

ANNALES DE L'I. H. P.

LÉON BLOCH

Résonance quantique et affinité chimique

Annales de l'I. H. P., tome 2, n° 4 (1932), p. 311-368

http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1932__2_4_311_0

© Gauthier-Villars, 1932, 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/>

Résonance quantique et affinité chimique

PAR

LÉON BLOCH

I. — Fonctions fondamentales

Tout système physique dans lequel l'énergie potentielle est égale à V est susceptible de prendre un certain nombre d'« états », dont chacun correspond à une solution ψ de l'équation fondamentale

$$(1) \quad \Delta\psi - \frac{8\pi^2}{h^2} V\psi - \frac{4\pi i}{h} \dot{\psi} = 0.$$

L'opérateur Δ est l'opérateur de LAPLACE généralisé, qui se réduit à $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ dans le cas d'une seule particule mobile de masse unité. Considérée comme une équation aux dérivées partielles du second ordre cette équation possède, au point de vue classique, une intégrale générale dépendant de 2 fonctions arbitraires. La Mécanique quantique exclut comme inacceptables toutes les solutions qui ne sont pas partout finies et continues. On montre alors que la solution acceptable la plus générale peut se développer linéairement par rapport à un ensemble (le plus souvent dénombrable) de solutions particulières dites *fonctions propres* ou *fonctions fondamentales*. Écrivons l'une quelconque de ces fonctions sous la forme

$$(2) \quad \psi_k e^{\frac{2\pi i E t}{h}},$$

où ψ_k dépend des coordonnées, mais est indépendante du temps. Le

paramètre E s'interprétera comme une énergie. L'équation à laquelle doit satisfaire ψ_k est

$$(3) \quad \Delta\psi_k + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - V)\psi_k = 0.$$

C'est l'équation dite de SCHRÖDINGER. Cette équation ne possède de solution acceptable que pour un ensemble (le plus souvent dénombrable) de valeurs de l'« énergie » E . A chacune de ces *valeurs propres* E_k correspond en général une fonction ψ_k et une seule. La solution acceptable la plus générale de l'équation (1) s'écrit donc

$$(4) \quad \psi = \sum_k c_k \psi_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}},$$

où les c_k sont des constantes (d'ordinaire complexes) et les ψ_k des fonctions des coordonnées (que nous supposons réelles). Ces fonctions sont *orthogonales* entre elles, c'est-à-dire qu'elles satisfont aux conditions

$$(5a) \quad \int \psi_k \psi_l d\tau = 0, \quad (k \neq l).$$

Il est généralement convenable de les choisir également *normalisées*, c'est-à-dire obéissant aux conditions

$$(5b) \quad \int \psi^2 d\tau = 1, \quad (l = 1, 2, 3 \dots)$$

$d\tau$ désigne l'élément d'extension en phase ; ce sera l'élément de volume $dx dy dz$ s'il s'agit d'un système formé d'une seule masse ponctuelle de coordonnées x, y, z .

2. — Système libre et système perturbé.

Lorsque l'on passe du système que nous venons d'envisager à un système constitué de façon semblable mais où l'énergie potentielle est V' (au lieu de V), il est clair que les états dont ce système est susceptible seront régis par une formule semblable à (4), mais avec des valeurs nouvelles tant pour les E_k que pour les ψ_k . Il est intéressant de rechercher ce qui se passe lorsque V' n'est pas trop différent de V ,

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINITÉ CHIMIQUE

c'est-à-dire lorsque les forces auxquelles le système est soumis ne sont modifiées que légèrement, de façon qu'on puisse regarder le second système comme une déformation du premier sous l'action de forces dépendant d'une *fonction perturbatrice* $v = V' - V$, petite par rapport à V et à V' . On doit s'attendre à une certaine correspondance entre les états du second système et ceux du premier, puisque les uns se transforment dans les autres lorsque v tend vers zéro.

Dans les cas de ce genre, il est commode de renoncer provisoirement à la recherche des fonctions correctes ψ'_k , qui résolvent rigoureusement le problème perturbé, et de construire une solution approchée de ce problème en gardant comme fonctions propres (incorrectes) les fonctions ψ_k du problème primitif. Nous maintiendrons donc à la solution générale du nouveau problème la forme (4), en convenant seulement d'y regarder les c_k non plus comme des constantes absolues, mais comme des fonctions du temps. C'est l'artifice bien connu sous le nom de méthode de variation des constantes arbitraires. Cet artifice a l'inconvénient de ne pas nous faire connaître rigoureusement les états propres stationnaires du système perturbé ; il nous apprend seulement comment ces états peuvent être approximativement réalisés par un mélange, variable avec le temps, des états propres du système primitif.

En écrivant que (4) satisfait à l'équation (1) (où V a été remplacée par $V + v$) on trouve pour déterminer les c_k l'identité

$$(6) \quad -\frac{8\pi^2 v}{h^2} \sum c_k \psi_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} - \frac{4\pi i}{h} \sum \dot{c}_k \psi_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} = 0.$$

Tenant compte des conditions d'orthogonalité et de normalité des fonctions ψ_k on tire aisément de (6) les équations simultanées en nombre infini

$$(7) \quad \dot{c}_l = \frac{2\pi i}{h} \sum_k \varepsilon_{kl} c_k e^{\frac{2\pi i (E_k - E_l) t}{h}},$$

où la signification de ε_{kl} est la suivante

$$(8) \quad \varepsilon_{kl} = \int v \psi_k \psi_l d\tau;$$

ε_{kl} est, dans le langage de HEISENBERG et de BORN, l'élément de la *matrice de perturbation*. C'est une grandeur qui n'est pas interprétable

LÉON BLOCH

dans les idées classiques, sauf si $k = l$. On a alors l'élément diagonal

$$\varepsilon_{ll} = \int v \psi_l^2 dt,$$

qui n'est autre que la *valeur moyenne* de v dans l'état non perturbé ψ_l . D'après (8) on a par raison de symétrie $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$.

L'intégration du système (7) n'est praticable approximativement que si nous précisons le point suivant. Nous avons déjà convenu de considérer v (et par suite tous les ε_{kl}) comme des quantités petites par rapport à V et à V' . Convenons que ces quantités sont également petites par rapport à *toutes* les différences $E_k - E_l$ des énergies propres appartenant au système. Alors pendant un temps dt assez court pour que les c_k n'aient pas varié sensiblement sous l'action des forces perturbatrices, l'exposant de l'exponentielle dans (7) pourra néanmoins varier notablement. Les coefficients des c_k auront donc subi pendant ce temps des variations oscillatoires, et pourront être remplacés par leur valeur moyenne qui est pratiquement nulle. Le seul de ces coefficients qui fasse exception est c_l , car pour lui le facteur exponentiel se réduit à l'unité. On voit que les équations (7) pourront, dans notre hypothèse, être remplacées par les équations moyennes approchées

$$(9) \quad \dot{c}_l = \frac{2\pi i}{h} \varepsilon_{ll} c_l,$$

c'est-à-dire qu'on aura

$$(10) \quad c_l = c_l^0 e^{\frac{2\pi i \varepsilon_{ll} t}{h}}.$$

Cette dernière formule, où l'on peut supposer c_l^0 réel, résout pratiquement le problème que nous nous sommes posé. On sait que dans un état mixte ψ du type (4), la proportion ou la *probabilité* de l'état fondamental ψ_l dans le mélange est donnée par $|c_l|^2$. On voit qu'en présence des forces perturbatrices cette probabilité n'est pas changée. Quant à la quantité c_l elle-même (*amplitude de probabilité*), son module est également invariable, mais sa phase n'est plus la même que dans le système primitif, elle s'est accrue au temps t de $\frac{2\pi i \varepsilon_{ll} t}{h}$. Tout se passe encore, pourrait-on dire, comme si cette phase était restée elle aussi fixe, et si l'énergie propre E_l était augmentée de ε_{ll} .

3. — **Systemes dégénérés.**

Le cas où toutes les différences $E_k - E_l$ sont grandes par rapport à l'énergie de perturbation v est caractéristique d'un système *non dégénéré*. On appelle au contraire système *dégénéré* un système où une ou plusieurs de ces différences deviennent comparables, ou même inférieures à v . Pour ne pas compliquer la discussion, nous nous limiterons au cas où la dégénérescence est simple, c'est-à-dire où une seule des différences $E_k - E_l$ devient petite par rapport à v . Soient 1 et 2 les indices k et l correspondant aux deux états dégénérés ψ_k et ψ_l . Un raisonnement semblable à celui qui a été fait plus haut montre que les équations (7) pourront, en ce qui concerne les indices 1 et 2, être remplacées par les suivantes

$$(II) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dot{c}_1 = \frac{2\pi i}{h} (\varepsilon_{11}c_1 + \varepsilon_{12}c_2) \\ \dot{c}_2 = \frac{2\pi i}{h} (\varepsilon_{21}c_1 + \varepsilon_{22}c_2). \end{array} \right.$$

On tire tout de suite de ces équations, en les multipliant membre à membre par les coefficients imaginaires conjugués, additionnant, et se limitant à la partie réelle

$$(I2) \quad |c_1|^2 + |c_2|^2 = C^{te},$$

car dans ces conditions la somme des seconds membres s'annule à cause de la relation de symétrie $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$ résultant de (8).

On ne peut donc assurer que dans notre système simplement dégénéré les probabilités des états ψ_1 et ψ_2 restent constantes individuellement : *leur somme seule reste constante*. Pour connaître les variations de probabilité de l'état ψ_1 par exemple, écrivons les intégrales du système (II) sous la forme

$$(I3) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_1 = a_1 e^{\frac{2\pi i \alpha t}{h}} + b_1 e^{\frac{2\pi i \beta t}{h}} \\ c_2 = a_2 e^{\frac{2\pi i \alpha t}{h}} + b_2 e^{\frac{2\pi i \beta t}{h}}, \end{array} \right.$$

où deux seulement des constantes a_1, b_1, a_2, b_2 , sont indépendantes. On voit immédiatement que

$$(I4) \quad |c_1|^2 = a_1^2 + b_1^2 + 2a_1b_1 \cos \frac{2\pi(\alpha - \beta)t}{h},$$

et une formule semblable est valable pour $|c_2|^2$. Les probabilités individuelles des états ψ_1 et ψ_2 ne sont donc plus indépendantes du temps dans le système perturbé comme elles l'étaient dans le système primitif. Elles subissent des variations périodiques entre les limites $(a + b)^2$ et $(a - b)^2$, variations dont la fréquence est

$$(15) \quad \nu = \frac{\alpha - \beta}{h},$$

Dans le cas fréquent où $a = b$, tout se passe comme s'il y avait *échange* alternatif, avec cette fréquence, entre les états ψ_1 et ψ_2 , qui seraient rigoureusement stationnaires en l'absence de perturbation. Les nombres a et b sont, comme on le voit facilement, les racines de l'équation séculaire

$$(16) \quad \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0,$$

qui, lorsque la dégénérescence est multiple, prend la forme d'un déterminant d'ordre n .

On remarquera l'étroite analogie de notre problème quantique avec le problème classique de la perturbation d'un système dégénéré. Ici encore une force perturbatrice faible suffit à lever la dégénérescence et à produire des battements à longue période entre les deux modes primitivement confondus (figures de LISSAJOUS).

4. — Dégénérescence accidentelle.

Le cas le plus simple de dégénérescence classique est celui de l'accouplement entre deux systèmes possédant primitivement la même *fréquence* ν (pendules, bobines d'accord, résonateurs). Si l'accouplement est faible, le système résultant possède, comme on sait, deux fréquences distinctes, l'une légèrement supérieure, l'autre légèrement inférieure à ν . La fréquence la plus élevée appartient à la vibration résultante qui est la somme des deux vibrations composantes, la fréquence la moins élevée appartient au mode vibratoire qui est la différence entre les deux modes composants.

En Mécanique quantique, le cas le plus simple de dégénérescence est celui de l'accouplement entre deux systèmes possédant primitivement des *niveaux d'énergie* distincts, mais tels qu'en les associant on

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINITÉ CHIMIQUE

fasse apparaître dans le système résultant deux ou plusieurs niveaux pratiquement confondus.

Si V_1 et V_2 sont les énergies potentielles caractéristiques du système 1 et du système 2, $V_1 + V_2$ sera celle du système résultant. Appelons E_{1k} et E_{2l} les valeurs propres de l'énergie dans chacun des deux systèmes individuels, les valeurs propres de l'énergie E_{kl} dans le système provenant de la superposition de 1 et de 2 (sans perturbation mutuelle) seront données par la loi additive

$$(18) \quad E_{kl} = E_{1k} + E_{2l}.$$

Quant aux fonctions propres ψ_{1k} , ψ_{2l} , Ψ_{kl} , elles seront reliées par la loi multiplicative

$$(19) \quad \Psi_{kl} = \psi_{1k}\psi_{2l}.$$

Toutes ces propositions résultent immédiatement du fait que les équations fondamentales pour les systèmes partiels et pour le système total sont respectivement

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_1 \psi_1 - \frac{8\pi^2}{h^2} V_1 \psi_1 - \frac{4\pi i}{h} \dot{\psi}_1 = 0 \\ \Delta_2 \psi_2 - \frac{8\pi^2}{h^2} V_2 \psi_2 - \frac{4\pi i}{h} \dot{\psi}_2 = 0 \\ (\Delta_1 + \Delta_2) \Psi - \frac{8\pi^2}{h^2} (V_1 + V_2) \Psi - \frac{4\pi i}{h} \dot{\Psi} = 0. \end{array} \right.$$

L'équation (18) exprime qu'en l'absence de toutes interaction l'énergie totale des systèmes associés est la somme de leurs énergies partielles (sans terme d'énergie mutuelle). Quant à la formule (19), elle signifie que, tant que les deux systèmes sont indépendants, on sera certain de trouver le système d'ensemble dans l'état (kl) si l'on sait que, le système 1 est dans l'état k et le système 2 dans l'état l .

Même si les systèmes 1 et 2 sont de nature différente, il pourra arriver accidentellement que deux des couples $E_{1k} + E_{2l}$ et $E_{1k'} + E_{2l'}$ soient voisins l'un de l'autre, disons même égaux. Alors dans le système résultant le niveau E_{kl} sera dégénéré : à la même valeur de l'énergie E_{kl} ($= E_{k'l'}$) correspondront deux états distincts : $\Psi_{kl} = \psi_{1k}\psi_{2l}$ et $\Psi_{k'l'} = \psi_{1k'}\psi_{2l'}$. Dès que les forces perturbatrices entreront en jeu, il se produira entre ces niveaux les battements d'amplitude de probabilité qui ont été étudiés plus haut, et qui se ramènent à un échange périodique entre l'état Ψ_{kl} et l'état $\Psi_{k'l'}$. Dans le cas où les battements entre ces deux états sont complets (c'est le cas $a = b$ indiqué plus haut), cha-

cun d'eux disparaîtra alternativement pour laisser place à l'autre, leur somme seule possédant une probabilité totale constante. Lorsque la probabilité de l'état Ψ_{kl} diminue, cela veut dire d'après SCHRÖDINGER que l'état ψ_{1k} et l'état ψ_{2l} diminuent de probabilité tous les deux, tandis que les probabilités des deux états $\psi_{1k'}$ et $\psi_{2l'}$ augmentent à la fois.

5. — Dégénérescence essentielle.

L'état de choses que nous venons de décrire comme accidentel lorsqu'il s'agit de deux systèmes différents, devient l'état naturel lorsque les deux systèmes 1 et 2 sont identiques. Alors $V_1 = V_2$, et les énergies propres sont les mêmes dans les deux systèmes. Il y a lieu de les désigner désormais par un seul indice (E_k ou E_l), et de dénoter de même par un seul indice les deux groupes de fonctions propres (ψ_k et φ_l) attachées aux deux systèmes semblables. On devra écrire

$$(21) \quad E_{kl} = E_k + E_l = E_l + E_k.$$

et l'on voit immédiatement que *tous* les états Ψ_{kl} sont dégénérés puisque à la même valeur de l'énergie E_{kl} correspondent toujours les deux fonctions propres

$$(22) \quad \Psi_{kl} = \psi_k \varphi_l \quad \text{et} \quad \Psi_{lk} = \psi_l \varphi_k.$$

Il n'y a d'exception que si $k = l$. Les niveaux E_{ll} ne sont pas dégénérés.

Bien que les deux systèmes 1 et 2 soient identiques et aient les mêmes valeurs propres de l'énergie, leurs fonctions propres ψ et φ ne sont pas formellement identiques : les deux systèmes sont en effet distincts dans l'espace (par exemple deux atomes d'hydrogène) et leurs fonctions propres contiendront par exemple comme paramètres distinctifs les coordonnées du centre de gravité du système (coordonnées du noyau). C'est pour cette raison que l'on a $\Psi_{kl} \neq \Psi_{lk}$, chacune des fonctions contenant d'une façon différente l'ensemble des coordonnées caractéristiques *des deux systèmes*.

D'après ce qui vient d'être dit, il y a dégénérescence simple chaque fois qu'on associe deux systèmes de même nature, pris à des états énergétiques différents. La dégénérescence est levée en présence de forces perturbatrices, et il se produit un phénomène de battement ou de résonance qui a été pour la première fois analysé par HEISENBERG. A la

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINITÉ CHIMIQUE

différence de la résonance classique, qui résulte d'une identité de fréquences entre les systèmes composants, la résonance quantique se produit quand il y a identité de nature entre ces systèmes, et par suite possibilité de réaliser de deux manières une énergie totale donnée. Tout se passe comme si les deux états en résonance échangeaient alternativement leurs énergies, dont la somme totale reste constante. D'ailleurs d'après la façon même dont a été établie l'équation (11), les états en résonance sont les seuls qui s'influencent mutuellement. Si la fonction ψ correspond à un mélange d'états fondamentaux dont certains ne sont pas dégénérés, ces états évolueront indépendamment des autres, et ne seront nullement modifiés, au premier ordre près, par les effets de résonance entre d'autres états.

6. — Fonctions propres adaptées.

Continuons d'envisager un système simplement dégénéré provenant de la superposition de deux systèmes identiques en nature et limitons-nous au seul niveau d'énergie

$$(23) \quad E = E_1 + E_2,$$

et aux deux fonctions propres correspondantes

$$(24) \quad \Psi_1 = \psi_1\varphi_2, \quad \Psi_2 = \psi_2\varphi_1.$$

On sait d'après SCHRÖDINGER que lorsqu'un état tel que E est dégénéré il possède comme fonctions propres toutes les combinaisons linéaires de deux d'entre elles, de sorte qu'on peut choisir comme fonctions propres fondamentales, outre le couple (Ψ_1, Ψ_2) , l'un quelconque des couples

$$(25) \quad \begin{cases} \Psi_1' = a_{11}\Psi_1 + a_{12}\Psi_2 \\ \Psi_2' = a_{21}\Psi_1 + a_{22}\Psi_2, \end{cases}$$

pourvu qu'il soit veillé à ce que ce couple soit lui aussi normalisé et orthogonalisé (v. formules 6). A chaque problème de perturbation donné, il conviendra d'adapter un choix approprié des fonctions fondamentales Ψ_1' et Ψ_2' , tel que notre méthode de variation des constantes arbitraires donne la meilleure approximation des fonctions fondamentales correctes du problème perturbé. Or il résulte du calcul même de cette approximation que dans la plupart des problèmes pra-

tiques ce ne sont pas les fonctions Ψ_1 et Ψ_2 données par (24) qui répondent le mieux à la question. A cause du fait que la fonction perturbatrice v est toujours *symétrique par rapport aux coordonnées des deux systèmes*, on montre que les fonctions de première approximation les mieux adaptées sont, à des facteurs constants près, les deux combinaisons linéaires *symétrique* et *antisymétrique*

$$(26)_1 \quad \Psi'_1 = \frac{\Psi_1 + \Psi_2}{\sqrt{2}},$$

$$(26)_2 \quad \Psi'_2 = \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{\sqrt{2}},$$

Ce sont ces fonctions (que nous appellerons plus loin Ψ_1 et Ψ_2) auxquelles se réduisent les fonctions fondamentales du problème perturbé quand v tend vers zéro. C'est entre ces fonctions, et non entre les fonctions (24), que se jouera le mécanisme de la résonance quantique. L'emploi de ces nouvelles fonctions est au premier abord moins intuitif et plus compliqué que celui des fonctions (24). Pour ces dernières nous arrivions assez bien à nous imaginer le mécanisme de la résonance quantique comme un passage certain du premier système de l'état 1 à l'état 2, tandis que le second système passe certainement de l'état 2 à l'état 1. La résonance quantique est moins facile à décrire dans le même langage quand on utilise les formules (26), bien qu'évidemment il s'agisse toujours d'une alternance dans la probabilité de certains états. Remarquons d'abord qu'à cause de la définition des c_k (ici égaux à $+\frac{1}{\sqrt{2}}$ et $-\frac{1}{\sqrt{2}}$) la probabilité respective des états Ψ_1 et Ψ_2 dans le mélange normalisé Ψ'_1 , est la même $(\frac{1}{\sqrt{2}})^2 + (\frac{1}{\sqrt{2}})^2 = 1$, et qu'il en est de même dans l'état Ψ'_2 . La différence qui sépare ces états, et que nous avons spécifiée par l'introduction des termes *symétrique* et *antisymétrique*, n'est donc pas une différence expérimentalement saisissable par la seule exploration statistique des états Ψ_1 et Ψ_2 dans le mélange. Cette différence ne peut pas s'interpréter dans le langage des *probabilités*, mais seulement dans celui des *amplitudes de probabilité*. Elle revient à dire que l'amplitude de probabilité de l'état symétrique Ψ'_1 reste la même quand on interchange les deux systèmes composants, tandis que l'amplitude de probabilité de Ψ'_2 change de signe.

Ceci posé, les battements de résonance qui ont lieu entre les états Ψ'_1 et Ψ'_2 ne s'interpréteront plus comme des échanges entre les systèmes

partiels, mais comme des interchanges entre les caractères de symétrie du système total. Cette conception, qui cesse tout à fait d'être intuitive, est par cela même plus conforme à l'esprit de la Mécanique quantique. Lorsque nous parlons de systèmes qui s'échangent (par exemple d'électrons), nous supposons les corps doués d'une individualité qui permet de les reconnaître et de les suivre à travers ces échanges. La Mécanique quantique refuse aux électrons toute individualité de ce genre. Elle ne les caractérise que par leur nombre et non par leur position dans l'espace, aussi la statistique qu'elle leur impose est-elle la statistique de FERMI-DIRAC et non celle de BOLTZMANN. Nous devons donc renoncer sans trop de regret à suivre avec nos conceptions classiques le détail des phénomènes liés à la résonance quantique. L'échange alternatif des états symétriques et antisymétriques est la façon la moins incorrecte dont nous puissions traduire, dans le langage de la théorie classique, les battements dus à la résonance quantique.

Une remarque très importante reste à faire ici. Lorsqu'on décrit, ainsi que nous venons de le faire, les battements quantiques comme des alternances entre états symétriques et antisymétriques, il ne faut pas oublier qu'il s'agit d'une approximation plus ou moins incorrecte. Notre méthode a consisté essentiellement à garder les fonctions propres de l'état primitif pour décrire l'état perturbé, et nous savons que cette hypothèse est artificielle. Elle est assez exactement valable pendant les premiers instants de la perturbation, quand les deux systèmes (primitif et perturbé) se sont assez peu éloignés l'un de l'autre, et nous pouvons conclure du fait que durant cette période les fonctions propres sont l'une symétrique, l'autre antisymétrique, qu'en toute rigueur les fonctions correctes du problème perturbé se divisent aussi à ce moment en une fonction symétrique et une fonction antisymétrique. Or le caractère symétrique ou antisymétrique d'un état ne peut être modifié avec le temps par aucune perturbation, même non infiniment petite, tant que la fonction perturbatrice reste, comme nous l'avons supposé, symétrique par rapport aux deux systèmes. Il s'en suit que les fonctions correctes du problème perturbé demeurent nécessairement et rigoureusement, l'une symétrique, l'autre antisymétrique. Le passage alterné de l'état symétrique à l'état antisymétrique, que nous avons décrit sous le nom de résonance quantique, n'est qu'une apparence résultant de notre convention sur l'emploi des fonctions propres du système initial au lieu de celles du système réel. Bien qu'il y ait dans

le système modifié des battements de résonance entre états symétriques et états antisymétriques fictifs (ce sont les états du système non modifié), les états véritables du système perturbé sont stationnaires, les uns symétriques, les autres antisymétriques.

7. — Echelonnement des énergies.

Revenons un instant aux deux fonctions symétrique et antisymétrique

$$(26) \quad \begin{cases} \Psi_1' = \frac{\Psi_1 + \Psi_2}{\sqrt{2}}, \\ \Psi_2' = \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{\sqrt{2}}, \end{cases}$$

qui représentent les fonctions propres les mieux adaptées à notre problème de perturbation, quand on suppose le système primitif régi par l'équation

$$(27) \quad (\Delta_1 + \Delta_2)\Psi - \frac{8\pi^2}{h^2}(V_1 + V_2)\Psi - \frac{4\pi i}{h}\dot{\Psi} = 0,$$

et le système perturbé régi par la même équation où l'on suppose qu'on a remplacé $V_1 + V_2$ par $V_1 + V_2 + v$.

Dans ce dernier cas, la présence du terme perturbateur v entraîne la disparition de la dégénérescence, c'est-à-dire que l'équation de SCHRÖDINGER comportera deux valeurs propres $E + E_\alpha$, $E + E_\beta$, au lieu de l'unique valeur E . En même temps, les fonctions de première approximation Ψ_1' et Ψ_2' seront complétées par des termes correctifs ψ_1' et ψ_2' . Nous nous demandons auquel des deux niveaux énergétiques $E + E_\alpha$, $E + E_\beta$ il faudra rapporter respectivement $\Psi_1' + \psi_1'$ et $\Psi_2' + \psi_2'$.

La réponse à cette question découle immédiatement de la théorie des équations de STURM-LIOUVILLE, dont l'équation de SCHRÖDINGER n'est qu'un cas particulier. On sait que si l'on classe par ordre croissant les valeurs propres E_1, E_2, E_3, \dots de l'énergie, la valeur E_1 doit être associée à celle des solutions qui n'a pas de ligne ni de surface nodale (solution la plus stable), la valeur E_2 à la solution qui a une seule ligne nodale, et ainsi de suite.

Dans le cas présent, où nous avons deux solutions seulement, Ψ_1' et Ψ_2' ,

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINITÉ CHIMIQUE

c'est évidemment la solution symétrique Ψ'_1 qui ne s'annule jamais et est dépourvue de ligne nodale. C'est donc elle qui correspond à l'énergie la plus faible, c'est-à-dire au terme spectroscopique le plus profond. La solution antisymétrique Ψ'_2 a généralement une ligne nodale et correspond à un niveau spectroscopique plus élevé. Comme les deux niveaux d'énergie $E + E_2$, $E + E_3$ sont l'un légèrement supérieur, l'autre légèrement inférieur au niveau double initial E , on voit que la résonance a toujours pour effet de créer, en présence de forces perturbatrices, un niveau plus profond que le niveau initial, c'est-à-dire de transformer l'état normal en un état encore plus stable,

Des considérations du même genre s'étendent au cas où la dégénérescence, au lieu d'être simple, serait double ou multiple.

8. — L'atome d'hélium.

L'illustration la plus simple des idées qui précèdent nous est fournie par la célèbre théorie de HEISENBERG sur la structure de l'atome d'hélium. On sait que l'ancienne théorie des quanta, sous la forme que lui a donnée BOHR, explique qualitativement et quantitativement d'une manière satisfaisante la formation de l'atome d'hydrogène à partir d'un proton et d'un électron. Sur ce point, la Mécanique quantique n'a pas apporté de perfectionnement essentiel. Mais on sait aussi que, malgré tous leurs efforts de calcul, BOHR et KRAMERS ont échoué dans la construction *a priori* de l'atome d'hélium à partir d'un noyau central et de deux électrons. Nous comprenons aujourd'hui la raison de cet insuccès. BOHR et KRAMERS ont abordé l'étude du problème en le considérant jusqu'à un certain point comme un problème de Mécanique classique, c'est-à-dire en attribuant aux deux électrons de l'atome d'hélium une individualité permanente qui permet de les suivre à travers toutes les complications de leur mouvement. Ils n'ont tenu aucun compte du fait qu'à cause de leur identité de nature les deux électrons sont indiscernables et que s'ils sont intervertis d'une façon brusque nous n'en serons pas avertis physiquement. Or cette possibilité d'interversion ou d'échange est une condition suffisante pour que le problème soit dégénéré. Aux mouvements stationnaires bien déterminés de l'ancienne théorie des quanta se substitueront des batte-

ments de résonance entre les deux états Ψ_1 et Ψ_2 répondant à la même valeur de l'énergie. C'est cette indétermination d'un nouveau genre qui crée la possibilité d'états nouveaux, non prévus par la théorie classique, et qui va nous permettre de calculer les niveaux d'énergie de l'atome d'hélium avec la même précision que ceux de l'atome d'hydrogène.

Nous considérons donc l'atome d'hélium comme formé d'un noyau central de charge $+ze$ et de deux électrons 1 et 2 portant chacun la charge $-e$. Nous faisons abstraction pour commencer de toute interaction (telle que la répulsion électrostatique) entre les électrons 1 et 2, c'est-à-dire que nous n'envisageons d'autre énergie potentielle que l'énergie provenant des attractions de COULOMB entre le noyau et chacun des électrons. L'état ainsi défini est l'état *initial* ou *non perturbé* du système total. On peut considérer ce système comme formé de la superposition des deux systèmes partiels constitués chacun d'un seul électron placé dans le champ de forces du noyau.

L'état *perturbé* sera celui où les deux électrons sont accouplés l'un à l'autre du fait de leurs actions mutuelles. Parmi ces actions, nous n'envisagerons que la répulsion électrostatique, en négligeant les effets électrodynamiques qui sont d'un ordre de grandeur beaucoup moindre. La fonction perturbatrice a donc la forme $\frac{e^2}{r}$, en désignant par r la distance qui sépare les électrons 1 et 2. Nous devons faire ici la remarque que cette énergie n'est pas infiniment petite par rapport aux énergies $V_1 = \frac{ze}{r_1}$, $V_2 = \frac{ze}{r_2}$ qui correspondent aux attractions respectives du noyau sur les électrons 1 et 2. Elle est au contraire du même ordre de grandeur, tout en étant inférieure de moitié en moyenne. Cette circonstance ne saurait nous empêcher d'appliquer notre méthode générale de variation des constantes arbitraires. La petitesse de v n'est intervenue dans nos raisonnements que lorsqu'il s'est agi de préciser à partir de quel moment les différences $E_k - E_l$ sont assez voisines de zéro pour donner lieu à des phénomènes de résonance. C'est elle qui fixe aussi la rapidité de convergence des développements en série qui servent à calculer les fonctions correctrices ψ_1 et ψ_2 devant être ajoutées à Ψ_1 et Ψ_2 ⁽¹⁾. Si v est notable, comme c'est le cas pour l'atome d'hélium,

(1) Nous écrivons ici Ψ_1 et Ψ_2 au lieu de Ψ'_1 et Ψ'_2 (voir formules 26).

il est à craindre que nos fonctions de première approximation Ψ_1 et Ψ_2 soient assez incorrectes et que le calcul des approximations successives doive être poussé jusqu'à un ordre élevé. C'est précisément ce qu'ont montré les calculs d'HEISENBERG, HULLERAAAS, et autres. Mais les conséquences générales que nous allons tirer de la théorie de la résonance quantique demeureront exactes (1).

9. — Les états de l'hélium.

Le système partiel formé par le noyau d'hélium et l'électron 1 est un système hydrogénoïde dont les fonctions propres sont parfaitement connues : elles se déduisent des fonctions propres de l'atome d'hydrogène en remplaçant la charge du proton (+ e) par celle de la particule α (+ 2e). Nous appellerons ces fonctions, classées par ordre croissant des énergies qui leur sont associées, $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots$. Le système partiel associé à l'électron 2 aura les mêmes fonctions propres, mais celles-ci, au lieu de dépendre des coordonnées x_1, y_1, z_1 , dépendront des coordonnées x_2, y_2, z_2 . Elles se distinguent donc des premières, sinon dans l'espace ordinaire (x, y, z), du moins dans l'extension en phase ($x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$) et nous les désignerons par $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$.

Les indications données précédemment nous permettent de dire tout de suite qu'à une combinaison quelconque des indices m et n ($m \neq n$) correspondent deux états de même énergie

$$(28) \quad E = E_m + E_n, \quad E = E_n + E_m,$$

du système total. Ces deux états dégénérés auront en première approximation les fonctions propres

$$(29) \quad \left. \begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{\varphi_m \psi_n + \varphi_n \psi_m}{\sqrt{2}}, \\ \Psi_2 &= \frac{\varphi_m \psi_n - \varphi_n \psi_m}{\sqrt{2}}, \end{aligned} \right\}$$

dont l'une est symétrique, l'autre antisymétrique lorsqu'on échange entre eux les électrons. Cette propriété continuera d'appartenir en

1. Les approximations convergeraient beaucoup plus rapidement si nous avions affaire à un atome de type hélium possédant deux électrons de valence et une charge nucléaire Z très supérieure à 2 (atomes alcalino-terreux).

toute rigueur aux fonctions correctes qui caractérisent l'atome d'hélium réel. Des deux niveaux $E + E_\alpha$ et $E + E_\beta$ en lesquels se scinde le niveau double E , le plus profond, c'est-à-dire le plus stable, sera attaché à l'état symétrique. Un pareil dédoublement aura lieu pour tous les couples de valeurs (m, n) tant que m sera différent de n . Si $m = n$, le niveau E_m reste simple, la fonction Ψ qui lui est attachée est d'après (29) du type Ψ_1 , (symétrique), puisque dans ce cas Ψ_2 s'annule identiquement.

L'interprétation physique des résultats qui précèdent est la suivante :

Si l'atome d'hélium était effectivement constitué sur le modèle que nous avons imaginé, il posséderait non pas une suite, mais deux suites dénombrables de termes spectroscopiques. L'une d'entre elles comporterait des termes tous symétriques, l'autre des termes tous antisymétriques. Des deux termes qui se correspondent dans les deux suites, c'est toujours le terme symétrique qui serait le plus grand. Le système symétrique comporterait d'ailleurs un certain nombre de termes profonds ($m = n$) qui n'ont pas leur analogue dans le système antisymétrique. Le terme le plus grand de tous, celui qui correspond à l'état normal de l'atome, serait le terme symétrique (1, 1).

Les conclusions qui précèdent ne sont que partiellement vérifiées par l'expérience. Pour nous en rendre compte, il suffit de nous rappeler une propriété fondamentale des termes symétriques et antisymétriques qui résulte de la Mécanique ondulatoire. Celle-ci nous apprend que si $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$ sont les fonctions propres (normalisées et orthogonalisées) d'un système quelconque, la probabilité de passage de l'état Ψ_m à l'état Ψ_n (mesurée expérimentalement par l'intensité de la radiation de fréquence $\nu_{m,n} = E_m - E_n$) est proportionnelle à l'élément de matrice P_{mn} , si P désigne le moment électrique du système. On a par définition

$$(30) \quad P = er_1 + er_2,$$

r_i désignant l'élongation de l'électron i par rapport au noyau, et

$$(31) \quad P_{mn} = \int P \Psi_m \Psi_n d\tau,$$

l'intégrale est étendue à toute l'extension en phase du système.

Il est évident qu'à cause de l'identité de nature des électrons la

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINITÉ CHIMIQUE

grandeur P_{mn} doit être invariante pour tout échange de ces électrons. Or il en est évidemment de même pour la fonction P . Si les deux états Ψ_m et Ψ_n sont *tous deux* symétriques ou *tous deux* antisymétriques, l'expression (31) ne changera pas de signe par change des électrons, mais si l'un des états est symétrique, l'autre antisymétrique, la grandeur P_{mn} changera de signe, et comme elle doit rester constante, *elle est nécessairement nulle*. Il y a donc possibilité de combinaison entre deux niveaux symétriques ou deux niveaux antisymétriques, absence de toute combinaison entre niveaux de symétrie contraire. C'est là une *règle de sélection* absolument rigoureuse tant qu'on se limite aux rayonnements ordinaires (rayonnements de dipôles, produits par les variations du moment électrique). Nous devons en conclure que chacun des deux systèmes de termes de l'hélium doit donner lieu à des combinaisons à son intérieur, mais non à des combinaisons avec l'autre système. Ces systèmes se comportent comme sans rapport l'un avec l'autre, l'hélium possédera deux spectres distincts sans raie d'intercombinaison.

Un état de choses semblable à celui que nous venons de prévoir est connu de longue date pour l'hélium. On sait que le spectre de cet élément se compose de deux spectres pratiquement distincts, l'orthohélium et le parhélium. Pourtant ces deux spectres n'ont pas tout à fait le caractère que leur assigne notre théorie. Les termes qui les composent ne se correspondent pas 1 à 1 comme devraient le faire en général des termes symétriques et antisymétriques homologues. On observe au contraire qu'à chaque terme simple de l'un des systèmes (parhélium) correspondent trois termes, c'est-à-dire un terme triple de l'autre système (orthohélium). Expérimentalement cette particularité se manifeste en ce que le spectre du parhélium est un spectre de *simplets*, le spectre de l'orthohélium un spectre de *triplets* (regardés longtemps comme des doublets). Il est donc clair que la théorie de HEISENBERG demande un complément important pour rendre compte exactement des faits.

10. — L'influence du spin.

C'est HEISENBERG lui-même qui a trouvé dans quel sens il fallait chercher l'explication. L'existence de doublets, triplets et multiplets

spectroscopiques est, nous le savons aujourd'hui, étroitement liée à une propriété des électrons que nous avons négligée jusqu'ici, le *spin* électronique s . On désigne sous ce nom le moment de quantité de mouvement propre qui est attaché à tout électron et dont la composante quantifiée suivant un axe quelconque est toujours égale à $\pm \frac{1}{2}$ (en unités $\frac{2\pi}{h}$). A ce moment mécanique est associé un moment magnétique ± 1 (en magnétons de BOHR).

La présence du spin dans les électrons 1 et 2 modifie d'une manière sensible ce que nous avons dit du mécanisme de la résonance quantique. D'abord dans le cas du système partiel hydrogénoïde constitué par le noyau d'hélium et l'électron 1 par exemple, l'effet du spin est de transformer le spectre, qui est du type du spectre de l'hydrogène de BOHR (spectre de simplets), en un spectre du type des spectres alcalins (spectre de doublets). L'écartement des doublets étant toutefois très faible, nous le négligerons, et continuerons à envisager chacun des systèmes partiels comme un système de niveaux simples. De plus, au moment où les deux systèmes partiels s'accouplent, l'énergie mutuelle comportera, outre le terme de répulsion électrostatique dû aux charges des deux électrons, un terme d'interaction magnétique dû aux spins. Si l'on voulait écrire les équations de SCHRÖDINGER correctes relatives soit au système total non perturbé, soit au système perturbé, ces équations auraient une forme explicite beaucoup plus compliquée que les équations (20). On arrive à éviter ces complications mathématiques tout en restant dans le domaine des approximations légitimes grâce à la remarque suivante. Les mouvements orbitaux des deux électrons exercent, par l'intermédiaire de l'énergie perturbatrice $\frac{e^2}{r}$, une influence notable l'un sur l'autre, et il en est de même des deux spins électroniques, par l'intermédiaire de leur accouplement magnétique. Par contre, on peut négliger en première approximation l'influence perturbatrice des spins s_1 et s_2 sur le mouvement orbital soit de l'électron 1, soit de l'électron 2 (1). Alors tout se passe, en première approximation, comme si le système réel (noyau d'hélium + deux électrons avec spin) était la superposition de deux systèmes pratique-

(1) Cette approximation est certainement légitime pour tous les éléments du début du Tableau périodique par lesquels la Spectroscopie apprend que le couplage réel est le couplage normal, Russell-Saunders.

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINITÉ CHIMIQUE

ment indépendants, savoir A (noyau d'hélium + deux électrons sans spin) ; B (les spins des deux électrons). L'état du système réel sera caractérisé, conformément aux principes de la Mécanique quantique, par le produit de deux fonctions propres ψ caractéristiques l'une du système A, l'autre du système B. Les fonctions propres appartenant au système A sont celles qui ont été établies au paragraphe précédent. Les fonctions propres des spins des électrons se classeront elles aussi en deux groupes, un groupe symétrique et un groupe antisymétrique (les mots symétrique et antisymétrique se rapportent ici à un interchange non des coordonnées des électrons 1 et 2, mais de leurs spins). C'est ce qui résulte nécessairement du fait que les spins s , comme les charges e , sont les mêmes pour les deux électrons et que l'état dégénéré qui résulte de cette identité se dissocie en états voisins sous l'influence de l'énergie perturbatrice (symétrique en s_1 et s_2).

Appelons $\psi_1^{\text{él.}}$ et $\psi_2^{\text{él.}}$ les deux fonctions propres symétrique et antisymétrique par rapport aux coordonnées de position des électrons, fonctions caractéristiques du système A. Ces fonctions sont au nombre de deux seulement parce que la dégénérescence d'échange entre les positions des électrons est simple, c'est-à-dire ne donne lieu qu'à deux possibilités. Au contraire les fonctions propres attachées au système B sont au nombre de 4 : il y a en effet 4 possibilités d'échange entre les spins $\pm \frac{1}{2}$ des deux électrons, ce sont celles qui correspondent aux répartitions $(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})$, $(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$, $(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})$, $(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$. Des 4 fonctions ψ attachées à ces 4 états de spin, deux sont manifestement symétriques par rapport aux coordonnées de spin (ce sont la première et la quatrième, qui correspondent respectivement aux spins résultants $+1$ et -1). Les deux fonctions $(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ et $(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})$, qui correspondent toutes deux au spin résultant zéro, ne sont ni symétriques, ni antisymétriques, mais elles caractérisent deux états *dégénérés au point de vue des orientations de spin*, puisqu'il y figure une fois chacune des deux orientations possibles : ces deux états distincts dérivent l'un de l'autre par un simple échange de direction entre les spins. On conçoit qu'entre ces deux états, constitués d'éléments identiques, va se jouer un phénomène de résonance analogue à celui qui se produit entre les distributions des électrons en position (états E_m et E_n de la formule 28). Sous l'effet de leurs actions mutuelles, les spins vont s'orienter alternative-

ment dans le même sens et en sens contraire pour donner lieu en moyenne à deux états de distribution fondamentaux, l'un symétrique l'autre antisymétrique. De ces deux états produits par les battements de spin, l'un (l'état symétrique) va venir s'ajouter aux deux états symétriques précédemment reconnus, et porter à 3 le nombre des états symétriques de spin ; l'autre (l'état antisymétrique) restera simple.

Si maintenant nous combinons multiplicativement les fonctions propres $\psi_1^{\text{él.}}$ et $\psi_2^{\text{él.}}$ avec les 3 fonctions symétriques et avec la fonction antisymétrique de spin, nous aboutissons finalement à 8 fonctions Ψ totales, qui se divisent en deux groupes. Dans le premier groupe, nous aurons 3 fonctions Ψ symétriques à la fois par rapport à l'échange des coordonnées de position des électrons et de leurs spins, 1 seule fonction Ψ antisymétrique ; dans le second groupe, figureront 3 fonctions Ψ antisymétriques, et 1 seule fonction symétrique. De toutes ces fonctions, le *principe de Pauli* ne laisse subsister comme ayant un sens physique que celles qui sont antisymétriques au total, c'est-à-dire 1 fonction du premier groupe, 3 du second. Nous trouvons le résultat qui était exigé par l'expérience, la subdivision du spectre de l'hélium en un spectre de simplets et un spectre de triplets. Entre ces deux systèmes de termes, les intercombinaisons continuent d'être exclues ou d'être très rares, car en première approximation l'élément de matrice P_{mn} qui mesure la probabilité de la transition $m \rightarrow n$ restera nul si l'un des termes dérive d'une fonction électronique symétrique, l'autre d'une fonction électronique antisymétrique (orthohélium et parhélium). La présence des fonctions multiplicatives de spin ne change rien au résultat que nous avons établi plus haut, tant que la perturbation produite par le spin sur le mouvement orbital de l'électron demeure insignifiante. Cette circonstance se produit pour l'hélium et pour tous les éléments légers où le couplage du mouvement orbital avec le spin est faible, et où la séparation des multiplets qui en résulte est petite. Pour les éléments lourds comme le mercure, où la séparation des triplets est très considérable, les mêmes considérations ne sont plus valables : les raies d'intercombinaison telles que $1^1S_0 - 2^3P_1$ y prennent une importance considérable (raie 2536 du mercure), tandis que l'unique raie d'intercombinaison de l'hélium est la raie faible $\lambda = 585 \text{ \AA}$, découverte par LYMAN et de même symbole que la raie de résonance du mercure.

II. — Contrôle expérimental.

Les considérations qui précèdent montrent que la division du spectre de l'hélium en deux systèmes de termes sans combinaison entre eux s'explique qualitativement par la théorie de la résonance de HEISENBERG. Il suffit de faire deux applications successives de cette théorie d'abord à la résonance de position des électrons (résonance grosse), puis à la résonance de spin (résonance fine). La première de ces résonances explique la séparation des niveaux en deux groupes nettement tranchés, la seconde permet de comprendre pourquoi l'un des groupes (orthohélium) a une structure fine triple, l'autre (parhélium) une structure simple. Mais la Mécanique ondulatoire ne se contente pas de cette description qualitative des phénomènes. Son véritable intérêt est que, par la méthode d'approximation esquissée ci-dessus, elle permet de calculer quantitativement avec une précision aussi grande qu'on le veut, à partir des fonctions propres de l'hydrogène, les niveaux énergétiques de l'hélium.

Les premières vérifications, qui ont été faites par HEISENBERG lui-même, ont montré que même en se limitant à des approximations grossières, on obtient un ordre de grandeur assez satisfaisant. Nous pouvons chercher par exemple à calculer *a priori* l'écart en fréquence des termes correspondants du système des simplets et du système des triplets soit pour l'hélium, soit pour d'autres atomes construits sur le type de l'hélium, par exemple Li^+ . En écrivant les termes spectroscopiques sous la forme classique

$$(33) \quad W = \frac{R\hbar Z^2}{(n + \delta)^2}$$

où δ désigne la « correction de RYDBERG », nous pourrions évaluer l'écart des niveaux qui nous intéressent d'après la différence $\Delta\delta$ des valeurs de cette correction. Les nombres expérimentaux sont connus par la Spectroscopie avec une précision extrême. Les nombres théoriques ont été calculés par HEISENBERG en déterminant par un calcul d'approximations les différences $E_\alpha - E_\beta$ des énergies des deux niveaux perturbés. On n'a pas fait intervenir dans ce calcul la résonance des spins. Malgré cette cause d'erreur, les nombres théoriques portés dans le tableau ci-dessous montrent une allure qui suit fidèlement celle des

LÉON BLOCH

nombre expérimentaux. L'accord quantitatif est bien meilleur pour Li^+ que pour He, pour la raison déjà signalée (p. 325), savoir que les formules convergent d'autant plus rapidement que la charge nucléaire est plus grande.

TABLEAU DES $\Delta\delta$

	$2^3\text{P} - 2^1\text{P}$	$3^3\text{P} - 3^1\text{P}$	$3^3\text{D} - 3^1\text{D}$	$4^3\text{D} - 4^1\text{D}$	
He	calc.	0,061	0,067	0,00069	0,00096
	obs.	0,075	0,079	0,00044	0,00063
Li^+	calc.	0,061	0,063	0,0013	0,0017
	obs.	0,067	0,069	0,0010	0,0014

Les calculs de HEISENBERG ont été repris et considérablement perfectionnés par HYLLEAAS, qui a poussé l'approximation jusqu'à un ordre très élevé et a tenu compte de différents termes de correction. Les résultats de ces calculs, confirmés par ailleurs (VINTI, ECKHART, etc.) peuvent se résumer ainsi : la théorie de HEISENBERG, lorsqu'on pousse les calculs suffisamment loin, fait connaître les niveaux énergétiques de l'hélium avec une précision égale à celle de l'expérience. Les valeurs expérimentales des termes les plus profonds du parhélium et de l'orthohélium sont 1,45175 et 1,0876 (en unités Rh). Au lieu de ces nombres, les calculs de HYLLEAAS donnent 1,45162 et 1,0862. On voit que l'écart entre les termes calculés et observés est de l'ordre de $1/10000^e$ ou de $1/1000^e$, et la manière même dont le calcul a été conduit donne à penser que la limite des approximations serait exactement égale au nombre expérimental. Il est donc permis de dire que la théorie de la résonance quantique explique d'une façon complète la structure de l'hélium et de son spectre, comme l'ancienne théorie de BOHR expliquait sans résidu le spectre de BALMER de l'hydrogène. L'importance de ce résultat provient non seulement de ce qu'il supprime une des principales difficultés opposées longtemps à la théorie des quanta, mais de ce qu'il offre une perspective nouvelle pour résoudre, par des

méthodes similaires, les problèmes plus compliqués de la formation des atomes lourds et de la formation des molécules.

12. — La molécule d'hydrogène.

Nous laisserons de côté les diverses tentatives faites par HARTREE, FERMI, SLATER, et autres, pour édifier une théorie de la synthèse des atomes lourds. Il nous paraît plus important, pour la compréhension des phénomènes de la résonance quantique, d'appliquer, comme l'ont fait HEITLER et LONDON, les idées de HEISENBERG à l'explication de la synthèse de la molécule la plus simple de toutes, la molécule d'hydrogène. Le remarquable succès obtenu dans ce cas type par HEITLER et LONDON indique clairement que la résonance quantique est à la base d'un groupe très étendu de phénomènes d'affinité chimique.

Puisque la structure et les états quantiques de l'atome d'hydrogène nous sont aujourd'hui parfaitement connus, il est naturel de chercher si la molécule d'hydrogène, considérée comme un assemblage de deux atomes, ne serait pas le système stable résultant, par les seules lois de la Mécanique quantique, de la juxtaposition de deux atomes constitutifs. Pour que le problème ainsi posé ait un sens, il faut que nous précisions dans quel état se trouvent les deux atomes que nous juxtaposons. Il est tout indiqué d'admettre d'abord, comme l'ont fait HEITLER et LONDON, que les deux atomes sont à l'état normal (état quantique $n = 1$ de BOHR), ce qui implique que les deux systèmes composants sont parfaitement identiques. Si l'un des deux atomes était à l'état excité, l'autre à l'état normal, notre problème ne serait plus un problème d'interaction entre éléments identiques, c'est-à-dire un problème de simple résonance d'échange. La résonance d'échange pure correspond au cas de la formation de molécules strictement *homo-polaires* ; la genèse des molécules à atomes partiellement excités ou ionisés (molécules *semi-polaires* ou *hétéro-polaires*) doit se traiter par des méthodes légèrement différentes où la résonance quantique entre en jeu d'une façon plus compliquée (voir plus loin § 18).

Prenons donc deux atomes d'hydrogène normaux et plaçons-les à une distance fixe R l'un de l'autre (distance mesurée par l'écart des noyaux). La distance R est supposée maintenue par une contrainte

extérieure, de sorte qu'elle jouera le rôle d'un paramètre constant dans nos calculs. Nous nous proposons de rechercher, connaissant les niveaux d'énergie E_0 des deux atomes, quels sont les niveaux d'énergie du système composé. Si R est très grand, l'énergie totale est évidemment la somme $2E_0$ des énergies partielles, sans terme d'énergie mutuelle. Mais si R est suffisamment petit pour être comparable avec le rayon de la première orbite atomique de BOHR ($a_0 = 0,532$ A), les forces perturbatrices entre les deux atomes entreront en jeu, et entre ces deux systèmes identiques la résonance quantique se manifestera. Nous savons à l'avance que le niveau dégénéré $2E_0$ se subdivisera en deux niveaux voisins, $2E_0 + E_x$, $2E_0 + E_y$, l'un supérieur, l'autre inférieur à $2E_0$.

Chacun de ces niveaux sera fonction de R , et sa stabilité dépendra du mode de variation qu'il présente par rapport à R . Si l'énergie $2E_0 + E_x$ par exemple diminue quand R diminue, c'est qu'il existe une énergie potentielle attractive entre les deux atomes, et ceux-ci tendront à se rapprocher dès qu'on supprime la contrainte qui maintient R constant. Si $2E_0 + E_x$ augmente quand R diminue, il y a répulsion. Si pour une valeur déterminée de R l'énergie potentielle mutuelle est minimum, la configuration correspondante est stable, les atomes H forment une molécule H_2 . Dans le cas où aucun minimum ne se présente, aucune position relative n'est stable, et les deux atomes se repoussent indéfiniment sans former de molécule, ou bien s'attirent jusqu'à former un atome unique. Disons tout de suite que les calculs de HEITLER et LONDON montrent que la solution $2E_0 + E_x$ est du premier type, la solution $2E_0 + E_y$ du second. Des deux modes d'approche qu'on peut réaliser entre deux atomes d'hydrogène normaux, l'un conduit à une molécule homopolaire, identique à la molécule H_2 réelle, l'autre à un choc élastique avec répulsion.

13. — Calcul des intégrales.

La marche des calculs est de tous points semblable à celle qui a été décrite dans la théorie de l'atome d'hélium de HEISENBERG. La fonction perturbatrice a ici la forme

$$(34) \quad v = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{b_2}}$$

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINITÉ CHIMIQUE

en appelant r_a , par exemple la distance de l'électron 1 et du noyau a .

Les fonctions propres ψ attachées au noyau a et φ attachées au noyau b ne nous intéressent que par leur facteur fonction de la distance r (et non par leurs facteurs dépendant des angles polaires). On peut écrire par exemple lorsque l'électron 1 est supposé attaché au noyau a , l'électron 2 au noyau b ,

$$(35) \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{r_a}{a_0}}, \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{r_b}{a_0}}$$

A la différence de ce qui se produisait dans le cas de l'atome d'hélium, les fonctions ψ_1 et φ_2 diffèrent non seulement dans l'extension en phase (par les coordonnées électroniques $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$), mais aussi dans l'espace ordinaire (par les paramètres nucléaires X_1, Y_1, Z_1 ou X_2, Y_2, Z_2). On s'explique ainsi qu'il y ait dégénérescence pour deux atomes d'hydrogène pris dans *le même* état quantique (état normal par exemple) alors que dans le cas de l'hélium l'état $m = n$ n'est pas dégénéré.

Les fonctions Ψ_1 et Ψ_2 du système total qui entrent en résonance seront en première approximation les deux fonctions symétrique et antisymétrique

$$(36) \quad \begin{cases} \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\psi_1\varphi_2 + \psi_2\varphi_1). \\ \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\psi_1\varphi_2 - \psi_2\varphi_1) \end{cases}$$

La grandeur S est définie par l'intégrale étendue à toute l'extension en phase

$$(37) \quad S = \int \psi_1\varphi_1\psi_2\varphi_2 d\tau_1 d\tau_2.$$

Quant aux *énergies de perturbation* E_α et E_β correspondant aux solutions Ψ_1 et Ψ_2 , elles s'écriront

$$(38) \quad \begin{cases} E_\alpha = E_{11} - \frac{(E_{11}S - E_{12})}{1 + S} \\ E_\beta = E_{11} + \frac{(E_{11}S - E_{12})}{1 - S} \end{cases}$$

les grandeurs E_{11} et E_2 ayant respectivement pour valeur

$$(39) \quad E_{11} = \int \left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \left(\frac{\psi_1^2 \varphi_2^2 + \psi_2^2 \varphi_1^2}{2} \right) - \left(\frac{e^2}{r_{a_1}} + \frac{e^2}{r_{b_2}} \right) \frac{\psi_2^2 \varphi_1^2}{2} - \left(\frac{e^2}{r_{a_2}} + \frac{e^2}{r_{b_1}} \right) \frac{\psi_1^2 \varphi_2^2}{2} d\tau_1 d\tau_2.$$

$$(40) \quad E_{12} = \int \left(\frac{2e^2}{r_{12}} + \frac{2a^2}{R} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{b_2}} \right) \frac{\psi_1 \varphi_1 \psi_2 \varphi_2}{2} \cdot d\tau_1 d\tau_2.$$

La première de ces intégrales, qui contient les carrés des ψ et des φ peut s'interpréter dans le langage statistique comme mesurant la *valeur moyenne* de l'énergie potentielle résultant des *forces de Coulomb* qui s'exercent entre les noyaux et les électrons. La deuxième intégrale n'a pas d'analogue dans les idées classiques ; c'est une *intégrale d'échange* impliquant des termes rectangles par rapport aux amplitudes de probabilité d'états différents.

Le calcul complet de E_{11} conduit au résultat suivant :

$$(41) \quad E_{11} = \frac{e^2}{a_0} e^{-\frac{2R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{R} + \frac{5}{8} - \frac{3}{4} \frac{R}{a_0} - \frac{1}{6} \frac{R}{a_0^2} \right).$$

Celui de E_{12} , qui ne peut être effectué qu'approximativement, conduit à une limite supérieure de forme assez voisine. De toutes façons, on voit que les énergies de perturbation E_α et E_β contiennent le facteur $\frac{e^2}{a_0} e^{-\frac{2R}{a_0}}$. Comme la fréquence des battements de résonance est, nous le savons, égale à

$$(42) \quad \frac{E_\alpha - E_\beta}{h}$$

on voit que cette fréquence est affectée du même facteur. Pour les grandes valeurs de R , elle sera donc extraordinairement faible : les fonctions Ψ_1 et Ψ_2 , ou, si l'on préfère, les électrons 1 et 2, n'échangeront leurs rôles que très rarement. Lorsque les atomes se rapprochent jusqu'à une distance comparable à a_0 , les échanges deviennent sensibles, chacun des électrons 1 et 2 pouvant alternativement être considéré comme associé au noyau a ou au noyau b . On notera que les distances désignées ici comme *grandes* sont les distances moyennes des atomes dans la théorie cinétique des gaz ($3,3 \cdot 10^{-7}$ cm.). Pour des distances de cet ordre, deux atomes d'hydrogène n'échangent leurs électrons qu'une fois en 10^{30} années. Pour des distances 10 fois plus petites, comme celles qui se rencontrent dans les réseaux cristallins.

(3.10^{-8} cm. par exemple), un échange est à prévoir toutes les 10^{-10} sec. On voit combien le phénomène de résonance est sensible aux variations les plus faibles de la distance, et on comprend que s'il est négligeable dans les gaz sous les conditions normales il puisse jouer un rôle prépondérant dans tous les états condensés de la matière. Les échanges d'électrons se produisent alors non seulement entre atomes voisins, mais entre groupes d'atomes voisins. A ce point de vue, les forces de cohésion de la matière se présentent comme une généralisation des forces attractives qui expliquent la formation des molécules homopolaires.

14. — Questions de stabilité.

Il nous reste à discuter séparément la stabilité en fonction de R des deux solutions trouvées ci-dessous, dont les énergies de perturbation sont E_α et E_β . Cette discussion a été faite par HEITLER et LONDON en utilisant un mode de représentation graphique. A l'aide de la formule (41) on peut construire graphiquement E_{11} en fonction de R , et les limites supérieures trouvées pour E_{12} permettent de construire aussi approximativement les courbes relatives à cette grandeur.

La fig. (1) fait voir le tracé exact de la courbe $E_{11} = f(R)$ et les tracés très approchés des courbes E_α et E_β . On voit que si l'énergie de COULOMB existait seule, elle donnerait lieu à un minimum peu accusé, qui correspondrait à la formation d'une molécule peu stable. L'intervention de l'énergie d'échange E_{12} dédouble très fortement la courbe E_{11} en donnant deux courbes E_α et E_β de formes très accusées et très différentes. La courbe E_α présente un minimum profondément marqué, qui correspond à l'état d'équilibre de la molécule H_2 . La courbe E_β va en décroissant continuellement, elle ne correspond à la formation d'aucune molécule stable, mais au choc élastique de deux atomes d'hydrogène qui se repoussent suivant la loi de forces de VAN DER WAALS.

C'est là le résultat essentiel du calcul de HEITLER et LONDON. Le travail de ces physiciens montre que l'action mutuelle de deux atomes d'hydrogène à l'état normal n'est pas univoque et bien déterminée comme l'imaginait la Mécanique classique. A cause de la dégénérescence liée à l'identité des deux systèmes en présence, les deux atomes

d'hydrogène peuvent réagir l'un sur l'autre suivant deux modes essentiellement distincts. La probabilité pour que l'un ou l'autre de ces modes se réalise effectivement dépend des conditions expérimentales choisies. A défaut de toute indication sur ces conditions particulières, les deux modes ont des probabilités statistiques égales. Dans le premier de ces modes, l'approche des deux atomes se fait suivant une loi rigoureusement symétrique, dans le second suivant une loi antisymétrique. La première loi conduit à un état d'équilibre stable corres-

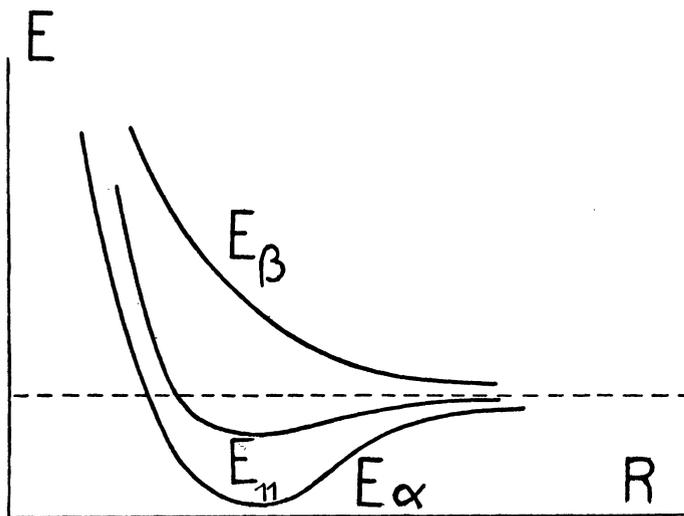


Fig. 1.

pondant à la formation d'une molécule chimique, la seconde conduit à un choc élastique régi par des forces répulsives de nature physique. Or d'après leur genèse même, ces deux modes sont deux cas particuliers d'un problème unique. Il n'y a donc aucune différence de nature entre le cas chimique et le cas physique. Les forces d'affinité ou de valence chimique qui donnent la stabilité à la molécule d'hydrogène sont de même nature que les forces purement physiques qui créent la pression interne dans le gaz hydrogène (forces de VAN DER WAALS). Elles dérivent toutes deux de l'énergie d'échange conformément à la Mécanique quantique et manifestent deux types différents de cette énergie suivant les conditions où l'on s'est placé ⁽¹⁾.

(1) L'intégrale d'échange E_{11} prédomine sur l'intégrale de Coulomb E_{12} dans le cas de la molécule d'hydrogène à l'état normal. Il peut en être autrement, comme l'a montré Bartlett, pour certains états excités.

Les considérations qui précèdent confirment très étroitement l'analogie qui existe entre le problème de la molécule d'hydrogène et celui de l'atome d'hélium. Ces deux problèmes présentent une dégénérescence simple au point de vue électronique, et conduisent à une séparation des termes spectraux en deux catégories sans combinaison mutuelle. Nous avons insisté plus haut sur la non-combinaison entre le spectre du parhélium et le spectre de l'orthohélium, spectres qui possèdent, à cause de l'intervention du spin électronique, l'un le caractère de simplets, l'autre le caractère de triplets. Le spin électronique produit une séparation du même genre dans le spectre moléculaire ou spectre à raies nombreuses de l'hydrogène. Les travaux de FULCHER, RICHARDSON, MECKE, FINKELNBURG, etc., ont montré nettement que le spectre de bandes ou spectre secondaire de l'hydrogène comporte deux séries de termes sans intercombinaison, des termes de simplets et des termes de triplets. Bien que les termes de triplets n'aient pas jusqu'ici été dissociés expérimentalement en trois termes, les recherches récentes instituées par RICHARDSON et WILLIAMS (1) avec des appareils à haut pouvoir résolutoire ne laissent aucun doute sur la possibilité de cette séparation. Le spectre de simplets est, comme dans le cas de l'hélium, celui qui contient les niveaux énergétiques les plus profonds, c'est-à-dire le terme fondamental $1^1\Sigma$ de H_2 .

Ajoutons que les calculs institués par HEITLER et LONDON et poussés d'une manière plus approfondie par leurs successeurs (CONDON, SUGIURA, WANG, etc.), ont montré que la valeur absolue du terme $1^1\Sigma$ et de divers autres peut se déterminer par approximations successives à l'aide de procédés semblables à ceux qui ont servi à HYLLERAAS dans le cas de l'hélium. Les valeurs absolues du potentiel d'ionisation, de la chaleur de dissociation et du moment d'inertie de la molécule H_2 normale ont pu de la sorte être établies *a priori* en partant des constantes atomiques. L'accord quantitatif entre le calcul et l'expérience est ici encore une bonne confirmation des idées de HEISENBERG sur la résonance quantique.

Il y a plus. Non seulement la solution stable (symétrique) qui conduit à la molécule homopolaire H_2 se trouve confirmée par toutes les mesures faites sur le spectre de bandes de l'hydrogène, mais la solution instable (antisymétrique) peut aussi se manifester à nous spectroscopiquement par des propriétés particulières. Une molécule d'hydrogène

(1) *Nature*, t. CXXVII, p. 481, 1931.

qui se trouve portée du niveau normal $1^1\Sigma$ sur ce niveau instable $1^3\Sigma$ subira la dissociation en atomes normaux avec *absorption d'un spectre continu* ; si la transformation se fait en sens inverse, il y aura *émission du même spectre continu*⁽¹⁾. Or le spectre continu moléculaire de l'hydrogène est connu, et les conditions où il se produit avec intensité ont été étudiées avec le plus grand soin. L'étude de la répartition des intensités dans ce spectre donne beaucoup de poids à l'hypothèse proposée d'abord par WINANS et STUECKELBERG⁽²⁾, que le spectre continu de l'hydrogène moléculaire possède comme niveau électronique supérieur le niveau instable prévu par HETTLER et LONDON. Il est même probable que des émissions et absorptions continues ont lieu chaque fois qu'il y a passage, dans un sens ou dans l'autre, du niveau instable $1^3\Sigma$ à d'autres niveaux que le niveau fondamental.

15. — Objections et contrôle.

Comme on le voit, la théorie de la résonance donne une image très satisfaisante des conditions de formation ou de destruction des molécules homopolaires. Il ne faut pas oublier pourtant que cette théorie, sous la forme où elle a été donnée par HETTLER et LONDON est une théorie de 1^{re} approximation, valable seulement pour les grandes valeurs de R, c'est-à-dire lorsque la fonction perturbatrice est petite par rapport aux attractions de COULOMB. Une approximation plus serrée, qui tient compte des effets du second ordre, a été calculée par WANG et lui a fourni comme énergie d'interaction la valeur

$$(43) \quad W_2 = - \frac{243}{28} \frac{e^2 a_0^5}{R^6}.$$

Il est facile de voir que sous cette forme l'interaction de deux atomes d'hydrogène normaux placés à la distance R l'un de l'autre est susceptible de s'interpréter dans le langage classique comme

(1) Les spectres seront continus, parce que la possibilité d'une dissociation en atomes animés de vitesses variables enlève tout caractère précis à la quantification des transitions.

(2) WINANS et STUECKELBERG, *Proc. Nat. Acad.*, t. XIV, p. 807, 1928.

l'action de deux doublets mutuellement polarisés dans le champ l'un de l'autre avec un moment de polarisation donné par la formule

$$(44) \quad \mu = 0,98 ea_0.$$

Mais une remarque plus importante suggérée par la formulé (43) est que, si l'on tient compte des termes du second ordre, l'attraction des deux atomes d'hydrogène varie comme $\frac{1}{R^6}$, tandis qu'en première approximation, comme nous l'avons vu, cette attraction diminue comme $e^{-\frac{2R}{a_0}}$, c'est-à-dire qu'elle semble d'un ordre de grandeur incomparablement plus petit. Même aux très grandes distances, l'approximation de HEITLER et LONDON n'est donc pas parfaitement satisfaisante ; il faut y ajouter un terme algébriquement petit, qui donne la mesure des attractions de VAN DER WAALS. Aux faibles distances, voisines de l'écartement vrai correspondant à l'équilibre moléculaire, l'approximation de HEITLER et LONDON est certainement plus mauvaise encore. Mais il est raisonnable d'admettre qu'aux distances moyennes il existe une zone de valeurs de R pour lesquelles l'approximation du premier ordre donne fidèlement l'allure générale des phénomènes, et ceci suffit pour qu'il soit légitime de classer les deux solutions de notre problème en une solution stable et une solution instable, susceptibles d'être suivies par continuité, l'une jusqu'à la position de formation moléculaire, l'autre jusqu'à la dissociation complète en atomes.

La difficulté qui vient d'être signalée donne un grand intérêt aux calculs de contrôle qui ont été effectués par CONDON. Ce physicien fait intervenir la dégénérescence quantique d'une façon un peu différente de celle qui a été suivie ci-dessus.

Au lieu de considérer comme systèmes partiels (qui constituent par leur juxtaposition la molécule d'hydrogène) deux atomes isolés à l'état normal, CONDON envisage les deux systèmes formés par un seul électron gravitant autour de deux noyaux fixes : il y a parallélisme complet avec le cas de l'hélium, où nous avons pris comme système partiels des systèmes à un seul électron gravitant autour du noyau. Le système partiel envisagé par CONDON est l'ion moléculaire H_2^+ . Ce système a été étudié de très près par les méthodes de la mécanique ondulatoire, particulièrement par BURRAU, qui a trouvé les valeurs propres E_k de

l'énergie et les fonctions propres ψ_k correspondantes (évaluées d'une façon approximative). En partant de ces éléments, CONDON a reconstruit la molécule d'hydrogène en appliquant des calculs de résonance semblables à ceux qu'ont utilisés HEITLER et LONDON. Il est très remarquable que malgré la différence des points de départ les valeurs finales vers lesquelles convergent les approximations sont très sensiblement les mêmes que chez WANG. Ce dernier auteur trouve pour la valeur de l'énergie totale dans l'état normal 2,278 R (R = Constante de RYDBERG). SUGIURA donne 2,24 R, CONDON 2,325 R. La valeur expérimentale est de 2,326 R.

L'emploi des fonctions propres du système formé par deux centres fixes et un seul électron a été généralisé avec un succès notable par HUND et par LENNARD-JONES.

16. — Le problème de la molécule d'hélium.

Il est très intéressant de rechercher avec HEITLER et LONDON si la théorie de la résonance quantique s'applique à deux atomes d'hélium aussi bien qu'à deux atomes d'hydrogène, c'est-à-dire si l'on doit prévoir également la possibilité d'une *molécule* d'hélium stable.

Nous partons à cet effet de deux atomes d'hélium à l'état normal 1^1S , dont chacun comporte deux électrons. Soient comme précédemment ψ_{ik} et φ_{ij} les fonctions propres de chacun des deux atomes quand les deux électrons i et k sont associés au noyau 1, les électrons j et l au noyau 2 ($i \neq j \neq k \neq l = 1, 2, 3, 4$). Les fonctions ψ_{ik} et φ_{ij} sont symétriques par rapport à leurs indices, puisque l'état fondamental de l'atome d'hélium est, comme l'a montré HEISENBERG, symétrique par rapport aux coordonnées de position des électrons. A cause de cette symétrie, les fonctions Ψ relatives au système total (deux atomes à très grande distance) se réduisent à 6 produits indépendants

$$(45) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \psi_{12}\varphi_{34} & \psi_{34}\varphi_{12} \\ \psi_{13}\varphi_{42} & \psi_{42}\varphi_{13} \\ \psi_{14}\varphi_{23} & \psi_{23}\varphi_{14} \end{array} \right.$$

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINITÉ CHIMIQUE

sur lesquels 4 seulement sont à conserver, car les deux électrons associés au même noyau doivent, d'après le principe de PAULI, avoir des spins antiparallèles, ce qui exclut par exemple les combinaisons d'indices 13 et 24 quand on admet les autres. Nous substituons donc au tableau (45) le tableau simplifié

$$(46) \quad \begin{pmatrix} \psi_{12}\varphi_{34} & \psi_{34}\varphi_{12} \\ \psi_{14}\varphi_{23} & \psi_{23}\varphi_{14} \end{pmatrix}$$

dont nous n'utiliserons que les combinaisons linéaires

$$(47) \quad \begin{cases} \Psi_1 = \psi_{12}\varphi_{34} + \psi_{34}\varphi_{12} & \Phi_1 = \psi_{12}\varphi_{34} - \psi_{34}\varphi_{12} \\ \Psi_2 = \psi_{14}\varphi_{23} + \psi_{23}\varphi_{14} & \Phi_2 = \psi_{14}\varphi_{23} - \psi_{23}\varphi_{14} \end{cases}$$

Ces combinaisons linéaires sont les unes symétriques, les autres antisymétriques par rapport à un échange simultané des deux électrons équivalents 1 et 3, 2 et 4. Ce sont elles qui sont les fonctions de 1^{re} approximation les mieux adaptées à notre problème de perturbation, où la fonction perturbatrice

$$(48) \quad v = \frac{4e^2}{R} - \sum_{i,k=1}^{i,k=4} \left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ai}} - \frac{1}{r_{bk}} \right)$$

est symétrique par rapport à l'ensemble des 4 électrons. Un calcul simple, assez semblable à celui qui a été fait dans le cas de l'hydrogène, montre alors que le système de deux atomes d'hélium à la distance R l'un de l'autre est triplement dégénéré. Cette dégénérescence est partiellement levée en présence des forces perturbatrices, qui séparent le niveau primitif quadruple en 4 niveaux α , β , γ , δ . A ces 4 niveaux correspondent, en première approximation, les fonctions propres

$$(49) \quad \Psi_1 + \Psi_2, \quad \Psi_1 - \Psi_2, \quad \Phi_1, \quad \Phi_2$$

dont la première seule est symétrique, toutes les autres sont antisymétriques (1).

On pourrait penser que la fonction $\Psi_1 + \Psi_2$, attachée au niveau α qui est symétrique et dépourvue de lignes nodales, représente un état moléculaire stable. Il n'en est rien, comme le montre une discussion facile appuyée sur le principe de PAULI. Admettons, d'après ce prin-

(1) Les fonctions Φ_1 et Φ_2 correspondent encore en 2^e approximation à une même valeur de l'énergie et forment par suite un couple de niveaux simplement dégénérés.

cipe, que la fonction caractéristique d'un état quelconque doit toujours être antisymétrique quand on intervertit deux électrons à spins parallèles (et symétrique quand on intervertit deux électrons à spins opposés). On constate aisément que sous cette condition, des 4 solutions $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, trouvées plus haut, seule la solution β est admissible physiquement. Or c'est à elle que correspond non pas l'énergie la plus petite, mais l'énergie la plus grande. La courbe figurative qui lui convient est de tous points semblable à la courbe E_β de la figure 1. En d'autres termes deux atomes d'hélium normaux, à la différence de deux atomes d'hydrogène normaux, ne peuvent réagir l'un sur l'autre que suivant un seul mode, et ce mode est le mode instable correspondant au choc élastique. C'est bien le résultat classique de la Chimie, qui regarde l'hélium et tous les gaz rares comme des gaz purement atomiques, à l'intérieur desquels s'exercent les actions de VAN DER WAALS, mais sans formation de molécules homopolaires.

Bien entendu, les considérations précédentes sont soumises, comme dans le cas de l'hydrogène, à l'objection qu'elles reposent sur un calcul de première approximation, et qu'elles pourraient se trouver en défaut si l'approximation était poussée plus loin. Nous ne pensons pas que cette objection soit décisive, les approximations faites ici étant moins grossières que dans le cas de l'hydrogène, à cause de la charge accrue du noyau.

17. — Hélium moléculaire.

L'existence de l'hélium moléculaire, de formule He_2 , que les chimistes se sont longtemps refusés à reconnaître, a été démontrée avec une entière certitude par les spectroscopistes. Dans les tubes à décharge, sous des conditions d'excitation convenables, l'hélium donne un spectre extrêmement intense, très différent des spectres de raies caractéristiques du parhélium et de l'orthohélium. C'est un *spectre de bandes* nettement caractérisé, à structure large et aisément résoluble, qui sert de transition entre le spectre de bandes de H_2 et les spectres de bandes des gaz usuels. Tous les spectres de bandes sont des spectres moléculaires, et celui de l'hélium ne fait pas exception à la règle. L'analyse détaillée de la structure rotatoire des bandes (CURTIS) a permis de

démontrer que le véhicule du spectre est bien la molécule diatomique He_2 , dont nous connaissons à présent le moment d'inertie et la chaleur de formation. L'hélium, qui ne forme pas de molécules dans les conditions usuelles, est donc susceptible de former des molécules relativement stables dans des conditions électriques convenablement choisies.

Ce fait expérimental nouveau ne doit pas être opposé aux théories de la résonance quantique esquissées ci-dessus. Ces dernières n'ont été établies que pour deux atomes d'hélium à l'état normal $1S$, nous avons réservé la possibilité d'actions différentes lorsque l'un ou l'autre des deux atomes est dans un état excité. C'est précisément ce qu'il est naturel de supposer dans le phénomène de la décharge électrique. Nous savons expérimentalement, par un examen du spectre de raies émis par un tube à hélium, que les atomes de ce gaz s'y trouvent en grand nombre portés à des niveaux énergétiques supérieurs au niveau normal, et particulièrement sur le niveau de résonance 2^3S , dont nous savons qu'il est métastable. On conçoit très aisément que des atomes métastables, portés à un certain degré d'excitation, subissent des collisions assez fréquentes avec des atomes normaux pour que la probabilité d'une combinaison apparaisse. La valeur numérique de cette probabilité ne pourra être calculée que par la Mécanique quantique, à l'aide d'une méthode qui est la généralisation de la méthode indiquée ci-dessus. La stabilité ou l'instabilité des produits de la réaction dépendra encore de la petitesse ou de la grandeur des énergies propres du système résultant, réserve faite pour les restrictions *a priori* imposées par le principe de PAULI. L'existence physique de la molécule He_2 , et des nombreuses molécules homopolaires qui ont été reconnues spectroscopiquement (Hg_2 , Cd_2 , Zn_2 , Na_2 , K_2 , etc.) rentre ainsi dans le cadre des prévisions de la Mécanique quantique.

Une remarque d'une portée générale demande à être faite ici. Les possibilités d'existence d'un *système atomique* sont fixées par le principe de PAULI. Les possibilités d'existence d'un *système moléculaire* ne peuvent pas être fixées d'une façon aussi rigoureuse, puisque les *assemblages moléculaires* qui constituent les corps macroscopiques échappent complètement au principe de PAULI pour tomber sous les lois de la Mécanique classique. Nous pouvons rechercher ce qui doit subsister des règles d'exclusion de PAULI lorsqu'on les applique à une molécule diatomique. Le théorème des invariants adiabatiques permet

de répondre à la question. D'après ce théorème, les configurations permises dans le système moléculaire doivent se transformer sans changement de nombres quantiques en configurations permises du système atomique constitué par la fusion des deux noyaux d'abord distincts. Ainsi la molécule d'hydrogène H_2 se transforme adiabatiquement en un système semblable à l'atome d'hélium normal He : les deux systèmes H_2 et He sont donc admissibles au même titre. Par contre les solutions $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ que nous avons rencontrées plus haut dans le problème théorique de la molécule d'hélium doivent être rejetées toutes les quatre en ce qui concerne la possibilité d'une synthèse de He_2 : elles conduiraient adiabatiquement à un noyau atomique possédant 4 électrons dans la couche K. Si l'un des atomes d'hélium est à l'état excité, He' , la molécule He_2 devient au contraire possible, car l'atome unique résultant par fusion des deux systèmes He et He' ne contient aucun couple d'électrons entièrement équivalents.

18. — Molécules polaires.

Ceci amène à envisager le cas, qui a été complètement laissé de côté jusqu'ici, où l'un des atomes entrant dans l'assemblage moléculaire est non seulement *excité*, mais *ionisé*, c'est-à-dire porte une charge d'ensemble, soit positive, soit négative, qui agit attractivement sur la charge égale et de signe contraire portée par l'atome voisin. Lorsque ces circonstances se rencontrent, on dit que la molécule résultante est *hétéropolaire* ou plus simplement *polaire*. Les composés polaires sont encore ceux que les chimistes appellent composés *ioniques*, par opposition aux composés *homopolaires* ou *atomiques*.

La théorie des molécules polaires a été tentée, avec un certain succès (KOSSEL, HUND, etc.), en dehors de toute application de la Mécanique quantique par l'emploi des seuls moyens de la Mécanique classique. Cela tient à ce que pour ces molécules le potentiel attractif entre les deux atomes voisins l'emporte de beaucoup sur les effets secondaires dus aux actions mutuelles des électrons : la tendance à la réunion des deux atomes résulte immédiatement des seules forces de COULOMB.

Il est intéressant de rechercher sous quel aspect le problème se présente quand on l'examine avec les moyens de la Mécanique quantique.

Cette extension des résultats de HEITLER et LONDON est d'autant plus nécessaire que dans bien des cas nous ne savons pas avec certitude si une liaison est homopolaire ou hétéropolaire. C'est ainsi que les molécules telles que NaCl, KCl, etc., sont généralement regardées comme hétéropolaires et que leur formule exacte serait Na^+Cl^- , K^+Cl^- , etc. Mais un doute existe encore pour des molécules aussi simples que HCl, qui dans certaines conditions (molécule gazeuse) semblent homopolaires, dans d'autres (acide chlorhydrique) paraissent du type ionique H^+Cl^- . La même incertitude existe en principe pour l'eau, qu'on peut représenter à volonté par l'une ou l'autre des deux formules $\text{H}(\text{OH})$ ou $\text{H}^+(\text{OH}^-)$; ou encore pour Al_2O_3 qu'on peut écrire

soit $\text{Al} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Al}$, soit $(\text{Al}^{+++})_2(\text{O}^{--})_3$, etc., etc.

Pour bien faire saisir la nature de la question, nous pouvons nous en tenir à l'exemple simple de la molécule d'hydrogène. Dans la discussion qui a été faite plus haut (§ 12), nous sommes partis du postulat que les deux atomes d'hydrogène dont l'approche peut conduire à la formation d'une molécule sont deux atomes neutres normaux. Nous n'avons aucunement envisagé l'hypothèse que l'un de ces deux atomes pût être un ion positif H^+ , l'autre un ion négatif H^- . Pourtant il est concevable, *in abstracto*, qu'un proton isolé et un autre proton accompagné de deux électrons négatifs puissent se réunir pour former une molécule H_2 , qui aura alors le caractère polaire et la formule $(\text{H}^+)(\text{H}^-)$. Si nous laissons la porte ouverte à cette possibilité, nos calculs antérieurs peuvent paraître incomplets : nous n'avons pas tenu compte de la dégénérescence totale du problème, puisque nous nous sommes limités *a priori* au cas de la combinaison homopolaire. Ne serait-il pas possible d'arriver aussi à la formation d'une molécule H_2 par la voie ionique ou hétéropolaire ?

Il paraît difficile de traiter le problème dans toute son extension en tenant compte *à la fois* de tous les degrés de dégénérescence provenant soit de l'échange des électrons, soit de l'échange des états d'ionisation. Nous avons vu précédemment que la dégénérescence d'échange entre les électrons conduit à deux solutions α et β , l'une stable, l'autre instable. Nous allons étudier ce que donnerait la dégénérescence ionique seule. Une fois ce point éclairci, il sera facile de conclure à la solution du problème total.

Nous appelons *dégénérescence ionique* celle qui provient du fait que les deux électrons disponibles peuvent être attachés soit au noyau *a*, soit au noyau *b*, de façon à créer un ion négatif H^- , tandis que le noyau dépouillé d'électrons (proton) forme l'ion positif H^+ . Les fonctions propres attachées à ces deux états sont évidemment symétriques par rapport aux électrons 1 et 2, comme le sont les fonctions fondamentales de l'atome d'hélium. Appelons-les ψ_{12} et φ_{12} . On trouve aisément que les deux fonctions propres adaptées au problème de résonance actuel sont les fonctions

$$(50) \quad \begin{cases} \Psi_1 = \psi_{12} + \varphi_{12} \\ \Psi_2 = \psi_{12} - \varphi_{12} \end{cases}$$

auxquelles correspondent les valeurs propres de l'énergie de perturbation

$$(51) \quad E'_\alpha \quad \text{et} \quad E'_\beta$$

La première de ces fonctions (Ψ_1), qui est symétrique par rapport à un échange d'ionisation entre les deux atomes, est aussi celle qui correspond à la plus petite énergie, celle qui n'a pas de ligne nodale. L'état (Ψ_2) est moins stable, et d'ailleurs antisymétrique. La différence

$$(52) \quad E'_\alpha - E'_\beta = h\nu$$

mesure dans l'échelle des fréquences la rapidité d'échange des états d'ionisation.

La représentation graphique des deux énergies E'_α et E'_β en fonction de la distance *R* conduit à des courbes situées toutes deux, pour les grandes distances, très au-dessus des courbes E_α et E_β de la figure 1 (voir fig. 2). Aux distances moindres, on trouvera un point *P* où l'on aura

$$(53) \quad E'_\alpha = E'_\beta$$

A ce moment seulement la question se pose de savoir si la dégénérescence d'échange étudiée au § 12 est modifiée par la dégénérescence d'ionisation, ou physiquement parlant, si l'état E'_β homopolaire est modifié par la résonance avec l'état ionique E'_α . Un calcul simple d'ordres de grandeur montre qu'il n'en est rien. Les valeurs de l'énergie demeurent E'_β et E'_α au point *P* et même au-delà ; les fonctions propres correspondantes se prolongent telles quelles au-delà du point *P* sans

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINITÉ CHIMIQUE

donner lieu à des combinaisons linéaires nouvelles. Ce double fait résulte immédiatement de la nature symétrique ou antisymétrique des fonctions intéressées et de l'impossibilité d'une transition d'un état symétrique à un état antisymétrique. On voit donc que les courbes relatives au problème homopolaire traversent sans les troubler les courbes relatives au problème hétéropolaire (ce qui a été dit du point P serait vrai des autres points d'intersection entre les courbes). En d'autres termes, il y a pratiquement indépendance complète entre le problème de la formation d'une molécule ionique par résonance d'ionisation et celui de la formation d'une molécule homopolaire par réso-

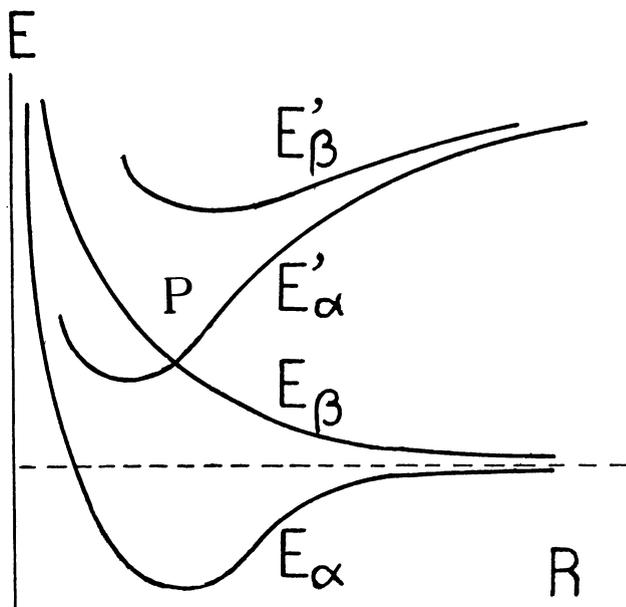


Fig. 2.

nance d'échange. Le problème ionique conduit théoriquement à l'existence possible d'une molécule (H^+) (H^-); mais les courbes de la figure 2 montrent que le point figuratif de cet équilibre est très au-dessus du point figuratif de l'équilibre homopolaire normal. Cette circonstance qui se présente dans le cas de l'hydrogène, peut se présenter dans d'autres cas, mais il ne faut pas exclure le cas où les choses se passeraient d'une façon inverse, c'est-à-dire ceux où la résonance ionique conduirait à un état plus stable que la résonance d'échange. Dans des

cas de ce genre, la probabilité serait plus grande pour la formation d'un composé hétéropolaire que pour celle d'un composé homopolaire. Il semble qu'en général les deux probabilités doivent entrer en ligne de compte et être différentes de zéro. La véritable solution du problème de la formation moléculaire s'obtiendrait alors, comme l'a indiqué SLATER, en 3 temps : 1° Recherche du niveau E_x le plus stable de la combinaison regardée comme homopolaire ; 2° Recherche du niveau E'_x le plus stable de la combinaison regardée comme hétéropolaire ; 3° Comparaison des valeurs de E_x et de E'_x . Si ces deux valeurs sont nettement différentes, la molécule sera nettement soit homopolaire, soit hétéropolaire. Si les deux valeurs sont voisines ou confondues, une nouvelle dégénérescence entre en jeu, des battements de résonance se produiront entre l'état homopolaire et l'état hétéropolaire, avec apparition d'un état nouveau plus stable que les deux précédents (Voir § 7).

19. — Valence de spin.

L'exemple de la molécule d'hydrogène, celui de la molécule d'hélium, et beaucoup d'autres semblables, montrent que la probabilité de formation d'une molécule à partir des deux atomes constituants dépend essentiellement de la façon dont est levée la dégénérescence d'échange propre au système : si parmi les valeurs distinctes en lesquelles se divise la valeur primitivement unique de l'énergie il en est une qui possède un minimum marqué pour une certaine distance R , la formation d'une molécule devient très probable ; si toutes les courbes d'énergie, telles que E_x , E'_x , (voir plus haut) sont dépourvues de minimum, la combinaison moléculaire n'aura pas lieu. La forme et la disposition des courbes théoriques E_x , E'_x , dépend de la valeur numérique des *intégrales d'échange* rencontrées au cours du calcul (telles que E_{12} p. 336) la question de savoir si parmi ces courbes théoriques il y en a qui correspondent réellement à des solutions physiques relève des règles d'exclusion contenues dans le *principe de Pauli*.

Il est intéressant de rechercher si la formation d'un composé (homopolaire ou hétéropolaire) peut être prévue par des règles simples *antici-*

part sur les résultats de la Mécanique quantique. Ces règles devront nécessairement faire intervenir les éléments de symétrie des atomes constitutifs, puisque de ces éléments dépend à la fois la question de savoir si les intégrales d'échange sont nulles ou non nulles, et aussi la question de savoir comment s'énoncent les restrictions découlant du principe de PAULI. Un fil directeur va nous être fourni par la comparaison des résultats obtenus précédemment à propos de H_2 et de He_2 . Pour que deux atomes H forment une molécule H_2 , il faut et il suffit que leur fonction Ψ , antisymétrique au total, corresponde à une valeur propre E_x douée d'un minimum. Cette circonstance peut se réaliser quand les deux atomes se rapprochent, leurs électrons gardant des spins *égaux et opposés*. Si les spins sont parallèles, il y a répulsion. Dans le cas de He_2 , il y a toujours répulsion, parce que chaque atome He possède un *spin total nul* ($\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$) et que la seule loi d'approche permise dans ces conditions est une loi instable.

On voit que la possibilité ou l'impossibilité de la molécule va de pair, dans les exemples précités, avec la présence ou l'absence d'un spin défini dans chaque atome constituant. Il est tentant d'étendre ce résultat à d'autres molécules diatomiques. Les molécules de tous les gaz rares semblent se comporter comme les molécules d'hélium, c'est-à-dire ne pouvoir résulter du rapprochement de deux atomes normaux ; on le conçoit puisque les atomes des gaz rares à l'état normal ont leur couche électronique extérieure complète et leur spin total égal à zéro. Un très grand nombre de molécules diatomiques, comme le prouve l'analyse de leur spectre de bandes, ont un terme fondamental du type $^1\Sigma$, c'est-à-dire un terme de simplets correspondant à un spin total nul (1). L'analogie de l'hydrogène suggère qu'ici encore la molécule s'est formée par l'approche de deux atomes à spins opposés, la neutralisation de ces spins correspondant à la saturation d'une valence chimique. L'hypothèse se présente naturellement à l'esprit que la réunion en un seul système de deux spins égaux et de directions opposées est la figuration adéquate de ce qu'on nomme affinité chimique. Nous verrons plus loin ce que cette hypothèse a d'un peu incomplet. Mais il est permis de citer à son actif un certain nombre de

(1) On sait que la multiplicité, portée en indice en haut et à gauche du symbole d'un terme, se mesure par $2S + 1$, si S est le spin.

faits chimiques importants qu'elle permet d'expliquer d'une façon intuitive.

D'abord nous ne connaissons pas de combinaison moléculaire non seulement entre deux atomes du type des gaz rares ayant tous deux leur spin égal à zéro, mais encore entre atomes ayant l'un un spin nul, l'autre un spin différent de zéro (molécule HeH par exemple). Ceci tient à ce que dans ce cas, comme dans le premier, la dégénérescence d'échange n'existe plus : il n'y a qu'un seul mode d'approche des spins, et ce mode se trouve exclu par la règle de PAULI.

D'autre part, les éléments qui sont au début du tableau périodique et qui ont une couche incomplète pouvant contenir 7 électrons au plus, se comportent à certains égards un peu différemment des atomes similaires des autres rangées du tableau. Ainsi les halogènes (Cl, Br, I) sont parfois monovalents, parfois leur valence est 3, 5 ou 7 : le fluor au contraire est toujours monovalent. De même l'oxygène est toujours divalent, alors que ses homologues supérieurs peuvent être tétra ou hexavalents. Ces différences sont en rapport étroit avec le nombre des orientations de spin possibles dans la couche des électrons de valence. Nous savons, d'après les règles de PAULI et de STONER, que la couche électronique de quantum principal égal à n contient $2n^2$ électrons au plus. Si la couche est complète (cas des gaz rares), ces électrons se groupent en couples *conjoints*, c'est-à-dire qu'ils s'associent deux à deux avec des spins opposés $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$, chaque couple et la couche entière ayant de la sorte un spin total nul. Lorsque la couche n'est pas complète, le nombre des couples conjoints n'est plus égal à n^2 , mais plus petit : un certain nombre d'électrons restent *solitaires*, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas d'homologue ayant mêmes nombres quantiques qu'eux, et un spin opposé. Ce sont les électrons solitaires, qui ont la faculté de créer des valences chimiques. La valence chimique entre en jeu quand un électron solitaire trouve son conjoint, elle se sature du fait que le spin $+\frac{1}{2}$ devient égal à 0. Or dans la deuxième, dans la troisième rangée du tableau périodique, etc., la couche électronique la plus extérieure (couche M, N, etc.) a le quantum principal 3, 4, etc., c'est-à-dire que $n^2 = 9, 16$, etc. Sur les 9 places disponibles de la couche M, il y a moyen de loger à l'aise 7 électrons solitaires, et ceci est plus vrai encore pour la couche N, pour la couche O, etc. Au con-

traire, dans la première rangée du tableau (couche L), il n'y a que 4 places disponibles pour des électrons à nombres quantiques différents, 8 si l'on tient compte des deux orientations de spin. Les 7 électrons du fluor ne peuvent donc pas être tous des électrons solitaires : ils formeront nécessairement 3 couples conjoints, le dernier seul contribuant à créer la valence. Pour l'oxygène, qui a 6 électrons extérieurs, la valence est pour le même motif égale à 2, pour l'azote elle est égale à 3. Comme on le voit, la théorie des valences de spin donne une explication intuitive des anomalies signalées plus haut.

Il faut pourtant faire remarquer ici que cette explication n'est pas entièrement satisfaisante. Elle repose sur l'idée que les différentes configurations de spin qu'on peut réaliser avec un nombre donné d'électrons sur une couche de quantum n donné correspondent aux divers états de valence de l'atome. On pense qu'il en est ainsi parce que les divers groupes d'électrons qui constituent les sous-groupes de STONER à l'intérieur de la couche n (électrons ns , np , nd , etc.), ont à peu près les mêmes niveaux d'énergie et que l'atome ne s'éloigne pas beaucoup de son état normal quand on interchange d'une façon permise par le principe de PAULI les électrons d'une même couche. Ceci est vrai au début du tableau périodique des éléments, où nous savons par la Spectroscopie que les niveaux énergétiques de quantum principal n sont en effet très voisins entre eux, (multiplets très étroits), et très différenciés des niveaux de quantum $n - 1$ ou $n + 1$. Mais les travaux de BOHR et de ses successeurs montrent que cet état de choses cesse d'être vrai à partir d'un nombre atomique relativement petit ($Z = 21$). Entre le Ca (20) et le Sc (21), il se produit une interversion énergétique qui fait que les états s du niveau 4 ont à peu près la même stabilité que les états d du niveau 3. Dans des cas de ce genre il n'est plus correct de considérer comme les plus voisins de l'état normal et ayant les valences les plus voisines de la valence normale les états qui ne diffèrent de l'état fondamental que par des modifications dans la couche n : les états *excités* qui correspondent au transfert d'un électron sur la couche $n - 1$ ou sur la couche $n + 1$ peuvent être énergétiquement presque aussi stables que l'état fondamental et donner lieu à des valences fréquemment actives. Sous cette réserve, les raisonnements faits plus haut pour l'oxygène et le fluor, qui sont des éléments légers, demeurent admissibles, et la théorie du spin électronique explique assez bien la valence univoque de ces éléments.

Malgré cela, il est prudent de ne pas généraliser démesurément l'hypothèse de London, d'après laquelle la stabilité chimique (saturation des valences) va de pair avec la neutralisation des spins par formation de couples conjoints. Bien que dans un très grand nombre de cas il y ait effectivement tendance, lors de la formation des molécules vers la configuration où les couples conjoints sont en nombre maximum (spin résiduel minimum), cette règle n'est pas sans exception. Les termes fondamentaux de beaucoup de molécules (hydrures par exemple), sont des termes de simplets du type $^1\Pi$ ou $^1\Sigma$. Mais il y a aussi des cas (oxygène par exemple) où l'état fondamental possède un spin résultant ($^3\Sigma$) alors que d'autres états moins stables réalisent la neutralisation complète des spins ($^1\Sigma$). Des circonstances du même genre s'observent pour les niveaux excités de la molécule d'hydrogène (KEMBLE et ZENER, HYLLERAAS, etc.), les niveaux de simplets dépourvus de spin sont souvent moins stables que les nouveaux de triplets correspondants. Rappelons d'ailleurs que dans le domaine atomique les états fondamentaux sont d'après HUND ceux qui répondent au spin maximum (multiplicité la plus élevée possible), et qu'il est peu probable que dans le domaine moléculaire cette règle soit toujours remplacée par la règle contraire.

20. — Valence orbitale.

Les succès remarquables remportés par la théorie des valences de spin ne doivent pas nous fermer les yeux à ses insuffisances. Celles-ci apparaissent d'autant mieux qu'on s'éloigne davantage des cas simples étudiés jusqu'ici. Elles ont été bien mises en évidence par HUND et par HEITLER dans tous les cas où les atomes constitutifs d'une molécule homopolaire ou hétéropolaire ont une couche extérieure comportant plusieurs électrons. Certains de ces électrons formeront des couples conjoints, d'autres resteront à l'état solitaire. Lorsque les deux atomes s'approchent l'un de l'autre, l'énergie perturbatrice ne comportera pas seulement, comme dans le cas de l'hydrogène, des termes relatifs à l'échange des électrons solitaires, on y trouvera, outre l'ensemble de ces termes, des termes d'échange entre couples conjoints ou entre électrons solitaires et couples conjoints. Ces deux dernières sortes de

termes donneront lieu, comme l'ont indiqué BORN et HEITLER, à des forces perturbatrices de signe contraire à celles qui s'exercent entre électrons solitaires (et généralement beaucoup plus faibles). Nous les avons négligées jusqu'ici. Il est clair qu'une théorie complète de la valence de spin devra en tenir compte, et que des cas extrêmes se rencontreront où la résonance d'échange due aux couples conjoints modifiera les conclusions trop simples fondées sur la seule action des électrons solitaires.

Les considérations qui précèdent amènent naturellement à penser que la résonance entre deux spins opposés n'est que la forme de dégénérescence la plus simplifiée, celle qui donne lieu à la valence la plus brutale. Il est à supposer que dans beaucoup de molécules formées par des atomes complexes les conditions de dégénérescence seront plus compliquées et que des valences nouvelles seront créées par un mécanisme de résonance différent. La chose apparaît comme particulièrement probable si l'on note que la plupart des cas où la théorie de LONDON s'applique sont des cas où chaque atome constituant est à l'état S (quantum azimutal $l = 0$), et où la molécule résultante est elle aussi à l'état Σ (quantum $\Lambda = 0$). En d'autres termes, ni les atomes constituants, ni la molécule résultante n'ont de moment de quantité de mouvement d'ensemble. La conséquence en est que les états atomiques et l'état moléculaire sont tous deux définis d'une manière univoque au point de vue des nombres quantiques (indépendamment du spin) : le problème de la structure du système est un problème non dégénéré de Mécanique quantique possédant pour chaque valeur permise de l'énergie une solution et une seule.

Il en est autrement quand les atomes sont dans un état autre que l'état S, c'est-à-dire quand on a $l > 0$ (états P, D, F, etc.). Ce cas n'a rien de fictif ; c'est le cas réel par exemple pour les atomes des halogènes et pour les éléments de la seconde famille, dont l'état fondamental est un état P ($l = 1$). Lorsque deux atomes dont le moment orbital ou azimutal l est différent de zéro se rapprochent l'un de l'autre, il y a place pour un nouveau type de dégénérescence que nous n'avons pas envisagé jusqu'ici. Le moment total j (résultante de l et de s) est susceptible de prendre, sans que l'énergie change, différentes orientations que la Mécanique quantique permet de déterminer. Cette Multiplicité de positions de j se traduit par ce qu'on nomme la *dégénérescence spatiale* de l'état envisagé, c'est-à-dire la faculté qu'a le vecteur j d'occuper,

par rapport à un axe arbitraire, l'une quelconque des orientations privilégiées qui correspondent à une valeur quantifiée de sa composante sur l'axe. On comprend par exemple très clairement cette dégénérescence spatiale si on suppose qu'elle s'opère dans un champ magnétique assez fort pour qu'il y ait quantification séparée, suivant la direction du champ, du vecteur l et du vecteur s (phénomène de PASCHEN-BACK). Alors à chaque valeur de la composante m_l du vecteur l ($-1, 0, +1$ s'il s'agit d'un terme P), correspondront deux valeurs ($+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$) de la composante m_s du vecteur s , et le groupement des différentes valeurs possibles conduira non à deux mais à six possibilités distinctes. En d'autres termes, à la même valeur des énergies atomiques correspondront non pas 2, mais 6 possibilités de groupement moléculaire ; la *dégénérescence de spin* (qui est simple si $s = \frac{1}{2}$) sera multipliée du fait qu'il y a aussi *dégénérescence orbitale* (trois positions du vecteur l). Il est bien évident que la dégénérescence orbitale va donner lieu, par l'intermédiaire de la fonction perturbatrice v , à des éléments nouveaux de la matrice de perturbation. Ces éléments $\int v \Psi_m \Psi_n d\tau$ correspondent

au passage d'un état m à un état n , où deux électrons n'auront changé ni de position ni de spin, mais auront simplement interverti leurs composantes de moment orbital. Si nous savions calculer les intégrales d'échange correspondant à ce type de transformation, nous pourrions prévoir si l'énergie moléculaire sera plus grande ou plus petite que les énergies atomiques, c'est-à-dire si la formation d'une molécule stable peut résulter d'une « neutralisation » de moment orbital comme elle peut résulter d'une « neutralisation » de spin. Dans ce cas nous aurons le droit de parler d'une *valence orbitale* comparable à la *valence de spin*.

Le calcul des intégrales d'échange, qui est déjà compliqué dans le cas de l'hydrogène, devient très difficile lorsqu'il y a une dégénérescence orbitale superposée à la dégénérescence de spin. Il est malaisé de prévoir le degré de stabilité des différentes solutions qui se présentent, bien qu'on puisse qualitativement se rendre compte que les unes seront stables, les autres instables. C'est ainsi que deux atomes dont l'un est dans l'état S, l'autre dans l'état P, doivent d'après les règles de la quantification moléculaire donner deux systèmes résultants, dont l'un est du type Σ , l'autre du type Π . L'équation

séculaire qui donne les énergies perturbées montre qu'ici, comme dans le cas de l'hydrogène, ces énergies varient (quel que soit R) dans le même sens quand la multiplicité croît, et l'énergie minimum appartient au système de moindre multiplicité ($s = \frac{1}{2}$) : seulement nous ne pouvons pas dire *a priori* si ce système est du type ${}^2\Sigma$ ou du type ${}^2\Pi$. La molécule OH, qui rentre dans le cas que nous examinons, possède effectivement des états ${}^2\Sigma$ et ${}^2\Pi$, mais nous ignorons quel est l'état fondamental. Quand les deux atomes sont à l'état P, comme il arrive dans le cas de l'oxygène moléculaire, la décomposition des niveaux d'énergie provenant de la dégénérescence orbitale reste algébriquement possible, et il peut se produire que l'énergie minimum n'appartienne plus à l'état de multiplicité minimum. L'expérience montre en effet que l'état fondamental de O_2 est du type ${}^3\Sigma$, et non ${}^1\Sigma$. La compensation des moments orbitaux semble plus importante ici pour la stabilité de l'état moléculaire que la neutralisation des spins.

La théorie de la valence orbitale a, comme celle de la valence de spin, un domaine d'application assez étendu où elle explique simplement les faits. Mais dans ce cas comme dans l'autre il faut se garder de généralisations hâtives. Il semble que le concept de valence, qui est allé en se compliquant avec les progrès de la Chimie, ne puisse s'interpréter physiquement d'une façon uniforme dans tous les cas. Selon les groupes d'éléments ou les réactions envisagées, les valences mises en jeu peuvent tenir à des causes plus ou moins variées et il est possible que ni la valence orbitale, ni la valence de spin ne suffisent à tout expliquer. On peut déjà considérer comme un succès important le fait que la Mécanique ondulatoire ramène ces divers types de valence à des types connus de résonance quantique, auxquels viendront peut-être s'ajouter des types inconnus.

Sous les réserves précédentes, la valence orbitale paraît bien adaptée à l'interprétation de faits comme les suivants : monovalence des halogènes à l'état fondamental, formation de composés tels que HCl paraissant homopolaires à l'état gazeux. La molécule ${}^1\Sigma$ de HCl résulte d'un atome 2P de chlore par réduction simultanée à zéro du spin et du moment orbital sous l'influence de l'atome d'hydrogène. La couche électronique extérieure de la molécule HCl est ainsi une couche sans moment orbital et sans spin, comme celle des gaz inertes.

On peut interpréter d'une façon semblable la tétravalence du car-

bone. Cette tétravalence n'appartient pas à l'atome de carbone pris sous sa forme la plus stable, car nous savons par l'analyse spectroscopique que l'état fondamental de C est l'état de triplet 3P , qui conduirait à une valence de spin égale à 2 seulement. La tétravalence n'est conférée au carbone que sous l'effet d'une légère excitation qui porte un des électrons de la couche L_1 sur la couche L_2 : cet électron passant de l'état s à l'état p acquiert un moment orbital $p = 1$, grâce auquel l'état résultant prend la forme 5S , et présente, comme il sera dit plus loin, une valence orbitale égale à 4.

21. — Valences dirigées.

Il est peu probable, comme on vient de le faire remarquer, que l'ensemble des faits chimiques relatifs à la notion de valence puisse s'interpréter toujours d'une seule façon. La notion de valence relie entre eux des phénomènes chimiques si différents (composés saturés et non saturés, covalences, valences coordonnées, radicaux chimiques, addition et substitution, etc.), qu'il est nécessaire de laisser la même extension, la même élasticité à la théorie de la résonance quantique si l'on veut qu'elle puisse englober la totalité des faits. A cet égard il est intéressant de faire passer au second plan, au moins provisoirement, le côté quantitatif de la théorie, c'est-à-dire le calcul des intégrales d'échange pour raisonner d'une façon plus qualitative sur les cas usuels. L'utilité pratique de la notion de valence, telle que les chimistes l'emploient, réside surtout dans son aspect qualitatif, dans la simplicité des images qu'elle fournit pour figurer les *liaisons* chimiques. Il est désirable de demander à la résonance quantique des images du même genre qui, malgré leur manque de rigueur, auront l'avantage de suggérer des vues intuitives, anticipant sur les résultats de tout calcul.

On doit à divers physiciens, et particulièrement à SLATER, de s'être engagés non sans succès dans cette voie. Il est à remarquer que les tentatives dont nous allons parler constituent jusqu'à un certain point un recul par rapport à la position purement statistique prise par la Mécanique quantique. On sait que cette doctrine a retiré tout sens précis aux anciennes notions de trajectoires stationnaires, d'orbites de BOHR, de mouvements électroniques strictement individualisés. La seule chose

que BORN et SCHRÖDINGER aient laissé subsister de la notion d'électron, c'est la définition de la *densité électrique* $\Psi\Psi^*$ dont l'intégrale étendue à toute l'extension en phase τ donne la charge électrique e (1). D'après ces auteurs, il n'y a plus qu'une *probabilité*, égale à $\Psi\Psi^*$, de trouver l'électron au temps t dans l'unité de volume $d\tau$ située en (x, y, z) . Là où la densité électrique est grande, la probabilité est notable, et si nous traçons dans l'extension en phase les domaines où la probabilité est maximum, nous aurons délimité les régions où l'électron se trouvera le plus souvent : le calcul montre que ces régions sont les mêmes que les orbites stationnaires où, d'après BOHR, l'électron réside certainement. Aux degrés de probabilité près, il y a donc correspondance entre le diagramme de la fonction Ψ de SCHRÖDINGER et les mouvements électroniques de l'ancienne théorie. Qualitativement parlant, nous pouvons revenir en partie au langage de cette théorie, sous la convention faite une fois pour toutes qu'il s'agit d'une approximation.

La théorie de SLATER, qui a été notablement étendue par PAULING, fait intervenir sous sa forme originale à la fois la dégénérescence de spin et la dégénérescence orbitale. Mais les conséquences les plus importantes qu'on en peut tirer, en particulier la notion de *valence dirigée*, sont indépendantes de la considération du spin et subsisteraient telles quelles dans une théorie purement orbitale de la valence. Revenons toutefois, pour un instant, au concept déjà maintes fois défini de la valence de spin, c'est-à-dire de l'association de deux électrons conjoints en un groupe fermé sans moment résultant. Nous savons, par la théorie de PAULI-STONER, que la couche la plus extérieure d'un atome peut comporter au plus un nombre fini d'électrons ($2n^2$ pour la couche d'ordre n), et que ce nombre une fois atteint la couche est inactive, c'est-à-dire sans moment résultant. Quand la couche n'est pas achevée, certains des électrons qu'elle possède (électrons solitaires) se comportent comme électrons de valence parce qu'ils sont susceptibles de trouver dans un atome voisin l'électron complémentaire qui manque dans leur propre couche pour former un couple conjoint. C'est ainsi que dans le cas de l'hydrogène, où un seul électron est présent sur la couche K (laquelle peut en recevoir 2), l'électron solitaire de l'atome 1 tend à s'adjoindre l'électron de spin opposé présent dans l'atome 2, et récipro-

1. Le symbole Ψ^* est le symbole imaginaire conjugué de Ψ .

quement. Dans le cas général, le degré de rapprochement qui pourra être réalisé et le degré de stabilité qui en résultera dépendent essentiellement de la nature « orbitale » des valences restées disponibles dans l'un et l'autre atome. Nous pouvons admettre en effet que la formation d'un couple conjoint est favorisée lorsque les électrons susceptibles de le former sont pendant une très grande partie de leur mouvement au voisinage l'un de l'autre, ou si l'on préfère lorsque l'électron « attiré » de l'atome B a une grande probabilité de séjour dans la zone de valence « attirante » de l'atome A. Il faut et il suffit pour cela que la densité électrique ou la fonction propre Ψ_B de l'électron attaché à l'atome B ait une large région d'empiètement avec la densité électrique ou avec la fonction propre Ψ_A attachée à la valence libre de l'atome A. Alors en effet l'électron attiré (comme l'électron attirant) pourront être considérés comme liés étroitement à l'un *et* à l'autre atome ; ils se trouveront presque toujours dans une région correspondant à un minimum de l'énergie totale du système, c'est-à-dire dans une zone de stabilité moléculaire. Analytiquement, on arrive aux mêmes conclusions en observant que les intégrales d'échange $\int \Psi_A(1)\Psi_B(2)d\tau$ qui s'introduisent dans la théorie de la résonance orbitale ont leur valeur maximum quand les fonctions Ψ sont sensiblement égales dans chaque élément de volume $d\tau$. On voit que la recherche des conditions d'équilibre moléculaire se ramène qualitativement à la recherche des zones d'empiètement maximum entre Ψ_A et Ψ_B . Ces fonctions sont en première approximation les fonctions hydrogénéoïdes bien connues attachées au quantum orbital l , et les régions où elles ont une valeur notable suivent d'une manière plus ou moins diffuse le tracé des anciennes orbites de BOHR.

Tant que les fonctions Ψ ont la symétrie sphérique, c'est-à-dire que les électrons sont du type s ($l = 0$), on ne peut pas parler de direction de l'espace où la densité électrique soit concentrée particulièrement. Mais si les électrons sont par exemple du type p ($l = 1$) on sait que les fonctions de SCHRÖDINGER correspondant à ce type ne dépendent plus seulement de r (rayon polaire), mais encore de z , de $x + iy$ ou de $x - iy$. C'est ainsi que des trois fonctions attachées aux trois valeurs du quantum magnétique $m_l = +1, 0, -1$, celle qui est attachée à p_0 est proportionnelle à $zf(r)$, les deux autres sont proportionnelles à $(x + iy)f(r)$, et à $(x - iy)f(r)$. Des fonctions propres on passe aux

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINITÉ CHIMIQUE

probabilités en prenant les carrés des modules, c'est-à-dire en utilisant le tableau

$$(54) \quad \begin{cases} p_+ : (x^2 + y^2)f^2(r) \\ p_0 : z^2 (f^2(r)) \\ p_- : (x^2 + y^2)f^2(r) \end{cases}$$

On voit qu'il y a une région allongée suivant l'axe des z où la probabilité de l'état p_0 est maximum, des régions équatoriales dans le plan des xy où il y a un maximum de probabilité pour p_+ et p_- (1). En d'autres termes, nous avons une *répartition en orientation* des probabilités de présence d'un électron, d'où vont résulter des *propriétés directives pour la valence orbitale*. L'association des deux atomes doit tendre en effet à réaliser l'empilement maximum des fonctions Ψ . Il est clair qu'un second atome, supposé par exemple dans l'état p comme le premier, et possédant des fonctions propres répondant encore aux relations (54) pourra s'unir au premier d'une façon stable si les fonctions p_0 ont toutes deux leur maximum dans la même direction : les deux plans xy sont alors parallèles et la molécule ressemblera à une couple de roues réunies par leur essieu. Ce cas semble être celui de la molécule de brome Br_2 : l'atome de brome normal a *un* électron solitaire dans sa couche extérieure et la fonction propre disponible de cet atome tend à se concentrer vers l'électron excité d'un deuxième atome Br' : Si cette interprétation est exacte, la valence qui préside à la formation de la molécule Br_2 est une *valence dirigée*, d'origine orbitale.

Considérons maintenant un atome d'oxygène à l'état normal c'est-à-dire un atome dont la couche extérieure n'est pas complète parce qu'il y manque *deux* électrons p . Ces deux électrons se répartiront entre les 3 états dégénérés p_0, p_+, p_- suivant les probabilités imposées par la Mécanique quantique d'après la nature des perturbations extérieures. Leurs fonctions propres seront les deux combinaisons linéaires de p_0, p_+, p_- les mieux adaptées à l'action de cette perturbation. Admettons pour simplifier que l'une d'elles soit p_0 elle-même. Supposons alors qu'un atome d'hydrogène H vienne à former avec O une liaison moléculaire la droite O-H sera par définition un

(1) Le choix de l'axe des z et du plan équatorial xy demeure naturellement arbitraire. On passe d'un choix d'axes à un autre par une substitution linéaire effectuée sur les fonctions propres.

axe d'empiètement maximum des fonctions Ψ_A (par exemple p_0) et Ψ_B . Un second atome d'hydrogène ne pourra donner lieu à unempiètement notable que s'il vient se placer dans le plan équatorial, où se concentre la densité des fonctions p_+ (ou p_-) non encore utilisées. La molécule OH_2 ne sera donc pas rectiligne, les deux atomes H y seront disposés à angle droit par rapport à l'origine O. Bien entendu, les répulsions mutuelles des deux atomes H modifieront la valeur de cet angle qui pourra devenir sensiblement obtus. C'est la conclusion à laquelle on est conduit expérimentalement par l'étude du moment électrique et du moment d'inertie de la molécule d'eau.

Des raisonnements du même genre ont été développés par SLATER et par PAULING pour expliquer les propriétés de *valence directive* de la plupart des éléments et pour relier ces propriétés à la structure du réseau cristallin formé par les molécules. Nous nous arrêterons à titre d'exemple au cas du carbone. Les éléments de la 4^{me} colonne du tableau périodique (C, Si, Ge, Sn, Pb) possèdent à l'état normal deux électrons p sur la couche la plus extérieure (L_2 , dans le cas du carbone), au lieu des 6 qui seraient nécessaires pour rendre cette couche complète. Ces deux électrons ne peuvent donner lieu qu'à une valence orbitale égale à 2. Pour obtenir une valence orbitale plus grande, il faut admettre que l'un des électrons de la couche L_1 est excité lui aussi à l'état p , de façon que les trois fonctions propres p_0, p_+, p_- soient chacune représentée par un électron. Nous obtenons ainsi trois valences dirigées suivant les trois arêtes d'une pyramide trirectangle. Le dernier électron solitaire présent dans la couche L est maintenant un électron s , dont la fonction ψ crée une 4^{me} valence, sans propriétés directives par elle-même, mais qui se dispose par raison de symétrie suivant l'axe de la pyramide. Nous arrivons ainsi à une symétrie tétraédrale approchée, que la tendance au maximum de stabilité transforme en une symétrie exacte. La tétravalence de l'atome de carbone excité est donc, pour la plus grande partie, d'origine orbitale.

Les considérations précédentes, malgré ce qu'elles ont de vague et d'incertain, fournissent une image qui peut rendre service non seulement dans l'interprétation de l'affinité chimique, mais aussi dans l'explication des forces de cohésion physiques. Les forces de VAN DER WAALS dans le cas des gaz, les forces de cohésion dans les cristaux, sont d'après les théories de la résonance quantique des forces de même nature que les forces chimiques. On doit s'attendre à ce qu'elles s'inter-

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINIYÉ CHIMIQUE

prètent quantitativement à partir des fonctions propres atomiques comme s'interprètent les structures moléculaires. Si ces vues se confirment, on peut espérer que la Mécanique quantique, limitée jusqu'ici au domaine microscopique, prévaudra également dans le domaine macroscopique, donnant une signification nouvelle aux grandeurs moyennes fournies par l'observation.

BIBLIOGRAPHIE

- BARTLETT. — « Orbital valency ». *Phys. Rev.*, t. XXXVII, 507, 1931.
- BAXTER. — *Jour. of the Amer. Chem. Soc.*, t. LII, 3920, 1930.
- BETHE. — « Vergleich der Elektronenbewegung im Heliumgrundzustand nach verschiedenen Methoden », *Zs. f. Phys.*, t. LV, 431, 1929., et *Ann. der Phys.*, t. LXXXVII, 55, 1928.
- BEUTLER. — « Stösse zweiter Art bei Molekülen. » *Zs. f. Phys.*, t. L, 581, 1928.
- BLOCH (F.). — « Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus ». *Zs. f. Phys.*, t. LVII, 545, 1929.
- BECKNER. — *Bur. of Stand.*, t. V, 13, 1930.
- BORN. — « Zur Quantentheorie der chemischen Kräfte. » *Zs. f. Phys.*, t. LXIV, 729, 1930. — « Berichtigung », t. LXV, 718, 1930.
- BRUCK. — « Ueber die wellenmechanische Berechnung von Gitterkräften. » *Zs. f. Phys.* t. LI, 707, 1928.
- BURRAU. — C. R. Acad. de Copenhague, t. VII, 14, 1927.
- CONDON. — « Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. » *Phys. Rev.*, t. XXXII, 858, 1927 et *Proc. Nat. Acad.*, t. XIII, 466, 1927.
- CONDON et SHORTLEY. — « Theory of complex spectra ». — *Phys. Rev.*, t. XXXVI, 1121, 1930 et *Phys. Rev.*, t. XXXVII, 1025, 1931.
- DEBYE. — « Polar Molecules. » *Chemical Catalogue Company* Ed.
- DELBRÜCK. — « The interaction of inert gases. » *Proc. Roy. Soc.*, t. CXXIX, 686, 1930 et *Ann. der Phys.*, t. V, 36, 1930.
- DIRAC. — « Quantum Mechanics of many electron systems. » *Proc. Roy. Soc.*, t. CXXIII, 714, 1929.
- DUNKEL. — « Die Elektronenanordnung in den häufigsten anorganischen Bindungen. » *Zs. f. Phys. Chemie*, t. X, 434, 1930.

LÉON BLOCH

- ECKART. — « Theory and calculation of screening constants. » *Phys. Rev.*, t. XXXVI, 878, 1930.
- ECKART. — « Calculation of energy values. » *Phys. Rev.*, t. XXXVI, 149, 1930.
- EISENSCHITZ et LONDON. — « Über das Verhalten der van der Waalschen Kräfte zur homöopolaren Bindungskraften. » *Zs. f. Phys.*, t. LX, 491, 1930.
- FERMI. — « Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften der Atome. » *Zs. f. Phys.*, t. XLVIII, 73, 1928.
- FINKELNBURG et HOROWITZ. — « Ueber die Energie des He-Atoms und des positiven H_2 Ions im Normalzustand. » *Zs. f. Phys.*, t. XLVIII, 118, 1928 et *ibid.*, 448.
- FOCK. — « Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems » *Zs. f. Phys.*, t. LXI, 126, 1930.
» Self-consistent field mit Austausch für Natrium. » *Zs. f. Phys.*, t. LXII, 795, 1930.
- FOWLER. — « Statistical Mechanics », 1929, Ch. x, par Lennard-Jones.
- FRENKEL. — « Über quantenmechanische Energieübertragung zwischen atomaren Systemen. » *Zs. f. Phys.*, t. LVIII, 794, 1929.
- FRENKEL et SEMENOFF. — « Chemische Kräfte und molekuläre Attraktion. » *Zs. f. Phys.*, t. LIX, 618, 1929.
« Die Kinetik der Dissoziation von zweiatomigen Molekülen. » *Zs. f. Phys.*, t. XLVIII, 216, 1928.
- HALL et OPPENHEIMER. — « Why does molecular hydrogen reach equilibrium so slowly ? » *Phys. Rev.*, t. XXXV, 132, 1930.
- HARTREE. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, t. XXIV, 89, 1928.
- HEISENBERG. — « Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantentheorie. » *Zs. f. Phys.*, t. XXXIX, 411, 1926.
« Ueber die Spektren von Atomsystemen mit zwei Elektronen. » *Zs. f. Phys.*, XXXIX, 499, 1926.
« Zur Theorie des Ferromagnetismus. » *Zs. f. Phys.*, t. XXXIX, 619, 1926.
- HEITLER. — « Der gegenwärtige Zustand der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung. » *Phys. Zs.*, t. XXXI, 185, 1930.
« Zur Quantentheorie der Valenz. » *Naturw.*, t. XVII, 546, 1929.
« Zur Gruppentheorie der Wechselwirkung von Atomen. » *Zs. f. Phys.*, t. LI, 805, 1929.
« Zur Gruppentheorie der homöopolaren chemischen Bindung. », *Zs. f. Phys.*, t. XXXVII, 835, 1928.
« Störungsenergie und Austausch beim Mehrkörperproblem. » *Zs. f. Phys.*, t. XXXVI, XXXVII, 1928.
- HEITLER et HERZBERG. — « Eine spektroskopische Bestätigung der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung. » *Zs. f. Phys.*, t. LIII, 52, 1929.

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINITÉ CHIMIQUE

- HEITLER et LONDON. — « Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. » *Zs. f. Phys.*, t. XLIV, 455, 1927.
- HEITLER et RUMER. — « Quantentheorie der chemischen Bindung für mehratomige Moleküle. » *Zs. f. Phys.*, t. LXVIII, 12, 1931.
- HENRI. — *Structure des Molécules*, Paris, 1925.
- HERZBERG. — « Zur Deutung der diffusen Molekülspektren (Prädissoziation). » *Zs. f. Phys.*, t. LXI, 104, 1930.
« Zum Aufbau der zweiatomigen Moleküle. » *Zs. f. Phys.*, t. LVII, 601, 1929.
- HINSHELWOOD. — « The kinetics of chemical change in gaseous systems », Oxford, 1929.
- HOUSTON. — « A method of calculating complex spectra. » *Phys. Rev.*, t. XXXV, 136, 1930.
- HUGGINS. — « Electron-Pair bonds versus polarisation in crystals. » *Phys. Rev.*, t. XXXVII, 1176, 1931.
- HUND. — « Die angeregten Elektronenterme von Molekülen mit zwei gleichen Kernen. » *Zs. f. Phys.*, t. LXIII, 719, 1930.
- HUCKEL. — « Zur Quantentheorie der Doppelbindung. » *Zs. f. Phys.*, t. LX, 423, 1929.
- HYLLERAAS. — « Die Para-Ortho Aufspaltung und der Mittelwert der S-Term von Helium bei hohen Quantenzahlen. » *Zs. f. Phys.*, t. LXVI, 453, 1930.
« Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande sowie des tiefsten Terms von Orthohelium. » *Zs. f. Phys.*, t. LIV, 347, 1929.
« Über den Grundterm des Zweielektronenproblems von H^- , He, Li^+ , Be^{++} etc., — *Zs. f. Phys.*, t. LXV, 209, 1930. Bemerkung zu meiner Arbeit
« Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms nach der Wellenmechanik », *Zs. f. Phys.*, t. LXIII, 291, 1930.
« Wellenmechanische Berechnung der Gitterenergie und der Gitterkonstante des Lithiumhydrids. » *Zs. f. Phys.*, t. LXIII, 771, 1930.
« Homöopolare Bindung beim angeregten Wasserstoffmolekül. », *Zs. f. Phys.*, t. LI, 150, 1929.
« Über den Grundzustand des Heliumatoms. » *Zs. f. Phys.*, t. XLVIII, 469, 1928.
- HYLLERAAS et UNDHEIM. — « Numerische Berechnung der 2S-Terme von Ortho-und Parhelium. » *Zs. f. Phys.*, t. LXV, 759, 1930.
- JAFFE. — « Über die Lösungen der Schrödingergleichung bei singulären Wechselwirkungspotentialen. » *Zs. f. Phys.*, t. LXVI, 748, 1930.
- KALLMANN et ROSEN. — « Elektronenaustausch langsamer Ionen. » (II). *Zs. f. Phys.*, t. LXIV, 806, 1930.
- KALLMANN et LONDON. — *Zs. f. phys. Chemie.*, t. II, 207, 1929.

LÉON BLOCH

- KALLMANN et LONDON. — « Zur Quantenmechanik der Energieübertragung. » *Zs. f. Phys.*, t. LX, 417, 1909.
- KELLNER. — « Die Ionisierungsspannung des Heliums nach der Schrödingerschen Theorie. » *Zs. f. Phys.*, t. XLIV, 91, 1927.
- KEMBLE et ZENER. — « The 2-quantum excited states of the hydrogen molecule. » *Phys. Rev.*, t. XXXIII, 512, 1929.
- KEMBLE et RIEKE. — « The interaction between excited and unexcited hydrogen atoms at large distances. » *Phys. Rev.*, t. XXXVI, 153, 1930.
- KIRKWOOD et KEYES. — « The equation of state of helium. » *Phys. Rev.*, t. XXXVII, 832, 1931.
- KONDRATIEFF. — Zur Frage der Homöopolarität der Halogenwasserstoffe. » *Zs. f. Phys.*, t. XLVIII, 583, 1928.
- KRONIG. — « Über den spontanen Zerfall zweiatomiger Moleküle. » *Zs. f. Phys.*, t. LXII, 300, 1930.
- KUHN. — « Über die Deutung eines Typus von diffusen Bandenspektren. » *Zs. f. Phys.*, t. LXIII, 458, 1930. « Die Naturw. », t. XVIII, 332, 1930.
- LANGER. — « The quantum mechanics of chemical reactions. » *Phys. Rev.*, XXXIV, 92, 1928 et t. XXXIII, 1099, 1928.
- LENNARD-JONES. — *Trans. Faraday Soc.*, t. XXV, 668, 1929.
- LESSHEIM. — « Zur Quantentheorie der Molekülbildung. » *Zs. f. Phys.*, t. LI, 828, 1929.
- LESSHEIM et SAMUEL. — « Zur Systematik der Bindungstypen zweiatomiger Moleküle. » *Zs. f. Phys.*, t. LXII, 208, 1930 et *Naturw.*, t. XVII, 827, 1929.
- LONDON. — *Zs. f. Elektrochemie*, t. XXXV, 552, 1929.
« Zur Theorie und Systematik der Molekulärkräfte. » *Zs. f. Phys.*, t. LXIII, 245, 1930.
« Quantentheorie und Chemie », p. 81, Leipzig, 1928.
- LONDON. — « Zur Quantentheorie der homöopolaren Valenzzahlen. » *Zs. f. Phys.*, t. XXXXVI, 455, 1928.
« Zur Quantenmechanik der homöopolaren Valenzchemie. » *Zs. f. Phys.*, t. L, 24, 1928.
- LUDLOFF. — « Beitrag zur Quantenmechanik der Moleküle. » *Zs. f. Phys.*, t. LV, 304, 1929; « die Naturw. », t. XIV, 981, 1926 et t. XVI, 611, 1928.
- MORSE et STUCKELBERG. — « Diatomic molecules according to the wave mechanics (I) ; electronic levels of the hydrogen molecular ion. » *Phys. Rev.*, t. XXXIII, 932, 1928 et XXXIII, 290, 1928.
- OLDENBERG. — « Über Struktur und Deutung der Quecksilber-Edelgasbanden. » *Zs. f. Phys.*, t. LV, 1, 1929.
« Über den Zerfall von Molekülen durch Rotation. » *Zs. f. Phys.*, t. LVI, 563, 1928.
- PAULI. — « Probleme der modernen Physik » chez Hirzel, 1928.

RÉSONANCE QUANTIQUE ET AFFINITÉ CHIMIQUE

- PAULING. — *Proc. Roy. Soc.*, t. CXIV, 181, 1929.
Proc. Nat. Acad., t. XIV, 359, 1928.
 « Quantum Mechanics and the chemical bond. » *Phys. Rev.*, t. XXXVII, 1185, 1931.
 « The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. » *Jour. of the Amer. chem. Soc.*, t. LIII, 1367, 1931.
- RAWLINS. — « Ist das Molekül des gasförmigen Chlorwasserstoffs polar oder nichtpolar ? » *Zs. f. Phys.*, t. L, 440, 1928.
- RICE. — « On the quantum mechanics of chemical reactions, predissociation, and unimolecular decomposition. » *Phys. Rev.*, t. XXXIV, 1451, 1928.
 « Perturbations on molecules and the theory of predissociation and diffuse spectra. » *Phys. Rev.*, t. XXXIII, 748, 1928. *Zs. f. Phys. Chemie*, t. VII, 226, 1930.
 « On the effect of resonance in the exchange of excitation energy. » *Phys. Rev.*, t. XXXVII, 1187, 1931.
- ROMPE. — « Beiträge sur Analyse des S_a -Bandenspektrums. » *Zs. f. Phys.*, t. XLV, 428, 1930.
- SAMUEL. — « Unpolare Bindung und Atomspektren. » (I) *Zs. f. Phys.*, t. XLIX, 95, 1928 ; (II), *Zs. f. Phys.*, t. LIII, 380, 1929.
- SAMUEL et LORENZ. — « Über den Übergang von unpolarer zu polarer Bindung. » *Zs. f. Phys.*, t. LIX, 53, 1929.
- SLATER. — « The theory of complex spectra. » *Phys. Rev.*, t. XXXIV, 1293, 1929.
 « Self-consistent field and atomic structure. » *Phys. Rev.*, t. XXXII, 339, 1927.
 « Note on Hartree's method. » *Phys. Rev.*, t. XXXV, 211, 1930.
 « Cohesion in monovalent metals. » *Phys. Rev.*, t. XXXV, 509, 1930.
 « Directed valence in polyatomic molecules. » *Phys. Rev.*, t. XXXVII, 481, 1931.
- SLATER et KIRKWOOD. — « Van der Waals forces in gases. » *Phys. Rev.*, t. XXXVII, 682, 1931.
- SUGIURA. — « Über die Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls im Grundzustand. » *Zs. f. Phys.*, t. XLV, 484, 1927.
- VINTI. — « Energies and wave-functions of the state $1s2s$ S in halogenlike atoms. » *Phys. Rev.*, t. XXXVII, 448, 1931.
- WALLER. — « Der Starkeffekt 2ter Ordnung bei Wasserstoff und die Rydbergkorrektur der Spektren von He und Li. » *Zs. f. Phys.*, t. XXXVIII, 635, 1926.
- WANG. — « The problem of the normal hydrogen molecule in the new quantum mechanics. » *Phys. Rev.*, t. XXXI, 579, 1928.

LEON BLOCH

- « Die gegenseitige Einwirkung zweier Wasserstoffatome. » *Phys. Zeits.*, t. XXVIII, 663, 1927.
- WEIZEL. — « Aufbau der Molekülzuständen aus Atomzuständen und Dissoziation in diese. » *Zs. f. Phys.*, t. LIX, 320, 1929.
- WIGNER et WITMER. — « Über die Struktur der zweiatomigen Molekülspektren nach der Quantenmechanik. » *Zs. f. Phys.*, t. LI, 859, 1928.
- WINANS et STUECKELBERG. — *Proc. Nat. Acad.*, t. XIV, 867, 1928.
- WITMER. — *Proc. Nat. Acad.*, t. XII, 238, 1926 et *Phys. Rev.*, t. XXVIII, 1223, 1926.
- YATES. — « Homopolar chemical bond and Raman spectra. » *Phys. Rev.*, t. XXXVI, 55, 1930.
- ZENER. — « Analytic atomic wave-functions. » *Phys. Rev.*, t. XXXVI, 51, 1930.
« Interchange of translational, rotational and vibrational energy in molecular collisions. » *Phys. Rev.*, t. XXXVII, 556, 1931.
- ZENER et GUILLEMIN. — « The B state of the hydrogen molecule. » *Phys. Rev.*, t. XXXIV, 999, 1929.

(Conférences faites à l'Institut Henri-Poincaré en mai et juin 1931).

Manuscrit reçu le 24 juin 1931