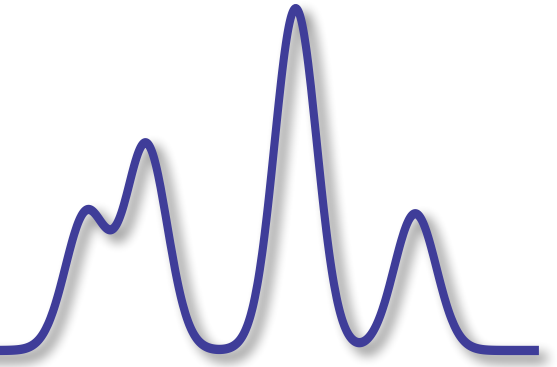


# *Spectroscopie rotationnelle*

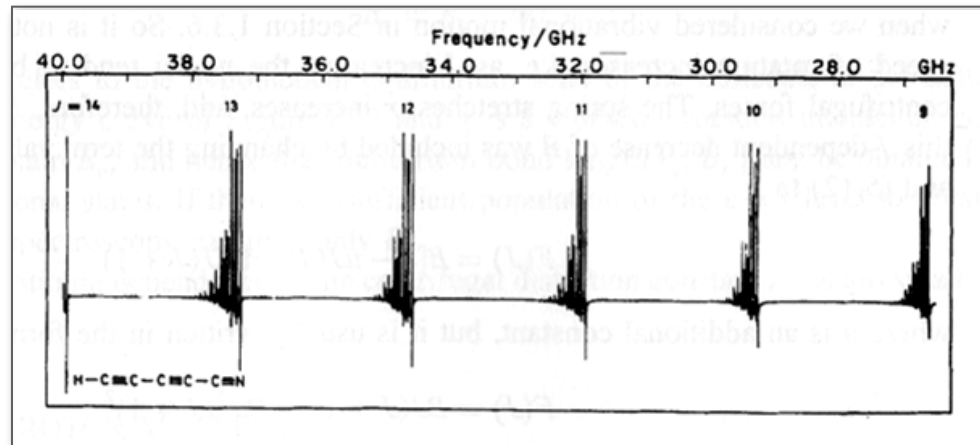
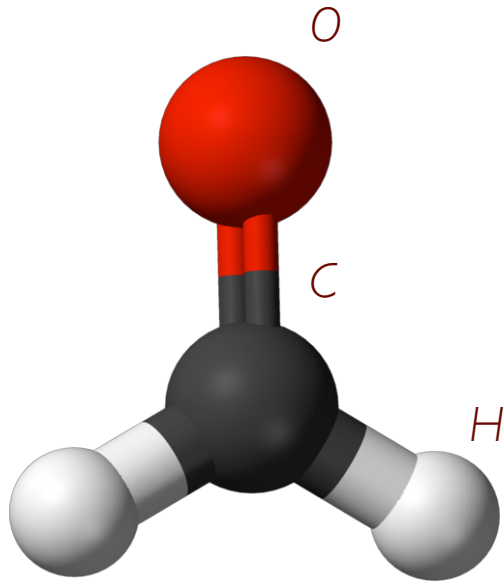
---



*PHS 3202 - Spectroscopie*

Chapitre 4

# Spectroscopie rotationnelle



La spectroscopie rotationnelle permet de déterminer la structure atomique des molécules

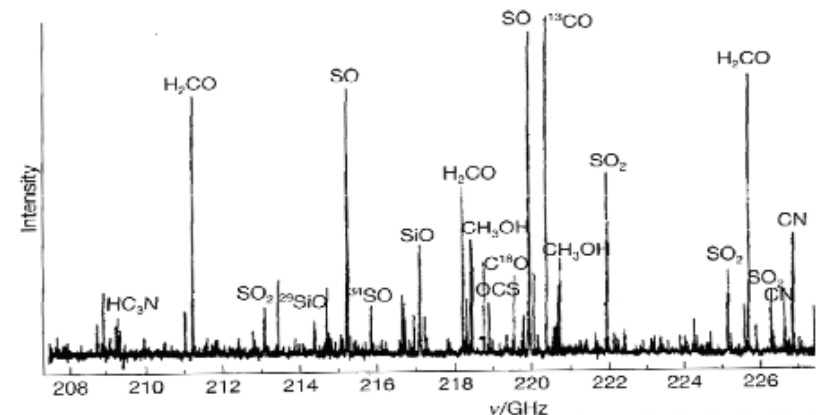
# Spectroscopie rotationnelle

Nébuleuse du trou de serrure (nébuleuse de la Carène)

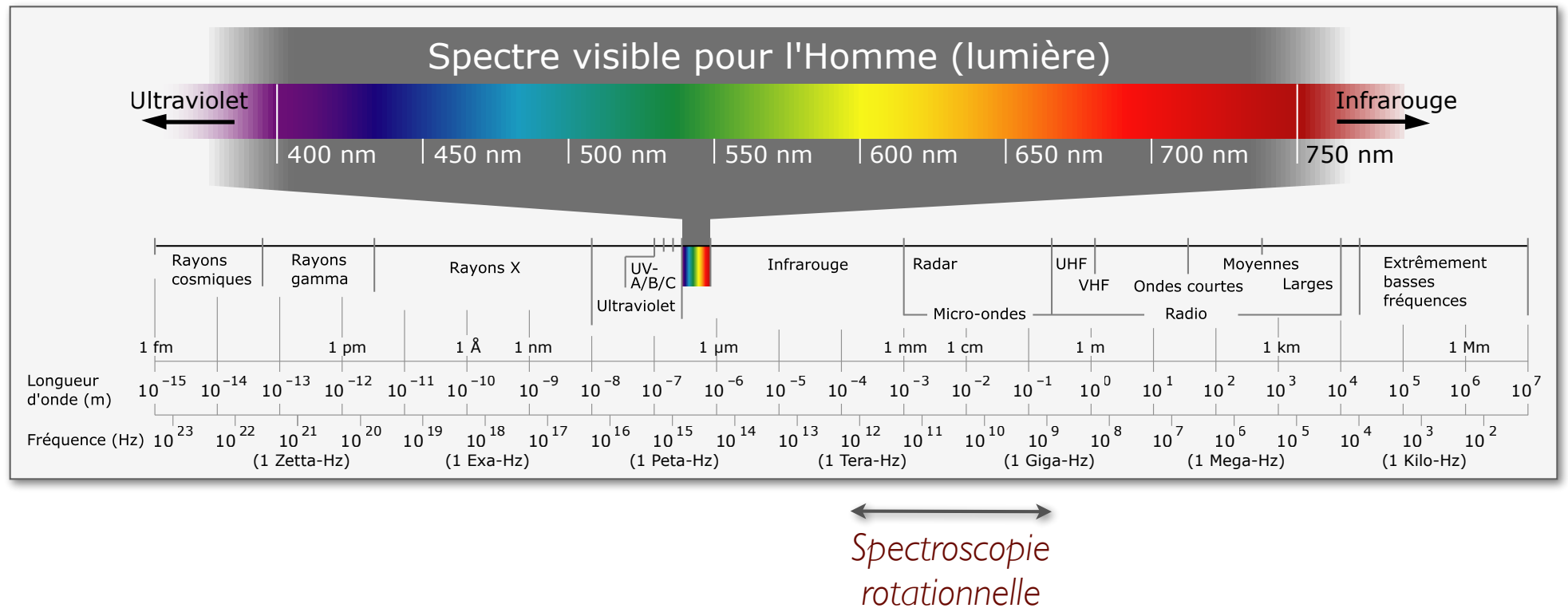


*Étoile derrière la nébuleuse*

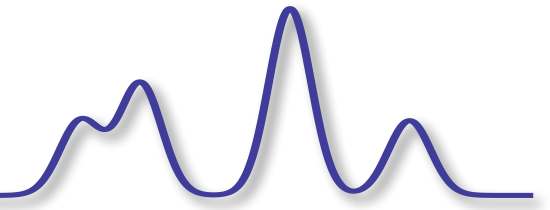
En mesurant le absorption produite par la nébuleuse, on identifie sa composition.



# Région du spectre



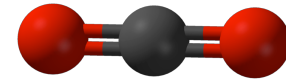
# Synopsis



## 1. Moment angulaire et inertie

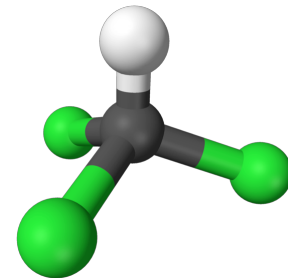
## 2. Molécules linéaires

- Hamiltonien
- Règles de sélection
- Intensité des raies
- Force centrifuge
- B vs. modes vibrationnels



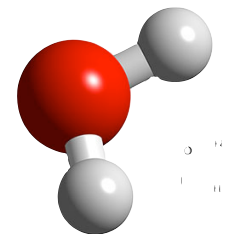
## 3. Rotateurs symétriques prolate et oblate

- Hamiltonien
- Énergie
- Règles de sélection
- Correction centrifuge

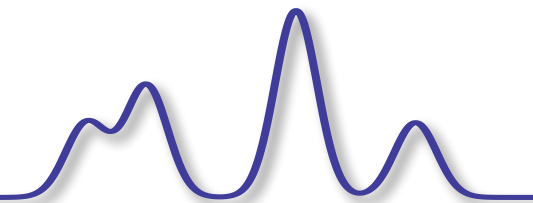


## 4. Rotateurs asymétriques (pas cette année)

- Hamiltonien simplifié
- Énergie
- Règles de sélection



# I. Moment angulaire orbital et inertie



Pour un déplacement angulaire, le moment cinétique est

$$\mathbf{J} = \mathbf{I}\boldsymbol{\omega}$$

Puisque  $\mathbf{J}$  et  $\boldsymbol{\omega}$  sont relié par un tenseur, ils ne sont pas nécessairement colinéaires,

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{bmatrix}$$

*I: Tenseur réel et symétrique*

Pour une molécule composée de  $N$  atomes, les coefficients d'inertie sont

$$I_{xx} = \sum_{\alpha}^N m_{\alpha} (y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2)$$

$$I_{xy} = - \sum_{\alpha}^N m_{\alpha} x_{\alpha} y_{\alpha}$$

$$I_{yy} = \sum_{\alpha}^N m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2)$$

$$I_{xz} = - \sum_{\alpha}^N m_{\alpha} x_{\alpha} z_{\alpha}$$

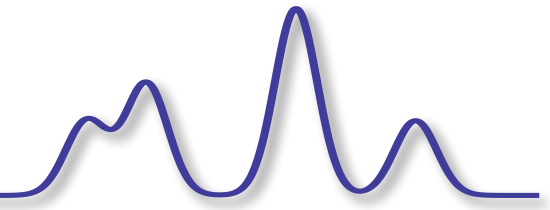
$$I_{zz} = \sum_{\alpha}^N m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2)$$

$$I_{yz} = - \sum_{\alpha}^N m_{\alpha} y_{\alpha} z_{\alpha}$$

*Symétrique  
 $I_{ij}=I_{ji}$*

par rapport à l'origine.

# Moment angulaire orbital et inertie



En plaçant l'origine au centre de masse,

$$\mathbf{R} = \frac{\sum_{\alpha}^N m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}}{\sum_{\alpha}^N m_{\alpha}}$$

on traitera exclusivement de la rotation de la molécule dans l'espace.

Puisque le tenseur  $I$  est réel et symétrique, il est possible, à l'aide d'une rotation  $\mathbf{X}$ , de le diagonaliser

$$\mathbf{I}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{I} \mathbf{X}$$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{r}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{X} \mathbf{r}'$$

et ainsi obtenir

$$\mathbf{I}' = \begin{bmatrix} I_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & I_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & I_{z'z'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{bmatrix}$$

Donc, si on aligne judicieusement les axes, nous avons

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{bmatrix}$$

# Moment angulaire orbital et inertie

L'énergie cinétique est

$$T = \frac{J_x^2}{2I_x} + \frac{J_y^2}{2I_y} + \frac{J_z^2}{2I_z}$$

Les axes  $x, y, z$  sont généralement choisis de la façon suivante:

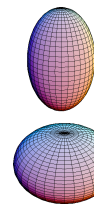
- $z$  est l'axe de plus grande symétrie de rotation ( $C_n$ )
- $x$  est perpendiculaire au plan d'une molécule plane

On utilise aussi le système d'axe  $A, B, C$  de façon à ordonner les moments d'inertie:

$$I_A \leq I_B \leq I_C$$

**RI**

| Type de molécule            | Relation           | Symétrie                       | Exemple                  |
|-----------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Linéaire                    | $I_A=0, I_B = I_C$ | $C_{\infty v}, D_{\infty h}$   | $\text{CO}_2$            |
| Rotateur sphérique          | $I_A = I_B = I_C$  | $O_h, T_d, I_h$                | $\text{SF}_6$            |
| Rotateur symétrique prolata | $I_A < I_B = I_C$  | élément: $C_{n>2}$<br>ou $S_4$ | $\text{CH}_3\text{Cl}$ → |
| Rotateur symétrique oblate  | $I_A = I_B < I_C$  |                                | $\text{BF}_3$ →          |
| Rotateur asymétrique        | $I_A < I_B < I_C$  | autres molécules               | $\text{H}_2\text{O}$     |



$$I_a a^2 + I_b b^2 + I_c c^2 = 1$$

Axe  $L$  est plus long que l'axe  $T$

Axe  $L$  est plus court que l'axe  $T$

# Moment d'inertie

**Table 10.1** Moments of inertia\*

## 1. Diatomic molecules



$$I = \mu R^2 \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m}$$

## 2. Triatomic linear rotors

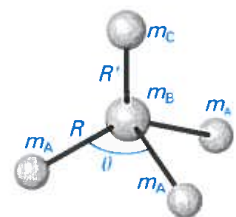


$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m}$$



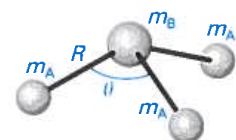
$$I = 2m_A R^2$$

## 3. Symmetric rotors



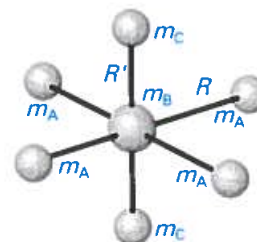
$$I_{\parallel} = 2m_A (1 - \cos \theta) R^2$$

$$I_{\perp} = m_A (1 - \cos \theta) R^2 + \frac{m_A}{m} (m_B + m_C) (1 + 2 \cos \theta) R^2 + \frac{m_C}{m} \left\{ (3m_A + m_B) R' + 6m_A R \left[ \frac{1}{3} (1 + 2 \cos \theta) \right]^{1/2} \right\} R'$$



$$I_{\parallel} = 2m_A (1 - \cos \theta) R^2$$

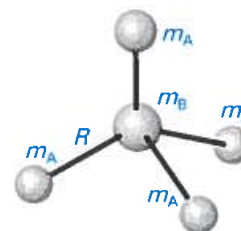
$$I_{\perp} = m_A (1 - \cos \theta) R^2 + \frac{m_A m_B}{m} (1 + 2 \cos \theta) R^2$$



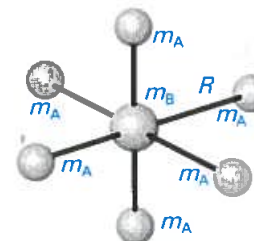
$$I_{\parallel} = 4m_A R^2$$

$$I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$$

## 4. Spherical rotors



$$I = \frac{8}{3} m_A R^2$$



$$I = 4m_A R^2$$

## 2. Molécules linéaires

Pour une molécule linéaire, on considère qu'il n'y a pas d'énergie associée à une rotation selon l'axe de la molécule:  $I_A=0, I_B=I_C=I$

Cet axe tourne dans l'espace. Il y a deux degrés de liberté  $(\theta, \varphi)$  et, par conséquent, le système est caractérisé par deux nombres quantiques.

L'hamiltonien quantique est celui du rotateur rigide.

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2I}$$

Équation de Schrödinger:

**R2**

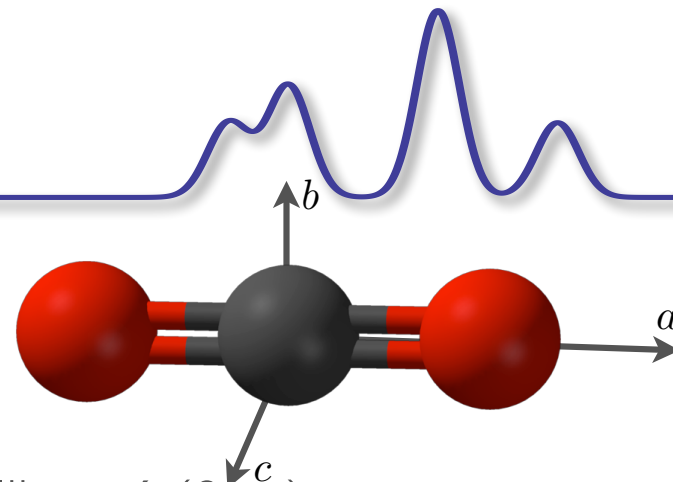
Règles de sélection dipolaires:

**R3**

$$\mu_0 \neq 0$$

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta M = 0, \pm 1$$

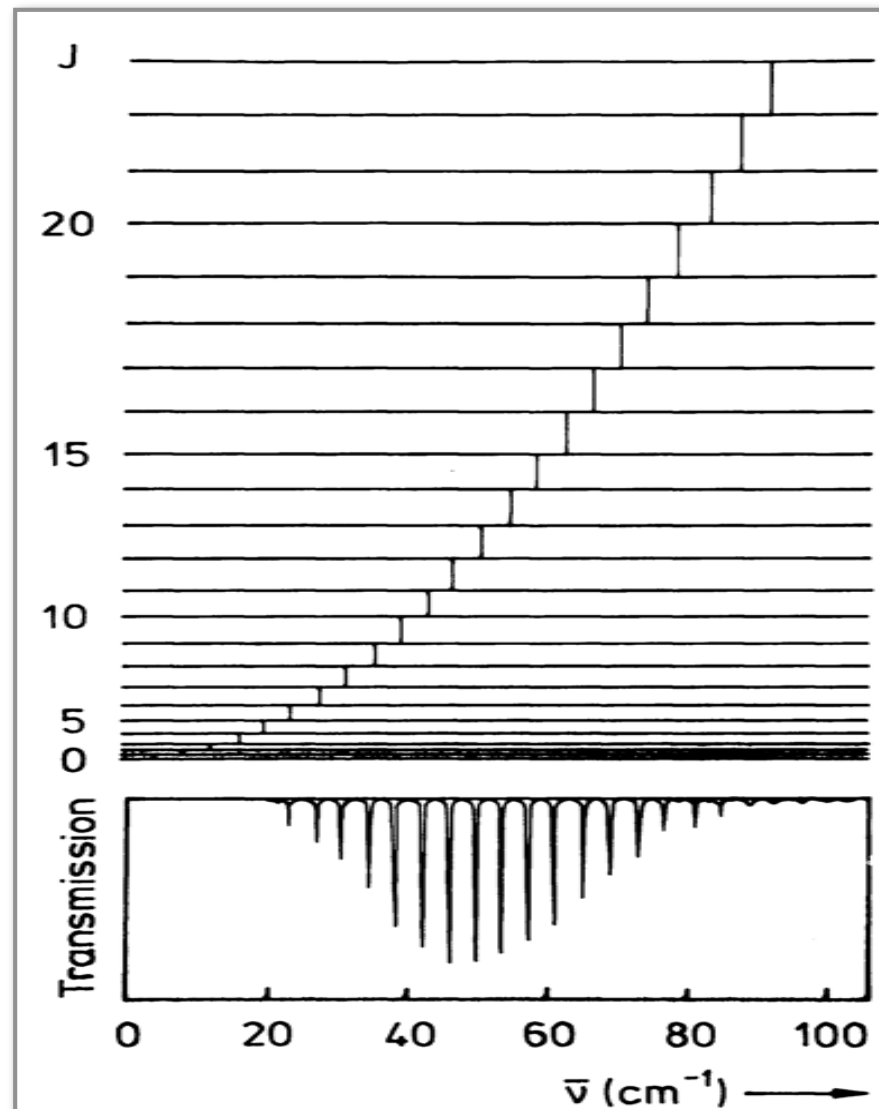


| Molécule | B (cm <sup>-1</sup> ) |
|----------|-----------------------|
| HCl      | 10.5934               |
| OH       | 18.911                |
| NO       | 1.67195               |
| HBr      | 8.4688                |
| CO       | 1.9313                |

| Molécule                                           | $\mu_0$ |
|----------------------------------------------------|---------|
| CO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> | 0       |
| HCl, HF, CO                                        | >0      |

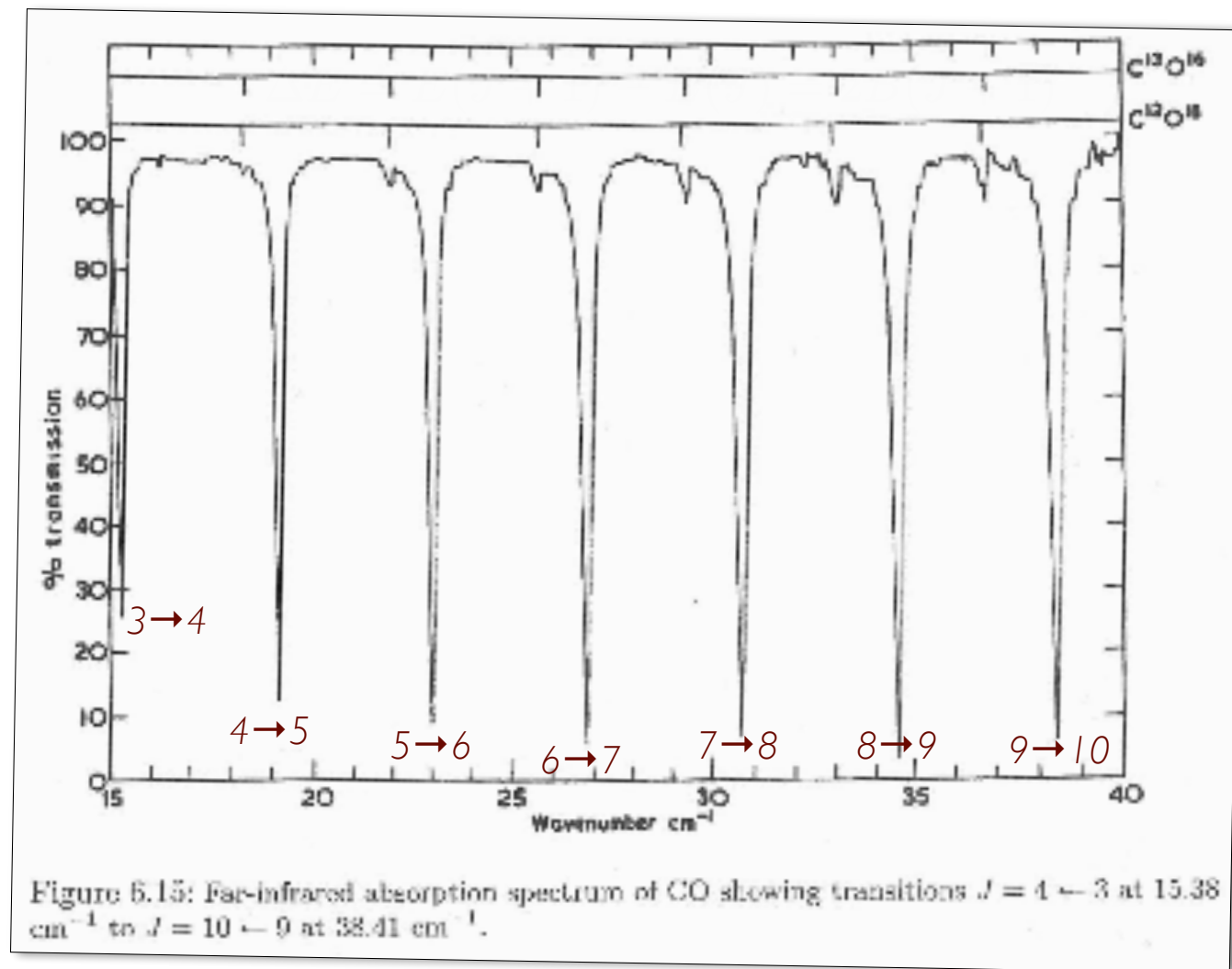
# Niveaux d'énergie

$$\Delta E = E(J + 1) - E(J) = 2B(J + 1)$$



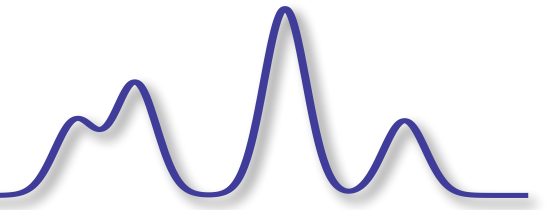
$50 \text{ cm}^{-1} \leftrightarrow 200 \mu\text{m}$

# Détermination de la structure du CO



On trouve  $B = 1.929 \text{ cm}^{-1}$  et  $R = 0.113 \text{ nm}$ .

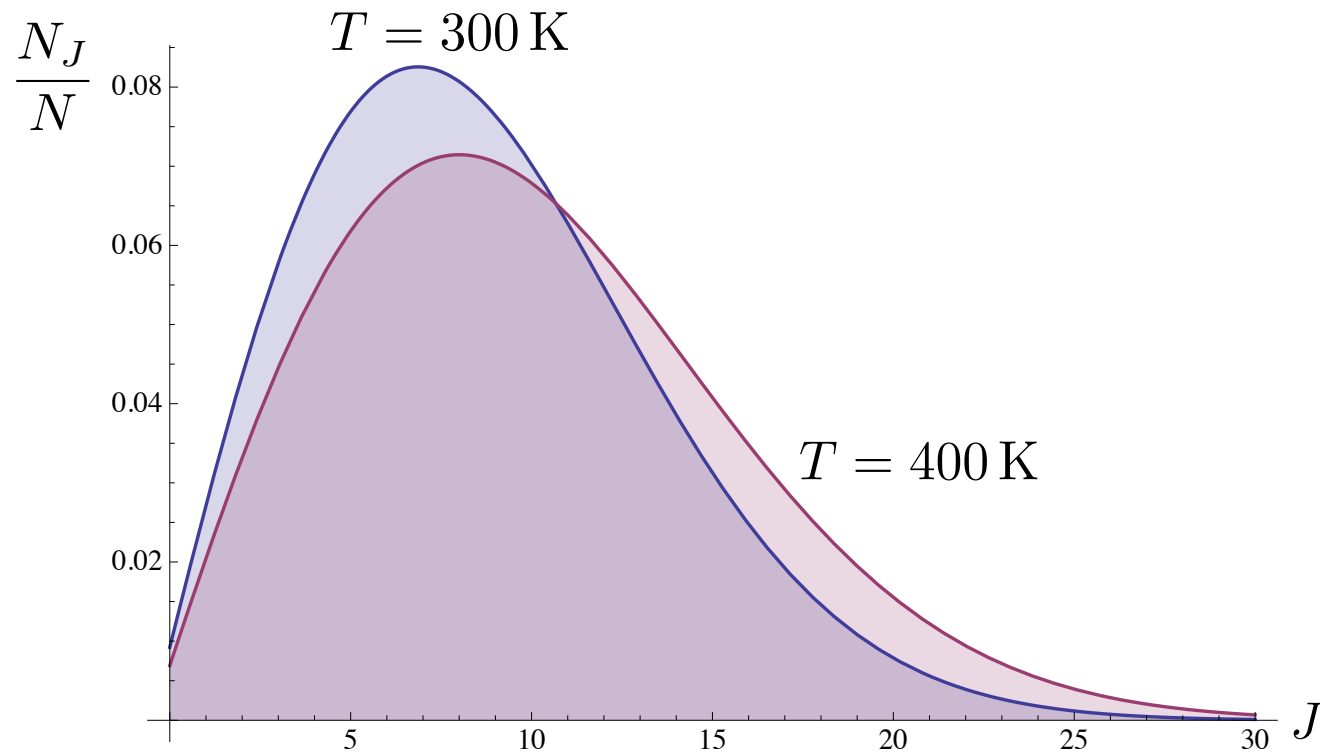
# Intensité relative de l'émission



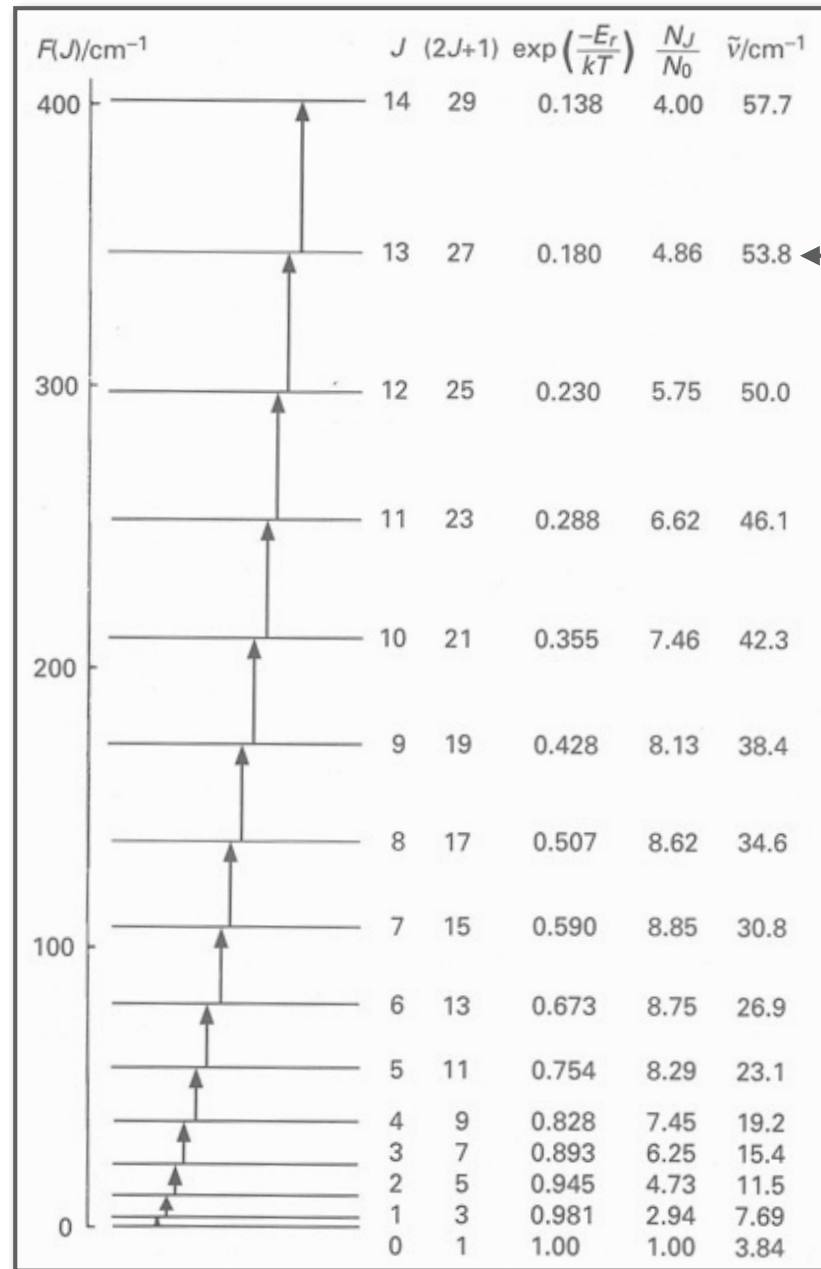
R4

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

Molécule CO

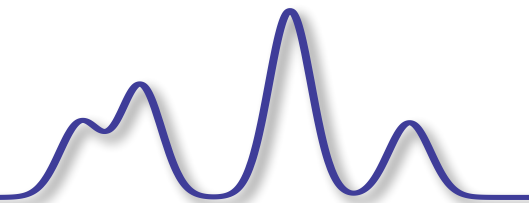


# Spectre rotationnel théorique du CO



Fréquence de la transition indiquée

# Correction pour la force centrifuge



L'approximation du rotateur rigide ne tient pas compte de l'élongation de la liaison atomique causée par la force centrifuge qui peut devenir importante lorsque  $J$  est grand.

**R5**

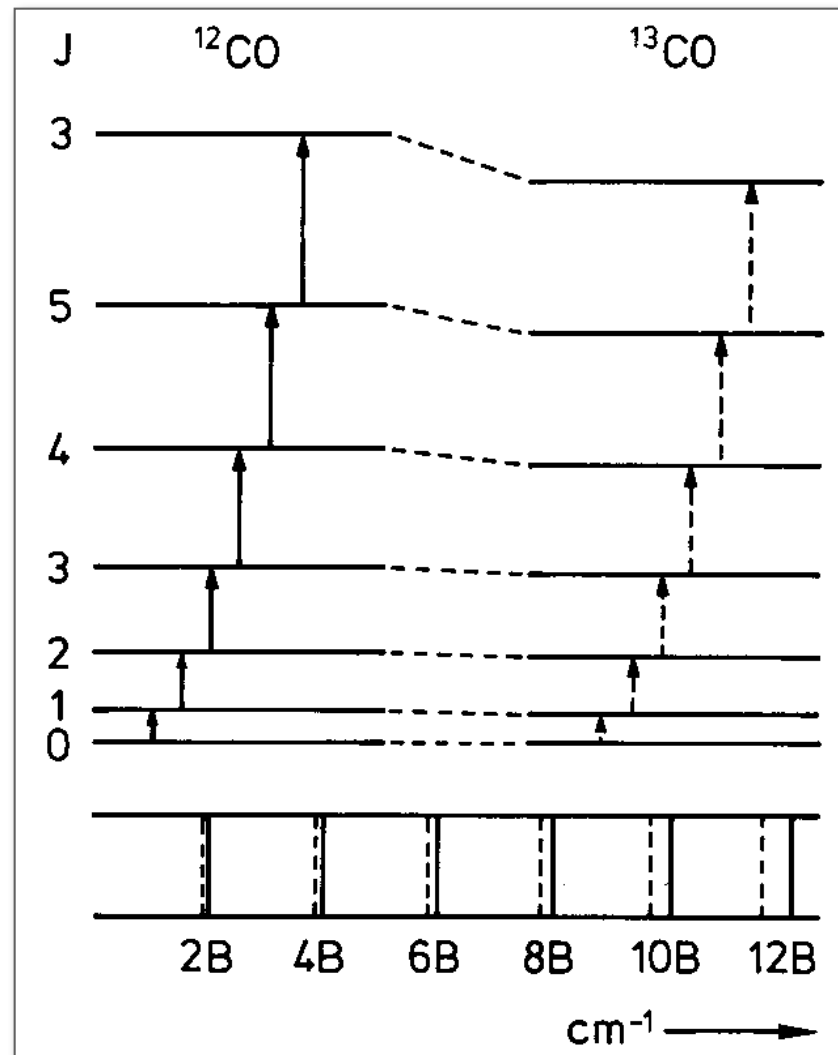
$$E(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad \text{où} \quad D = \frac{4B^3}{\hbar^2 \omega_v^2}$$

*fréquence de vibration*

| CO<br>(mode vibrationnel<br>fondamental n=0) | Fréquence               |                       |
|----------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| B                                            | 57.636 GHz              |                       |
| D                                            | 0.184 MHz               | 1 <sup>er</sup> ordre |
| H                                            | 0.173 Hz                | 2 <sup>e</sup> ordre  |
| L                                            | 3.1×10 <sup>-7</sup> Hz | 3 <sup>e</sup> ordre  |

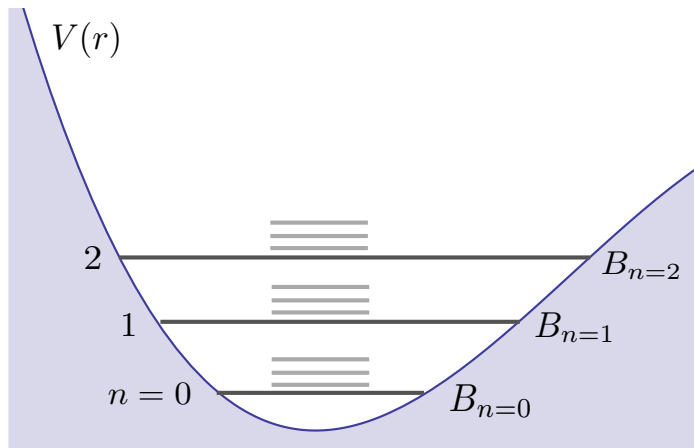
# Effet isotopique

Les isotopes changent la masse des noyaux, mais n'affectent pas les liens électroniques. Ainsi, ils sont très utiles pour déterminer la structure d'une molécule.



# B dépend du mode vibrationnel

À chaque mode vibrationnel d'une molécule est associée une série de modes rotationnels caractérisés par des coefficients B et D distincts. Ici, nous traitons B.



On exprime cette dépendance à l'aide d'une série de Taylor:

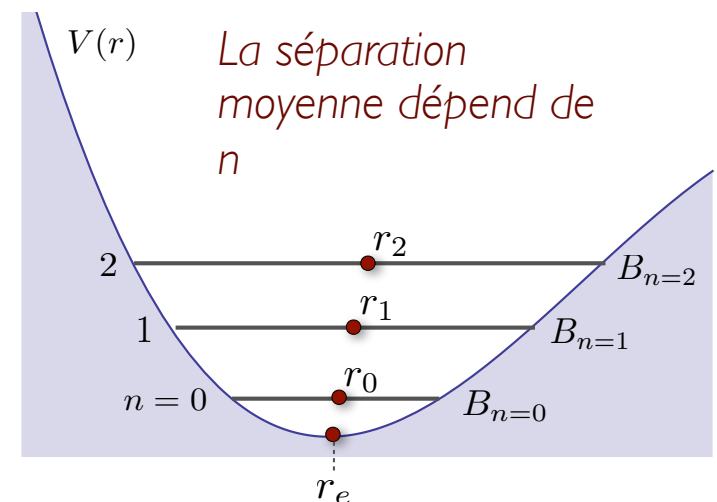
$$B_n = B_e - \alpha_e \left( n + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$

Si on ne garde que les deux premiers termes de ce développement, on trouve pour  $B_0$  et  $B_1$

$$B_0 = B_e - \frac{1}{2}\alpha_e \quad \text{et} \quad B_e = B_0 + \frac{\alpha_e}{2}$$

$$B_1 = B_e - \frac{3}{2}\alpha_e \quad \text{et} \quad \alpha_e = B_0 - B_1$$

Avec  $B_e$ , on peut calculer la séparation "à l'équilibre", c'est à dire sans l'effet des vibrations.

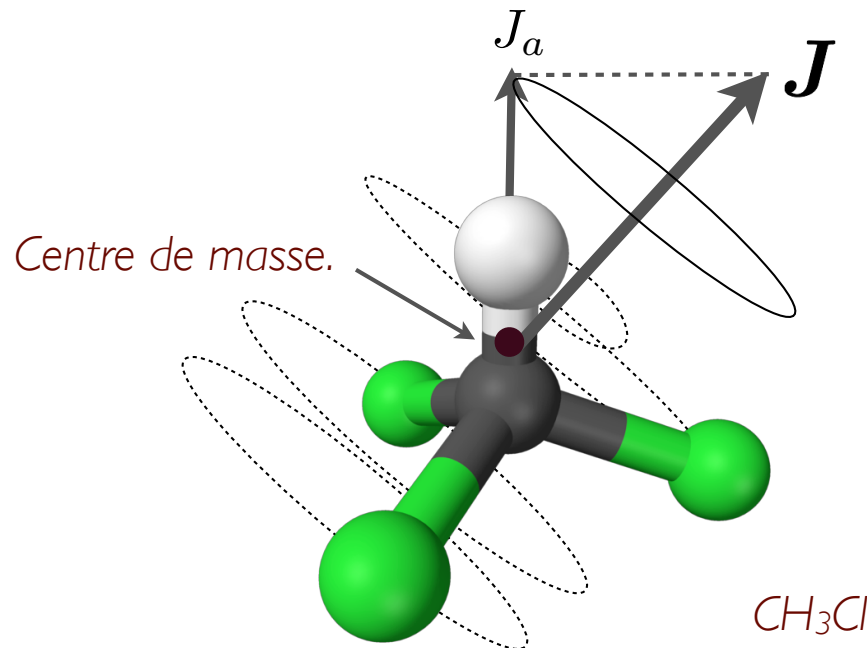


### 3. Rotateurs symétriques prolates

*NOTE: pour un rotateur oblate, tous les résultats présentés ici sont valides, mais  $(a, b, c) \rightarrow (c, b, a)$*

Pour un rotateur symétrique prolate,  $I_A < I_B = I_C$ . L'uniaxe de la molécule est selon a.

L'étude de la rotation d'une molécule requiert deux systèmes d'axe: celui du laboratoire (x,y,z) et celui de la molécule (a,b,c). On définit la polarisation de la radiation dans le premier et le tenseur d'inertie dans le deuxième.



$$\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z) \text{ Système d'axes du laboratoire}$$

$$\mathbf{J} = (J_a, J_b, J_c) \text{ Système d'axes de la molécule}$$

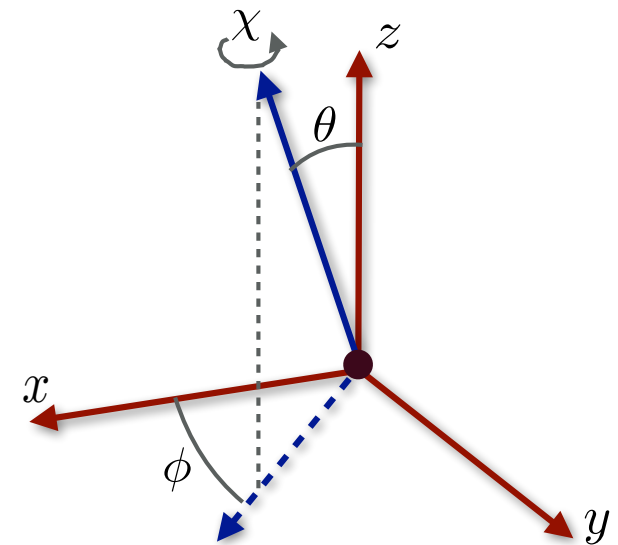
$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$$

Comme le tenseur d'inertie prend une forme simple dans le système d'axes de la molécule, on utilisera le moment angulaire défini dans ce système d'axes.

# Moment angulaire (axes du laboratoire)

Les projections de l'opérateur moment angulaire dans le référentiel du laboratoire sont

$$\begin{aligned}\hat{J}_x &= i\hbar \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \\ \hat{J}_y &= i\hbar \left( -\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \\ \hat{J}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}\end{aligned}$$



*Les angles  $\theta$  et  $\varphi$  possèdent leurs significations habituelles.*

La partie reproduite en noir correspond à la définition du moment angulaire telle que développée dans le cadre du rotateur rigide (et de l'atome d'hydrogène). La partie en rouge est ajoutée afin de considérer la rotation de la molécule sur elle-même: un troisième angle est nécessaire.

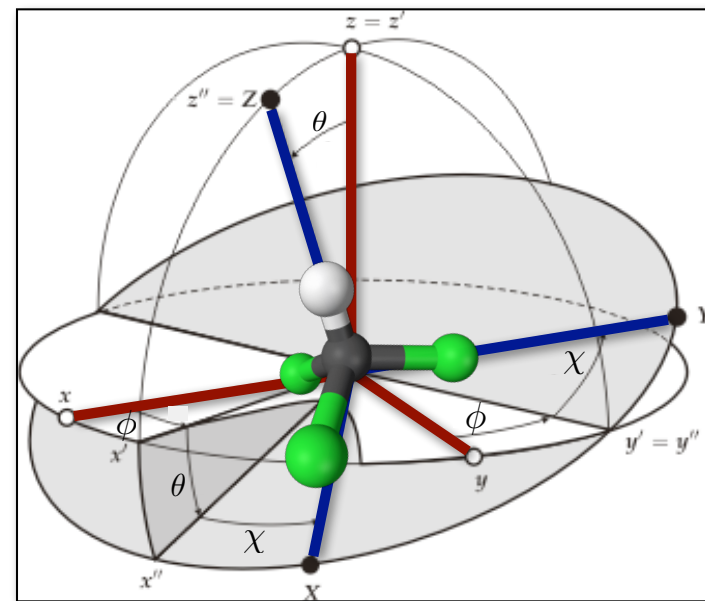
# Moment angulaire (axes (X,Y,Z))

Une coordonnée dans le système d'axe du laboratoire et relié à une coordonnée dans le système d'axe de la molécule par une transformation d'Euler.

Coordonnées dans le système d'axes du laboratoire :  $x, y, z$

Coordonnées dans le système d'axes de la molécule :  $X, Y, Z$  (on assignera les axes  $a, b$ , et  $c$  plus tard.)

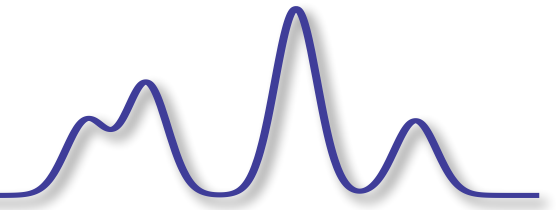
- i) Rotation de  $\phi$  autour de  $z$
- ii) Rotation de  $\theta$  autour de  $y'$
- iii) Rotation de  $\chi$  autour de  $z''$



$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \mathbf{S} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{Xx} & S_{Xy} & S_{Xz} \\ S_{Yx} & S_{Yy} & S_{Yz} \\ S_{Zx} & S_{Zy} & S_{Zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \chi - \sin \phi \sin \chi & \cos \theta \sin \phi \cos \chi + \cos \phi \sin \chi & -\sin \theta \cos \chi \\ -\cos \phi \cos \theta \sin \chi - \sin \phi \cos \chi & -\cos \theta \sin \phi \sin \chi + \cos \phi \cos \chi & \sin \theta \sin \chi \\ \cos \phi \sin \theta & \sin \phi \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

# Moment angulaire (axes (X,Y,Z))



Dans le système de coordonnées de la molécule, les composantes du moment angulaire sont

$$\hat{J}_X = S_{Xx}\hat{J}_x + S_{Xy}\hat{J}_y + S_{Xz}\hat{J}_z$$

$$\hat{J}_Y = S_{Yx}\hat{J}_x + S_{Yy}\hat{J}_y + S_{Yz}\hat{J}_z$$

$$\hat{J}_Z = S_{Zx}\hat{J}_x + S_{Zy}\hat{J}_y + S_{Zz}\hat{J}_z$$

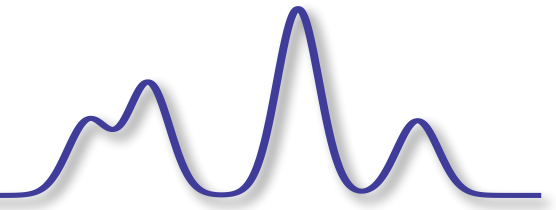
En appliquant cette transformation, on trouve pour le moment angulaire dans le système d'axes de la molécule,

$$\hat{J}_X = i\hbar \left( -\sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \chi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \chi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right)$$

$$\hat{J}_Y = i\hbar \left( -\cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \chi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin \chi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right)$$

$$\hat{J}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi}$$

# Quelques résultats sur les commutateurs



Les commutateurs dans le référentiel du lab donnent

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z \circlearrowleft$$

*Permutation cyclique des indices:  
(x,y,z), (y,z,x) et (z,x,y)*

Par contre, dans le référentiel de la molécule, ils sont

$$[\hat{J}_X, \hat{J}_Y] = -i\hbar \hat{J}_Z \circlearrowleft$$

*À cause des transformations  
géométriques que nous avons  
faites*

En conséquence, l'effet des opérateurs échelles est affecté

$$\hat{J}^+ = \hat{J}_X + i\hat{J}_Y \quad \hat{J}^+ |JKM\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - K(K-1)} |J(K-1)M\rangle \text{ Annihilation}$$

$$\hat{J}^- = \hat{J}_X - i\hat{J}_Y \quad \hat{J}^- |JKM\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - K(K+1)} |J(K+1)M\rangle \text{ Création}$$

Calculons les commutateurs suivants,

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \quad \text{Les deux opérateurs partagent les mêmes fonctions propres.}$$

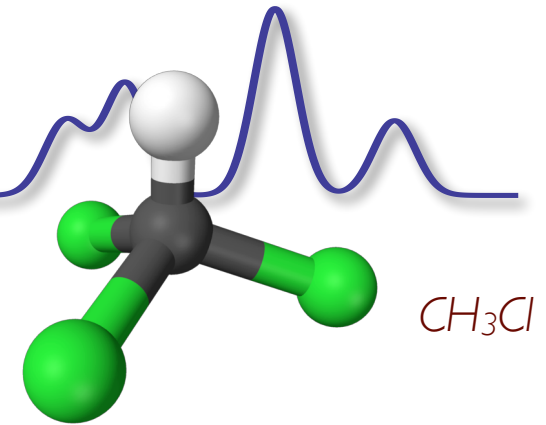
$$[\hat{J}^2, \hat{J}_Z] = 0 \quad \text{Les deux opérateurs partagent les mêmes fonctions propres.}$$

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_i] = 0 \text{ où } \alpha = x, y, z \text{ et où } i = X, Y, Z$$

*Des projections dans deux systèmes d'axes différents peuvent être mesurées sans que le principe d'incertitude s'applique.*

# Hamiltonien du rotateur symétrique

Pour le rotateur symétrique prolata, l'uniaxe est  $a$  que l'on assigne à  $Z$  ( $b=Y$  et  $c=X$ ). Son hamiltonien prend la forme suivante.



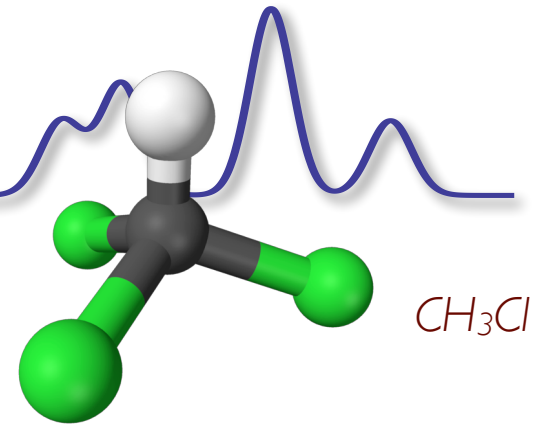
$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_A} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_B} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_C} = \underbrace{\frac{\hat{J}^2}{2I_B}}_{\text{Rotateur rigide}} + \underbrace{\left( \frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right)}_{\text{Rotation de la molécule sur elle-même}} \hat{J}_a^2$$

Puisque  $J^2$ ,  $J_z$  et  $J_a$  commutent simultanément, les fonctions d'onde de cet Hamiltonien sont fonctions propres de ces trois opérateurs.

Les fonctions d'onde sont  $|JKM\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} e^{iM\phi} e^{iK\chi} d_{MK}^{(J)}(\theta)$

↖  
Fonction hypergéométrique de  $\sin^2(\theta/2)$

# Hamiltonien du rotateur symétrique

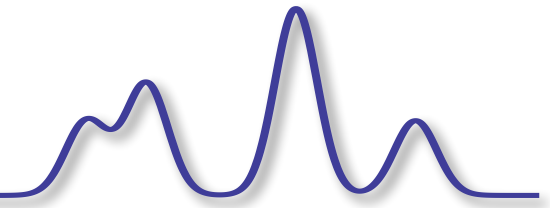


$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_A} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_B} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_C} = \underbrace{\frac{\hat{J}^2}{2I_B}}_{\text{Rotateur rigide (J,M)}} + \underbrace{\left( \frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right)}_{\text{Rotation de la molécule sur elle-même (K)}} \hat{J}_a^2$$

Nous avons trois nombres quantiques:

- J : magnitude du moment angulaire
  - M : projection du moment angulaire sur l'axe z du laboratoire
  - K : projection du moment angulaire sur l'uniaxe de la molécule
- L'énergie dépendra de J et de K seulement.

# L'énergie



Les valeurs propres des opérateurs moments angulaires sont

$$\hat{J}^2 |JKM\rangle = J(J+1)\hbar^2 |JKM\rangle$$

$$\hat{J}_z |JKM\rangle = M\hbar |JKM\rangle \text{ Projection de } J \text{ sur l'axe du laboratoire } z$$

$$\hat{J}_a |JKM\rangle = K\hbar |JKM\rangle \text{ Projection de } J \text{ sur l'axe de la molécule } a$$

et l'énergie du rotateur symétrique prolata est

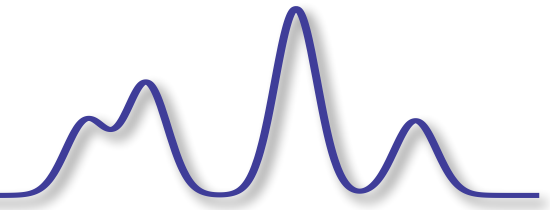
$$\begin{aligned}\hat{H} |JKM\rangle &= \left[ \frac{\hat{J}^2}{2I_B} + \left( \frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right) \hat{J}_a^2 \right] |JKM\rangle \\ &= \left[ \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_B} + \left( \frac{\hbar^2 K^2}{2I_A} - \frac{\hbar^2 K^2}{2I_B} \right) \right] |JKM\rangle \\ &= [BJ(J+1) + (A-B)K^2] |JKM\rangle \\ &= E(J, K)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}A &= \frac{\hbar^2}{2I_A} \\ B &= \frac{\hbar^2}{2I_B}\end{aligned}$$

Les projections du moment angulaire sur l'axe z ou sur l'axe a ne peuvent excéder la norme du moment angulaire, donc

$$M = J, J-1, \dots, -J \quad \text{et} \quad K = J, J-1, \dots, -J$$

# Interprétation des nombres quantiques



$M$

Projection sur l'axe  $z$ . Puisque le référentiel du laboratoire est arbitraire, l'énergie de rotation ne peut dépendre de  $M$ . Par contre, l'ajout d'un champ magnétique ou électrique lèverait la dégénérescence des états. (Ceux-ci sont exprimés selon les axes du laboratoire).

$K$

Projection sur l'uniaxe de la molécule. Ce nombre quantique affecte l'énergie de rotation, car il décrit la distribution du moment angulaire selon les axes de la molécule.

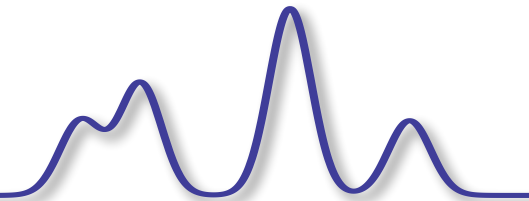
Peut-on vraiment déterminer deux projections du moment angulaire?

Oui, car ils sont déterminés dans deux espaces distincts. Ils ne permettent de reconstituer le vecteur moment angulaire.

Dégénérescence des états

$$d = \begin{cases} 2J + 1 & \text{si } K = 0 \\ 2(2J + 1) & \text{si } K \neq 0 \end{cases}$$

# Rotateur oblate.



En résumé, l'énergie du rotateur symétrique prolate est

$$E(J, K_a) = BJ(J + 1) + (A - B)K_a^2$$

Avec la substitution  $(a,b,c) \rightarrow (c,b,a)$ , on obtient l'énergie d'un rotateur symétrique oblate

$$E(J, K_c) = BJ(J + 1) + (C - B)K_c^2$$

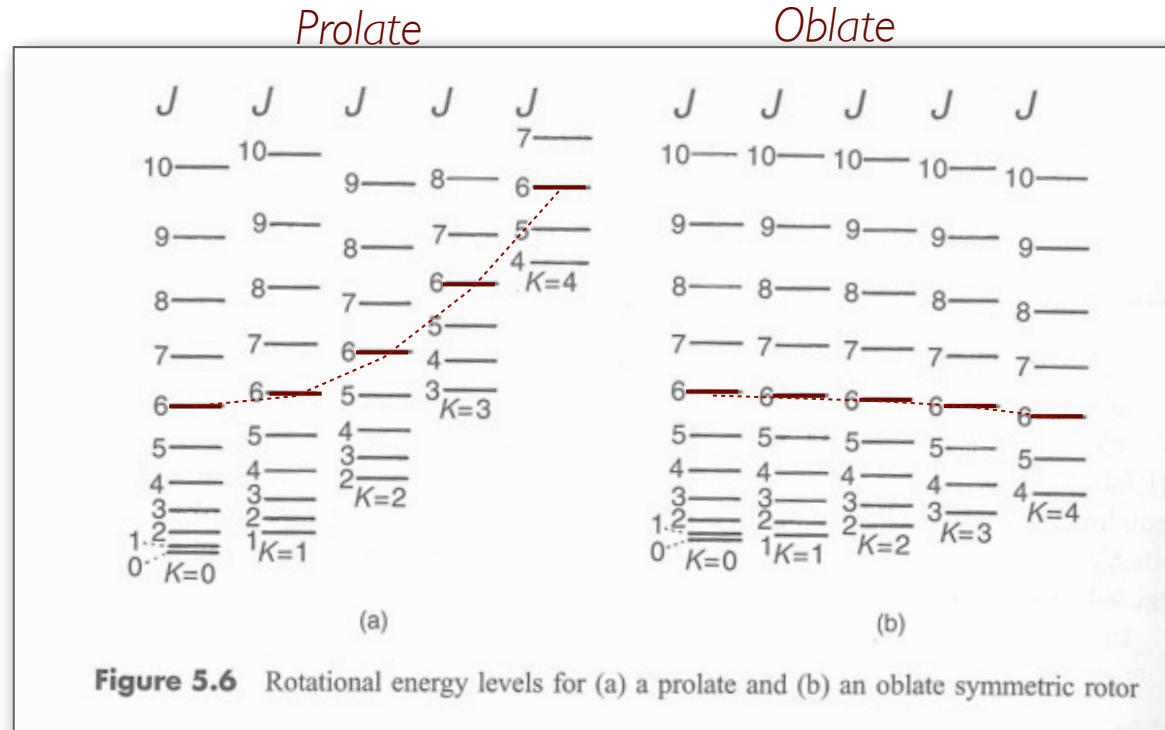
# Niveaux d'énergie

Prolate ( $A-B > 0$ )

$$E(J) = BJ(J+1) + (A-B)K_a^2$$

Oblate ( $C-B < 0$ )

$$E(J) = BJ(J+1) + (C-B)K_c^2$$



$$K = -J, -J+1, \dots, J$$

$$M = -J, -J+1, \dots, J$$

Règles de sélections:

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta M = 0, \pm 1$$

$$\Delta K = 0$$

Règle de sélection du rotateur rigide.

$K$  représente une rotation du dipole sur lui-même.  $K$  ne peut donc pas interagir avec la radiation.

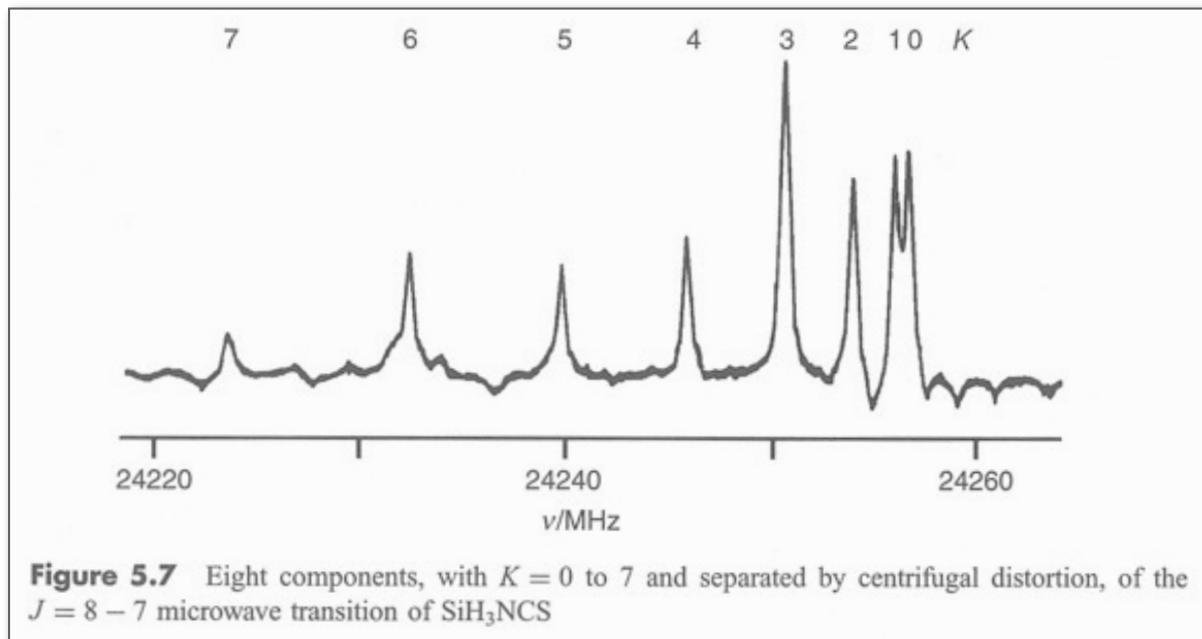
# Correction pour la force centrifuge

Comme pour la molécule linéaire, l'approximation d'un rotateur rigide n'est pas rigoureuse. Corrigeant pour l'élongation des liaisons atomiques, nous avons

$$E(J, K_a) = BJ(J+1) - \underbrace{D_J J^2(J+1)^2}_{\text{correction sur } J(J+1)} + (A-B)K_a^2 - \underbrace{D_K K_a^4}_{\text{correction sur } K_a^2} - \underbrace{D_{JK} J(J+1)K^2}_{\text{couplage entre } J(J+1) \text{ et } K_a^2}$$

L'énergie de transition de  $J$  à  $J+1$  sera

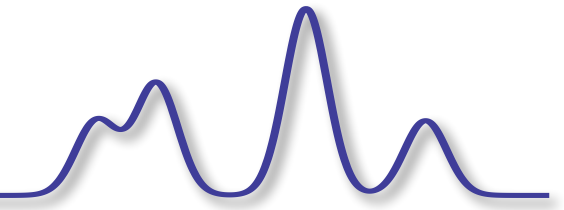
$$\Delta E_{(J,K) \rightarrow (J+1,K)} = 2BJ(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 4D_{JK}J(J+1)K^2$$



*K affecte l'énergie d'une transition seulement via la correction centrifuge.*

*Comment déterminer  $K_a$  et  $D_K$  alors ?*

# Spectroscopie Raman rotationnelle

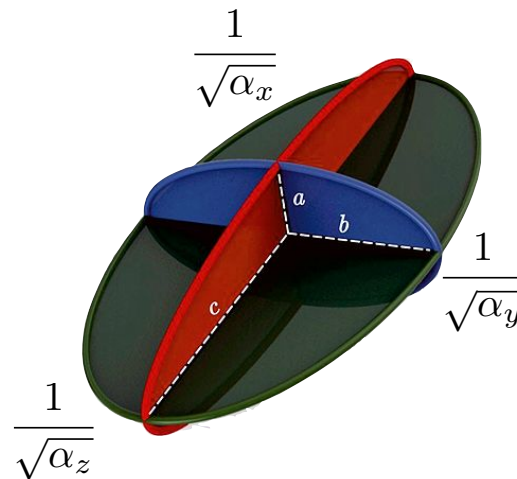


La propriété atomique régissant la diffusion est le tenseur de polarisabilité :

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \mathbf{E}$$

*Tenseur réel et symétrique:  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$*

Selon les axes de symétrie de la molécule, ce tenseur est diagonalisable. À l'aide de la condition,  $\alpha_x^2 x^2 + \alpha_y^2 y^2 + \alpha_z^2 z^2 = 1$ , on définit l'ellipsoïde de polarisabilité

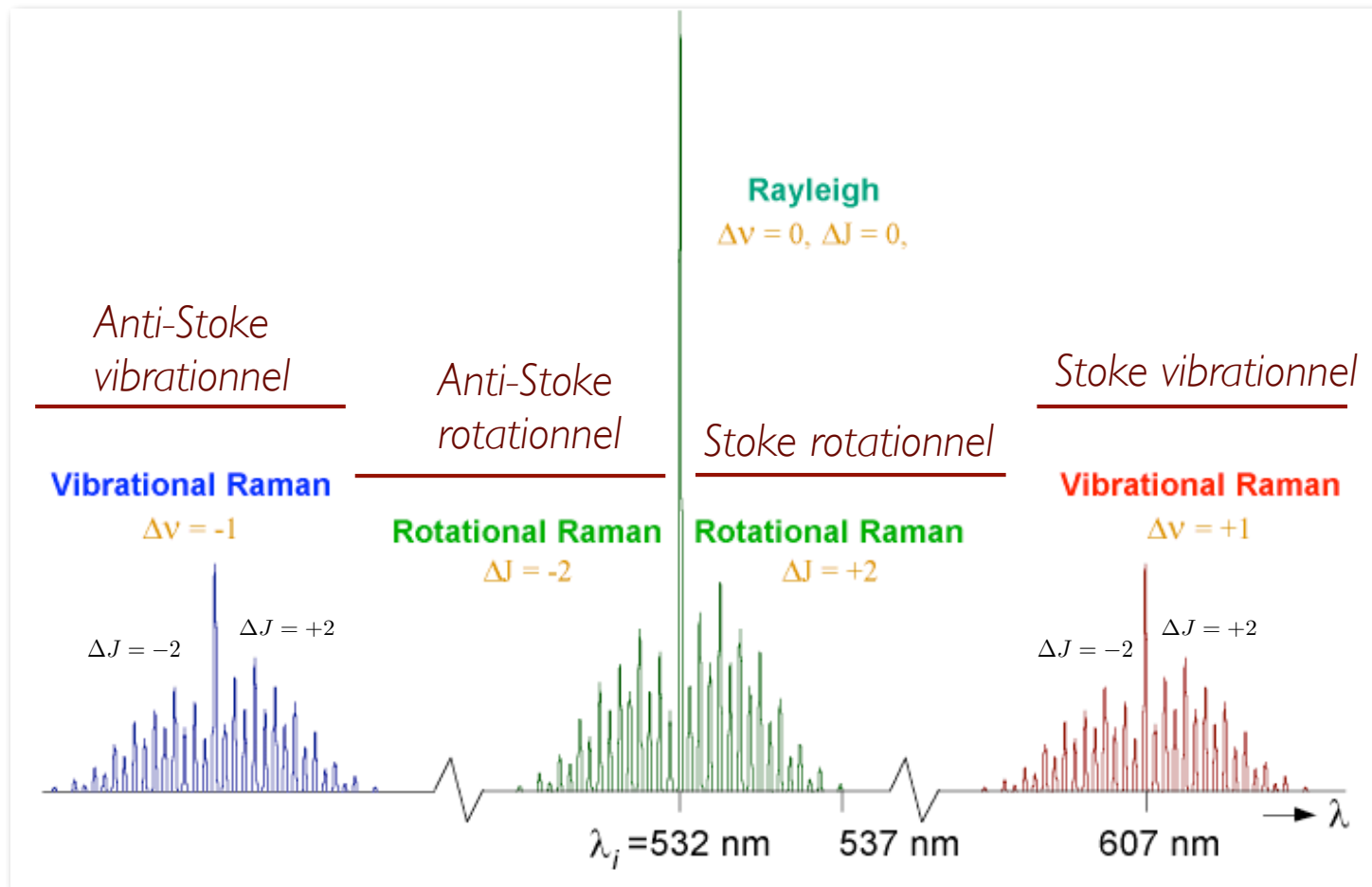


Les propriétés de transformation des éléments du tenseur sont celles du produit des indices:  $\Gamma(\alpha_{ij}) = \Gamma(ij)$

R6

# Spectroscopie Raman rotationnelle

N<sub>2</sub>

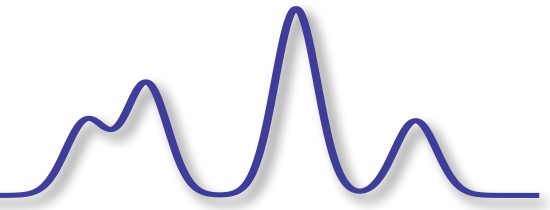


Par convention  $\Delta J = J_{\text{final}} - J_{\text{init.}}$

On nomme les branches:

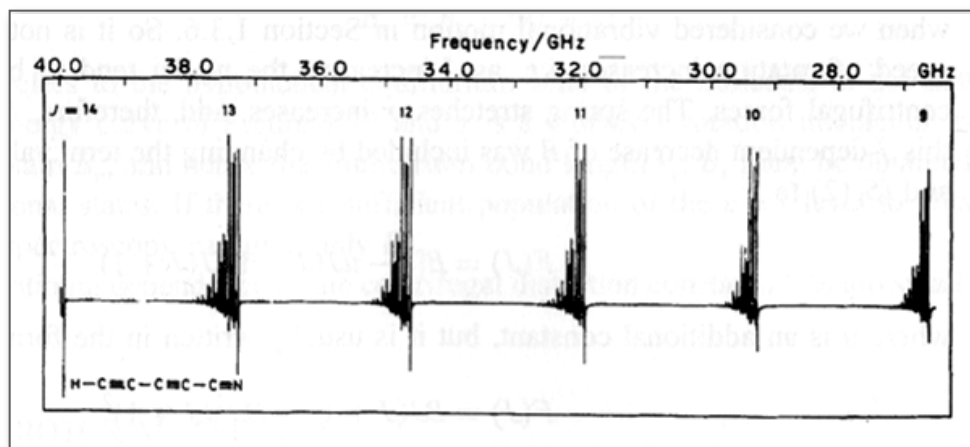
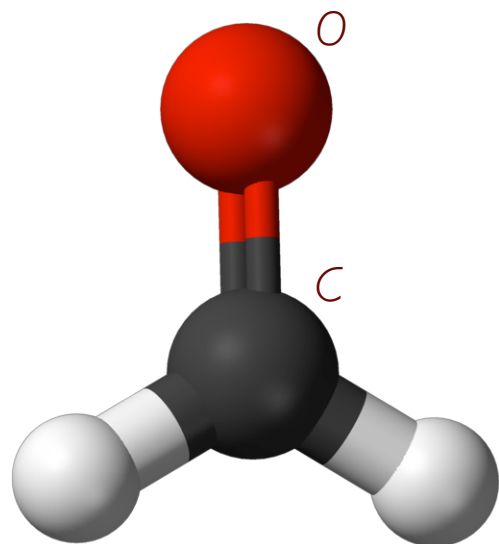
| $\Delta J$ | Branche |
|------------|---------|
| -2         | O       |
| -1         | P       |
| 0          | Q       |
| +1         | R       |
| +2         | S       |

# Raman vs. Absorption



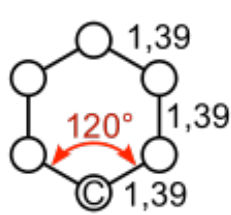
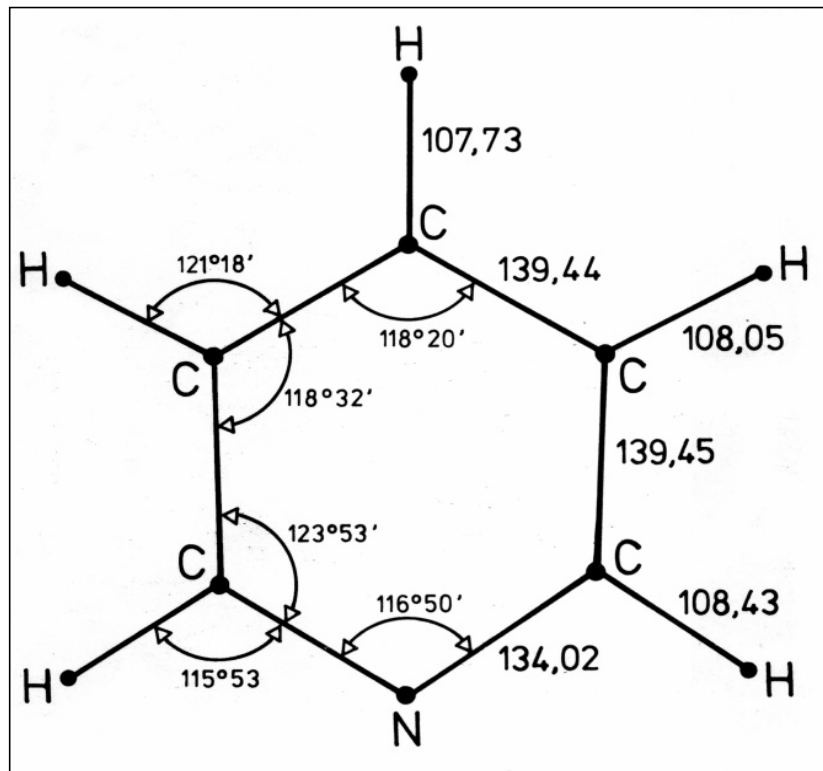
- Règles de sélection sont différentes. C'est pourquoi on parle souvent de transitions actives en Raman ou actives en IR.
- Des transitions de très faibles intensités en absorption sont parfois très intenses en Raman et vice-versa.
- En Raman, l'excitation et la détection se font dans le visible. Comme il existe d'excellentes sources et détecteurs dans cette gamme spectrale, c'est très pratique.
- La spectroscopie Raman utilise des lasers. Il est alors facile de focaliser le faisceau et de faire de la microscopie Raman. Ceci est plus difficile en IR, car la source est un filament dont l'image sur l'échantillon est relativement grande.
- L'H<sub>2</sub>O est un mauvais diffuseur Raman, donc il est facile d'étudier les solutions aqueuses.
- Le Raman nécessite un laser intense, qui parfois produit de la luminescence noyant le signal Raman.
- Un appareil Raman est plus coûteux qu'un FTIR.
- Difficile d'avoir une très grande résolution dans le visible. C'est plus facile dans l'infrarouge.

# Structure du formaldéhyde (formol): $\text{CH}_2\text{O}$

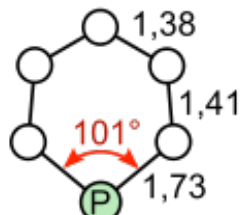


Pour déterminer les paramètres de la molécule  $d(\text{C-H})$ ,  $d(\text{CO})$  et  $a(\text{HCH})$ , les deux constantes rotationnelles ne sont pas suffisantes. On aura alors recours à une variante isotopique de cette molécule, le  $\text{C}^2\text{H}_2\text{O}$  par exemple.

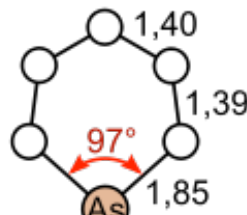
# Structure de la pyridine: $C_5H_5N$



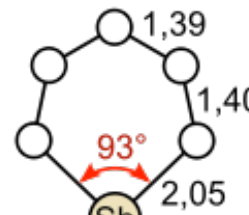
Benzène



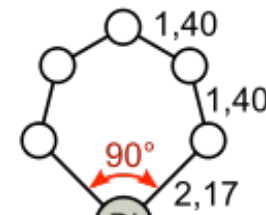
Phosphorine



Arsabenzene



Stilbabenzène



Bismabenzène