

Chapitre2 : Spectres de rotation des molécules diatomiques

A/ Rotation des molécules diatomiques

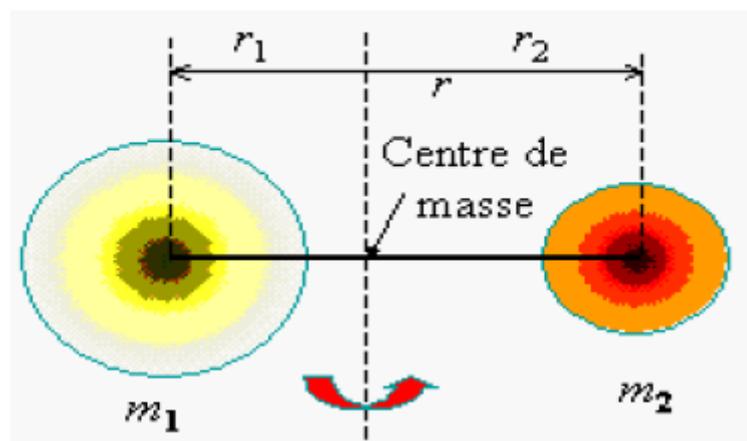
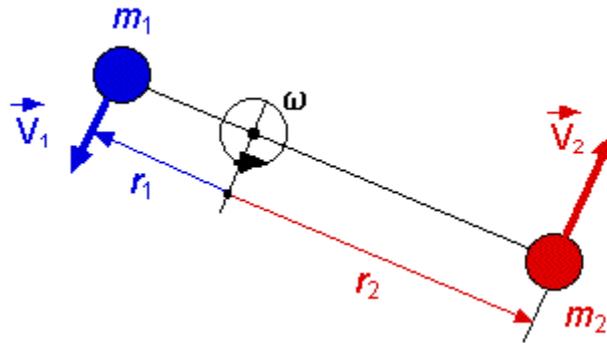
A.1.Cas des rotateurs rigide

En première approximation, les états de rotation des molécules s'appuient sur un modèle appelé rotateur rigide, qui est un corps qui n'est pas déformé par une rotation, le type le plus simple du rotateur est appelé rotateur linéaire et correspond à une molécule linéaire, comme HCL,

A.1.1.En mécanique Classique

- Le moment d'inertie

Soit un système composé de deux particules m_1 et m_2 reliées entre elles par une tige de masse négligeable. L'ensemble est en rotation à une vitesse angulaire ω (en rad/s) autour d'un axe situé à une distance r_1 de m_1 et r_2 de m_2 .



En rotation, c'est le moment d'inertie I qui représente la mesure de l'opposition qu'offre ce système à avoir changer son état de mouvement de rotation autour d'un axe.

L'expression du moment d'inertie du système est donnée par la relation : $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$
(Son unité est le kg.m²).

Cette expression met en évidence l'importance qu'a la distribution de la masse autour de l'axe de rotation. Ainsi, plus la masse est proche de l'axe de rotation, plus l'inertie de rotation (le moment d'inertie) sera petite (et vice-versa bien sûr). De façon plus générale, pour un système composé de n particules (masses ponctuelles), le moment d'inertie est donné par :

$$I = \sum m_i r_i^2$$

L'axe de rotation passe par le centre de gravité G du système ; par conséquent

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

Appelons r : distance interatomique = longueur de liaison de la molécule diatomique : $r_1 + r_2 = r$

A partir des deux précédentes relations on obtient :

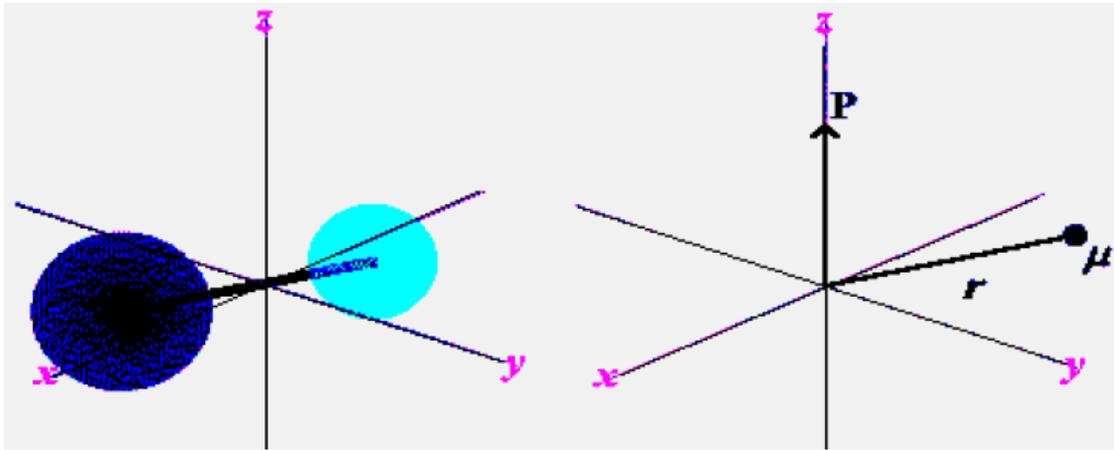
$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

Le moment d'inertie I s'écrit alors :

$$I = m_1 \left[r \cdot \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right]^2 + m_2 \left[r \cdot \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right]^2$$

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \quad \text{Donc } I = \mu r^2 \quad \mu : \text{ masse réduite}$$

Cette relation signifie que de point de vue mécanique, la molécule diatomique peut être étudiée comme un atome de masse unique μ tournant autour d'un point situé à une distance fixe r égale à la distance internucléaire



Equivalent mécanique du rotateur diatomique rigide

- L'énergie cinétique (l'énergie de rotation)

L'énergie cinétique de rotation correspondant à ces deux atomes est :

$$\Rightarrow E_c = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2$$

Quand la molécule pivote autour de son centre de gravité, les atomes de masse m_1 et m_2 ont la même vitesse angulaire ω :

$$\begin{cases} v_1 = r_1 \omega \\ v_2 = r_2 \omega \end{cases}$$

$$E_c = \frac{1}{2} m_1 (\omega r_1)^2 + \frac{1}{2} m_2 (\omega r_2)^2 = \frac{1}{2} \underbrace{(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)}_I \omega^2$$

Par conséquent :

$$E_c = \frac{1}{2} I \omega^2$$

Dans le cas d'un système discret formé de n particules en rotation, le moment cinétique total est donné par :

$$\vec{L} = \sum_{i=1, n} \vec{L}_i = \sum_{i=1, n} \vec{r}_i \wedge \vec{p}_i$$

$$\begin{aligned}\bar{L} &= \sum_i \bar{r}_i \wedge \bar{p}_i = \bar{r}_1 \wedge m_1 \bar{v}_1 + \bar{r}_2 \wedge m_2 \bar{v}_2 \\ \Rightarrow L &= r_1 m_1 v_1 + r_2 m_2 v_2 \\ \Rightarrow L &= r_1 m_1 (\omega r_1) + r_2 m_2 (\omega r_2) \\ \Rightarrow L &= \underbrace{(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)}_I \omega\end{aligned}$$

Donc :

$$E_c = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{I^2}{I} \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{(I \omega)^2}{I}$$

A.1.2.En mécanique quantique

En mécanique quantique, le moment cinétique d'un système microscopique (électron atome, molécule etc...) est quantifié :

$$L = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi} \quad / j=0,1,2,\dots$$

j : nombre quantique de rotation (entier positif ou nul)

Donc les énergies de rotation permises sont données par la relation :

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad \text{avec } J = 0, 1, 2, \dots$$

avec : $\hbar = h/2\pi$

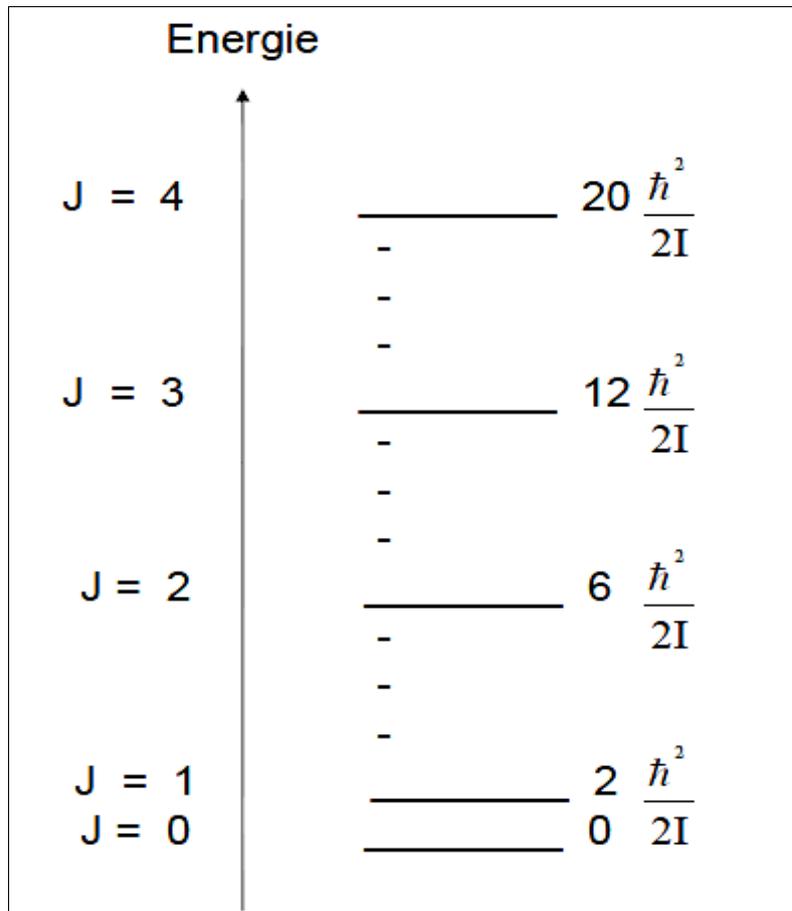
$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1)$$

On pose $B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2}$ / B : constante de rotation

$$\boxed{E_{rot} = E_j = B j(j+1)}$$

Remarque

- L'écart entre les niveaux d'énergie augmente avec j
- Pour j=0, E_j=0 (l'énergie la plus basse possible) il n'y a pas d'énergie de rotation au point zéro pour les molécules.
- Le diagramme de niveaux d'énergie de la molécule en rotation apparaît comme une série de lignes horizontales représentant les niveaux possibles (figure ci-dessous). Ces niveaux d'énergie possibles correspondent aux valeurs J = 0, 1, 2,...



A.2.Cas des rotateurs non rigide

Les molécules ne sont pas tout à fait rigides et subissent une distorsion centrifuge (accroissement de r) qui augmente le moment d'inertie I.

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à :

$$E_{rot} = B j(j+1) - D j^2(j+1)^2$$

D : constante de distorsion centrifuge.

B/Spectre de rotation pure des molécules diatomiques

1- Règles de sélection de rotation

La règle de sélection générale pour l'observation d'un spectre de rotation pure est qu'une molécule doit posséder un moment dipolaire électrique permanent. Elle exprime que seules sont possibles les transitions pour lesquelles la variation du nombre quantique de rotation est égale à l'unité, soit : $\Delta j = \pm 1$

- La transition $\Delta j = +1$ correspond à une absorption
- La transition $\Delta j = -1$ correspond à une émission

Les molécules de moment dipolaire électrique nul (molécules diatomiques homonucléaires comme (H₂, N₂, O₂) ne présentent ni absorption ni émission rotationnelles

Règle de sélection pour la rotation :
 $\Delta J = \pm 1$; J étant le nombre quantique de rotation.
Seules sont donc permises les transitions entre un niveau J et un niveau J+1 en absorption ou entre un niveau J et un niveau J-1 en émission.

2-Aspect des spectres de rotation (cas des rotateur rigide)

Puisque les distances entre les niveaux énergétiques ne sont pas égaux ; à chaque transition correspond une raie différente, il en résulte que le spectre de rotation est composé d'une bande formée de plusieurs raies.

Lorsqu'on applique les règles de sélection aux expressions des niveaux d'énergie d'un rotateur rigide, on trouve les nombres d'onde d'absorption $j \rightarrow j+1$ permis suivants :

La différence d'énergie entre deux niveaux successifs J et J+1 est :

$$\Delta E_{J \rightarrow J+1} = E_{J+1} - E_J$$

$$E_j = B j(j+1)$$

$$E_{j+1} = B(j+1)(j+2)$$

$$\Delta E = 2B(j+1)$$

$$\boxed{\Delta E = hc \bar{\nu}}$$

$$\bar{\nu} = \frac{2B}{hc}(j+1) \quad , \quad \bar{B} = \frac{B}{hc}$$

$$\bar{\nu}_{j \rightarrow j+1} = 2\bar{B}(j+1)$$

3-Distance entre deux raies voisines (entre deux raies consécutives, Rotateurs rigides)

La raie suivante de la transition ($j \rightarrow j+1$) correspond à la transition $(j+1) \rightarrow (j+2)$. Sa fréquence est :

$$\bar{\nu}_{j+1 \rightarrow j+2} = 2\bar{B}(j+2)$$

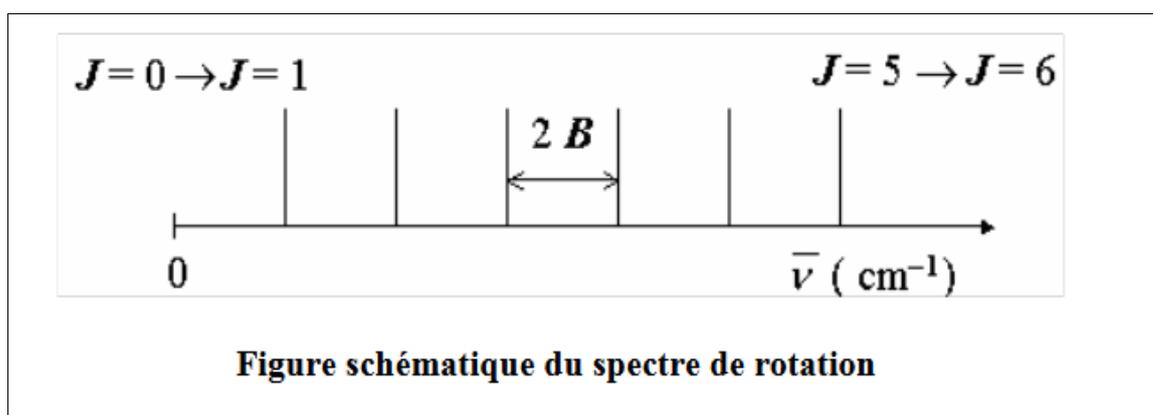
Donc la distance entre de raies voisines est exprimée par la différence entre les deux nombres d'onde des raies

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{j+1 \rightarrow j+2} - \bar{\nu}_{j \rightarrow j+1}$$

$$\Delta\bar{\nu} = 2\bar{B}(j+2) - 2\bar{B}(j+1)$$

$$\Delta\bar{\nu} = 2\bar{B}$$

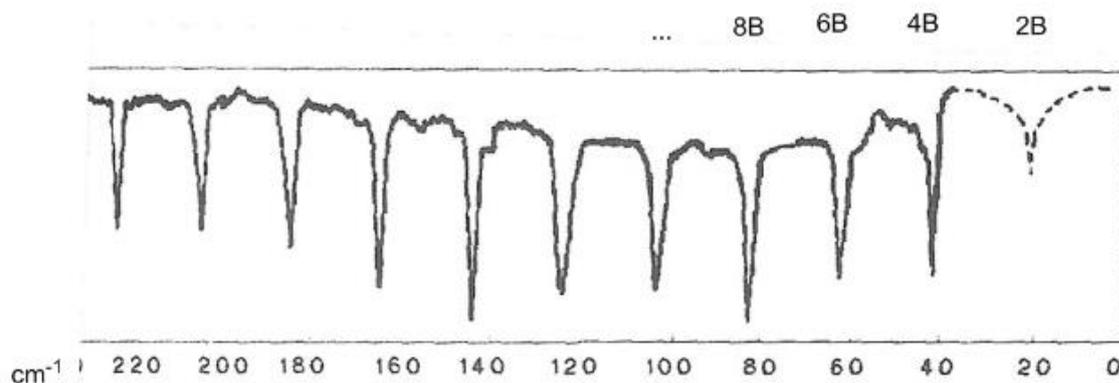
Donc les raies du spectre sont équidistantes dans l'approximation du rotateur rigide pour les molécules diatomique.



3.1.Exemple et application et Intensité des raies

Le spectre de rotations des molécules diatomique montre en réalité des raies de rotation n'ayant pas la même intensité.

La figure ci-dessous montre le spectre d'absorption de HCl. On y observe des intensités différentes et des bandes à peu près équidistantes. En fait, la molécule n'est pas absolument rigide et pour les valeurs élevées de J, la molécule subit une elongation qui augmente son moment d'inertie et diminue B: l'écart entre les bandes tend donc à diminuer. L'absorption de HCl se produit à nombre d'onde relativement élevé dans le domaine de la spectroscopie de rotation. En effet, il s'agit d'une molécule ayant une dimension assez faible ($r_{HCl} = 1,27 \text{ \AA}$) et une masse réduite voisine de 1 uma, comme toutes les molécules de type AH. Le moment d'inertie est faible, donc B est élevé.



4-Aspect des spectres de rotation (cas des rotateur non rigide)

Quand la déformation centrifuge est prise en compte (rotateur non rigide) l'expression du nombre d'onde est :

$$\bar{\nu} = \bar{E}_{j+1} - \bar{E}_j$$

$$\bar{E}_j = \bar{B}j(j+1) - \bar{D}j^2(j+1)^2$$

$$\bar{E}_{j+1} = \bar{B}(j+1)(j+2) - \bar{D}(j+1)^2(j+2)^2$$

$$\bar{E}_{j+1} - \bar{E}_j = \bar{B}(j+1)(j+2) - \bar{D}(j+1)^2(j+2)^2 - \bar{B}j(j+1) + \bar{D}j^2(j+1)^2$$

$$\bar{E}_{j+1} - \bar{E}_j = 2\bar{B}(j+1) - 4\bar{D}(j+1)^3$$

$$\boxed{\bar{\nu} = 2\bar{B}(j+1) - 4\bar{D}(j+1)^3}$$

5-L'écart entre deux raies consécutives (cas des rotateur non rigide)

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{j+1 \rightarrow j+2} - \bar{\nu}_{j \rightarrow j+1}$$

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

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

$$\Delta \bar{\nu} = 2\bar{B} - 4\bar{D} \left[(j+2)^3 - (j+1)^3 \right]$$

Remarque :

La spectroscopie de rotation n'est pas utilisée en routine dans les laboratoires de Chimie. Limitée en pratique aux petites molécules, elle reste une discipline relevant de la Physique ou de la Chimie physique. Elle permet des mesures très précises des moments d'inertie, ce qui permet la détermination des paramètres géométriques, les masses des atomes étant connues avec une très grande précision.