

1 Rotation d'une molécule diatomique

1.1 Cas général

Le rotateur rigide, constitué de deux masses ponctuelles m_1 et m_2 situées respectivement à des distances fixes r_1 et r_2 de leur centre de masse, est un bon modèle pour la représentation du mouvement de rotation d'une molécule diatomique.

Dans le référentiel du centre de masse, ce système à deux corps peut être traité aussi facilement qu'un système à un seul corps en utilisant sa *masse réduite* μ :

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

Le mouvement de rotation de la particule *fictive* de masse μ à une distance R d'un point fixe est alors caractérisé par son moment d'inertie qui s'écrit sous la forme :

$$I = \mu R^2$$

En l'absence de toute force extérieure, l'énergie de la molécule est purement cinétique. L'expression de l'opérateur hamiltonien \tilde{H} est de la forme :

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \\ \tilde{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\tilde{L}^2}{2\mu r^2} \end{aligned}$$

1. (a) Justifier le fait que, dans l'approximation du rotateur rigide, la distance internucléaire r est considérée une constante égale à R .
- (b) Simplifier alors l'expression de l'opérateur hamiltonien \tilde{H} .

L'orientation du rotateur rigide étant complètement définie par la valeur des angles θ et φ , la fonction d'onde représentant le mouvement de rotation de la molécule diatomique ne dépendra donc que de ces deux angles.

2. (a) Ecrire l'équation de Schrödinger relative à ce système.

Les fonctions et valeurs propres de l'opérateur \tilde{L}^2 sont définies par l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\begin{aligned} \tilde{L}^2 Y_{J,M_J}(\theta, \varphi) &= \hbar^2 J(J+1) Y_{J,M_J}(\theta, \varphi) \\ J &= 0, 1, 2, \dots \quad \text{et} \quad -J \leq M_J \leq +J \end{aligned}$$

dans laquelle les fonctions $Y_{J,M_J}(\theta, \varphi)$ désignent les harmoniques sphériques (*cf* annexes). On notera que, pour une valeur donnée de J , il existe $(2J+1)$ valeurs permises de M_J et donc $(2J+1)$ harmoniques sphériques $Y_{J,M_J}(\theta, \varphi)$: on dit alors que chaque niveau rotationnel J est caractérisé par la dégénérescence $g_J = (2J+1)$.

- i. Déterminer l'expression des fonctions propres de l'opérateur hamiltonien \tilde{H} .
- ii. Déterminer l'expression des valeurs permises E_J de l'énergie totale du rotateur rigide.
- (b) Montrer que la fonction $Y_{1,0}(\theta, \varphi)$ est solution de l'équation de Schrödinger.
- (c) Montrer que la fonction $Y_{1,-1}(\theta, \varphi)$ est normalisée.
- (d) Montrer que les fonctions $Y_{1,-1}(\theta, \varphi)$ et $Y_{2,1}(\theta, \varphi)$ sont orthogonales.

3. Une molécule diatomique, présentant un moment dipolaire $\vec{\mu}$ non nul, peut passer d'un niveau rotationnel J à un niveau rotationnel J' en absorbant ou émettant un photon de fréquence ν telle que :

$$h\nu = |E_{J'} - E_J|$$

Nous admettrons que le modèle du rotateur rigide n'autorise que des transitions entre niveaux rotationnels adjacents, soit la *règle de sélection* $J' = J \pm 1$.

- Exprimer en fonction de J l'écart énergétique entre deux niveaux rotationnels adjacents.
- En déduire l'expression :
 - de la fréquence ν du photon mis en jeu lors de la transition correspondante. On utilisera la constante rotationnelle B exprimée en Hz et définie comme $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$.
 - du nombre d'onde σ correspondant. On utilisera la constante rotationnelle \tilde{B} exprimée en cm^{-1} et définie comme $\tilde{B} = \frac{B}{c}$.
- On souhaite étudier la correspondance entre le diagramme des niveaux rotationnels J et le spectre d'absorption correspondant.
 - Représenter sur un diagramme les quatre premiers niveaux d'énergie du rotateur rigide, ainsi que les transitions d'absorption permises.
 - Déterminer la position des raies correspondantes dans le spectre d'absorption.

1.2 Applications

- Le spectre de rotation de la molécule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ est constitué d'une série de raies équidistantes de $20,87 \cdot \text{cm}^{-1}$.
 - Calculer la fréquence ν et la longueur d'onde λ du photon absorbé au cours de la transition $J=1 \rightarrow J=2$. Préciser le domaine spectral.
 - Calculer la longueur de la liaison $^1\text{H}-^{35}\text{Cl}$.
 - Lors de l'étude du spectre de vibration de cette molécule, nous avons montré que l'écart entre deux niveaux de vibration adjacents est de l'ordre de $5,7 \cdot 10^{-20}$ J (*cf* TE n°5). A partir du calcul de l'écart entre les premiers niveaux rotationnels, commenter la position relative des niveaux vibrationnels et rotationnels.
- Connaissant la constante rotationnelle B de la la molécule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, calculer la valeur de cette même constante dans le cas de la la molécule $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$.
 - En déduire l'allure générale du spectre de rotation d'un mélange $^1\text{H}^{35}\text{Cl} + ^1\text{H}^{37}\text{Cl}$.
- Facultatif** La longueur de liaison dans la molécule $^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$ est égale à $0,163$ nm. Calculer l'énergie (en J et en eV), la fréquence (en Hz) et le nombre d'onde (en cm^{-1}) caractéristiques des quatre premières raies de rotation.

ANNEXES

Premières harmoniques sphériques

J	M_J	$Y_{J,M_J}(\theta, \varphi)$
0	0	$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	-1	$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(-i\varphi)$
	0	$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
	+1	$Y_{1,1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(+i\varphi)$
2	-2	$Y_{2,-2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(-2i\varphi)$
	-1	$Y_{2,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \exp(-i\varphi)$
	0	$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
	+1	$Y_{2,1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \exp(+i\varphi)$
	+2	$Y_{2,2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(+2i\varphi)$