

Rotation des molécules polyatomiques

1. GENERALITES

La molécule diatomique tourne sur elle-même. Qu'en est-il d'une molécule polyatomique? Est-ce que les lois, la quantification des niveaux d'énergie, les règles de sélection sont conservées? L'utilisation de la mécanique quantique est-elle toujours aussi féconde dans la détermination de la structure moléculaire? Que se passe-t-il si l'on applique un champ électrique important aux molécules en même temps que l'excitation infrarouge?

II. Molécules polyatomiques linéaires

Le modèle mécanique choisi pour représenter la molécule diatomique peut s'étendre aux molécules polyatomiques linéaires. La mécanique quantique permet de la même façon d'obtenir les niveaux d'énergie de rotation possibles. La formule est identique à celle correspondant aux molécules diatomiques :

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

soit le terme spectral :

$$F(J) = BJ(J+1) \quad \text{où} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

I est le moment d'inertie de la molécule (il est unique).

Les niveaux d'énergie ont la même disposition que dans les molécules diatomiques. Cependant, avec l'augmentation du nombre d'atomes et l'accroissement de la longueur des molécules, le moment d'inertie s'accroît, ce qui se traduit par une diminution de la constante de rotation B (tableau 1). Les niveaux sont donc de plus en plus rapprochés; les transitions correspondent à des quanta dont les fréquences sont de plus en plus loin dans le domaine des hyperfréquences. C'est dans la région correspondant à des longueurs d'onde de 1 mm à 10 cm (fréquences de 3×10^5 MHz à 3×10^3 MHz) que la plupart des études sur les molécules polyatomiques linéaires ont été effectuées.

Tableau 1. Quelques valeurs de la constante de rotation de molécules linéaires.

Molécule	$B(\text{cm}^{-1})$	Molécule	$B(\text{cm}^{-1})$
$\text{H}-^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	1,478 705	$^{35}\text{Cl}-^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	0,199 231
$^{16}\text{O}=\text{C}=\text{S}$	0,202 923	$\text{H}-^{12}\text{C}^{12}\text{C}-^{35}\text{Cl}$	0,189 666 8

La nécessaire variation du moment dipolaire permanent lors d'une transition se traduit par une règle de sélection qui est encore $\Delta J = \pm 1$, ainsi que par le fait que, tout comme les molécules diatomiques homonucléaires, les molécules symétriques comme le bioxyde de carbone (CO_2) ou l'acétylène (C_2H_2) ne présentent pas de spectre de rotation pure.

Un problème différent se pose cependant. Alors que pour une molécule diatomique il est possible de déterminer la distance internucléaire à partir du moment d'inertie, ici nous obtenons un seul moment d'inertie et nous avons au moins deux distances internucléaires à déterminer (en fait, $n - 1$ pour une molécule comptant n atomes).

On peut résoudre ce problème en considérant les molécules isotopiques. La substitution isotopique permet d'obtenir autant de moments d'inertie qu'il y a de molécules isotopiques disponibles.

Prenons par exemple la molécule $\text{O}=\text{C}=\text{S}$. On observe les spectres de rotation pure de $^{16}\text{O}=\text{C}=\text{S}$ et de $^{16}\text{O}=\text{C}=\text{S}$. On en déduit B dans chaque cas, d'où I qui, d'après le modèle mécanique, est relié aux deux distances internucléaires, que l'on peut ainsi déterminer. On peut vérifier ensuite en effectuant le même calcul avec un autre couple, par exemple $^{18}\text{O}=\text{C}=\text{S}$, $^{16}\text{O}=\text{C}=\text{S}$, $^{16}\text{O}=\text{C}=\text{S}$, etc., que les distances internucléaires varient peu ou pas avec la composition isotopique (voir le tableau 2).

Tableau 2. Effet de la substitution isotopique sur les paramètres géométriques de $\text{O}=\text{C}=\text{S}$ [1].

Paires de molécules		Distances internucléaires (nm)	
masses de O, C et S		C=O	C=S
16 12 32	16 12 34	0,1165	0,1558
16 12 32	16 13 32	0,1163	0,1559
16 12 34	16 13 34	0,1163	0,1559
16 12 32	18 12 32	0,1155	0,1565

Ce résultat n'est pas étonnant puisque la liaison est déterminée essentiellement par le nuage électronique qui ne change pas au cours de la substitution isotopique. Le tableau doit se lire ligne par ligne : les constantes B sont obtenues pour deux molécules isotopiques (colonnes 1 et 2). Cela permet d'obtenir les longueurs de liaisons apparaissant sur la même ligne (colonnes 3 et 4).

Illustrons ce procédé au moyen de l'exemple d'une molécule triatomique linéaire (figure 1). Comme il n'y a que deux liaisons dont il faut déterminer la longueur, deux molécules isotopiquement différentes suffiront pour obtenir les deux équations nécessaires à la connaissance complète de la géométrie moléculaire

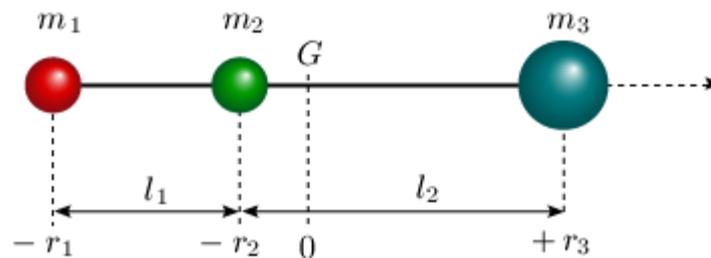


Figure 1. Molécule triatomique linéaire.

Les distances internucléaires (les inconnues) sont l_1 et l_2 .

On désire obtenir une expression reliant ces deux inconnues au moment d'inertie. Celui-ci est donné par :

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 + m_3 r_3^2$$

D'après la figure, on a :

$$r_1 = l_1 + l_2 - r_3 \quad \text{et} \quad r_2 = l_2 - r_3$$

On sait, en outre, que la position du centre de masse G est déterminée par le fait que la somme des moments par rapport à ce point doit être nulle : $\sum_i m_i r_i = 0$. Plaçons la molécule sur un axe tel que l'origine de cet axe coïncide avec le centre de masse G , ce qui permet d'écrire :

$$\sum_i m_i r_i = -m_1 r_1 - m_2 r_2 + m_3 r_3 = 0$$

On substitue dans cette équation les expressions de r_1 et r_2 établies plus haut :

$$-m_1(l_1 + l_2 - r_3) - m_2(l_2 - r_3) + m_3 r_3 = 0$$

$$-m_1(l_1 + l_2) - m_2 l_2 + m_1 r_3 + m_2 r_3 + m_3 r_3 = 0$$

pour obtenir finalement :

$$r_3 = \frac{m_1(l_1 + l_2) + m_2 l_2}{m_1 + m_2 + m_3}$$

En portant cette expression et celles de r_1 et r_2 établies plus haut dans l'expression du moment d'inertie, on obtient, après quelques manipulations algébriques, l'équation reliant le moment d'inertie aux distances internucléaires :

$$I = \frac{m_1 m_2 l_1^2 + m_2 m_3 l_2^2 + m_1 m_3 (l_1 + l_2)^2}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (1)$$

Rappelons que ces calculs ne sont valables que pour une molécule linéaire. Or, on ne peut déterminer à l'avance si la molécule est linéaire ou non. Il faut donc faire cette hypothèse a priori. Les résultats calculs de longueurs de liaisons fondés sur cette hypothèse montreront sa validité.

Le tableau 3 présente les valeurs obtenues à l'aide de cette technique pour quelques molécules linéaires comptant trois atomes ou plus.

Tableau 3. Paramètres géométriques de quelques molécules linéaires.

Molécules	Liaisons simples	r_e (nm)	Liaisons multiples	r_e (nm)
O=C=O			C=O	0,1162 ^(a)
H-C°N	C-H	0,1064	C°N	0,1156
H-N=O	N-H	0,1126	N=O	0,1191
Cl-C-N	C-Cl	0,1629	C-N	0,1163
Br-C°N	C-Br	0,1790	C°N	0,1159
H-C°C-Cl	C-H	0,1052	C°C	0,1211
	C-Cl	0,1632		
H-C°C-C°N	C-H	0,1057	C°N	0,1157
	C-C	0,1382	C°C	0,1203

a. Valeur obtenue à partir d'un spectre de rotation-vibration.

Moments d'inertie des molécules non linéaires (ou spatiales)

Le moment d'inertie d'une molécule rigide par rapport à un axe est donné par la relation :

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

où m_i est la masse de la particule i , elle-même située à la distance r_i de cet axe.

Une molécule non linéaire (ou spatiale) possède trois moments d'inertie évalués selon trois axes perpendiculaires appelés **axes principaux**. Dans le système de coordonnées cartésien, ces moments sont définis de la manière suivante :

- Relativement à l'axe principal Oz (par convention, l'axe de symétrie de la molécule) le moment d'inertie de la molécule est :

$$I_A = \sum_i m_i [(x_i - x_0)^2 + (y_i - y_0)^2]$$

- Relativement à l'axe principal Oy , le moment d'inertie de la molécule est :

$$I_B = \sum_i m_i [(x_i - x_0)^2 + (z_i - z_0)^2]$$

Relativement à l'axe principal Ox , le moment d'inertie de la molécule est :

$$I_C = \sum_i m_i [(y_i - y_0)^2 + (z_i - z_0)^2]$$

où i représente chacun des atomes constituant la molécule, x_i , y_i et z_i les coordonnées de l'atome i et x_0 , y_0 et z_0 les coordonnées du centre de masse.

Les molécules se divisent en trois catégories selon que leurs moments d'inertie possèdent une seule, deux ou trois valeurs différentes.

1. Molécules de type sphérique

Les molécules dont les trois moments d'inertie sont égaux sont dites de **type sphérique**. Les molécules de méthane (CH_4) et de soufre hexafluoré (SF_6) font partie de cette catégorie. Dans ces molécules, l'atome unique (carbone ou soufre) se trouve au centre de masse et les autres atomes (hydrogène ou fluor) sont à une distance r du centre de masse (figure 2). Dans ces conditions, on peut montrer que l'application des formules générales précédemment rapportées conduit à trois moments d'inertie égaux.

de cet axe de $360^\circ / N$, avec $N > 2$. Les deux moments d'inertie égaux sont perpendiculaires à cet axe de symétrie; leur valeur est justement appelée **moment d'inertie perpendiculaire**, notée I_{perp} , alors que l'autre est le **moment d'inertie parallèle**, noté I_{par} (ces moments sont équivalents, respectivement, aux moments I_B et I_A définis plus haut).

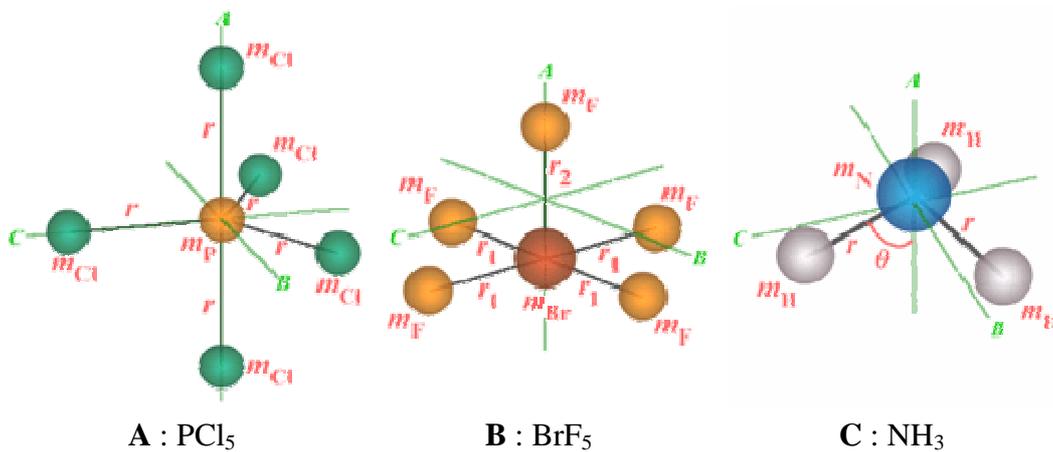


Figure 3. Molécules de type toupie symétrique.

Pour les molécules du type PCl₅, l'atome de phosphore est au centre d'un triangle constitué de trois atomes de chlore, les deux autres étant directement au-dessus et au-dessous de l'atome de phosphore (figure 3A). Les moments d'inertie sont donnés simplement par :

$$I_{\text{par}} = 3 m_{\text{Cl}} r^2$$

$$I_{\text{perp}} = 3/2 m_{\text{Cl}} r^2 + 2 m_{\text{Cl}} r'^2$$

Comme les longueurs r et r' sont voisines, on peut faire l'approximation suivante :

$$I_{\text{perp}} = 7/2 m_{\text{Cl}} r^2$$

Pour les molécules du type BrF₅, l'atome de brome est au centre d'un carré constitué de quatre atomes de fluor situés à une distance r_1 de l'atome de brome, le cinquième atome de fluor étant directement au-dessus de celui-ci, à une distance r_2 (figure 3B). Les formules sont dans ce cas un peu plus complexes :

$$I_{\text{par}} = 4 m_{\text{F}} r_1^2$$

$$I_{\text{perp}} = m_{\text{F}} \left[r_2^2 + 2r_1^2 - \frac{m_{\text{F}} r_2^2}{\sum m_i} \right]$$

$\sum m_i$ est la somme des masses des atomes, soit $m_{\text{Br}} + 5 m_{\text{F}}$.

Finalement, pour une molécule comme NH_3 (figure 3.C), les expressions des moments d'inertie sont :

$$I_{\text{par}} = 3 m_{\text{H}} r^2 \sin^2 \theta$$

$$I_{\text{perp}} = \frac{3}{2} m_{\text{H}} r^2 \left[1 + \frac{m_{\text{N}} - 3m_{\text{H}}}{\sum m_i} \cos^2 \theta \right]$$

θ est l'angle entre la liaison NH et l'axe de symétrie; il est relié à l'angle entre deux liaisons NH, noté HNH, par la relation suivante :

$$\sin^2 \theta = 2/3 (1 - \cos \text{HNH})$$

Mentionnons que les molécules planaires dotées d'une symétrie d'ordre $N > 2$, NO_3 par exemple, sont aussi des toupies symétriques; certaines constituent des cas particuliers des exemples décrits ci-dessus. Ainsi, le cas de NO_3 se ramène à celui de NH_3 avec $\theta = 90^\circ$.

Il faut aussi ajouter que certaines molécules et certains radicaux diatomiques font aussi partie des molécules de type toupie symétrique. Considérons par exemple une molécule telle que NO, qui possède un électron non apparié. Dans ce cas le nuage électronique n'a pas une symétrie complètement cylindrique. Il y a un mouvement très rapide des électrons autour de l'axe internucléaire. Le moment d'inertie des électrons est petit. Cependant, à cause de leur mouvement très rapide en comparaison de celui de chaque noyau, le vecteur moment cinétique le long de l'axe A est comparable en grandeur à celui le long des axes B et C.

III. Niveaux d'énergie des molécules spatiales

1. Molécules de type sphérique

Les molécules de type sphérique se traitent exactement de la même manière que les molécules diatomiques. Il n'y a qu'une seule constante rotationnelle B et le terme spectral est donné par :

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

D est la constante de distorsion centrifuge.

Le tableau 4 montre certains résultats numériques relatifs à des molécules de ce type.

Tableau 4. Constantes de rotation de quelques molécules de type sphérique.

Molécule	B (cm ⁻¹)	D (cm ⁻¹)
CH ₄	5,239 ± 0,002	1,05 ± 0,03 × 10 ⁻⁴
CF ₄	0,191 134 ± 0,000 017	4,7 ± 0,6 × 10 ⁻⁸
SF ₆	0,091 11 ± 0,000 05	0,16 ± 0,08 × 10 ⁻⁷

1. Molécules de type toupie symétrique

L'introduction de deux moments d'inertie distincts dans l'équation de Schrödinger conduit à la définition de deux nombres quantiques. Comme pour la spectroscopie micro-ondes, il est commode de garder le nombre quantique J pour représenter le moment cinétique total (vecteur \mathbf{P}). On ajoute un nombre quantique K pour le moment cinétique associé à la rotation selon l'axe de symétrie de la molécule (vecteur \mathbf{K}).

La combinaison vectorielle de ces moments cinétiques s'écrit :

$$\mathbf{P} = \mathbf{M} + \mathbf{K} \quad \text{avec} \quad |\mathbf{P}| > |\mathbf{K}|$$

Le vecteur \mathbf{M} est le moment cinétique associé à la rotation selon un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie; aucun nombre quantique ne lui est associé.

Ces vecteurs apparaissent sur l'animation de la figure 4 qui permet d'explorer, pour la molécule CH_3Cl , le lien entre les nombres quantiques J et K , le mouvement de la molécule et les vecteurs \mathbf{M} , \mathbf{K} et \mathbf{P} .

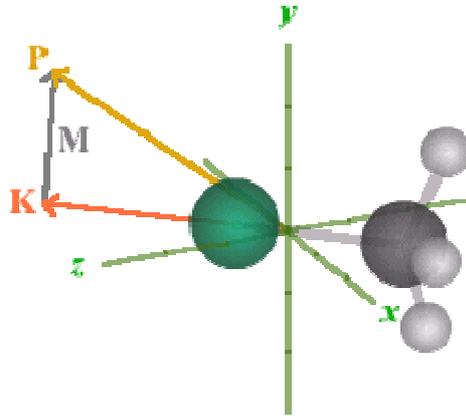


Figure 4. Exploration de la rotation d'une toupie symétrique : la molécule CH_3Cl .

La condition $|\mathbf{P}| > |\mathbf{K}|$ implique que $J(J+1) > K^2$: la valeur de J est nécessairement plus grande ou égale à K , ou encore la valeur de K est inférieure ou égale à J . En général, pour une valeur du moment cinétique total J , on voit que K peut prendre les valeurs suivantes :

$$K = J, J-1, J-2, 0, -(J-1), -J$$

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. Il existe donc pour un niveau J , $2J + 1$ valeurs de K . On dira que le niveau J est $2J + 1$ fois dégénéré.

En posant ω comme la valeur de la vitesse angulaire.

$$E = 1/2 I_A \omega_A^2 + 1/2 I_B \omega_B^2 + 1/2 I_C \omega_C^2$$

$$E = 1/2 I_A \omega_A^2 + I_B \omega_B^2 \quad \text{puisque} \quad I_B = I_C$$

$$\text{et (rappel : } E = P^2 / 2I)$$

$$E = P_A^2 / (2 I_A) + P_B^2 / I_B$$

P_A et P_B représentent les moments cinétiques par rapport aux axes A et B respectivement. Cependant,

$$P_A = K\hbar = K \frac{h}{2\pi} \quad \text{et} \quad P_A^2 = \frac{K^2 h^2}{4\pi^2}$$

$$P_B^2 + P_C^2 = 2 P_B^2 = M^2 (h/\pi)^2 = [J(J+1) - K^2] (h/2\pi)^2$$

Il s'ensuit que :

$$E = \frac{K^2 h^2}{2(4\pi^2)I_A} + [J(J+1) - K^2] \frac{h^2}{4\pi^2 I_B} \quad (2)$$

En se souvenant que $F(J) = E / hc$, ces valeurs étant exprimées en cm^{-1} , on peut écrire :

$$F(J) = \left[\frac{J(J+1)}{I_B} + \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right) K^2 \right] \frac{h}{8\pi^2 c} \quad (3)$$

Si l'on pose :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B} \quad \text{et} \quad A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} \quad (\text{en } \text{cm}^{-1})$$

on obtient, en substituant ces expressions dans l'équation précédente, le terme spectral :

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A - B) K^2 \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (4)$$

Les toupies symétriques se subdivisent en deux groupes selon que le moment d'inertie I_A (ou I_{par}), relatif à l'axe de symétrie de la molécule, est plus petit ou plus grand que le moment d'inertie I_B (ou I_{perp}) :

- A. Les toupies symétriques **prolates** (ou oblongues, à la manière d'une ballon de rugby ou de football américain): $I_A < I_B$;
- B. Les toupies symétriques **oblates** (ou aplaties, à la manière d'un palet de curling) : $I_A > I_B$.

Pour les toupies symétriques prolates, A est plus grand que B puisque I_A est plus petit que I_B . Le coefficient de K^2 dans l'équation 4, soit la différence $A - B$, est alors positif. Il en découle que les séries (verticales) de niveaux J associés à une même valeur de K seront déplacées en bloc vers le haut (figure 5.A), d'une quantité croissant avec la valeur de K . Au contraire, pour les toupies oblates, la différence $A - B$ est négative. Les séries de niveaux J seront donc cette fois décalées vers le bas (figure 5.B).

On remarquera également dans la figure l'absence, dans toutes les séries, de niveaux avec J plus petit que K .

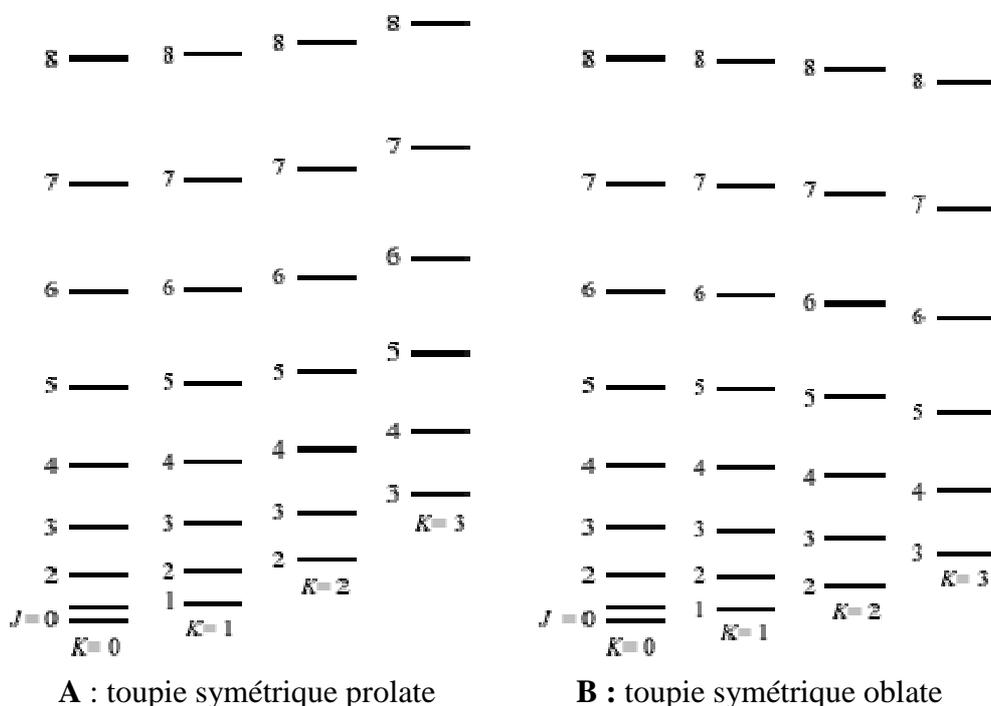


Figure 5. Positionnement relatif des niveaux d'énergie des molécules de type toupie symétrique prolates et oblates.

IV. Le spectre des molécules non linéaires

1. Toupies de type sphérique

En vertu de leur symétrie, les molécules de type sphérique, à l'instar des molécules diatomiques homonucléaires, ne possèdent pas de moment dipolaire permanent. Puisque la variation de ce dernier constitue une condition nécessaire à l'existence de transitions rotationnelles, et par conséquent à la manifestation d'un spectre dans la région des micro-ondes, ces molécules ne devraient présenter de tel spectre.

En réalité, les choses sont un peu plus complexes. En effet, examinons le cas du méthane, plus particulièrement la rotation de la molécule autour d'une liaison C-H. Dans l'hypothèse du rotateur rigide, la molécule ne devrait pas montrer de spectre d'absorption rotationnel. Cependant, la molécule n'étant pas rigide, les angles HCH s'ouvrent quelque peu sous l'effet de la force centrifuge, ce qui brise la symétrie de la molécule et fait apparaître un léger moment dipolaire. On observe ainsi un spectre de faible intensité, mais suffisant pour une analyse complète.

Par contre, pour une molécule comme SF₆, la déformation centrifuge ne change pas la symétrie de la molécule. Il n'y a donc pas apparition de moment dipolaire et, par conséquent, pas de spectre micro-onde pour des molécules de ce type.

2. Toupies symétriques - hypothèse du rotateur rigide

Par rapport aux molécules diatomiques et sphériques, les règles de sélection sont modifiées : on a maintenant $\Delta J = 0, \pm 1$, et il existe une règle qui gouverne les variations de K , soit $\Delta K = 0$. En effet, bien que la somme $\mathbf{K} + \mathbf{M}$ peut ne pas varier, les vecteurs \mathbf{K} et \mathbf{M} peuvent varier de manière indépendante.

Si on suppose que la molécule ne se déforme pas lors de la rotation, la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie de rotation est donc donnée par :

$$\Delta \bar{\nu} = F(J+1, K) - F(J, K) = B(J+1)(J+2) + (A-B)K^2 - [BJ(J+1) + (A-B)K^2]$$

$$\Delta \bar{\nu} = 2B(J+1)$$

Dans le spectre de vibration-rotation, on va observer trois branches appelées P, Q et R correspondant respectivement à $\Delta J = -1, 0$ et $+1$ (figure 6).

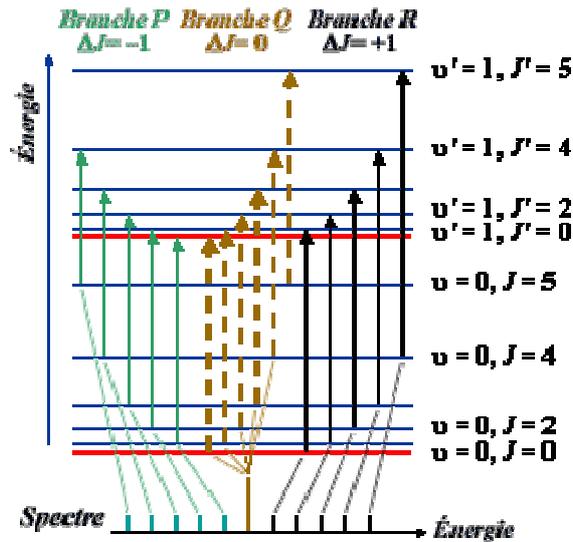


Figure 6. Transitions permises et spectre de vibration-rotation théorique d'une toupie symétrique.

Plus précisément :

- Lorsque $\Delta J = -1$, on a la branche P (pauvre).
- Lorsque $\Delta J = 0$, on obtient la branche Q, cette branche n'apparaissant que dans une transition combinée vibration-rotation, puisqu'en rotation pure, la transition est évidemment nulle.
- Lorsque $\Delta J = +1$, la branche R (riche) apparaît.

En vibration-rotation, le spectre sera donc semblable à celui des molécules diatomiques, à ceci près que pour la valeur $\Delta J = 0$, on obtient une raie unique qui est en fait la superposition des transitions $J' \rightarrow J$ ($0' \rightarrow 0$, $1' \rightarrow 1$, $2' \rightarrow 2$, $3' \rightarrow 3$, ...). On obtient le spectre théorique qui apparaît en bas de la figure 6. Le spectre réel, qui comprend les intensités des raies observées, se trouve à la figure 7. On note que toutes les transitions de la branche Q possèdent la même énergie. Sur le spectre, la superposition des ces raies produit une raie unique plus intense que n'importe quelle autre raie. Ces observations expérimentales permettent d'obtenir les valeurs de la constante de rotation B (tableau 5).

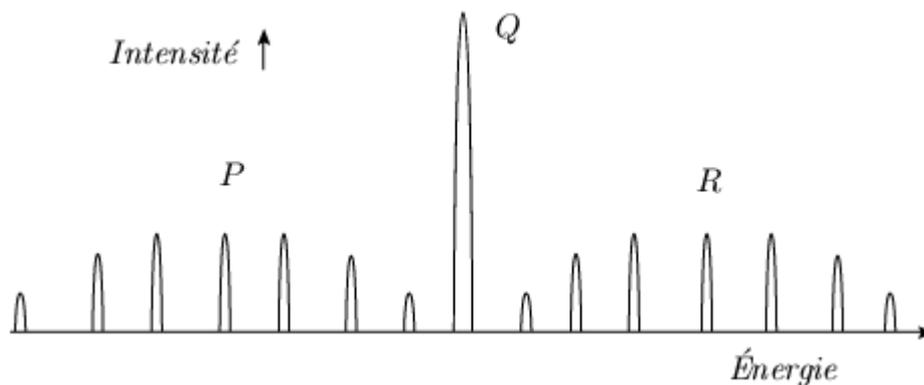


Figure 7. Spectre de vibration-rotation d'une toupie symétrique.

Tableau 5. Quelques valeurs de constantes de rotation de molécules de type toupie symétrique [2].

Molécule	$B(\text{cm}^{-1})$	Molécule	$B(\text{cm}^{-1})$
CH_3F	0,851 887	NH_3	9,943 455
CH_3Cl	0,443 546	CH_3SiH_3	0,366 005
$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	0,194 072	$(\text{CH}_3)_3\text{CF}$	0,157 232
CCl_3H	0,110 177	NF_3	0,356395

Par contre, avec un spectromètre basse résolution, comme ceux habituellement utilisés dans un laboratoire d'analyse, le même spectre est « compressé », de telle sorte que l'on ne voit que l'enveloppe des raies.

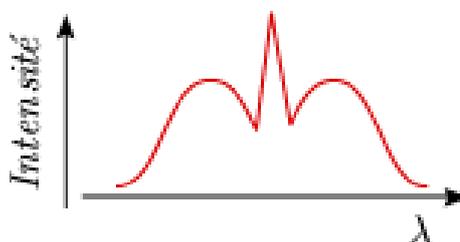


Figure 8. Spectre de vibration-rotation théorique d'une toupie symétrique sous basse résolution.

Dans le cas des spectres électroniques, on retrouve la parabole de Fortrat qui systématise les raies des branches P et R. On obtient également une branche Q, qui forme un morceau d'une autre parabole. En effet, compte tenu des différences parfois importantes entre les distances internucléaires des divers états électroniques, les constantes de rotation sont différentes, ce qui entraîne une différence d'énergie pour une même valeur de J . Par conséquent, les transitions, donc les raies, pour lesquelles $\Delta J = 0$ n'ont plus la même valeur.

L'énergie (en unités de nombre d'ondes) d'un niveau de rotation-vibration quelconque dans un état électronique excité est telle que :

$$E' = E_{\text{élec}} + F(J') + G(v') = E_{\text{élec}} + B'J'(J' + 1) + (A' - B')K^2 + G(v')$$

et pour un niveau de l'état électronique fondamental :

$$E = F(J) + G(v) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 + G(v)$$

On admet, en effet, que le terme $(A - B)K^2$ a la même valeur dans les deux états. En incluant la différence $G(v') - G(v)$ dans le premier terme $\bar{\nu}_{00}$, on obtient :

$$\begin{aligned} R(J) &= \bar{\nu}_{00} + B'(J+1)(J+2) - BJ(J+1), & \Delta J = +1 \\ Q(J) &= \bar{\nu}_{00} + B'J(J+1) - BJ(J+1), & \Delta J = 0 \\ P(J) &= \bar{\nu}_{00} + B'J(J-1) - BJ(J+1), & \Delta J = -1 \end{aligned} \tag{5}$$

En appliquant le changement de variable approprié, soit $m = -J$ pour la branche P, $m = J$ pour la branche Q et $m = J + 1$ pour la branche R, les deux séries de raies correspondantes sont comprises dans la parabole de Fortrat. Il faut se rappeler qu'il manque un certain nombre de raies puisque $J > N$, ou N est le moment cinétique électronique et si $N = n$, $J > n$. Pour indexer les raies convenablement on peut utiliser la méthode de la seconde différence ou encore celle de la combinaison de différences.

$$\text{On a : } \Delta_1 F(J) = R(J) - Q(J) = Q(J+1) - P(J+1)$$

$$\text{et : } \Delta_1 F(J) = R(J) - Q(J+1) = Q(J) - P(J+1)$$

En effet, en ignorant la valeur de 00, qui s'annule dans les soustractions, on obtient :

$$R(J) - Q(J) = B' (J+1) (J+2) - BJ (J+1) - B'J (J+1) + BJ (J+1) = 2B'J (J+1)$$

$$Q(J+1) - P(J+1) = B' (J+1)(J+2) - B (J+1)(J+2) - B'J (J+1) + B (J+1)(J+2)$$

$$Q(J+1) - P(J+1) = 2B'J (J+1)$$

De la même manière, on montrerait que :

$$R(J) - Q(J+1) = Q(J) - P(J+1) = 2B'J (J+1) = \Delta_1 F(J)$$

On obtient donc dans tous les cas la même expression pour la première différence :

$$\Delta_1 F(J) = 2 B' (J+1) \quad (6)$$

Note : $\Delta_1 F(J)$ mesure la différence d'énergie pour des raies de même J dans deux branches différentes.

A. Toupies symétriques - hypothèse du rotateur non rigide

L'équation.6 s'applique à un rotateur rigide. On doit se demander ce qu'il advient dans l'hypothèse très probablement plus réaliste où le rotateur n'est plus rigide. Lorsqu'on tient compte de la force centrifuge, la solution de l'équation de Schrödinger fait apparaître trois termes correctifs. L'énergie d'un niveau de rotation (en cm^{-1}) est alors donnée par :

$$F(J, K) = BJ (J+1) + (A - B) K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J (J+1) K^2 - D_K K^4 \quad (7)$$

Les trois termes correctifs sont toujours très petits devant les constantes A et B . Le premier avec le coefficient D_J correspond à la correction due à la force centrifuge : c'est la même correction introduite pour la rotation des molécules diatomiques hétéronucléaires. Il correspond à la non-rigidité de la molécule selon l'axe de rotation perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule.

La présence des deux autres termes correctifs, D_{JK} et D_K , est moins évidente. L'exemple de la molécule CH_3Cl permet de mieux comprendre leur pertinence. En effet, la force centrifuge due à la rotation autour de l'axe de symétrie a deux effets : elle augmente la longueur de la liaison C-H et elle rend les angles H-C-Cl davantage perpendiculaires à la liaison, ce qui dans les deux cas augmente le moment d'inertie. Ces effets sont, bien sûr, d'autant plus

importants que la vitesse de rotation est grande. La figure 9 permet de visualiser (à défaut d'en faire la démonstration) le rationnel de ces corrections dues à la force centrifuge.

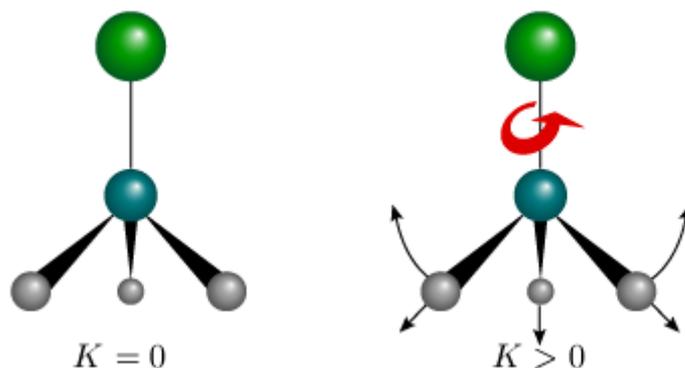


Figure 9. Effet de la force centrifuge sur la rotation d'une toupie symétrique selon son axe de symétrie : cas de CH_3Cl .

La différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie de rotation est maintenant donnée par :

$$\Delta \bar{\nu} = F(J+1, K) - F(J, K) = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \quad (8)$$

Étant donné que pour chaque valeur de J , K peut prendre $2J + 1$ valeurs, chaque transition sera dédoublée. Comme le terme K apparaît au carré, au lieu d'observer un dédoublement en $2J + 1$ raies, on n'observera que $J + 1$ raies pour chaque valeur de J . Le tableau 6 montre les valeurs des transitions rotationnelles théoriques ainsi qu'un cas d'espèce : celui de CH_3F .

Tableau 6. Effet des termes de correction sur les transitions d'une toupie symétrique[3].

Niveau d'origine		Énergie de la transition (cm^{-1})	
J	K	$F(J+1, K) - F(J, K)$	Valeurs pour CH_3F^*
0	0	$4B - 4D_J$	--
1	0	$4B - 32D_J$	3,404 752
	1	$4B - 32D_J - 4D_{JK}$	3,404 693
2	0	$6B - 108D_J$	5,107 008
	1	$6B - 108D_J - 6D_{JK}$	5,106 920
	2	$6B - 108D_J - 24D_{JK}$	5,106 655

Le tableau 7 donne, pour quelques molécules, les valeurs des constantes nécessaires au calcul précis des transitions rotationnelles de molécules de type toupie symétrique.

Tableau 7. Constantes de rotation de molécules de type toupie symétrique, incluant les termes de correction[4 ,5].

Molécules	B (cm^{-1})	D_J (cm^{-1})	D_{JK} (cm^{-1})	réf.
NH_3	9,9439	$0,197 \times 10^{-3}$	$- 3,50 \times 10^{-3}$	a
ND_3	5,1426	$0,197 \times 10^{-3}$	$- 3,52 \times 10^{-3}$	a
$^{15}\text{NH}_3$	9,9197			a
NF_3	0,3563	$0,484 \times 10^{-6}$	$- 0,756 \times 10^{-6}$	b

On note que dans ces exemples :

- les ordres de grandeurs diminuent de manière importante quand on passe de B aux constantes D ;
- la substitution isotopique de l'hydrogène par le deutérium affecte de manière importante la constante de rotation B , mais peu les constantes D_J et D_{JK} .

Le spectre de rotation type d'une telle molécule, décrit par l'équation 8, apparaît dans la figure 10. Pour rendre compréhensible le spectre, on a délibérément exagéré les espaces entre les raies correspondant à la même valeur de J et différentes valeurs de K . On se rappellera en outre que chaque raie J, K est double sauf la raie correspondant à la valeur $K = 0$.

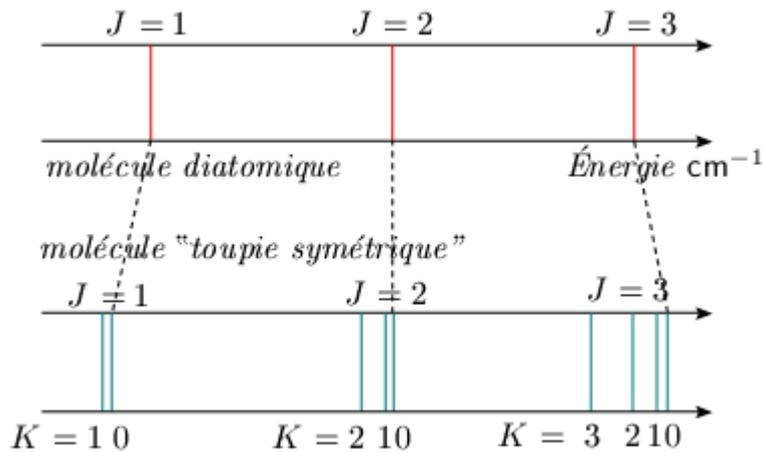


Figure 10. Comparaison entre les spectres schématiques de rotation d'une molécule diatomique et d'une molécule de type toupie symétrique.

Il faut ajouter que les molécules de type toupie symétrique qui n'ont pas de moment dipolaire, comme le benzène, ne présentent pas de spectre de rotation. Notons que dans ce cas, contrairement à ce qu'on a vu plus haut pour le méthane décrit, la force centrifuge, quel que soit l'axe de rotation considéré, n'introduit pas de moment dipolaire.

D. Molécules de type toupie asymétrique

Une molécule de type toupie asymétrique possède trois moments d'inertie différents. Les niveaux d'énergie de rotation d'une telle molécule ne peuvent plus être représentés par une seule équation en fonction de ses moments d'inertie. Plusieurs nombres quantiques entrent en jeu, dépendant de chacun des moments d'inertie. Le spectre devient très compliqué et chaque molécule constitue un problème indépendant.

Références

- [1] Inspiré de Moore, W. J. *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1972.
- [2] Lojko, M. S. et Y. Beeres. *J. Res. Nat. Bureau Stand.*, Sect. A **73A** (2) (1969) 233-239.
- [3] C. N. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, 2^e édition, 1972
- [4] Helminger, P., F. C. De Lucia et W. Gordy, *J. Mol. Spectrosc* **39**(1) (1971) 94-97
- [5] Mirri, A. M. et G. Cazzoli, *J. Chem. Phys* **47**(3) (1967) 1197-1198.