

JOURNAL
DE
MATHÉMATIQUES

PURES ET APPLIQUÉES

FONDÉ EN 1836 ET PUBLIÉ JUSQU'EN 1874

PAR JOSEPH LIOUVILLE

CHARLES BRIOT

Sur les vibrations intérieures des molécules

Journal de mathématiques pures et appliquées 2^e série, tome 13 (1868), p. 304-312.

http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1868_2_13_304_0

 gallica

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Gallica de la Bibliothèque nationale de France
<http://gallica.bnf.fr/>

et catalogué par Mathdoc
dans le cadre du pôle associé BnF/Mathdoc
<http://www.numdam.org/journals/JMPA>

SUR

LES VIBRATIONS INTÉRIEURES DES MOLÉCULES;

PAR M. CHARLES BRIOT.

I.

1. Lorsqu'un métal, introduit dans une flamme, est volatilisé et porté à une très-haute température, il devient lumineux, et produit un spectre composé d'un certain nombre de raies brillantes séparées par des intervalles obscurs; les rayons lumineux émis par un même métal correspondent à des nombres de vibrations déterminés. Ces rayons étant indépendants de la densité de la vapeur, et par conséquent des actions des molécules les unes sur les autres, il semble qu'on doive les attribuer, non aux mouvements des molécules elles-mêmes, mais aux vibrations des atomes qui les composent, vibrations qui dépendent de la constitution de la molécule. On regardera ainsi chaque molécule comme un petit instrument capable de rendre un certain nombre de sons déterminés.

2. Nous pouvons nous borner à considérer une molécule isolée, formée de n atomes. D'après les lois générales de la Mécanique, on sait que les actions mutuelles des atomes qui la composent n'ont pas d'influence sur le mouvement de son centre de gravité, ni sur la somme des aires décrites par les projections sur un plan fixe des rayons menés du centre de gravité aux divers atomes. Nous supposerons que la molécule soit primitivement au repos, dans un état d'équilibre stable, et nous étudierons les vibrations infiniment petites telles que chaque atome oscille autour de sa position d'équilibre.

Soit $m_i m_{i'}$ $F(r_{i,i'})$ l'action mutuelle de deux atomes m_i et $m_{i'}$. Po-

sons $\frac{F(r)}{r} = f(r)$; les trois équations d'équilibre pour l'atome m_i sont

$$(1) \quad \begin{cases} \sum m_{i'} f(r_{i,i'}) (x_{i'} - x_i) = 0, \\ \sum m_{i'} f(r_{i,i'}) (y_{i'} - y_i) = 0, \\ \sum m_{i'} f(r_{i,i'}) (z_{i'} - z_i) = 0, \end{cases}$$

i' prenant les valeurs 1, 2, 3, ..., n , excepté i .

Supposons maintenant les atomes dérangés très-peu de leurs positions d'équilibre. Si l'on appelle $x_i + \xi_i, y_i + \eta_i, z_i + \zeta_i$ les coordonnées de l'atome m_i ; $r_{i,i'} + \rho_{i,i'}$ la distance des deux atomes m_i et $m_{i'}$ pendant le mouvement, et si l'on néglige les quantités petites du second ordre, on aura

$$r_{i,i'} \rho_{i,i'} = (x_{i'} - x_i)(\xi_{i'} - \xi_i) + (y_{i'} - y_i)(\eta_{i'} - \eta_i) + (z_{i'} - z_i)(\zeta_{i'} - \zeta_i),$$

et les mouvements vibratoires des n atomes qui composent la molécule seront représentés par un système de $3n$ équations de la forme

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{d^2 \xi_i}{dt^2} = \sum m_{i'} [f(r_{i,i'}) (\xi_{i'} - \xi_i) + f'(r_{i,i'}) (x_{i'} - x_i) \rho_{i,i'}], \\ \frac{d^2 \eta_i}{dt^2} = \sum m_{i'} [f(r_{i,i'}) (\eta_{i'} - \eta_i) + f'(r_{i,i'}) (y_{i'} - y_i) \rho_{i,i'}], \\ \frac{d^2 \zeta_i}{dt^2} = \sum m_{i'} [f(r_{i,i'}) (\zeta_{i'} - \zeta_i) + f'(r_{i,i'}) (z_{i'} - z_i) \rho_{i,i'}]. \end{cases}$$

3. En prenant pour origine le centre de gravité, on a

$$(3) \quad \sum m_i \xi_i = 0, \quad \sum m_i \eta_i = 0, \quad \sum m_i \zeta_i = 0.$$

D'autre part, la loi des aires donne les relations

$$\sum m_i \left(y_i \frac{d\zeta_i}{dt} - z_i \frac{d\eta_i}{dt} \right) = \Lambda, \dots;$$

d'où

$$\sum m_i (y_i \zeta_i - z_i \eta_i) = \Lambda t + \Lambda', \dots$$

Dans le cas que nous étudions, les inconnues ξ_i, η_i, ζ_i étant composées de termes périodiques de la forme $a_i \cos(st + \alpha_i)$, les six con-

stantes A, A', \dots sont nulles. On a ainsi les trois relations

$$(4) \quad \begin{cases} \sum m_i (y_i \zeta_i - z_i \eta_i) = 0, \\ \sum m_i (z_i \xi_i - x_i \zeta_i) = 0, \\ \sum m_i (x_i \eta_i - y_i \xi_i) = 0. \end{cases}$$

Les six équations (3) et (4) remplaceront six des $3n$ équations (2).

Pour intégrer les équations linéaires et homogènes (2), on posera en général

$$\xi_i = a_i \cos(st + \alpha), \quad \eta_i = b_i \cos(st + \alpha), \quad \zeta_i = c_i \cos(st + \alpha);$$

en égalant le déterminant à zéro, on aura une équation $S = 0$ du degré $3n - 6$ en s^2 . Chaque valeur réelle et positive de s^2 donnera une vibration dont la période est $T = \frac{2\pi}{s}$. La valeur de α reste arbitraire, ainsi que celle de l'un des $3n$ coefficients a_i, b_i, c_i . On en conclut qu'une molécule formée de n atomes rend en général $3(n - 2)$ vibrations distinctes et rectilignes.

II.

4. Appliquons cette méthode à quelques cas simples. Considérons d'abord une molécule formée de trois atomes disposés en triangle. Dans l'état d'équilibre, chaque atome étant en équilibre sous l'influence de deux forces faisant entre elles un certain angle, il est nécessaire que chacune de ces forces soit nulle. On a donc

$$F(r_{1,2}) = F(r_{2,3}) = F(r_{1,3}) = 0,$$

ce qui exige que $r_{1,2} = r_{2,3} = r_{1,3}$. Ainsi, dans l'état d'équilibre, le triangle est équilatéral. Si l'on prend le plan de ce triangle pour plan des xy , on a

$$z_1 = z_2 = z_3 = 0, \quad \text{d'où} \quad \frac{d^2 \zeta_1}{dt^2} = \frac{d^2 \zeta_2}{dt^2} = \frac{d^2 \zeta_3}{dt^2} = 0,$$

et, par suite,

$$\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = 0.$$

La vibration s'effectue dans ce plan. Les équations (2) deviennent

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} = m_2(x_2 - x_1)f'(r)\rho_{1,2} + m_3(x_3 - x_1)f'(r)\rho_{1,3}, \\ \frac{d^2 \eta_1}{dt^2} = m_2(y_2 - y_1)f'(r)\rho_{1,2} + m_3(y_3 - y_1)f'(r)\rho_{1,3}, \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

On a d'ailleurs

$$r\rho_{1,2} = (x_2 - x_1)(\xi_2 - \xi_1) + (y_2 - y_1)(\eta_2 - \eta_1).$$

On en déduit, en remarquant que le triangle est équilatéral, et posant $F'(r) = 2p$,

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{d^2 \rho_{2,3}}{dt^2} + 2p(m_2 + m_3)\rho_{2,3} + pm_1(\rho_{1,2} + \rho_{1,3}) = 0, \\ \frac{d^2 \rho_{1,3}}{dt^2} + 2p(m_1 + m_3)\rho_{1,3} + pm_2(\rho_{2,1} + \rho_{2,3}) = 0, \\ \frac{d^2 \rho_{1,2}}{dt^2} + 2p(m_1 + m_2)\rho_{1,2} + pm_3(\rho_{3,1} + \rho_{3,2}) = 0. \end{cases}$$

Un système d'intégrales simples est de la forme

$$\rho_{2,3} = A_1 \cos(st + \alpha), \quad \rho_{1,3} = A_2 \cos(st + \alpha), \quad \rho_{1,2} = A_3 \cos(st + \alpha);$$

les constantes doivent satisfaire aux relations

$$(7) \quad \begin{cases} [s^2 - p(2m_2 + 2m_3 - m_1)]A_1 - pm_1(A_1 + A_2 + A_3) = 0, \\ [s^2 - p(2m_3 + 2m_1 - m_2)]A_2 - pm_2(A_1 + A_2 + A_3) = 0, \\ [s^2 - p(2m_1 + 2m_2 - m_3)]A_3 - pm_3(A_1 + A_2 + A_3) = 0. \end{cases}$$

Posant $s^2 = 2p(m_1 + m_2 + m_3) - 3pu$, on en déduit l'équation du troisième degré

$$(8) \quad \frac{m_1}{m_1 - u} + \frac{m_2}{m_2 - u} + \frac{m_3}{m_3 - u} - 3 = 0,$$

qui a ses trois racines réelles. Connaissant $\rho_{2,3}$, $\rho_{1,3}$, $\rho_{1,2}$ on déterminera ξ_1 , η_1, \dots à l'aide des équations (5); on obtient ainsi trois vibrations rectilignes.

5. Dans le cas particulier où la molécule est formée de trois atomes

de même masse m , les équations (7) deviennent

$$(9) \quad \begin{cases} (s^2 - 3pm)A_1 - pm(A_1 + A_2 + A_3) = 0, \\ (s^2 - 3pm)A_2 - pm(A_1 + A_2 + A_3) = 0, \\ (s^2 - 3pm)A_3 - pm(A_1 + A_2 + A_3) = 0, \end{cases}$$

d'où l'on déduit la relation

$$(10) \quad (s^2 - 6pm)(A_1 + A_2 + A_3) = 0.$$

Ces équations admettent les deux solutions

$$\begin{aligned} s^2 = 6pm, \quad A_1 = A_2 = A_3 = A, \\ A_1 + A_2 + A_3 = 0, \quad s^2 = 3pm. \end{aligned}$$

La première valeur de s^2 est racine simple de l'équation du troisième degré, la seconde racine double.

6. PREMIÈRE SOLUTION. — Si l'on prend pour origine des coordonnées le centre de gravité de la molécule, les équations (5) deviennent

$$\frac{d^2\xi_1}{dt^2} = -6pm \frac{x_1}{r} A \cos(st + \alpha), \quad \frac{d^2\eta_1}{dt^2} = -6pm \frac{y_1}{r} A \cos(st + \alpha),$$

d'où

$$\xi_1 = A \frac{x_1}{r} \cos(st + \alpha), \quad \eta_1 = A \frac{y_1}{r} \cos(st + \alpha).$$

On en conclut que les vibrations des trois atomes s'effectuent suivant des droites passant par le centre de gravité. Le triangle se dilate et se contracte alternativement en restant homothétique à lui-même.

7. DEUXIÈME SOLUTION. — Deux des coefficients A_1, A_2, A_3 sont arbitraires. Les équations (5) deviennent

$$\begin{aligned} \frac{d^2\xi_1}{dt^2} &= 2pm \frac{1}{r} (A_1 x_1 + A_3 x_2 + A_2 x_3) \cos(st + \alpha), \\ \frac{d^2\eta_1}{dt^2} &= 2pm \frac{1}{r} (A_1 y_1 + A_3 y_2 + A_2 y_3) \cos(st + \alpha); \end{aligned}$$

qui conduisent à une équation du sixième degré en s^2 , donnant six vibrations rectilignes.

9. Lorsque les quatre atomes ont des masses égales, ces équations deviennent

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{d^2 \rho_{1,2}}{dt^2} + 4mp \rho_{1,2} + mp(\rho_{1,3} + \rho_{1,4} + \rho_{2,3} + \rho_{2,4}) = 0, \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

Pour intégrer, on posera

$$\rho_{1,2} = A_{1,2} \cos(st + \alpha), \quad \rho_{1,3} = A_{1,3} \cos(st + \alpha), \dots,$$

les constantes étant assujetties à vérifier les relations

$$(14) \quad \begin{cases} (s^2 - 3mp) A_{1,2} + mp A_{3,4} - mp L = 0, \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

où L désigne la somme des constantes A.

Ces relations, combinées deux à deux, donnent

$$(15) \quad \begin{cases} (s^2 - 4mp) (A_{1,2} - A_{3,4}) = 0, \\ (s^2 - 2mp) (A_{1,2} + A_{3,4}) - 2mp L = 0, \end{cases}$$

et, ajoutées toutes ensemble,

$$(16) \quad (s^2 - 8mp) L = 0.$$

10. PREMIÈRE SOLUTION : *Racine simple* $s^2 = 8mp$. — On déduit des équations (15)

$$A_{1,2} = A_{3,4}, \quad A_{1,3} = A_{2,4}, \quad A_{1,4} = A_{2,3},$$

et des équations (14)

$$A_{1,2} = A_{1,3} = A_{1,4} = A;$$

la constante A est arbitraire.

Les équations (11) se réduisent à la forme

$$\frac{d^2 \xi_i}{dt^2} = - 4mx_i f'(r) A \cos(st + \alpha),$$

d'où

$$\xi_1 = \frac{x_1}{r} A \cos(st + \alpha), \quad \eta_1 = \frac{y_1}{r} A \cos(st + \alpha), \quad \zeta_1 = \frac{z_1}{r} A \cos(st + \alpha).$$

On en conclut que les vibrations des atomes s'effectuent suivant des droites passant par le centre de gravité. Le tétraèdre se dilate et se contracte alternativement, en restant homothétique à lui-même.

11. DEUXIÈME SOLUTION : $L = 0$; racine double $s^2 = 2mp$. — On a encore

$$A_{1,2} = A_{3,4}, \quad A_{1,3} = A_{2,4}, \quad A_{1,4} = A_{2,3}$$

et par suite

$$A_{1,2} + A_{1,3} + A_{1,4} = 0.$$

Deux des constantes restent arbitraires. On en déduit

$$\begin{aligned} \rho_{1,2} = \rho_{3,4} &= A \cos(st + \alpha), \\ \rho_{1,3} = \rho_{2,4} &= B \cos(st + \alpha), \\ \rho_{1,4} = \rho_{2,3} &= -(A + B) \cos(st + \alpha). \end{aligned}$$

Les équations (11) se réduisent à

$$\frac{d^2 \xi_1}{dt^2} = \frac{2mp}{r} [Ax_2 + Bx_3 - (A + B)x_4] \cos(st + \alpha);$$

d'où

$$\xi_1 = \frac{1}{r} [(A + B)x_4 - Ax_2 - Bx_3] \cos(st + \alpha).$$

Si le plan des xy est parallèle à la face $m_2 m_3 m_4$ du tétraèdre dans l'état d'équilibre, on a $\zeta_1 = 0$. Ainsi la vibration de chacun des atomes s'effectue dans un plan parallèle à la face opposée du tétraèdre. La direction de la vibration de l'un des atomes est arbitraire dans ce plan.

En combinant deux vibrations de cette seconde espèce, on a des vibrations elliptiques dans des plans déterminés.

12. TROISIÈME SOLUTION : Racine triple $s^2 = 4mp$. — On a

$$L = 0, \quad A_{1,2} = -A_{3,4}, \quad A_{1,3} = -A_{2,4}, \quad A_{1,4} = -A_{2,3};$$

d'où

$$\begin{aligned}\rho_{1,2} &= -\rho_{3,4} = A \cos(st + \alpha), \\ \rho_{1,3} &= -\rho_{2,4} = B \cos(st + \alpha), \\ \rho_{1,4} &= -\rho_{2,3} = C \cos(st + \alpha);\end{aligned}$$

les trois constantes A, B, C restent arbitraires.

Des équations (11) on déduit ensuite

$$\xi_1 = -\frac{1}{2r}[(x_2 - x_1)A + (x_3 - x_1)B + (x_4 - x_1)C] \cos(st + \alpha).$$

La direction de la vibration rectiligne de l'un des atomes est arbitraire dans l'espace. En réunissant deux vibrations de cette troisième espèce, on obtient des vibrations elliptiques dont le plan de l'une est orienté d'une manière quelconque dans l'espace.

Ainsi une molécule tétraédrique formée de quatre atomes égaux ne peut rendre que trois sons différents.