

**Master de sciences et technologie**

Physique quantique appliquée

**Spectre des molécules diatomiques** (corrigé sommaire)

**II- Spectre d'absorption de CO dans l'infrarouge lointain.**

1- Considérons la transition  $(n, j) \rightarrow (n', j')$  : si celle-ci est d'origine dipolaire électrique il vient

$$\Delta j = \pm 1 \text{ ou } \Delta j = 0 \text{ (sauf } j = 0 = j' \text{ qui est interdite)}$$

Si de plus le potentiel central pouvait être rigoureusement assimilé à un potentiel harmonique il viendrait  $\Delta n = \pm 1$ . Soient  $N_0$  et  $N_n$  les nombres d'occupation du niveau fondamental  $n = 0$  et du niveau excité,  $n > 0$ . A l'équilibre thermodynamique il vient  $\frac{N_n}{N_0} = e^{-n\hbar\omega/(k_B T)}$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ). Les molécules qui ne sont pas dans l'état  $n = 0$  sont au nombre de  $N_+$ , avec  $N_+ = N_0 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/(k_B T)} = \frac{e^{-\hbar\omega/(k_B T)}}{1 - e^{-\hbar\omega/(k_B T)}}$ . En posant  $\hbar\omega \gtrsim 0,25 \text{ eV}$  et  $k_B T \lesssim 0,025 \text{ eV}$  (correspondant à  $T \lesssim 290 \text{ K}$ ) il vient

$$\frac{N_+}{N_0} \lesssim 5 \times 10^{-5}$$

La plupart des molécules sont donc dans l'état  $n = 0$ . Les transitions sont caractérisées par les modifications  $(n, j) \rightarrow (n', j')$  avec  $n' = n + \Delta n$  où  $\Delta n$  est un entier non négatif pour une absorption et  $j' = j \pm 1$  ou  $j' = 0$  (sauf  $j = j' = 0$ ). Cependant les transitions avec  $n \geq 1$  sont très rares car il y a peu de molécules correspondant à  $n \geq 1$  (moins de  $10^{-5}$ ). Les transitions sont donc caractérisées par  $(0, j) \rightarrow (n, j \pm 1)$

(N.B.: Les transitions  $n \neq 1$  sont possibles car le potentiel de liaison n'est pas parfaitement harmonique.)

Ces transitions se traduisent par un accroissement d'énergie  $\Delta E = n\hbar\omega_0 + B\hbar c j'(j' + 1) - B\hbar c j(j + 1) - D\hbar c [j'^2(j' + 1)^2 - j^2(j + 1)^2]$ . Cet accroissement d'énergie de la molécule est apporté par un photon de

l'onde absorbée, la longueur d'onde correspondante est donc  $\lambda$ , tel que  $\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc}$ .

**La branche P (i.e.  $j' = j - 1 = \ell$ )**  $\Delta E = n\hbar\omega_0 - 2B\hbar c(\ell + 1) + 4D\hbar c(\ell + 1)^3$ , soit

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\omega} - 2B(\ell + 1) + 4D(\ell + 1)^3$$

**La branche R (i.e.  $j' = j + 1 = \ell + 1$ )**

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\omega} + 2B(\ell + 1) - 4D(\ell + 1)^3$$

Dans les deux cas  $\tilde{\omega} = n \frac{\omega_0}{2\pi c}$ .

2- Compte tenu des ordres de grandeur connus, l'énergie des photons absorbés ( $hc/\lambda$ ) est trop petite ( $\lambda < 70 \text{ cm}^{-1}$ ) pour permettre une transition avec  $\Delta n \neq 0$ . Ce sont donc des transitions  $(0, j) \rightarrow (0, j \pm 1)$  qui sont observées. Les diverses raies correspondent aux diverses valeurs de  $\ell$ . De ce qui précède, on déduit l'expression  $\frac{1}{\lambda} = \pm (2B_0(\ell + 1) - 4D_0(\ell + 1)^3)$ , le signe dépendant de la branche P ou R considérée

Remarque : la branche Q est définie par la transition  $j' = j$ , ce qui implique ici  $\Delta E = 0$

Deux raies voisines correspondent aux valeurs  $\ell$  et  $\ell + 1$ . Les raies sont équidistantes, cela signifie que le terme dépendant de  $D$  n'est pas observé ( $D$  négligeable). Dans ces conditions, il vient  $\delta \left( \frac{1}{\lambda} \right) = 2B_0$ . Sur le

spectre, on mesure  $2B_0 = \frac{65 - 23}{11} = 3,8 \text{ cm}^{-1}$ . On en déduit  $B = 1,9 \text{ cm}^{-1}$ .

3- Il vient  $\mu = \frac{12 \times 16}{12 + 16} \times 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = \mu$ . et  $r_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi \mu B_0 c}} \simeq 1,13 \text{ \AA}$

### III- Spectre Raman de l'azote

1- Les transitions Raman correspondent à  $j \rightarrow j' = j + 2$  (raie Stokes) donc  $\Delta\nu \geq 0$  ou  $j \rightarrow j' = j - 2$  (raie anti-Stokes) donc  $\Delta\nu \leq 0$ .

2- Dans la transition Raman  $j \rightarrow j'$ , la plus petite des deux valeurs  $j$  et  $j'$  est notée  $\ell$ . Chaque raie Raman est caractérisée par son nombre d'onde  $\nu = \frac{1}{\lambda}$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le vide de la raie correspondante. L'onde incidente crée un dipôle qui oscille à la fréquence  $\nu_0$  de l'onde incidente. Ce dipôle émet la raie Rayleigh caractérisée par le nombre d'onde  $\nu_0$ . On pose  $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ . Considérons l'expression de l'énergie  $E = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) + Bhc j(j+1) - Dhc [j(j+1)]^2$ . Négligeons  $D$ , admettons que la transition correspond à  $\Delta n = 0$  (spectre Raman de rotation pure)

Il vient  $\Delta E = Bhc [j'(j'+1) - j(j+1)]$  avec  $j' = j \pm 2$  :

$$\text{Stokes } j' = j + 2 \Rightarrow \ell = j, \text{ ce qui donne } \Delta E = 4Bhc \left( \ell + \frac{3}{2} \right) \text{ et } \Delta\nu = 4B \left( \ell + \frac{3}{2} \right)$$

$$\text{Anti-Stokes } : j' = j - 2 \Rightarrow \ell = j', \text{ on obtient } : \Delta E = -4Bhc \left( \ell + \frac{3}{2} \right) \text{ et } \Delta\nu = -4B \left( \ell + \frac{3}{2} \right)$$

3- Sur le spectre on lit :

$$\text{Stokes } : \ell = 11 \Rightarrow \Delta\nu = -95 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{anti-Stokes } : \ell = 11 \Rightarrow \Delta\nu = 95 \text{ cm}^{-1} \text{ On en déduit } 95 = 4B \times \frac{25}{2} = 50B \text{ d'où } B = 1,9 \text{ cm}^{-1},$$

tandis que  $\mu = 7 \times 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  Cela conduit à la valeur  $r = 1,1 \text{ \AA}$ .

4- Les molécules diatomiques homonucléaires ne présentent pas de moment dipolaire électrique. Par conséquent, elles ne subissent pas d'interaction dipolaire électrique avec les ondes électromagnétiques. C'est la raison qui conduit à utiliser la diffusion Raman pour étudier de telles molécules.

*Remarque.* Dans l'ensemble du problème, nous n'avons jamais mentionné le spin des noyaux. En effet, il reste souvent inchangé dans les transitions moléculaires induites par une onde lumineuse.