

## Mouvements pendulaires et vibrations moléculaires

---

### INTRODUCTION.

Nous allons d'abord rappeler sommairement quelques résultats classiques [1] sur les vibrations moléculaires. Les molécules sont soumises à des mouvements de déformations internes complexes qui persistent même lorsque la matière est refroidie au voisinage du zéro absolu. On peut simplifier le problème et montrer que si la molécule contient  $N$  atomes, elle peut accomplir  $3N - 6$  (\*), vibrations dites normales qui sont bien définies dans l'approximation des petits mouvements. Tous les atomes vibrent en phase avec la même fréquence et décrivent de petits segments dont on peut déterminer la direction. Le mouvement le plus général de la molécule résulte de l'addition de tous ces mouvements simples, chacun étant affecté d'une amplitude convenable. La trajectoire de chaque atome est alors un mouvement de Lissajous plus ou moins complexe.

On peut illustrer ces notions en symbolisant la molécule par un système oscillant simple (fig. 1). Par exemple, une tige de section rectangulaire parallèle à  $OX$  et  $OY$ , encastrée à une extrémité de l'axe  $oz$  et portant en  $O$  une masse  $m$  qui symbolise l'atome.

Si on écarte légèrement la masse  $m$  dans la direction  $ox$ , on crée une force de rappel :

$$F_x = -k_x \cdot x.$$

Si on abandonne  $m$  à cette force, sans vitesse initiale, on observe un mouvement sinusoïdal, rectiligne, porté par  $ox$  et de période :

$$T_x = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k_x}}$$

Si on écarte la masse  $m$  dans la direction  $oy$ , on obtient un mouvement sinusoïdal rectiligne porté par  $oy$  et de période :

$$T_y = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k_y}}$$

Ici,  $T_x < T_y$ .

---

(\*)  $3N - 5$  vibrations normales pour une molécule linéaire.

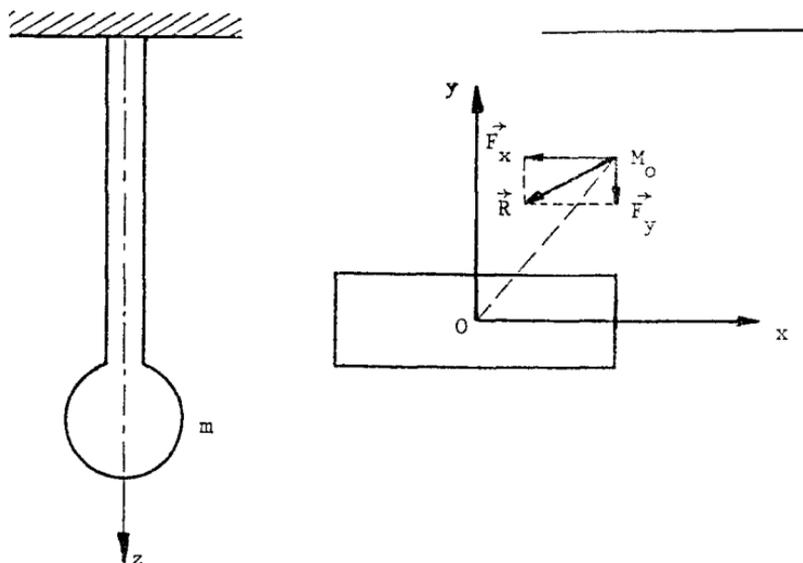


Fig. 1

Si on écarte la masse  $m$  jusqu'en  $M_0$  dans une direction quelconque, le mouvement que l'on obtient est beaucoup moins simple, la masse sera soumise à la résultante  $\vec{R}$  des deux forces  $\vec{F}_x$  et  $\vec{F}_y$ , qui n'est généralement pas dirigé vers la position  $O$  d'équilibre puisque  $k_x \neq k_y$ .

On n'a donc pas un mouvement sinusoïdal rectiligne mais un mouvement de Lissajous qui ne reste simple qu'en projection sur les deux axes privilégiés  $ox$  et  $oy$  :

$$x = x_0 \cos 2\pi \nu_x$$

$$y = y_0 \cos 2\pi \nu_y.$$

Si  $\nu_x/\nu_y$  est rationnel, le point  $M$  décrit une courbe fermée.

Si  $\nu_x/\nu_y$  est irrationnel, le point  $M$  décrit une courbe qui se poursuit indéfiniment et couvre tout le rectangle de diagonale  $OM_0$ .

En résumé, le mouvement le plus complexe de la masse  $m$  est la somme de deux mouvements sinusoïdaux rectilignes portés par  $ox$  et  $oy$ , c'est-à-dire perpendiculaires entre eux. Ce sont les deux vibrations normales de la molécule. Les coordonnées  $x$  et  $y$  qui les décrivent sont les coordonnées normales. Si la symétrie de la liaison est supérieure à celle du rectangle : par exemple si la section de la tige est carrée,  $\nu_x = \nu_y$ , on dit que les deux vibrations normales sont dégénérées. Quelle que soit la direction

dans laquelle on écarte la masse  $m$  de sa position d'équilibre, on obtient toujours un mouvement rectiligne et sinusoïdal de même fréquence  $\nu_x = \nu_y = \dots \nu$ , autrement dit, la direction de la vibration normale n'est plus déterminée autour de  $O$ .

Remarquons encore que dans les deux vibrations normales considérées, la longueur de la tige qui symbolise la liaison n'est pas modifiée. Les deux vibrations normales sont dites vibrations normales de déformation angulaire.

Au contraire, si on écarte  $M$  de sa position suivant la direction  $oz$ , on aura un troisième mouvement sinusoïdal rectiligne de période :

$$T_z = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k_z}}$$

beaucoup plus petite, où la longueur de la liaison sera modifiée périodiquement. On dit que la vibration est de valence. Notons tout de suite qu'il n'est pas toujours possible de classer ainsi les vibrations normales d'une molécule.

Nous sommes dans un cas où les trois vibrations normales sont indépendantes. L'énergie d'une vibration normale ne se dissipe pas en excitant toute autre vibration normale. Il n'y a pas couplage entre les vibrations normales de la masse  $m$ . En utilisant des liaisons moins rigides avec le support, la mécanique offre des cas intéressants de couplages qui ont des analogies moléculaires.

## 1. PENDULE SIMPLE A RESSORT.

### 1.1. Description.

Soit un ressort suspendu en  $O$  à un support rigide, auquel on accroche en  $M$  une masse  $m$ . On désigne par  $k$  la dureté du ressort et par  $m_0$  sa masse propre.

La masse  $M$  peut effectuer des oscillations de translation verticale le long de  $\Delta$  et des oscillations de rotation autour du point  $O$  avec des pulsations respectives :

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{k}{m + \frac{m_0}{3}}} \quad \text{et} \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{Mga}{I}}$$

Dans ces expressions :

$$M = m + m_0$$

$$a = \frac{\left[ m_0 \frac{1}{2} + m \right] l}{m + m_0}$$

$$I = m_0 \frac{l^2}{4} + ml^2$$

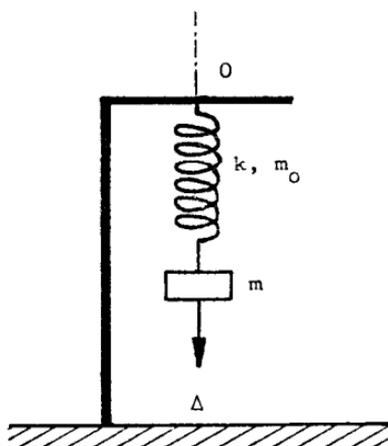


Fig. 2

$l$  est alors la longueur du ressort lorsqu'il est vertical, chargé d'une masse  $m$  et au repos.

Si la condition  $\omega_1 = 2\omega_2$  est réalisée, on observe les faits suivants : lorsqu'on écarte la masse  $m$  de sa position d'équilibre, en l'allongeant le long de l'axe  $\Delta$ , elle se met à osciller le long de cet axe puis s'écarte un peu de la verticale pour finalement osciller autour du point  $O$  dans un plan vertical déterminé ( $P$ ). Le mouvement se déforme à nouveau pour donner une oscillation longitudinale pure puis une oscillation de rotation autour de  $O$  dans un plan ( $P'$ ) perpendiculaire à ( $P$ )... et ainsi de suite.

Nous avons réalisé cette expérience avec un ressort possédant les caractéristiques suivantes :

- fil de laiton de diamètre :  $2 \cdot 10^{-2}$  m,
- longueur du ressort en position horizontale :  $l_0 = 3,5 \cdot 10^{-1}$  m,
- masse du ressort :  $m_0 = 0,105$  kg,
- diamètre du boudinage :  $D = 3,5 \cdot 10^{-2}$  m,
- nombre de spires au mètre :  $n = 100$ ,
- raideur du ressort :  $k = 32,5$  N/m.

La mise en équation rigoureuse du mouvement est délicate car le système est déformable : il comporte un nombre infini de degrés de liberté et fait intervenir le phénomène de propagation. On simplifie le problème en supposant que l'on n'observe qu'un mode fondamental de vibration, dans lequel le ressort a la forme, qu'il aurait, si on le déformait statiquement [2]. La condition  $\omega_1 = 2\omega_2$  s'écrit alors :

$$x^2 \left[ \frac{13}{24} - \frac{kl_0}{4m_0g} \right] + x \left[ \frac{31}{12} - \frac{kl_0}{m_0g} \right] + 3 = 0$$

ou : 
$$x = \frac{m_0}{m}.$$

Cette équation permet de déterminer la masse critique  $m$  nécessaire à notre étude. Pour le ressort utilisé, nous obtenons  $m = 330 \pm 20$  g.

### 1.2. Analyse du couplage.

Dans la libration de fréquence  $\omega_2$  exécutée par exemple dans le plan de la fig. 2, la masse  $m$  présente une vitesse maximum lorsqu'elle passe par la verticale. La force centrifuge est maximum et le ressort s'allonge légèrement. Il en est ainsi toutes les demi-périodes  $T_2$ . On comprend ainsi le couplage de  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , et il y a résonance pour  $T_2/2 = T_1$ , soit  $\omega_1 = 2\omega_2$ . On est encore frappé d'observer que la libration  $\omega_2$  s'amortit complètement et transmet toute son énergie à la vibration de translation  $\omega_1$ . On est encore plus étonné d'observer ensuite la deuxième composante de la libration  $\omega_2$  dans un plan perpendiculaire à celui où l'on avait observé la première composante !

### 1.3. Analogie avec la vibration de valence du groupement C—H.

Il y a une analogie intéressante avec les modes de vibration d'un groupement C—H appartenant à une molécule organique.

On sait [3] en effet qu'un tel groupement présente 3 oscillations normales :

- a) une vibration longitudinale de fréquence spatiale (\*)  
 $\sigma_1 \approx 3\,000 \text{ cm}^{-1}$ ,
- b) deux vibrations angulaires orthogonales dégénérées de fréquence  $\sigma_a \approx 1\,450 \text{ cm}^{-1}$ .

---

(\*) La fréquence spatiale  $\sigma$  est définie par  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ ,  $\lambda$  étant la longueur d'onde exprimée en cm.

La relation  $\sigma_1 \simeq 2\sigma_a$  correspond à la condition  $\omega_1 = 2\omega_2$  rencontrées précédemment. Il faut donc s'attendre à un couplage important entre la vibration de valence et la vibration angulaire. Le couplage n'empêche pas que l'on observe successivement les trois vibrations normales. Il y a équipartition de l'énergie au cours du temps.

En conclusion, nous avons vu que les trois degrés de liberté d'une masse  $m$  peuvent se traduire par trois vibrations normales que la masse exécute successivement au cours du temps si les liaisons permettent un certain couplage.

## II. PENDULE A RESSORT DE WILBERFORCE.

### II.1. Description.

Ce pendule représenté fig. 3 n'est plus un pendule simple. Il peut effectuer des oscillations de translation verticales et des oscillations de rotation autour de l'axe  $\Delta$  de pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$  respectivement.

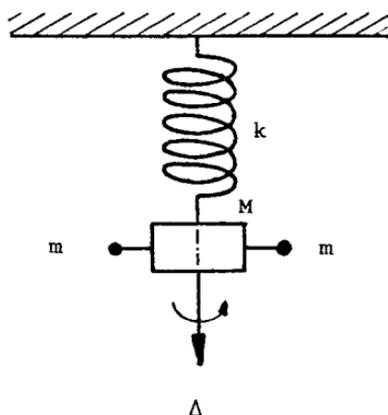


Fig. 3

En réglant le moment d'inertie du cylindre, grâce aux masselottes  $m$ , on peut obtenir des fréquences voisines pour les deux types d'oscillations. Dans ces conditions, l'expérience montre que l'excitation de l'oscillation longitudinale  $\omega_1$  par exemple conduit à des oscillations qui s'amortissent rapidement, pour donner ensuite l'oscillation angulaire  $\omega_2$ , et vice versa [1].

Les échanges d'énergie entre les deux vibrations normales peuvent se poursuivre assez longtemps. Il s'agit là d'une dégénérescence accidentelle entre les vibrations normales du système.

On observe donc au cours du temps, successivement chacune des vibrations normales et des mouvements complexes comportant un certain pourcentage de vibration longitudinale et de vibration angulaire.

### 11.2. Analyse du couplage.

La vibration angulaire, dans une demi-période, fait tourner le ressort dans le sens où l'on enfonce un tire-bouchon et  $x$  diminue légèrement. Dans la demi-période suivante,  $x$  augmente. On voit que le couplage entre les vibrations  $\omega_1$  et  $\omega_2$  s'explique simplement si l'on admet que de petites rotations de l'extrémité libre du ressort autour de son axe peuvent produire de petites variations de sa longueur. Le couplage est particulièrement efficace lorsque  $\omega_1 = \omega_2$  (résonance). L'énergie de la libration (ou vibration de rotation) s'amortit pendant que celle de la vibration de translation augmente. Ce qui est frappant, c'est que la première vibration s'amortit complètement.

### 11.3. Analogie avec la vibration de valence de la Calcite.

Lorsque les pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$  diffèrent davantage, on observe toujours ce mouvement complexe. Le pendule de Wilberforce présente alors une analogie intéressante avec les modes de vibration de la calcite. On sait que les ions  $\text{CO}_3^{--}$  et  $\text{Ca}^{++}$  sont disposés successivement sur des droites parallèles, comme le montre la fig. 4.

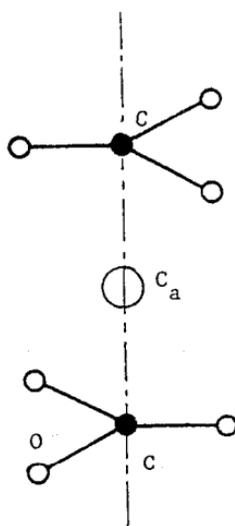


Fig. 4

Les vibrations externes de la calcite comprennent :

- a) des vibrations de translation des ions  $\text{CO}_3^{--}$  et les ions  $\text{Ca}^{++}$ ,
- b) des vibrations angulaires, des ions  $\text{CO}_3^{--}$ , couplées en phase ou en opposition de phase.

En étudiant de façon plus précise ces vibrations angulaires, A. KASTLER [4] a montré que la distance entre les atomes d'oxygène et les ions  $\text{Ca}^{++}$  diminue au cours de la libration. Cette variation met en jeu des forces électrostatiques parallèles à l'axe ternaire et l'on en déduit que la vibration angulaire antisymétrique des ions  $\text{CO}_3^{--}$  est couplée avec la vibration longitudinale  $\text{CO}_3^{--} - \text{Ca}^{++}$ .

Cette vibration produit une variation importante du moment dipolaire électrique de la maille et se trouve fortement active en infrarouge.

### III. COUPLAGE DE DEUX PENDULES SIMPLES.

Il est bien connu [5] que deux pendules simples de même longueur, oscillant dans deux plans parallèles (fig. 5), fixés sur un même support, peuvent échanger de l'énergie s'ils sont suffisamment rapprochés.

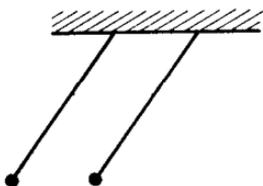


Fig. 5

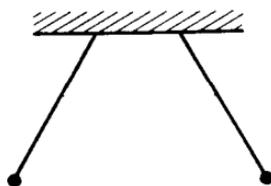


Fig. 6

Le couplage conduit à deux vibrations normales de fréquence différentes  $\omega_1$  et  $\omega_2$ .  $\omega_1$  est la pulsation de la vibration normale où les deux pendules vibrent en phase (fig. 5) et  $\omega_2$  la pulsation de la vibration normale où les deux pendules vibrent en opposition de phase (fig. 6).

Il s'agit d'un cas différent de celui des deux pendules à ressort considérés plus haut. Ici, il y a deux masses et deux oscillateurs physiquement distincts. Pour les pendules à ressort, il n'y a qu'une seule masse avec plusieurs degrés de liberté.

### CONCLUSION.

Dans l'introduction, nous avons dit que le mouvement le plus général d'une masse  $m$  est la somme de trois mouvements rectilignes sinusoïdaux portés par trois axes orthogonaux.

En fait, l'étude expérimentale de deux pendules à ressort, le pendule simple et le pendule composé de Wilberforce, nous ont montré que ce mouvement complexe n'est pas toujours observé. La masse  $m$  peut exécuter successivement les trois vibrations normales. Il est probable qu'il en est ainsi des vibrations des atomes d'une molécule. L'équipartition de l'énergie d'une molécule peut se faire par la succession des différentes vibrations normales. La notion de vibration normale n'est pas un artifice mathématique mais peut correspondre aux seuls mouvements possibles dans certains cas. Autrement dit, l'expérience nous montre la possibilité de localisation de l'énergie dans des mouvements simples.

L'expérience classique du couplage de deux pendules simples est aussi instructive. Le couplage n'est important que si les deux pendules sont rapprochés et s'ils ont des fréquences voisines. Dans la dynamique moléculaire, c'est le cas des vibrations de deux groupements C — H voisins. Par exemple, dans l'acétylène  $\text{HC} \equiv \text{CH}$ , les deux CH peuvent vibrer en phase, c'est la vibration symétrique, observable en diffusion de Raman :

$$\sigma_1 = 3\,373,7 \text{ cm}^{-1},$$

ou en opposition de phase : la vibration est antisymétrique observable en infrarouge :  $\sigma_2 = 3\,287 \text{ cm}^{-1}$ .

Par contre, des pendules éloignés ou de fréquences très différentes ne se couplent pratiquement pas. C'est le cas des vibrations localisées des molécules. Cette conception conduit à des tableaux qui attribuent une fréquence infrarouge assez bien déterminée à chaque type de liaison chimique. On sait tout l'intérêt que présente alors le spectre infrarouge. L'ensemble des bandes d'absorption qu'il fournit constitue non seulement, en quelque sorte, la fiche anthropométrique de la molécule, mais il permet encore de connaître les différents types de liaisons de la molécule et, si on sait faire des mesures précises d'intensité, on pourra doser le nombre de ces liaisons ou de ces groupements. Pour chaque liaison, on distinguera suivant LECOMTE [6] : une vibration de valence, et une ou plusieurs vibrations de déformation angulaire, en bon accord avec l'image d'une liaison chimique que nous avons donnée au début de cet exposé et à laquelle correspondaient 3 fréquences normales : une de valence et deux de déformation angulaire, les trois vibrations normales étant orthogonales. Cette conception des mouvements intramoléculaires n'était pas évidente *a priori* :

a) la distinction entre vibration de valence et vibration de déformation n'est pas toujours nette. En général, la longueur des liaisons et leur angle varient dans une même vibration normale (cf.  $\text{Cl}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) ;

b) par définition, dans une vibration normale, tous les atomes vibrent avec la même fréquence. Il ne semble pas correct de parler de la vibration  $C = 0$  par exemple, alors que tout le reste de la molécule vibre avec la même fréquence.

En conclusion, il semble bien que les  $3n - 6$  vibrations normales d'une molécule à  $n$  atomes soient souvent observables directement dans les modèles mécaniques. Un atome exécute successivement toutes les vibrations normales. Toutefois, chaque vibration normale est souvent localisée dans une liaison chimique déterminée. C'est la base des applications de l'infrarouge à la chimie. Jean LECOMTE en fut le pionnier en France [6] et il est bon de le rappeler quelques semaines après qu'il nous a quittés [7].

D. BILLEREY, C. TERRIER,  
*Laboratoire de Thermomagnétisme*

A. HADNI,  
*Laboratoire d'Infrarouge Lointain  
(Université de Nancy I).*

#### REFERENCES

- [1] G. HERZBERG. — *Molecular Spectra and Molecular Structures. Infrared and Raman Spectra of polyatomic Molecules*. Van Nostrand Company, New-York, 1956.
  - [2] *Physique pratique*, Paris, L. Vuibert (1973).
  - [3] A. HADNI. — *Essentials of Modern Physics Applied to the study of the Infrared*, Oxford Pergamon Press Ltd (1967).
  - [4] A. KASTLER. — *Proceedings Ind. Acad. Sc. A*, 28, 349 (1948).
  - [5] Ph. FLEURY et J.-P. MATHIEU. — *Physique générale et expérimentale (Vibrations mécaniques)*. Editions Eyrolles (1968).
  - [6] J. LECOMTE. — *Spectroscopie dans l'infrarouge*. Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin (1958).
  - [7] Jean LECOMTE est décédé le 30 avril 1979.
-