

Chapitre 9 : Interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique

Pascal Parneix¹

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
Université Paris-Sud 11, Orsay

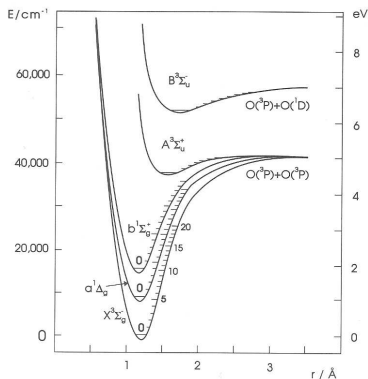
December 21, 2018

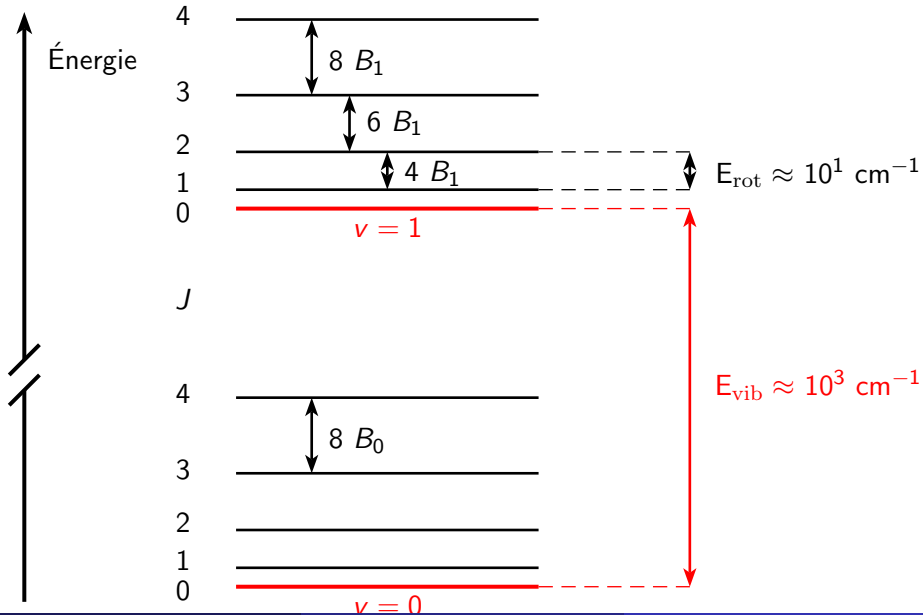
¹pascal.parneix@u-psud.fr

Plan du cours :

- ❶ L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes
- ❷ Structure électronique d'un atome à n_e électrons
- ❸ Calcul des énergies propres pour un atome à n_e électrons
- ❹ Spin-orbite pour un atome à n_e électrons
- ❺ Structure électronique d'une molécule à un seul électron
- ❻ Structure électronique d'une molécule à plusieurs électrons
- ❼ Interaction d'un atome avec un champ extérieur
- ❽ États stationnaires rovibrationnels d'une molécule
- ❾ Interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique

- Une molécule est caractérisée par un ensemble d'états électroniques liés (courbe de potentiel présentant un minimum pour une distance d'équilibre R_e) et d'états électroniques dissociatifs (courbe de potentiel ne présentant pas de minimum).





- L'interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique va induire différents types de transitions entre états rovibroniques.
- Notons Δ_e , Δ_v et Δ_r les différences d'énergie entre états électroniques, entre états vibrationnels et entre états rotationnels, respectivement.
- Comme $\Delta_e \gg \Delta_v \gg \Delta_r$, les longueurs d'onde d'excitation ou d'émission vont se trouver dans des domaines spectraux très variés.

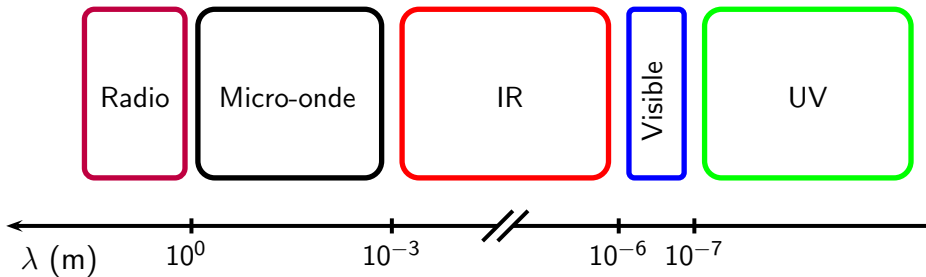


Figure: Spectre électromagnétique simplifié.

- Notons $|\Psi_0\rangle$ et $|\Psi_1\rangle$ les états couplés par le champ électromagnétique.
- Nous avons vu que la probabilité de transition $\mathcal{P}_{0\rightarrow 1}$, pour les transitions dipolaires électriques (E1), est telle que :

$$\mathcal{P}_{0\rightarrow 1} \propto |\langle \Psi_0 | \vec{d} \cdot \vec{E} | \Psi_1 \rangle|^2 \quad (1)$$

où \vec{d} est le vecteur dipôle électrique de la molécule et \vec{E} le vecteur champ électrique.

- Il est à noter que le vecteur champ électrique \vec{E} sera défini dans un système d'axes lié au laboratoire, noté (O, X, Y, Z) alors que le dipôle électrique s'exprimera par rapport à un système d'axes lié à la molécule, noté (O, x, y, z) .

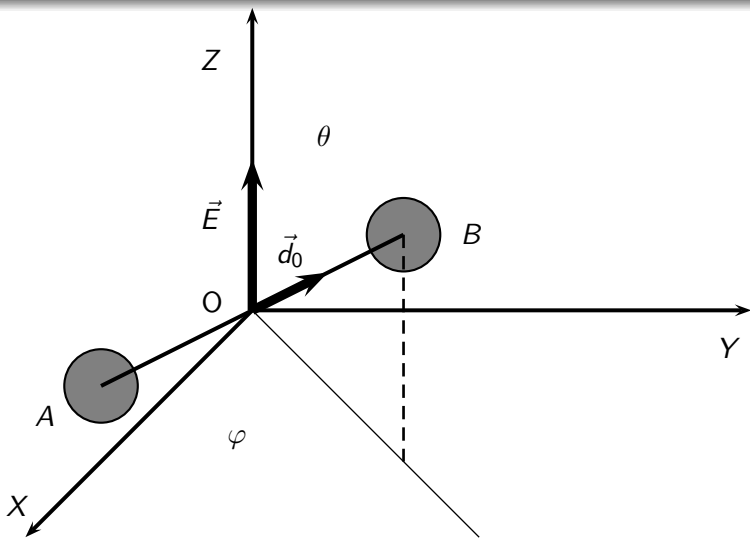


Figure: Orientation de la molécule par rapport à un référentiel (O,X,Y,Z) lié au laboratoire.

- Explicitons le **dipôle électrique de la molécule**. Les particules chargées présentes dans le système moléculaire sont les électrons et les deux noyaux de la molécule diatomique.
- Ainsi le dipôle électrique s'écrit :

$$\vec{d} = \underbrace{\sum_{i=1}^{n_e} -e \vec{r}_i}_{\vec{d}^{(e)}} + \underbrace{Z_A e \vec{R}_A + Z_B e \vec{R}_B}_{\vec{d}^{(N)}} \quad (2)$$

avec $\vec{d}^{(e)}$ et $\vec{d}^{(N)}$ les contributions électronique et nucléaire, respectivement.

- On a $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$ et $M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B = \vec{0}$. Ainsi, la composante nucléaire du dipôle peut se mettre sous la forme :

$$\vec{d}^{(N)} = e \left(\frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) \vec{R} \quad (3)$$

- Calculons l'élément de matrice du dipôle \vec{d} entre les états rovibroniques $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n_e}, \vec{R}_A, \vec{R}_B)$ et $\Psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n_e}, \vec{R}_A, \vec{R}_B)$.
- Plaçons nous dans l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire que :

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n_e}, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n_e}; \vec{R}) \times \Psi_N(\vec{R})$$

et,

$$\Psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n_e}, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = \Psi'_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n_e}; \vec{R}) \times \Psi'_N(\vec{R})$$

- Nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 \vec{d}_{01} &= \langle \Psi_0 | \vec{d}^{(e)} + \vec{d}^{(N)} | \Psi_1 \rangle \\
 &= -e \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^{n_e} \vec{r}_i | \Psi_1 \rangle + \left(\frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) e \langle \Psi_0 | \vec{R} | \Psi_1 \rangle \\
 &= -e \int_N \Psi_N^* \left(\int_e d\mathcal{V}_e \Psi_e^* \left(\sum_{i=1}^{n_e} \vec{r}_i \right) \Psi'_e \right) \Psi'_N d^3 \vec{R} \\
 &+ \left(\frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) e \int_N \Psi_N^* \underbrace{\left(\int_e d\mathcal{V}_e \Psi_e^* \Psi'_e \right)}_{\langle \Psi_e | \Psi'_e \rangle} \vec{R} \Psi'_N d^3 \vec{R} \quad (4)
 \end{aligned}$$

avec $d\mathcal{V}_e (= \prod_i d^3 \vec{r}_i)$ le volume élémentaire associé aux coordonnées électroniques.

- Ce moment de transition peut s'écrire comme une somme d'une contribution électronique et nucléaire :

$$\vec{d}_{01} = \int_N \Psi_N^* \vec{d}_e(\vec{R}) \Psi'_N d^3 \vec{R} + \int_N \Psi_N^* \vec{d}_N(\vec{R}) \Psi'_N d^3 \vec{R} \quad (5)$$

avec,

$$\vec{d}_e(R) = -e \int_e d\mathcal{V}_e \Psi_e^* \left(\sum_{i=1}^{n_e} \vec{r}_i \right) \Psi'_e \quad (6)$$

et,

$$\vec{d}_N(R) = \left(\frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) e \left(\int_e d\mathcal{V}_e \Psi_e^* \Psi'_e \right) \vec{R} \quad (7)$$

- On peut remarquer que $\vec{d}_N(\vec{R})$ sera toujours le long de l'axe internucléaire. Dans le cas d'une **molécule homonucléaire**, on aura $\vec{d}_N(\vec{R}) = \vec{0}$ car $M_A = M_B$ et $Z_A = Z_B$.

Transition au sein d'un même état électronique

- Pour calculer le moment de transition \vec{d}_{01} , nous devons maintenant analyser différentes situations physiques.
- Analysons tout d'abord les transitions au sein d'un même état électronique, c'est-à-dire $\Psi'_e = \Psi_e$.
- Dans le cas d'une molécule homonucléaire, on aura $\vec{d}_{01} = \vec{0}$. En effet la contribution électronique s'écrit :

$$\vec{d}_e(\vec{R}) = -e \int_e d\mathcal{V}_e \Psi_e^* \left(\sum_{i=1}^{n_e} \vec{r}_i \right) \Psi_e \quad (8)$$

Transition au sein d'un même état électronique

- On aura $\vec{d}_e(\vec{R}) = \vec{0}$ car les fonctions d'onde électroniques seront soit symétrique (*gerade*) soit antisymétrique (*ungerade*) par rapport à l'opérateur d'inversion.

Pour une molécule homonucléaire, aucune transition E1 dans un même état électronique ne pourra être induite

Transition au sein d'un même état électronique

- Pour une molécule hétéronucléaire, $\vec{d}_e(\vec{R})$ sera colinéaire au vecteur unitaire, noté \vec{u} , porté par l'axe internucléaire.
- Ce résultat est la conséquence du fait que le système physique est invariant par symétrie par rapport à tous plans passant par l'axe internucléaire. Comme la fonction d'onde électronique est normalisée, l'intégrale électronique apparaissant dans $\vec{d}_N(\vec{R})$ est égale à 1 ($\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle = 1$).
- On aura :

$$\vec{d}_{01} = \left(\int_N \Psi_N^*(\vec{R}) (d_e(R) + d_N(R)) \Psi'_N(\vec{R}) d^3\vec{R} \right) \vec{u} \quad (9)$$

avec $d_N(R) = \left(\frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) R$.

- La grandeur scalaire $d_e(R)$ est fonction de la distance interatomique car la fonction d'onde électronique dépend paramétriquement de R .

Transition au sein d'un même état électronique

- Les fonctions d'onde nucléaires se décomposent comme un produit d'une fonction d'onde vibrationnelle et rotationnelle, c'est-à-dire que $\Psi_N(\vec{R}) = \mathcal{Y}_{J,M}(\theta, \varphi) \Psi_v(R)$ et $\Psi'_N(\vec{R}) = \mathcal{Y}_{J',M'}(\theta, \varphi) \Psi_{v'}(R)$.
- Le moment de transition s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \vec{d}_{01} &= \left(\int \Psi_v^*(R) d(R) \Psi_{v'}(R) dR \right) \\ &\times \left(\int \int \mathcal{Y}_{J,M}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{J',M'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \right) \vec{u} \quad (10) \end{aligned}$$

avec $d(R) = d_e(R) + d_N(R)$.

Transition au sein d'un même état électronique

- Nous pouvons effectuer un développement limité de la fonction $d(R)$ au voisinage de la distance d'équilibre :

$$d(R) = d_0 + d_1 \times \left(\frac{R - R_e}{R_e}\right) + d_2 \times \left(\frac{R - R_e}{R_e}\right)^2 + \dots \quad (11)$$

avec $d_0 (= d(R_e))$ le dipôle permanent de la molécule,
 $d_1 = R_e \times \frac{\partial d}{\partial R} \big|_{R=R_e}$ et $d_2 = \frac{1}{2} \times R_e^2 \times \frac{\partial^2 d}{\partial R^2} \big|_{R=R_e}$.

- Les dipôles sont généralement exprimés en Debye (D)².
- Comme $d_2(R - R_e) \ll d_1 R_e$ au voisinage de la distance d'équilibre, on négligera par la suite le terme d'ordre 2.

²1 Debye = $3,33564 \times 10^{-30}$ S.I.

Transition rotationnelle pure

- Le domaine spectral sera typiquement dans le domaine radio, micro-onde ou IR lointain. En effet, on parlera de **transitions rotationnelles pures** lorsque des transitions entre états rotationnels seront induites pour un même état vibrationnel dans un état électronique donné.
- Une partie de l'énergie photonique est transmise sous forme d'excitation rotationnelle de la molécule.
- Comme la différence d'énergie entre états rotationnels est de l'ordre de grandeur de la constante rotationnelle $B_v \approx 10 \text{ cm}^{-1}$, on voit que la longueur d'onde du rayonnement est $\lambda \approx 0,1 \text{ cm}$. On a bien évidemment $\Psi_v(R) = \Psi_{v'}(R)$.

Transition rotationnelle pure

- Considérons le cas d'un champ électrique colinéaire à l'axe (OZ), on parlera d'excitation π .
- Dans cette situation, θ correspond à l'angle entre le champ électrique \vec{E} et le vecteur unitaire \vec{u} .
- Comme $\langle v | d_1 \frac{R-R_e}{R_e} | v \rangle = \frac{d_1}{R_e} \langle v | (R - R_e) | v \rangle = 0$, la probabilité de transition devient :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{0 \rightarrow 1} &\propto | \langle v | d_0 + d_1 \left(\frac{R - R_e}{R_e} \right) | v \rangle |^2 \times | \langle JM | \vec{u} \cdot \vec{E} | J' M' \rangle |^2 \\ &\propto d_0^2 E^2 | \langle JM | \cos \theta | J' M' \rangle |^2 \\ &\propto d_0^2 E^2 \left| \int \int \mathcal{Y}_{J,M}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{1,0}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{J',M'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \right|^2 \end{aligned}$$

Transition rotationnelle pure

- Cet élément de matrice sera non-nul si et seulement si $\Delta J = J' - J = \pm 1$ et $\Delta M = M' - M = 0$.
- Pour une excitation σ^+ (resp. σ^-), on aura $\Delta M = M' - M = 1$ ($\Delta M = M' - M = -1$), ΔJ étant toujours égal à ± 1 .

Ce sont les règles de sélection pour les transitions rotationnelles pures

- Quand $\Delta J = +1$ on aura une absorption et l'énergie photonique $h\nu$ associée à cette transition sera égale à :

$$\begin{aligned} h\nu &= E(v, J+1) - E(v, J) \\ &= 2 B_v (J+1) - 4 D_v (J+1)^3 + \dots \\ &= 2 \left(B_e - \alpha_e \times \left(v + \frac{1}{2} \right) \right) (J+1) \\ &\quad - 4 \left(D_e + \beta_e \times \left(v + \frac{1}{2} \right) \right) (J+1)^3 + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

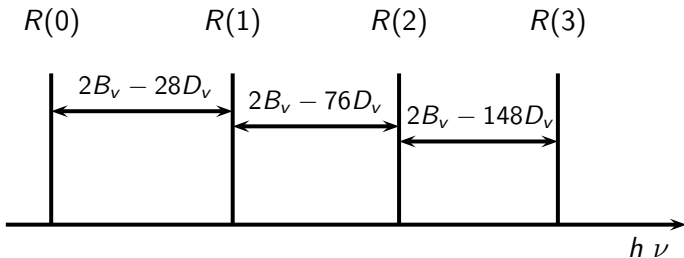
Transition rotationnelle pure

- Notons $R(J) = E(v, J + 1) - E(v, J)$. À partir des relations précédentes, on obtient facilement :

$$R(J + 1) - R(J) = (2B_v - 28D_v) - 36D_v J - 12D_v J^2$$

- En analysant cette différence d'énergie $R(J + 1) - R(J)$ en fonction de J , on peut remonter aux valeurs des constantes B_v et D_v .
- Des données expérimentales doivent être obtenues pour un grand nombre de valeurs de J .

Transition rotationnelle pure



Transition rotationnelle pure

- Pour l'absorption ($J \rightarrow J + 1$) dans le cas d'une excitation π , on peut calculer l'élément de matrice $|\langle JM | \cos \theta | J + 1M' \rangle|^2$ en explicitant les harmoniques sphériques et on trouve :

$$|\langle JM | \cos \theta | J + 1M' \rangle|^2 = \frac{(J + 1)^2 - M^2}{(2J + 1)(2J + 3)} \delta_{M,M'} \quad (13)$$

- Une excitation π couple des états rotationnels de même valeur de M .
- Ainsi, la probabilité de transition entre (J, M) et $(J + 1, M)$ est donnée par :

$$\mathcal{P}_{J,M \rightarrow J+1,M} \propto d_0^2 E^2 \frac{(J + 1)^2 - M^2}{(2J + 1)(2J + 3)} \times \mathcal{N}_{J,M} \quad (14)$$

avec $\mathcal{N}_{J,M}$ la population dans l'état quantique $|JM\rangle$.

Transition rotationnelle pure

- Quand la molécule n'est soumise à aucun champ magnétique externe, l'énergie des états $|J, M\rangle$ ne dépend pas de M , ces niveaux rotationnels sont donc $2J + 1$ fois dégénérés.
- Quand on considère le spectre d'absorption d'une molécule à l'équilibre thermodynamique caractérisé par une température T , différents états rotationnels de la molécule vont être thermiquement peuplés du fait des collisions entre molécules, la population \mathcal{N}_J étant gouvernée par la distribution de Boltzmann telle que :

$$\mathcal{N}_{J,M} = \mathcal{N} \frac{e^{-\beta E_{\text{rot}}(J)}}{\sum_J (2J + 1) e^{-\beta E_{\text{rot}}(J)}} \quad (15)$$

avec $E_{\text{rot}}(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2$, $\beta = 1/k_B T$ et \mathcal{N} le nombre total de molécules.

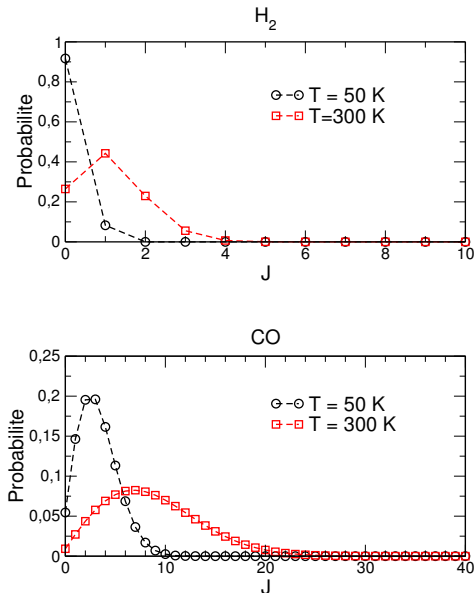
Transition rotationnelle pure

- On peut en déduire la probabilité de transition entre J et $J + 1$ en sommant sur toutes les valeurs possibles de M .
- On obtient :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{J \rightarrow J+1} &\propto d_0^2 E^2 \mathcal{N} e^{-\beta E_{\text{rot}}(J)} \sum_{M=-J}^{+J} \frac{(J+1)^2 - M^2}{(2J+1)(2J+3)} \\ &\propto \frac{d_0^2 E^2}{3} \mathcal{N} (J+1) e^{-\beta E_{\text{rot}}(J)}\end{aligned}\quad (16)$$

en utilisant $\sum_{M=-J}^{+J} M^2 = \frac{J(J+1)(2J+1)}{3}$.

Transition rotationnelle pure



Transition rotationnelle pure

- En fonction de la température, le spectre d'absorption de rotation pure présentera une allure différente.
- Plus la température sera élevée, plus grand sera le nombre de transitions rotationnelles observées.
- Les intensités des transitions sont reliées à la population du niveau rotationnel impliqué (sensible à T et \mathcal{N}) mais également au dipôle permanent d_0 .
- Seules les **molécules polaires** ($d_0 \neq 0$) auront un spectre de rotation pure.
- Sensible à **l'isotopomère** car B_v et D_v dépendent de la masse réduite μ .

Transition rotationnelle pure

- Un montage typique d'absorption est représenté ci-dessous.
- Une onde monochromatique, d'intensité $I_{\text{in}}(\nu)$ traverse une cellule remplie du gaz étudié dont la température T et la densité volumique n sont parfaitement contrôlées.

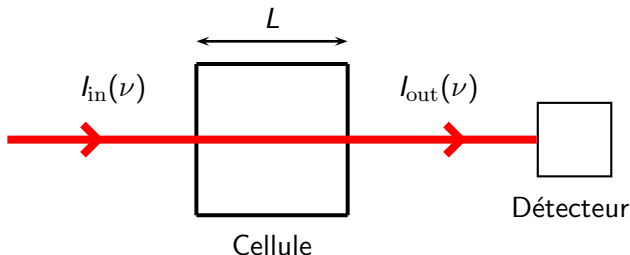


Figure: Schéma simplifié d'une expérience en absorption.

Transition rotationnelle pure

- L'intensité sortante $I_{\text{out}}(\nu)$ est alors mesurée par un détecteur. Cette intensité est directement reliée à la section efficace d'absorption $\sigma(\nu)$ par la loi de Beer-Lambert :

$$I_{\text{out}}(\nu) = I_{\text{in}}(\nu) \exp[-\sigma(\nu) n L] \quad (17)$$

- Connaissant n et L , en balayant la fréquence ν de la source excitatrice, on peut ainsi déduire la section efficace d'absorption :

$$\sigma(\nu) = -\frac{1}{n L} \log [T(\nu)] \quad (18)$$

avec la transmittance $T(\nu) = \frac{I_{\text{out}}(\nu)}{I_{\text{in}}(\nu)}$, mesurée expérimentalement.

Transition rotationnelle pure

- **A**fin d'améliorer la sensibilité de la détection (mesure de sections efficaces d'absorption faibles), ce montage doit être amélioré en augmentant la distance L .
- **C**eci peut être réalisé en utilisant des cellules multi-passages (cellule de white par exemple, montrée ci-dessous).

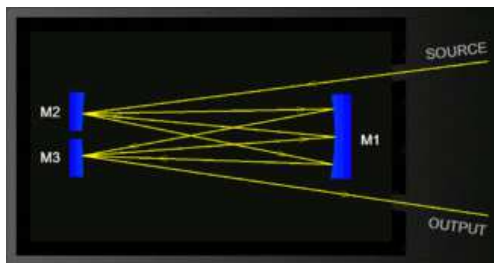
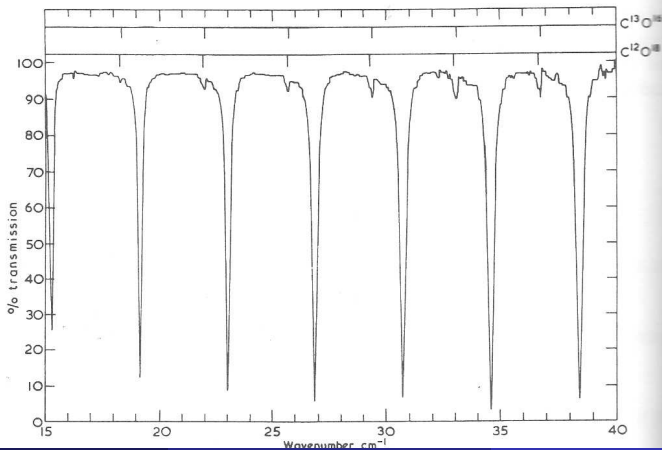


Figure: Vue schématique d'une cellule de White.

Transition rotationnelle pure

- Le spectre expérimental d'absorption de CO dans l'infra-rouge lointain est montré ci-dessous.



Transition rovibrationnelle

- On parlera de **transitions rovibrationnelles** lorsque des transitions entre états rovibrationnels seront induites dans un état électronique donné.
- Le domaine spectral sera typiquement dans le **domaine infra-rouge**. Il y aura alors un changement des nombres quantiques de vibration ($v \rightarrow v'$) et de rotation ($J \rightarrow J'$).

$$(v, J) \rightarrow (v', J')$$

- Ainsi une partie de l'énergie photonique sera transmise sous forme d'excitation rovibrationnelle de la molécule.
- Comme la différence d'énergie entre états rovibrationnels est de l'ordre de grandeur de l'énergie vibrationnelle $\hbar\omega_e \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (car $\hbar\omega_e \gg B_e$), on voit que la longueur d'onde du rayonnement est $\lambda \approx 10^{-3} \text{ cm} = 10 \text{ }\mu\text{m}$.

Transition rovibrationnelle

- La probabilité de transition, dans le cas où \vec{E} porté par l'axe (OZ) s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{0 \rightarrow 1} &\propto E^2 \quad | \langle v | d(R) | v' \rangle |^2 \times | \langle JM | \cos \theta | J' M' \rangle |^2 \\ &\propto E^2 \quad | \langle v | d_0 + d_1 \left(\frac{R - R_e}{R_e} \right) + \dots | v' \rangle |^2 \\ &\times \quad | \langle JM | \cos \theta | J' M' \rangle |^2\end{aligned}\quad (19)$$

- Dans l'approximation harmonique ($\langle v | v' \rangle = \delta_{vv'}$), on aura :

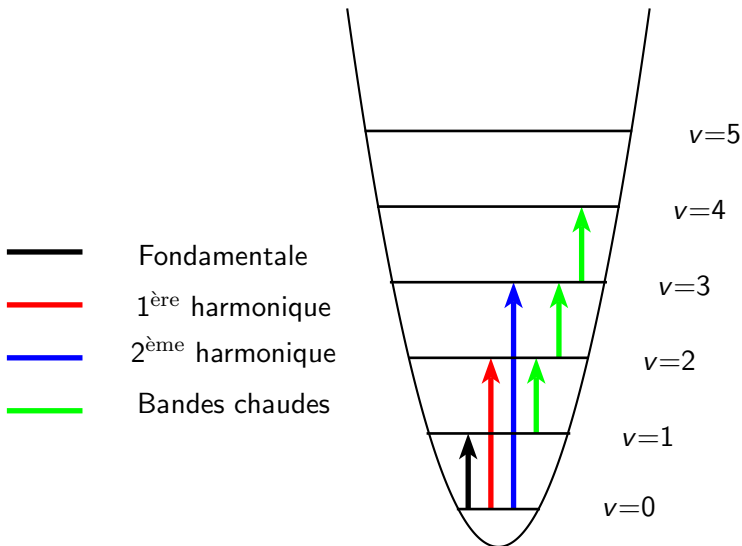
$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{0 \rightarrow 1} &\propto E^2 \left(\frac{d_1}{R_e} \right)^2 \quad | \langle v | (R - R_e) | v' \rangle |^2 \\ &\times \quad | \langle JM | \cos \theta | J' M' \rangle |^2\end{aligned}\quad (20)$$

$$\text{car } \langle v | d_0 | v' \rangle = d_0 \langle v | v' \rangle = d_0 \delta_{v,v'}.$$

Transition rovibrationnelle

- Comme $\langle v | (R - R_e) | v' \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_e}} (\sqrt{v'+1} \delta_{v,v'+1} + \sqrt{v'} \delta_{v,v'-1})$, le premier élément de matrice de l'équation précédente sera non-nul si et seulement si $\Delta v = v' - v = \pm 1$.
- Quand $\Delta v = v' - v = +1$, on parlera d'absorption. Si la molécule se trouve initialement dans l'état vibrationnel fondamental ($v=0$), on parlera de transition fondamentale.
- Par contre si la molécule se trouve initialement dans un état vibrationnel excité ($v \neq 0$), on parlera de bandes chaudes.

Transition rovibrationnelle



Transition rovibrationnelle

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{0 \rightarrow 1} &\propto E^2 \left(\frac{d_1}{R_e} \right)^2 \left| \langle v | (R - R_e) | v' \rangle \right|^2 \\ &\times \left| \langle JM | \cos \theta | J'M' \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (21)$$

- Le second élément de matrice sera non-nul si et seulement si $\Delta J = \pm 1$. Quand $\Delta J = -1$ et $+1$, on parlera de transitions P et R , respectivement.
- Les énergies associées à la transition $(v, J) \rightarrow (v + 1, J - 1)$ (**branche P**) seront données par :

$$\begin{aligned} h\nu[P(J)] &= E(v + 1, J - 1) - E(v, J) \\ &= \hbar\omega_e \\ &+ [B_{v+1}J(J - 1) - D_{v+1}(J(J - 1))^2] \\ &- [B_vJ(J + 1) - D_v(J(J + 1))^2] \end{aligned} \quad (22)$$

avec $J \geq 1$.

Transition rovibrationnelle

- Dans le cas où l'on néglige la distortion centrifuge ($D_v = D_{v+1} = 0$), ces énergies de transition deviennent :

$$h\nu [P(J)] = \hbar\omega_e + [(B_{v+1} - B_v)J^2 - (B_{v+1} + B_v)J] \quad (23)$$

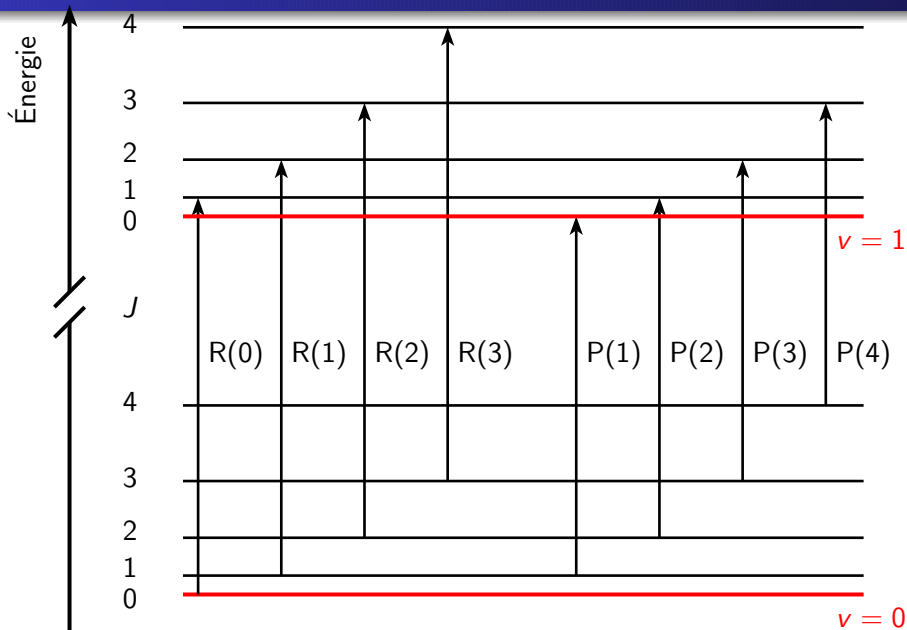
avec $J \geq 1$.

- Les énergies associées à la transition $(v, J) \rightarrow (v + 1, J + 1)$ (**branche R**) seront données par :

$$\begin{aligned} h\nu[R(J)] &= E(v + 1, J + 1) - E(v, J) \\ &= \hbar\omega_e \\ &+ [B_{v+1}(J + 1)(J + 2) - D_{v+1}((J + 1)(J + 2))^2] \\ &- [B_v J(J + 1) - D_v(J(J + 1))^2] \end{aligned} \quad (24)$$

avec $J \geq 0$

Transition rovibrationnelle



Transition rovibrationnelle

- Dans le cas où l'on néglige la distortion centrifuge, ces énergies de transition deviennent :

$$h\nu [R(J)] = (\hbar\omega_e + 2B_{v+1}) + (B_{v+1} - B_v)J^2 + (3B_{v+1} - B_v)J \quad (25)$$

avec $J \geq 0$

- Si $B_{v+1} = B_v$, les écarts d'énergie entre transitions sont constants.
- Par contre, si $B_{v'} \neq B_v$, ces écarts d'énergie ne le sont plus.
- Plusieurs états rotationnels seront peuplés pour $T \neq 0 \Rightarrow$ plusieurs transitions $P(J)$ et $R(J)$.

Transition rovibrationnelle

- Dans le cas où $B_{v+1} < B_v$, l'énergie associée aux bandes $R(J)$ passe par un maximum pour une valeur particulière J^* . On parlera de **tête de bande**.

$$h\nu [R(J)] = (\hbar\omega_e + 2B_{v+1}) + \underbrace{[(B_{v+1} - B_v) J^2 + (3B_{v+1} - B_v) J]}_{<0} \quad (26)$$

- Cette valeur critique est facile à calculer ($\frac{d h\nu(R_J)}{dJ} |_{J^*} = 0$) et on trouve :

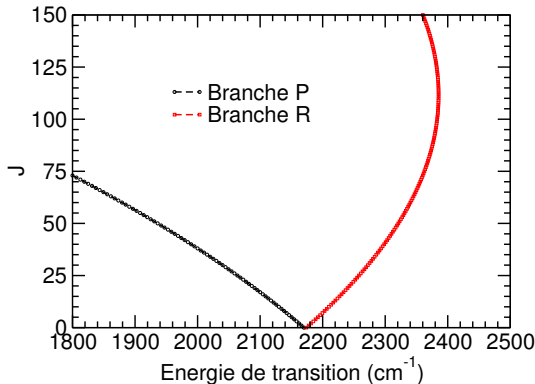
$$J^* = \frac{3B_{v+1} - B_v}{2(B_v - B_{v+1})} \quad (27)$$

Sensibilité au couplage vibration-rotation

- Nous pouvons alors représenter sur **un diagramme de Fortrat** l'énergie de la transition pour les bandes P et R pour différentes valeurs de J .

Transition rovibrationnelle

- Pour la molécule de CO, ce diagramme de Fortrat est représenté sur la figure ci-dessous où il apparaît effectivement que l'énergie de la transition de la branche *R* pour la transition fondamentale ($v=0$ vers $v=1$) passe par un maximum pour $J \approx 110$.



Transition rovibrationnelle

- Ce phénomène sera observé expérimentalement si la température est suffisante pour peupler des états rotationnels tels que $J > J^*$, la valeur de J^* étant fortement sensible à la différence entre B_v et B_{v+1} induit par le couplage entre la rotation et la vibration.
- Pour une température donnée, ce phénomène sera d'autant plus facile à observer que la molécule sera lourde car la constante rotationnelle sera plus petite et les états rotationnels de J élevé plus peuplés.
- Dans le cas où $B_{v+1} > B_v$, une tête de bande apparaît alors pour la branche P .

Transition rovibrationnelle

- Dans le cas anharmonique, les transitions les plus intenses seront toujours celles caractérisées par $\Delta v = v' - v = \pm 1$ et les énergies associées à ces transitions seront données par les équations (22) et (24) en remplaçant $\hbar\omega_e$ par $\hbar\omega_e [1 - 2\chi_e(v + 1)]$.
- Par contre du fait de l'anharmonicité mécanique (les états propres vibrationnels ne sont plus exactement les polynômes d'Hermite) et de l'anharmonicité électrique ($d_k = \frac{\partial^k d(R)}{\partial R^k} \neq 0$ pour $k \geq 2$), des transitions en absorption $\Delta v \geq 2$, d'intensité très faible, pourront être induites. On parlera des harmoniques (*overtone* en anglais).

Transition rovibrationnelle

- Le spectre expérimental d'absorption de HCl au voisinage de la transition $\nu = 0$ vers $\nu' = 1$ est montré ci-dessous :

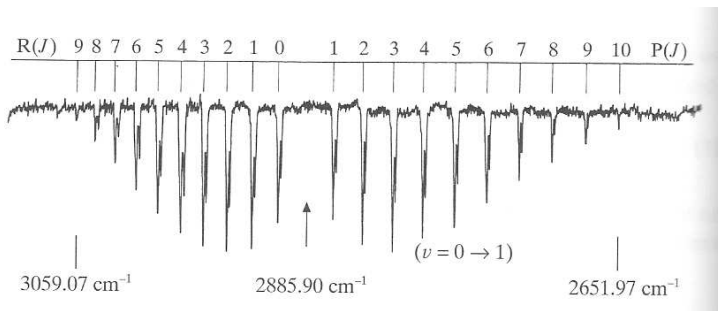


Figure: Spectre d'absorption rovibrationnel de HCl dans l'état électronique fondamental.

Transition rovibrationnelle

- Cette spectroscopie permet de sonder :
 - L'abondance d'une molécule
 - Les rapports isotopiques
 - La température
- Applications en physique atmosphérique, en astrophysique ...
- Dans les atmosphères planétaires, l'abondance d'une espèce peut être suivie en fonction de la journée.
- Comme exemple, on peut citer le travail de G. Piccioni *et al*, Astrophysics Letters **483**, L29 (2008) qui a mis en évidence la présence du radical OH dans l'atmosphère de la planète Vénus.
- Abondance maximale au cours de la nuit. Ce radical est en fait créé par collision réactive $\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$.
- Le radical est alors formé dans l'état électronique fondamental dans des états rovibrationnels excités. Ce radical se désexcite alors par émission spontanée.

Transition rovibrationnelle

- Comment obtenir l'énergie de dissociation D_0 dans l'état électronique fondamental ?
- Il faut déterminer la position en énergie de certains états vibrationnels dans cet état électronique.
- Comme $E_v = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e\chi_e(v + \frac{1}{2})^2$, on en déduit :

$$\Delta E_v = E_{v+1} - E_v = \omega_e - 2\omega_e\chi_e(v + 1)$$

- Le nombre quantique vibrationnel v_{\max} est tel que :

$$\omega_e - 2\omega_e\chi_e(v_{\max} + 1) = 0$$

$$v_{\max} + 1 = \frac{1}{2\chi_e}$$

- L'énergie de dissociation D_0 est telle que $D_0 \approx E_{v_{\max}} - E_{v=0}$.

Transition rovibrationnelle

- On trouve :

$$D_0 \approx \frac{\omega_e}{4\chi_e} (1 - 2\chi_e)$$

- Cette procédure est cependant approximative car :

$$E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

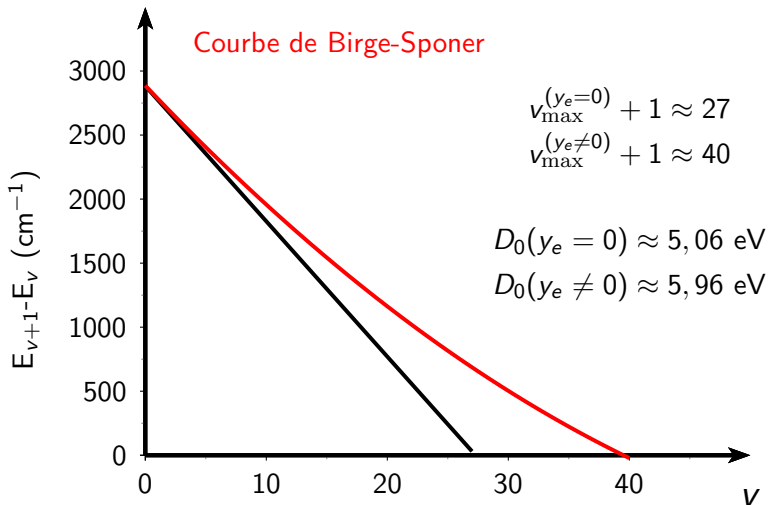
On obtient alors :

$$\begin{aligned} \Delta E_v &= \omega_e - 2\omega_e \chi_e (v + 1) + \omega_e y_e (3v^2 + 6v + \frac{13}{4}) + \dots \\ &= (\omega_e - 2\omega_e \chi_e + \frac{13}{4} \omega_e y_e) + (6\omega_e y_e - 2\omega_e \chi_e) v + 3\omega_e y_e v^2 + \dots \end{aligned}$$

Molécule	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e \chi_e$ (cm ⁻¹)	$\omega_e y_e$ (cm ⁻¹)
H ³⁵ Cl	2990,946	52,8186	0,2244

Table: ω_e , $\omega_e \chi_e$ et $\omega_e y_e$ de H³⁵Cl dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$.

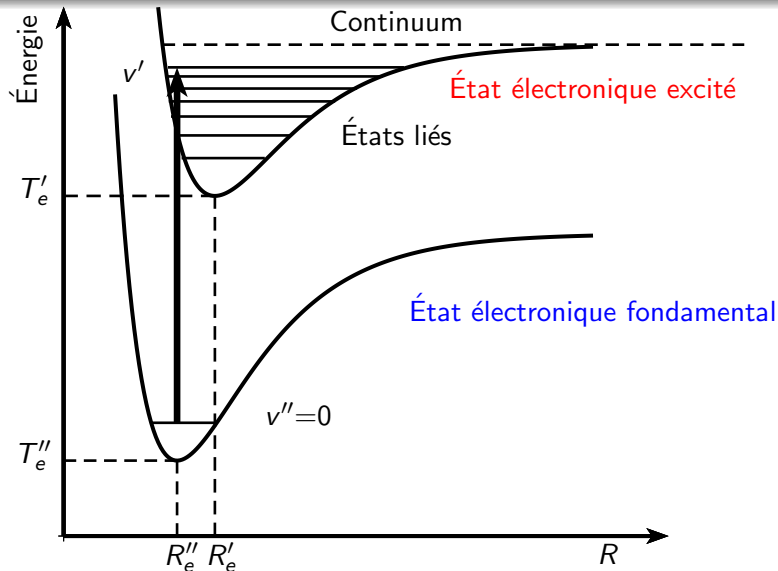
Transition rovibrationnelle



Transition entre différents états électroniques

- Le domaine spectral sera maintenant dans le **visible-UV** car les différences d'énergie entre les différents états électroniques sont de l'ordre de quelques eV.
- Considérons la transition entre **deux états électroniques stables**, c'est-à-dire présentant chacun une géométrie d'équilibre. On note $|\Psi''_e\rangle$ et $|\Psi'_e\rangle$ les deux états électroniques, orthogonaux entre eux, impliqués dans la transition. On note R''_e et R'_e les deux distances d'équilibre pour ces deux états électroniques. Dans le cas général $R''_e \neq R'_e$.
- On note T''_e et T'_e les énergies électroniques pour les deux états électroniques pour les distances d'équilibre R''_e et R'_e , respectivement.

Transition entre différents états électroniques



Transition entre différents états électroniques

- L'énergie $h\nu$ du photon associée à une transition électronique s'écrit :

$$h\nu = (T'_e - T''_e) + E(v', J') - E(v'', J'') \quad (28)$$

- Dans l'approximation harmonique, on obtient :

$$\begin{aligned} h\nu &= (T'_e - T''_e) \\ &+ \left[\hbar\omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega''_e(v'' + \frac{1}{2}) \right] \\ &+ [B_{v'}J'(J' + 1) - D_{v'}(J'(J' + 1))^2] \\ &- [B_{v''}J''(J'' + 1) - D_{v''}(J''(J'' + 1))^2] \end{aligned} \quad (29)$$

- Nous devons maintenant identifier les transitions E1 permises entre états quantiques.

Transition entre différents états électroniques

- Les règles de sélection E1 découlent de l'analyse de l'élément de matrice \vec{d}_{01} donné par :

$$\begin{aligned}
 \vec{d}_{01} &= \langle \Psi_0 | \vec{d}_e + \vec{d}_N | \Psi_1 \rangle \\
 &= \langle \Psi''_e \Psi''_N | \vec{d}_e + \vec{d}_N | \Psi'_e \Psi'_N \rangle \\
 &= \int_N \Psi''_N^* \underbrace{\left(\int_e d\mathcal{V}_e \Psi''_e^* \left(\sum_{i=1}^{n_e} -e\vec{r}_i \right) \Psi'_e \right)}_{\vec{d}_{01}^{(e)}(R)} \Psi'_N d^3\vec{R} \\
 &+ \left(\frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) e \int_N \Psi''_N^* \underbrace{\left(\int_e d\mathcal{V}_e \Psi''_e^* \Psi'_e \right)}_{\langle \Psi''_e | \Psi'_e \rangle = 0} \vec{R} \Psi'_N d^3\vec{R}
 \end{aligned}$$

Transition entre différents états électroniques

- L'intégrale électronique, apparaissant dans le second terme du membre de droite, est nulle du fait de l'orthogonalité des deux états électroniques.
- Conséquence : $\vec{d}_N = \vec{0}$.
- Par contre, l'intégrale électronique, notée $\vec{d}_{01}^{(e)}(R)$ et appelée **le moment de transition**, n'est pas nulle en général car elle implique deux états électroniques différents.
- Sa dépendance par rapport à la distance interatomique provient du fait que les fonctions d'onde électroniques en dépendent paramétriquement.

Transition entre différents états électroniques

- On a donc :

$$\begin{aligned}\vec{d}_{01} &= \langle \Psi_N''^* | \vec{d}_{01}^{(e)}(R) | \Psi_N' \rangle \\ &= \int_N \Psi_N''^*(\vec{R}) \vec{d}_{01}^{(e)}(R) \Psi_N'(\vec{R}) d^3\vec{R}\end{aligned}\quad (30)$$

- L'intégrale électronique $\vec{d}_{01}^{(e)}(R)$ sera nulle pour une molécule diatomique homonucléaire quand les deux états électroniques seront de même symétrie par rapport à l'opérateur d'inversion.
- Des transitions *gerade* \rightarrow *gerade* ou *ungerade* \rightarrow *ungerade* seront donc interdites. Ceci est une règle de sélection stricte.

Seules les transitions E1 du type $g/u \rightarrow u/g$ seront permises

Transition entre différents états électroniques

- Les états électroniques seront notés $^{2S+1}\Lambda$ et $^{2S+1}\Lambda_{g/u}$ pour des molécules hétéronucléaire et homonucléaire, respectivement.
- Les états Σ ($\Lambda=0$) sont symétriques ou antisymétriques par rapport à σ'_V . On parlera d'états Σ^+ et Σ^- , respectivement.
- Dans le cadre des transitions E1, les transitions électroniques possibles seront telles que :

$$\Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 0, \pm 1$$

- Si le couplage spin-orbite est pris exactement égal à zéro, on aura :

$$\Delta S = S' - S'' = 0$$

- En fait des transitions $\Delta S \neq 0$ sont présentes mais les probabilités de transition seront toujours beaucoup plus faibles que pour $\Delta S=0$.

Transition entre différents états électroniques

- Par symétrie, l'intégrale électronique $\vec{d}_{01}^{(e)}(R)$ sera nulle si les deux états Σ sont de symétrie différente par rapport à l'opérateur σ'_V .
- Ainsi les transitions $+ \rightarrow -$ ou $- \rightarrow +$ seront interdites. **Seules les transitions $\Sigma^\pm \rightarrow \Sigma^\pm$ seront permises.** Ceci est également une règle de sélection stricte.
- Continuons d'analyser l'élément de matrice \vec{d}_{01} :

$$\begin{aligned}\vec{d}_{01} &= \left(\int \Psi_N''^* d_{01}^{(e)}(R) \Psi_N' d^3 \vec{R} \right) \vec{u}_e \\ &= \left(\int \Psi_{v''}''^*(R) d_{01}^{(e)}(R) \Psi_{v'}(R) dR \right) \\ &\times \left(\int \int \mathcal{Y}_{J'', M''}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{J', M'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \right) \vec{u}_e \quad (31)\end{aligned}$$

avec \vec{u}_e le vecteur unitaire colinéaire à $\vec{d}_{01}^{(e)}(R)$.

Transition entre différents états électroniques

- Faisons l'hypothèse que $d_{01}^{(e)}(R) = d_{01}^{(e)}(R_e) = d_e$. On parlera d'**approximation de Franck-Condon**. Cela revient à dire que l'intégrale électronique est supposée constante par rapport à R et est calculée pour la distance d'équilibre R_e comme :

$$d_e \vec{u}_e = \int_e \Psi_e''^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n_e}; R_e) \left(\sum_{i=1}^{n_e} -e\vec{r}_i \right) \Psi_e'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n_e}; R_e) d\mathcal{V}_e$$

- La probabilité de transition s'écrit alors :

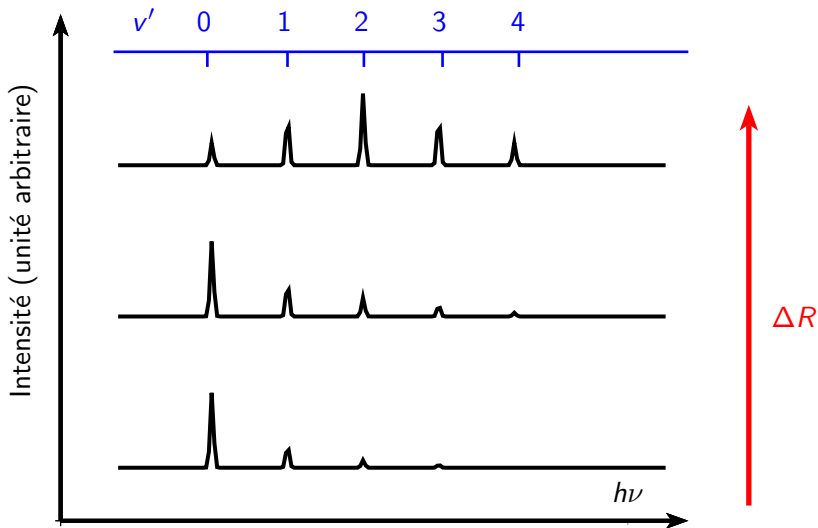
$$\mathcal{P}_{0 \rightarrow 1} \propto d_e^2 \times \underbrace{|\langle v'' | v' \rangle|^2}_{FC_{v'', v'}} \times \underbrace{|\langle J'' M'' | \vec{u}_e \cdot \vec{E} | J' M' \rangle|^2}_{F_{J'', M'', J', M'}}$$

- Dans cette dernière expression, $FC_{v'', v'}$ correspond au facteur de Franck-Condon.

Transition entre différents états électroniques

- **C'**est un scalaire positif qui est sensible aux **recouvrements des fonctions d'onde vibrationnelles** $|v''\rangle$ et $|v'\rangle$ chacune dans les deux états électroniques différents.
- Pour des états électroniques parallèles ($R_e'' = R_e'$) et si les 2 courbes de potentiel $E_e''(R)$ et $E_e'(R)$ sont harmoniques avec la même courbure, les états propres vibrationnels entre les deux états électroniques sont orthogonaux. Dans ce cas, seule la transition de v'' vers v' ($=v''$) sera possible car $FC_{v'',v'} = \langle v'' | v' \rangle = \delta(v'' - v')$ du fait de l'orthogonalité.
- Pour deux états électroniques déplacés, on pourra induire des transitions $\Delta v = v' - v'' = 0, \pm 1 \pm 2, \dots$. On parlera d'activité Franck-Condon qui génèrera une enveloppe vibrationnelle, l'importance de cette enveloppe étant liée à la valeur du déplacement $R_e' - R_e''$.

Transition entre différents états électroniques



Transition entre différents états électroniques

- Dans le cas limite où les deux courbes de potentiel seraient très déplacées, la transition $v'' = 0$ vers $v' = 0$ deviendrait très faible et même nulle.
- Dans cette dernière situation, on peut même exciter la molécule au dessus de la limite de dissociation, c'est-à-dire vers des états du continuum. Ceci permet alors de remonter à la valeur de l'énergie de dissociation (profondeur du puits D'_e) dans l'état électronique excité.
- Pour les nombres quantiques vibrationnels, **il n'y a pas de règle de sélection**. Les états vibrationnel v' pouvant être excités lors d'une excitation dipolaire électrique seront liés aux **recouvrement Franck-Condon** entre ces états et l'état vibrationnel initial v'' .

Transition entre différents états électroniques

- Regardons maintenant le dernier terme, noté $F_{J'',M'',J',M'}$. Les règles de transition associées à cet élément de matrice seront $\Delta J = -1$ (branche P), 0 (branche Q) et 1 (branche R). La transition $J'' = 0$ vers $J' = 0$ est interdite. Il est important de noter que la transition $\Delta J = 0$ (branche Q) sera interdite pour des transitions entre deux états électroniques Σ .
- Dans tous les cas, on aura $\Delta M = 0, \pm 1$.
- Analysons l'énergie des **branches P** ($J' = J'' - 1$). On aura :

$$\begin{aligned} h\nu(P(J'')) &= (T'_e - T''_e) \\ &+ \left[\hbar\omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega''_e(v'' + \frac{1}{2}) \right] \\ &+ [B'_{v'}J'(J' + 1) - D'_{v'}(J'(J' + 1))^2] \\ &- [B''_{v''}J''(J'' + 1) - D''_{v''}(J''(J'' + 1))^2] \end{aligned} \quad (32)$$

Transition entre différents états électroniques

- En négligeant la distortion centrifuge, la structure rotationnelle entre deux états vibroniques (T_e'' , T_e' , v'' et v' fixés) est donnée pour $J'' \neq 0$ par :

$$\begin{aligned} h\nu(P(J'')) &= h\nu_0 + [B'_{v'} J'(J' + 1) - B''_{v''} J''(J'' + 1)] \\ &= h\nu_0 + (B'_{v'} - B''_{v''}) J''^2 - (B'_{v'} + B''_{v''}) J'' \quad (33) \end{aligned}$$

avec $h\nu_0 = (T_e' - T_e'') + [\hbar\omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega''_e(v'' + \frac{1}{2})]$.

Transition entre différents états électroniques

- Analysons l'énergie des branches Q ($J'=J''$). On aura :

$$\begin{aligned} h\nu(Q(J'')) &= (T'_e - T''_e) \\ &+ \left[\hbar\omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega''_e(v'' + \frac{1}{2}) \right] \\ &+ [B'_{v'}J'(J' + 1) - D'_{v'}(J'(J' + 1))^2] \\ &- [B''_{v''}J''(J'' + 1) - D''_{v''}(J''(J'' + 1))^2] \end{aligned} \quad (34)$$

pour $J'' \neq 0$.

- En négligeant la distortion centrifuge, la structure rotationnelle entre les deux états vibroniques est donnée par :

$$h\nu(Q(J'')) = h\nu_0 + (B'_{v'} - B''_{v''}) J''^2 + (B'_{v'} - B''_{v''}) J'' \quad (35)$$

pour $J'' \neq 0$.

Transition entre différents états électroniques

- Analysons finalement l'énergie des **branches R**. ($J'=J''+1$). On aura :

$$\begin{aligned} h\nu(R(J'')) &= (T'_e - T''_e) \\ &+ \left[\hbar\omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega''_e(v'' + \frac{1}{2}) \right] \\ &+ [B'_{v'}(J''+1)(J''+2) - D'_{v'}((J''+1)(J''+2))^2] \\ &- [B''_{v''}J''(J''+1) - D''_{v''}(J''(J''+1))^2] \end{aligned} \quad (36)$$

- En négligeant la distortion centrifuge, la structure rotationnelle entre les deux états vibroniques est donnée par :

$$h\nu(R(J'')) = h\nu_0 + (B'_{v'} - B''_{v''}) J''^2 + (3B'_{v'} - B''_{v''}) J'' + 2B'_{v'} \quad (37)$$

Transition entre différents états électroniques

- Comme généralement $R_e'' \neq R_e'$, les constantes rotationnelles $B_{v''}''$ et $B_{v'}'$, seront différentes et **des têtes de bande pourront être observées**. Quand $B_{v''}'' > B_{v'}'$ (respectivement $B_{v''}'' < B_{v'}'$), la tête de bande apparaîtra dans la branche R (respectivement P).
- Pour résumer, la spectroscopie électronique permet d'obtenir :
 - Différence d'énergie entre les états électroniques excités ($T_e' - T_e''$)
 - La forme des courbes de potentiel dans les deux états électroniques à travers la structure vibrationnelle (ω_e'' , ω_e' et les constantes d'anharmonicité).
- Si la structure rotationnelle des spectres électroniques est résolue, la géométrie de la molécule dans les deux états peut être déterminée (B_e'' et B_e').

Transition entre différents états électroniques

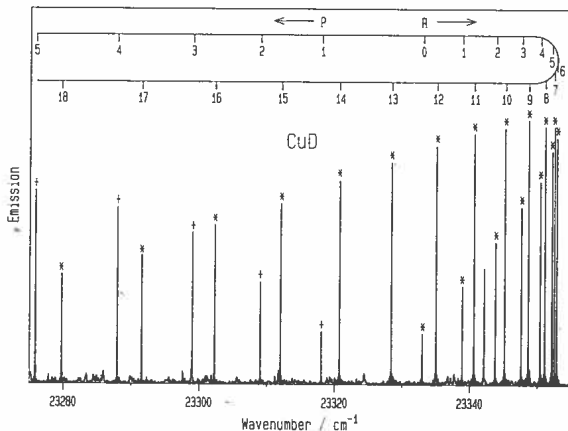


Figure: Spectre d'émission de la bande ($v' = 0 \leftarrow v'' = 0$) pour la transition électronique $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ de la molécule CuD. **Structure rotationnelle résolue.**

Transition entre différents états électroniques

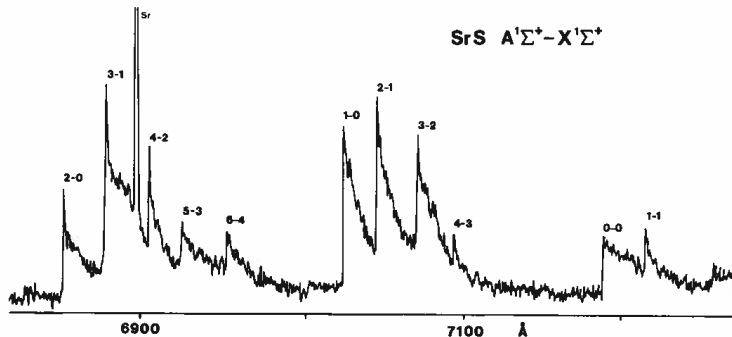


Figure: Spectre d'émission pour la transition électronique $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ de la molécule SrS . **Structure rotationnelle non résolue.**

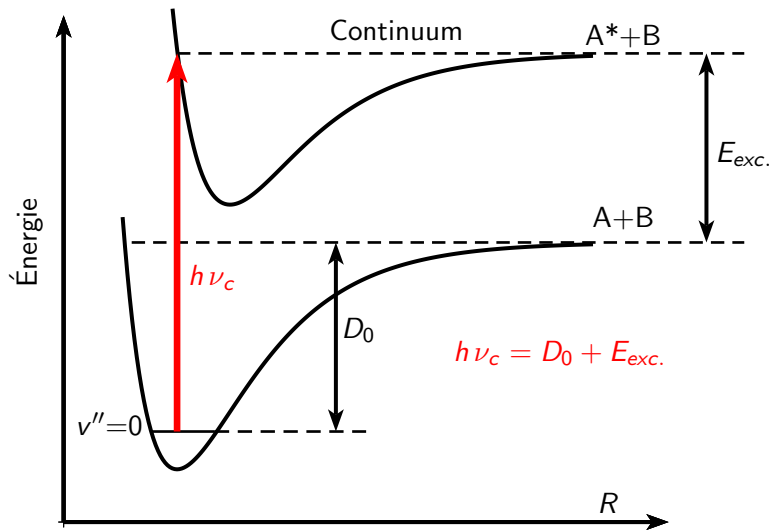
Transition entre différents états électroniques

- On peut également obtenir l'énergie de dissociation si les deux géométries sont suffisamment différentes, permettant alors d'observer l'apparition d'un continuum de dissociation.
- Notons $h\nu_c$ l'énergie du photon pour laquelle le continuum apparaît.
- Notons $E_{exc.}$ la différence d'énergie entre les deux limites de dissociation. $E_{exc.}$ est lié à l'excitation des fragments atomiques.
- On a :

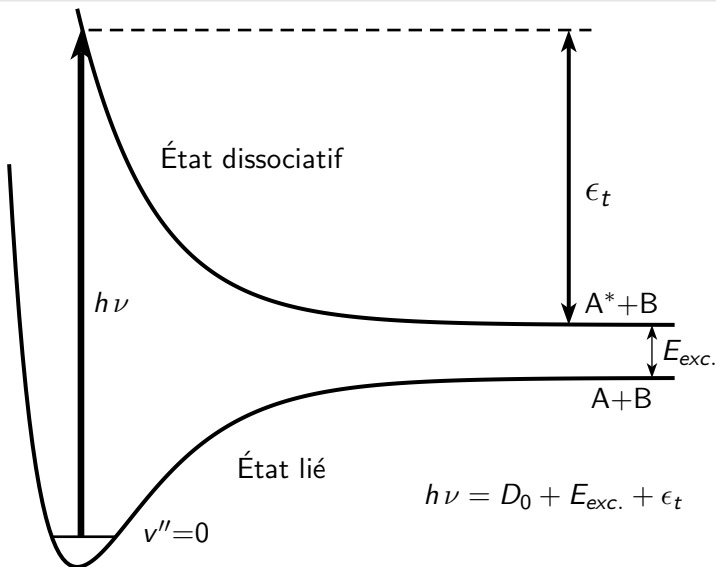
$$h\nu_c = D_0 + E_{exc.}$$

- Si on connaît $E_{exc.}$ (resp. D_0), on peut en déduire D_0 (resp. $E_{exc.}$).
- L'énergie $E_{exc.}$ peut être mesurée par l'analyse de la fluorescence des fragments.

Transition entre différents états électroniques



Transition entre différents états électroniques



Transition entre différents états électroniques

- Pour une fréquence laser $h\nu$, on peut mesurer l'énergie cinétique libérée ϵ_t .

$$\epsilon_t = \frac{1}{2}M_A V_{A^*}^2 + \frac{1}{2}M_B V_B^2 = \frac{1}{2}M_B \left(1 + \frac{M_B}{M_A}\right) V_B^2$$

- On en déduit :

$$D_0 + E_{exc.} = h\nu - \epsilon_t$$

- Si on connaît $E_{exc.}$ (resp. D_0), on peut en déduire D_0 (resp. $E_{exc.}$).
- Si on balaye la fréquence laser $h\nu$, la forme de $P(\epsilon_t)$ ($=P_{abs}(h\nu)$) donne des informations sur la courbe de potentiel de l'état dissociatif (forme si $E_{exc.}$ connu). Cette probabilité est liée au recouvrement de la fonction d'onde vibrationnelle $v = 0$ et les fonctions d'onde du continuum de dissociation.

Transition entre différents états électroniques

- Comment mesurer l'énergie cinétique ϵ_t des fragments ?
- Il faut ioniser les fragments (par exemple $B + h\nu \rightarrow B^+ + e^-$) avec un second laser.
- Il faut ensuite accélérer l'ion dans un champ électrique et l'envoyer sur un détecteur sensible en position.
- La position des impacts de l'ion sur le détecteur va dépendre de l'énergie cinétique initiale de l'ion (expérience d'imagerie des photo-ions).

Merci de votre attention