

ANNALES DE L'I. H. P.

JACQUES WINTER

Considérations sur la théorie des liquides

Annales de l'I. H. P., tome 14, n° 1 (1954-1955), p. 1-33

http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1954__14_1_1_0

© Gauthier-Villars, 1954-1955, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'I. H. P. » 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/>

Considérations sur la théorie des liquides

par

Jacques WINTER.

CHAPITRE I.

L'ORDRE DANS UN LIQUIDE. CONCEPTIONS GÉNÉRALES.

1. **But.** — Le but de cet article est d'exposer une conception générale de l'état liquide qui est, jusqu'à un certain point, nouvelle. Certes, la plupart des postulats admis l'ont déjà été par les auteurs qui nous ont précédé. Les idées introduites sont prises dans d'autres domaines de la Physique, et les changements n'ont rien de bouleversant. Cependant, l'allure générale des phénomènes en est quelque peu changée.

Pourquoi d'abord modifier la conception généralement admise ? Cette conception rend compte de beaucoup de phénomènes, mais elle n'explique ni les grands phénomènes de l'Hydrodynamique physique, tels que les écoulements laminaires et les propriétés de la viscosité liquide (notamment, cette étonnante propriété de l'eau à 0° dont la viscosité décroît sous l'effet d'une forte augmentation de pression), ni les phénomènes d'attraction à distance que la Biologie, la Génétique notamment, semble imposer. Cette conception nouvelle ne va pas sans difficulté : d'abord, il y a la quasi-impossibilité de vérification directe. Cela est aussi le cas pour les idées actuelles, mais surtout elle fait appel à des notions plus compliquées à partir desquelles il est très difficile de poursuivre les calculs et ces calculs se présentent non pas



comme des approximations successives convergentes, mais comme des approximations non convergentes. Il est vrai que c'est là un cas très général en Physique mathématique et que le tort est de ne pas le souligner. Mais nous avons bon espoir que, si les faits expérimentaux sur lesquels nous nous appuyons se confirment (beaucoup sont contestés) et si nos idées sont admises, l'expérience et le calcul permettront de pousser cette esquisse beaucoup plus loin qu'elle ne l'est actuellement.

2. Conception généralement admise. — La bibliographie des travaux sur l'état liquide est très restreinte. Peu de livres d'ensemble ⁽¹⁾. Surtout des chapitres épars dans divers volumes de Chimie physique, ou de Physique des solides et des gaz ⁽²⁾. La plupart de ces exposés sont purement qualitatifs. Les applications numériques ne cherchent pas autre chose que des ordres de grandeur. Cette base physique si fragile, si mince, si conjecturale, est en contraste frappant avec l'imposant édifice de l'Hydrodynamique mathématique. Quant à la conception générale physique de l'état liquide, c'est une synthèse des idées appliquées en théorie des solides et en théorie des gaz.

On admet d'abord que les molécules du liquide sont localisées dans des cellules bornées par la présence des voisines, comme dans un solide. La différence essentielle avec le solide est qu'on admet l'existence des vides, des trous. Aussi, appelle-t-on parfois cette théorie, théorie des trous. Le liquide est au solide, ce que serait un sac de cubes où les cubes seraient jetés pêle-mêle, à une boîte où ils seraient rangés les uns contre les autres. La cellule de la molécule comprend donc cette molécule, plus les vides qui proviennent de la disposition désordonnée des molécules. Ce sont ces trous qui permettent le déplacement des molécules soumises à l'agitation thermique. Le passage d'une molécule entre deux autres peut se faire, mais non sans franchir une barrière de potentiel U . En vertu de la théorie cinétique des gaz la molécule aura dans sa cellule une durée de séjour qui comprendra un facteur $e^{\frac{U}{kT}}$. Le

⁽¹⁾ I. FRENKEL, *Théorie cinétique des liquides*, Moscou, 1943; J. YVON, *Recherches sur la théorie cinétique des liquides*, Paris, Hermann, 1931.

⁽²⁾ SLATER, *Introduction to physical chemistry*, Mac Graw Hill, 1939; *Theory of Matter*, 1951; GLASSTONE, *Theoretical Chemistry*, van Nostrand, 1944; GLASSTONE, LAIDLER et EYRING, *Theory of Rate processes*, Mac Graw Hill, 1941; FRENKEL, *Introduction à la théorie des métaux*, Moscou, 1950.

déplacement des molécules se présente donc comme un franchissement de barrière de potentiel d'une molécule sous l'influence de l'agitation thermique. On aboutit, par exemple dans Frenkel (*loc. cit.*, 1950, p. 272) à la formule suivante pour le coefficient de viscosité η :

$$\eta = \frac{2\tau_0 kT}{\delta^3} e^{\frac{U}{kT}}$$

U , barrière de potentiel moyenne, s'opposant au passage d'une cellule à la suivante (énergie d'activation);

δ , dimension linéaire moyenne d'une cellule;

τ_0 , période d'oscillation de la molécule autour de sa position d'équilibre dans sa cellule.

Cette formule rend compte de nombreux résultats; elle s'applique aux gaz ($U \ll kT$), aux liquides ($U \gg kT$).

3. Critiques. — *a.* On admet, dans la théorie précédente, que le mouvement d'ensemble d'un liquide se produit par suite d'une dissymétrie dans la variation de l'énergie d'activation U , en fonction de la variable d'espace x , en direction du mouvement. Cette dissymétrie ($U = Ax$), entraînerait une prépondérance des franchissements vers les U décroissants. Qu'advient-il de cela dans le cas d'un axe de révolution en rotation, dans une gaine liquide enfermée dans un cylindre creux coaxial avec l'axe de rotation? U est visiblement indépendant des azimuts. Le liquide suit l'axe dans sa rotation et se ralentit, lorsqu'on s'écarte de l'axe, se collant au cylindre creux immobile.

La conception du mouvement liquide, analogue à un mouvement gazeux ne peut s'appliquer dans ce cas, qui constitue pourtant l'expérience typique décrivant la viscosité.

b. Enfin l'effet de la pression sur la viscosité de l'eau [à 0°, à 600 atm, la viscosité est réduite de 6 %, ceci est vrai jusqu'à 30° pour l'eau, non au-dessus ⁽³⁾, et n'est pas vrai pour l'huile] est inexplicable. Comment un rétrécissement des trous peut-il en faciliter le passage?

c. En Mécanique ondulatoire, le franchissement d'une barrière de

(³) J. DUCLAUX, *Chimie physique appliquée à la Biologie*, Hermann, 1934.

potentiel par un corpuscule n'entraîne pas d'émission d'énergie. Le corpuscule est réfléchi ou transmis, mais il retrouve son énergie cinétique. Sauf s'il y a choc inélastique, mais alors il faut abandonner la conception de la barrière de potentiel et en venir à des chocs inélastiques de molécules. Autrement dit, il faut revenir à la théorie des gaz. Sinon sans émission d'énergie, le caractère essentiel de la viscosité (dissipation d'énergie cinétique) reste inexpliqué.

d. L'écoulement laminaire paraît inconciliable avec cette théorie qui ne semble admettre que des écoulements du type turbulent.

e. Dans un ensemble de molécules douées de propriétés aléatoires rappelant celles des gaz, aucune action à distance transmise par les molécules du liquide n'est possible.

f. Les effets superficiels restent inexplicables (voir *in fine*). Pour toutes ces raisons, il nous semble indispensable de modifier la conception générale brièvement esquissée au paragraphe 2.

4. Idée de base de la nouvelle conception. — L'idée de base nous a été donnée par le Mémoire de M. van der Waerden ⁽⁴⁾, *Die lange Reichweite der regelmässigen Atomanordnung in Mischkristallen*. Il s'agit de donner une base théorique aux phénomènes d'ordre dans les surstructures cristallines connues depuis 1919, étudiées par de nombreux physiciens. M. van der Waerden a montré que l'ordre à grande distance est assuré dès que le potentiel qui favorise la régularité, qui crée l'ordre, dépasse une valeur limite très voisine de kT . Deux faits sont frappants : 1° la bassesse de la valeur limite pour le potentiel d'ordre. Les démonstrations étant toujours pessimistes, il n'est pas exclu que l'ordre puisse s'établir pour des valeurs de U nettement inférieures à kT , même $< 0,8 kT$; 2° le caractère très général de la démonstration qui s'applique à n'importe quel ensemble de phénomènes ordonnables, pourvu que l'on puisse répéter les calculs des sommes d'états de van der Waerden, c'est-à-dire pourvu qu'il y ait des voisinages déterminés à un instant donné, que les phénomènes en question soient rangeables et numérotables, qu'on puisse les considérer comme situés dans un milieu produit par la déformation d'un cristal original.

(4) *Z. Physik*, t. 118, 1941, p. 473.

Déjà M. Stewart a été amené à admettre l'existence dans un liquide de petites zones ordonnées. Mais il s'agit de zones très petites (quelques angströms). Il s'agit là d'un ordre cristallographique. Si nous nous contentons d'un ordre topologique, si nous nous contentons de placer les équerres H—O—H des molécules d'eau grossièrement comme elles le sont dans un cristal tétraédral de glace, nous aurons un milieu où pourra subsister un ordre qui ne sera pas observable par diffraction des rayons X, mais qui pourra exister pour un phénomène localisé dans les molécules et faisant intervenir des énergies d'interaction de l'ordre de kT .

5. Résumé du Mémoire de van der Waerden. — Donnons un bref résumé pour le lecteur qui ne pourrait se reporter à l'original. On considère un damier carré de 10^8 cases de côté (surface $= 10^{16}$ cases). Sur chaque case est disposé un jeton blanc (A) ou noir (B). Il y a ordre, lorsque les jetons reproduisent les couleurs des cases du damier ordinaire. Supposons que l'alternance blanc-noir sur une ligne ou une colonne (diagonales non considérées) entraîne une diminution ν de l'énergie potentielle. Soit T la température du système des jetons. Supposons qu'il y ait autant de blancs que de noirs. A un instant donné, considérons une disposition quelconque. On pourra tracer, sur le damier, des frontières séparant des zones d'ordre. Le désordre se produit au franchissement de chaque limite frontière (*fig. 1*). Soit L la longueur totale des frontières. L'élévation de potentiel introduite par les zones de désordre sera $L\nu$, en prenant pour unité la largeur d'une case. L'idée de base est de caractériser chaque distribution par cette longueur totale de frontière L , et de les grouper par valeur de L . Posons $x = e^{-\frac{\nu}{kT}}$.

THÉORÈME. — *Il y a ordre à grande distance (c'est-à-dire dans tout le damier), dès que x est assez petit (T assez bas). Soit $x = \frac{1}{1.2}$. (La démonstration s'étend facilement à toutes les valeurs de x nettement plus petites que $\frac{1}{3}$). Nous allons prouver que les dispositions (ou états) pour lesquelles l'ordre n'est brisé que dans de petits domaines, renfermant un petit nombre de cases, ont de beaucoup, la plus forte probabilité. Le nombre des zones de désordre (qui se*

présentent comme des petits ilots sur la carte) peut être grand; mais chacune d'elles renferme au plus 100 cases, et leur ensemble renferme moins du millième du nombre total des cases (ou atomes).

Dans le décompte des différentes dispositions, nous devrions, rigoureusement ne conserver que celles pour lesquelles il y a autant de A que de B. Nous nous affranchirons de cette condition, qui rendrait pénible la démonstration, sans changer le résultat. Conformément à l'idée de

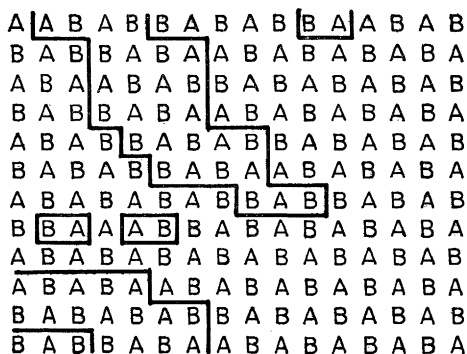


Fig. 1.

base, comptons les polygones de diverses longueurs qu'on peut tracer sur le damier, puisqu'il s'agit de compter les dispositions ou tracés d'énergie donnée.

THÉOREME AUXILIAIRE 1. — *Le nombre des polygones fermés de longueur y , tracés sur le damier est, au plus égal, à $N \cdot 3^y$.*

Prenons un point de départ donné. Il y a N possibilités pour ce choix. Le premier trait du polygone a quatre positions possibles. Les autres 3, seulement, puisqu'on ne peut revenir sur ses pas. Le dernier trait est déterminé, il y a donc, au plus,

$$N \cdot 4 \cdot 3^{y-2} = \frac{4}{9} N \cdot 3^y < \frac{1}{2} N \cdot 3^y \text{ polygones.}$$

Remarque 1. — Nous n'avons pas tenu compte des polygones partant et aboutissant aux bords du damier. Il y a $4\sqrt{N}$ points de départ pour ceux-ci. Nous n'en tenons pas compte; le remplacement de $\frac{4}{9}$ par $\frac{1}{2}$ suffit pour corriger l'erreur commise.

Remarque 2. — Chaque polygone est compté 2γ fois, car l'on peut varier le long du périmètre la position de départ et le sens de parcours. Il faut donc diviser encore par 2γ .

Remarque 3. — La valeur limite trouvée est encore excessive, l'obligation de fermer le polygone se faisant sentir avant le dernier trait. En se basant sur des recherches empiriques, van der Waerden admet que le nombre des polygones cherché vaut $N.(2, 2)^{\gamma}$.

THÉORÈME AUXILIAIRE 2. — *La probabilité relative totale Σx^l (théorème de Boltzmann) des tracés contenant des polygones de périmètres supérieurs à 40 (case unité) est inférieure à la $(2.10^8)^{i^{\text{ème}}}$ partie de la probabilité relative des tracés (ou diagrammes) dans lesquels ne figure aucune frontière > 40 .*

Considérons un tracé de frontières. Supposons qu'il y a k_1 frontières égales à 41, k_2 à 42; k_b égales à $40 + b$, 40 + b étant la plus longue frontière possible. Supprimons ces frontières. Il ne nous reste que des frontières ≤ 40 . Soit l leur longueur totale. Supposons leur tracé donné. Le nombre des manières possibles de surajouter les polygones > 40 est, d'après le théorème auxiliaire 1 au plus égal à

$$\frac{1}{k_1! k_2! \dots k_b!} (N.3^{41})^{k_1} (N.3^{42})^{k_2} \dots (N.3^{40+b})^{k_b};$$

multiplions ce nombre par le facteur de Boltzmann :

$$x^{l+41k_1+42k_2+\dots+(40+b)k_b},$$

et sommions sur toutes les valeurs possibles de $k_1, k_2, \dots, k_b$, en laissant de côté $k_1 = k_2 = k_b = 0$ (Σ' au lieu de Σ). On obtient

$$\Sigma' \frac{x^l}{k_1! k_2! \dots k_b!} \{ N(3x)^{41} \}^{k_1} \dots \{ N(3x)^{40+b} \}^{k_b}.$$

On peut aussi bien supprimer l'accent et enlever x^l pour compenser.

Posons $a = N(3x)^{41}$ et faisons $b = \infty$, ce qui ne peut qu'augmenter l'expression. On a

$$\begin{aligned} & x^l \left\{ \sum_0^{\infty} \frac{a^{k_1}}{k_1!} \right\} \left\{ \sum_0^{\infty} \frac{a^{k_2}}{k_2!} (3x)^{k_2} \right\} \dots \left\{ \sum_0^{\infty} \frac{a^{k_b}}{k_b!} (3x)^{(b-1)k_b} \right\} - x^l \\ & = x^l [e^a e^{a(3x)} e^{a(3x)^2} \dots e^{a(3x)^{b-1}} - 1]. \end{aligned}$$

Si $3x = \frac{1}{4}$,

$$e^{a+a.3x+a(3x)^2+\dots} = e^{a\left(1+\frac{1}{4}+\frac{1}{16}+\dots\right)} = e^{\frac{4}{3}a}.$$

Ainsi la probabilité relative cherchée est inférieure à $x^l \left\{ e^{\frac{4}{3}a} - 1 \right\}$.

Il reste à calculer $a = N(3x)^{41}$:

$$\log a = \log N + 41 \log(3x) = 16 - 41 \log 4 < -8,68.$$

La probabilité relative des tracés ou diagrammes avec les polygones > 40 est au plus de

$$x^l \left(e^{\frac{1}{3}10^{-8}} - 1 \right) < \frac{x^l}{2 \cdot 10^8}.$$

Celles des diagrammes avant l'adjonction de ces polygones est x^l .

Le théorème est donc démontré (sauf l'énoncé sur la surface totale des zones de désordre).

Ainsi il n'y a pratiquement jamais de zone de désordre de frontière > 40 . Les îlots de désordre existants ont des surfaces ≤ 100 (sauf sur les bords où la limite de la surface serait de 400; l'îlot carré donne l'ordre de cette surface). Il y a donc ordre dans tout le damier, sauf dans de petits îlots dont nous allons évaluer la surface totale. Naturellement, la limite de 40 dépend de la valeur prise pour $N = 10^{46}$. Mais la valeur limite de x , et donc de T , elles, ne dépendent pas de N , de même que la surface totale relative des zones de désordre (à calculer encore).

La probabilité $\varepsilon < \frac{1}{2} 10^{-8}$ provient de l'équation

$$\frac{4}{3} N \left(\frac{1}{4} \right)^{41} = \varepsilon.$$

Ainsi la plus grande longueur de périmètre des îlots qu'on puisse pratiquement trouver varie comme $\log N$. Si $N' = 16N$, il faudra prendre 43 au lieu de 41. En effet, si l'on juxtapose 16 damiers, s'il n'y a dans un seul damier donné guère de probabilité d'avoir un îlot de $L > 40$, dans un des 16 damiers (ce qui multiplie la probabilité par 16), il pourra y avoir un îlot de $L = 42$. Mais ces îlots ne gênent pas l'ordre à grande distance dans le damier; leur superficie demeure très faible même si le damier devient énorme.

La condition $\Sigma A = \Sigma B$, va éliminer certains diagrammes. Mais elle va en éliminer d'autant plus qu'il y a plus d'îlots de désordre et va donc

améliorer la limite d'ordre $\varepsilon < \frac{1}{2} 10^{-8}$; ε sera donc diminué et la valeur limite de x aussi. M. van der Waerden dit : « Si les physiciens ne sont pas contents, je puis leur en fournir toute la démonstration. Malheureusement ce serait compliqué ».

Tout repose sur le fait que $a = N(3x)^n$ tend vers zéro exponentiellement si n croît. Ainsi, l'on peut prendre $x < \frac{1}{3}$. Et si l'on admet la formule en 2,2, on peut prendre $x = \frac{1}{2,2} = 0,46$.

Si $x = 0,46$, tout change. Les probabilités des longues frontières croissent avec L . Les diagrammes les plus probables contiendront un nombre aussi grand qu'on voudra de longues frontières et des zones de désordre aussi grandes qu'on voudra. Il y aura désordre. La température critique donnée par $x = 0,46$ ne vaut que pour le damier. On montre qu'elle est aussi valable pour le réseau à trois dimensions cubique, et cubique à corps centré.

6. Évaluation de la surface totale des îlots de désordre. — C'est le dernier point qui nous reste à compléter; on suppose $x \ll \frac{1}{3}$. Supposons qu'il y a Q_4 îlots possibles égaux à un carré ($L=4$), Q_6 pour lesquels $L=6$, etc. (ordre nécessairement pair). Nous avons $Q_4 = N$ (un carré pour chaque croisement du réseau),

$$Q_6 = 2N, \quad Q_8 = 7N \quad \text{et} \quad Q_y < \frac{N \cdot 3^y}{4^y}$$

(d'après la remarque 2 du paragraphe précédent). Le nombre des diagrammes possibles contenant k_4 carrés, k_6 rectangles $L=6$, etc., est au plus de

$$\binom{N}{k_4} \binom{2N}{k_6} \cdots \binom{3^{2m} N / 8^m}{k_{2m}}.$$

Dans le cas de l'énoncé du théorème du § 5, $2m = 40$ (combinaisons de N objets, k_4 à k_{40}). Ceci est une limite supérieure car on ne tient pas compte des recouvrements à exclure. Il faut multiplier par le facteur de Boltzmann

$$e^{-4k_4 - 6k_6 - \dots - 2mk_{2m}}.$$

La surface totale des îlots sera

$$W \leq k_4 + 2k_6 + 4k_8 + \dots + \left(\frac{m}{2}\right)^2 k_{2m}.$$

Après un calcul que je passe, on montre que pour $x = \frac{1}{6}$, on a

$$W < 10^{-3}N.$$

Ceci est vrai, à plus forte raison, pour $x = \frac{1}{12}$.

7. Discussion de la fusion de la glace. — Il reste à passer des cases du damier aux molécules d'un liquide. N'insistons pas sur le passage de deux à trois dimensions, traité par van der Waerden, sans grande

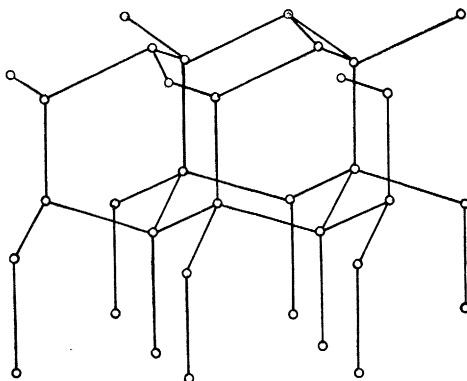


Fig. 2.

difficulté. Nous partons donc d'un cristal de glace. Les O forment un système tétraédral. Sur chaque barre il y a un H. En O aboutissent quatre barres, deux représentent des H liés par valence à cet O, les deux autres des H liés par liaison dite « hydrogène » c'est-à-dire électrostatique. Il y a sans doute résonance et superposition des schémas obtenus en échangeant les positions des valences et des liaisons hydrogène. En une position de la surface, considérons une molécule d'eau.

Supposons qu'elle se liquéfie et cesse d'appartenir au cristal de glace. Cela signifie qu'elle prendra une certaine liberté. Un nombre de positions d'équilibre moyen n sera atteignable moyennant que la molécule reçoive la chaleur moléculaire de fusion, qui est 0,062 eV, soit ν . Considérons la glace comme un système ordonné et l'eau désordonnée. La molécule qui fond, passe de l'ordre (une position rigoureusement déterminée du cristal et d'énergie minimum) au désordre (une quelconque de n positions quantifiées) en absorbant ν . Tout à l'heure l'ordre était obtenu parce qu'une progression géométrique de raison $3x$ convergeait. 3

est le nombre des orientations possibles de la ligne frontière de désordre, $x = e^{-\frac{v}{kT}}$. Ici, dans la zone liquide, chaque molécule occupe n positions par rapport à sa voisine, si on les parcourt dans un ordre déterminé (haut-bas, gauche-droite, arrière-avant), après N molécules liquides il y aura n^N possibilités de configuration (en supposant que la topologie, se conserve!). Si l'on considère la fusion comme un phénomène ordre-désordre dans un réseau cristallin avec maintien de la topologie, il faut que $nx \sim 1$. Ceci donne $n \sim 14$. Ceci veut dire que si la fusion est considérée comme un phénomène de passage au désordre, il doit y avoir pour une molécule d'eau une quinzaine de positions voisines de la position définie par le cristal et atteignables par fusion (ceci en les supposant équiprobables, c'est-à-dire de même activation; il y aurait lieu de les supposer d'activations différentes et de probabilités différentes). Or, il y a 6 degrés de liberté de position et 3 de déformation. Sur les 9 degrés de liberté, on peut donc dire que rarement plus qu'un seul ne peut être déformé à la fois et qu'il n'y a guère qu'une position activée atteignable; les positions doublement activées rendent compte de la différence de 14 à 9. Ce petit chiffre indique que dans le voisinage d'une molécule d'eau, le cristal n'est que peu bouleversé par la fusion, puisque pour chaque molécule il n'y a pas beaucoup plus, en moyenne qu'une activation quantique pour définir sa position, par rapport à sa position idéale.

En admettant qu'à un instant donné l'eau réalise un cristal de glace dilaté, déformé à chaque passage d'une molécule à l'autre, mais maintenu topologiquement, nous ne faisons pas une hypothèse déraisonnable. De plus, pour les cristaux, comme celui de glace qui n'est pas un « closest packing » (¹), on conçoit que la fusion ne s'accompagne pas nécessairement d'un accroissement de volume. Ce n'est pas cet accroissement de volume, ces trous, qui caractérisent le liquide, mais bien la déformation continue, à chaque cellule, du cristal. Comme toutes les positions déformées sont atteignables, il en résulte la disparition de la rigidité. Nous allons maintenant pouvoir passer, dans le prochain chapitre, à la notion de chaînes de résonance ou d'essaims. Au troisième, nous passerons aux applications de cette nouvelle conception de l'état liquide.

(¹) De volume minimum.

CHAPITRE II.

LES CHAINES DE RÉSONANCE OU ESSAIMS.

1. **Les forces dans un liquide.** — Nous placerons, en vertu de ce qui précède, les molécules d'eau dans des cases qui seront celles d'un réseau cristallin déformé. Nous maintenons les bases de la conception classique : une molécule est dans une cellule dont nous ne précisons pas la forme, où elle oscille. Elle y reste en moyenne 10^{-9} s, sa période d'oscillation est d'environ 10^{-13} s. Considérons l'oscillation dans la direction $x'Ox$. L'espace libre est limité par la présence des autres molécules. En *première approximation* supposons la molécule renfermée entre deux barrières de potentiel de hauteur V_0 . (Cela n'est pas le U des théories classiques, le U est un potentiel d'activation s'opposant au transfert dans une direction de moindre résistance. Ici, V_0 est un potentiel rencontré dans la direction d'une file de molécule.) La valeur de V_0 n'intervient pratiquement que peu. Soit $2d$ la largeur de l'intervalle d'oscillation ($2d < \delta$ maille du réseau, car le centre de gravité de la molécule n'a qu'un jeu beaucoup plus faible que δ). En *deuxième approximation*, considérons l'interaction de deux molécules voisines, dont on aura enlevé les barrières V_0 . Celles-ci imposeront aux molécules A et B des vibrations quantifiées $\Psi_0(x), \Psi_1(x), \dots, \Psi_0(x'), \Psi_1(x'), \dots$; x, x' sont les écarts des oscillateurs A et B. Le potentiel d'interaction sera une fonction $f(x - x')$ pour $x - x' = 0$ (A et B à leurs positions centrales d'équilibre), ce potentiel vaudra zéro. Si $x - x' < 0$, il y a une très forte répulsion. Si $x - x' > 0$, une attraction. Le gros de l'interaction, V_0 , impose les fonctions $\Psi(x), \Psi(x')$. Les autres molécules du réseau sont aussi comprises dans V_0 . V_1 représente les fluctuations de V, au cours de l'oscillation.

Enfin en *troisième approximation*, il y a les forces qui donnent lieu au mouvement brownien, et à la diffusion, ainsi qu'aux mouvements hydrodynamiques du milieu. Comme il s'agit ici de déplacements très faibles, pour une durée de 10^{-13} s, nous pouvons considérer ces forces comme des perturbations adiabatiques (au sens d'Ehreufert), très lentes et petites. Elles entraîneront une lente déformation de V qui pourra

en 10^{-9} s provoquer un mouvement de la molécule, une permutation de deux voisines, etc. Ces forces peuvent être imposées par le mouvement d'une paroi, une fluctuation de pression, etc. Pour le moment n'en tenons pas compte.

Les fonctions $\Psi^{(6)}$, en l'absence de V_1 auront la forme $\cos(2n+1)\frac{\pi}{2}\frac{x}{d}$, $\sin n\pi\frac{x}{d}$ (n , nombre quantique de vibration), solutions

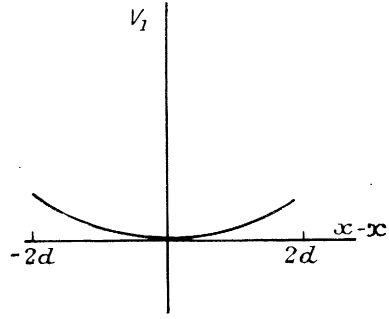


Fig. 3.

de l'équation d'ondes en l'absence du champ et s'annulant pour $x = \pm d$. Les nombres d'onde seront

$$k = (2n+1)\frac{\pi}{2d} \quad \text{et} \quad \frac{n\pi}{d}$$

et les énergies

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 M} k^2 \quad (\text{intervalle } 2d).$$

Introduisons $V_1(x-x')$. Développons V_1 en série de Fourier suivant

$$\cos \frac{p\pi(x-x')}{2d}, \quad \sin \frac{p\pi(x-x')}{2d} \quad (p \text{ entier, intervalle } 4d).$$

L'énergie d'interaction contient, par exemple des termes en (pour les Ψ en cosinus)

$$\iint_{-d-d}^{+d+d} \cos^2(2n+1)\frac{\pi x}{2d} \cos^2(2n'+1)\frac{\pi x'}{2d} \left\{ \cos \frac{\pi x}{2d} \cos \frac{\pi x'}{2d} + \sin \frac{\pi x}{2d} + \sin \frac{\pi x'}{2d} \right\} dx dx'$$

qui sont nuls, mais non l'harmonique $p=2$, si $n=0$,

(⁶) Comparer avec problème 88, FLUGGE et MARSCHALL, *Rechenmethoden der Quantentheorie*, Berlin, 1952. Dans notre cas il n'y a que l'interaction des oscillateurs, que nous coupons en deux.

Il y aura aussi des termes avec échange des nombres n et n' et en prenant l'harmonique $p = 2$ du développement de l'interaction (on aurait aussi pu le faire pour le terme sans échange)

$$\begin{aligned} & \iint_{-d-d}^{+d+d} \cos(2n+1) \frac{\pi x}{2d} \cos(2n'+1) \frac{\pi x}{2d} \cos(2n+1) \frac{\pi x'}{2d} \cos(2n'+1) \frac{\pi x'}{2d} \\ & \times \left\{ \cos \frac{\pi x}{d} \cos \frac{\pi x'}{d} + \sin \frac{\pi x}{d} \sin \frac{\pi x'}{d} \right\} dx dx'. \end{aligned}$$

Ces termes ne seraient pas nuls si $n' = n \pm 1$.

Ainsi, grâce aux termes d'échange, il y aurait une structure possible entre les divers états de vibrations, c'est-à-dire l'apparition de successions régulières avec des variations $+1, -1, +1, -1, \dots$ du nombre n .

Une alternance $+1, -1, +1, -1$, n'exigerait pas de grands n et se superpose par résonance avec $-1, +1, -1, +1$ comme l'indique le calcul des perturbations, dont nous avons brièvement donné le résultat.

2. Comparaison avec les diagrammes de potentiel. — Pour étudier les réactions de trois atomes X, Y, Z, il est courant en Chimie théorique de tracer un diagramme coté où l'on porte en abscisse la distance XY, en

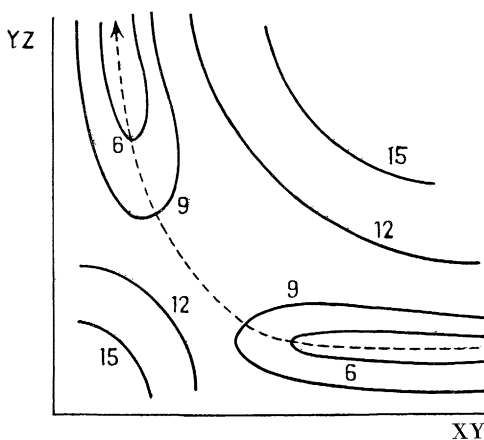


Fig. 4.

ordonnée YZ (si l'on suppose XY et YZ se déplaçant sur deux droites fixes) et en cote l'énergie potentielle du système correspondant. Les déplacements du point représentatif, du thalweg de droite à celui du haut représente la réaction $YZ + X = XY + Z$.

Dans de tels diagrammes, on suppose fixées les positions des noyaux des atomes et l'on calcule l'énergie du système par l'une des méthodes de la Mécanique quantique.

La réaction chimique est représentée par une trajectoire classique (trait ponctué) sur le diagramme. La Mécanique quantique donne simplement le tracé de la surface représentative.

Nous adoptons au paragraphe 1 le point de vue complémentaire. Nous n'admettons plus de trajectoire classique des molécules (ou atomes). Nous quantifions leur mouvement. Au contraire, nous ne calculons plus quantiquement le potentiel V . Nous le supposons connu et exprimable en fonction de $n' - n$. Pour le calculer il faudrait faire intervenir d'autres molécules que A et B, et calculer quantiquement l'énergie de l'ensemble. De tels calculs sont inextricables, surtout dans le cas de l'eau.

3. Définition des essaims ou chaînes de résonance. — A un instant donné, considérons une masse d'eau et traçons le réseau des noyaux d'oxygène. Nous aurons un système déformé où, d'après ce que nous avons admis, il sera possible de tracer un réseau entre oxygènes voisins, chacun ayant quatre voisins, la définition n'étant ambiguë ou impossible que sur certaines surfaces, ou en certaines petites régions représentant une très petite fraction de l'ensemble. Nous appellerons *essaim* ou *chaînes de résonance* des zones où l'on aurait des successions régulières de vibrations thermiques de nombres quantiques déterminés, distribuées dans le réseau du corps (pour l'eau, tétraédral) même déformé. Ou encore des combinaisons linéaires de $\Psi_n(A) \cdot \Psi_{n'}(B) \cdot \Psi_{n''}(C)$ périodiques dans les n, n' . Nous reviendrons plus loin sur cette définition. Toute distribution régulière des modes de vibrations quantifiées et cohérente avec la topologie du réseau, sera un essaim.

Les modes vibratoires ou états quantiques pouvant se superposer, on pourra avoir une *superposition d'essaims* et décomposer les vibrations thermiques de l'eau en sommes d'essaims. En se propageant, les essaims pourront s'affaiblir, ou croître. A quelle distance pourront-ils se propager? Si l'énergie supplémentaire, calculée en deuxième approximation, due à la succession 0, 1, 0, 1, ... est de l'ordre de kT , un tel essaim pourra se propager à des distances macroscopiques, d'après la théorie de van der Waerden, pourvu que, 1° le réseau soit dans l'ensemble

ininterrompu ; 2° l'on puisse négliger les distributions avec un nombre de possibilités supérieur à deux.

4. Critiques. — Les deux graves objections qui se présentent sont les suivantes :

A. Le mouvement brownien, ne va-t-il pas, par ses bouleversements incessants rendre impossibles la propagation des essaims ? Les données expérimentales sur le mouvement brownien donnent des vitesses beaucoup trop faibles pour être gênantes. Il est vrai qu'il s'agit de vitesses mesurées sur des durées de plusieurs secondes et qui ne veulent rien dire, à notre échelle de temps. En fait, c'est tout le modèle des cases qui est en cause. S'il a du sens, comme le pensent tous les auteurs cités, la diffusion ne doit pas empêcher l'ordre de s'établir sur plusieurs centaines de cases.

B. Une grosse difficulté est celle qui a été mise en évidence (à propos d'un travail de M. Jordan), par MM. Pauling et Delbrück ⁽⁷⁾. L'énergie d'activation de la molécule est de l'ordre de kT . Pour que l'essaim se propage, il faut d'après van der Waerden, que l'énergie d'ordre, c'est-à-dire le terme de deuxième, approximation soit à peu près égal à kT . Le calcul d'approximation fait n'a de valeur que si le terme de deuxième approximation est beaucoup plus petit que le premier. Or, ils sont à peu près égaux. Tout le symbolisme mathématique est donc arbitraire et injustifiable.

Il est incontestable que cette objection est très grave, mais nous répondons ceci : il n'est pas question de preuve mathématique, ni de convergence des approximations. Nous pensons d'ailleurs (*voir plus loin*) que les essaims de très grandes dimensions (de l'ordre des microns) sont exceptionnels et que dans une masse liquide les essaims ne portent probablement pas à plus de quelques dizaines d'angströms. Il s'agit donc d'un petit phénomène, à la limite de validité et la convergence mathématique, à la base d'un phénomène régulier et fort, ne saurait être attendue. Le problème est de savoir si les quanta de vibration, dans la chaîne des oscillateurs, sont distribués au hasard, ou s'il y a une tendance à un ordre quelconque, par exemple, pour prendre l'ordre le plus simple,

(7) *Science*, t. 93, 1940, p. 77. Les autres critiques ne s'appliquent pas à notre théorie.

l'alternance. Dans le cas qui nous occupe, une étude rigoureuse est exclue. Nous avons pris une schématisation grossière. Prenons-en une autre, elle nous montrera aussi qu'on pourra s'attendre à des alternances d'excitation ou à certaines régularités.

5. **Étude directe d'une chaîne d'oscillateurs.** — *a.* Considérons un système de quatre oscillateurs numérotés A, B, C, D en ligne droite. Chacun réagit sur le voisin; Ψ_0 représente l'état fondamental, l'oscillateur étant compris dans un intervalle donné et supposé non perturbé par ses voisins; en réalité il s'agit d'une vibration thermique, l'intervalle est créé par l'action des voisins. Ici nous considérons des oscillateurs théoriques. Soit Ψ_1 le premier état activé de chaque oscillateur. La perturbation sera l'interaction $V(AB) + V(BC) + V(CD)$. Soit S le terme d'interaction entre deux oscillateurs voisins, d'états Ψ_0 et Ψ_1 ,

$$S = \iint \Psi_1(A) \Psi_0(A) V(AB) \Psi_0(B) \Psi_1(B) dx_A dx_B,$$

S est ici l'interaction avec échange. Il y en aura une R sans échange,

$$R = \iint \Psi_0(A)^2 V(AB) \Psi_1^2(B) dx_A dx_B$$

et même plusieurs R (deux oscillateurs activés ou non activés). Pour simplifier, nous supposons tous les R égaux.

Nous allons prendre comme état initial un état avec deux des quatre oscillateurs excités en Ψ_1 , premier niveau excité. Et nous allons calculer la perturbation par la théorie générale des perturbations avec dégénérescence sur cet état E_2 , avec deux fonctions Ψ_1 . Le potentiel de perturbation est, nous l'avons dit, $V(AB) + V(BC) + V(CD)$. Nous écartons les niveaux Ψ_2 biactivés de chaque oscillateur, et supposons qu'ils ne sont pas en dégénérescence avec les états à $2\Psi_1$.

Soit E_1 l'énergie de l'excitation Ψ_1 . Nous avons à calculer

$$E_2 - 2E_1 = \Delta.$$

Nous supposons, en contradiction avec l'objection de M. Pauling, que Δ est plus petit que les différences de niveaux non perturbés, c'est-à-dire calculés sans l'action des $V(AB)$. Comme tous les R sont égaux, l'équation déterminante ne contiendra, dans sa diagonale que $R - \Delta$, qui sera

l'inconnue que nous calculons. Si $h\nu \sim kT$ la densité de deux quanta de vibration pour quatre oscillateurs est raisonnable, car $\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ sera voisin de $\frac{1}{2}$. Cependant, si la température baissait, la probabilité de conserver ces deux quanta diminuerait. Nous reparlerons de cet aspect de la question dans le troisième chapitre. Nous prenons $R - \Delta = E$, énergie corrective.

Nous aurons avec les hypothèses faites, un problème dégénéré à six fonctions d'onde :

(I)	$\Psi_1(A)$	$\Psi_1(B)$	$\Psi_0(C)$	$\Psi_0(D)$
(II)	$\Psi_1(A)$	$\Psi_0(B)$	$\Psi_1(C)$	$\Psi_0(D)$
(III)	$\Psi_1(A)$	$\Psi_0(B)$	$\Psi_0(C)$	$\Psi_1(D)$
(IV)	$\Psi_0(A)$	$\Psi_1(B)$	$\Psi_0(C)$	$\Psi_1(D)$
(V)	$\Psi_0(A)$	$\Psi_1(B)$	$\Psi_1(C)$	$\Psi_0(D)$
(VI)	$\Psi_0(A)$	$\Psi_0(B)$	$\Psi_1(C)$	$\Psi_1(D)$

Les éléments de matrice proviendront d'interactions entre voisins $V(AB) + V(BC) + V(CD)$. Seuls seront différents de zéro les éléments de matrice correspondant à deux fonctions d'onde différant l'une de l'autre par une permutation d'excitation portant sur deux oscillateurs voisins, et une seulement⁽⁸⁾. Nous aurons donc les seuls éléments (I, II), (II, III), (II, V), (III, IV), (IV, V), (IV, VI) et les symétriques. En posant ces éléments égaux à S et en faisant $S = 1$, nous aurons les équations pour les $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ [coefficients des fonctions (I), . . . , (VI)] et en posant $-E = x$:

$$\begin{aligned}\alpha_1 x + \alpha_2 &= 0, \\ \alpha_1 + \alpha_5 x + \alpha_3 + \alpha_5 &= 0, \\ \alpha_2 + \alpha_3 x + \alpha_4 &= 0, \\ \alpha_3 + \alpha_4 x + \alpha_5 + \alpha_6 &= 0, \\ \alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5 x &= 0, \\ \alpha_4 + \alpha_6 x &= 0.\end{aligned}$$

Cherchons directement, sans calculer le déterminant, la solution symétrique

$$\alpha_1 = \alpha_6 = 1, \quad \alpha_2 = \alpha_4 = -x;$$

on aura

$$\alpha_3 = \alpha_5 = 2$$

⁽⁸⁾ Ψ_1 et Ψ_0 orthogonaux pour un même oscillateur.

et l'on tirera

$$x = \pm S \sqrt{5}.$$

La solution antisymétrique donne

$$\alpha_1 = 1, \quad \alpha_6 = -1, \quad \alpha_2 = -x, \quad \alpha_4 = x, \quad \alpha_3 = \alpha_5 = 0$$

et

$$x^2 = 1, \quad \text{soit } x = \pm S.$$

On a la racine double zéro, avec

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_6 = 0, \quad \alpha_3 = -\alpha_5.$$

Nous voyons que la solution la plus stable est la solution symétrique, pour

$$x = -S \sqrt{5} \quad \text{si } S > 0$$

ou

$$x = S \sqrt{5} \quad \text{si } S < 0.$$

Elle donne

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha_6 = 1, \\ |\alpha_2| &= |\alpha_4| = \sqrt{5} = 2,24, \\ \alpha_3 &= \alpha_5 = 2. \end{aligned}$$

On voit que les Ψ les plus favorisés correspondent aux excitations de A, C et B, D, ce qui constitue bien un minuscule embryon d'essaim tel que nous les avons définis.

b. Si nous prenons une interaction de la forme xx' , dans le cas de deux oscillateurs harmoniques, ou $(x - x')^2$, ce qui revient au même, nous tombons sur un exemple tout à fait classique résoluble sans approximation. La solution la plus stable est symétrique s'il y a attraction des oscillateurs, antisymétrique s'il y a répulsion. Dans ce cas le problème de convergence ne se pose plus. La difficulté subsiste en ce qui concerne le mode de définition des oscillateurs, et l'adoption d'une forme très particulière d'interaction. Mais ceci montre que l'argument de convergence n'est pas essentiel.

L'analogie classique est le problème des pendules sympathiques. Si l'on a une attraction, en $k(x_B - x_A)$, on trouve (m , masse des pendules; ω_0 , fréquence propre) :

$$\frac{m}{2}(\dot{x}_B^2 + \dot{x}_A^2) + \frac{m}{2}\left(\omega_0^2 + \frac{k}{m}\right)(x_B^2 + x_A^2) - kx_A x_B = E$$

(énergie cinétique totale). L'équation de Schrödinger correspondante est (ω_0 , fréquence fondamentale) :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_A^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_B^2} \right) + \frac{m}{2} \left(\omega_0^2 + \frac{k}{m} \right) (x_B^2 + x_A^2) \Psi - k x_A x_B \Psi = E \Psi,$$

Ψ , fonction d'onde du système, dépendant de A et B. On pose

$$q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_A + x_B), \quad q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_A - x_B)$$

et l'on obtient

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial q_2^2} \right) + \left[\frac{m}{2} \omega_0^2 q_1^2 + \frac{m}{2} \left(\omega_0^2 + 2 \frac{k}{m} \right) q_2^2 \right] \Psi = E \Psi.$$

Les variables se séparent :

$$\begin{aligned} \Psi &= u(q_1) v(q_2), \\ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 u}{dq_1^2} + \frac{m}{2} \omega_0^2 q_1^2 u &= E^{(1)} u, \\ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 v}{dq_2^2} + \frac{m}{2} \left(\omega_0^2 + 2 \frac{k}{m} \right) q_2^2 v &= E^{(2)} v, \end{aligned}$$

avec

$$E^{(1)} + E^{(2)} = E,$$

d'où

$$E_{n_1}^{(1)} = \frac{\hbar}{2\pi} \omega_0 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right), \quad E_{n_2}^{(2)} = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\omega_0^2 + 2 \frac{k}{m}} \left(n_2 + \frac{1}{2} \right),$$

d'après la théorie bien connue de l'oscillateur quantifié. S'il y a attraction k , le premier niveau excité vaut $\frac{\hbar}{2\pi} \omega_0$ (niveau fondamental $\frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\pi} \omega_0$) et la fonction propre correspondante est symétrique et égale à $u_1(q_1) v_0(q_2)$ ($n_1 = 1$, $n_2 = 0$). S'il y a répulsion, on a une solution antisymétrique $u_0(q_1) v_1(q_2)$ avec l'énergie $\frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\omega_0^2 + 2 \frac{k}{m}}$ (voir BORN, *Atomic physics* et FLÜGGE, *Rechenmethoden der quantentheorie*, Berlin, 1952). Dans ce cas la question de convergence ne se pose pas. On voit que la solution fait intervenir des variables qui ne sont plus les coordonnées des diverses molécules (ou oscillateurs), mais des combinaisons linéaires de ces coordonnées. De sorte que la réponse à l'objection de convergence est qu'elle impose des solutions encore plus compliquées, les vibrateurs quantifiés correspondant à des combinaisons linéaires des coordonnées de position des molécules dans leurs cases.

6. **Autres critiques.** — A. Nous avons pris comme modèle des files de molécules longitudinales. En réalité ce qui nous intéresse, c'est le modèle tétraédral de l'eau. Considérons les deux molécules OO' , et envisageons les essaims qui se propagent parallèlement à OO' . Les vibrations de O et O' dans la direction OO' sont fortement couplées, c'est-à-dire en forte interaction. La vibration verticale de O' (dans notre dessin) est au contraire faiblement couplée avec les vibrations verticales des trois molécules telles que O'' . Les vibrations verticales des O''

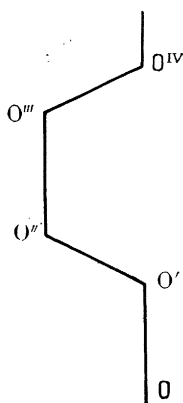


Fig. 5.

seront fortement couplées avec celles des O''' , etc. De sorte qu'il y a alternativement un couplage fort et un couplage faible, ou dans notre langage un grand élément de matrices, suivi d'un petit.

Cette circonstance est manifestement défavorable à la propagation des essaims et doit les limiter assez rapidement. Toute déformation du milieu liquide qui couplera plus fortement les vibrations verticales de O' et O'' stabilisera l'essaim. Aussi, si nos idées sont exactes, les parois solides et les macromolécules organiques qui créent des essaims auront tendance à rapprocher les segments O' , O'' de la verticale, c'est-à-dire à allonger le réseau, à le repousser légèrement. Cette conclusion devrait pouvoir être vérifiée.

B. Dans le modèle de van der Waerden, il y a alternative : blanc ou noir. En réalité il y a une série d'états possibles, en nombre limité à cause des coefficients de Boltzmann $e^{-\frac{E}{kT}}$, mais cependant plus que 2.

Dans le cas des quatre oscillateurs, il y avait les états $E = -S\sqrt{5}$, $-S$, 0 , 0 , S , $S\sqrt{5}$ (si $S > 0$). Admettons qu'il y ait deux quanta d'excitation et supposons que la température soit assez élevée pour que cette hypothèse ne constitue pas une grave erreur. L'ordre sera une prédominance nette de l'état $-S\sqrt{5}$. Si $S = kT$, la somme d'états des quatre états excités, en négligeant tous les états supérieurs vaut

$$e^{-1,24} + 2 e^{-2,24} + e^{-3,24} + e^{-4,48} \sim 0,54.$$

L'état fondamental sera donc réalisé, à peu près, les deux tiers du temps. Le modèle de van der Waerden (ordre ou désordre), ne s'applique plus. Il y a une légère prédominance d'un certain mode de vibrations. C'est tout.

Supposons qu'une macromolécule située à gauche tende à favoriser l'onde (II) et à défavoriser (IV). On obtiendra manifestement cet effet en ajoutant à la solution symétrique $E = -S\sqrt{5}$ un terme antisymétrique en $E = -S$, avec un coefficient positif, ainsi (II) sera renforcé et (IV) diminué. Cette solution ne sera plus une solution propre pour le système ABCD seul. Il faudra considérer le système : macromolécule + ABCD ; avec un élément de couplage S' entre la macromolécule et A, et éventuellement, entre la macromolécule et B et même C. Si ces couplages sont assez forts (et les phénomènes d'adsorption font bien penser que ces couplages sont assez forts), il y aura une solution propre pour l'ensemble, encore plus stable que $E = -S\sqrt{5}$ et, donc, stabilisation de l'essaim.

7. Conclusion. — La notion d'ordre telle qu'elle existe dans le Mémoire de van der Waerden doit être remplacée par une notion plus floue : celle de prédominance d'un état de vibrations quantifiées, état englobant un ensemble de molécules d'eau et au besoin de molécules en contact avec l'eau. De sorte que la portée d'un essaim n'a plus un sens précis, il s'agit de la portée d'un certain essaim de vibrations quantiques dont l'amplitude peut s'atténuer et s'évanouir graduellement. Pour certaines applications, cette notion suffit et elle est même préférable (Biologie). Il est inutile d'attribuer un domaine déterminé aux essaims. Ils se propagent et s'atténuent et se superposent. Il n'y a plus ordre ou désordre, mais légère ou forte prédominance de l'essaim en telle région,

c'est-à-dire de telle solution propre en cette région. Les variables quantiques sont d'ailleurs des combinaisons des coordonnées des molécules comme l'indique le cas *b*, du § 5, de sorte que l'essaim apparaît comme encore plus compliqué et difficile à voir.

Dans ce sens ⁽⁹⁾ nous croyons que la notion d'essaim peut s'appliquer. Elle s'appliquera d'autant mieux, si une influence extérieure, telle qu'une paroi fixe ou une macromolécule organique vient réduire le nombre de degrés de liberté des molécules, c'est-à-dire écarter certains modes de vibration possibles. Peut-être même des courants permanents peuvent-ils réduire le nombre des degrés de liberté des molécules, bien que la vitesse hydrodynamique soit négligeable au rythme moléculaire. Il est néanmoins possible que certaines orientations soient rendues plus rares. Dans ces derniers cas exceptionnels, on pourra retrouver les essaims et l'ordre au sens classique de van der Waerden, sur quelques centaines d'angströms.

L'action des parois fixes sur le liquide est prouvée expérimentalement. Comment l'interpréter ? Il y a, à la surface du solide, une couche adsorbée où les degrés de liberté sont très restreints. La notion d'essaim au sens classique, c'est-à-dire d'ordre régulier, y est probablement valable. Si l'on considère un ensemble de molécules qui aboutit à cette zone, les Ψ globaux sont donc très restreints, car dans les zones adsorbées ils sont imposés, de là réduction considérable dans les sommes d'états et apparition d'un ordre, c'est-à-dire d'un Ψ ou d'un petit nombre de Ψ nettement dominants.

CHAPITRE III.

APPLICATIONS.

1. **Viscosité.** — Nous avons esquissé brièvement la théorie classique, d'après Glasstone, Laidler et Eyring et Frenkel. Elle rend compte de certains faits, mais pas de tous. Le point de vue des essaims reprend, mais en le précisant, le point de vue de l'hydrol de Röntgen où l'eau apparaît comme une solution d'un composé polymère, dans un solvant inerte. La cause de la viscosité serait essentiellement la destruction des

⁽⁹⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. 230, 1950, p. 625.

essaims. Le mouvement d'ensemble du fluide fait intervenir des gradients de vitesse très petits à l'échelle de l'angström. Si nous supposons que l'essaim se déplace en bloc et si nous lui donnons une largeur d'une centaine d'angströms, ce qui est déjà grand, pour un gradient de vitesse de 50 s^{-1} , la vitesse relative de deux essaims sera de $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$. Le parcours relatif d'un essaim par rapport au voisin sera de 1 Å en $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, ce qui est, pour nous, une durée énorme.

Le mouvement d'ensemble apparaît comme une très lente perturbation adiabatique au sens d'Ehrenfest. Elle s'ajoutera à l'ensemble des perturbations dues au mouvement brownien. Quelle différence existe-t-il entre les deux sortes de perturbations ?

En elles-mêmes, aucune. La perturbation brownienne et la perturbation due au faible gradient de vitesse du mouvement macroscopique nous paraissent identiques. Les deux entraînent des déchirures dans les essaims et à chaque rupture partielle, il y a décalage et rupture de l'ordre, donc absorption de plusieurs fois $1/40^{\circ}$ d'électron-volt (énergie moyenne d'ordre).

Mais dans le cas du mouvement brownien, on a un ensemble de ruptures et de reconstitutions équilibrées qui constitue le phénomène de l'agitation thermique. L'énergie cinétique en excès en un point est absorbée dans une rupture d'ordre, puis lorsque l'ordre se constitue, il y a émission d'un quantum de radiation thermique qui sera réabsorbé plus loin et redonnera l'énergie cinétique localisée dans un petit domaine. Il y a donc un échange constant d'énergie cinétique localisée et d'énergie de liaison d'essaims. La différence dans le cas de la viscosité est qu'il s'agit alors d'une énergie cinétique ordonnée, imposées par des conditions mécaniques, qui se transforme en énergie désordonnée ou thermique. Tout ceci pourrait être dit identiquement de la théorie classique.

Les différences essentielles sont les suivantes :

a. L'origine du mouvement hydrodynamique est dans une cause macroscopique qui transfère de l'énergie cinétique à une couche moléculaire en contact avec une paroi, ou à une couche qui suit la pesanteur. Celle-ci est liée aux autres couches par essaims, c'est-à-dire par des liaisons de résonance transversales et lorsqu'elles se rompent et se reconstituent, il y a transfert de quantité de mouvement d'une couche

à l'autre puisque l'énergie émise lors d'une reconstitution l'est dans toutes les directions. Il n'y a pas à faire intervenir de dissymétrie dans les barrières de potentiel.

b. L'émission d'énergie se fait à chaque reconstitution de liaison d'ordre alors qu'elle n'a pas lieu dans le franchissement de barrière de potentiel.

c. La viscosité apparaît comme un phénomène d'ensemble et non plus comme une somme de phénomènes monomoléculaires.

d. L'effet de compression s'explique (comme chez Röntgen) si l'on admet que la création de l'essaim, comme celle du cristal tétraédral, se produit avec une augmentation de volume, pour l'eau à 0° (non pas dans le cas général).

e. Enfin la diminution de la viscosité, quand la température croît, provient du fait que le facteur $e^{\frac{\nu}{kT}}$ diminue. La portée de l'essaim diminue si T croît et le nombre des ruptures de liaisons aussi.

Ici, il est bon de souligner ceci : d'après la théorie de van der Waerden, ou il y a ordre et essaim illimité ou désordre et pas d'essaim. Mais dans un liquide, un essaim est constamment brisé, d'autant plus vite que son énergie d'ordre ν sera plus petite. La portée de l'essaim décroît donc si T croît. Ceci ne tient pas compte de l'influence de T sur la probabilité d'activation de l'essaim (*voir* § 3). Les caractères qualitatifs dont la théorie classique rend compte, comme nous l'avons vu, sont maintenus.

f. Le gradient de vitesse représente la perturbation adiabatique et le nombre de liaisons rompues par unité de temps est proportionnel au carré de cette valeur.

L'énergie cinétique dissipée par unité de temps donc aussi. Ceci est bien conforme à la notion classique, où la force $F = \eta \partial \nu$ qui s'exerce entre deux couches, l'une fixe, l'autre mobile, effectue le travail $\eta (\partial \nu)^2$.

g. Le nombre de liaisons rompues est proportionnel à la portée des essaims et varie donc comme $e^{\frac{\nu}{kT}}$.

L'ensemble des caractères qualitatifs du phénomène est donc expliqué. Pour passer à des calculs quantitatifs, il serait nécessaire de résoudre le problème des chaînes de résonateurs quantifiés.

2. Écoulements laminaires. — L'écoulement de l'eau revêt deux aspects nettement différents : laminaire, avec lignes de courant stables et vitesses constantes en un point en régime permanent, et turbulent avec fortes fluctuations de vitesses dans tout le domaine et lignes de courant n'existant qu'en moyenne, les trajectoires étant zigzagantes et variables. Le passage de l'un à l'autre est net, mais non tout à fait discontinu. Il est caractérisé grossièrement par le nombre de Reynolds, $R = \frac{v d}{\nu}$ (v , vitesse moyenne de l'écoulement; d , dimension moyenne de la section où se produit le phénomène et ν , coefficient de viscosité massique). En c. g. s., il y a toujours écoulement laminaire au-dessous de $R = 2\,000$; puis à partir de $2\,000$, mais parfois à des valeurs bien plus élevées, la turbulence s'établit. Cette loi est empirique et imprécise, comme le sont les définitions de v et d . Nous n'avons encore vu tenter aucune explication de ce phénomène et c'est le désir de l'expliquer qui a été le point de départ de tout notre travail en 1947. La théorie que nous en avons donnée à cette époque ⁽¹⁰⁾ nous paraît aujourd'hui périmée et inexacte. Nous ne pensons pas qu'on puisse (comme nous l'avons fait alors) considérer un écoulement en régime permanent laminaire comme une juxtaposition d'essaims stables, de dimensions pouvant atteindre 1 cm de longueur et liés les uns aux autres par des champs périodiques réguliers.

Deux points nous paraissent encore exacts : l'existence de volumes organisés ou partiellement organisés (hydrol de Röntgen, ou essaims), et l'attribution du phénomène à l'interaction de ces essaims. Ceci dit, l'essaim, dans la masse liquide ne saurait atteindre de pareilles dimensions. Leurs mouvements réciproques étant adiabatiques au sens d'Ehrenfest, la périodicité de l'interaction ne saurait intervenir.

D'autre part il ne saurait s'agir d'un état d'ordre comparable à ce qui se passe dans un cristal. La distribution moyenne des vitesses dans un tube cylindrique a la forme parabolique bien connue, dont la démonstration se trouve dans la plupart des traités d'Hydrodynamique. Cette démonstration ne fait intervenir que des notions d'Hydrodynamique macroscopiques, la force de viscosité et la couche de Prandtl. Le phénomène d'ordre ne peut consister qu'en une limitation des fluctuations de

⁽¹⁰⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. 225, 1947, p. 859.

vitesse par rapport à la vitesse hydrodynamique moyenne, ou pour être plus exact d'une limitation des discontinuités d'un essaim au voisin.

Si donc on marque sur une section droite d'un tube le long duquel se produit un écoulement laminaire, le tracé des sections des essaims qui existent à un moment donné, on a un tracé fictif, puisque les essaims s'enchevêtrent et se recouvrent partiellement; mais enfin admettons qu'on puisse effectuer un tel tracé à cet instant. Il faut expliquer que les fluctuations de vitesse par rapport à la distribution théorique sont limitées.

Nous pouvons admettre que le débit total Q du tube est imposé par des conditions mécaniques, ce qui correspond à la donnée du nombre ν du nombre de Reynolds. Supposons ensuite que les vitesses ou les débits de chaque essaim sont quantifiés et sont multiples d'une petite unité théorique ν_0 soit $n\nu_0$. La force de viscosité impose alors une distribution macroscopique donnée connue. Toute forte variation de n entre deux essaims voisins devra entraîner une augmentation d'énergie $\eta \Delta n$.

Alors, on est ramené à un problème de distribution d'objets ν_0 en nombre Q très élevé, entre N cases, cette distribution devant vérifier les propriétés suivantes.

1° Elle est voisine d'une distribution imposée.

2° Il y a entre deux cases voisines un couplage entraînant une augmentation d'énergie proportionnelle à la différence Δn des nombres de distribution.

3° On est à la température T .

La turbulence apparaîtra dès que Δn aura une possibilité non négligeable de dépasser une valeur limite telle que la variation de pression entraînera une incurvation des trajectoires suffisamment forte pour que la topologie des trajectoires soit bouleversée et passe de faibles infléchissements à un tourbillon, au sens vulgaire (et non mathématique) du mot. Cette apparition est évidemment d'autant plus facile que $\frac{Q}{N}$ et N seront plus grands et que la force d'ordre due à la viscosité, sera plus faible.

Il reste à préciser nos hypothèses.

a. Nombre N . — Il s'agit d'un nombre variable et il faut admettre que le résultat varie peu avec les fluctuations de N , ce qui est vraisemblable car N est très grand (10^{12} ou davantage).

b. Quantification des vitesses. — Il s'agit de vitesses relatives très faibles de deux essaims voisins. La quantification apparaît si l'on admet qu'il y a des liaisons latérales; le fait qu'il y ait une unité de vitesse v_0 est commode pour la discussion et ne change rien au fond du problème.

c. La distribution est voisine d'une distribution imposée. C'est l'hypothèse la plus délicate. On peut imposer la différence de pression aux extrémités du tube, ou le débit total et des conditions aux limites sur la surface du tube. On ne peut imposer la forme de la distribution de vitesse dans le tube. Elle doit, rigoureusement, provenir du résultat d'un problème avec conditions aux limites. Nous admettons donc le problème résolu, et nous cherchons à voir si le résultat est cohérent. Il vaudrait mieux partir de conditions aux limites, mais alors il faudrait examiner la possibilité de sillage ou de surfaces de discontinuités.

d. Il existe une élévation d'énergie $\eta \Delta n$ ($\Delta n v_0$, différence de vitesse de deux essaims voisins). Il s'agit ici de phénomènes lents. L'essaim a une vitesse moyenne calculée sur une durée, disons de l'ordre de $1/1000^\circ$ de seconde, qui est immense comparée aux durées atomiques. Pendant cette durée le nombre de ruptures d'ordre sera proportionnel à Δn . Il se crée à un instant donné, des liaisons entre les deux essaims voisins. Chacune de ces liaisons entraîne une diminution d'énergie. Il y en aura d'autant moins que Δn sera plus grand, ce qui justifie l'hypothèse faite.

Le problème modèle sera : distribution de Q billes dans un damier de N cases, pour chaque écart entre voisins Δn , il y a un coefficient de probabilité $e^{-\Delta n \frac{\eta}{kT}}$. On cherche la probabilité de survenance d'écarts $\Delta n > P$, valeur limite.

Il ne peut s'agir encore ici que d'explications qualitatives, mais ceci donne une explication grossière des faits.

3. Champ biologique. — J'appelle ici les attractions spécifiques qui s'exerceraient entre certains types de macromolécules biologiques à des distances de l'ordre des microns ou tout au moins de plusieurs centaines d'angströms. Elles sont contestées, mais les phénomènes génétiques semblent difficiles à expliquer sans leur intervention. Il y a, de plus, les expériences de M. Rothen sur les attractions spécifiques d'anticorps et d'antigènes à travers des films de formvar. Ces forces par leur portée et leur spécificité échappent à toutes les interprétations physiques. Les

forces de van der Waals à de pareilles distances sont négligeables et ne sont pas spécifiques, c'est-à-dire qu'elles ne reflètent pas la structure de la molécule qui les crée.

Les essais fournissent une interprétation possible. Comme il s'agit d'effets lents, il suffit d'une force intermittente pour les expliquer. Et l'essaim peut se propager en s'atténuant. Tout d'abord le phénomène fondamental serait la création d'un essaim au voisinage de macromolécules biologiques. Il faut admettre qu'elles imposent aux molécules d'eau à leur contact un mode de vibration donné, par suite de leurs vibrations propres. Ceci, en vertu de la théorie du chapitre II. Ceci étant admis, on voit sur le cas des quatre oscillateurs, que si l'on veut imposer au vibreur de gauche d'être excité, cela imposera aux six fonctions d'ondes d'être en différence de phases déterminées, ce qui donnera une forte probabilité d'avoir Ψ_1 , activé, en A. Selon les coefficients choisis, les probabilités d'excitation ne seront plus les mêmes le long de la chaîne. Si la macromolécule génératrice peut choisir une certaine combinaison des ondes (combinaison $\alpha_1 \text{I} + \alpha_2 \text{II} + \dots + \alpha_6 \text{VI}$), le liquide ne sera plus amorphe, et cela à des portées qui pourront être considérables surtout s'il y a des parois voisines qui ordonneront l'eau. L'empreinte de la macromolécule pourra se transmettre et s'atténuera par suite des autres empreintes et des transitions thermiques incessantes. Une autre macromolécule pourra s'y adapter et être soit attirée, soit repoussée selon que l'essaim se trouvera en harmonie ou en opposition avec ses propres vibrations thermiques. La spécificité résultera de la forme de l'essaim transmis. L'attraction doit être considérée comme un très petit effet intermittent qui assurera un mouvement très lent, comme le truquage d'une case sur 10^6 ou 10^8 assurera un gain à la roulette s'il y a un nombre suffisamment énorme de coups. Il s'agit essentiellement de phénomènes très lents.

MM. Coulson et Davies, dans l'Ouvrage *Quantum mechanical methods in valence theory* (1951), article *Long range forces between large molecules* aboutissent à la conclusion que les forces de van der Waals n'ont pas la spécificité requise pour expliquer les phénomènes biologiques.

On a objecté à la théorie des essaims que pour la justifier, il faudrait que l'expérience montrât un spectre déterminé d'absorption dans l'infrarouge pour les macromolécules, ce qui n'a pas été constaté. Dans

notre conception il s'agit d'une distribution géométrique des vibrations, ou pour être plus exact, de leurs probabilités et non pas de valeurs privilégiées spéciales. Le caractère de complémentarité exigé des attractions biologiques spécifiques (A attire A', mais A n'attire pas A), impose un caractère géométrique aux essaims, avec par exemple des figures saillantes et rentrantes et non pas un caractère spectral. Ce caractère géométrique étant conservé, si l'eau conserve la topologie du cristal. Mais cela n'enlève pas tout poids à l'objection faite. Pour qu'une macromolécule puisse exciter les molécules d'eau voisines, il faut qu'elle soit un centre d'émission de vibrations. Mais il n'est pas nécessaire qu'elle ait un caractère sélectif et spectral; la forme de la macromolécule donnerait un caractère sélectif grâce aux essaims. L'origine des vibrations peut résider, d'ailleurs, dans les réactions chimiques qui caractérisent le milieu vivant, plus vraisemblablement que dans une absorption sélective.

Classons les faits expérimentaux :

A. FAITS GÉNÉTIQUES. — *Synapse des chromosomes*. — Ce sont ceux pour lesquels les actions spécifiques à distance sont les plus nécessaires. N'étant pas biologiste je renonce à les décrire et renvoie par exemple à l'article de M. Lhéritier des *Cahiers de Physique* de juin 1953.

B. EXPÉRIENCES DE M. ROTHEN. — Il s'agit d'attractions spécifiques d'anticorps par des antigènes, à travers des couches de formvar. La difficulté de la technique consiste à réaliser des couches macromoléculaires superposées sur une lame et à mesurer leur épaisseur. La technique a été soigneusement étudiée par M. Rothen. En particulier on peut consulter *Helvetica Chimica Acta* (t. 33, 1950, p. 834) qui comprend une discussion complète. Il faut admettre des forces à distance ou au contraire une diffusion ou passage à travers les trous du formvar. M. Rothen écarte ces dernières hypothèses. D'autres physiciens, notamment M. Pauling, les admettent.

C. PROBLÈME DU BACTÉRIOPHAGE. — Les biologistes admettent que l'action du bactériophage se fait par contact; à l'origine, d'Herelle, qui a découvert le bactériophage, croyait à une action à distance. Ne reprenons pas les écrits, aujourd'hui périmés de ce savant, mais la discussion d'expériences et d'interprétations, telles que celles de Stent et

Wollman ⁽¹¹⁾ est intéressante. La théorie de Stent et Wollman admet que l'absorption du bactériophage se fait par chocs fortuits suivis d'adhésions mais non nécessairement de réaction. Une partie, f , des chocs est suivi de réaction; $1-f$ est stérile. L'adhésion fortuite et la réaction constituent les deux phases de la théorie. Les interprétations données (forme active ou inactive du phage, bons ou mauvais chocs, réaction à la surface) sont toutes les trois arbitraires.

a. On peut, au contraire, interpréter les deux phases de la réaction, que les auteurs appellent : *a.* accrochage; *b.* réaction, comme étant *a.* accrochage par les essaims; *b.* contact irréversible et réaction. Certains phages accrochés par les essaims peuvent se décrocher par rupture d'essaim et se dégager. Il est au contraire, difficile de comprendre qu'un phage accroché sur le microbe puisse selon les cas, si les deux races sont bien homogènes, réagir ou ne pas réagir. La première phase correspond à l'arrivée du bactériophage dans la zone liquide orientée par la bactérie, avec probabilité mais non certitude d'absorption. La deuxième c'est l'arrivée sur la bactérie.

b. Effet de température. — Il y a au premier abord tout au moins, contradiction entre notre théorie et les expériences de Stent et Wollman. Leur facteur f qui représente la fraction des phages qui sont entrés en réaction après avoir été accrochés, représente notre effet d'essaim. Il doit donc décroître avec la température, et la courbe *b* (*loc. cit.*, p. 263) montre que l'effet croît de 5 à 25° et reste stationnaire de 25 à 37°.

Est-il possible de lever la contradiction? Deux méthodes se présentent. D'abord, nous n'avons analysé que sommairement l'effet de température. Dans le cas des quatre oscillateurs avec deux quanta, nous avons postulé qu'il y avait précisément deux quanta. Cela est raisonnable, car

$$\frac{\text{nombre de complexions}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \sim \frac{1}{1,71}$$

par molécule; ce qui est voisin de $\frac{1}{2}$. Mais si T baisse ceci deviendra faux, il y aura un coefficient d'excitation qui représente la possibilité

⁽¹¹⁾ *On the two step nature of bacteriophage absorption (Biochimica et Biophysica Acta, t. 8, 1952, p. 260).*

d'avoir les deux quanta. Dans notre article des *Cahiers de Physique*, nous avons écrit que $V = f(T)$, f croît d'abord et dépasse kT , puis se sature et est redépassé par kT , lorsque T croît. Il pourrait y avoir des essaims excités, activés vers 40° , et inexistants vers 0° qui se dissocieraient trop rapidement pour être actifs au delà de 40° . Dans ce cas la courbe B de Stent et Wollman prolongée au delà de 40° devrait décroître rapidement. Mais cette interprétation est compliquée. Elle oblige à admettre que le microbe sera d'autant plus actif que T croît.

Un point dans la théorie de Stent et Wollmann nous paraît peut-être, critiquable, c'est d'écrire que le mouvement du phage est une diffusion brownienne avec un coefficient $D = \frac{kT}{6\pi\rho\eta}$ (η , viscosité; ρ , rayon du phage).

Si la mobilité du phage croissait avec la température plus vite que ne l'indique cette formule, cela lèverait, ainsi, la difficulté, mais nous ne pouvons discuter davantage cette hypothèse.

c. Effet de concentration. — Cet effet exige l'application de la notion d'essaim définie quantiquement. Il n'y a pas un rayon exact des essaims, mais une propagation éloignée et atténuée. L'accrochage se fait à une distance très éloignée, mais avec une très faible probabilité ⁽¹²⁾. Appelons la portion de liquide où l'effet commence, volume d'action de la bactérie. Tant que la somme des volumes d'action sera nettement inférieure au volume total, l'absorption des phages sera proportionnelle au nombre des bactéries. Lorsque le volume d'action total est de l'ordre du volume total, il y aura recouvrement des volumes d'action et par suite compensation des effets des diverses bactéries, d'où la saturation.

En résumé deux des trois effets s'expliquent bien, le troisième, effet thermique, n'est ni en contradiction, ni en accord avec la théorie des essaims.

d. Expérience citée ⁽¹³⁾ d'Anderson. — L'agitation du milieu liquide empêche la fixation des phages par les bactéries. Ceci s'explique par le fait que les longs essaims sont rompus par l'agitation et perdent leur activité.

4. Phénomènes dans les couches liquides superficielles. — Un très

⁽¹²⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. 226, 1948, p. 704, et *Cahiers de Physique*, loc. cit.

⁽¹³⁾ Par Stent et Wollmann, loc. cit.

grand nombre d'expériences montre que les liquides dans leurs couches voisines d'une paroi solide (épaisseur de plusieurs centaines d'angströms pour l'eau, de milliers pour les liquides organiques) ont des propriétés physiques nettement différentes du liquide dans sa masse. L'existence d'un ordre, même géométrique est établie. Ces phénomènes, encore sans interprétation théorique, s'expliquent de notre point de vue (*voir* notamment chap. II).

Pour l'exposé, la discussion et la classification de ces faits nous ne pouvons faire mieux que renvoyer à l'excellente revue de M. Henniker dans la *Reviews of Modern Physics* (t. 21, 1949, p. 322). Toute réexposition de cet article serait sans intérêt et n'éclaircirait rien. Ces expériences montrent clairement que si notre théorie n'est pas vraie, tout au moins les hypothèses faites sont raisonnables et elle doit, nous semble-t-il, contenir quelque part de vérité. Espérons que d'autres expériences viendront éclaircir les points encore obscurs et permettre les remaniements nécessaires.