

LES NOUVELLES MÉCANIQUES ET LA CHIMIE

CONFÉRENCE RÉDIGÉE PAR M. GRANDJOUAN.

Laissez-moi vous dire, tout d'abord, combien je suis sensible à l'honneur qu'ont bien voulu me faire les organisateurs de ce congrès, en me demandant, un peu inopinément, de venir — après les belles séances que vous venez de tenir — vous parler des progrès récents accomplis par la physique dans l'interprétation de la chimie.

La parenté entre la physique et la chimie se montre de plus en plus étroite. La liaison entre ces deux sciences est de plus en plus intime et les progrès récents de la physique et des nouvelles mécaniques ne sont qu'une nouvelle étape du développement de cette liaison.

Vous savez, en effet, que la chimie est essentiellement une science du discontinu ; ce sont les relations de discontinuité imposées par l'existence des combinaisons chimiques, par les lois de ces combinaisons, loi des proportions définies, loi des proportions multiples, qui ont contribué, pour la plus grande part, à imposer la notion de discontinuité de la matière, la notion d'atome. Cette notion de discontinuité de la matière s'est prolongée ensuite par la découverte des grains d'électricité, les électrons et les protons, à partir desquels nous savons aujourd'hui que toute la matière est construite.

A ces discontinuités d'ordre « granulaire », la physique, et d'abord l'optique, est venue ajouter des discontinuités d'un autre ordre que nous désignerons sous le nom de quanta. Les théories de quanta, introduites par l'optique et développées dans divers domaines de la physique, du côté de la photoélectricité, par exemple, semblent aujourd'hui devoir nous permettre, en liaison avec les atomes dont elles déterminent les possibilités d'association, de déduire la chimie. Ceci non seulement au point de vue structural, mais aussi au point de vue énergétique, au point de vue qualitatif comme au point de vue quantitatif.

C'est ce qui semble se produire en ce moment-ci, et c'est ce que je voudrais vous indiquer très rapidement.

J'ai donné comme titre à cette conférence *Les nouvelles mécaniques et la chimie* et, ceci, dans un double sens, car je veux montrer comment la mécanique des quanta, d'une part, et les mécaniques statistiques nouvelles, d'autre part, nous permettent de comprendre la chimie.

Les nouvelles mécaniques consistent, comme vous le savez, d'abord en ce que nous appelons la dynamique des quanta, qui est l'ainée, et qui a été développée surtout en Allemagne par les travaux de Born, Heisenberg, Jordan, etc. Ensuite dans la mécanique ondulatoire qui s'est développée ici, grâce aux travaux de M. Louis de Broglie, et à l'étranger grâce à ceux de Schrödinger et d'autres. Nous avons maintenant la satisfaction de constater que la mécanique ondulatoire et la dynamique des quanta forment, en réalité, une unité. La mécanique ondulatoire est véritablement une mécanique plus complète, plus précise que l'ancienne mécanique ; elle est à celle-ci ce que l'optique ondulatoire, l'optique

de Fresnel, est à l'ancienne optique géométrique. La mécanique ondulatoire, la mécanique des quanta, est à la mécanique des trajectoires, à la mécanique macroscopique que nous connaissons, l'analogie de ce qu'est l'optique ondulatoire, l'optique physique à l'optique géométrique; elle pénètre dans le domaine corpusculaire, dans le domaine des petites dimensions, comme l'optique physique pénètre dans le domaine des petites dimensions, dans l'optique des phénomènes de diffraction, là où l'optique géométrique cesse d'être acceptable.

Nous allons voir que la mécanique ondulatoire permet de préciser le mécanisme des liaisons chimiques, et permet, en particulier, de comprendre le mécanisme des liaisons non polaires.

Vous savez déjà que l'existence des électrons dans les atomes et la possibilité pour ces derniers de prendre des électrons supplémentaires ou de perdre des électrons constitutifs pour devenir des ions électrisés, permettait d'interpréter les liaisons chimiques d'ordre polaire, ou liaisons électrolytiques, par l'attraction entre des ions de signe contraire. Mais il était encore très difficile d'expliquer les liaisons non polaires ou homéopolaires. Comment deux atomes d'hydrogène s'unissent-ils pour former une molécule, sans qu'aucun des atomes puisse être considéré comme différent de l'autre, sans la dissymétrie qui correspond, par exemple, au lien polaire entre l'atome de chlore électrisé négativement et l'atome de sodium électrisé positivement? La mécanique ondulatoire nous donne une réponse: elle nous permet maintenant d'aborder l'étude des liaisons homéopolaires et d'en expliquer le mécanisme sous une forme qui est déjà extrêmement précise et satisfaisante.

Les nouvelles mécaniques comprennent ensuite ce que nous appelons les mécaniques statistiques.

Vous savez quels services a rendus la mécanique statistique sous la forme de la théorie cinétique des gaz, pour nous permettre de comprendre la thermodynamique et d'aborder l'énergétique chimique et le calcul des constantes chimiques. Elle nous a permis, en particulier, de donner une signification précise à la notion abstraite d'entropie, en en faisant l'expression de la probabilité de l'existence d'un ensemble d'atomes ou de molécules sous une configuration donnée. Elle nous a permis d'aborder l'étude des phénomènes de fluctuation et d'en déduire de nouvelles mesures des grandeurs atomiques et moléculaires.

Cette mécanique statistique classique, maintenant périmée (en physique, le mot «classique» veut dire actuellement «périmé»), s'est renouvelée récemment. Nous avons maintenant la mécanique statistique de Bose-Einstein et la mécanique statistique de Pauli-Fermi, qui reposent sur des bases beaucoup plus solides et beaucoup plus satisfaisantes et qui nous permettent d'aborder de façon tout à fait directe la chimie énergétique: elles permettent le calcul *a priori* de la constante de l'entropie qui intervient, dans le théorème de Nernst, pour l'évaluation des constantes d'équilibre.

A la fois du côté de la mécanique ondulatoire au point de vue chimique structural et du côté des nouvelles mécaniques statistiques au point de vue énergétique, nous avons des résultats récents qui sont dignes de toute l'attention des chimistes,

J'indiquerai aussi, une sorte de compromis entre les deux mécaniques, une approximation statistique des phénomènes intraatomiques, suivant un travail récent de M. Fermi, qui représente quelque chose de tout à fait heureux et de tout à fait synthétique.

Vous savez que la mécanique ondulatoire se développe en utilisant des ressources mathématiques assez étendues ; elle utilise la théorie des équations différentielles et des équations intégrales, et aussi cette partie des mathématiques qu'on appelle la théorie des groupes qui dérive des immortels travaux de Galois.

Bientôt, on ne pourra plus faire de chimie théorique sans être familiarisé avec ces instruments mathématiques. Je suis obligé de faire aujourd'hui une sorte de compromis entre cette mécanique ondulatoire, très abstraite, et les applications, très concrètes, qu'on peut en faire à la chimie. Vous verrez qu'on peut obtenir des images qui, si elles ne sont pas entièrement adéquates, présentent néanmoins, l'avantage d'être une traduction suffisante des résultats théoriques, et d'être, en même temps, une expression simple et concrète des résultats expérimentaux.

Sans faire l'historique de la théorie des quanta, nous allons tout de suite prendre les notions fondamentales de la mécanique ondulatoire ; nous retrouverons, à cette occasion, non plus sous une forme arbitraire comme au début du développement de la théorie des quanta, mais sous une forme déductive, les points essentiels de cette dernière théorie.

Le développement de la théorie des quanta a gravité, au fond, autour de ce qu'on appelle la relation du quantum de Planck. Planck a eu le génie de résoudre, au moins en première approximation, les difficultés de la théorie du rayonnement, en admettant que les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement se faisaient, non pas de façon continue, comme le supposait la théorie classique, mais de façon discontinue, par quanta ou grains d'énergie proportionnels à la fréquence ; toutes les fois que de l'énergie est émise par la matière sous forme de rayonnement de fréquence ν , c'est par grains de valeur $h\nu$. On a été conduit ensuite à donner à ces grains, non plus seulement le sens de quantité d'énergie émise ou absorbée, mais le sens de véritables grains de lumière qu'Einstein a nommés « Lichtquanta » et que nous appelons « photons ».

On a donc été conduit à concevoir le rayonnement comme présentant une dualité de structure : d'abord une structure ondulatoire, caractérisée pour chaque espèce simple de rayonnement par une fréquence déterminée, ensuite une structure corpusculaire, caractérisée par l'existence de grains de lumière ou photons. Les ondes lumineuses, de fréquence ν déterminée, interviennent, suivant les procédés interférentiels connus, pour déterminer la distribution des photons d'énergie $h\nu$. C'est sous la forme de photons pilotés par des ondes lumineuses que nous concevons actuellement l'optique.

Du côté de la matière, on a suivi, pour arriver à la mécanique ondulatoire, la voie inverse de celle qu'on a suivie en optique, car la théorie classique, en effet, nous a légué des ondes pour représenter la lumière, et des grains, électrons et protons, pour figurer la matière. De même qu'on a été conduit en optique à associer aux ondes lumineuses des grains qui sont les photons, de

même, on a été conduit à associer aux grains matériels, électrons, protons ou atomes, des ondes que M. Louis de Broglie a appelées « ondes de phase ». On a retrouvé ainsi du côté de la matière cette dualité d'ondes et de grains, cette structure à la fois ondulatoire et corpusculaire, qui s'était imposée en optique. C'est à M. Louis de Broglie que revient l'honneur d'avoir réalisé cette association, à l'inverse de ce qu'avait fait Planck, et d'avoir complété, en quelque sorte, le parallélisme entre la matière et la lumière.

Un grain de matière, par exemple un électron, ayant au repos une masse m_0 possède, quand il est animé d'une vitesse v , une masse m :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

et une énergie :

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Lorsqu'il est au repos, il possède encore l'énergie $m_0 c^2$, à laquelle peut s'ajouter une énergie potentielle s'il se trouve dans un champ de force dont les actions dérivent d'un potentiel. Chaque électron en état de repos ou de mouvement, chaque grain de matière est donc ainsi caractérisé par une certaine énergie. M. Louis de Broglie a associé à cette énergie la fréquence d'une onde au moyen de la relation du quantum de Planck, et a imaginé que la dynamique des grains matériels peut se développer sur la même base que l'optique. A un électron de masse m_0 et de vitesse v , il a associé une onde de fréquence ν telle que :

$$h\nu = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Il a supposé l'existence d'ondes satisfaisant à des conditions particulières de propagation, pilotant les grains matériels comme les ondes lumineuses pilotent les photons et déterminant leur accumulation en certains points pour donner lieu à des phénomènes interférentiels, à des phénomènes de diffraction par exemple. Des expériences nombreuses sur la diffraction des électrons sont venues confirmer cette nouvelle conception et montrer que le comportement des grains de matière est exactement analogue au comportement des grains de lumière.

M. Schrödinger a réalisé un progrès considérable dans la détermination de ces « ondes de phase », introduites par M. L. de Broglie, en en donnant l'équation de propagation. Il a caractérisé une onde de phase par une grandeur de la nature la plus simple, par un scalaire ψ — ce qui était naturel pour étudier des ondes d'un type tout à fait nouveau — et a obtenu l'équation de propagation de ce scalaire ψ , comme Poisson avait obtenu l'équation de propagation de la

pression (scalaire) d'un milieu élastique dans le cas d'une onde sonore. En optique, cependant, il ne suffit pas d'un simple scalaire pour déterminer une onde lumineuse, mais il faut un système plus compliqué d'éléments vectoriels ou tensoriels, par exemple le champ électrique et le champ magnétique contenus dans le plan d'onde. De même, dans la théorie de ces ondes de phase, de grands

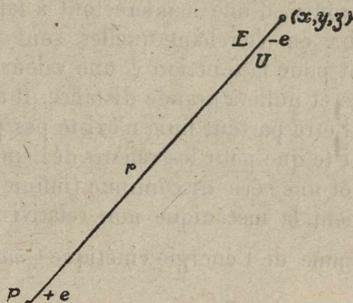


Fig. 84.

progrès ont été réalisés, en particulier par Dirac et Darwin et par Pauli, en remplaçant le scalaire primitif de Schrödinger par des éléments d'ordre vectoriel et même par des grandeurs tensorielles d'un ordre plus élevé. Ils ont ainsi donné à l'onde de phase un caractère plus complexe, mais il était naturel de prendre au début l'élément le plus simple. Actuellement, d'ailleurs, la transition n'est pas encore complète, et on trouve à la fois des mémoires, comme ceux de London, où l'on utilise le ψ scalaire de Schrödinger, et d'autres travaux, comme le mémoire plus récent de Gordon sur l'atome d'hydrogène, où l'on utilise la forme tensorielle. On s'aperçoit d'ailleurs que la forme scalaire primitive se développe en appelant, en quelque sorte, la forme tensorielle plus complexe. Les premiers résultats de la mécanique ondulatoire se sont ressentis de cette approximation (faite en opérant uniquement sur un élément scalaire); l'équation de propagation obtenue d'abord ressemble tout à fait aux équations de propagation de la théorie de l'acoustique ou de la théorie de l'optique.

Prenons comme exemple, le cas de l'atome d'hydrogène. Nous supposons au centre un proton immobile en considérant son inertie comme infinie. Un électron mobile, de masse m_0 de charge e et d'énergie E est situé à la distance r dans le champ électrostatique produit par ce proton, ou, plus généralement, dans un champ de force dont l'énergie potentielle au point x, y, z où il se trouve est représentée par U . L'équation de propagation de la fonction ψ donnée par Schrödinger s'écrit :

$$\frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

h étant la constante universelle de Planck.

Dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène, où la charge de l'électron est égale en valeur absolue à la charge du proton, l'énergie potentielle U , qui

correspond à une attraction entre les deux centres, est égale à $\frac{-e^2}{r}$. L'équation devient :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m_0}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0.$$

M. Schrödinger a retrouvé, d'une manière tout à fait remarquable, les niveaux d'énergie de Bohr, en cherchant quelles sont les solutions de cette équation qui fournissent pour la fonction ψ une valeur finie bien déterminée en tout point de l'espace et nulle à grande distance. Il a trouvé que cette propriété de la fonction ψ d'être partout finie n'existe pas pour toutes les valeurs de l'énergie E . Elle n'existe que pour les valeurs de l'énergie qui forment tantôt une série continue, tantôt une série discontinue (infinie dénombrable).

En utilisant uniquement la mécanique non relativiste ordinaire, l'énergie E est simplement la somme de l'énergie cinétique $\frac{1}{2}mv^2$ et l'énergie potentielle U , soit :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + U.$$

Il y a toujours des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque E est positif, quelle que soit sa valeur; c'est ce qui correspond à une valeur de l'énergie suffisante pour permettre à l'électron de quitter l'atome et d'avoir à l'infini (où $\frac{-e^2}{r}$ est nul) une énergie cinétique positive. Au contraire, lorsque la valeur de E est négative, l'équation ne présente des solutions finies dans tout l'espace que pour des valeurs déterminées de E formant une série discontinue; c'est le cas où l'électron et le proton ne peuvent pas se séparer. La série des valeurs de l'énergie qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger, $E_1, E_2, E_n \dots$ dépend d'un nombre entier n suivant la relation :

$$E_n = \frac{-2\pi^2m_0e^2}{h^2n^2}.$$

Le nombre n qui figure au dénominateur par son carré s'appelle le nombre quantique principal.

A chaque valeur de ce nombre quantique principal, donc à chaque valeur E_n de la constante E correspondent diverses solutions de l'équation de Schrödinger. Chacune de ces solutions, fait intervenir en outre deux nombres entiers l et m . Ces nombres l et m s'introduisent d'une manière relativement simple si, au lieu de rapporter la position de l'électron à un système de coordonnées cartésiennes, on la rapporte à un système de coordonnées polaires dans l'espace (r, φ, θ) . L'équation de Schrödinger se transforme en (r, φ, θ) et l'on trouve comme solutions correspondant à une valeur n donnée du nombre quantique principal, la double série dépendant de l et de m :

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) \Theta^{lm}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}.$$

(Chaque solution ψ_{nlm} possède un axe de symétrie d'ordre plus ou moins élevé. Les entiers l et m qui interviennent dans les fonctions R , Θ , et dans la fonction périodiques $e^{im\varphi}$ doivent satisfaire aux conditions particulières

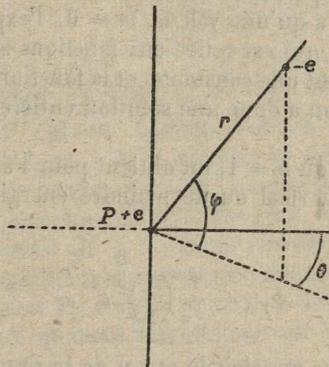


Fig. 85.

suivantes : pour une valeur déterminée du nombre n , le nombre l ne peut prendre que les valeurs :

$$0, 1, 2, \dots, n-1.$$

Pour une valeur donnée de n et une valeur donnée de l , l'entier m ne peut prendre que les $2l+1$ valeurs positives ou négatives suivantes :

$$-l, -l+1, \dots, -1, 0, +1, \dots, l-1, l$$

$$-l \leq m \leq +l.$$

A chaque valeur de n correspond donc un certain nombre de solutions possibles pour l et m , et à chaque groupe de 3 nombres entiers, n , l et m , correspond un état stationnaire possible des ondes de phase autour du noyau. Ces nombres entiers, n , l , m , viennent exactement jouer ici le rôle que jouaient, dans la première forme de la théorie des quanta de Bohr-Sommerfeld, les trois nombres quantiques qui déterminaient les dimensions, la forme et l'orientation des orbites des électrons autour du noyau. Sommerfeld avait été conduit à introduire 3 nombres quantiques : le nombre de quanta principal n qui déterminait les dimensions d'une orbite, le nombre de quanta azimutaux k qui déterminait sa forme, et le nombre de quanta magnétiques m qui déterminait l'orientation du plan de l'orbite en présence d'un champ magnétique. Les 3 nombres n , l , m , que l'on introduit dans la mécanique ondulatoire de Schrödinger jouent le même rôle que les 3 nombres quantiques de Sommerfeld, à ceci près que l doit être assimilé à la différence $k-1$.

Dans la mécanique de Bohr-Sommerfeld, on s'était refusé à admettre la valeur zéro pour le second nombre quantique k , nombre de quanta azimutaux. Cette valeur ($k=0$), correspondait à une orbite réduite à une droite, l'électron

venant rencontrer le proton. L'optique spectroscopique, au contraire, admettait la valeur zéro pour le second nombre quantique. La mécanique ondulatoire vient donc ici combler une lacune, en admettant la valeur $l = 0$.

Ceci est d'ailleurs un point essentiel dont nous allons voir la signification physique. Si $l = 0$, m n'a qu'une valeur, $m = 0$, l'exponentielle $e^{im\varphi}$ devient égale à 1, la fonction Θ , qui est reliée aux fonctions sphériques et dont je ne donne pas le détail, devient une constante, et la fonction ψ_{n00} devient seulement fonction de la distance; on a donc une solution entièrement symétrique, entièrement sphérique.

Dans le cas particulier où $n = 1$, on obtient pour l'atome d'hydrogène, dans ce qu'on appelle l'état normal ou de moindre énergie, l'expression suivante pour la fonction ψ_{100} :

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

a_0 représente ce que Bohr appelait le rayon de la première orbite (orbite à 1 quantum).

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2}$$

On a adopté successivement deux points de vue pour donner une interprétation physique de ces « ondes de phase ».

Le premier point de vue, celui de Schrödinger, est celui-ci : au lieu de supposer les électrons concentrés en des points déterminés autour du noyau, on doit les supposer en quelque sorte répartis tout autour de lui avec une densité déterminée par la fonction ψ , par le carré $|\psi|^2$ du module de cette fonction. Lorsque ψ ne dépend que de r , comme c'est le cas lorsque $l = m = 0$, cela revient à supposer que l'électron forme une sorte d'atmosphère d'électricité négative autour du proton, atmosphère dont la densité diminue exponentiellement à partir du centre. Cette représentation, parfaitement acceptable, de l'atome d'hydrogène dans son état normal correspond dans la nouvelle mécanique ondulatoire au cas de l'ellipse infiniment aplatie dans la première dynamique des quanta.

La seconde conception, qui tend maintenant à prévaloir, consiste à conserver, pour la matière comme pour la lumière, le point de vue corpusculaire et le point de vue ondulatoire. On considère cette fonction ψ comme représentant par le carré de son module, non pas la densité de distribution de la charge électrique supposée répartie dans l'espace, mais la probabilité de présence d'une particule en un point donné. Le mouvement d'une particule n'a plus de sens en mécanique ondulatoire. On ne peut pas suivre une particule. On peut seulement connaître la distribution statistique dans l'espace d'un certain nombre de particules, ou bien la distribution dans le temps d'une particule par l'intermédiaire de sa probabilité de présence aux différents points du champ de force.

Que nous nous placions au premier ou au second point de vue, les applications à la chimie se présentent toujours de la même manière. Nous nous placerons plutôt, dans ce qui suit, au premier point de vue.

Si on développe l'analyse du mouvement de l'électron, on est conduit, pour chaque solution ψ_{nlm} , à évaluer le moment de quantité de mouvement \mathcal{M}_z de l'électron par rapport à l'axe oz de symétrie; on trouve que

$$\mathcal{M}_z = m \frac{h}{2\pi},$$

$\frac{h}{2\pi}$ étant l'unité de moment de quantité de mouvement déjà introduite par Bohr dans sa théorie de l'atome. Lorsque l'atome d'hydrogène se trouve à l'état normal $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, le moment de quantité de mouvement \mathcal{M}_z est nul; c'est un état purement statique. Lorsqu'il se trouve dans un état excité, l est positif, m peut être différent de zéro, et le moment de quantité de mouvement peut prendre $2l + 1$ valeurs positives ou négatives.

Nous retrouvons la signification magnétique du nombre m ; car, au moment de quantité de mouvement de cette distribution d'électricité négative autour du noyau, correspond un moment magnétique qui lui est proportionnel :

$$\mu = \frac{c}{2m_0} m \frac{h}{2\pi} = m \frac{he}{4\pi m_0}$$

et égal, par conséquent, à un multiple entier du magnéton de Bohr. Le moment magnétique de l'atome dans la direction de l'axe, direction déterminée par le champ magnétique dans lequel se trouve l'atome, ne peut être qu'un multiple entier de $\frac{he}{4\pi m_0}$: c'est la condition de quantification dans l'espace de Sommerfeld.

Lorsque $l = m = 0$, le moment magnétique est nul. Lorsque $l = 1$, m peut prendre 3 valeurs : -1 , 0 et 1 ; il y a 3 moments magnétiques possibles. Le nombre l représente, en magnétons de Bohr, le maximum du moment magnétique dans la direction du champ. Le nombre m représente, suivant les résultats de la quantification dans l'espace, le moment magnétique effectif dans la direction du champ.

Regardons maintenant les conséquences optiques de cette théorie. Lorsqu'un atome, qui peut exister dans différents états énergétiques, passe de l'un de ces états, caractérisé par l'énergie E_n , à un autre état, caractérisé par l'énergie $E_{n'}$, il échange de l'énergie avec l'extérieur sous forme de rayonnement. Si ce passage correspond à une diminution d'énergie, il y a émission d'un rayonnement de fréquence ν telle que :

$$h\nu = E_n - E_{n'}.$$

Comme ces énergies E_n et $E_{n'}$ correspondent, d'après la relation de de Broglie, à des fréquences ν_n et $\nu_{n'}$, on a simplement :

$$\nu = \nu_n - \nu_{n'}.$$

La fréquence ν émise dans une transformation ou absorbée dans le proces-

sus inverse, est égale à la différence des 2 fréquences existant effectivement dans l'atome aux deux états extrêmes de la transformation. L'ancienne théorie des quanta faisait intervenir dans ces états extrêmes des fréquences de circulation qui n'avaient aucun rapport avec la fréquence ν émise ou absorbée. D'ailleurs dans la nouvelle théorie, puisque l'expression de l'énergie E_n est exactement la même que dans la théorie de Bohr-Sommerfeld fondée sur la mécanique ancienne quantifiée, les formules spectrales sont exactement les mêmes : on retrouve la série de Balmer et les autres séries du spectre de l'hydrogène au même degré d'approximation que dans la théorie primitive, c'est-à-dire sans la structure fine des raies.

On sait que c'est en appliquant au mouvement d'un électron autour du noyau la dynamique de la relativité restreinte que Sommerfeld a pu obtenir la structure fine des raies du spectre de l'hydrogène, fournissant par là l'occasion d'un triomphe, à la fois pour la théorie des quanta et pour la théorie de la relativité. De la même manière, le développement de la mécanique ondulatoire est venu préciser la nécessité d'introduire la théorie de la relativité, et la préciser sous une forme beaucoup plus satisfaisante que dans la théorie de Sommerfeld.

M. Dirac a, en effet, montré que, si l'on représente l'onde de phase par un élément à plusieurs composantes au lieu d'un scalaire ψ , et si l'on impose à l'ensemble des équations de propagation la condition d'être invariantes pour une transformation de la relativité restreinte, ces équations se particularisent et conduisent à des résultats nouveaux. Si on prend, en particulier, un électron libre porteur d'une charge électrique et placé dans un champ magnétique, on trouve qu'il doit nécessairement avoir, autour d'un axe dirigé suivant le champ extérieur, un moment de quantité de mouvement égal, non à $\frac{h}{2\pi}$ mais à $\frac{h}{4\pi}$. A ce moment de quantité de mouvement qui est produit, si l'on veut, par le pivotement de l'électron sur lui-même (c'est l'image la plus simple que l'on puisse donner), correspond cependant un moment magnétique toujours égal à :

$$\frac{he}{4\pi m_0}$$

Les propriétés magnétiques de l'électron déduites par Dirac de la mécanique ondulatoire, avaient déjà dû être introduites pour interpréter les faits de la spectroscopie (Uhlenbeck et Goudsmit), avec la même valeur pour le moment magnétique et pour le moment de quantité de mouvement. Avoir permis de déduire l'existence de l'électron magnétique est un résultat considérable de la mécanique ondulatoire.

Mais ceci nous oblige à modifier la théorie sommaire de l'atome d'hydrogène de Schrödinger et à la compléter en tenant compte non seulement de la charge électrique de l'électron, mais aussi de son moment magnétique. C'est ce qu'a fait M. Gordon ; il a ainsi trouvé, en cherchant, dans l'équation nouvelle, quelles sont les valeurs de la constante E qui permettent l'existence de solutions partout finies et nulles à l'infini, le spectre de Sommerfeld avec la structure fine

des raies. Donc, si au lieu d'imposer arbitrairement dans la mécanique relativiste, des conditions de quanta à un électron lié à un proton, on applique, à cet électron et au proton les équations de la mécanique ondulatoire sous leur aspect conforme à la relativité, on en déduit tout le spectre de l'hydrogène avec les structures fines des raies, et on met en évidence l'existence du moment magnétique de l'électron.

En poursuivant l'étude de cet atome d'hydrogène avec son électron magnétique, on constate que le moment de quantité de mouvement de l'électron se compose de deux parties : on peut dire que l'une correspond à la circulation de l'électron, l'autre à son pivotement. Le moment de quantité de mouvement de circulation a pour composante dans la direction du champ magnétique un multiple entier (compris entre $-l$ et $+l$) de $\frac{h}{2\pi}$, tandis que le moment de quantité de mouvement de pivotement est égal à $\frac{h}{4\pi}$ ou à $-\frac{h}{4\pi}$ suivant que l'axe magnétique de l'électron est orienté dans le sens de l'axe magnétique de l'orbite ou en sens contraire. Le maximum du moment de quantité de mouvement de l'atome est donc soit $(l + \frac{1}{2}) \frac{h}{2\pi}$ soit $(l - \frac{1}{2}) \frac{h}{2\pi}$ suivant qu'il y a accord ou opposition.

On se trouve ainsi ramené, par la mécanique ondulatoire, à cette conception que la spectroscopie avait imposée et que la théorie du magnétisme a développée et confirmée, qu'il y a deux origines du moment magnétique des atomes : il y a d'abord des moments magnétiques de circulation et des quantités de mouvement correspondantes : il y a ensuite le moment magnétique de l'électron lui-même et les quantités de mouvement correspondantes. La quantification dans l'espace se fait alors exactement comme dans la théorie primitive de Schrödinger, mais la quantité de mouvement résultante dans la direction du champ magnétique est un multiple fractionnaire ($m \pm \frac{1}{2}$) de $\frac{h}{2\pi}$ avec les conditions auxquelles doit satisfaire l'entier positif ou négatif m :

$$-(l + \frac{1}{2}) \leq m \pm \frac{1}{2} \leq l + \frac{1}{2}$$

s'il y a concordance, et :

$$-(l - \frac{1}{2}) \leq m \pm \frac{1}{2} \leq l - \frac{1}{2}$$

s'il y a opposition.

Le nombre des valeurs de $m' = m \pm \frac{1}{2}$ ne sera plus $2l + 1$, car la valeur zéro va être exclue ; il sera $2l + 2$ s'il y a accord, et $2l$ seulement s'il y a opposition. Par exemple lorsque $l = 1$, s'il y a accord, on trouve les possibilités : $-\frac{3}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$, $+\frac{3}{2}$. S'il y a opposition, on ne trouve que $-\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2}$.

On peut encore dire que l'existence du moment magnétique de l'électron

oblige, comme l'avait montré empiriquement la spectroscopie, à introduire un quatrième nombre quantique s qui, dans le cas d'un seul électron, ne peut prendre que les valeurs $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ en unités de moment de quantité de mouvement $\frac{2\pi}{h}$, et qui, associé au nombre m correspondant au moment de circulation, donne pour la composante du moment total dans la direction du champ magnétique $m' = m + s = m \pm \frac{1}{2}$.

On peut représenter ces résultats suivant les différentes valeurs de n dans le tableau suivant qu'on prolongera facilement au delà de $n = 4$:

	1	2	3	4
l	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3
Nombre de solutions possibles pour m'	2	2 2 4	2 2 4 4 6	2 2 4 4 6 6 8
Somme des valeurs possibles	2	2 + 2 + 4 = 8	2 + 2 + 4 + 4 + 6 = 18	2 + 2 + 4 + 4 + 6 + 6 + 8 = 32

Lorsque $n = 1$, $l = 0$, on n'a qu'une solution possible au point de vue de Schrödinger, c'est l'état normal $m = 0$, mais au point de vue de Dirac, on a deux solutions :

$$m' = -\frac{1}{2} \text{ et } m' = +\frac{1}{2}.$$

Lorsque $n = 2$, l peut prendre les deux valeurs 0 et 1.

Pour $l = 1$, on a soit 2 valeurs, soit 4 valeurs pour m' , comme on l'a vu plus haut, suivant que le moment magnétique de l'électron et celui de l'orbite sont dans le même sens ou dans le sens inverse. On trouvera de la même manière le nombre de solutions possibles pour m' quand le nombre principal n prend les valeurs 3, 4, 5, etc.

Si, pour chaque valeur de n , on fait le total des solutions possibles pour le nombre m' , on trouve successivement :

$$2 \quad 8 \quad 18 \quad 32.$$

Nous déduisons tout à l'heure de ce résultat la classification périodique des éléments sous la forme précise de Stoner: Il y a deux solutions K, ($n = 1$), de même type, 8 solutions L, ($n = 2$), de 3 types différents, 18 solutions M ($n = 3$), de 5 groupes différents; 32 solutions N se rattachant à 7 groupes différents, etc.

Pour l'atome d'hydrogène à l'état normal ($n = 1, l = 0$) il n'y a pas de moment de circulation et l'atome a pour moment magnétique celui de l'électron seul (rotation) correspondant à $m' = \mp \frac{1}{2}$ suivant que ce moment est orienté dans un sens ou dans l'autre.

Nous allons maintenant essayer d'aborder le problème de l'action mutuelle entre les atomes, en particulier le cas de deux atomes d'hydrogène, que la mécanique ondulatoire vient de permettre de traiter (mémoires récents de MM. Heitler et London).

Nous supposerons les deux noyaux immobiles à la distance R et nous chercherons en fonction de R quelle est l'énergie E qui correspond à l'ensemble des deux atomes. Ce sera la dérivée de E par rapport à R qui nous indiquera dans quels cas il y a attraction et dans quels cas il y a répulsion. Nous pouvons former, par les procédés de Schrödinger, l'équation de propagation de l'onde de phase pour l'ensemble de ces atomes; les deux électrons étant déterminés chacun par trois coordonnées, le Δ de l'équation de propagation aura six composantes; l'énergie potentielle résultera de l'action réciproque des noyaux entre eux, de l'action des électrons magnétiques entre eux et de l'action des noyaux sur les électrons, actions déterminées par la mécanique ancienne. On peut intégrer cette équation d'onde de phase par approximations au moyen de la méthode dite des perturbations séculaires que les astronomes connaissent bien. On peut suivre la façon dont se comportent les solutions et on trouve que, pour chaque distance R , il y a deux possibilités, l'une indiquant une attraction, l'autre correspondant à une répulsion (toutes deux beaucoup plus énergiques que celles qui seraient données par la loi de Coulomb).

Ce résultat, particulier à la mécanique ondulatoire, est lié, au fond, à l'existence de deux orientations possibles, l'un par rapport à l'autre, des moments magnétiques des deux électrons présents dans l'ensemble des deux atomes d'hydrogène et peut être interprété comme une action magnétique d'un type nouveau s'exerçant entre eux, attraction quand les moments sont parallèles et de sens inverses, répulsion quand les moments sont parallèles et de même sens. Les deux atomes d'hydrogène ont toujours un moment magnétique à l'état normal, et ces moments magnétiques s'orientent toujours dans l'espace, comme l'ont montré les expériences de Stern et Gerlach sur l'orientation dans un champ magnétique des moments magnétiques des atomes alcalins. Lorsque les moments magnétiques des atomes d'hydrogène sont parallèles, il y a répulsion très grande; lorsqu'ils sont en sens opposé, il y a attraction, beaucoup plus intense qu'une attraction électrostatique.

Ainsi pour dégager l'existence du moment magnétique de l'électron, M. Dirac a été obligé de faire intervenir la relativité, mais lorsqu'on prend simplement la première approximation que fournit la mécanique ancienne à la mécanique ondulatoire de Schrödinger et qu'on discute le problème des deux atomes, on trouve un résultat nouveau qui permet d'expliquer qualitativement un grand nombre de phénomènes et que l'on peut représenter comme une liaison d'ordre magnétique entre les électrons des deux atomes puisque l'action entre ceux-ci dépend essentiellement de l'orientation relative des axes magnétiques des deux élec-

trons. Le calcul quantitatif exact exigerait qu'on prenne la forme générale (relativiste) de l'onde de phase représentant l'ensemble des deux atomes.

Les deux électrons, ou les deux atomes à l'état normal sont caractérisés d'abord par les trois mêmes nombres quantiques :

$$\begin{array}{ccc} n & l & m \\ 1, & 0, & 0 \end{array}$$

ensuite par un quatrième nombre égal à $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Lorsque les axes magnétiques sont dans le même sens, c'est-à-dire lorsque le quatrième nombre quantique, qui caractérise l'orientation de l'axe magnétique de l'électron dans le champ extérieur, a la même valeur $+\frac{1}{2}$ pour les deux électrons, il y a très forte répulsion : on ne peut pas amener les 2 atomes à former un système unique. Au contraire, lorsque les axes magnétiques sont en sens inverse, c'est-à-dire lorsque le quatrième nombre quantique a la valeur $+\frac{1}{2}$ d'une part et $-\frac{1}{2}$ d'autre part, les deux atomes s'attirent fortement et peuvent former un système unique : une molécule d'hydrogène.

La mécanique ondulatoire nous fait retrouver ici le principe fondamental introduit par Pauli, le principe d'exclusion, suivant lequel, dans un système électronique, dans un édifice atomique, il n'est pas possible que deux électrons soient caractérisés exactement par les quatre mêmes nombres quantiques. Dans la molécule d'hydrogène, les deux électrons ont des nombres s différents et satisfont au principe d'exclusion de Pauli.

Ce principe d'exclusion que nous dégageons ici pour l'association de deux atomes d'hydrogène s'impose aussi pour l'édifice électronique d'un atome plus complexe. La mécanique ondulatoire, qui commence seulement à développer la théorie des systèmes électroniques plus complets, en s'appuyant sur la théorie des groupes (travaux de Wigner et Heitler), montre que chaque état stable de l'atome fait correspondre à chacun des électrons un système de quatre nombres quantiques, et que, conformément au principe d'exclusion de Pauli, qu'il n'est pas possible que deux électrons dans un même atome soient caractérisés par les quatre mêmes nombres quantiques. Cela nous permet d'affirmer que lorsque nous allons vouloir construire un atome avec des électrons de plus en plus nombreux, le nombre des électrons possibles c'est-à-dire le nombre d'électrons qu'on pourra placer dans chaque groupe, sera déterminé précisément par le nombre des solutions possibles pour l'ensemble des quatre nombres quantiques qui est donné par le tableau de la page 520.

Il n'y aura, par exemple, que deux électrons qui pourront avoir un nombre principal de quanta égal à 1 et ils auront leurs moments magnétiques dans des directions opposées. Ce sera l'atome d'hélium, ou l'atome de lithium ionisé, ou le glucinium doublement ionisé qui ont beaucoup d'analogie avec la molécule d'hydrogène ; il y a seulement un seul noyau au lieu de deux, mais exactement les mêmes nombres quantiques caractéristiques ; la stabilité est du même ordre. La « carapace » de l'atome d'hélium est constituée par deux électrons qui ont leurs moments magnétiques opposés et qui forment un doublet électronique avec saturation des moments magnétiques l'un par l'autre.

Lorsque le nombre principal de quanta n sera égal à 2, il n'y aura que huit solutions possibles, dont un maximum possible de huit électrons «L» dans un atome. Pour $n = 3$ les possibilités seront épuisées pour dix-huit électrons, etc. On voit apparaître ainsi la classification de Stoner avec les groupes d'électrons, K, L, M, N, ... et les sous-groupes correspondants.

On obtient les gaz rares : Hélium, Néon, Argon, Krypton, etc., chaque fois que l'on a épuisé les possibilités correspondant aux valeurs 0 et 1 du nombre l associées à une nouvelle valeur du nombre n , le nombre de ces possibilités étant deux pour n égal à un (hélium) et huit pour les autres valeurs de n qui augmentent d'une unité quand on passe d'un gaz rare au suivant. A ce moment, on obtient ce qu'on peut appeler un système complet dans lequel, dans chaque couche, à chaque électron correspond un autre électron de sens inverse ayant exactement les mêmes nombres n , l , et m , mais $-\frac{1}{2}$ au lieu de $+\frac{1}{2}$ pour le quatrième nombre, et constituant avec le premier un couple de deux électrons ayant exactement les mêmes caractéristiques, mais des moments magnétiques opposés.

Nous pouvons maintenant comprendre le mécanisme des liaisons homéopolaires, en revenant sur l'attraction des deux atomes d'hydrogène lorsque les deux axes magnétiques des électrons sont en sens inverse. Lorsque les deux atomes sont tels que l'union de deux de leurs électrons (de moments magnétiques opposés) peut former un doublet électronique, il y a entre eux attraction mutuelle et formation de la combinaison. La combinaison homéopolaire s'obtient en prenant un électron dans un sens sur un atome et un électron dans l'autre sens sur un autre atome. Un atome ne pourra donner lieu à une combinaison homéopolaire que s'il possède des électrons qui n'ont pas de compagnons, qui ne sont pas engagés dans un doublet électronique. On peut donc dire que la combinaison homéopolaire est d'origine magnétique, comme la combinaison hétéropolaire est d'origine électrique; pour cette dernière, ce sont les attractions électrostatiques des groupes électrisés de signes contraires qui provoquent la combinaison.

On peut traiter, au moyen des mêmes méthodes de la mécanique ondulatoire le problème de deux atomes d'hélium, contenant chacun deux électrons de sens opposé. On ne trouve qu'une seule solution, qui correspond à une répulsion. Il n'y a donc pas d'union possible des deux atomes d'hélium dans l'état normal, et c'est la même chose toutes les fois qu'il s'agit d'un gaz rare dans l'état normal. Cependant, à l'état excité, le gaz rare peut avoir des axes électroniques autrement disposés; il pourra donc avoir des valences homéopolaires s'il a des électrons n'ayant pas de compagnon en sens inverse.

Je n'ai pas le temps d'entrer dans les détails, mais on verra, en se reportant en particulier aux mémoires de M. London, qu'on obtient de cette façon l'explication des valences homéopolaires des éléments des différentes colonnes de la classification périodique.

Par exemple, dans la série des halogènes, fluor, chlore, brome, etc., où il y a toujours un nombre impair d'électrons dans les groupes externes (7), on démontre qu'on obtiendra les valences homéopolaires, 1, 3, 5 ou 7. Le fluor, à

cause de la valeur (2) de son nombre quantique principal, sera toujours monovalent, les autres auront les valences 3, 5 ou 7. Dans la colonne de l'oxygène, par exemple, on aura les valences homéopolaire 2, 4 ou 6. L'oxygène ne pourra avoir que la valence 2, le soufre pourra avoir des valences plus élevées à cause de la valeur plus élevée de son nombre quantique principal. Toutes les fois qu'il y a combinaison homéopolaire, il y a saturation d'un électron par un autre et formation d'un doublet électronique. D'ailleurs, quand une couche d'électrons est complétée (gaz rares), l'atome n'est plus sensible au point de vue chimique. « La valence d'un atome est égale au nombre de ses électrons non engagés dans un doublet magnétique. »

Ceci d'ailleurs se trouve confirmé par le fait que le nombre qui représente les valences d'un atome est égal (à une unité près) au nombre qui mesure sa « multiplicité » au point de vue spectroscopique.

Il y a bien d'autres cas intéressants à examiner. Par exemple, de même qu'on peut montrer que le fluor ne peut pas être plus que monovalent, l'oxygène plus que divalent, on montre que l'azote au point de vue homéopolaire ne peut pas être plus que trivalent. Dans le cas où l'azote semble se comporter comme pentavalent, on a affaire, en réalité, à de l'azote ionisé avec une liaison polaire. L'azote ionisé ne garde dans son système périphérique que quatre électrons, il donnera comme combinaison homéopolaire, par exemple, NH_4 . C'est le radical ammonium ayant une valence polaire. L'atome d'azote ionisé avec ses quatre électrons se comporte, comme l'indique la chimie organique, de la même façon que l'atome de carbone, et toute la série très complexe des composés de l'azote se développera parallèlement à celle des composés du carbone.

Je n'ai plus le temps, maintenant, de vous parler des conséquences des mécaniques statistiques nouvelles, de ce qui les caractérise par rapport aux anciennes mécaniques, et de la fécondité qu'elles peuvent avoir pour permettre le calcul *a priori* des constantes chimiques. Je remettrai cela à une autre occasion.

X. ACOUSTIQUE ET ULTRA-SONS

VI. ACQUISITION ET ÉVALUATION