

Examen 02/12/08

2^{ème} partie**Question de cours**

Donner la définition des bases diabatiques et adiabatiques.

Spectroscopie micro-ondes de CO

On s'intéresse au spectre rotationnel de la molécule de monoxyde de carbone.

1. Rappeler les règles de sélection en spectroscopie micro-ondes. À quelle condition une molécule a-t-elle un spectre micro-ondes? Est-ce que c'est le cas pour les molécules suivantes : O₂? CO? N₂? NO?
2. Rappeler en quoi consiste l'approximation du rotateur rigide et celle de l'oscillateur harmonique pour une molécule diatomique.
3. Dans ce problème on tient compte des corrections à l'énergie des niveaux rotationnels de CO par rapport à cette approximation. On écrit l'énergie d'un niveau rovibrationnel (v, J) sous la forme :

$$E_v(J) = E_v(0) + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad \text{où} \quad B_v = B_e - \alpha(v+1/2) \quad (1)$$

v est le niveau vibrationnel, et D_v est appelée *constante de distorsion centrifuge*. De quel(s) terme(s) du Hamiltonien de la diatomique ces corrections proviennent-elles?

4. Donner l'expression des fréquences d'absorption ν_J en termes de B_v , D_v , et J du niveau *initial*.
5. On donne les fréquences des 3 premières raies du spectre d'absorption micro-ondes $v = 0$ de ¹²C¹⁶O :

$$\nu_0 = 115,271\,201 \text{ GHz}; \quad \nu_1 = 230,537\,974 \text{ GHz}; \quad \nu_2 = 345,795\,900 \text{ GHz}. \quad (2)$$

Donner une valeur approchée de B_e en utilisant la 1^{ère} raie dans le cadre de l'approximation du rotateur rigide. En déduire une valeur approchée de R_e , la distance d'équilibre de ¹²C¹⁶O. On donnera le résultat sous la forme de $\tilde{B}_e = B_e/h$ en GHz, et R_e en Angstrom.

6. À quelle fréquence approchée trouvera-t-on l'absorption $J_{1 \leftarrow 0}$ de ¹³C¹⁶O, toujours dans le cadre de l'approximation du rotateur rigide? Le résultat expérimental est 110,201 370 GHz. D'où provient la différence?
7. Calculer B_0 et D_0 pour ¹²C¹⁶O de la façon la plus précise possible. On donnera le résultat sous la forme de $\tilde{B}_0 = B_0/h$ et $\tilde{D}_0 = D_0/h$ en GHz.
8. Le spectre infrarouge $v = 1 \leftarrow v = 0$ a permis de déterminer $\tilde{B}_1 = 57,110\,73$ GHz. En utilisant cette valeur et celle de \tilde{B}_0 déterminée à la question précédente, calculer α (en GHz).
9. En déduire B_e et R_e . On donnera le résultat sous la forme de $\tilde{B}_e = B_e/h$ en GHz, et R_e en Angstrom. Comparer aux valeurs trouvées à la question 5.

Données numériques :

$$M(^{12}\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1} \quad M(^{13}\text{C}) = 13,003\,354 \text{ g mol}^{-1} \quad M(^{16}\text{O}) = 15,994\,105 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\hbar = 1,054\,571\,628 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad \mathcal{N}_A = 6,022\,141\,79 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Corrigé

- $\Delta J = \pm 1$, même état électronique et vibrationnel (*voir cours*). Le moment dipolaire permanent doit être non nul. O₂: non; CO: oui; N₂: non; NO: oui.
- $\hbar^2/2\mu R^2 \simeq \hbar^2/2\mu R_e^2$ pour le rotateur rigide et $V(R) \simeq V(R_e) + V''(R_e)(R - R_e)^2/2$ pour l'approximation harmonique. Les énergies des niveaux rovibrationnels sont alors :

$$E_v(J) = B_e J(J+1) + \hbar\omega_e(v + 1/2) \quad \text{avec} \quad B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad \text{et} \quad \omega_e = \sqrt{\frac{V''(R_e)}{\mu}}, \quad (3)$$

$\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$ étant la masse réduite de la diatomique AB. (*voir cours*).

- Les corrections viennent de la perturbation :

$$W = \hbar^2/2\mu R^2 + V(R) - \hbar^2/2\mu R_e^2 - \frac{V''(R_e)}{2}(R - R_e)^2 \quad (4)$$

- La fréquence d'absorption correspond à la différence d'énergie entre les niveaux $J + 1$ (final) et J (initial) :

$$h\nu_J = E_v(J+1) - E_v(J) = 2B_v(J+1) - 4D_v(J+1)^3 \quad (5)$$

- Dans le cadre de l'approximation du rotateur rigide,

$$h\nu_0 \simeq 2B_e, \quad \text{d'où} \quad \tilde{B}_e = B_e/h \simeq \nu_0/2 = 57,635\,600\,5 \text{ GHz} \quad (6)$$

La distance d'équilibre est déduite de la définition de B_e (3) :

$$R_e = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu B_e}} = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi\mu\tilde{B}_e}} \simeq 1,130\,9044 \text{ \AA} \quad (\mu = 6,856\,0599 \text{ g mol}^{-1}) \quad (7)$$

- Il s'agit de calculer $\nu_0(^{13}\text{C})$. Dans le cadre de l'approximation du rotateur rigide R_e ne change pas et la seule différence provient de celle des masses réduites :

$$\frac{\nu_0(^{13}\text{C})}{\nu_0(^{12}\text{C})} \simeq \frac{\mu(^{12}\text{C})}{\mu(^{13}\text{C})} = 0,955\,914\,87 \quad \text{d'où} \quad \nu_0(^{13}\text{C}) \simeq 110,189\,455 \text{ GHz} \quad (8)$$

La différence avec la valeur observée est de 0,022 GHz, soit environ 0.02%. Elle provient du fait que la dépendance de D_v et/ou α en fonction de la masse réduite n'est pas la même que celle de B_e .

- On a :

$$\nu_0 = 2\tilde{B}_0 - 4\tilde{D}_0; \quad \nu_1 = 4\tilde{B}_0 - 32\tilde{D}_0; \quad \nu_2 = 6\tilde{B}_0 - 108\tilde{D}_0 \quad (9)$$

On déduit des deux premières (plus J est élevé, plus les termes correctifs supérieurs peuvent être importants) :

$$\tilde{B}_0 = \frac{1}{12}(8\nu_0 - \nu_1) = 57,635\,970 \text{ GHz} \quad \text{et} \quad \tilde{D}_0 = \frac{1}{24}(2\nu_0 - \nu_1) = 184,5 \text{ kHz} \quad (10)$$

Avec ces valeurs on trouve $\nu_2 = 345,795\,89 \text{ GHz}$ au lieu de $345,795\,900 \text{ GHz}$, ce qui est très proche.

8. On tire α de (1) :

$$\tilde{\alpha} = \tilde{B}_0 - \tilde{B}_1 = 0.525\,24\text{ GHz} \quad (11)$$

9.

$$\tilde{B}_e = \tilde{B}_0 + \tilde{\alpha}/2 = 57,898\,59\text{ GHz} \quad \text{d'où} \quad R_e = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi\mu\tilde{B}_e}} = 1,128\,333\text{ \AA} \quad (12)$$

Cette détermination est très précise parce que les fréquences de transitions sont mesurées avec une précision relative de 10^{-8} ! Mais elle dépend du nombre de termes gardés dans la correction à l'approximation du rotateur rigide-oscillateur harmonique. Celle-ci était déjà très bonne (0,3%) parce qu'on regardait des transitions de v et J petits.