdot J(J+1) \quad (\text{cm}^{-1}; \epsilon_J = B \cdot J(J+1)) \quad \longrightarrow \quad 7$$

Les niveaux d'énergie possibles correspondent aux valeurs $J = 0, 1, 2, \dots$ Ils s'écartent de plus en plus les uns des autres puisque l'énergie varie suivant une loi quadratique.

$$\epsilon_J = 1 = 2B \quad \epsilon_J = 2 = 6B \quad \epsilon_J = 3 = 12B \quad \epsilon_J = 4 = 20B.$$

La progression des niveaux d'énergie est donc: 2B, 6B, 12B, 20B... etc. ; les niveaux d'énergie de rotation ne sont pas équidistants . fig.-II-2.

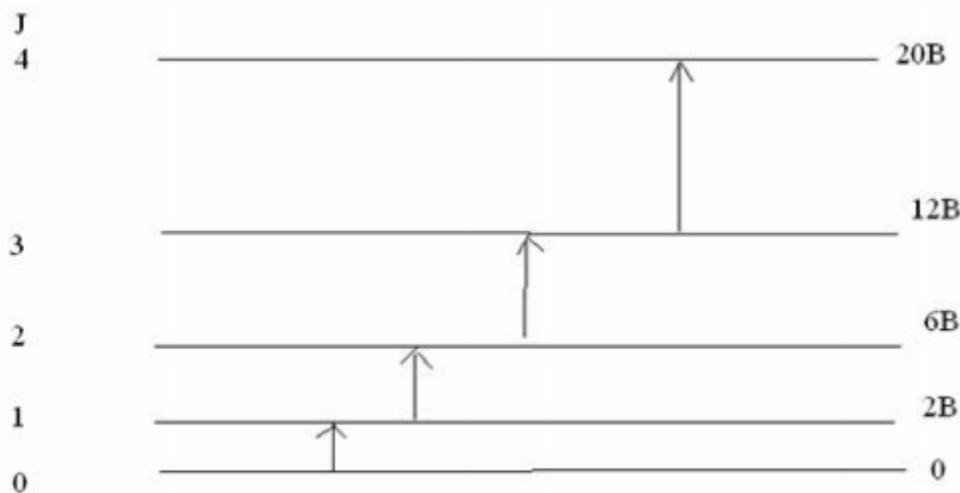


Figure II-1-3.niveaux énergétiques de rotation d'une molécule biatomique rigide et transitions permise

Règles de Sélection :

$$\text{soit : } \Delta J = \pm 1$$

Dans le cas de l'absorption, un quantum d'énergie porte la molécule à un niveau plus élevé, donc les seules transitions possibles sont :

$$\Delta J = J_{final} - J_{initial} = +1$$

$\Delta J = -1$ dans le cas de l'émission

Donc le nombre d'onde est défini par la différence entre deux termes spectraux.

$$\bar{\nu}_J = \frac{E_{J+1}}{hc} - \frac{E_J}{hc}$$

L'énergie E_J correspond à l'équation N°6 ; celle de E_{J+1} à une valeur où le produit $J(J+1)$ est remplacé par: $(J+1)(J+2)$ dans cette équation, ainsi $\bar{\nu}_J$ devient :

$$\bar{\nu}_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \cdot \frac{1}{hc}$$

$$\bar{\nu}_J = \frac{h}{8\pi^2 I c} 2(J+1) = \frac{2h}{8\pi^2 I c} (J+1) = \frac{h}{4\pi^2 I c} (J+1) \longrightarrow 8$$

Le même calcul pour la transition $E_{J+1} \rightarrow E_{J+2}$

$$\bar{\nu}_{J+1} = \frac{h}{4\pi^2 I c} (J+2)$$

II-1-3-Distance entre deux raies voisines

C'est la différence entre les deux nombre d'ondes des raies

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{J+1} - \bar{\nu}_J = \frac{h}{4\pi^2 I c} [(J+2) - (J+1)] = \frac{h}{4\pi^2 I c} = 2B$$

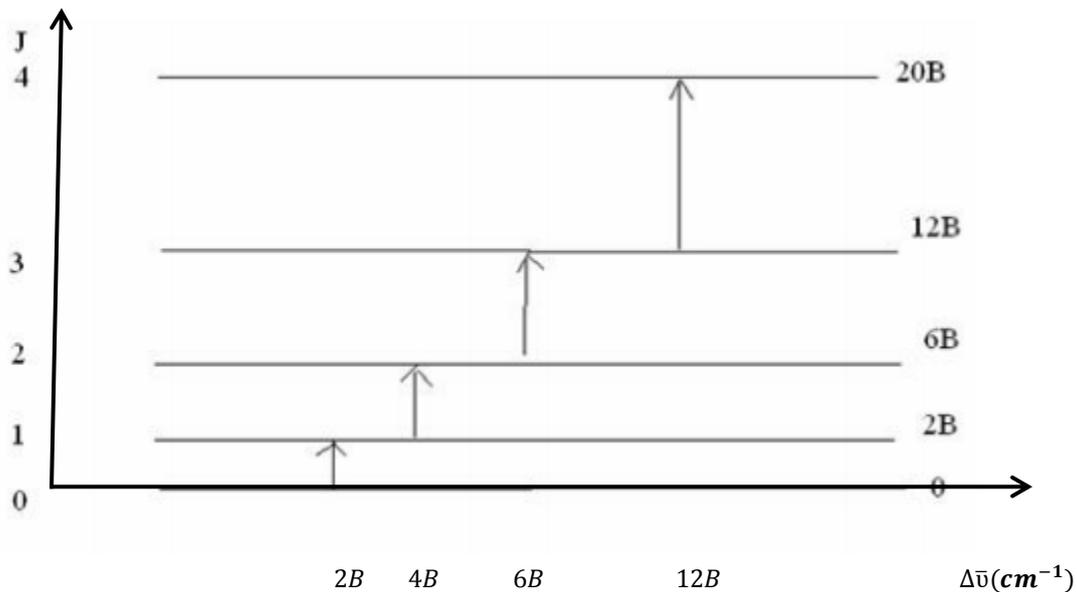


Figure-II-1-4-Distance entre deux raies voisines

II-1-4-Spectre de rotation d'une molécule non rigide

- **Approximation du rotateur non rigide**

Si on pose une solution pour l'équation de Schrödinger pour une molécule rotateur non rigide, la définition de niveaux de rotation soit:

$$E_J = \frac{h}{8\pi^2 I} \cdot J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 I^2 r^2 k} J^2 (J^2 + 1) \text{ joule} \longrightarrow 9$$

Ou k est l'élasticité du liaison, $k = 4\pi^2 \bar{\omega}^2 c^2 \mu$

$\bar{\omega}$ est la fréquence du vibration

$$\epsilon_J = \frac{E_J}{hc} = B \cdot J(J+1) - DJ^2(J^2 + 1) \text{ cm}^{-1} \longrightarrow 10$$

D : Constante de la déchirure de répulsion centrale

$$D = \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 k c}$$

Si l'on considère cette modèle de rotateur non rigide l'expression du nombre d'onde d'une transition $J \rightarrow (J+1)$

Devient:

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \longrightarrow 11$$

L'écart entre deux raies consécutives n'est plus rigoureusement constant!

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{J+1 \rightarrow J+2} - \bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B + 4D\{(J+1)^3 - (J+2)^3\} \longrightarrow 12$$

L'écart $\Delta \bar{\nu}$ va en diminution lorsque J augmente.