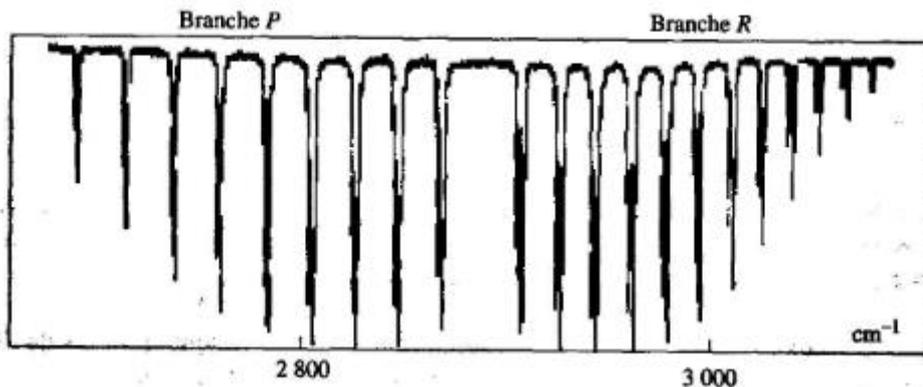


Chapitre 4 : Spectres de rotation-vibration des molécules diatomiques

En spectroscopie de vibration –rotation, on observe des transitions entre les niveaux d'énergie rotationnelle associés à deux niveaux vibrationnels différents. Ces transitions accompagnent toutes les transitions vibrationnelles mais, alors qu'on peut observer les transitions vibrationnelles même lorsque l'échantillon est en phase liquide ou solide, les transitions rotationnelles ne peuvent être observées qu'en phase gazeuse à basse pression.

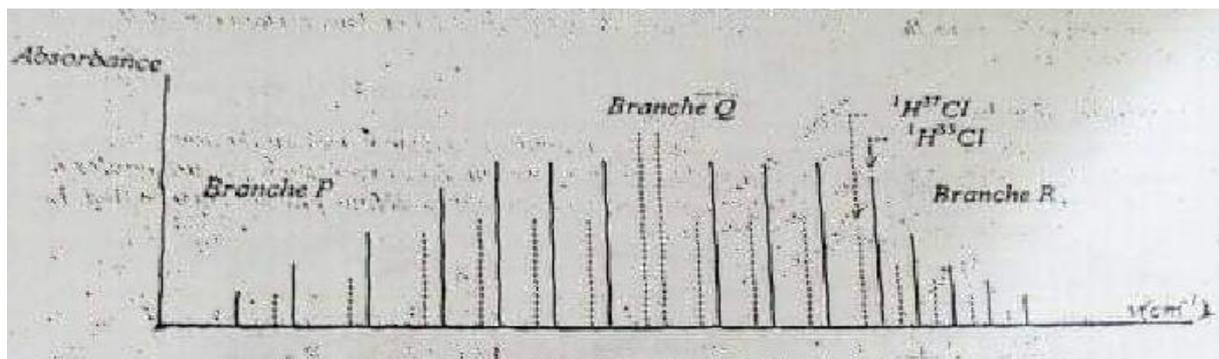
Chaque transition observée en phase gazeuse donne lieu à ce que l'on appelle une bande dans le spectre. Le terme raie est réservé à la description des transitions entre niveaux rotationnels associés à chacun des deux niveaux vibrationnels, donnant lieu à la structure fine de la bande. Néanmoins, en phase solide ou liquide ou la structure fine n'est pas présente, chaque transition vibrationnelle est parfois appelée raie plutôt que bande.

La figure suivante représente le spectre de vibration-rotation à haute résolution de HCl, les raies apparaissent par paires en raison de la présence de $H^{35}Cl$ et de $H^{37}Cl$.



Le spectre montre la transition $v=0 \rightarrow 1$.

Les isotopes de ^{35}Cl et ^{37}Cl existent naturellement avec une abondance dans le rapport 3/1. La bande de $H^{35}Cl$ est déplacée vers les grands nombres d'onde par rapport à celle de $H^{37}Cl$ à cause de la masse réduite plus grande.



Energie totale de système

$$E_{v,j} = E_v + E_j + \text{couplage rotation -vibration}$$

$$E_{v,j} = B j(j+1) + \left(v + \frac{1}{2}\right) w_e - D_e j^2(j+1)^2 - x_e w_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) j(j+1)$$

α_e Représente la constante de couplage moléculaire rotation –vibration (valeur positive)

$$w_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \alpha_e = 6[x_e B_e^3 / w_e]^{1/2} 6B_e^2 / w_e$$

$$I_e = \mu r_e^2 \quad D_e = \frac{4B_e^3}{w_e^2} \quad B_e = \frac{h^2}{8\pi^2 I_e}$$

I_e c'est le moment d'inertie correspond à la distance interatomique à l'équilibre

1^{ere} Cas : On suppose que la molécule est rotateur rigide -Oscillateur Harmonique sans couplage

Donc l'énergie totale est

$$E_{v,j} = B_e j(j+1) + \left(v + \frac{1}{2}\right) w_e$$

B_e Dépend de l'état de vibration car, lorsque v augmente la molécule se délatte légèrement est le moment d'inertie change

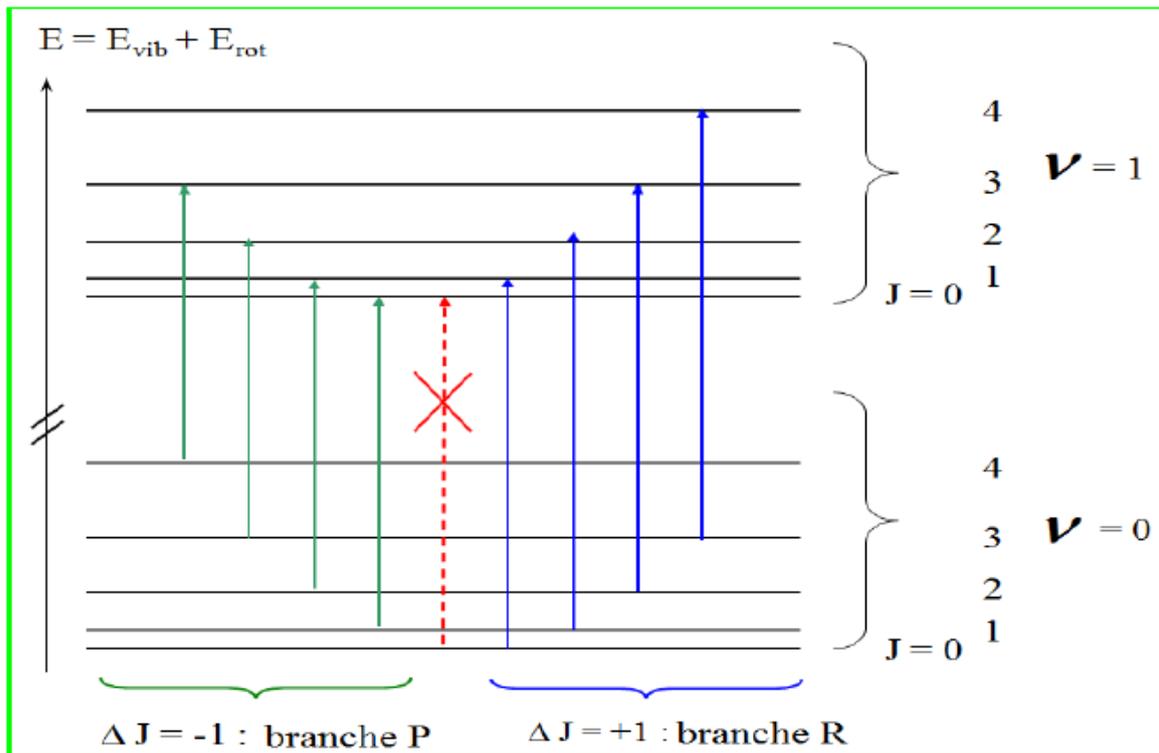
Règles de sélection

Une analyse détaillée par la mécanique quantique des variations simultanées des vibrations et des rotations montre que :

Quand la transitions vibrationnelle $v \rightarrow v + 1$ a lieu j varie de ± 1 ($\Delta j = \pm 1$) et dans certain cas de zéro (quand $\Delta j = 0$) est permis

Caractéristiques des bondes

Il résulte des règles de sélection précédentes qu'il y a pour une même vibration du nombre de vibration v , plusieurs transitions rotationnelles. La figure suivante présente schématiquement ces transitions :



Branches Spectrales

Les absorptions rentre dans trois branches spectrales sont ;

Branch P : se compose des transitions pour lesquelles $\Delta j = -1$

$$v \rightarrow v + 1$$

$$j + 1 \rightarrow j$$

$$(E_{(v+1,j)} - E_{(v,j+1)})/hc = \bar{B}_e j(j+1) + \left(v + \frac{3}{2}\right)\bar{w}_e - \bar{B}_e (j+1)(j+2) - \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{w}_e$$

$$\bar{\nu}_{v,j+1 \rightarrow v+1,j} = \bar{w}_e - 2\bar{B}_e(j+1)$$

L'écart entre deux raies consécutives

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

Remarque : la branche P se compose de raies déplacées de $2\bar{B}_e, 4\bar{B}_e, \dots$ par rapport a \bar{w}_e vers les petites valeurs de nombre d'onde

Branche Q: se compose des transitions pour lesquelles $\Delta j = 0$

$$v \rightarrow v + 1$$

$$j \rightarrow j$$

Les mêmes étapes comme la branche P

$$(E_{(v+1,j)} - E_{(v,j)})/hc = \bar{B}_e j(j+1) + \left(v + \frac{3}{2}\right) \bar{w}_e - \bar{B}_e j(j+1) - \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{w}_e$$

$$\bar{\nu}_{(v,j) \rightarrow (v+1,j)} = \bar{w}_e$$

- Cette branche quand elle est permise, forme une seule raie.
- Dans le spectre de Hcl on observe un trou car cette branche est interdite

Branche R : se compose des transitions pour lesquelles $\Delta j = +1$

$$v \rightarrow v + 1$$

$$j \rightarrow j + 1$$

$$(E_{(v+1,j+1)} - E_{(v,j)})/hc = \bar{B}_e (j+1)(j+2) + \left(v + \frac{3}{2}\right) \bar{w}_e - \bar{B}_e j(j+1) - \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{w}_e$$

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

L'écart entre deux raies consécutives

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

Remarque : la branche **R** se compose de raies déplacées de $2\bar{B}_e, 4\bar{B}_e, \dots$ par rapport à \bar{w}_e vers les nombre d'onde élevés

L'écart entre deux branche R et P

- Pour la branche R ($j = 0 \rightarrow j = 1$)

$$\bar{\nu} = \bar{w}_e + \bar{B}_e$$

- Pour la branche P ($j = 1 \rightarrow j = 0$)

$$\bar{\nu} = \bar{w}_e - \bar{B}_e$$

$$\Delta\bar{\nu} = 4\bar{B}_e$$

- Donc l'écart est deux fois plus grand que les intervalles entre deux raies

2^{eme} Cas : On suppose que la molécule est rotateur rigide -Oscillateur Harmonique avec couplage

$$\bar{E}_{v,j} = \bar{B}_e j(j+1) + \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{w}_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right)j(j+1)$$

On pose :

$$\bar{B}_v = [\bar{B}_e - \alpha_e(v+1/2)]$$

$$\bar{E}_{v,j} = \bar{B}_v j(j+1) + \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{w}_e$$

$$I_v = \mu r_v^2 \quad \bar{B}_v = \frac{h}{8\pi^2 c I_v}$$

Branche R : $\Delta j = +1$

$$v = 0 \rightarrow v = 1$$

$$j \rightarrow j+1$$

$$\bar{\nu}_{0,j \rightarrow 1,j+1} = \bar{E}_{(v,j+1)} - \bar{E}_{(0,j)}$$

$$\bar{\nu}_{0,j \rightarrow 1,j+1} = \bar{w}_e + (j+1)[2\bar{B}_1 + j(\bar{B}_1 - \bar{B}_0)]$$

L'écart entre deux raies consécutives

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

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{w}_e + (j+2)[2\bar{B}_1 + (\bar{B}_1 - \bar{B}_0)(j+1)] - \bar{w}_e - (j+1)[2\bar{B}_1 + j(\bar{B}_1 - \bar{B}_0)]$$

$$\Delta\bar{\nu} = 2(j+1)(\bar{B}_1 - \bar{B}_0) + 2\bar{B}_1$$

$$\bar{B}_1 = \bar{B}_e - 3/2\alpha_e \text{ et } \bar{B}_0 = \bar{B}_e - 1/2\alpha_e$$

$$\text{Donc : } (\bar{B}_1 - \bar{B}_0) < 0$$

On déduit que lorsque (j) augmente $\Delta\bar{\nu}$ diminue

Remarque : l'écart $\Delta\bar{\nu}$ entre deux raies consécutives de la branche R diminue lorsque j augmente, ce que explique le resserrement des raies aux grands nombre d'onde

Branche P : $\Delta j = -1$

$$v = 0 \rightarrow v = 1$$

$$j + 1 \rightarrow j$$

$$\bar{\nu}_{(0,j+1) \rightarrow (1,j)} = \bar{E}_{(1,j)} - \bar{E}_{(0,j+1)}$$

$$\bar{\nu}_{(0,j+1) \rightarrow (1,j)} = \bar{w}_e + (j + 1)[(\bar{B}_1 - \bar{B}_0) - 2\bar{B}_0]$$

L'écart entre deux raies consécutives

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

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{w}_e + (j + 1)[(\bar{B}_1 - \bar{B}_0) - 2\bar{B}_0] - \bar{w}_e - (j + 2)[(\bar{B}_1 - \bar{B}_0)(j + 1) - 2\bar{B}_0]$$

$$\Delta\bar{\nu} = 2\bar{B}_0 - 2(j + 1)(\bar{B}_1 - \bar{B}_0)$$

Puisque : $(\bar{B}_1 - \bar{B}_0) < 0$ donc lorsque j augmente $\Delta\bar{\nu}$ augmente

Remarque : l'écart $\Delta\bar{\nu}$ entre deux raies consécutives de la branche P augmente lorsque (j) augmente, ce que explique l'étalement des raies