

Master de sciences et technologie

Physique quantique appliquée

Spectre des molécules diatomiques

On donne les valeurs suivantes

vitesse de la lumière dans le vide : $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \simeq 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

constante de Planck : $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \times 10^{-34} \text{ J s}$ $hc = 1,240 \text{ eV m}$

unité de masse atomique : $1 \text{ uma} = 1,661 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Les divers éléments considérés dans le problème sont : le carbone ^{12}C , l'oxygène ^{16}O , l'azote ^{14}N .

I- Généralités : compléments sur les spectres des molécules diatomiques

Dans tout le problème on suppose que la configuration électronique des molécules diatomiques étudiées reste inchangée dans les diverses transitions considérées. Dans ces conditions, le spectre d'énergie d'une molécule diatomique peut se mettre sous la forme

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + Bhc j(j+1) - Dhc [j(j+1)]^2$$

Les constantes ω et B et D caractérisent la molécule. Ce sont en réalité des fonctions de n que l'on écrit sous la forme

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_0 + \delta\omega_n & \left| \delta\omega_n \right| \ll \omega_0 \\ B &= B_0 + \delta B_n & \left| \delta B_n \right| \ll |B_0| \\ D &= D_0 + \delta D_n & \left| \delta D_n \right| \ll |D_0| \end{aligned}$$

où ω_0 , B_0 , et D_0 peuvent être considérés comme des constantes, correspondant à l'état $n = 0$.

$$\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = \text{énergie de vibration}$$

Energie cinétique de rotation : $E_{rot} = \frac{\vec{L}^2}{2I}$ où \vec{L}^2 est le carré du moment cinétique ($\vec{L}^2 = \hbar^2 j(j+1)$) et I le moment d'inertie de la molécule.

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) = Bhc j(j+1).$$

Par conséquent $B = \frac{\hbar}{4\pi I c}$ et $I = \mu r^2$.

Des considérations simples sur l'énergie cinétique moyenne de la molécule permet d'obtenir : $I = I_0 + n \left(\frac{\hbar}{\omega} \right)$

avec $I_0 = \mu r_0^2 + \frac{\hbar}{2\omega}$

Ce qui permet de trouver l'origine du terme δB_n .

Par ailleurs, il est possible de trouver l'expression du terme d'anharmonicité : $D_0 = \frac{\hbar^3}{2\pi c \mu^3 r_0^6 \omega_0^2}$

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

1- Les transitions dipolaires électriques sont caractérisées par les nombres quantique du niveau de départ (n, j) et les nombres quantiques du niveau d'arrivée (n', j') . La plus petite des valeurs j ou j' est notée ℓ .

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 $\Delta n = \pm 1$.

Montrer qu'à la température ordinaire (par exemple, $T = 290 \text{ K}$) le nombre n est nul pour, pratiquement, chaque molécule.

On donne le valeur de la constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ et l'ordre de grandeur typique de l'énergie d'une onde dans l'infrarouge lointain : $\hbar\omega \gtrsim 0,25 \text{ eV}$

En déduire, en fonction de ω_0 , B , D et ℓ , l'expression du nombre d'onde des raies qui forment le spectre d'absorption.

2- L'intensité spectrale absorbée par le monoxyde de carbone est donnée comme une fonction du nombre d'onde de la radiation.

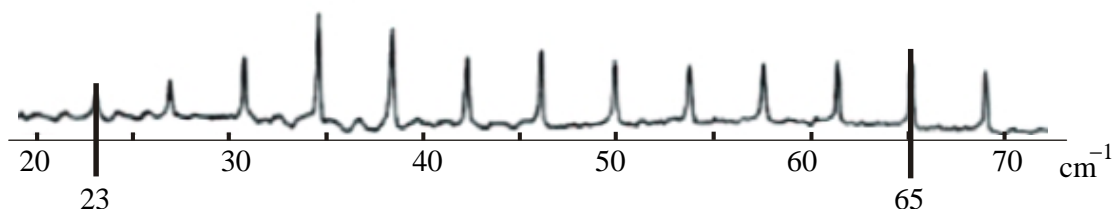


Figure 1: Spectre d'absorption de CO

Caractériser la transition correspondant à chacune des raies d'absorption.
Déterminer numériquement la valeur de B_0 (on négligera δB_n et D).

3- Calculer la masse réduite et déterminer la distance internucléaire de la molécule CO.

III- Spectre Raman de l'azote

Le spectre de l'azote peut être représenté de cette façon :

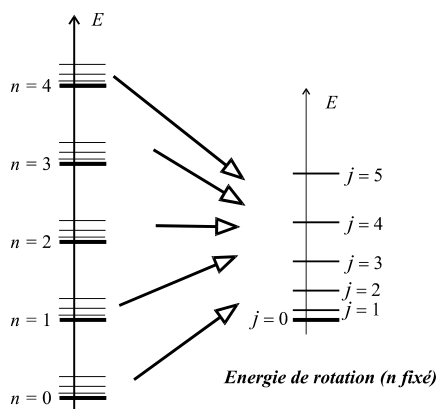


Figure 2: Spectre de l'énergie de la molécule N₂

Dans la transition Raman $j \rightarrow j'$, la plus petite des deux valeurs j et j' est notée ℓ . Chaque raie Raman est caractérisée par son nombre d'onde $\nu = \frac{1}{\lambda}$ où λ est la longueur d'onde dans le vide de la raie correspondante. L'onde incidente crée un dipôle qui oscille à la fréquence ν_0 de l'onde incidente. Ce dipôle émet la raie Rayleigh caractérisée par le nombre d'onde ν_0 .

Les transitions Raman correspondent à $j \rightarrow j' = j + 2$ (raie Stokes) ou $j \rightarrow j' = j - 2$ (raie anti-Stokes) (cf schéma ci-dessous).

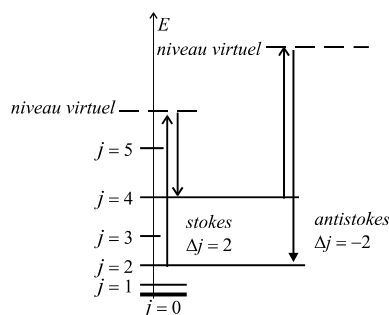


Figure 3: Transitions Raman de rotation pure : $\Delta n = 0$

Le spectre de la figure ci-dessous est un spectre Raman de rotation pure. La raie Rayleigh a été éliminée par un filtrage convenable.

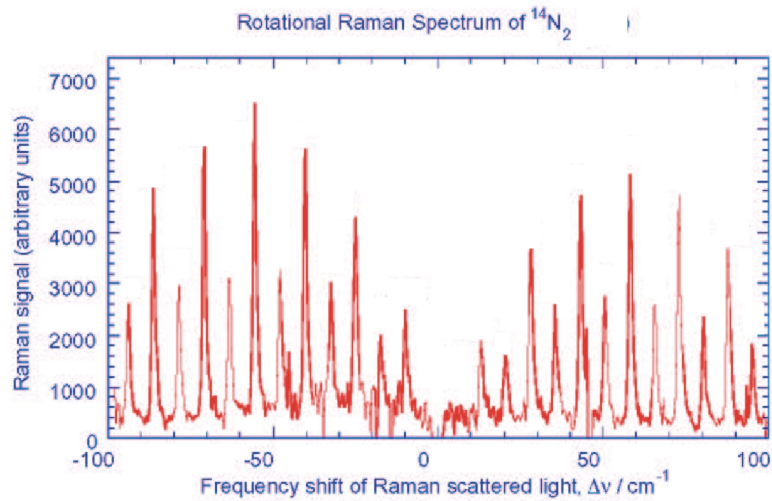


Figure 4: Spectre Raman de rotation de la molécule d'azote.

- 1- Préciser laquelle des deux branches, Stokes ou anti-Stokes, présente l'intensité la plus grande.
- 2- On pose $\Delta\nu = \nu - \nu_0$. Justifier la relation $\Delta\nu = \pm 4B_0 \left(\ell + \frac{3}{2} \right)$.
- 3- En utilisant le spectre ci-dessus, donner une estimation de la valeur numérique de B et en déduire une estimation de la distance internucléaire r_0 .
- 4- Expliquer succinctement la raison pour laquelle on utilise la spectroscopie Raman pour étudier les molécules diatomiques homonucléaires.