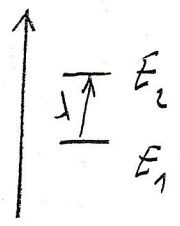


TD spectroscopies

TD-1



$E = K + V$

élastique : K est conservée

$k_B T \sim \frac{1}{40} eV$

Doppler

$\cdot \frac{v}{c}$ x observateur

$v' = \frac{v}{1 - \frac{v}{c}}$ si la source s'éloigne $v' = \frac{v}{1 + \frac{v}{c}}$

vitese moyenne $v \sim \sqrt{\frac{kT}{M}} \sim 300 \text{ m/s}^{-1}$

calcul de l'effet Doppler $\frac{\Delta v}{v} \sim \frac{v}{c}$

$\Delta v = v \sqrt{\frac{kT}{M}}$

pour Na $\lambda \sim 5890 \text{ \AA}$, $\Delta v \sim 1700 \text{ MHz}$ soit $\Delta(\frac{1}{\lambda}) \sim 0.06 \text{ cm}^{-1}$

→ nécessité d'une résolution suffisante

Moments de transition

$k_E = \frac{p^2}{2m}$ $k_r = \frac{J^2}{2I}$ $p \sim J$ et $m \sim I$

$E_r = \hbar \omega \frac{r(r+1)}{2}$ $E_r = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$ $F(J) = B J(J+1)$

avec $k_B B = \frac{\hbar^2}{2I} = \text{puissance d'énergie}$

Si on change d'isotope, B est modifié

(2)

$$B \sim \frac{1}{I} \text{ et } I = \mu R^2 \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$B \sim 10 \text{ cm}^{-1} \\ \omega \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$$

Rotor rigide

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad \hat{H} = \frac{J_x^2 + J_y^2}{2I_{\perp}} + \frac{J_z^2}{2I_{\parallel}}$$

$$\hat{H} = \frac{J^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) J_z^2$$

$$F(J, k) = B J(J+1) + (A-B) k^2 \quad A = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 I_{\parallel}} \quad B = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 I_{\perp}}$$

↑ terme dominant si $k \ll 0, I_{\perp}$ ← terme dominant si $k \sim J, I_{\parallel}$

$$g_{\text{sym}} = \underbrace{2(2J+1)}_{\substack{\uparrow \\ \pm k \\ \text{axe du labo}}} \quad \text{ou } 2J+1 \quad (k=0)$$

$$\boxed{g_{\text{linéaire}} = 2J+1} \quad (k=0)$$

$$g_{\text{pléique}} = (2J+1)^2 \quad A \rightarrow B, \text{ dégénérescence en } k \rightarrow 2J+1 \\ M_J \rightarrow 2J+1$$

$$Q_{\nu} = \frac{\hbar \omega}{k} \quad Q_{\nu} = \frac{\hbar^2}{2Ik}$$

$$\frac{\partial F}{\partial J} = 0 \rightarrow J_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2T}{Q_{\text{rot}}}} - \frac{1}{2} \quad \text{niveau le plus peuplé}$$

Moments de transition

$$D = d_0 + d_1 (R - R_{eq})$$

$d_0 = D (R = R_{eq})$ moment permanent

$d_1 = \frac{\partial D}{\partial R}$ lié à la rotation par exemple

Si $A=B$, pas de spectro rotationnelle car $d_0 = 0$

et $d_1 = 0$

• si $d_0 \neq 0$ $\langle l_m | z | l' m' \rangle \neq 0$

le dipôle fluctue par rotation

• si $d_1 \neq 0$, dipôle fluctuant par vibration

TD 2

Etude de spectres

KCl

$$7688 \text{ MHz}$$

$$\Delta E = E_{J=1} - E_{J=0} = 2B$$

d'où $r \approx 1,6 \text{ \AA}$

$$\frac{N(1)}{N(0)} = \frac{g(1)}{g(0)} e^{-F \Delta E} \approx 0,4 \text{ à } 300 \text{ K}$$

CO masse réduites $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$: 6,8; 7,13; 7,20

d'où $2B = 3,85$; $3,69$; $3,67$ en $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
 cm^{-1}

$\Delta(2B) \approx 0,15 \text{ cm}^{-1}$

qui fixe la résolution
Mais on peut augmenter J!

HBr : 3 raies connues

$$\Delta E = 2B(J+1) \text{ si transition } J \rightarrow J+1$$

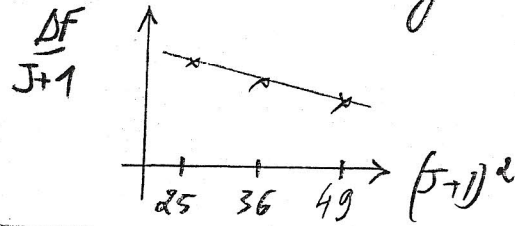
→ l'écart entre 2 raies est $2B$ (si $D \approx 0$)

$$\text{donc } B \approx \frac{16,8}{2} \text{ cm}^{-1}$$

On identifie ainsi les transitions $4 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 6$ et $6 \rightarrow 7$.

Ensuite : $F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$

En traçant $\frac{\Delta F}{J+1}$ en fonction de $(J+1)^2$, la pente donne $-4D$, et l'ordonnée à l'origine $2B$.



$B = 8,4 \text{ cm}^{-1}$ et $D = 3,71 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

$\frac{D}{B} \approx 10^{-4}$: correction centrifuge

Puis r connaissant $I \approx \frac{1}{B}$ $r = 1,4 \text{ \AA}$

BrF et CS : mêmes exercices, avec d'autres unités

Distorsion centrifuge

$$F(J) = B \underbrace{J(J+1)}_{\hat{J}^2} - D \underbrace{[J(J+1)]^2}_{\hat{J}^4} \text{ origine ?}$$

rappel : $\hat{J} = \mu R^2 \omega$ $I = \mu R^2$

⑤

$$\begin{matrix} \uparrow \\ \delta \uparrow \\ \downarrow \end{matrix} \quad \mu R \omega^2 = k(R - R_0) \quad (\sum \vec{F} = \vec{0})$$

centrifuge

d'où $R \approx R_0 \left(1 + \frac{\mu \omega^2}{k}\right)$

Avec $\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$ il vient : $\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2\mu R^2} + \frac{\hat{J}^4}{4k\mu^2 R^6}$

En développant, $\frac{1}{R^2} \approx \frac{1}{R_0^2} \left(1 - \frac{2\mu\omega^2}{k}\right)$

donc $\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2\mu R_0^2} - \frac{\hat{J}^4}{4k\mu^2 R_0^6}$

$B(J+1) \quad D J^2(J+1)^2$

$$D = \frac{h^3}{4\pi^2 k c \mu^2 R_0^6} \quad (\text{cm}^{-1})$$

et $\boxed{V_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3}$

Rq : $D \approx \frac{1}{k}$, si le ressort est "dur", pas de distorsion : OK.

• les niveaux se resserrent d'autant plus que J augmente. Le modèle atteint ses limites si $V_J \approx 0$ soit $\frac{B}{D} \approx (J+1)^2$. Avec $\frac{B}{D} \approx 10^4$ (exercice précédent), il vient $J \approx 100$. La dissociation est atteinte !

Spectroscopie vibrationnelle

- cas harmonique : $D_{v'v} = \pm 1 \leftarrow \langle v' | r | v \rangle \neq 0$
- si non harmonique $D_{v'v}$ quelconque.

En effet, $\mu = \mu_0 + \frac{\partial \mu}{\partial r} \Delta r + \frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} (\Delta r)^2$ $\mu_{v'v'} \neq 0$

noté que $|v'-v| = 1, 2, \dots \leftarrow$ "harmonique"

Anharmonicité

$$V_{eff} = \underbrace{V(r)}_{\text{vibrationnel}} + \underbrace{\frac{l(l+1)}{2\mu r^2}}_{\text{rotationnel}}$$

On écrit $V(r) = -V_0 + f(r-r_0)^2 - g(r-r_0)^3$ (voir Cohen-T)

terme rotationnel: $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_0^2} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{\mu r_0^3} (r-r_0) + \frac{3l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_0^4} (r-r_0)^2$

$B l(l+1) \ll \hbar \omega$

→ le potentiel centrifuge varie peu par rapport à $V(r)$
 calcul de $\Delta r = \tilde{r}_e - r_e =$ déplacement de la position d'équilibre.

$$\frac{dV_{eff}}{dr} = 0 \Rightarrow 2f(\tilde{r}_e - r_e) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{\mu r_e^3} \quad \Delta r = \frac{B l(l+1)}{f r_e} \gg 0!$$

d'où $V_{eff}(\tilde{r}_e) = -V_0 + B l(l+1) - D_e \left[\frac{l(l+1)}{r_e} \right]^2$

Si on réécrit un développement de V_{eff} autour de \tilde{r}_e :

$$V_{eff}(r) = V_{eff}(\tilde{r}_e) + f'(r-\tilde{r}_e) + \dots \quad \text{et } 2f' = \left. \frac{\partial^2 V_{eff}}{\partial r^2} \right|_{r=\tilde{r}_e}$$

d'où $2f' = 2f - 3g(\tilde{r}_e - r_e) + 3 \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^4}$

et $\Delta r = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu f r_e^3}$

$$\frac{2f'}{\mu} = \frac{2f}{\mu} \left[1 - \frac{3g}{2f} (\tilde{r}_e - r_e) \right]$$

avec $\omega' = \omega - 2\pi \alpha_e l(l+1)$

$$\alpha_e = \frac{3\hbar^2 \omega}{8\pi \mu r_e^3 f} \left(\frac{g}{f} - \frac{1}{r_e} \right)$$

Finalment, en écrivant $(v+\frac{1}{2}) \hbar \omega' + B \hbar l(l+1) =$
 $(v+\frac{1}{2}) \hbar \omega + B_v \hbar l(l+1)$, il vient

$$B_v = B - \alpha \underbrace{\left(v + \frac{1}{2} \right)}_{\text{comptage ro vibration}}$$

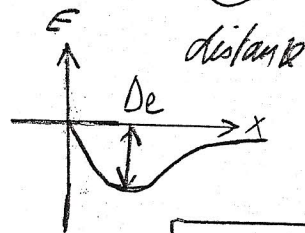
comptage ro vibration

Potentiel de Morse

$$V = h c D_e (1 - e^{-ax})^2$$

$$D_e = \frac{1}{2} k \left(\frac{1}{a} \right)^2 \text{ avec les unités!}$$

donc $a = \sqrt{\frac{k'}{2D_e}}$



$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega - \underbrace{\left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar \omega x_e}_{\text{rensement des niveaux}}$$

$$\omega x_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu}$$

N_{\max} est tel que $\frac{dE_v}{dv} = 0$ soit

$$N_{\max} = \frac{h c D_e}{\hbar \omega x_e} - \frac{1}{2}$$

donc $N_{\max} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$

$D_0 = D_e - E_0$ avec $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(1 - \frac{x_e}{2} \right)$
 énergie de dissociation (zéro point energy)

Étude du spectre de NO

(8)

$$\begin{aligned} \text{Transitions } \underline{J \rightarrow J+1} & \quad G_R(J) = B_1 (J+1)(J+2) - B_0 J(J+1) \\ \underline{J \rightarrow J-1} & \quad G_P(J) = B_1 (J-1)J - B_0 J(J+1) \end{aligned}$$

Par différence, $G_R(J) - G_P(J) = B_1 [(J+1)(J+2) - (J-1)J]$

avec $J=7$ $\begin{pmatrix} 7 \rightarrow 8 \\ 7 \rightarrow 6 \end{pmatrix} \rightarrow \boxed{B_1 = 1,66 \text{ cm}^{-1}}$

De même avec $J-1 \rightarrow \underline{J}$ et $J+1 \rightarrow \underline{J}$
 $J=8 \rightarrow \boxed{B_0 = 1,69 \text{ cm}^{-1}}$

$B_1 < B_0$ donc $r_1 > r_0$: OK!

Étude des harmoniques :

$$\begin{aligned} (1) \Delta E (1 \leftarrow 0) &= \frac{3}{2} h\nu - \left(\frac{3}{2}\right)^2 h\nu x_e - \frac{1}{2} h\nu - \left(\frac{1}{2}\right)^2 h\nu x_e \\ &= h\nu (1 - 2x_e) = 1875 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$(2) \Delta E (2 \leftarrow 0) = 2 h\nu (1 - 3x_e) = 3724 \text{ cm}^{-1}$$

Rq: $\Delta E (2 \leftarrow 0) \sim 2 \Delta E (1 \leftarrow 0)$ bien sûr!

2 équations (1) et (2) et 2 inconnues ν et x_e :

$$\boxed{\begin{aligned} \nu &= 1900 \text{ cm}^{-1} \\ x_e &= 0,7\% \end{aligned}}$$

De x_e , on évalue $\boxed{N_{\text{max}} \sim 73}$ puis $\boxed{D_e = 8,6 \text{ eV}}$