

Spectro.

Rotationnelle : micro-onde; $\lambda = 10^{-4} \text{ à } 10^{-2} \text{ m}$ $f: 10^{12} \text{ à } 10^9$

I: moment d'inertie d'un corps en mouvement: $\underline{I} = \sum m_i r_i^2$

$$E_{\text{rotation}} = \frac{1}{2} \underline{I} \omega^2 = \frac{\underline{J}^2}{2I} \quad \text{avec } \underline{J} = \omega \underline{I} \quad \text{le moment cinétique de rotation}$$

S: opérateur produit de la matrice d'inertie I par la vitesse rotative

diagonalisable en I_a, I_b et I_c avec a, b, c les axes principaux d'inertie, intersectés en le centre d'inertie.

$$\Rightarrow E_r = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

Approximation du rotateur rigide:

Born-Oppenheimer étendue: la molécule est immobile pendant une transition, on néglige donc les mouvements vibrationnels, on traite d'atome uniquement par son noyau.

Rotateur rigide: liaison X = indéformable: ressort avec $k \rightarrow \infty$

2 atomes: $I = \mu R^2$ avec μ la masse réduite.

Groupes:

- Sphérique: $I_a = I_b = I_c$
- Linéaire: $I_a = 0 < I_b = I_c$
- Symétrique: oblate $I_a = I_b < I_c$ ou prolate $I_a < I_b = I_c$
- Asymétrique: aucun.

Groupes sphérique et linéaire: $\frac{\hat{J}^2}{2I} |J\rangle = E(J) |J\rangle$
niveaux d'énergie

$$\text{Donc } E(J) = \frac{\hbar^2}{2I} (J(J+1)) = B(J(J+1))$$

$$\text{avec } B = \frac{\hbar^2}{2I_b}$$

Demême, linéaire donc $\frac{\hat{J}^2}{2I} = \frac{\hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2}{2I_b} \Rightarrow E(J) = B J(J+1)$

$$\text{avec } B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$$

$$\text{Asymétrique: oblate: } E_J = B J(J+1) + K^2 \begin{pmatrix} C & B \\ A & -B \end{pmatrix} \\ \text{prolate: } = B J(J+1) + K^2 (A - B)$$

règle de transition: $\Delta J = \pm 1, \Delta m_J = 0, \pm 1$

en conservation du moment cinétique total et \hbar moment photon = 1

Force d'oscillation: $|R| \int \psi_{r, l, m}^* \psi_{r, l, m} dr$. probabilité = $|R|^2$
moment dipolaire.

Transition \Leftrightarrow moment dipolaire permanent: e. $\times 100 \mu\text{Cm}$ et Anouf

Résultat. Ecart des pics: $\Delta E \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ par Heisenberg donc on veut
avoir des états stables
 \Rightarrow limiter les collisions: gaz + sous vide.

Ecartement énergétique: $\Delta E = 2B(J+1)$
 $J \rightarrow J+1$

Population: $\frac{N_J}{N_0} = (2J+1) \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}\right)$
↑ dégénérescence.

max pour $\frac{d \frac{N_J}{N_0}}{dJ} = 0$ soit $J = \sqrt{\frac{k_B T}{2B}} - \frac{1}{2}$

limites: - (Coriolis) mouvement vibrationnel du noyau dans le repère
en rotationnel.
- distorsion centrifuge: rotation \Rightarrow force centrifuge \Rightarrow
distorsion.

Spectre vibrationnel (IR): \Rightarrow potentiel de Morse
 anharmonicité: mécanique (interactions  lectrostat différentes)
  lectrique: moment dipolaire non nul

$$V_e = D_e [1 - e^{-\alpha x}]^2 \quad \text{avec de énergie entre fond du potentiel et ionisation dissociation.}$$

Niveaux d'énergie: $G_v = \bar{\omega}_e (v + \frac{1}{2}) - \bar{\omega}_e x_e (v + \frac{1}{2})^2$

anharmonicité: bandes overtone $v+2, 3, \dots$ \uparrow constante d'anharmonicité

Rotationnelle:

$$S = \bar{\omega}_e (v + \frac{1}{2}) - x_e \bar{\omega}_e (v + \frac{1}{2})^2 + B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2$$

Transitions: Q: $\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0$
 P: $\Delta v = \pm 1, \Delta J = -1$ (pauses)
 R: $\Delta v = \pm 1, \Delta J = +1$ (riches): $\Delta p \pm 1$

$$\Delta E_R: \omega_0 + B(S+1)(S+2) - BS(S+1)$$

$$\Delta E_P: \omega_0 + B(S-1)S - BS(S+1)$$

Diatomique: $\Delta S \neq 0$ - page Q

Raman: on peuple un niveau virtuel et on r emet immédiatement un photon = diffusion.

$\hat{\pi}$ énergie \Rightarrow diffusion rayleigh.
 E plus petite \Rightarrow Stokes-Raman.
 E plus grande \Rightarrow Anti-Stokes.

