ANNALES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

GABRIEL VIGUIER

Notions métriques liées à une vibration moléculaire quatrième puissance

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4e série, tome 11 (1947), p. 93-100

<http://www.numdam.org/item?id=AFST_1947_4_11__93_0>

Notions métriques liées à une vibration moléculaire quatrième puissance

Par Gabriel VIGUIER

INTRODUCTION

Nous avons, dans de précédents mémoires, montré qu'il est possible de lier une équation différentielle aussi ancienne que l'équation de Riccati à des notions de quanta et ainsi faire correspondre divers états énergétiques à des notions métriques classiques, telles que celles des courbes à paramétrisation isométrique ou isoradiique, liées à ce type d'équation.

L'examen des cas de l'oscillateur harmonique et du rotateur sphérique nous a montré les possibilités d'analogie entre l'enchaînement et la quantification. Nous avons en outre vu, à propos de ces deux exemples-là, qu'il était possible de traduire les propriétés des polynômes d'Hermite et celles des polynômes de Legendre à partir de propriétés geométriques associées à une équation de Riccati.

Avant même d'envisager toute synthése, nous avons pensé qu'il était utile et indispensable de pousser plus avant l'examen de certains cas particuliers, la lumière ne pouvant apparaître que de la multiplicité de ces études. Dans le présent mémoire nous nous sommes attachés à certains types de vibrations d'anneaux plans, dans lesquels l'énergie potentielle, pour de petits déplacements, est proportionnelle à la quatrième puissance du déplacement, à la condition qu'il y ait liberté de rotation autour des liaisons de l'anneau. Ce type de vibration, étudié d'ailleurs en particulier par R.-P. Bell joue un rôle très important car il sert notamment de pont entre l'oscillateur harmonique base des travaux de Planck et l'oscillateur le plus général en $V(x) = a_q x^q$.

NOTIONS MÉTRIQUES LIÉES A UNE VIBRATION MOLÉCULAIRE QUATRIÈME PUISSANCE

Aux équations de la Mécanique classique du point matériel, la Nouvelle mécanique préfère l'équation de propagation d'un corpuscule de masse m soumis à l'action d'un champ de force dérivant de la fonction potentielle $V(x\ y\ z)$ et où la fonction d'ondes est ψ.

Cette équation, base de la mécanique quantique, a la forme

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V\psi - \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0. \tag{1}$$

L'existence d'états stationnaires permet d'envisager des solutions monochromatiques telles que

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = 2\pi i \frac{E_k}{h}\psi, \tag{2}$$

$Y_k(xyz)$ désignant la nouvelle fonction d'ondes définie, d'après (2), par

$$Y_k(xyz) = \psi \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_k \cdot t}, \tag{3}$$

l'équation initiale (1) prend la forme

$$\Delta Y_k + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_k - V)\, Y_k = 0. \tag{4}$$

Pour un oscillateur unidimensionnel, les fonctions d'ondes et les niveaux d'énergie sont en général calculés par déduction à partir d'un certain nombre de fonctions d'énergie potentielle dont la plus simple est la fonction $V(x) = ax^2$ qui correspond à l'oscillateur harmonique.

Toutes ces fonctions ont la propriété commune d'avoir un rayon de courbure fini au point d'équilibre $x = 0$.

De même lorsque l'on étudie les vibrations moléculaires par exemple, on suppose toujours que les fonctions d'énergie potentielle sont fonctions quadratiques des déplacements; des termes complémentaires sont par la suite introduits pour corriger uniquement la forme de la fonction adoptée.

Or, il est des cas de vibrations moléculaires pour lesquels, l'énergie potentielle variant comme la quatrième puissance du déplacement, cette méthode ne peut être appliquée.

Nous ne voulons pas revenir sur l'étude de ces cas particuliers qui ont été abordés notamment par R.-P. Bell, Dunkam, Kemble, nous voulons simplement montrer que dans ces exemples là, comme d'ailleurs nous l'avons précédemment montré pour l'oscillateur harmonique et le rotateur sphérique, il est possible de rattacher ces notions quantiques à des notions métriques telles que celles de courbes à paramétrisation isométrique ou celles des courbes à paramétrisation isoradiique liées à une équation aussi classique qu'est l'équation de Riccati, et ainsi aborder le discontinu par le continu ou inversement.

Nous allons donc étudier l'oscillateur unidimensionnel pour lequel nous avons $V(x) = ax^4$ et nous appellerons par la suite cette vibration, « vibration quatrième puissance ».

L'équation (4) exprimant les oscillations s'écrit :

$$\frac{d^2 Y_k}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_k - ax^4)\, Y_k = 0. \tag{5}$$

Si nous faisons le changement de variable indépendante

$$x = \left(\frac{8\pi^2 am}{h^2}\right)^{-1/6} . u \tag{6}$$

la notation

$$\lambda_k = E_k . \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2}\right)^{2/3} . a^{-1/3} \tag{7}$$

nous permet de mettre (5) sous la forme

$$\frac{d^2 Y_k}{du^2} + (\lambda_k - u^4)\, Y_k = 0. \tag{8}$$

Pour la mesure des niveaux d'énergie on utilise la méthode d'approximations Brillouin — Kramers — Wentzel. Posant :

$$y = \frac{u^4}{\lambda_k} \tag{9}$$

et utilisant les notations

$$A_1 = 4\int_0^1 (1-y)^{1/2} . y^{-3/4} . dy = 13{,}98 \tag{10}$$

$$A_2 = 4\int_0^1 (1-y)^{-5/2} . y^{3/4} . dy = 2{,}636$$

il vient la relation

$$2\, A_1 . \lambda_n^{3/2} - 8\pi(2n+1)\, \lambda_n^{3/4} - A_2 = 0 \tag{11}$$

d'où nous tirons :

$$\lambda_n^{3/4} = \frac{2\pi(2n+1)}{A_1}\left[1 + \sqrt{1 + \frac{A_1 A_2}{8\pi^2(2n+1)^2}}\right]. \tag{12}$$

Si, en première approximation, nous négligeons dans (11), A_2 devant les autres termes, (12) se réduit à

$$\lambda_n^{3/4} = \frac{4\pi}{A_1}(2n+1). \tag{13}$$

Effectuant les calculs pour les premiers niveaux d'énergie nous pouvons écrire (12) et (13) sous la forme

$$\lambda_n = 0{,}342\,(2n+1)^{4/3}\left[2 + \frac{0{,}233}{(2n+1)^2}\right]^{4/3} \tag{14}$$

$$\lambda_n = 0{,}867\,(2n+1)^{4/3}, \tag{15}$$

d'où les valeurs :

Niveau d'énergie.	Equat. (14)	Equat. (15)
0	0.99	0.87
1	3.82	3.75
2	7.52	7.41
3	11.66	11.61
4	16.27	16.23

Si l'on excepte le niveau le plus bas, on voit que l'on peut prendre avec une approximation suffisante la valeur (15).

Remarquons maintenant qu'il est facile de passer de (8) à une équation différentielle du premier ordre et plus particulièrement à une équation de Riccati prise sous forme canonique en posant :

$$y_k = \frac{1}{Y_k} \cdot \frac{dY_k}{du}, \tag{16}$$

d'où la nouvelle équation

$$\frac{dy_k}{du} + y_k^2 + \lambda_k - u^4 = 0. \tag{17}$$

Faisons dès lors intervenir la théorie des développantes généralisées associées à une courbe base plane (M); les coordonnées du point M étant :

$$\xi = \xi(u), \qquad \eta = \eta(u) \tag{19}$$

on porte sur la tangente Mt le segment $\overline{MN} = y_k(u)$. La tangente en N à la développante (N) ainsi définie doit passer par le point L d'une courbe-adjointe (L) dont les coordonnées sont :

$$F = F(u); \qquad G = G(u). \tag{19}$$

La fonction $y_k(u)$ avec de telles conditions, est solution de l'équation de Riccati.

$$\frac{dy_k}{du} - \alpha' \frac{\sigma'_k}{\omega_1} y^2_k + \alpha' \cdot \frac{\omega_2}{\omega_1} y_k + \sigma'_k = 0 \tag{20}$$

où nous avons

$$\sigma'^2_k = \xi'^2 + \eta'^2; \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{\eta'}{\xi'}; \quad \omega_1 = \overrightarrow{ML} \wedge \overrightarrow{Mt}; \quad \omega_2 = \overrightarrow{ML} \wedge \overrightarrow{Mn}. \tag{21}$$

Si nous identifions (17) à (20) nous en tirons

$$\begin{gathered} \sigma'_k = \lambda_k - u^4 \\ F - \xi = -\alpha' \cdot \frac{\eta'}{\lambda_k - u^4}; \qquad G - \eta = \alpha' \cdot \frac{\xi'}{\lambda_k - u^4} \end{gathered} \tag{22}$$

et le point L est sur la normale Mn à la courbe base.

La première des égalités (22) nous montre qu'il est possible d'aborder le problème oscillatoire de la vibration quatrième puissance à partir de courbes planes à paramétrisation isométrique dont la fonction d'arc σ'_k est égale à $\lambda_k - u^4$.

Prenant par exemple

$$\xi' = (\lambda_k - u^4) \cos u; \qquad \eta' = (\lambda_k - u^4) \sin u \tag{23}$$

nous pouvons comme courbe-base, choisir la courbe

$$\begin{aligned} \xi &= (\lambda_k - u^4 + 12\, u^2 - 24) \sin u - 4\, u\, (u^2 - 6) \cos u \\ \eta &= -(\lambda_k - u^4 + 12\, u^2 - 24) \cos u - 4\, u\, (u^2 - 6) \sin u. \end{aligned} \tag{24}$$

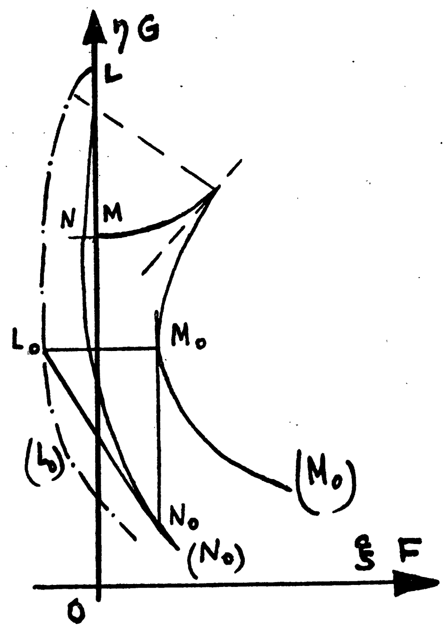
Comme nous avons $\alpha' = 1$ la courbe adjointe (L) est définie par les équations :

$$F - \xi = -\sin u; \qquad G - \eta = \cos u. \tag{25}$$

Il nous est dès lors facile de construire pour un niveau quelconque k les courbes (M_k) et (L_k) auxquelles s'adjoignent la famille de développantes (N_k).

Pour deux niveaux voisins k, et $(k+1)$ nous avons les courbes (M_k), (L_k) et (M_{k+1}), (L_{k+1}) prenant sur ces courbes le même paramètre u nous obtenons les égalités

$$\overline{M_{k+1} \cdot M_k} = \overline{L_{k+1}\, L_k} = \lambda_{k+1} - \lambda_k .$$



Si les niveaux d'énergie sont suffisamment élevés, il est également possible d'écrire avec une approximation suffisante

(26) $$\lambda_{k+1} - \lambda_k = 2{,}92 \sqrt[3]{k}$$

d'où

(27) $$\overline{M_{k+1}\, M_k} = \overline{L_{k+1}\, L_k} = 2{,}92 \sqrt[3]{k} .$$

Nous allons également associer à l'équation de propagation (17) la « théorie des développées généralisées ».

Si au lieu de prendre le point N sur la tangente à la courbe-base (M), nous le prenons sur la normale Mn, nous définissons une développée particulière donnée par l'équation différentielle

(28) $$\omega_2 \cdot \frac{dy_k}{du} - \alpha' \sigma' y^2_k + (\sigma'^2 - \alpha' \omega_1)\, y_k + \omega_1 \sigma' = 0 .$$

Ce problème n'est pas tellement distinct du précédent; en effet, la courbe-base (M) admet une développée ordinaire (D) à partir de laquelle on a le segment DN qui est le segment MN du problème des développantes généralisées. Cependant les deux théories, associées à une même équation de Riccati, ont droit à l'existence, car suivant les cas on aura intérêt à préférer l'une à l'autre.

Identifions (17) et (28), nous obtenons :

$$\rho_k = \frac{\sigma'}{\alpha'} = \sqrt{u^4 - \lambda_k}$$

$$(29) \qquad F - \xi = \mp \frac{\eta'}{\alpha'} - \alpha' \frac{\xi'}{\sigma'}$$

$$G - \eta = - \frac{\xi'}{\alpha'} - \alpha' \frac{\eta'}{\sigma'}.$$

La première de ces égalités nons montre qu'il est également possible d'aborder la théorie de la vibration quatrième puissance à partir de courbes planes à paramétrisation isoradiique pour lesquelles le rayon de courbure ρ_k a la valeur $\sqrt{u^4 - \lambda_k}$.

Faisant choix d'une courbe-base (M), si nous considérons deux niveaux d'énergie k et $(k+1)$ suffisamment élevés, nous avons pour ces deux niveaux et pour une même valeur du paramètre u

$$(30) \qquad \rho^2_{k+1} = \rho^2_k - 2{,}92 \sqrt[3]{k}$$

et comme, d'autre part, nous avons

$$(31) \qquad \overline{M_k L_k}^2 = \rho_k^2 + \frac{\sigma'^2_k}{\rho_k^2}$$

posant par exemple

$$(32) \qquad \sigma'^2_{k+1} = \sigma'^2_k + a_k$$

nous pouvons écrire

$$(33) \qquad \overline{M_{k+1} L_{k+1}}^2 - \overline{M_k L_k}^2 = -2{,}92 \sqrt[3]{k} + \sigma'^2_k \cdot \frac{2{,}92 \sqrt[3]{k} + a_k \cdot \rho^2_k}{\rho^2_k \left(\rho^2_k - 2{,}92 \sqrt[3]{k}\right)}.$$

Ainsi donc, après l'oscillateur harmonique et le rotateur sphérique, la vibration quatrième puissance vient confirmer et appuyer les possibilités d'analogies entre notions de quanta et notions métriques liées à une équation de Riccati.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Louis de Broglie. — *Théorie de la quantification dans la nouvelle mécanique.* Hermann, Paris (1932).

2. R.-P. Bell. — *Proc. Roy. Society.* Londres (février 1940).
   — *Phil. Magazine* (1944).

3. Dunham (J.-L.). — *Phys. Review*, 721 (1932).
   — — 713 (1932).

4. E.-C. Kemble. — *Phys. Review*, 549 (1935).

5. G. Viguier. — *Ann. Fac. Sc. Toul.* (L), IX, t. 59 (1945).
   — *L'équation de Schrödinger pour un oscillateur harmonique linéaire* (*Revue* Scientifique, Paris, 1948, fasc. 9).
   — *Enchaînement et quantification : cas du rotateur sphérique* (Belgique — sous presse).
   — *C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 224, n° 26, 14-6-48.
   — — t. 227, n° 4, 26-7-48.
   — — t. 227, n° 9, 30-8-48.