

## Chapitre 2 Spectroscopie de rotation - Structures moléculaires

Lorsque l'énergie d'une molécule varie, on peut observer des raies spectrales. Cette variation d'énergie se manifeste souvent par une émission de photon. Donc l'apparition de raie dans une molécule a les mêmes causes que dans les atomes. Cependant, la spectroscopie moléculaire est beaucoup plus complexe que celle atomique. En effet, dans une molécule, les raies peuvent être dues aux transitions électroniques, ou aux mouvements de rotation et/ou de vibration.

### II.1 Propriétés générales de la spectroscopie

Il existe 3 façons d'obtenir les spectres expérimentaux : par spectroscopie d'émission, d'absorption et par spectroscopie Raman.

En spectroscopie d'émission : Une molécule dans un état d'énergie élevée  $E_n$  peut revenir vers un état d'énergie inférieure  $E_m$  en émettant un photon de fréquence  $\nu$  telle que :

$$E_n - E_m = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

Avec  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  nombre d'onde (dimension  $L^{-1}$ )

Le spectre présente, à cette fréquence  $\nu$ , une raie vérifiant la relation ci-dessus.

En spectroscopie d'absorption : Une molécule dans un état d'énergie  $E_m$  peut absorber un photon de fréquence  $\nu$  et en fonction de la valeur de  $h\nu$ , on peut observer différents phénomènes :

- S'il existe un niveau  $E_n$  ( $E_n > E_m$ ) tel que  $E_n - E_m = h\nu$ , on aura dans la molécule un changement des niveaux transitionnels, électroniques, vibrationnels et rotationnels.
- Si par contre  $h\nu < E_n - E_m$ , il n'y a pas de transition électronique mais l'énergie absorbée peut provoquer une vibration et une rotation de la molécule, on aura un spectre vibration-rotation
- Si l'énergie est encore plus faible, elle ne peut provoquer qu'une rotation de la molécule.

En première approximation, l'énergie totale est :

$$E_T = E_{rot.} + E_{vib.} + E_{élect.} = E_v + E_J + E_n$$

Ces 3 énergies ne sont pas absolument et rigoureusement différentes. En fait, les atomes sont soumis à des forces centrifuges du fait de leur rotation et tout changement d'énergie de rotation peut provoquer une variation d'énergie de vibration et électronique.

Lorsqu'une molécule passe d'un niveau d'énergie électronique  $E_n$  à un autre  $E_n'$ , il passe d'un niveau d'énergie de vibration  $E_{vib}$  à un autre  $E_{vib}'$  et d'un niveau d'énergie de rotation  $E_{rot}$  à un autre  $E_{rot}'$  et on a :

$$h\nu = \Delta E_{elect.} + \Delta E_{vib.} + \Delta E_{rot}$$

$E_{électronique} \gg E_{vibrationnelle} \gg E_{rotationnelle}$

Pour un même niveau de vibration, on peut représenter plusieurs niveaux de rotation, le rapport entre niveau de vibration et niveau de rotation est de 1/100. De même pour passer d'un niveau électronique à un autre, il faut une énergie 100 plus grande que pour passer d'un niveau de vibration à un autre.

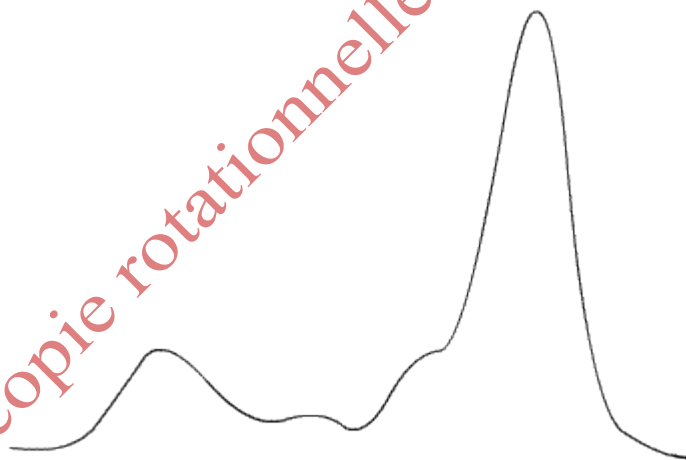
<http://eduscol.education.fr>

Les énergies absorbées par les molécules sont quantifiées et régies par des règles de sélection déterminées à partir de la mécanique quantique.

L'obtention des spectres électroniques se fait en utilisant des radiations électromagnétiques de fréquences élevées c'est-à-dire dans l'UV et le visible :

$$0,2 \mu\text{m} < \lambda < 0,8 \mu\text{m}.$$

On parle de spectroscopie ultraviolet-visible. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé à la longueur d'onde. Il apparaît souvent sous forme de bandes.



<http://www.sciences-en-ligne.com/>

- Pour obtenir les spectres de vibration c'est-à-dire pour faire passer une molécule d'un niveau de vibration à un autre on travaille dans le domaine de l'infrarouge proche donc :

$$2,5 \mu\text{m} < \lambda < 20 \mu\text{m}.$$

- Les spectres de rotation pure s'obtiennent dans l'IR lointain et les micro-ondes c'est-à-dire :

$$0,001\text{m} < \lambda < 100 \mu\text{m}$$

- Les ondes radio ( $\lambda > 1 \text{ m}$ ) permettent les transitions des états de spin nucléaires (RMN)

## II.2 Spectroscopie rotationnelle (spectre de rotation pure) dans l'IR lointain

### II.2.1 Cas des molécules diatomiques (rotateur rigide). (Rappels)

Le moment d'inertie  $I$  d'une molécule tournant autour d'un axe passant par son centre gravité  $G$  est :

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

$m_i$  masse d'un atome et  $r_i$  sa distance par rapport à l'axe.

**Rappel** : Le **moment d'inertie** quantifie la résistance d'un corps soumis à une mise en rotation c'est-à-dire à une **accélération angulaire**

Considérons une molécule diatomique  $A_1A_2$  libre dans l'espace de centre de gravité  $G$

Il résulte les propriétés suivantes :

- La quantité de mouvement totale de  $A_1A_2$  est la même que si toute la masse était concentrée en  $G$ .
- En absence d'interaction extérieure,  $G$  est soit au repos soit animé d'un mouvement rectiligne uniforme
- Toute rotation de la molécule sur elle-même ou toute vibration des 2 atomes s'effectue de façon que son barycentre soit immobile
- Tout mouvement de rotation de  $A_1A_2$  s'effectue autour d'un axe passant par  $G$  et tout mouvement de vibration le long de  $A_1A_2$  se fait en laissant  $G$  immobile.

*NB : Nous supposons le rotateur rigide  $A_1A_2$  (c'est-à-dire la distance  $A_1A_2$  des 2 centres des atomes invariable)*

Si nous considérons une molécule diatomique, nous avons :

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

Comme l'axe du mouvement passe par  $G$ , on a forcément :

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad \text{en posant } r_1 + r_2 = r_0$$

On a :

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r_0 \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r_0$$

D'où :

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu \cdot r_0^2$$

$\mu$  est la masse réduite du système avec :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}$$

Le moment d'inertie de notre système moléculaire équivaut à celui d'un corps de masse  $\mu$  placé à une distance  $r_0$  d'un axe et tournant avec une vitesse angulaire  $\omega$ .

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2$$

L'énergie d'un corps en rotation, autour de 3 axes est:

$$E_r = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2$$

En mécanique classique le moment angulaire d'un corps de moment d'inertie  $I_a$  et de vitesse angulaire  $\omega_a$  est :

$$p_a = I_a \cdot \omega_a$$

## II.2.2 Niveaux d'énergie du rotateur

Pour trouver les niveaux d'énergie de notre molécule, il faut résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E_r - V)\psi = 0$$

$V = 0$  puisque l'énergie potentielle de l'ensemble matériel est nulle

La résolution de l'équation montre que les seules valeurs possibles de  $E_r$  :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2\mu r_0^2} \times J(J+1) \text{ ou encore } E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \times J(J+1) \text{ avec } I = \mu r_0^2$$

$J$  est le nombre quantique de rotation :  $J = 0, 1, 2, \dots$ , des règles de sélection identiques à celles vues pour les atomes imposent :

$$\Delta J = \pm 1$$

La formule de Planck donne :

$$\Delta E_r = h\nu \text{ c'est à dire } \nu_r = \frac{\Delta E_r}{h} = [J'(J'+1) - J(J+1)] \frac{h}{8\pi^2 I}$$

Puisque  $J' = J \pm 1$

$$\nu_r = 2(J+1) \frac{h}{8\pi^2 I} = J' \frac{h}{4\pi^2 I}$$

D'où :

$$\Delta\nu_r = \frac{2h}{8\pi^2 I}$$

La différence  $\Delta\nu$  des fréquences de 2 raies consécutives d'un spectre de rotation pure est constante et est égale à :

$$\Delta\nu_r = \frac{2h}{8\pi^2 I}$$

Dans la pratique, les fréquences sont déterminées en fonction d'une constante, notée  $B$ , appelée *constante rotationnelle* c'est-à-dire :

$$\nu_{rJ} = 2(J+1) \frac{h}{8\pi^2 I} = 2(J+1)B \text{ avec } B = \frac{h}{8\pi^2 I} \text{ (Hz)}$$

$$\Delta\nu_r = 2B$$

$B$  est très souvent exprimé en nombre d'onde :

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = 2(J+1)B \text{ c'est à dire } B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \text{ (cm}^{-1} \text{ ou m}^{-1}\text{)}$$

Avec :  $\Delta J = \pm 1$

Il apparaît qu'un spectre de rotation est constitué de raies équidistantes, la séparation entre deux raies consécutives étant  $2B$ . Ainsi en mesurant l'espace entre 2 raies, on peut déterminer le moment d'inertie de la molécule et par conséquent la distance internucléaire.

Niveaux d'énergie et transition d'un rotateur rigide (<http://www.ens.ugac.ca>)

Spectre d'énergie d'un rotateur

Exemple :  $^{35}\text{HCl}$  absorbe dans l'IR vers  $\bar{\nu} = 2.10^4 \text{m}^{-1}$ , l'espacement entre les raies est de  $20,89 \text{cm}^{-1}$ . Donner le moment d'inertie et la distance internucléaire de cette molécule?

1) 4

NB : On observe un spectre de rotation pure que lorsque la molécule possède un moment dipolaire électrique permanent. En effet, lors de l'absorption ou de l'émission d'une radiation électromagnétique par une molécule, l'onde électromagnétique interagit avec le moment dipolaire, ce qui se traduit par l'apparition d'une raie. Ainsi les molécules diatomiques homonucléaires ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  ..... ) ainsi que les molécules symétriques linéaires n'ont pas de spectre de rotation.

NB : Il est habituel d'exprimer les énergies en utilisant des termes dits rotationnels  $F(J)$ .

$$F(J) = \frac{E_r}{h} = Bh \cdot J(J + 1) \text{ dimensions d'une fréquence}$$

Ou

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = B \cdot J(J + 1) \text{ dimensions d'un nombre d'onde}$$

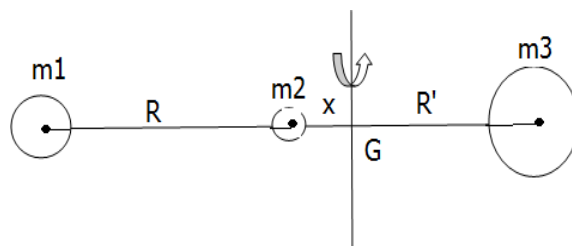
Les fréquences ou les nombres d'onde de transition sont donnés par :

$$\nu = F(J + 1) - F(J) = 2B \cdot J(J + 1) \quad B \text{ (Hz)}$$

Ou

$$\sigma = F(J + 1) - F(J) = 2B \cdot J(J + 1) \quad B \text{ (m}^{-1}\text{)}$$

### II.2.3 Molécule linéaire triatomique



Le moment d'inertie d'une molécule linéaire triatomique est donné par :

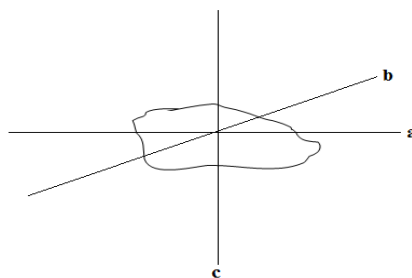
$$I = \frac{m_1 m_3}{m} (R + R')^2 + \frac{m_2}{m} (m_1 R^2 + m_3 R'^2)$$

Avec  $m = m_1 + m_2 + m_3$

Dans ce type de molécule, il ya deux distances à déterminer  $R$  et  $R'$ . Pour résoudre ce genre de problème on utilise des molécules isotopiquement différentes (par exemple en substituant H au deutérium (HCN). En effet, si on remplace un atome par son isotope, le produit obtenu est chimiquement identique au produit initial et la distance internucléaire varie peu. Mais le changement de masse entraîne une modification du moment d'inertie et de la constante B

### II.2.4 Spectres de rotation des molécules polyatomiques

Tout corps possède 3 axes principaux d'inertie  $a$ ,  $b$  et  $c$  passant par le centre de masse et perpendiculaires 2 à 2. L'axe  $c$  est tel que le moment d'inertie du corps est maximal, l'axe  $a$  correspond à la valeur minimale du moment d'inertie. Les moments  $I_a$ ,  $I_b$  et  $I_c$  sont appelés moments principaux d'inertie du corps, on a :  $I_a \leq I_b \leq I_c$



En fonction de leur symétrie, il existe différents types de rotateurs moléculaires : linéaires, sphériques, symétriques et asymétriques.

*Classement des rotateurs*

a) *Rotateur sphérique (CH<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>...)*

Lorsque  $I_a = I_b = I_c = I$ , on a une molécule à symétrie sphérique, l'énergie de la molécule est alors :

$$E_r = \frac{1}{2I} p^2 \quad \text{avec } p^2 = p_a^2 + p_b^2 + p_c^2$$

$p$  est l'amplitude du moment angulaire or celle-ci est quantifiée et  $p = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ , d'où

$$E_{r,J} = \frac{1}{2I} J(J+1)\hbar^2 = hBJ(J+1) \quad B(\text{Hz}) \quad \text{avec } J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{ou } E_{r,J} = hBcJ(J+1) \quad B(\text{en m})^{-1}$$

La distance entre deux niveaux rotationnels successifs est :

$$\Delta E_{r,J} = hB[(J+1) + (J+2) - J(J+1)]$$

$$\Delta E_{r,J} = 2hB(J+1)$$

$$\nu = \frac{\Delta E_{r,J}}{h} = 2B(J+1) \quad \text{et} \quad \sigma = 2\frac{B}{c}(J+1) \quad B \text{ (Hz)}$$

Entre deux raies consécutives on a :

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

Cette distance diminue lorsque I augmente, les grosses molécules ont des moments d'inertie très rapprochés.

b) **Molécules symétriques** ( $CH_3Cl$ ,  $NH_3$ ,  $PCl_5$ ...): Il existe deux types de molécule à topologie symétrique en fonction des moments principaux d'inertie, si :

1) -  $I_c = I_b > I_a$ , la molécule (a) est un rotateur symétrique allongé ou toupies symétriques **prolates** (ou oblongues) ayant la forme d'un ballon de rugby

[www. http://what-when-how.com/](http://what-when-how.com/)

a)

b)

$2I_c > I_b = I_a$ , la molécule (b) est un rotateur symétrique aplati : toupies symétriques **oblates** (ou aplaties) ayant la forme d'un palet de curling ( $BF_3$  ; benzène...).

*C'est le cas des cylindres.*

Prenons le 2<sup>nd</sup> cas sachant que l'on peut en déduire le premier.

Supposons que  $I_c$  soit dirigé suivant l'axe (oz)

On a :

$$E_r = \frac{1}{2} \left( \frac{p_a^2}{I_a} + \frac{p_b^2}{I_b} \right) + \frac{1}{2} \frac{p_z^2}{I_z} = \frac{1}{2I} (p_a^2 + p_b^2 + p_z^2) - \frac{1}{2I} p_z^2 + \frac{1}{2} \frac{p_z^2}{I_z}$$

$$E_r = \frac{p^2}{2I} + \frac{p_z^2}{2} \left( \frac{1}{I_z} - \frac{1}{I} \right)$$

p est quantifié et est égal :  $p = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ .

La théorie quantique limite les valeurs possibles de  $p_z$  correspondant à la projection de p suivant l'axe (oz) et  $p_z = K\hbar$ ; (K est le nombre quantique traduisant une projection sur un axe de la molécule)

d'où

$$E_r = hBJ(J+1) + (A-B)k^2h \quad \begin{cases} J = 0, 1, 2, \dots \\ K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{cases}$$

Avec :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad \text{et} \quad A = \frac{h}{8\pi^2 I_z}$$

**NB :** Les valeurs négatives et positives de K correspondent au fait que la molécule peut tourner autour de son axe principal dans le sens direct ou dans le sens inverse.

L'énergie de rotation dépend de la façon dont est réparti le moment angulaire total, ce qui fait que  $K$  intervient notablement dans le mouvement de la molécule.

Si  $K$  grand c'est  $K \approx \pm J$ , alors la plus grande partie de la rotation est concentrée sur l'axe de symétrie

Si  $K = 0$ , on a un retournement du cylindre c'est-à-dire que le mouvement de la molécule à entièrement lieu autour d'un axe perpendiculaire à son axe de symétrie

#### *Molécules asymétriques*

Les niveaux d'énergie et les spectres de rotation des molécules asymétriques c'est-à-dire celles qui ont leurs 3 moments d'inertie différents (exemple  $H_2O$ ) sont très complexes. Cependant, on les étudie en supposant que soit, qu'elles se comportent comme des rotateurs allongé ( $I_b = I_c$ ) ou comme des rotateurs aplatis ( $I_b = I_a$ )

a) **Molécules linéaires** : Pour les molécules linéaires telles que  $HCN$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ..., le moment d'inertie par rapport à l'axe  $a$  est nul (axe internucléaire) et les 2 axes  $b$  et  $c$  peuvent prendre n'importe quelle direction perpendiculaire à l'axe  $a$ . L'ensemble du moment angulaire est porté par un axe perpendiculaire à l'axe  $a$ . On a la même chose que dans le cas précédent en faisant  $K = 0$ .

$$E_r = hBJ(J + 1) \quad \text{avec } J = 0, 1, 2, \dots$$

Les niveaux d'énergie ont la même disposition que pour les molécules diatomiques mais ils sont plus rapprochés du fait des masses réduites plus importantes donc des moments d'inertie plus importants.

### **II.2.5 Transitions rotationnelles et intensités des transitions**

#### **a) Transitions rotationnelles**

Les valeurs les plus fréquentes de  $B$  qui sont de l'ordre de  $10^{-3}m^{-1}$ , font que les spectres de la spectroscopie de rotation pure sont observés dans le domaine des micro-ondes et l'IR lointain.

Pour qu'une molécule puisse avoir un spectre de rotation pure, elle doit posséder un moment dipolaire permanent. Les molécules sphériques et les molécules diatomiques homonucléaires n'ont pas de spectre de rotation pure.

- Une molécule symétrique a nécessairement son moment dipolaire aligné avec son axe de symétrie (sinon elle ne serait pas de symétrie axiale). Une rotation autour de cet axe ne donne donc aucun spectre de rotation pure. Cependant, elle peut être excitée par un mouvement de retournement.

Quand une molécule émet un photon au cours d'une transition rotationnelle, son moment angulaire varie pour compenser cette perte. Le moment angulaire du photon équivaut à une unité de moment angulaire c'est-à-dire que le moment angulaire de la molécule doit varier d'une unité et :



$$\Delta J = \pm 1 \begin{cases} \text{Entre un niveau } J \text{ et } J + 1 \text{ en absorption} \\ \text{Entre un niveau } J \text{ et } J - 1 \text{ en émission} \end{cases}$$

Les fréquences permises par absorption pour une transition  $J \rightarrow J+1$  sont alors :

$$\nu = 2B \cdot h \cdot (J + 1) \quad \text{avec } J = 0; 1; 2; \dots \dots \dots$$

**b) Intensité des raies et population des niveaux**

Quand on considère un spectre de raies, on note une différence dans les intensités de celles-ci. Certaines sont intenses, d'autres faibles. Des raies attendues n'existent pas et des raies non espérées apparaissent. En fait, l'intensité d'une raie dépend essentiellement des 2 peuplements relatifs des 2 états quantiques impliqués dans la transition.

<http://gfev.univ-tln.fr>

Ces peuplements relatifs sont donnés par la loi de Boltzmann (pour une transition entre J et J')

$$\frac{N_J}{N_{J'}} = \frac{2J + 1}{2J' + 1} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2IkT}[J(J+1) - J'(J'+1)]} = (2J + 1) e^{-\frac{hB}{kT}[J(J+1) - J'(J'+1)]}$$

Les spectres de raies en absorption que nous observons proviennent principalement de molécules à l'état fondamental du fait que le premier état excité est à des fréquences très élevées par rapport à l'état fondamental ainsi les autres états ne sont pas suffisamment peuplés.

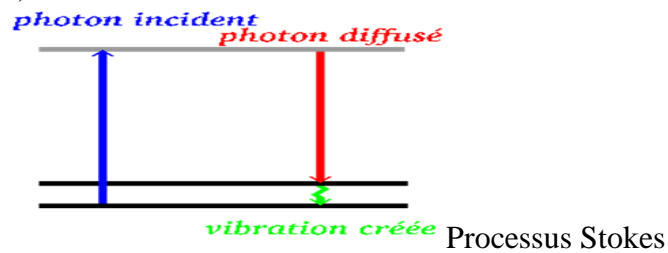
$$\frac{N_J}{N_{J=0}} = (2J + 1) e^{-\frac{E_J}{kT}} = (2J + 1) e^{-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2I kT}}$$

Lorsqu'on trace la courbe  $\frac{N_J}{N_{J=0}} = f(J)$ , on voit que celle-ci passe par un maximum  $J_{\max}$  ce qui signifie que la population des états rotationnels ne décroît pas de façon continue quand leurs énergies augmentent.

**II.2.6 Spectroscopie Raman**

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Les photons incidents sont transmis, ou absorbés ou réfléchis ou subissent l'effet Raman c'est-à-dire qu'ils

prennent ou cèdent un peu d'énergie aux atomes qu'ils ont impactés. Leur énergie ayant changé, la longueur d'onde de ces photons est modifiée, à la hausse ou à la baisse. Leur énergie sert à engendrer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié.



La diffusion Raman est la diffusion inélastique d'un photon par un milieu. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue deux cas :

- décalage Stokes: la lumière est décalée vers le rouge (plus grande longueur d'onde, plus petite énergie).
- décalage anti-Stokes : la lumière est décalée vers le bleu (plus courte longueur d'onde, plus grande énergie).

S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon incident, alors la diffusion est élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée. On parle alors de diffusion Rayleigh.

Soient  $\nu_0$  et  $\nu_{dif}$ , les fréquences du photon incident et de celui ayant subi l'effet Raman et  $E_a$  et  $E_b$  les énergies de la molécule avant et après la diffusion du photon. La conservation de l'énergie donne :

$$h\nu_0 + E_a = h\nu_{dif} + E_b \text{ or } \Delta E = E_b - E_a = h(\nu_0 - \nu_{dif}) = h \cdot \Delta\nu$$

La différence d'énergie  $\Delta E$  correspond à la différence d'énergie entre 2 états stationnaires de la molécule. La détermination des déplacements Raman  $\Delta\nu$  donne les différences des niveaux d'énergie moléculaire.

Les règles de sélection montrent que les molécules à topologie sphérique n'ont pas de spectres Raman de rotation pure tandis que les molécules symétriques ou asymétriques donnent des spectres Raman.

NB : Dans le cas de l'effet RAMAN, ce qui est requis est une variation, non pas du moment dipolaire, mais plutôt de la **polarisabilité de la molécule** En raison de leur symétrie, les

molécules diatomiques homonucléaires ont un moment dipolaire nul. Cependant leur polarisabilité varie avec le niveau d'énergie de vibration. Bien qu'elles n'absorbent pas dans l'infrarouge, ces molécules présentent un spectre Raman, tout comme les molécules hétéronucléaires.

La règle de sélection en spectroscopie Raman est :  $\Delta J = \pm 2$ .

L'intervalle entre deux raies consécutives vaut **4B**.

*Raies Stokes :*

Pour une transition  $J \rightarrow J' = J+2$

$$E_J = BhJ(J + 1)$$

$$\Delta E = E_{J'} - E_J = Bh[(J + 2)(J + 3) - J(J + 1)]$$

$$\Delta E = Bh[J^2 + 5J + 6 - J^2 - J]$$

$$\Delta E = 2Bh(2J + 3)$$

La fréquence de la rotation est alors :

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = 2B(2J + 3)$$

Entre 2 raies consécutives, on a :

$$\Delta\nu = 4B$$

Si la molécule gagne de l'énergie au détriment du photon incident de fréquence  $\nu_0$  et qui va diffuser avec une fréquence  $\nu_s$ , on a :

$$h\nu_s = h\nu_0 - \Delta E = h\nu_0 - 2hB(2J + 3)$$

$$\nu_s = \nu_0 - 2B(2J + 3)$$

Quand la molécule effectue une transition avec  $\Delta J = +2$  elle passe dans un état rotationnel plus élevé et la lumière émergente a une fréquence plus basse : ces transitions correspondent aux raies Stokes du spectre.

Ces raies apparaissent à des fréquences inférieures à celle de la lumière incidente et les écarts sont 6B, 10B, 14B, etc... L'intensité est faible aux grandes valeurs de J car ces états sont peu peuplés.

Pour une transition avec  $J \rightarrow J' = J - 2$  c'est-à-dire  $\Delta J = -2$ ,

$$\Delta E = E_J - E_{J'} = Bh[J(J + 1) - (J - 2)(J - 1)]$$

$$\Delta E = 2Bh(2J - 1)$$

La fréquence de la rotation est alors :

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = 2B(2J - 1)$$

Le photon récupère l'excès d'énergie et sort avec une fréquence plus élevée, c'est-à-dire :

$$h\nu_A = h\nu_0 + \Delta E = h\nu_0 + 2Bh(2J - 1)$$

$$\nu_A = \nu_0 + 2B(2J - 1)$$

La molécule effectue une transition avec  $\Delta J = -2$  elle passe dans un état rotationnel moins élevé et la lumière émergente a une fréquence plus élevée : ces transitions correspondent aux raies anti-Stokes du spectre.

Ces raies sont situées à 6B, 10B, 14B, du côté haute fréquence de la lumière incidente

### II.2.6 Distorsion centrifuge

Comme une molécule n'est pas vraiment un rotateur rigide, la distance internucléaire augmente très légèrement avec l'augmentation de l'énergie de rotation : c'est la distorsion centrifuge. Cette distorsion centrifuge augmente le moment d'inertie et diminue donc l'énergie de rotation de la molécule qui ainsi est inférieure à celle d'un rotateur rigide.

L'énergie de rotation, en tenant compte de ce phénomène, est alors :

$$E_{rJ} = hBJ(J + 1) - hDJ^2(J + 1)^2$$

D : constante de distorsion centrifuge qui est une constante positive très petite.

En général la constante de distorsion centrifuge est négligeable devant la constante de rotation B.

Spectroscopie rotationnelle - M. GUENE - MERO