

CHAPITRE 2 : SPECTROSCOPIE ROTATIONNELLE

2.1. Définition:

La spectroscopie rotationnelle, de rotation ou micro-onde étudie l'absorption et l'émission d'une onde électromagnétique, habituellement dans la région micro-onde du spectre électromagnétique, par des molécules associées aux modifications correspondantes du nombre quantique de rotation de la molécule. Cette spectroscopie étudie les échanges entre l'énergie électromagnétique des photons et l'énergie mécanique de rotation des molécules.

2.2. Principe physique et Spectre de rotation

Une molécule peut absorber ou émettre une radiation en acquérant un mouvement de rotation autour de son centre de gravité. Les transitions énergétiques se font entre ses niveaux d'énergie de rotation. Ces transitions apparaissent dans le domaine des micro-ondes de longueurs d'onde allant du cm au mm et dans l'IR-lointain de 20 à 250 μm ou de 500 à 40 cm^{-1} .

Le spectre de rotation d'une molécule au premier ordre nécessite que la molécule possède un moment dipolaire électrique et que les centres de charge et masse soient distincts, ou, de manière équivalente, qu'il existe une différenciation de deux charges distinctes. C'est l'existence de ce moment dipolaire qui permet au champ électrique de l'excitation micro-onde d'exercer un couple sur la molécule, ce qui la fait tourner plus rapidement ou lentement.

2.3. Rotation de la molécule diatomique

L'énergie cinétique d'une particule ponctuelle qui tourne autour d'un axe passant par un centre de rotation à une distance r est:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 .$$

La vitesse peut être exprimée en fonction de la vitesse angulaire $v = r \omega$. Soit :

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

Où I est le moment d'inertie. $I = m r^2$

2.3.1. Cas du rotateur rigide

Dans le modèle mécanique classique, Chaque atome est considéré comme un point matériel. On suppose que la molécule diatomique est rigide (rotateur rigide). Les deux atomes ont des masses m_1 et m_2 .

A. Moment d'inertie

Le moment d'inertie I est égal à:

- En général : $I = \sum m_i r_i^2$
- Pour deux particules: $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$

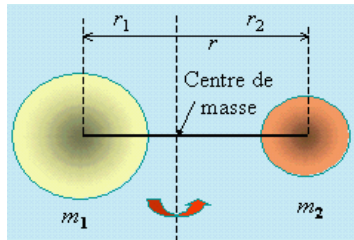


Figure 2.1 : Modèle mécanique du rotateur rigide

r : La distance internucléaire représentant la longueur de liaison de la molécule diatomique $r = r_1 + r_2$

La position du centre de masse d'une molécule diatomique vérifie les conditions suivantes :

$$m_1 r_1 = m_2 r_2, \quad r_1 = m_2 r / (m_1 + m_2) \quad \text{et} \quad r_2 = m_1 r / (m_1 + m_2)$$

$$\text{Comme : } I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

On trouve :

$$I = m_1 m_2 r^2 / (m_1 + m_2) = \mu r^2$$

μ : est la masse réduite de la molécule $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

Une molécule diatomique est donc équivalente de point de vue de moment d'inertie à une atome unique de masse réduite μ qui tourne autour d'un point situé à une distance r égale la distance internucléaire.

B. Energie cinétique

L'énergie cinétique d'un rotateur rigide est égale à :

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

$$\text{Comme } v_1 = \omega r_1 \quad \text{et} \quad v_2 = \omega r_2$$

On obtient:

$$E_c = \omega^2 (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) / 2 = I \omega^2 / 2$$

C. Moment cinétique

Le moment cinétique L est défini par $L = I \omega$. Les valeurs permises du moment cinétique sont des multiples de h et sont données par la formule suivante :

$L = I \omega = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)}$ tel que J est un nombre entier quantique de rotation qui peut prendre les valeurs $J = 0, 1, 2, \dots$

D. Niveaux d'énergie

On peut déterminer les niveaux d'énergie de rotation en se basant sur la relation entre l'énergie cinétique et le moment d'inertie : $E_c = \frac{1}{2} I \omega^2$

Les positions des niveaux d'énergie de rotation pourront être calculées selon la formule ci-dessous :

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} [J(J+1)] = B [J(J+1)] \quad \text{avec } J = 0, 1, 2, \dots$$

Pour une molécule donnée $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ et les positions des niveaux d'énergie de rotation auront les valeurs suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_0 = 0 \\ E_1 = 2B \\ E_1 = 6B \\ E_1 = 12B \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} E_1 - E_0 = 2B \\ E_2 - E_1 = 4B \\ E_3 - E_2 = 6B \end{array} \right\}$$

2.3.2. Cas du rotateur non rigide

Pour un rotateur non rigide, l'énergie cinétique a une expression différente de celle du rotateur rigide. Elle peut être exprimée par la formule suivante :

$$E_c = B[J(J + 1)] + D[J^2(J + 1)^2] \text{ avec } J = 0, 1, 2, \dots$$

2.4. Spectre de rotation d'une molécule diatomique

2.4.1. Règles de sélection

Le spectre de rotation d'une molécule diatomique est régi par des règles connues sous le nom de. Ces dernières sont liées au moment de transition qui est lui-même relié au moment dipolaire. Les règles de sélection dans le cas de la spectroscopie rotationnelle sont:

- La molécule doit posséder un moment dipolaire permanent non nul. Pour les molécules diatomiques homonucléaires comme H₂, N₂, O₂.....le moment dipolaire électrique est nul (Pas de transitions de rotation).
- $\Delta J = \pm 1$ Pour les molécules hétéronucléaires.
- $\Delta M_j = 0, \pm 1$, ($0 \rightarrow 0$: transition interdite) ; c'est une règle importante seulement dans le cas où la molécule est dans un champ électrique ou magnétique.

Les transitions permises (entre deux niveaux ce qui correspond à une raie sur le spectre) sont:

$$\Delta J = \pm 1$$

- entre un niveau J et un niveau J-1 en émission
- entre un niveau J et un niveau J+1 en absorption

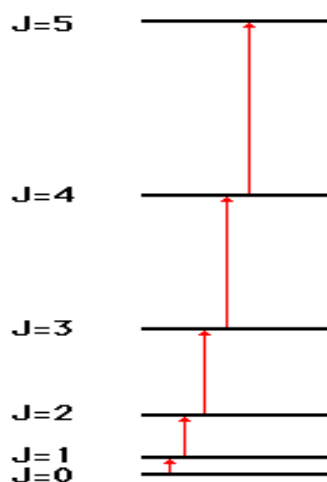


Figure 2.2 : Transitions possibles entre les niveaux d'énergie de rotation dans le cas de l'absorption

2.4.2. Positions des raies de rotation

- 1^{ère} raie : Transition $J \rightarrow (J+1)$

$$\Delta E_{J \rightarrow J+1} = h\nu = hc\bar{\nu} = E_{J+1} - E_J = 2 \frac{h^2}{8\pi^2 I} (J + 1)$$

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

On pose $A = B/hc = \frac{h}{8\pi^2 I c}$

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = \bar{\nu}_J = 2 A (J + 1)$$

A (ou B) est une constante pour une molécule donnée appelée parfois la constante de rotation

- 2^{ème} raie suivante : transition $(J+1) \rightarrow (J+2)$

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

$$\bar{\nu}_{J+1 \rightarrow J+2} = \bar{\nu}_{J+1} = 2 A (J + 2)$$

L'intervalle entre deux raies consécutives est constant et égal à :

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

2 A est une valeur constante donc les raies sont équidistantes.

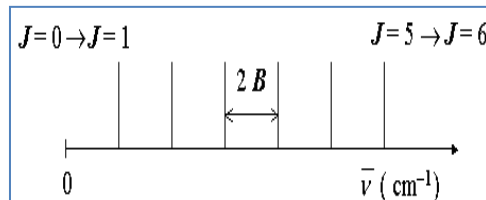


Figure 2.3 : Spectre de raies équidistantes

De la valeur expérimentale de $\Delta \bar{\nu}$, on peut tirer la valeur de A et le moment d'inertie de la molécule étudiée. Connaissant les masses des atomes, on peut déterminer la distance internucléaire r_0 .

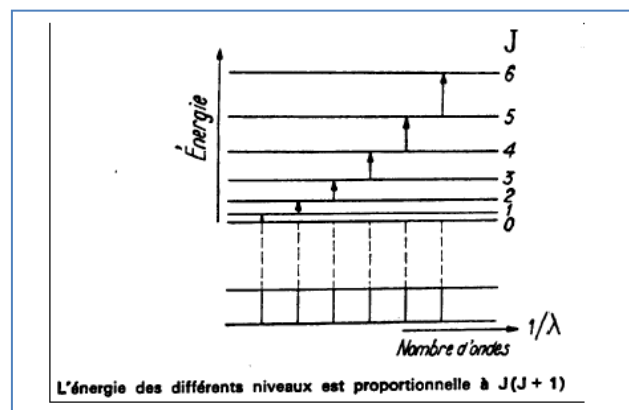


Figure 2.4 : Raies de rotation équidistantes pour une molécule diatomique

2.4.3. Intensités des raies de rotation

Les raies n'ont pas la même intensité comme le montre la figure ci-dessous.

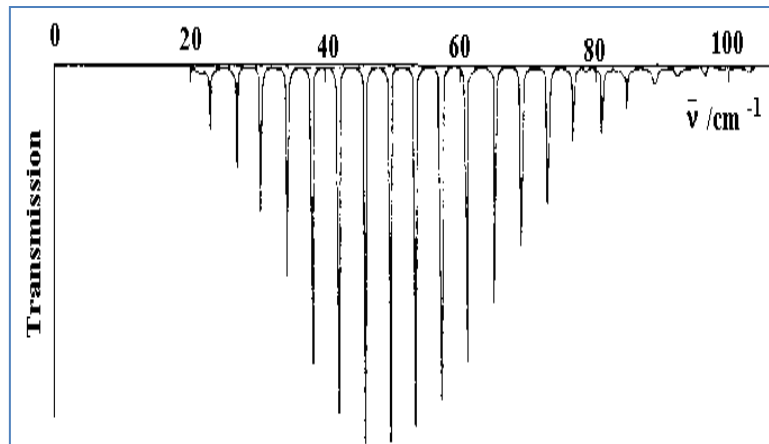


Figure 2.5: Spectre de rotation pure d'une molécule diatomique HCl

Les intensités dépendent de la population des niveaux de rotation selon la loi de distribution de Maxwell - Boltzmann:

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = (2J + 1) e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) e^{-\frac{B}{k_B T} J(J+1)}$$

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) e^{-\frac{h^2}{8 \pi^2 I k_B T} J(J+1)}$$