

Spectroscopie rotationnelle

4.1 Conditions nécessaires

Quelles sont les conditions qu'une molécule doit satisfaire pour que ses modes de rotation puissent être sondés

1. en spectroscopie IR,
2. en spectroscopie Raman.

4.2 Classification

Déterminer à quelle catégorie (sphérique, symétrique, asymétrique) appartiennent ces rotateurs :

1. CH_4 ,
2. CH_3F ,
3. CH_3D ,
4. SF_6 ,
5. HCN ,
6. H_2S ,

4.3 S_2O

Le suboxyde de soufre est une molécule instable caractérisée par une liaison S-S de 1.884 Å, une liaison S-O de 1.465 Å et un angle SSO de 118°

1. Déterminer le centre de masse.
2. Déterminer I_A , I_B et I_C
3. Si les molécules asymétriques ont été traitées en classe, déterminer les fréquences des transitions impliquant l'état 0_{00} .

Note : Prendre l'axe x selon la liaison S-S et placer l'origine à la position de l'atome central.

4.4 Molécule triatomique de configuration inconnue

Le spectre d'absorption d'une molécule A_2B est *seulement* composé des raies suivantes : 15, 30, 45, ... GHz. Parmi les structures suivantes, lesquelles sont compatibles avec le spectre mesuré,

1. AAB (linéaire)
2. ABA (linéaire)
3. AAB (planaire)
4. ABA (planaire)

4.5 Détermination de la structure d'une molécule diatomique

La molécule $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ possède les raies suivantes (MHz) :

| Transition | n=0 | n=1 | n=2 |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|
| $J = 1 \leftrightarrow 0$ | 48 990.978 | 48 625.977 | 48 280.887 |
| $J = 2 \leftrightarrow 1$ | 97 980.950 | 97 270.980 | 96 560.800 |
| $J = 3 \leftrightarrow 2$ | 146 969.033 | 145 904.167 | 144 838.826 |
| $J = 4 \leftrightarrow 3$ | 195 954.226 | 194 534.321 | 193 113.957 |

1. Pour chaque niveau vibrationnel, modéliser les transitions afin de déterminer les valeurs numériques des constantes rotationnelles.
2. À partir du résultat obtenu en a), modéliser la dépendance vibrationnelle des constantes rotationnelles.
3. À partir de B_0 et B_e , calculer r_0 et r_e . Interpréter la différence.

4.6 Séparation interatomique

Le spectre émis par la molécule $^1\text{H}^{127}\text{I}$ est formé d'une série de raies séparées par 12.8 cm^{-1} .

1. Déterminer la séparation interatomique
2. Déterminer la séparation des raies émises par la molécule $^2\text{H}^{127}\text{I}$

4.7 Rotation classique

La constante B_0 pour la molécule HCl est 10.4 cm^{-1} . En considérant classiquement la rotation $J = 1$ de cette molécule,

1. Déterminer la période de la rotation,

2. Calculer la vitesse linéaire de l'atome d'hydrogène,
3. Calculer le moment angulaire.

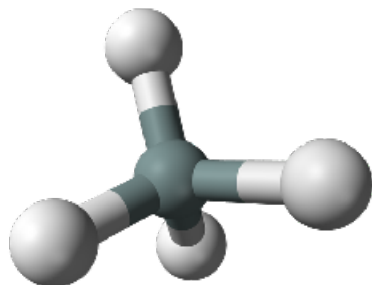
4.8 Spectre rotationnel

Nous désirons mesurer le spectre rotationnel de la molécule H_2 . Dans un premier temps, on néglige les corrections centrifuges.

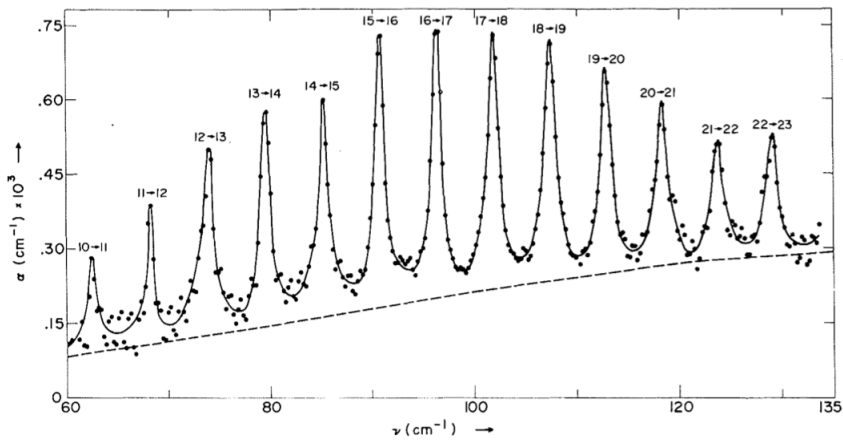
1. Deux approches sont disponibles : la spectroscopie d'absorption (IR) ou la spectroscopie Raman. Recommander et justifier une de ces deux approches.
2. Tracer la forme du spectre attendu. Sur ce spectre, indiquer clairement la position d'au moins 10 transitions. Identifier chacune des transitions selon la notation $O(J)$, $P(J)$, $Q(J)$, $R(J)$ et $S(J)$. Représenter sommairement les intensités relatives de ces raies.
3. Une analyse du spectre expérimental révèle $B = 61.2641 \text{ cm}^{-1}$. Déterminer la séparation interatomique.
4. Si on considère la présence d'une correction centrifuge, quels changements devraient être facilement identifiables sur ce spectre.

4.9 Silane

La molécule de SiH_4 représentée ci-dessous est de symétrie T_d . Elle appartient à la catégorie des molécules sphériques. Chaque lien Si-H correspond à un axe C_3 .



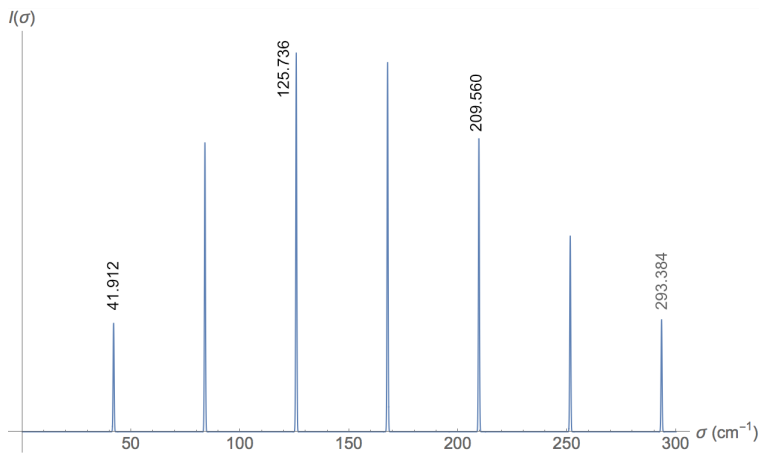
Contrairement à ce qu'on pourrait s'attendre, il est possible de mesurer le spectre d'absorption des modes rotationnels tel que le démontre le spectre suivant :



Pourquoi arrive-t-on à mesurer le spectre rotationnel de cette molécule sphérique qui en principe ne comporte pas de moment dipolaire?

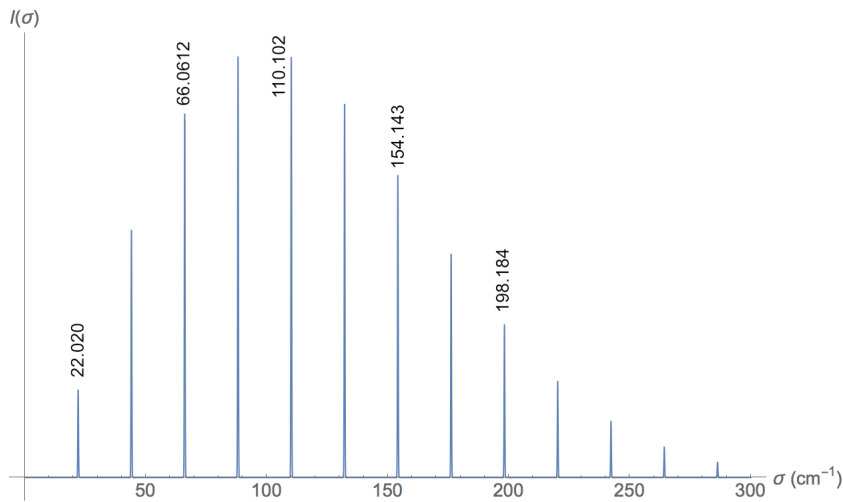
4.10 Spectroscopie rotationnelle du HX

Voici le spectre (purement) rotationnel d'une molécule diatomique composée d'un atome d'hydrogène (H) et d'un atome inconnu X.



1. Déterminer la constante rotationnelle B du HX (en cm^{-1}).

Voici le spectre d'une molécule diatomique composée d'un atome de deutérium (D) et du même atome inconnu X.



2. Déterminer la constante rotationnelle B du DX (en cm^{-1}).

Sachant que $m_H = 1.008$ et $m_D = 2.014$ (en unité de masse atomique),

- déterminer la masse atomique de l'élément inconnu X. Identifier celui-ci;
- donner la séparation interatomique du HX;
- le ratio D/B représente l'importance relative de la correction centrifuge D . En utilisant des notions théoriques, déterminer lequel de ces deux isotopes est plus sensible aux effets de la force centrifuge.

4.11 1. Spectre rotovibrationnel du $^{11}\text{B}^{16}\text{O}$

Pour cette molécule, on trouve $\omega_e = 1885 \text{ cm}^{-1}$, $B_e = 1.78 \text{ cm}^{-1}$ et l'énergie de dissociation spectroscopique est de $66\,782.34 \text{ cm}^{-1}$

À l'aide du potentiel de Morse, déterminer,

- la séparation r_e entre les deux atomes
- la constante de distorsion centrifuge D_e
- la constante d'anharmonicité $\omega_e x_e$
- négligeant la constante de couplage rotovibrationnelle α et sachant que la température est de 300K , calculer l'énergie de la transition rotovibrationnelle $P(1)$ observée expérimentalement.

Solutions

4.1 Conditions nécessaires

Voir les notes de cours.

4.2 Classification

1. Sphérique
2. Symétrique
3. Symétrique
4. Sphérique
5. Linéaire
6. Asymétrique

4.3 S₂O

1. $\mathbf{R} = (-0.617, 0.258, 0)$
2. $I_A = 2.02 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$, $I_B = 1.66 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$, $I_C = 1.87 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$
3. $\nu_1 = 9.5 \text{ GHz}$, $\nu_2 = 46.6 \text{ GHz}$, $\nu_3 = 46.5 \text{ GHz}$

4.4 Molécule triatomique de configuration inconnue

Seule la molécule AAB peut produire un tel spectre.

4.5 Détermination de la structure d'une molécule diatomique

1. $B_{n=0} = 24\,498.5 \text{ MHz}$, $D_{n=0} = 40.078 \text{ kHz}$
 $B_{n=1} = 24\,317 \text{ MHz}$, $D_{n=1} = 2.19 \text{ kHz}$
 $B_{n=2} = 24\,140.5 \text{ MHz}$, $D_{n=2} = 39.9 \text{ kHz}$

$$2. \begin{aligned} B_n &= 24591.125 - 186.5(n + 1/2) + 2.5(n + 1/2)^2 \text{ [MHz]} \\ D_n &= 87.37 - 113.5(n + 1/2) + 37.8(n + 1/2)^2 \text{ [MHz]} \end{aligned}$$

$$3. \begin{aligned} r_0 &= 1.537 \text{ \AA} \\ r_e &= 1.534 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Pour une interprétation, voir les notes de cours.

4.6 Séparation interatomique

1. $R = 162 \text{ pm}$
2. $\Delta E = 6.46 \text{ cm}^{-1}$

4.7 Rotation classique

1. $T = \frac{\pi\hbar}{\sqrt{2B_0}} = 1.13 \text{ ps}$
2. $v_H = 695 \text{ m s}^{-1}$
3. $L = \sqrt{2\hbar}$

4.8 Spectre rotationnel

4.9 Silane

Lors de sa rotation, la molécule se déforme légèrement. Elle n'est donc plus rigoureusement sphérique. Sa symétrie est réduite à celle d'un rotateur symétrique et un minuscule dipôle apparaît et les transitions optiques, bien que très faibles, deviennent permises.

4.10 Spectroscopie rotationnelle du HX

4.11 Spectre rotovibrationnel du $^{11}\text{B}^{16}\text{O}$