

F. MATHIS

**Sur la détermination des fréquences des vibrations propres
des molécules polyatomiques (Mise au point)**

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série, tome 18 (1954), p. 193-208

http://www.numdam.org/item?id=AFST_1954_4_18_193_0

© Université Paul Sabatier, 1954, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

SUR LA DETERMINATION DES FRÉQUENCES DES VIBRATIONS PROPRES DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES

(Mise au point.)

par M. F. MATH S

La détermination des fréquences des vibrations propres d'une molécule polyatomique à partir des caractéristiques géométriques et dynamiques de celle-ci, n'est aisée que dans des cas simples. Dès que le nombre des atomes est un peu élevé, la mise en équation du problème devient en général très compliquée. Il est utile de disposer d'une méthode permettant de l'effectuer d'une manière aussi systématique et aussi rapide que possible.

I. — Coordonnées internes.

Si l'on considère une molécule à n atomes, la position des noyaux de ceux-ci est définie par leur $3n$ coordonnées cartésiennes X_k, Y_k, Z_k ($k = 1, 2, \dots, n$) par rapport à un système d'axes galiléens.

On peut aussi choisir pour chaque noyau un système d'axes galiléens particulier. La position des n noyaux est alors définie par $3n$ nouvelles coordonnées x_i ($i = 1, 2, 3, \dots, 3n$) représentant un vecteur $\mathbf{x}$ dans un espace à $3n$ dimensions, l'espace des configurations :

$$\mathbf{x} = \sum_i x_i \vec{\epsilon}_i$$

L'origine peut être choisie pour chacun des x_i de telle sorte que la configuration $\mathbf{x} = 0$ soit une configuration d'équilibre.

Les $x_i^* = \frac{dx_i}{dt}$, forment les composantes du vecteur vitesse généralisée $\mathbf{x}^*$ dans un espace des vitesses dont la base est identique à celle de l'espace des configurations :

$$\mathbf{x}^* = \sum_i x_i^* \vec{\epsilon}_i$$

D'un point de vue purement cinétique, on peut considérer le mouvement le plus général de la molécule comme la superposition d'un mouvement de rotation et de translation d'une part, d'un mouvement de déformation d'autre part; en d'autres termes, on peut passer des coordonnées x_i à de nouvelles coordonnées linéairement indépendantes R_i (lettres italique)

$$R_i = \sum_k B_{ik} x_k$$

(*) Les dérivations par rapport au temps sont notées par un point.

qu'on peut classer en deux catégories comportant, l'une $3n - 6$ coordonnées R_j , (lettres droites) l'autre six coordonnées r_l :

$$\mathbf{x} = \sum_j R_j \mathbf{E}_j = \sum_l R_l \mathbf{E}_l + \sum_l r_l \mathbf{e}_l$$

telles qu'une combinaison :

$$\begin{aligned} R_j &= R_j = 0 & j &= 1 \text{ à } 3n - 6 \\ R_{3n-6+l} &= r_l & l &= 1 \text{ à } 6 \end{aligned}$$

représente un mouvement de translation et de rotation de la molécule indéformable et une combinaison :

$$\begin{aligned} R_j &= R_j & j &= 1 \text{ à } 3n - 6 \\ R_{3n-6+l} &= r_l = 0 & l &= 1 \text{ à } 6 \end{aligned}$$

représente un mouvement de déformation de la molécule « sans mouvement d'ensemble ».

Il suffit pour cela que, parmi les vecteurs formant la nouvelle base de l'espace des configurations ou de l'espace des vitesses, six ($\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_6$) soient choisis de telle sorte que les composantes correspondantes de $\mathbf{x}$ soient les composantes cartésiennes de la quantité de mouvement (*) et du moment cinétique, et que les $3n - 6$ autres ($\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \dots, \mathbf{E}_{3n-6}$) leur soient orthogonaux. Il n'est pas nécessaire que la base $\mathbf{E}_j$ du sous espace des déformations soit orthonormée (quoique cela puisse présenter des avantages); il suffit qu'elle soit orthogonale à la base $\mathbf{e}_l$ du sous espace des déplacements. *Les composantes de $\mathbf{x}$ dans l'espace des déformations sont appelées coordonnées internes.* Le choix de coordonnées satisfaisant à cette définition est en général très aisé; il peut être nécessaire de vérifier que la condition d'orthogonalité ci-dessus est respectée.

(*) Plus exactement, si $X_k^0, Y_k^0, Z_k^0, X_k, Y_k, Z_k$ sont les coordonnées de la position d'équilibre M_k^0 du noyau numéro k , et de sa position M_k au temps t par rapport aux axes rectangulaires galiléens OXYZ, on prendra pour r_1, r_2, r_3 les composantes

$$\begin{aligned} \sum_k m_k (Y_k^0 Z_k - Z_k^0 Y_k) \\ \sum_k m_k (Z_k^0 X_k - X_k^0 Z_k) \\ \sum_k m_k (X_k^0 Y_k - Y_k^0 X_k) \end{aligned}$$

du vecteur $\vec{V} = \sum_k m_k \vec{OM}_k^0 \wedge \vec{OM}_k$ de l'espace ordinaire.

Les vitesses généralisées r_1, r_2, r_3 sont $\sum m_k (Y_k^0 Z_k - Z_k^0 Y_k)$ et les deux analogues c'est-à-dire les projections sur OXYZ du vecteur $\vec{V}^0 = \sum m_k \vec{OM}_k^0 \wedge \vec{OM}_k^0$ alors que les projections sur les mêmes axes du moment cinétique $\vec{M} = \sum m_k \vec{OM}_k \wedge \vec{OM}_k$ sont $M_x = \sum m_k (Y_k Z_k - Z_k Y_k)$

et les deux analogues.

On se placera par la suite dans le cas où la molécule vibre sans tourner autour de son centre de gravité fixe. La condition $M = 0$ (pas de rotation) peut-être confondue avec $\vec{V} = 0$ au moins si les amplitudes des déformations sont infiniment petites, comme on le supposera pour pouvoir considérer les mouvements de la molécule comme harmoniques.

Si le mouvement de la molécule est décrit au moyen des coordonnées R et r , l'énergie cinétique T , qui est une forme quadratique des $\dot{x}_k$, devient une forme quadratique des $\dot{R}$, $\dot{r}$, forme qui ne renferme pas de terme rectangle du type $R_i \dot{r}_j$; il y a séparation des coordonnées de déplacement et des coordonnées internes, selon :

$$2T = \sum_k m_k \dot{x}_k^2 = \sum_{lm} k_{lm} \dot{r}_l \dot{r}_m + \sum_{ij} K_{ij} \dot{R}_i \dot{R}_j$$

m_k , masse de l'atome auquel se rapporte la coordonnée x_k .

II. — Séparation dynamique des mouvements de déplacement et des mouvements de déformation.

L'énergie potentielle peut être exprimée en fonction des x_i par un développement en série :

$$V = V_0 + \sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} x_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \frac{\partial^3 V}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} x_i x_j x_k + \dots$$

On peut prendre arbitrairement $V_0 = 0$. Le fait que $\mathbf{x} = 0$ soit une configuration d'équilibre entraîne la nullité des $\frac{\partial V}{\partial x_i}$. Si l'on remplace dans l'expression ci-dessus les x_i en fonctions des R_k , on aura un développement analogue

$$V = \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \frac{\partial^2 V}{\partial R_k \partial R_l} R_k R_l + \frac{1}{3!} \sum_k \sum_l \sum_m \frac{\partial^3 V}{\partial R_k \partial R_l \partial R_m} R_k R_l R_m + \dots$$

Nous allons nous placer dans le cas où V se réduit à une forme quadratique des R , forme où, de plus, les R et les r sont séparés comme les $\dot{R}$ et les $\dot{r}$ dans l'expression de l'énergie cinétique. La signification de cette hypothèse est la suivante : on suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les mouvements de translation et les mouvements de déformation (cas du champ nul ou uniforme) ni entre les mouvements de rotation et les mouvements de déformation : la rotation est assez lente pour que les forces centrifuges ne contribuent pas à modifier la forme de la molécule, et les mouvements de déformation ont des amplitudes assez faibles pour que les variations de moment d'inertie qu'ils entraînent soient sans influence sensible sur les mouvements de rotation. On suppose enfin que les mouvements de déformation donnent lieu à des forces de rappel proportionnelles aux R_i (hypothèse de l'harmonicité). On peut alors écrire :

$$V = f(r_1, r_2, \dots, r_s) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j F_{ij} R_i R_j$$

Si l'on écrit les $3n$ équations de Lagrange du système,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} &= - \frac{\partial V}{\partial R_i} & i &= 1 \text{ à } 3n - 6 \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_l} &= - \frac{\partial V}{\partial r_l} & l &= 1 \text{ à } 6\end{aligned}$$

on voit que les mouvements de déformation peuvent être étudiés sans tenir compte de l'existence de la fonction f , ni des termes en r_i, r_m rentrant dans l'expression de l'énergie cinétique. On peut donc aussi bien supposer que

$$f \equiv 0 \quad r_i = 0 \quad (l = 1 \text{ à } 6)$$

III. — Équations générales des mouvements harmoniques de déformation, équation séculaire.

L'énergie cinétique T et l'énergie potentielle V sont données par :

$$\begin{aligned}2T &= \sum_i \sum_j K_{ij} \dot{R}_i \dot{R}_j \\ 2V &= \sum_i \sum_j F_{ij} R_i R_j\end{aligned}$$

ou, sous forme matricielle

$$\begin{aligned}2T &= \dot{R}' K \dot{R} \\ 2V &= R' F R\end{aligned}$$

(le symbole M' représentant la matrice transposée de M).

Les moments conjugués $P_m = \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_m}$ des R_m sont donnés par

$$P_m = \sum_n K_{mn} \dot{R}_n \quad \text{ou} \quad P = K \dot{R} \quad R' = K^{-1} P$$

Il vient donc

$$2T = (K^{-1} P)' K K^{-1} P = P' (K^{-1})' P$$

ou en transposant la matrice à un seul élément $2T$:

$$2T = P' K^{-1} P = P' G P$$

d'où les deux expressions de l'énergie cinétique

$$2T = \dot{R}' K \dot{R} = P' G P \quad \text{avec} \quad K = G^{-1}$$

Écrivons les équations de Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} = - \frac{\partial V}{\partial R_i}$$

Si R_i est une fonction sinusoïdale du temps de pulsation $\omega = \sqrt{\lambda}$, il vient

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} = \sum_j K_{ij} \ddot{R}_j = - \sum_j K_{ij} \lambda R_j$$

D'autre part

$$\frac{\partial V}{\partial R_i} = \sum_j F_{ij} R_j$$

et l'équation de Lagrange s'écrit

$$\sum_i F_{ij} R_j - \sum_j K_{ij} \lambda R_j = 0 \quad \left(\begin{smallmatrix} i \\ j \end{smallmatrix} \right) = 1, 2, \dots, 3n - 6$$

On a là un système de $3n - 6$ équations linéaires homogènes qui n'admet de solutions pour les R_j que si le déterminant des coefficients est nul, ce qui peut s'écrire

$$|F - \lambda K| = 0$$

Si l'on multiplie la matrice $F - \lambda K$ par G , on trouve

$$|GF - \lambda E| = 0 \quad E \text{ matrice unité}$$

Le premier membre de cette équation, dite « équation séculaire »

$$\begin{vmatrix} (GF)_{11} - \lambda & (GF)_{12} & \dots \\ (GF)_{21} & (GF)_{22} - \lambda & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0$$

se présente sous forme d'un polynôme en λ de degré $3n - 6$ dont le premier terme est $(-\lambda)^{3n - 6}$ et le dernier déterminant GF .

Les $3n - 6$ valeurs de λ (distinctes ou non) qu'elle admet pour solutions sont les carrés des fréquences des seuls mouvements périodiques que puisse exécuter la molécule.

Calcul de la matrice G .

Rappelons que les coordonnées de déplacement et de déformation sont liées aux coordonnées x_i par les relations

$$R_j = \sum_{i=1}^{3n} B_{ji} x_i \quad \left\{ \begin{array}{l} R_k = \sum_{i=1}^{3n} B_{ki} x_i \quad k = 1 \text{ à } 3n - 6 \\ r_m = \sum_{i=1}^{3n} b_{mi} x_i \quad m = 1 \text{ à } 6 \end{array} \right. \quad j = 1 \text{ à } 3n.$$

Nous allons montrer que la matrice G est donnée par

$$G_{kl} = \sum_{i=1}^{3n} \frac{B_{ki} B_{li}}{m_i}$$

où m_i est comme tout à l'heure la masse de l'atome auquel se rapporte la coordonnée x_i .

Considérons de nouvelles coordonnées q_i

$$q_i = x_i \sqrt{m_i}$$

L'énergie cinétique $2T$ est la forme quadratique unité des q_i :

$$2T = \sum_i q_i q_i = q' q$$

q désignant la matrice colonne des composantes du vecteur x dans la nouvelle base.

Les coordonnées R s'expriment en fonction des q par

$$R_j = \sum_i D_{ji} q_i$$

avec

$$D_{ji} = B_{ji} m_i^{-1/2}$$

Nous exprimerons ces relations par l'égalité matricielle :

$$R = Dq$$

Si, dans la matrice colonne R nous plaçons les R sur les $3n - 6$ premières lignes et les r sur les 6 dernières, nous pourrions écrire :

$$R = \begin{bmatrix} R \\ r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D \\ D_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q \\ \end{bmatrix} = D q$$

La correspondance entre les q et les R étant biunivoque, D admet un inverse D^{-1} :

$$q = D^{-1} R$$

où D^{-1} est une matrice de la forme :

$$D^{-1} = \begin{bmatrix} Q & Q_0 \end{bmatrix}$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{3n-6 \text{ c.l.}} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{6 \text{ col.}}$

L'équation $r = 0$ représente les conditions de nullité de la quantité de mouvement et du moment cinétique. On peut écrire :

$$\begin{aligned} 2T &= q' q = R' (D^{-1})' D^{-1} R = \\ &= \begin{bmatrix} R' & r' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q' \\ Q_0' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q & Q_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ r \end{bmatrix} = \\ &= (R' Q' + r' Q_0') (Q R + Q_0 r) = \\ &= R' Q' Q R + r' Q_0' Q R + R' Q' Q_0 r + r' Q_0' Q_0 r = \\ &= R' Q' Q R \end{aligned}$$

puisque $r = 0$

La comparaison de cette égalité avec

$$2T = R' G^{-1} R$$

montre que

$$G = (Q' Q)^{-1}$$

On va montrer que

$$Q' Q = (D D')^{-1}$$

Remarquons que $D^{-1} D = E$ s'écrit :

$$\begin{bmatrix} Q & Q_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D \\ D_0 \end{bmatrix} = QD + Q_0 D_0 = E_{3n}$$

où E_d représente la matrice unité à d lignes et d colonnes.

Le produit $D D^{-1}$ se présente sous la forme :

$$\begin{bmatrix} D \\ D_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q & Q_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} DQ & DQ_0 \\ D_0 Q & D_0 Q_0 \end{bmatrix} = E_{3n}$$

d'où

$$D Q = E_{3n-6}$$

Transposons $D^{-1} D$:

$$D' Q' + D_0' Q_0' = E_{3n}$$

et multiplions par Q à droite et par D à gauche :

$$D D' Q' Q + D D_0' Q_0' Q = D E_{3n-6} Q = E_{3n-6}$$

Or $Q_0' Q$ est nul à cause de l'orthogonalité des E et des e , de sorte que

$$D D' Q' Q = E_{3n-6}$$

$$Q' Q = (D D')^{-1}$$

D'où

$$G = (Q' Q)^{-1} = D D'$$

$$G_{kl} = \sum_i D_{ki} D'_{il} = \sum_i D_{ki} D_{li} = \sum_i \frac{B_{ki} B_{li}}{m_i}$$

Il reste à démontrer que l'orthogonalité des E et des e entraîne $Q_0' Q = 0$.

Considérons en effet un vecteur $x^{(1)}$ du sous espace des déformations et un vecteur $x^{(2)}$ du sous espace des déplacements. Leur orthogonalité se traduit par la relation (Herzberg) :

$$\sum_i q_i^{(1)} q_i^{(2)} = 0 \qquad q^{(1)'} q^{(2)} = 0$$

Les composantes R, r des vecteurs $x^{(1)}$ et $x^{(2)}$ forment deux matrices de la forme

$$\begin{bmatrix} R \\ 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 0 \\ r \end{bmatrix}$$

La condition d'orthogonalité s'écrit :

$$q^{(1)'} q^{(2)} = [R' \ 0] \begin{bmatrix} Q' \\ Q_0' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q \\ Q_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ r \end{bmatrix} =$$

$$R' Q' Q_0 r = 0.$$

Pour que $R' Q' Q_0 r$ soit nul, quels que soient R et r , il faut que $Q' Q_0$ soit nulle, et aussi sa transposée $Q_0' Q$.

Expression vectorielle de G .

Le calcul de G est facilité si l'on remarque que les coordonnées x_{i1}, x_{i2}, x_{i3} d'un atome sont les composantes du déplacement ρ_i de cet atome. Les $B_{i,11}; B_{i,12}; B_{i,13}$ correspondants forment les composantes d'un vecteur s_{i1} , et on peut écrire.

$$R_i = \sum_t s_{it} \rho_t \qquad \begin{matrix} i = 1 \dots \dots \dots 3n - 6 \\ t = 1 \dots \dots \dots n \end{matrix}$$

Cette façon de faire évite d'avoir à choisir explicitement un système d'axes cartésiens. On a pour les G_{kl} :

$$G_{kl} = \sum_t \frac{1}{m_t} \mathbf{s}_{kt} \cdot \mathbf{s}_{lt}$$

où m_t est la masse de l'atome numéro t .

Coordonnées d'Eliachevitch.

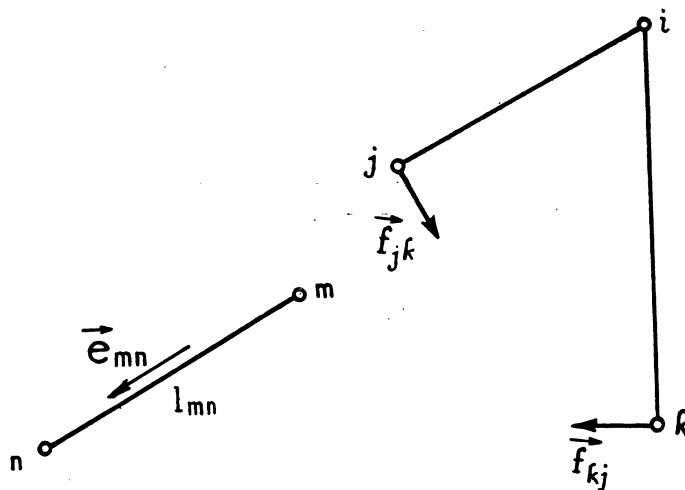
Le premier stade de la mise en équation du problème qui nous occupe est le choix des coordonnées R . On doit prendre garde que les R soient effectivement des coordonnées internes, au sens de la définition donnée plus haut. Il existe un système de coordonnées particulièrement commode, formé par les variations α des angles valenciels et les variations $q^{(*)}$ des longueurs des liens valenciels. Les formules générales donnant les α et les q en fonction des ρ ont été indiquées par Eliachevitch et par Wilson. Eliachevitch a montré que les α , q sont bien des coordonnées internes.

Soient dans la molécule 2 atomes m et n réunis par un lien valenciels, l_{mn} la distance de leurs noyaux dans la configuration d'équilibre, q_{mn} la variation de cette distance, $\mathbf{e}_{mn}$ un vecteur unitaire dirigé le long de la liaison mn et orienté de m vers n . On a, pour de petits déplacements :

$$q_{mn} = \mathbf{e}_{mn} \cdot \rho_n - \mathbf{e}_{mn} \cdot \rho_m$$

Les vecteurs $\mathbf{s}$ correspondants sont donc

$$\mathbf{s}_{mn,n} = \mathbf{e}_{mn} \quad \mathbf{s}_{mn,m} = -\mathbf{e}_{mn}$$



(*) La signification des coordonnées q d'Eliachevitch n'est pas la même que celle des coordonnées cartésiennes pondérées du paragraphe précédent.

Soient deux atomes j et k liés à l'atome i γ_{jk}^i la valeur de l'angle des liens valenciels ij et ik dans la configuration d'équilibre, α_{jk}^i sa variation. Considérons dans le plan ijk deux vecteurs de longueur unité :

$\mathbf{f}_{jk}$ d'origine j , perpendiculaire à $\mathbf{e}_{ij}$, dirigé vers k ;

$\mathbf{f}_{kj}$, d'origine k , perpendiculaire à $\mathbf{e}_{ik}$, dirigé vers j .

La variation α_{jk}^i de l'angle valenciel est donnée par :

$$\alpha_{jk}^i = \frac{\mathbf{f}_{jk}(\varphi_i - \varphi_j)}{l_{ij}} + \frac{\mathbf{f}_{kj}(\varphi_i - \varphi_k)}{l_{ik}}$$

On peut montrer que

$$f_{jk} = \frac{\mathbf{e}_{ik} - \mathbf{e}_{ij} \cos \gamma_{jk}^i}{\sin \gamma_{jk}^i} \quad (*)$$

Les vecteurs s correspondants sont :

$$\left(\frac{\mathbf{f}_{jk}}{l_{ij}} + \frac{\mathbf{f}_{kj}}{l_{ik}} \right); -\frac{\mathbf{f}_{jk}}{l_{ij}}; -\frac{\mathbf{f}_{kj}}{l_{ik}}$$

Les constantes de force forment une matrice carrée :

$$F = \begin{array}{c|cccc} q_1 & q_2 & \dots & \alpha_1 & \alpha_2 & \dots \\ \hline \begin{pmatrix} \times & \times & \dots & \times & \times & \dots \\ \times & \times & \dots & \times & \times & \dots \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \dots \\ \times & \times & \dots & \times & \times & \dots \\ \times & \times & \dots & \times & \times & \dots \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \dots \end{pmatrix} & q_1 & q_2 & \vdots & \alpha_1 & \alpha_2 & \vdots \end{array}$$

L'hypothèse dite des forces de valence consiste à considérer comme nuls les termes non diagonaux de la matrice F :

$$F = \begin{array}{c|cccc} q_1 & q_2 & \dots & \alpha_1 & \alpha_2 & \dots \\ \hline \begin{pmatrix} k_1 & & & & \\ & k_2 & & & 0 \\ & & \ddots & & \\ & 0 & & d_1 & d_2 \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} & q_1 & q_2 & \alpha_1 & \alpha_2 \end{array}$$

(*) On vérifiera aisément que $\mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{e}_{ij} = 0$ $\mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{e}_{ik} = 0$, $\mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{f}_{kj} = -\cos \gamma$.

de sorte que

$$2V = k_1 q_1^2 + k_2 q_2^2 + \dots + d_1 \alpha_1^2 + d_2 \alpha_2^2 + \dots$$

Les k sont les constantes de force de valence et les d les constantes de force de déformation.

Sur une autre forme de l'équation séculaire.

Considérons toujours une molécule à n atomes dont les déformations sont décrites par des coordonnées internes R_i ; soient R_i les vitesses généralisées et P_i les moments conjugués correspondants. Les équations hamiltoniennes du mouvement sont

$$R_i = \frac{\partial H}{\partial P_i} = \sum_j G_{ij} P_j \quad H = T + V$$

$$P_i = - \frac{\partial H}{\partial R_i} = \sum_j F_{ij} R_j$$

Essayons comme solution de cette équation

$$R_j = A_j \cos(\omega t + \varphi).$$

$$P_j = B_j \sin(\omega t + \varphi).$$

Les équations du mouvement prennent la forme

$$\omega A_i + \sum_j G_{ij} B_j = 0.$$

$$\sum_j F_{ij} A_j + \omega B_i = 0.$$

Elles n'admettent de solutions en A_j, B_j que si

$$\begin{vmatrix} \omega & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & G_{11} & G_{12} & \dots & \dots \\ 0 & \omega & & 0 & \dots & 0 & G_{21} & G_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & & \omega & & G_{3n-6,1} & G_{3n-6,2} & \dots & \dots & \dots \\ F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1,3n-6} & \omega & 0 & \dots & \dots & 0 & \dots \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2,3n-6} & 0 & \omega & \dots & \dots & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{3n-6,1} & \dots & \dots & F_{3n-6,3n-6} & 0 & 0 & \dots & \dots & \omega & \dots \end{vmatrix} = 0$$

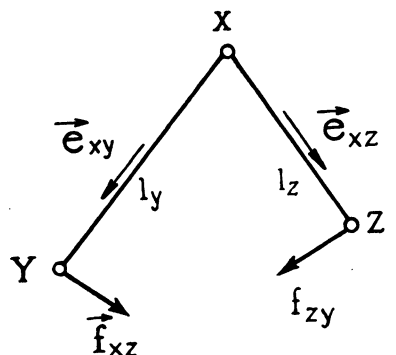
ou, sous forme condensée :

$$\begin{vmatrix} \omega E & G \\ F & \omega E \end{vmatrix} = 0.$$

Cette forme est particulièrement commode lorsque les calculs sont effectués au moyen d'une machine : lorsqu'on change la valeur attribuée à une constante de force, il suffit de changer une seule des données à fournir à la machine, alors que si l'on utilise l'équation $|G F - \lambda E| = 0$, chaque changement d'un F_{ij} oblige à recalculer plusieurs éléments du déterminant.

IV. — Exemples.

Considérons le cas de la molécule triangulaire Z—X—Y, soient m_x, m_y, m_z les masses des trois atomes, l_y et l_z les longueurs des liens valentiels, γ l'angle valenciel, q_y, q_z, α leurs variations respectives. On posera



$$R_1 = q_y = \mathbf{e}_{xy} (\rho_y - \rho_x)$$

$$R_2 = q_z = \mathbf{e}_{xz} (\rho_z - \rho_x)$$

$$R_3 = \alpha = \left(\frac{\mathbf{f}_y}{l_y} + \frac{\mathbf{f}_z}{l_z} \right) \rho_x - \frac{\mathbf{f}_y}{l_y} \rho_y - \frac{\mathbf{f}_z}{l_z} \rho_z$$

Le tableau des s s'écrit :

	ρ_x	ρ_y	ρ_z
R_1	$-\mathbf{e}_{xy}$	$+\mathbf{e}_{xy}$	
R_2	$-\mathbf{e}_{xz}$		$+\mathbf{e}_{xz}$
R_3	$\frac{\mathbf{f}_y}{l_y} + \frac{\mathbf{f}_z}{l_z}$	$-\frac{\mathbf{f}_y}{l_y}$	$-\frac{\mathbf{f}_z}{l_z}$

et la matrice G :

$$G = \begin{vmatrix} \frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_y} & \frac{1}{m_x} \cos \gamma & -\frac{1}{m_x l_z} \sin \gamma \\ \frac{1}{m_x} \cos \gamma & \frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_z} & -\frac{1}{m_x l_y} \sin \gamma \\ -\frac{1}{m_x l_z} \sin \gamma & -\frac{1}{m_x l_y} \sin \gamma & \frac{1}{m_x} \left(\frac{1}{l_y} + \frac{1}{l_z} - \frac{2 \cos \gamma}{l_y l_z} \right) + \frac{1}{m_y l_y^2} + \frac{1}{m_z l_z^2} \end{vmatrix}$$

Dans l'hypothèse des forces de valence :

$$F = \begin{bmatrix} k_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & k_{yz} & 0 \\ 0 & 0 & d_{xyz} \end{bmatrix}$$

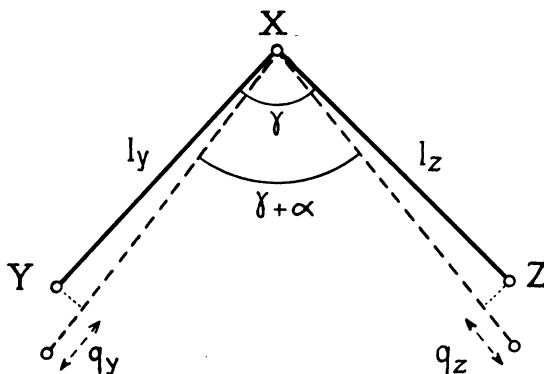
On peut sans difficulté écrire la matrice GF . C'est un calcul fort long; le plus souvent, il est inutile de le faire avant d'avoir remplacé les lettres par leurs valeurs numériques.

Cas des molécules possédant des éléments de symétrie.

Lorsqu'une molécule possède des éléments de symétrie d'ordre 2, il est possible de former $3n - 6$ combinaisons linéaires R_i des q et des α , mutuel-

lement indépendantes et telles que, si l'on applique à la molécule l'une des opérations de symétrie qu'elle admet au repos, chacun des R_i est changé soit en R_i , soit en $-R_i$.

Considérons par exemple la molécule triangulaire symétrique XYZ, où Y et Z sont identiques (cas de la molécule d'eau). Soient q_y , q_z et α les



coordonnées d'Eliachevitch : l'opération de réflexion sur la bissectrice de l'angle XYZ change

$$\begin{aligned} R_1 &= q_y + q_z \text{ en } R_1 \\ R_2 &= \alpha \text{ en } R_2 \\ R_3 &= q_y - q_z \text{ en } -R_3 \end{aligned}$$

R_1 et R_2 sont dits *symétriques* et R_3 *antisymétrique* par rapport à l'opération considérée. L'ensemble R_1, R_2, R_3 constitue un système de coordonnées symétriques.

L'avantage des coordonnées symétriques réside dans le fait que l'énergie potentielle et l'énergie cinétique se décomposent chacune en une somme de formes quadratiques dans chacune desquelles n'entrent que des coordonnées (ou les vitesses correspondantes) se comportant de la même façon vis-à-vis de chacune des opérations de symétrie du groupe. Considérons par exemple l'énergie cinétique :

$$2T = \sum_{ij} G_{ij} R_i R_j$$

où les R_i sont des coordonnées symétriques. Seuls diffèrent de zéro les G_{ij} relatifs à deux coordonnées R_i, R_j dont le comportement vis-à-vis de toutes les opérations de symétrie admises par la molécule est le même. Si en effet il existe une telle opération qui change R_i en $-R_i$ et R_j en R_j , elle changera $G_{ij}R_iR_j$ en $-G_{ij}R_iR_j$. Comme elle ne doit pas changer l'énergie cinétique, G_{ij} est nul.

Il en résulte que les matrices G, F et GF rapportées à des coordonnées symétriques en R se décomposent en matrices carrées relatives chacune

à des coordonnées du même type. L'équation séculaire est ainsi décomposée en équations de degré moindre, comme nous allons le voir sur l'exemple choisi :

Coordonnées symétriques : $R_1 = q_y + q_z$

$R_2 = \alpha$

Coordonnée antisymétrique : $R_3 = q_y - q_z$

m masse de l'atome Y ou Z

M masse de l'atome X.

Tableau des s

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 & \rho_x & \rho_y & \rho_z \\
 R_1 & \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{e}_{xy} - \mathbf{e}_{xz} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{e}_{xy} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{e}_{xz} \\ \hline \end{array} \\
 R_2 & \begin{array}{|c|} \hline \frac{\mathbf{f}_{yz} + \mathbf{f}_{zy}}{l} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline -\frac{\mathbf{f}_{yz}}{l} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \frac{\mathbf{f}_{zy}}{l} \\ \hline \end{array} \\
 R_3 & \begin{array}{|c|} \hline -\mathbf{e}_{xy} + \mathbf{e}_{xz} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{e}_{xy} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline -\mathbf{e}_{xz} \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \end{array}$$

$$G = \begin{bmatrix} \frac{2}{M}(1 + \cos \gamma) + \frac{2}{m} & -\frac{2}{ml} \sin \gamma & 0 \\ -\frac{2}{ml} \sin \gamma & \frac{1}{l^2} \left[\frac{2}{M}(1 - \cos \gamma) + \frac{2}{m} \right] & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{m} + \frac{2}{M}(1 - \cos \gamma) \end{bmatrix}$$

Dans l'approximation des forces de valence :

$$F = \begin{bmatrix} \frac{k}{2} & 0 & 0 \\ 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k}{2} \end{bmatrix} \text{ et } 2U = k(q_x^2 + q_y^2) + dz^2 = \frac{k}{2}(R_1^2 + R_2^2) + dR_3^2$$

Equation séculaire.

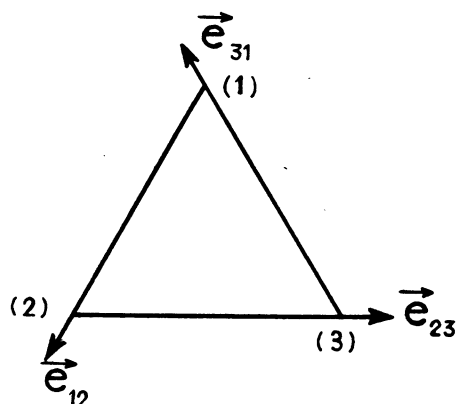
$$\begin{vmatrix} \frac{k}{m} \left(1 + \frac{2m \cos^2 \frac{\gamma}{2}}{M} \right) - \lambda & -\frac{2d \sin \gamma}{ml} & 0 \\ -\frac{k \sin \gamma}{ml} & \frac{2d}{ml^2} \left(1 + \frac{2m \sin^2 \frac{\gamma}{2}}{M} \right) - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k}{m} \left(1 + \frac{2m \sin^2 \frac{\gamma}{2}}{M} \right) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

L'équation séculaire se décompose en deux, l'une du second degré en λ , l'autre du premier degré. La première équation donne pour solution une fréquence correspondant à une vibration symétrique sensiblement de valence et une autre correspondant à une vibration symétrique sensiblement de déformation. La deuxième équation donne une fréquence correspondant à une vibration de valence pure.

Molécule X_3 symétrique.

Prenons comme second exemple celui de la molécule à trois atomes identiques disposés aux sommets d'un triangle équilatéral.

Les déformations de la molécule sont entièrement décrites au moyen de trois coordonnées, par exemple les variations des longueurs des trois liens valenciel : .



$$q_{12} = \mathbf{e}_{12}(\rho_2 - \rho_1)$$

$$q_{23} = \mathbf{e}_{23}(\rho_3 - \rho_2)$$

$$q_{31} = \mathbf{e}_{31}(\rho_1 - \rho_3)$$

Dans l'approximation des forces de valence

$$2V = k q_{12}^2 + k q_{23}^2 + k q_{31}^2 \\ = q' \mathcal{F} q$$

avec

$$\mathcal{F} = \begin{bmatrix} k & 0 & 0 \\ 0 & k & 0 \\ 0 & 0 & k \end{bmatrix}$$

La molécule admet un axe d'ordre 3. Je n'insisterai pas sur les règles qui dictent dans un tel cas le choix des coordonnées R. On utilisera ici une coordonnée totalement symétrique

$$R_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (q_{12} + q_{23} + q_{31})$$

et deux coordonnées

$$R_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_{12} - q_{31})$$

$$R_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (q_{12} - 2q_{23} + q_{31})$$

qu'une rotation S de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe ternaire transforme selon une loi du type :

$$\begin{aligned} S R_2 &= S_{22} R_2 + S_{23} R_3 \\ S R_3 &= S_{32} R_2 + S_{33} R_3 \quad (*) \end{aligned}$$

(*) On peut voir que

$$\begin{aligned} S_{22} &= -1/2 \\ S_{32} &= \sqrt{3}/2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{23} &= -\sqrt{3}/2 \\ S_{33} &= -1/2 \end{aligned}$$

La matrice U qui permet de passer des q aux R est unitaire.

$$U = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix}$$

Tableau des s :

	ρ_1	ρ_2	ρ_3
R_1	$\frac{1}{\sqrt{3}} (\mathbf{e}_{31} - \mathbf{e}_{12})$	$\frac{1}{\sqrt{3}} (\mathbf{e}_{12} - \mathbf{e}_{23})$	$\frac{1}{\sqrt{3}} (\mathbf{e}_{23} - \mathbf{e}_{31})$
R_2	$\frac{1}{\sqrt{2}} (-\mathbf{e}_{12} - \mathbf{e}_{31})$	$\frac{\mathbf{e}_{12}}{\sqrt{2}}$	$\frac{\mathbf{e}_{31}}{\sqrt{2}}$
R_3	$\frac{1}{\sqrt{6}} (-\mathbf{e}_{12} + \mathbf{e}_{31})$	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\mathbf{e}_{12} + 2\mathbf{e}_{23})$	$\frac{1}{\sqrt{6}} (-2\mathbf{e}_{23} - \mathbf{e}_{31})$

La matrice G est égale à

$$\begin{bmatrix} \frac{3}{m} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2m} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{2m} \end{bmatrix}$$

La matrice F des constantes de forces rapportées à $R_1 R_2 R_3$ est égale à

$$F = U \mathcal{F} U' = U \cdot k E \cdot U' = k E$$

à cause du caractère unitaire de U.

L'équation séculaire

$$|GF - \lambda E| = \begin{vmatrix} \frac{3k}{m} - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3k}{2m} - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3k}{2m} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

admet trois racines dont deux sont égales et correspondent aux pulsations :

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{3k}{m}}$$

$$\omega_2 = \omega_3 = \sqrt{\frac{3k}{2m}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \omega_1$$

Les coordonnées R_1 , R_2 et R_3 sont non seulement internes mais normales.

BIBLIOGRAPHIE

WILSON (E. B.), *J. Chem. Phys.*, 7, 1047-52 (1934).

» *J. Chem. Phys.*, 9, 76-84 (1941).

» *J. Chem. Phys.*, 15, 736-8 (1947).

ELIACHEVITCH, *Journal de Chimie physique, U.R.S.S.*, XIV, 1382-95 (1940).

» *Doklady* (C. R. de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.), XXVIII, 604-608 (1940).

HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic molecules* (Van Nostrand 1945), p. 70.

La méthode de coordonnées d'ELIACHEVITCH a été appliquée par J. M. LARNAUDIE à la molécule du cyclohexane (Thèse, Paris 1953).

Je remercie M. KASTLER, Professeur à la Sorbonne, M. BARCHEWITZ, Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes, MM. AMAT et LARNAUDIE, pour leurs encouragements et leurs conseils.
