

CHAPITRE II

SPECTROSCOPIE DE ROTATION PURE

I - INTRODUCTION

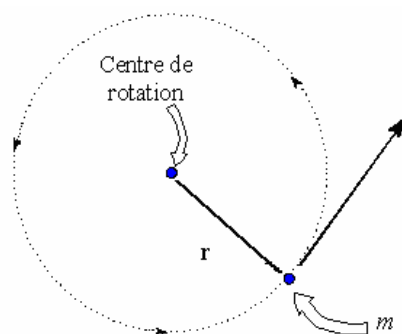
Une molécule peut absorber ou émettre une radiation en acquérant un mouvement de rotation autour de son centre de gravité. Les transitions énergétiques se font alors entre ses niveaux d'énergie de rotation. Ces transitions apparaissent dans l'IR-lointain (de 20 à 250 μm ou de 500 à 40 cm^{-1}) et dans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

II - MOUVEMENT DE ROTATION MOLECULAIRE

II.1 - Rotation d'une particule

Soient ν_{rot} la fréquence de rotation (nombre de tours effectués par seconde) et ω la vitesse angulaire (en radians par seconde) telles que $\omega = 2\pi\nu_{\text{rot}}$. L'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2} m v^2$ peut être exprimée en fonction de r (distance de la particule au centre de gravité) et ω : $v = r\omega$.

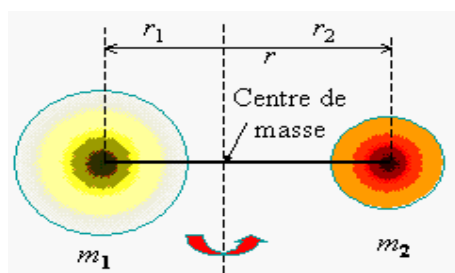
Soit $E_c = \frac{1}{2} m (r^2 \omega^2) = \frac{1}{2} I \omega^2$ avec $I = m r^2$; I étant le moment d'inertie.



Ainsi, pour obtenir l'énergie cinétique en fonction de la vitesse angulaire, on remplace v par ω et m par I .

II.2 - Rotation de la molécule diatomique - cas du rotateur rigide

Examinons un modèle mécanique simple. Soit une molécule diatomique considérée comme un système rigide constitué de deux sphères : rotateur rigide.



Modèle mécanique du rotateur rigide

Selon ce modèle, chacun des deux atomes de masses m_1 et m_2 est supposé réduit à un point matériel.

II.2.1 - Expression du moment d'inertie

On a dans le cas général : $\mathbf{I} = \sum_i \mathbf{m}_i \mathbf{r}_i^2$. Dans le cas de deux particules, $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ où r_1 et r_2 sont les distances respectives des atomes 1 et 2 au centre de gravité.

Exprimons I en fonction de r , la longueur de liaison de la molécule diatomique : $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$, ce qui donne : $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} - \mathbf{r}_2$ et $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \mathbf{r}_1$.

D'autre part, la position du centre de gravité (centre de masse) d'une molécule diatomique est telle que $\mathbf{m}_1 \mathbf{r}_1 = \mathbf{m}_2 \mathbf{r}_2$. On peut écrire : $\mathbf{m}_1 \mathbf{r}_1 = \mathbf{m}_2 (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ et $\mathbf{m}_2 \mathbf{r}_2 = \mathbf{m}_1 (\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)$.

En réarrangeant ces deux dernières expressions, on obtient :

$$\mathbf{m}_1 \mathbf{r}_1 + \mathbf{m}_2 \mathbf{r}_1 = \mathbf{m}_2 \mathbf{r} \quad \text{et} \quad \mathbf{m}_2 \mathbf{r}_2 + \mathbf{m}_1 \mathbf{r}_2 = \mathbf{m}_1 \mathbf{r}$$

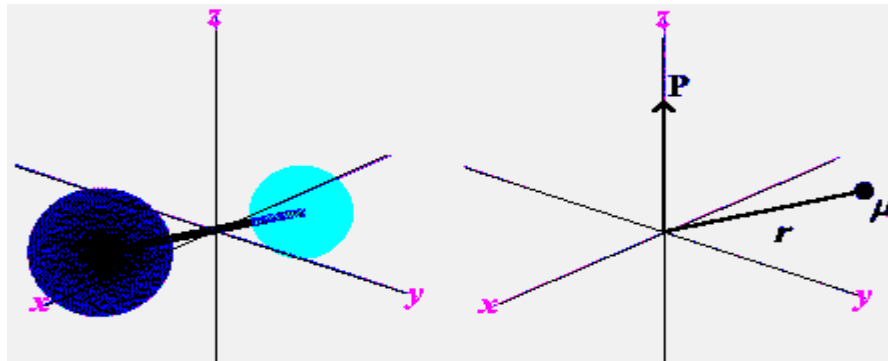
On en tire : $\mathbf{r}_1 = \frac{\mathbf{m}_2}{\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2} \mathbf{r}$, $\mathbf{r}_2 = \frac{\mathbf{m}_1}{\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2} \mathbf{r}$

En substituant dans l'équation $\mathbf{I} = \mathbf{m}_1 \mathbf{r}_1^2 + \mathbf{m}_2 \mathbf{r}_2^2$ les expressions de r_1 et de r_2 en fonction de r , on obtient :

$$\mathbf{I} = \mathbf{m}_1 \left[\mathbf{r} \cdot \frac{\mathbf{m}_2}{\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2} \right]^2 + \mathbf{m}_2 \left[\mathbf{r} \cdot \frac{\mathbf{m}_1}{\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2} \right]^2$$

$$\mathbf{I} = \frac{\mathbf{m}_1 \mathbf{m}_2}{\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2} \mathbf{r}^2 = \boldsymbol{\mu} \mathbf{r}^2 \quad \text{où} \quad \boldsymbol{\mu} = \frac{\mathbf{m}_1 \mathbf{m}_2}{\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2}, \text{ masse réduite de la molécule.}$$

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



Equivalent mécanique du rotateur diatomique rigide

Exemple : Calcul du moment d'inertie de la molécule CO

Données : distance internucléaire $r = 1,13 \text{ \AA}$; masses molaires $M_1 = 12$ et $M_2 = 16$. Donc la masse de chaque atome est : $m_1 = \frac{12}{6,02 \cdot 10^{23}} \text{ g}$ et $m_2 = \frac{16}{6,02 \cdot 10^{23}} \text{ g} \Rightarrow \mu = 11,4 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.
Comme $r = 1,13 \text{ \AA} = 1,13 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$: $I = \mu r^2 = 14,5 \cdot 10^{-40} \text{ g.cm}^2$.

II.2.2 - Expression de l'énergie cinétique

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

$$v_1 = r_1 \omega \text{ et } v_2 = r_2 \omega \quad \rightarrow \quad E_c = \frac{1}{2} \omega^2 (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)$$

$$\text{or, } I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad \rightarrow \quad E_c = \frac{1}{2} I \omega^2$$

Par analogie avec la quantité de mouvement égale à $m\mathbf{v}$, on définit également le moment cinétique \mathbf{P} : $\mathbf{P} = I\boldsymbol{\omega}$.

En résumé, on a donc les équations suivantes :

$E_c = \frac{1}{2} I \omega^2$	$I = \mu r^2$	$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$	$\mathbf{P} = I \boldsymbol{\omega}$
--------------------------------	---------------	-------------------------------	--------------------------------------

III - ENERGIE DE ROTATION

Pour un système microscopique, la solution du problème des énergies est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger et la solution mathématique de cette équation introduit les nombres quantiques et la quantification de l'énergie.

Dans le cas d'un mouvement de rotation, les restrictions quantiques s'expriment en fonction du moment cinétique. Les valeurs permises du moment cinétique sont des multiples de \hbar . L'opérateur moment cinétique a pour valeur propre $\mathbf{P} = I\boldsymbol{\omega} = \hbar \sqrt{J(J+1)}$; $J = 0, 1 \dots$

Le nombre entier J s'appelle nombre quantique de rotation. L'expression de l'énergie cinétique de rotation $E_c = \frac{1}{2} I \omega^2$ devient : $E_c = (I\omega)^2 / 2I = \frac{\hbar^2}{2I} [J(J+1)]$ avec $J = 0, 1, 2, \dots$

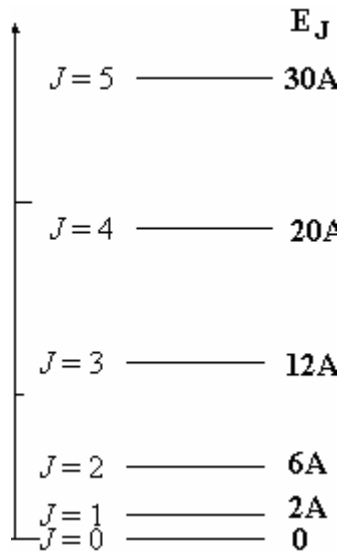
Finalement, l'énergie de rotation notée E_J est $E_J = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$; $J = 0, 1, 2, \dots$

$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} = A$: constante pour une molécule donnée.

$$E_0 = 0, \quad E_1 = 2A, \quad E_2 = 6A, \quad E_3 = 12A \dots$$

$$\text{Alors : } E_1 - E_0 = 2A \quad E_2 - E_1 = 4A \quad E_3 - E_2 = 6A \dots$$

Le diagramme de niveaux d'énergie de la molécule en rotation apparaît comme une série de lignes horizontales s'écartant de plus en plus les unes des autres.



Position des niveaux d'énergie de rotation

IV- SPECTRE DE ROTATION

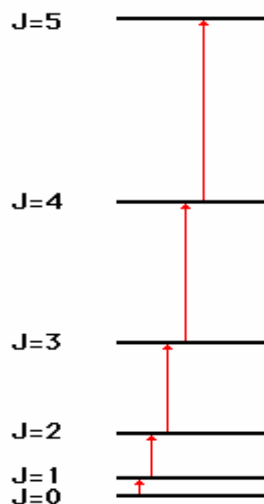
IV.1 - Règles de sélection

Le moment de transition étant relié au moment dipolaire, les molécules de moment dipolaire électrique nul (molécules diatomiques homonucléaires comme H_2 , N_2 , O_2) ne présentent ni absorption ni émission rotationnelles. En ce qui concerne les molécules hétéronucléaires, elles ne peuvent tourner qu'avec des niveaux d'énergie quantifiés qui se traduisent par l'introduction du nombre quantique de rotation ainsi que par l'intervention de règles de sélection qui précisent les transitions acceptables entre ces niveaux.

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.



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

Remarque : Les molécules de type H_2 , N_2 , O_2 ou CO_2 ne possèdent pas de moment dipolaire et n'absorbent pas dans la région des micro-ondes; autrement, il ne serait pas possible d'utiliser le radar qui fonctionne dans la gamme des micro-ondes, car une partie importante de l'intensité du signal serait absorbée par l'atmosphère.

IV.2 - Positions des raies de rotation

Sur le diagramme de niveaux d'énergie, on a représenté les transitions possibles par des flèches, chacune d'elles donnant lieu à la présence d'une raie dans le spectre d'absorption. Cette raie correspond à une transition entre deux niveaux J et $J + 1$.

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

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

On pose $B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$ constante pour une molécule donnée, appelée **constante de rotation**.

$$\bar{\nu}_J = 2B(J+1)$$

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

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

L'intervalle des nombres d'onde entre deux raies consécutives est constant :

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{J+1} - \bar{\nu}_J = 2B$$

Dans l'approximation du rotateur rigide, les raies de rotation d'une molécule diatomique sont équidistantes.

On observe ainsi un spectre que l'on peut schématiser comme celui de la figure :

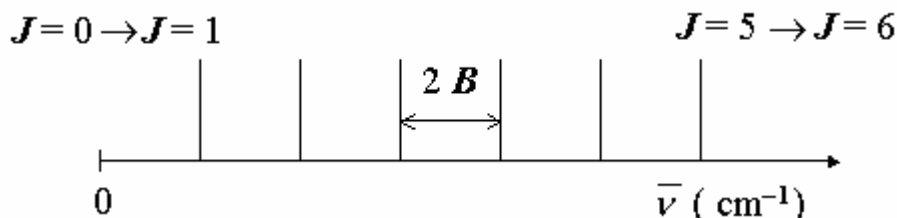
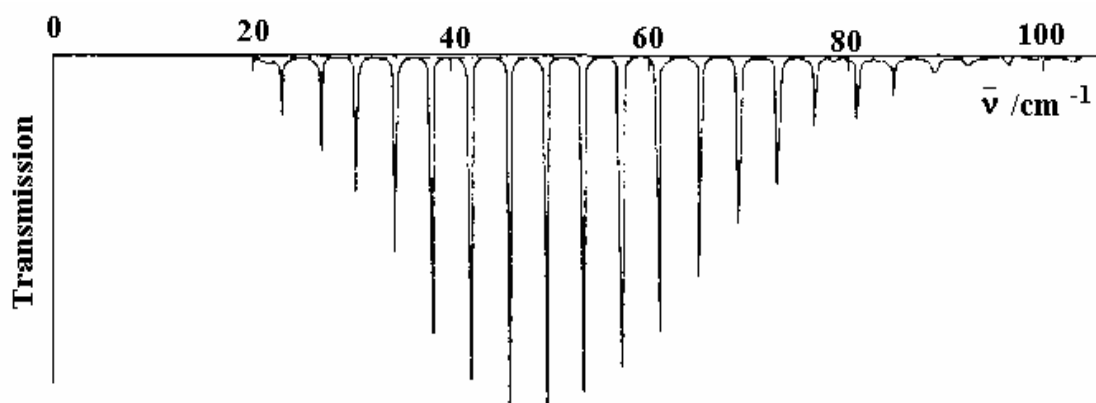


Figure schématique du spectre de rotation

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

IV.3 - Intensités des raies de rotation

Le spectre de rotation d'une molécule diatomique montre en réalité, contrairement au schéma précédent, des raies de rotation n'ayant pas la même intensité. L'allure d'un tel spectre est donné dans le cas de la molécule HCl choisie à titre d'exemple :



Spectre de rotation pure de la molécule HCl à l'état gazeux

Les intensités des raies de rotation dépendent de la population des niveaux de rotation.

V - LA ROTATION DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES

On classe les molécules (après analyse de leurs éléments de symétrie) en quatre catégories.

- les molécules linéaires.
- les toupies sphériques.
- les toupies symétriques.
- les toupies asymétriques.

V.1 Molécules polyatomiques linéaires

La relation donnant les niveaux d'énergie de rotation possibles pour la molécule polyatomique linéaire est identique à celle correspondant aux molécules diatomiques :

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) ; J = 0, 1, 2, \dots$$

I est le moment d'inertie du système (il est unique pour une molécule donnée).

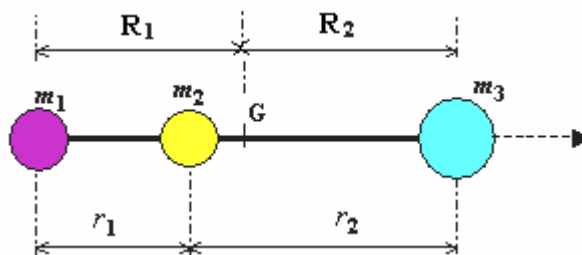
Les niveaux d'énergie ont la même disposition que pour les molécules diatomiques mais ils sont plus rapprochés car le moment d'inertie est plus grand.

Exemple : $\text{H}-^{12}\text{C}\equiv^{14}\text{N}$: $B = 1,48 \text{ cm}^{-1}$ alors que pour HCl, $B = 20,68 \text{ cm}^{-1}$.

La règle de sélection est encore $\Delta J = \pm 1$ et comme les molécules diatomiques homonucléaires, les molécules symétriques (CO_2 , C_2H_2) ne présentent pas de spectre de rotation pure.

Un problème différent se pose cependant. La molécule a au moins deux distances internucléaires ((n-1) liaisons pour une molécule contenant n atomes). Comment déterminer à partir du spectre de rotation ces longueurs de liaison ?

Considérons alors le cas le plus simple : la molécule triatomique linéaire.



Molécule triatomique linéaire

On sait que le moment d'inertie d'une molécule polyatomique rigide par rapport à un axe est donné par la relation : $I = \sum_i m_i R_i^2$ où m_i est la masse de la particule i , située à la distance R_i de cet axe (passant par le centre de gravité).

Une résolution mathématique du problème conduit à :

$$I = \frac{m_2 m_1 r_1^2 + m_2 m_3 r_2^2 + m_1 m_3 (r_1 + r_2)^2}{m_1 + m_2 + m_3}$$

où r_1 et r_2 sont les longueurs des deux liaisons la molécule triatomique linéaire.

On peut obtenir les valeurs de r_1 et r_2 en considérant les molécules isotopiques. Comme il n'y a que deux liaisons dont il faut déterminer les longueurs, deux molécules isotopiquement différentes (Ex : $^{16}\text{O}=\text{C}=\text{S}$ et $^{16}\text{O}=\text{C}=\text{S}$) suffisent pour obtenir les deux éléments nécessaires à la connaissance complète de la géométrie moléculaire.

Les distances internucléaires ne varient pratiquement pas avec la substitution isotopique alors que le moment d'inertie varie.

Le problème est ramené à la résolution de deux équations en I à deux inconnues (r_1 et r_2). Les valeurs de I sont déterminées expérimentalement à partir des valeurs de B mesurées sur les spectres de rotation des deux molécules isotopiques.

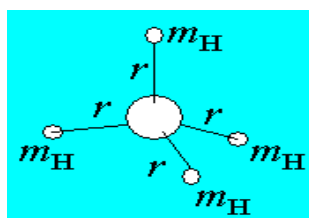
V.2 - Molécules polyatomiques non linéaires ou spatiales

Une molécule non linéaire ou spatiale possède trois moments d'inertie évalués selon trois axes perpendiculaires appelés axes principaux. Ces moments sont notés I_A , I_B et I_C .

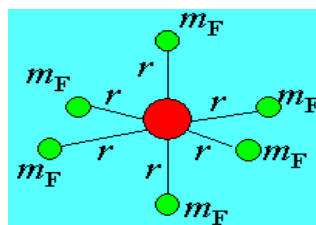
Les molécules se divisent en trois catégories selon que leurs moments d'inertie possèdent une seule, deux ou trois valeurs différentes.

V.2.1 - Cas des molécules de type sphérique

Les molécules dont les trois moments d'inertie sont égaux ($I_A = I_B = I_C$) sont dites de **type sphérique**. Les molécules CH_4 et SF_6 font partie de cette catégorie.



CH_4



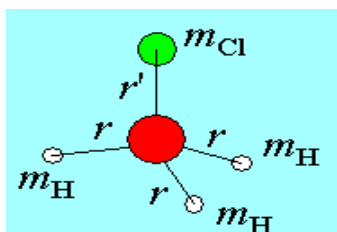
SF_6

Molécules de type sphérique

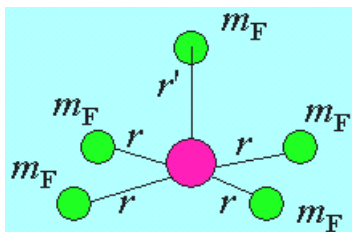
Les molécules de type sphérique se traitent par la mécanique quantique de la même manière que les molécules diatomiques. Dans l'expression de l'énergie, en plus de B , on introduit une constante D appelée constante de distorsion centrifuge.

V.2.2 - Cas des molécules de type toupie symétrique

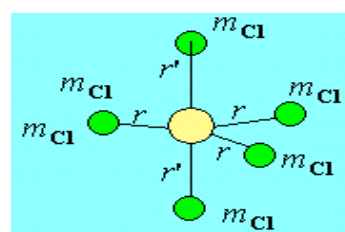
Les molécules avec deux moments d'inertie égaux sont dites de **type toupie symétrique**. Exemples : NH_3 , CH_3Cl et PCl_5 .



CH_3Cl



BrF_5



PCl_5

Molécules de type toupie symétrique

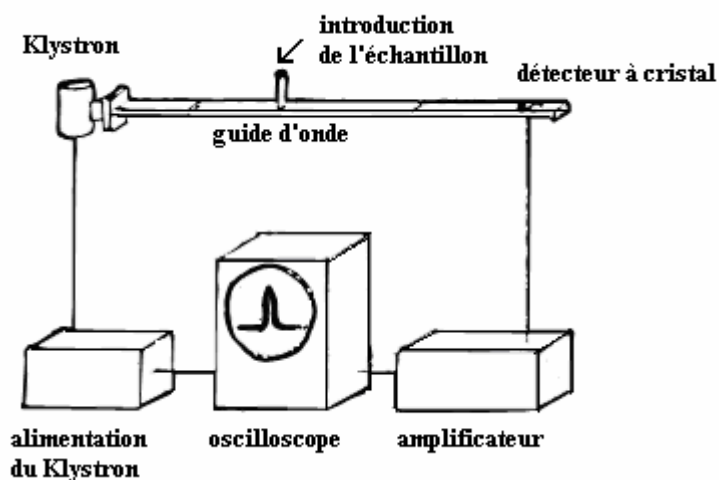
L'introduction de deux moments d'inertie distincts dans l'équation de Schrödinger conduit à la définition de deux nombres quantiques. On garde le nombre quantique J et on ajoute un nombre quantique K : $K = J, J - 1, J - 2, \dots, 0, \dots, -(J - 1), -J$

L'énergie peut s'écrire :

$$E = \frac{K^2 h^2}{2(4\pi^2)I_A} + [J(J+1) - K^2] \frac{h^2}{4\pi^2 I_B}$$

Les règles de sélection applicables sont les suivantes : $\Delta J = \pm 1$; $\Delta K = 0$.

VI - APPAREILLAGE



La source est un dispositif électronique appelé Klystron. Des électrons sont accélérés dans une cavité du tube par une différence de potentiel convenable et produisent une onde dans la région des micro-ondes lorsque cette cavité entre en résonance.

Cette onde est monochromatique. Pour balayer un domaine de micro-ondes, il suffit de faire varier la différence de potentiel du Klystron.

L'onde est canalisée le long d'un tube rectangulaire appelé Guide d'onde (conduit creux dans lequel les ondes électromagnétiques peuvent se propager).

Le guide d'onde aboutit à un détecteur : crystal de quartz entrant en vibration sous l'action de la radiation utilisée. Les vibrations du crystal de quartz produisent un signal électrique qui est amplifié et enregistré sur un oscilloscope.

Pour étudier l'absorption d'un échantillon, on introduit celui-ci dans le guide d'onde à l'état vapeur et lorsqu'il y a absorption pour une certaine longueur d'onde λ , l'intensité du signal émis par le détecteur diminue.

VII - APPLICATIONS

La spectroscopie de rotation n'est pas utilisée en routine dans les laboratoires de Chimie. Elle est limitée en pratique aux petites molécules. Elle permet des mesures très précises des moments d'inertie, ce qui permet d'obtenir des renseignements utiles et précis sur la dimension des molécules.

Un de ses domaines d'application les plus importants est celui de l'astrochimie. Elle a permis d'identifier de nombreuses molécules dans les espaces interstellaires.