

A1834B

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

73

EXPOSÉS DE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

Publiés sous la direction de

M. VICTOR HENRI

Professeur à l'Université de Liège

III

MOLÉCULES DIATOMIQUES

Étude des termes spectraux

PAR

P. SWINGS

Chargé de Cours à l'Université de Liège



PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

1933



A MA CHÈRE FEMME

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays.
COPYRIGHT 1933 BY LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE HERMANN ET C^{ie},
PARIS.



INTRODUCTION

USQUE tout récemment, une monographie sur la fluorescence moléculaire¹⁾ n'exigeait qu'un exposé théorique élémentaire, très simple et court, relatif aux spectres de bandes. Pour exposer les phénomènes observés en fluorescence, on pouvait se contenter des expressions de l'oscillateur anharmonique et du rotateur simple et ne guère se soucier des niveaux électroniques. Les travaux expérimentaux remarquables effectués jusqu'en 1929 dans les laboratoires de R. W. Wood, St. Pieńkowski, P. Pringsheim, etc... et relatifs aux phénomènes de photoluminescence pouvaient être interprétés en partant d'un nombre assez restreint de considérations théoriques. Ces recherches avaient d'ailleurs apporté une contribution de la plus haute importance à nos connaissances du mécanisme de l'activation et de la désactivation des molécules.

Les progrès formidables qu'a faits durant ces quatre dernières années la théorie des spectres de bandes à la suite des travaux de F. Hund, R. S. Mulliken, J. Franck, E. U. Coudon, W. Weizel, R. de L. Kronig, J. H. van Vleck, E. Wigner, E. E. Witmer, P. M. Morse, R. T. Birge, E. Hulthén, R. Mecke, G. H. Dieke, W. Heitler..., ont eu leur répercussion sur les recherches expérimentales de spectroscopie moléculaire, dont le nombre, l'intérêt et l'importance se sont considérablement accrus; l'influence réciproque des recherches expérimentales sur la théorie est d'ailleurs évidemment d'égale importance.

1. Voir p. ex. P. PRINGSHEIM, *Fluorescenz und Phosphorescenz*, 3^{te} Auflage, 1928; P. SWINGS, *Mém. Soc. R. Sc., Liège*, 1930.

En particulier, dans le domaine de la fluorescence, on ne peut plus se passer des théories nouvelles sur les termes électroniques, les différents types de couplage, les courbes d'énergie, les solutions para — et ortho —, les isotopes, le spin du noyau, etc... Bref, un exposé des recherches de photoluminescence implique comme introduction un résumé de nos connaissances théoriques concernant les spectres moléculaires.

Voyons d'abord quelle place occupe la fluorescence parmi les méthodes spectroscopiques d'étude des molécules.

Les spectres d'absorption sont obtenus en faisant traverser une certaine épaisseur de la vapeur considérée, par une lumière continue ; si la température n'est pas élevée, la plupart des molécules se trouveront à leur état énergétique le plus bas E_0'' ; au fur et à mesure que la température s'élève, le nombre de molécules d'énergie supérieure à E_0'' va en croissant¹⁾.

On peut aussi obtenir des spectres de bandes par simple excitation thermique dans une enceinte sensiblement en équilibre thermodynamique ou encore dans des flammes. Dans ces deux cas, les molécules émettrices se trouvent également, en grande majorité, à des niveaux d'énergie assez bas, même lorsqu'elles sont dans l'état activé.

Les spectres de molécules peuvent être obtenus par chocs électroniques et cela de différentes façons, soit par décharge dans un tube de Geissler, soit par une décharge sans électrode, soit par un arc entre électrodes solides brûlant dans une atmosphère gazeuse. L'étude de ces spectres est moins simple que celle des bandes d'absorption où l'on a affaire à une enceinte en équilibre et les lois régissant les intensités des bandes et raies, les passages électroniques permis, etc..., sont moins bien connues. Dans l'excitation électrique, les bandes peuvent différer fortement suivant les conditions de décharge (tension, fréquence, température, pression, etc...), ces différences étant dues au fait que les molécules peuvent être différemment excitées, c'est-à-dire portées à des niveaux énergétiques divers.

1. On trouve dans les étoiles relativement froides, les bandes d'absorption de plusieurs molécules diatomiques ; notamment les bandes de TiO, ZrO, Co, CH et CN sont très intenses dans certains spectres stellaires (Voir dans cette collection, n° L, P. Swings, *Les bandes moléculaires dans les spectres stellaires*, n° 1 de la Série de Physique moléculaire).

Dans le cas des spectres de décharge électrique, on peut souvent obtenir des résultats du plus haut intérêt en mélangeant aux molécules à étudier, un gaz étranger (p. ex. He ou Ne) et en examinant l'influence des chocs entre molécules intéressantes activées et atomes étrangers. Certains de ces chocs éteignent la molécule activée, c'est-à-dire la ramènent à son niveau énergétique normal sans émission de lumière ; d'autres modifient l'état d'excitation ou les règles ordinaires d'émission ; il se peut enfin que l'atome étranger accapare à son profit une partie de l'énergie de la molécule activée et émette une de ses raies (ce dernier cas est appelé « effet Franck-Cario » ou « transfert d'activation »).

A côté de ces méthodes, on trouve comme procédés plus sélectifs, d'une part la fluorescence et la phosphorescence, d'autre part l'effet Smekal-Raman. Dans le premier cas, on a affaire à une expulsion de photons par une molécule qui se désactive. Si la désactivation se fait un temps assez long après l'excitation, on a le phénomène de phosphorescence ; si l'émission de lumière cesse lorsque cesse la cause excitatrice, on a le phénomène de fluorescence¹⁾. Considérons une enceinte contenant une vapeur déterminée. Envoyons sur cette vapeur le rayonnement lumineux d'une source S. Si les atomes ou molécules de l'enceinte se trouvent dans des conditions physiques où ils puissent absorber une partie du rayonnement S, il peut arriver, dans certains cas, que ces atomes ou molécules émettent eux-mêmes, après cette absorption, un rayonnement. Ce rayonnement est observé le plus commodément dans une direction perpendiculaire au faisceau excitateur. On peut compléter l'étude de la fluorescence par l'influence des gaz étrangers, comme on l'a indiqué pour l'excitation électronique.

Quant à l'effet Smekal-Raman, on sait qu'il consiste en une diffusion d'un photon avec changement de fréquence ; c'est une sorte de choc inélastique d'un photon de fréquence ν quelconque contre la molécule. Le photon incident d'énergie $h\nu$ peut céder à la molécule une partie $h\nu_1$ de son énergie et rejailer avec l'énergie $h(\nu - \nu_1)$, donc avec la fréquence $\nu - \nu_1$; la portion $h\nu_1$ sert à activer la molécule. En revanche, le photon de fréquence ν heur-

1. Concernant la distinction entre ces deux phénomènes, voir le bel exposé fait dans cette collection par Francis Perrin (n° XXII).

tant une molécule activée peut la désactiver et rejaillir avec l'énergie $h(\nu + \nu_1)$, donc avec la fréquence $\nu + \nu_1$.

Ces différentes méthodes d'étude des molécules se complètent l'une par l'autre. Si la fluorescence ne peut fournir autant de renseignements que l'excitation électrique, en revanche elle simplifie fortement les problèmes relatifs aux vibrations et rotations. Elle fournit, de plus, de précieux renseignements au sujet des variations d'énergie moléculaire et des conditions physiques dans lesquelles ces modifications sont possibles.

On comprend ainsi l'importance des travaux expérimentaux sur la fluorescence des vapeurs. Le présent exposé a pour but d'indiquer un certain nombre de travaux effectués dans ce domaine; nous nous sommes limités aux molécules diatomiques, qui sont les mieux connues et les plus étudiées. Dans un tel exposé, il serait impossible d'être complet; nous avons nécessairement dû faire une sélection parmi les milliers de mémoires relatifs à la question et nous sommes surtout occupés des recherches les plus récentes. Nous avons aussi été forcés de faire précéder l'exposé de la fluorescence, d'un sommaire de la théorie des bandes de molécules diatomiques (première partie de cette monographie), auquel nous pourrions ainsi nous référer dans la partie expérimentale (deuxième partie de la monographie).

Nous avons essayé de rendre l'exposé des spectres de bandes le plus concis possible. Nous avons, pour cette raison, dû laisser complètement de côté le point de vue historique et n'avons notamment pas pu parler des formules de Deslandres qui furent les premières à essayer d'interpréter les séries de systèmes, les systèmes de bandes et les bandes de rotation.

Nous tenons à remercier M. Victor Henri pour les encouragements qu'il nous a prodigués et pour les nombreux conseils qu'il nous a donnés. Que Mme V. Henri veuille bien trouver ici l'expression de notre vive gratitude pour les magnifiques agrandissements ou reproductions qu'elle a faits de nos clichés. Parmi les spectres reproduits, plusieurs nous ont été remis par trois de nos anciens élèves, Mme A. Terfve-Legros, MM. J. Genard et J. Piérard et par deux de nos élèves actuels, Mlle M. L. Hubin et M. M. Migeotte; nous les en remercions bien sincèrement.

ÉTUDE DES TERMES SPECTRAUX DES MOLECULES DIATOMIQUES

GÉNÉRALITÉS

La théorie des spectres de bandes est basée sur les considérations suivantes :

- 1^o Une molécule est un système composé :
 - a) De n noyaux atomiques positifs de charge $Z_p e$ ($p = 1, 2, \dots, n$);
 - b) D'un certain nombre N d'électrons; pour les systèmes électriquement neutres, on a

$$N = \sum_{p=1}^n Z_p$$

Chaque électron possède un moment cinétique (spin) $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ et par suite un moment magnétique; celui-ci vaut un magnéton de Bohr. Les noyaux peuvent également posséder un moment cinétique dépendant de leur nature, multiple entier de $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ et auquel correspond un moment magnétique, fraction très faible d'un magnéton de Bohr.

2^o Dans le cas d'une molécule diatomique, les deux noyaux sont en état de vibration et l'ensemble tourne autour d'un axe perpendiculaire à la ligne des noyaux.

Si l'on veut tenter une étude mathématique du système, on doit utiliser la mécanique des matrices ou la mécanique ondulatoire; lorsqu'on se sert de l'invariance pour la transformation de Lorentz, on doit prendre l'équation de Dirac qui, comme on le sait, a montré que le spin de l'électron est une conséquence de la Relativité. Aux résultats tirés des équations de Schrödinger ou de Dirac, on doit appliquer le principe limitatif de Pauli.

Remarquons d'ailleurs que les propriétés de symétrie et les schémas vectoriels peuvent être déduits de la théorie des groupes parfois plus aisément que de l'équation de Schrödinger. Cela résulte des importantes applications des lemmes de Schur qu'ont faites Wigner, von Neumann et Weyl. Toutefois, comme en général les renseignements quantitatifs nous seront nécessaires, nous préférons utiliser d'une manière systématique l'équation de Schrödinger plutôt que la théorie des groupes.

Mais l'équation de Schrödinger appliquée aux molécules même les plus simples, dans les conditions 1 et 2 ci-dessus, conduit à des calculs d'une complexité fantastique, ne permettant pas d'obtenir les valeurs propres (valeurs caractéristiques, Eigenwerte), c'est-à-dire les énergies — donc les termes — de la molécule ; il semble même qu'il n'y ait aucun espoir de pouvoir obtenir un jour une solution rigoureuse complète.

C'est pourquoi on applique l'équation de Schrödinger, non pas aux molécules elles-mêmes, mais à des systèmes fictifs, des « modèles » qui sont simplifiés au point d'être irréalisables physiquement, mais pour lesquels on peut intégrer l'équation de Schrödinger. En partant de ces modèles idéalisés, on peut alors faire la classification des spectres effectifs. On ne fait pas ainsi, à proprement parler, une théorie des molécules, mais bien une systématique qui permet d'ordonner l'énorme matériel expérimental dont on dispose. Dans certains cas, les spectres observés sont si proches des types idéaux qu'on peut dire que le modèle constitue une bonne approximation de la molécule. Dans d'autres cas — heureusement très rares — les modèles ne donnent plus d'approximation convenable ; on aura besoin alors de penser à des modèles plus compliqués.

Rappelons que l'équation fondamentale de Schrödinger est

$$(1) \quad \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \cdot \sum_p \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_p^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_p^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_p^2} \right) + (E - U)\psi = 0,$$

les m_p ($p = 1, 2, \dots, n$) étant les masses des différents points du système, U l'énergie potentielle $U(x_1 y_1 z_1 \dots x_n y_n z_n)$ et E l'énergie totale constante. Les intégrales ψ doivent vérifier les conditions suivantes :

- 1° Être uniques, finies et continues dans tout l'espace à $3n$ dimensions ;

- 2° Être nulles à l'infini.

L'équation de Schrödinger n'aura de solution ψ satisfaisant à ces deux conditions que si E possède certaines valeurs discrètes ; ce sont les *valeurs propres* (valeurs caractéristiques, « Eigenwerte ») ; on arrive donc ainsi à la quantification de l'énergie E . Les fonctions ψ correspondantes sont les *fonctions propres* (fonctions caractéristiques, « Eigenfunktionen »).

Nous examinerons les modèles suivants qui constitueront les approximations successives de la molécule diatomique ¹ :

1. — Le système à deux noyaux fixes

}	a) à un seul électron, sans considération du spin électronique ;
	b) à plusieurs électrons sans considération du spin électronique ;
	c) à un ou plusieurs électrons, avec considération du spin électronique ;
2. — L'oscillateur linéaire

}	a) harmonique ;
	b) anharmonique ;
	c) le rotateur simple ;
3. — Le rotateur

}	a) le rotateur oscillant ;
	b) le rotateur symétrique ;
	c) le gyroscope symétrique ;
4. — L'interaction de la vibration et du mouvement électronique ;

Dans une deuxième monographie nous étudierons les spectres complets des molécules diatomiques.

Dans l'examen de ces différents modèles, nous passerons toujours sur les difficultés d'ordre mathématique pour ne garder que l'« image » physique. Nous avons autant que possible utilisé les notations admises internationalement ; plusieurs paragraphes théoriques se sont inspirés du magnifique traité récent de W. Weizel (Bandenspektren, 1931).

Après avoir étudié les termes (niveaux énergétiques), nous aurons à examiner la structure des séries, systèmes et bandes résultant des transitions entre les termes.

1. Certaines molécules diatomiques, comme He₂, Hg₂, AlO, TiO, CH, OH, CuH, etc..., ont été reconnues avec certitude dans les spectres, bien que les conventions chimiques les interdisent ou que les chimistes ne les aient jamais pu obtenir. Ceci est dû à deux faits :

1° La méthode spectroscopique est plus sensible que les méthodes chimiques ordinaires et permet de déceler des proportions très faibles d'une combinaison ;

2° Les conditions d'excitation du spectre (température élevée, décharge, excitation optique,...) peuvent donner naissance à des composés instables, transitoires, se manifestant par leur spectre.



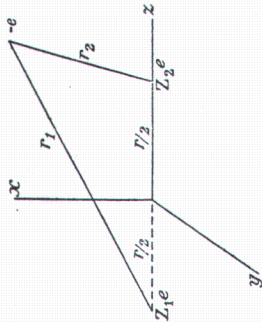
§ 1. — Le système à deux noyaux fixes

a) **Le système à un seul électron, sans considération du spin.** — On peut prendre comme exemple la molécule H⁺, dont malheureusement on ne connaît pas encore le spectre.

Considérons donc un électron de charge $-e$ et de masse m se trouvant dans le champ de deux noyaux atomiques fixes de charges Z_1e et Z_2e (fig. 1). L'énergie U vaut

$$U = -e^2 \left(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2} \right)$$

Fig. 1.



et l'équation de Schrödinger s'écrit

$$(2) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2 Z_1}{r_1} + \frac{e^2 Z_2}{r_2} + E \right) \psi = 0.$$

Pour discuter cette équation aux dérivées partielles, on peut par exemple ¹⁾ introduire les nouvelles coordonnées (elliptiques)

$$\varphi = \arctan \frac{y}{x}, \quad \mu = \frac{r_1 + r_2}{r}, \quad \nu = \frac{r_1 - r_2}{r}$$

les coordonnées x, y, z s'expriment aisément en fonction de φ, μ, ν et si l'on pose

$$\psi = \psi_1(\varphi) \cdot \psi_2(\mu) \cdot \psi_3(\nu)$$

l'équation (2) « se sépare » en trois équations différentielles du 2^e ordre respectivement en φ, μ et ν . Ce procédé employé constamment en Mécanique Ondulatoire s'appelle la « séparation des variables ». On introduit ensuite le concept de nombre quantique : le nombre quantique d'un terme (c'est-à-dire d'une valeur propre E) relativement à une coordonnée est le nombre de nœuds de la fonction propre ψ correspondant à cette coordonnée ²⁾.

1. E. TELLER, *Z. S. für Ph.*, 61, 458, 1930; P. M. MORSE and E. C. G. STURCKELBERG, *Phys. Rev.*, 33, 932, 1929; W. WEIZEL, *Bandenspektren*, 13, 1931.
2. La théorie est basée sur les propriétés des équations différentielles du type Sturm-Liouville.

Cette définition purement analytique correspond bien au point de vue physique, car si l'on considère une coordonnée et si l'on garde des valeurs constantes pour les fonctions propres relatives aux autres coordonnées, le terme va en croissant lorsque le nombre de nœuds de la fonction propre augmente.

Sans nous attarder aux développements mathématiques, nous indiquerons simplement les trois nombres quantiques que l'équation de Schrödinger introduit dans ce modèle simple ainsi que leur signification physique. Ces nombres sont :

- 1^o Le nombre quantique principal n (Hauptquantenzahl);
- 2^o Le nombre quantique azimutal l (Nebenquantenzahl);
- 3^o Le nombre quantique λ ¹⁾.

Dans le modèle vectoriel, le vecteur \vec{l} (de module $l \frac{h}{2\pi}$) serait le moment d'impulsion sur l'orbite et $\vec{\lambda}$ la projection de \vec{l} sur la ligne des noyaux. Entre les différents quantiques, on a les inégalités évidentes

$$\lambda \leq l \leq n - 1.$$

Le tableau I indique les rotations des électrons pour les différentes valeurs de l et λ .

TABEAU I

$l =$	0	1	2	3	4...	$\lambda =$	0	1	2	3	4
Electron	s	p	d	f	g...	Electron	σ	π	δ	ϕ	γ

et le tableau II donne un exemple de notations.

TABEAU II

n	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
	$\lambda = 0$	$\lambda = 0$	$\lambda = 1$	$\lambda = 0$
1	1s σ	—	—	—
2	2s σ	2p π	—	—
3	3s σ	3p π	3d σ	3d δ
4	4s σ	4p π	4d σ	4d δ

1. n est la somme augmentée de 1 de tous les nombres de nœuds; l est la somme des nombres de nœuds des fonctions propres relatives à φ et ν ; λ est le nombre de nœuds pour φ .

L'introduction du nombre quantique λ (projection de l sur la ligne des noyaux) montre que le modèle considéré présente une certaine analogie avec un atome placé dans un champ électrique (effet Stark). Cela se comprend d'ailleurs, car le champ électrique de l'ensemble des deux noyaux peut être considéré comme résultant de la superposition d'un puissant champ à symétrie cylindrique avec un champ à symétrie centrale (cas des noyaux confondus); seul le champ à symétrie axiale agit sur l'électron optique et exerce un effet Stark intense.

A cause de l'analogie avec les molécules, nous croyons utile d'esquisser brièvement ici la théorie générale de l'effet Stark atomique; afin de pouvoir nous servir plus loin des renseignements ainsi acquis, nous prendrons le cas général d'un atome

dont le moment cinétique résultant est $\bar{L} \equiv \sum_{p=1}^N \bar{l}_p$ ($N =$ nombre d'électrons) et le spin électronique résultant $\bar{S} \equiv \sum_{p=1}^N \bar{s}_p$. Nous n'examinons que le cas du couplage (l, s).

a) Dans un champ faible, le couplage (L, S) n'est pas disloqué par le champ électrique \vec{H} à symétrie axiale; la résultante géométrique J de L et S subit une précession autour du champ \vec{H} et se quantifie suivant cette direction; autrement dit J ne peut posséder qu'une suite discrète de directions, définies par les angles Θ suivants que \bar{J} fait avec \vec{H}

$$\cos \theta \equiv \cos(J, H) = \frac{m}{J} \quad (m = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J).$$

b) Dans un champ \vec{H} suffisamment intense, le vecteur \bar{L} subit une précession autour de la direction \vec{H} et les angles (\bar{L}, \vec{H}) ne peuvent avoir qu'une suite discrète de valeurs données par

$$\cos(L, H) = \frac{m_L}{L} \quad (m_L = -L, -L + 1, \dots, L - 1, L).$$

Le champ \vec{H} n'agit pas directement sur le vecteur \bar{S} ; mais celui-ci est influencé par le champ magnétique de \bar{L} ; or à cause de la précession du vecteur \bar{L} autour de \vec{H} , le champ magnétique de \bar{L} résulte en moyenne de la projection m_L . S subit donc aussi 1)

1. Lorsque m_L est nul, \bar{S} ne peut se quantifier suivant \vec{H} et les nombres quantiques m_S n'existent plus.

une précession autour de \vec{H} et fournit les nombres quantiques $m_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$.

L'impulsion résultante dans la direction de \vec{H} est donc $(m_L + m_S) \frac{h}{2\pi}$.

c) Dans un champ extrêmement intense, chaque vecteur \bar{l}_p ou \bar{s}_p se quantifie suivant \vec{H} .

Dans le cas simple de la molécule à deux noyaux fixes et un seul électron, \bar{L} est remplacé par \bar{l} et m_L par λ .

b) **Le système à plusieurs électrons, sans considération du spin.** — Dans le cas de N électrons (fig. 2), l'équation de Schrödinger sera

$$(3) \quad \left\{ \sum_{p=1}^N \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_p^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_p^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_p^2} + \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \left(\frac{Z_1}{r_{1p}} + \frac{Z_2}{r_{2p}} - V_p \right) \psi \right] + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0. \right.$$

V_p étant le potentiel (au $p^{\text{ème}}$ électron) des $N - 1$ électrons autres que le $p^{\text{ème}}$:

$$V_p = \sum_{k=1}^{k=N} \frac{1}{r_{kp}} \quad (p \neq k).$$

Pour pouvoir définir mathématiquement les nombres quantiques de chaque électron, il faut pouvoir effectuer la « séparation »

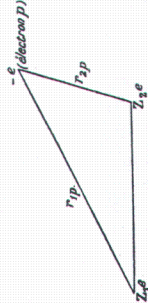


Fig. 2.

de l'équation (3). Or on peut montrer qu'on n'arrive à cette « séparation » que si l'on effectue les deux hypothèses simplifiantes suivantes :

a) Tous les électrons sauf le $p^{\text{ème}}$ donnent naissance à un champ constant (qui a nécessairement la symétrie axiale), dans lequel

se trouve le $p^{\text{ème}}$ électron. Cette hypothèse permet d'introduire le nombre quantique λ_p , analogue au λ du modèle précédent.

b) L'ensemble des électrons autres que le $p^{\text{ème}}$ revient à ramener les charges positives à N_1e et N_2e (au lieu de Z_1e et Z_2e)¹.

Dans ces conditions, on peut définir pour chaque électron 3 nombres quantiques n_p, l_p, λ_p tels que

$$\lambda_p \leq l_p \leq n_p - 1,$$

analogues à n, l, λ du paragraphe précédent et on peut donner à chaque électron une notation, par exemple $4d\pi$. Les termes E du système complètement séparable sont les sommes des énergies des N électrons

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N.$$

Comment allons-nous appliquer ces résultats aux molécules ? Pour certains électrons (électrons de valence), les hypothèses a et b précédentes constituent une bonne approximation et on peut donc parler des nombres quantiques n_p, l_p, λ_p . En revanche, les électrons intérieurs forment avec les noyaux, un « corps » (« Molekülumpf ») ; on ne peut plus pour eux faire les hypothèses simplificatrices et les nombres quantiques n_p, l_p, λ_p ne peuvent plus servir que comme aide dans la systématique ; ces nombres n'ont plus de signification physique.

Nous poserons

$$\bar{L} = \sum \bar{l} \quad \text{et} \quad \bar{\Lambda} = \sum \bar{\lambda};$$

$\bar{\Lambda}$ est la projection de \bar{L} sur la ligne des noyaux.

Si nous revenons au modèle d'effet Stark, nous dirons que, comme dans le cas des champs \vec{H} très intenses, les \bar{l}_p se couplent avec l'axe A de la molécule, d'où naissent les $\bar{\lambda}_p$; la somme de ces $\bar{\lambda}_p$ est alors désignée par $\bar{\Lambda}$.

A la suite de Hund, nous désignerons un tel ensemble d'interactions par le symbole

$$[\Sigma (\bar{l}_p, \Lambda)].$$

1. On peut encore obtenir la séparation, en posant

$$V_p = \frac{f(r_{1p} + r_{2p}) + g(r_{1p} - r_{2p})}{r_{1p} r_{2p}},$$

f et g étant des symboles de fonctions quelconques.

C'est le nombre quantique Λ (et non L) qui sert à la notation des termes¹ :

$$\Lambda = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5$$

$$\text{Terme} \quad \Sigma \quad \Delta \quad \Pi \quad \Phi \quad \Gamma \quad \text{H.}$$

Nous donnons quelques exemples au tableau III

TABLEAU III

Electrons	Termes
$\sigma \sigma$	Σ
$\sigma \pi$	Π
$\sigma \delta$	Δ
$\sigma \psi$	Φ
$\pi \pi$	$\Sigma^+ \quad \Sigma^- \quad \Delta$
$\pi \phi$	$\Pi \quad \Phi$
$\pi \psi$	$\Delta \quad \Gamma$
$\delta \delta$	$\Sigma^+ \quad \Sigma^- \quad \Gamma$
$\delta \psi$	$\Pi \quad \text{H}$

Remarquons que pour les termes Σ résultant de deux électrons autres que σ , nous avons indiqué deux notations Σ^+ et Σ^- ; on est obligé d'introduire cette distinction, si l'on examine les fonctions propres correspondant à ce cas. Prenons les électrons π , par exemple ; pour Σ^+ , la partie de fonction propre dépendant de φ sera $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$, tandis que pour Σ^- elle sera $\sin(\varphi_1 - \varphi_2)$. Cette distinction ne s'introduit que pour les termes Σ .

Pour la notation complète d'un niveau électronique (abstraction faite des spins), on aligne à la suite l'un de l'autre les symboles des électrons semblables et on y ajoute le terme ; par exemple²)

$$(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(3p\pi)^3, \quad \Pi.$$

En vue de la question de la structure des bandes dont nous parlerons plus loin, nous devons dire quelques mots relativement aux propriétés de symétrie dans les molécules diatomiques composées de deux noyaux absolument identiques.

1. Sauf dans les cas très rares des complexes, voir fin du § 10 A.

2. Cette notation devra être complétée par l'indication : a) de la multiplicité du terme et b) d'un certain quantum Ω (voir § 1 c).

SWINGS, III.

1° Un électron est appelé « pair » et est désigné par g (« gerade ») lorsque sa fonction propre garde son signe lorsque l'on effectue une opération de symétrie des électrons par rapport au centre de gravité (c'est-à-dire lorsqu'on multiplie toutes les coordonnées cartésiennes des électrons par -1). L'électron est appelé *impair* ou u (« ungerade ») lorsque le signe de sa fonction propre change dans une telle opération.

On peut aisément montrer que d'après cette définition, un électron sera pair (g) si l est pair (électrons s, d, g, \dots) et impair (u) si l est impair (p, f, h, \dots). On désigne parfois l'ensemble des électrons $s\sigma, d\sigma, g\sigma, \dots$ par σ_g et de même $p\sigma, f\sigma, \dots$ par σ_u . De même aussi pour les électrons π, δ , etc.

2° Un terme est appelé pair (g) ou impair (u) suivant que sa fonction propre conserve ou non son signe dans une opération de symétrie des électrons par rapport au centre.

Un terme est g si Σl est pair ; il est u si Σl est impair.

3° Un terme est dit symétrique ou antisymétrique par rapport aux noyaux, si un échange des noyaux¹⁾ conserve ou change le signe de sa fonction propre.

Cette distinction n'a guère d'importance dans le cas des molécules à un seul électron, ni non plus pour des termes Π, Δ, \dots Elle s'applique surtout aux termes Σ^+ et Σ^- qui suivent la loi suivante :

$$\begin{array}{l} \Sigma^+ \text{ est } \left\{ \begin{array}{l} \text{symétrique} \\ \text{antisymétrique} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{s'il est } \left\{ \begin{array}{l} g \\ u \end{array} \right. \\ \text{antisymétrique} \end{array} \\ \Sigma^- \text{ est } \left\{ \begin{array}{l} \text{symétrique} \\ \text{antisymétrique} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{s'il est } \left\{ \begin{array}{l} u \\ g \end{array} \right. \\ \text{antisymétrique} \end{array} \end{array}$$

Ces considérations ne peuvent s'appliquer que dans le cas où les deux noyaux sont absolument identiques ; la moindre différence entre les noyaux supprime les propriétés de symétrie (par exemple dans une molécule $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ composée de 2 atomes Cl isotopes).

1. C'est-à-dire la multiplication des coordonnées cartésiennes des noyaux par -1 .

c) **Le spin des électrons** ¹⁾. — Jusqu'ici nous n'avons pas considéré le spin $s = \frac{1}{2} \left[s = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} s^0 \right]$ de chaque électron. A ce moment mécanique est relié un moment magnétique qui subit l'action des moments magnétiques associés à l, λ et Λ . Nous allons examiner quelles sont les interactions de tous ces moments. L'interaction entre les s_p ($p = 1, 2, \dots, N$) et le champ électrique parallèle à la ligne A des noyaux est extrêmement faible ou nulle ; on ne la considérera pas dans ce qui suit. Il reste donc à envisager :

- 1° Les interactions magnétiques des s_p entre eux ;
- 2° Les interactions entre les \bar{l}_p et le champ électrique parallèle à A ;
- 3° Les interactions magnétiques des \bar{l}_p (et de leurs moyennes dans le temps $\bar{\lambda}_p$) ;
- 4° Les interactions magnétiques des s_p et des $\bar{\lambda}_p$ (et de leur résultante Λ).

Le cas habituel ²⁾ de couplage est symbolisé par

$$\left\{ \left[\Sigma(l_p A) \right] \left[\Sigma s_p \right] \right\}$$

D'une part chaque \bar{l}_p se quantifie suivant l'axe A en donnant λ_p ; ces λ_p se composent pour donner Λ . D'autre part les s_p se composent pour donner S :

$$\begin{array}{l} \bar{\Lambda} = \Sigma(\bar{l}_p \bar{\Lambda}) \\ \bar{S} = \Sigma \bar{s}_p \end{array}$$

\bar{S} se combine ensuite avec $\bar{\Lambda}$; la composante de \bar{S} suivant l'axe est désignée par $\bar{\Sigma}$ (nombre quantique Σ)³⁾ ; elle est constante dans le temps. Comme l'axe A a un sens fixé d'après la position de Λ , $\bar{\Sigma}$ peut prendre les $2S + 1$ valeurs positives et négatives $S, S - 1, \dots, -S + 2, -S + 1, -S$.

1. Le lecteur se rendra aisément compte des analogies (et des différences) avec les spectres atomiques.

2. D'autres cas de couplage peuvent se présenter ; ils seront examinés plus loin.

3. Il est peut-être regrettable que la notation internationale Σ soit utilisée dans deux significations.

Suivant que le nombre d'électrons est pair ou impair, S est entier ou entier + 1/2 (tableau IV).

TABLEAU IV

Nombre d'électrons	Valeurs de S
1	1/2
2	0
3	1/2
4	1
5	3/2

A la place d'un seul terme, il y en a maintenant 2S + 1 qui se différencient d'après la valeur de Σ (tableau V).

TABLEAU V

S	Σ	Multiplicités
0	0	1 simplets
1/2	1/2	2 doublets
1	0	3 triplets
3/2	1/2	4 quadruplets
2	0	5 quintuplets
5/2	1/2	6 sextuplets

Comme dans le cas des atomes, c'est donc 2S + 1 qui détermine la multiplicité. Si l'on combine les tableaux IV et V, on voit que pour un électron on aura un système de doublets, pour 2 électrons un système de simplets et un de triplets, pour 3 électrons un de doublets et un de quadruplets, etc...¹⁾

1. Ces considérations se vérifient dans l'examen des niveaux électroniques d'une molécule et de l'ion correspondant ; des molécules à atomes analogues, etc... On retrouve aisément toutes les analogies avec les atomes (loi d'alternance...).

Dans le cas des termes Σ, on a Λ = 0 et le spin résultant S n'a pas l'occasion de se combiner avec Λ¹ (voir effet Stark atomique) ; les termes Σ ne sont donc pas multiples ; ils sont 2S + 1 fois dégénérés, cette dégénérescence pouvant disparaître si une perturbation intervient donnant au spin S une possibilité de se composer vectoriellement. On verra plus loin l'influence de la rotation d'ensemble de la molécule.

On pose

$$\Omega = \Lambda + \Sigma ;$$

un multiplet sera représenté par ^{2S+1}Σ_Ω ou ^{2S+1}Π_Ω ou ^{2S+1}Δ_Ω etc..., ; on aura par exemple un triplet

$$^3\Delta_1, ^3\Delta_2 \text{ et } ^3\Delta_3.$$

Au sein d'un multiplet, les termes à grand Ω sont en général plus élevés que ceux à plus petit Ω, du moins pour les termes *normaux* (dans ce cas, les moments magnétique et mécanique sont opposés) ; ils sont plus bas pour les termes *inverses* (alors, les moments magnétique et mécanique sont de même sens). L'énergie d'interaction entre Λ̄ et S̄ est

$$A\Lambda\bar{S} \cos(\bar{\Lambda}, \bar{S}) = A\Lambda\bar{S},$$

A étant la constante de couplage (« Koppelungskonstante »). Entre deux niveaux successifs d'un multiplet, les valeurs de Σ diffèrent d'une unité, donc les énergies d'interaction diffèrent de la quantité AΛ constante pour un multiplet déterminé. La grandeur de la constante de couplage A dépend surtout des charges des noyaux et de l'énergie (nombre quantique principal). Plus le quantique principal est élevé, plus A est faible ; plus les charges de noyaux augmentent, plus A est grand.

Ce second point résulte de l'examen du tableau VI²⁾ donnant les écarts du doublet ³Π(Λ = 1) dans les hydrides de la 2^e colonne du tableau périodique ; comme Λ = 1, ces écarts sont égaux à A.

1. L'interaction de S̄ et du champ électrique axial est extrêmement faible.
2. Tiré de : R. S. MULLIKEN, *Reviews of Modern Physics*, vol. 4, n° 1, 37, 1932. Dans les notations des électrons des termes ³Π, on a seulement indiqué les trois électrons périphériques.

TABLEAU VI

Molécule	$Z_1 + Z_2$	Etat électronique	Ecartement du doublet $^2\Pi$
BeH	5	$(2s\sigma)^2 2p\pi, 2\Pi$	1.97 cm ⁻¹
MgH	13	$(3s\sigma)^2 3p\pi, 2\Pi$	35
CaH	21	$(4s\sigma)^2 4p\pi, 2\Pi$	80
ZnH	31	$(4s\sigma)^2 4p\pi, 2\Pi$	344
CdH	49	$(5s\sigma)^2 5p\pi, 2\Pi$	1 013
HgH	81	$(6s\sigma)^2 6p\pi, 2\Pi$	3 696

Pour les molécules légères (H₂, He₂, par exemple) l'écartement est si faible qu'on a pu très difficilement le mettre en évidence ; pour des molécules moyennes (MgH, CaH,...), l'écartement est déjà appréciable et il devient très grand pour de grosses molécules (CdH, HgH,...).

D'après ce qui précède, on constate que le nombre de niveaux moléculaires, même abstraction faite des vibrations et rotations, est très élevé. Le principe de Pauli vient heureusement faire une limitation parmi tous ces termes.

Appliqué aux molécules, le principe de Pauli peut s'énoncer : A chaque groupe de valeurs de n, l, λ ne peuvent au maximum correspondre que 4 électrons si $\lambda > 0$ ou 2 électrons si $\lambda = 0$. Pour $\lambda > 0$, deux des électrons se distinguent des 2 autres d'après le spin ; les électrons de même spin ont des λ de sens opposé.

Des électrons ayant les mêmes valeurs de n, l et λ s'appellent « électrons équivalents » ; on les représente par des notations telles que $(1s\sigma)^2, (2p\pi)^3, \dots$, ou en plus court par σ^2, π^3, \dots etc. Un groupe de 2 électrons σ équivalents ou de 4 électrons $\pi, \delta, \varphi, \dots$ (de même n et l) constitue une couche fermée (« eine abgeschlossene Schale »). Pour une telle couche $\bar{S} \equiv \Sigma S_p$ et $\bar{\Lambda} \equiv \Sigma \Lambda_p$ sont nuls et on ne doit donc pas en tenir compte pour la détermination du S et du $\bar{\Lambda}$ total de la molécule.

Le principe de Pauli vient limiter le nombre de termes électroniques. Prenons, par exemple, le tableau III. Si parmi les électrons indiqués, tous sont « non équivalents », tous les termes seront simples et triples ; mais s'il y a des électrons équivalents,

le nombre de termes sera réduit. Ainsi Hund a montré que pour deux électrons équivalents σ^2 , seul le terme $^1\Sigma$ existe et que pour deux électrons équivalents π^2 , seuls $^1\Sigma^+, ^1\Delta$ et $^3\Sigma^-$ se présentent. Les limitations ainsi introduites sont tout à fait analogues à celles qui se rencontrent dans le cas des spectres atomiques.

R. S. Mulliken emploie souvent pour les composantes des multiplets, des notations différentes de celles indiquées plus haut. Par exemple pour les composantes du niveau $^3\Pi_u$ de I₂, Mulliken écrit

$$O_u, 1_u \text{ et } 2_u$$

le chiffre placé en avant étant la valeur de Ω . De ces états, seuls O_u^+ et 1_u sont connus (R. S. Mulliken, *Rev. of M. Phys.*, 4, n° 4, p. 17).

§ 2. — L'oscillateur linéaire.

Considérons deux noyaux de masses m_1 et m_2 se déplaçant suivant une ligne droite, que nous prendrons comme axe Ox . Admettons que le potentiel U des forces agissant entre les deux noyaux ne dépend que de leur distance $x_1 - x_2$ (cette 2^e condition est minimum pour la valeur r_e de $x_2 - x_1$) et présente un nécessaire si l'on veut que les noyaux ne s'écartent pas indéfiniment, c'est-à-dire pour que la molécule existe).

L'équation de Schrödinger est

$$(4) \quad \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} [E - U(x_1 - x_2)] \psi = 0.$$

Posons

$$x_1 - x_2 = r ; \text{ coordonnée du centre de gravité} = X ;$$

$$\psi = \psi_1(X) \cdot \psi_2(r).$$

On voit aisément que l'équation aux dérivées partielles (4) se ramène aux 2 équations différentielles

$$(4') \quad \left(\frac{1}{m_1 + m_2} \frac{d^2 \psi_1(X)}{dX^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \cdot E_r \cdot \psi_1(X) \right) = 0$$

$$(4'') \quad \left(\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \frac{d^2 \psi_2(r)}{dr^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \cdot [E - E_r - U(r)] \psi_2(r) \right) = 0$$

Dans (4'), E_r est l'énergie de translation ; l'équation (4'') est

donc l'équation de la translation du centre de gravité, qui ne nous intéresse pas. Posons encore

$$r = r_0(1 + \rho);$$

$I_1 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \cdot r_0^2$ (moment d'inertie par rapport à un axe passant par le centre de gravité et perpendiculaire à la ligne des noyaux).

L'équation (4'') devient

$$(5) \quad \frac{d^2 \psi_2}{d\rho^2} + \frac{8\pi^2 I_1}{h^2} [E - E_1 - U(\rho)] \psi_2 = 0.$$

Tout dépendra maintenant de la forme de la fonction $U(\rho)$.

a) **L'oscillateur harmonique.** — Le cas de l'oscillateur harmonique revient à donner à $U(\rho)$ la forme simple suivante (force élastique)

$$(6) \quad U(\rho) = E_{\min.} + b_2 \rho^2.$$

$E_{\min.}$ étant la valeur minimum de $U(\rho)$, obtenue pour $r = r_0$, c'est-à-dire pour $\rho = 0$. Cette expression (6) peut convenir pour les petites valeurs de ρ ; elle n'est certainement pas utilisable pour ρ grand, puisque $\lim_{\rho \rightarrow \infty} U(\rho) \rightarrow \infty$.

Posons

$$(7) \quad E - E_1 - E_{\min.} = E_0; \quad \frac{h}{8\pi^2 c I_1} = B_2; \quad c^2 \omega_0^2 = \frac{b_2}{2\pi^2 I_1}.$$

L'équation (5) se ramène à

$$(8) \quad \frac{d^2 \psi}{d\rho^2} + \left[\frac{E_0}{h c B_2} - \left(\frac{\omega_0 \rho}{2 B_2} \right)^2 \right] \psi = 0.$$

L'équation (8) bien connue de l'oscillateur harmonique conduit à ¹⁾

$$(9) \quad E_0 = h c \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (\nu \text{ entier } \geq 0).$$

et

$$(10) \quad \psi_\nu(\rho) = e^{-\frac{\omega_0}{4 B_2} \rho^2} H_\nu(\rho),$$

$H_\nu(\rho)$ étant un polynôme d'Hermite.

La formule (9) est très importante pour la suite.

1. Pour les détails mathématiques, voir les traités de Mécanique ondulatoire, p. ex. SOMMERFELD, *Atombau und Spektrallinien*, Ergänzungsband, p. 49.

b) **L'oscillateur anharmonique.** — Pour $\rho \rightarrow \infty$, l'énergie potentielle $U(\rho)$ doit tendre vers la somme de $E_{\min.}$ et de l'énergie de dissociation D et ne peut donc grandir indéfiniment; on ne peut par conséquent admettre l'hypothèse (6) que comme première et grossière approximation.

A. Kratzer a introduit la forme

$$(10') \quad U(\rho) = E_{\min.} + D \left[1 - \frac{2}{1 + \rho} + \frac{1}{(1 + \rho)^2} \right] = E_{\min.} + D \left(\frac{\rho}{1 + \rho} \right)^2.$$

Cette formule s'est montrée valide pour les valeurs pas trop élevées de ρ .

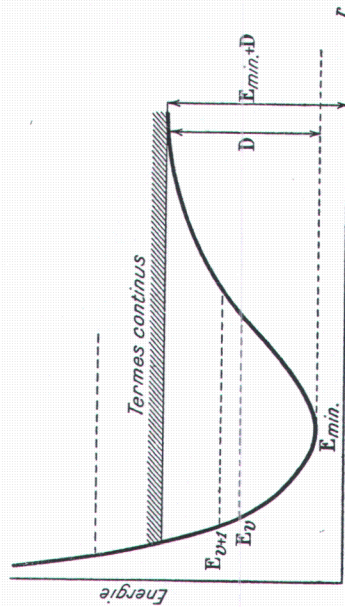


Fig. 3.

E. Fues a étendu cette expression sous la forme

$$(10'') \quad U(\rho) = E_{\min.} + D \left[1 - \frac{2}{1 + \rho} + \frac{1}{(1 + \rho)^2} + b_3 \rho^3 + b_4 \rho^4 + \dots \right].$$

R. Mecke a adopté

$$(10''') \quad U(\rho) = E_{\min.} + D \left[1 - \frac{2C_1}{(1 + \rho)^2} + \frac{C_1}{(1 + \rho)^2} \right]$$

C_1, p et q étant des constantes à déterminer expérimentalement.

La formule habituellement adoptée est celle de P. M. Morse

$$(10'v) \quad U(\rho) = E_{\min.} + D(1 + e^{-2a\rho} - 2e^{-a\rho}) \equiv E_{\min.} + D(1 - e^{-a\rho})^2.$$

En l'introduisant dans l'équation (5), on trouve

$$(11) \quad E_\nu = h c \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 c^3 \omega_0^3}{4 D} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

moyennant

$$\omega_0 = \frac{\alpha}{2\pi} \sqrt{\frac{2D}{I}}.$$

La formule (11) est d'habitude en excellent accord avec l'expérience.

En employant les expressions (10'), (10'') et (10'''), on obtient des formules E_v analogues à (11), du moins si on s'arrête aux termes en $(v + \frac{1}{2})^2$.

§ 3. — La rotation d'ensemble de la molécule.

a) *Le rotateur simple.* — Considérons deux noyaux m_1 et m_2 de distance invariable r ; l'énergie potentielle U est constante. On montre très aisément que l'équation de Schrödinger se ramène à l'équation des fonctions sphériques et que les fonctions propres sont

$$(12) \quad E_{\text{rot.}} = Bhc \cdot J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots)$$

moyennant

$$(12') \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{h(m_1 + m_2)}{8\pi^2 c m_1 m_2 r^2}.$$

On montre facilement aussi que, suivant la définition du nombre quantique d'après le nombre total des nœuds des fonctions propres correspondantes, le nombre quantique de l'énergie E_{rot} (expression 12) est bien J .

b) *Le rotateur oscillant.* — Ce cas a été traité très fréquemment aussi bien dans l'ancienne théorie des quanta que dans la mécanique ondulatoire. Dans l'équation de Schrödinger du rotateur, on doit maintenant laisser r variable et U fonction de r . En introduisant l'hypothèse (10') de Kratzer, on trouve

$$12'' \left\{ \begin{array}{l} E - E_v - E_{\text{min.}} = hcB_e \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + hc\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \\ - 3hcB_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{6hcB_e^2}{\omega_0} \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{4hcB_e^3}{\omega_0^2} \left(J + \frac{1}{2} \right)^4. \end{array} \right.$$

On obtient une formule du même genre dans l'hypothèse (10'') de Morse.

J. L. Dunham¹⁾ vient de faire tout récemment le calcul très soigneux des termes d'un rotateur oscillant en prenant pour $U(\rho)$ une expression plus complète que les formules (10') à (10'''). Il trouve en intégrant l'équation de Schrödinger,

$$E(\nu, J) = \sum_k Y_{k0} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^k \cdot J^k (J+1)^k$$

et indique les valeurs de

$$Y_{m0} (m=0, 1, 2, 3, 4), \quad Y_{m1} (m=0, 1, 2, 3) \quad Y_{m2} (m=0, 1, 2) \quad Y_{m3} (m=0, 1) \quad \text{et} \quad Y_{04}.$$

Chaque Y est un développement en série de puissances de B_e^2 , le 1^{er} terme étant celui que l'on donne habituellement. Pour la plupart des molécules, le rapport $\frac{B_e^2}{\omega_0^2}$ est de l'ordre de 10^{-6} et par conséquent le 1^{er} terme des séries est en général suffisant. Mais J. L. Dunham a montré que pour certaines molécules (H_2 , LiH , ...), $\frac{B_e^2}{\omega_0^2}$ est de l'ordre de 10^{-3} et les corrections obtenues en prenant les termes suivants des séries ne sont plus négligeables.

c) *Le gyroscope symétrique.* — Dans ce qui précède, on a supposé nul le moment d'inertie de la molécule par rapport à la ligne des noyaux. Or, ceci est inexact; ce moment d'inertie est certainement très petit, mais non nul; on doit l'attribuer aux électrons.

Dans le cas envisagé ici, nous considérons un solide ayant deux moments d'inertie principaux I_e égaux et un moment d'inertie I_a différent de I_e et non nul (I_e est le moment d'inertie par rapport à un axe perpendiculaire à la ligne des noyaux et I_a est le moment d'inertie par rapport à la ligne des noyaux). Nous poserons

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} \quad \text{et} \quad A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a}.$$

L'intégration de l'équation de Schrödinger correspondante conduit à²⁾

$$(13) \quad E_{\text{rot.}} = hc \{ B_e J(J+1) + A \Lambda^2 - B_e \Lambda^2 \}$$

J et Λ étant deux nombres quantiques³⁾.

1. *Physical Review*, 44, 724, 1932.

2. Le potentiel U étant constant.

3. La signification de Λ a été donnée au § 1 b.

Si en plus, on introduit la vibration des noyaux, on obtient le gyroscope oscillant dont les termes sont analogues comme complexité à ceux de l'expression (12'').

d) *Comparaison avec les résultats expérimentaux.* — Etant donnés des résultats expérimentaux relatifs à des termes de vibration et de rotation¹⁾, on peut toujours essayer de les classer sous une formule telle que²⁾

$$(14) \quad E = E_0 + hc(\omega_0 v - x\omega_0 v^2 + y\omega_0 v^3 \dots) \\ + hc \left\{ B_v \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + C^{\omega} \right] + D_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots \right\}$$

ou encore

$$(14') \quad E = E_{01} + hc[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \dots] \\ + hc \left\{ B_0 \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + C^{\omega} \right] + D_0 \left(J + \frac{1}{2} \right)^4 \dots \right\}$$

avec³⁾

$$\begin{cases} B_e = B_0 - \alpha v + \gamma v^2 + \dots = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \dots \\ D_e = D_0 + \beta v + \dots = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \dots \end{cases}$$

Effectivement tous les termes observés pour la vibration et la rotation conjuguées peuvent rentrer dans une formule (14) ou (14'); on constate d'ailleurs que x_e et B_e^{ω} sont toujours petits vis-à-vis de 1.

Si l'on compare la formule (14') à l'expression (12'') du rotateur oscillant, on trouve une analogie complète; et comme le requiert le modèle du rotateur oscillant, les valeurs expérimentales de x_e et B_e^{ω} sont petites par rapport à 1.

Avec l'hypothèse de Kratzer (formule 10'), on trouve

$$(15) \quad x_e \omega_e = 3B_e; \quad \alpha_e = \frac{6B_e^2}{\omega_e}; \quad D_e = \frac{4B_e^2}{\omega_e^2}.$$

1. La durée trouvée pour une oscillation est toujours de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-15} seconde; celle d'une rotation de 10^{-12} à 10^{-13} seconde (ceci donne une idée des fréquences).

2. v et J étant des nombres entiers.

3. Les symboles D_e et D_0 n'ont rien à voir avec la chaleur de dissociation D ; ce sont simplement les coefficients de J^2 dans l'expression de E .

La 3^e de ces relations se vérifie bien, mais guère les deux premières. Quant à la chaleur de dissociation, la valeur qu'on trouve ne se vérifie pas du tout expérimentalement.

Au contraire dans le cas de la formule de Morse, l'accord est excellent. D est donnée par la formule

$$(16) \quad D = \frac{hc\omega_e}{4B_e}$$

qui se vérifie pour beaucoup de molécules.

Birge a trouvé empiriquement la relation

$$(17) \quad \frac{2x_e B_e}{\alpha_e} = 1,4,$$

alors que les formules (15) de Kratzer fourniraient la valeur 1 dans le second membre.

En examinant les formules (14) — (14'), on voit que la nécessité de l'introduction du modèle de gyroscope symétrique ne se fait pas sentir dans ce cas; on y reviendra plus loin lorsqu'on examinera les couplages rotation-mouvement électronique.

Pour la plupart des molécules diatomiques homopolaires, on a constaté que l'on obtient une expression suffisamment approchée de E_v en écrivant

$$(18) \quad E_v = hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \right]$$

et même en général

$$(18') \quad E_v = hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right].$$

§ 4. — La vibration et le mouvement électronique; la dissociation moléculaire; les perturbations.

Dans l'étude du système à deux noyaux fixes, la distance r est invariable; alors que dans le vibrateur r oscille autour d'une valeur d'équilibre r_e . D'autre part, les fonctions potentielles $U(r)$ introduites dans les équations de Schrödinger des deux modèles (équations 2 et 5) ont un aspect très différent.

On peut néanmoins montrer¹⁾ que d'une manière extrêmement approchée, on peut considérer les deux phénomènes comme additifs. Nous verrons plus loin que, au contraire, les interactions de la rotation et du mouvement électronique sont extrêmement importantes.

Reprenons l'expression $U(r)$ de P. M. Morse (formule 10^v et figure 3) ou celle de Kratzer et considérons les valeurs (18) et (18') de E_v . Lorsque l'énergie totale est inférieure à $E_{\text{min.}} + D$, il y a des valeurs propres discrètes correspondant aux nombres quantiques v . Au contraire, lorsque $E > E_{\text{min.}} + D$, n'importe quelle valeur E est valeur propre de l'équation de l'oscillateur ; le phénomène n'est alors plus périodique ; les noyaux s'éloignent indéfiniment²⁾.

Dans l'hypothèse de Kratzer, on a une infinité de niveaux discrets E_v tendant vers D ; dans l'hypothèse de Morse, il y a seulement un nombre fini de termes $E_v \leq D$. Dans tous les cas, D correspond au maximum de E_v , exactement dans l'hypothèse de Kratzer, d'une manière très approchée avec la formule de Morse.

Si l'on emploie la formule (18'), on trouve pour le maximum de E_v , c'est-à-dire pour D , l'expression habituellement employée

$$(19) \quad D = \frac{hc\nu_0}{4x_0}$$

Le calcul se fait assez facilement aussi dans le cas de la formule (18). Remarquons bien que D résulte d'une extrapolation à partir des niveaux les plus bas ; il s'en suit que les nombres tirés de la formule (19) sont presque toujours un peu trop grands.

Lorsqu'on parle en Spectroscopie, d'énergie de dissociation, on se place à un point de vue plus particulier et plus précis que le chimiste ; les spectres de bandes permettent, en effet, de calculer la chaleur de dissociation correspondant à un état déterminé [on pourrait, par exemple, employer une notation $D(\Sigma)$ ou $D(^2\Pi)$ ou D_v (pour état quantique v de vibration), etc...], tandis que la valeur chimique est seulement la moyenne statistique des

1. WEIZEL, *Bandenspektren*, pp. 72-71.

2. Ceci donne un spectre continu qui commence pour une certaine fréquence ν . Dans un spectre d'absorption, le $h\nu$ correspondant est égal à la somme de l'énergie électronique de dissociation de l'état excité et de l'énergie d'activation.

chaleurs de dissociation particulières, pour l'équilibre thermodynamique.

Considérons une molécule située à un niveau énergétique E_1 et amenons-la à un état dissocié excité E_2' (fig. 4). Pour cela, deux processus sont possibles :

1^o Dissociation E_1' , de E_1 et excitation atomique de E_1' à E_2' ;

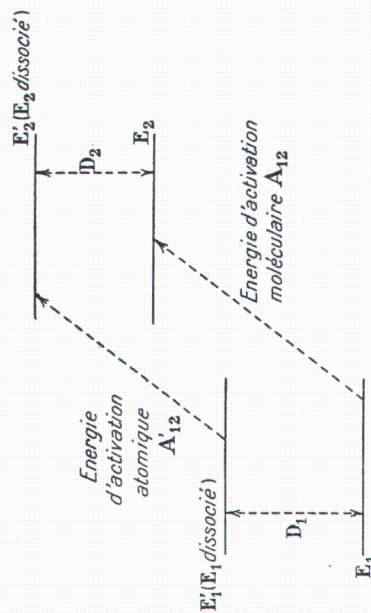


Fig. 4.

2^o Excitation moléculaire E_2 de E_1 et dissociation E_2' de E_2 . L'état final E_2' étant le même, on a

$$D_1 + A'_{12} = A_{12} + D_2,$$

relation qui peut être utile soit pour faire des déterminations d'énergie de dissociation ou d'activation, soit pour discuter certaines hypothèses.

Un très grand effort a été fait récemment, surtout par R. S. Mulliken¹⁾ pour établir une étroite connexion entre les spectres atomiques et moléculaires. L'auteur a montré par exemple, la corrélation entre les courbes $U(r)$ de

BH et les états des atomes	C	N	O	Si	S
CH					
NH					
AlH					
PH					

1. R. S. MULLIKEN, *Reviews of Modern Physics*, vol. 4, n^o 1, p. 1, 1932.

la corrélation entre les spectres de O₂, S₂, Se₂, Te₂, etc. Il a donné l'interprétation théorique et la « technique » des relations entre molécule et atome unitaire d'une part (atome ayant même nombre atomique que la somme des nombres atomiques des composants de la molécule), entre molécules et atomes séparés, d'autre part. Dans le même mémoire, R. S. Mulliken donne les courbes U(r) des états observés et « prédits » de nombreuses molécules ; c'est au fond la première tentative d'obtention pour les molécules de schémas analogues à ceux que W. Grotrian a dressés pour les atomes, les niveaux électroniques atomiques étant remplacés par les courbes U(r) correspondant aux différents termes électroniques moléculaires.

Mulliken remplace une équation d'équilibre telle que



par la notation

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^2, {}^3P + 1s, {}^2S \rightleftharpoons (1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\pi)^2, {}^2\Pi.$$

Pour des cas plus compliqués, par exemple



les atomes F étant non excités, R. S. Mulliken écrit

$$2[K(2s)^2(2p)^2, {}^2P] \rightleftharpoons [K_2(\sigma\sigma)^2(\sigma\sigma)^2(\sigma\pi)^2(\sigma\pi)^2, {}^1\Sigma_g^+].$$

Les symboles σ, π, ϕ, \dots servent à distinguer des électrons σ, π, \dots différents¹⁾ ; K représente la couche K et par K₂ on entend les 4 électrons liés le plus intimement dans chaque molécule [l'ensemble des électrons K des 2 atomes constituants]. De même, on comprendra aisément la représentation de l'équation d'équilibre

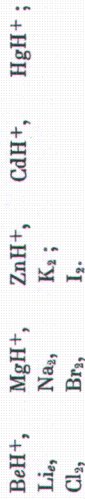


par

$$[KLMN(5s)^2(5p)^2, {}^2P] + [KL(3s)^2(3p)^2, {}^2P] \rightleftharpoons [KLMNKL(\sigma\sigma)^2(\sigma\sigma)^2(\sigma\pi)^2(\sigma\pi)^2, {}^1\Sigma^+].$$

1. Au fond, $\sigma\pi = 2s\sigma$; $y\pi = 3p\sigma$; $\sigma\sigma = 3s\sigma$ ou $3d\sigma$; $\sigma\pi = 2p\pi$; $\sigma\pi = 3p\pi$ ou $3d\pi$, etc. Mais la notation de Mulliken est peut-être plus correcte, parce que plus vague (l'attribution des nombres quantiques n et l n'étant pas toujours justifiée).

L'auteur a expliqué toutes les analogies existant entre des molécules telles que



Perturbations. — On a observé dans certains spectres de bandes (CS, CN, CdH, He₂,...) des irrégularités brusques dans le comportement des termes de vibration et de rotation, irrégularités que l'ancienne théorie des quanta ne pouvait expliquer. Leur interprétation a été donnée par R. de L. Kronig. Elles proviennent de ce que les formules (12'') et analogues sont établies en partant

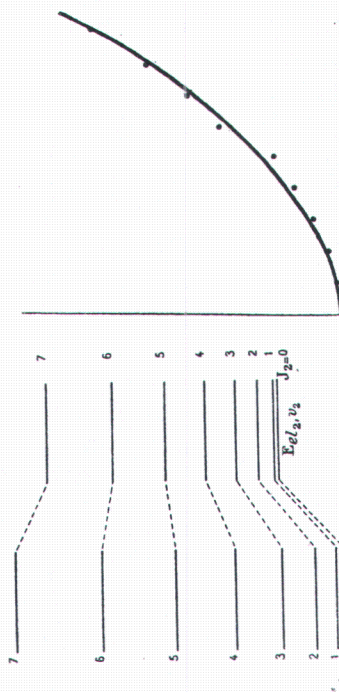


Fig. 5 a.

Fig. 5 b.

de « modèles » qui, en général, s'accordent bien avec l'expérience, mais parfois se montrent pourtant insuffisants. La cause physique qui produit les perturbations est un phénomène de résonance entre niveaux dégénérés. En appliquant le calcul des perturbations et en considérant la matrice des perturbations, on parvient en général à interpréter les phénomènes observés [cas des niveaux 3Σ de He₂ traité par Dieke, des niveaux 2Σ et 3Π de CN discuté par Rosenthal et Jenkins, etc.].

L'exemple suivant est donné par R. de L. Kronig¹⁾. Dans le cas des termes de rotation, les niveaux J correspondant à un certain état électronique peuvent parfois être perturbés par les

1. *Band Spectra*, p. 54.
SWINGS, III.

niveaux de rotation de même J correspondant à d'autres états électroniques. On peut arriver au résultat indiqué dans les figures 5a et 5b. Les perturbations se font dans un sens ou dans l'autre suivant que, pour les niveaux J_1 , l'énergie totale est inférieure ou supérieure à l'énergie totale correspondant à J_2 .

Pré-dissociation moléculaire. — Pour les considérations relatives à ce phénomène découvert par V. Henri, nous renverrons à la monographie correspondante qui sera publiée dans cette collection par M. V. Henri lui-même.

Tracé de la courbe $U(r)$. — La connaissance des courbes $U(r)$ correspondant aux différents états électroniques est du plus haut intérêt pour la discussion du spectre d'une molécule diatomique, tout comme pour la connaissance de ses propriétés physico-chimiques.

On ne possède pas de méthode expérimentale correcte pour déterminer quantitativement, avec précision, la courbe $U(r)$ pour les valeurs de r très différentes de r_e . Mais lorsque r_e et ω_e sont connus par l'analyse des niveaux de rotation et vibration, on peut dessiner assez correctement, à partir des résultats expérimentaux, la région de la courbe voisine de r_e . Dans cette région, les niveaux de vibration sont toujours représentés d'une manière suffisamment précise par $\omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - x_e\omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2$ et le terme en ν^3 est lui-même très petit.

Dans de nombreux cas, r_e n'est pas connu, l'analyse rotationnelle des bandes n'ayant pas encore été faite; il se peut que ω_e soit alors connu assez bien par les mesures relativement aisées des têtes de bandes. Il se peut, au contraire, que r_e soit connu par l'analyse d'une bande de rotation, ω_e ne pouvant être déterminé par manque d'un nombre suffisant de bandes adéquates. On peut obtenir l'une des deux quantités en fonction de l'autre, au moyen des deux formules suivantes¹⁾ purement empiriques et dont on ne connaît aucune justification théorique :

1^o $r_e^3\omega_e = \text{constante}$; formule valable pour les différents états

1. La 1^{re} formule a été donnée par R. T. BRACE, *Phys. Rev.*, 25, 240, 1925 et R. MESSER, *ZS. für Ph.*, 32, 823, 1925. La 2^e a été donnée par P. M. MORSE, *Phys. Rev.*, 34, 57, 1929.

électroniques d'une molécule déterminée, la constante étant à déterminer pour cette molécule;

2^o $r_e^3\omega_e = \text{constante} = 3000 \times 10^{-24}$; formule valable d'une manière très approchée pour des molécules à noyaux identiques ou de poids atomiques très voisins¹⁾.

Parfois, ω_e peut encore être déterminé par l'analyse rotationnelle, au moyen des coefficients B_e et D_e . Mais D_e étant toujours très petit, cette méthode est imprécise.

Pour connaître la hauteur du minimum d'une courbe $U(r)$ pour un état excité, on part de la courbe $U(r)$ de l'état normal, l'ordonnée à ajouter à E_{min} normal étant donnée par l'examen du spectre.

Au voisinage de $r = r_e$, on peut donc souvent faire un tracé expérimental de la courbe $U(r)$. Pour r assez éloigné de r_e , le mieux est d'appliquer la formule de Morse. Celle-ci est (voir § 2b)

$$(10 \nu) \quad U(r) = E_{\text{min}} + D\left[1 - e^{-a(r-r_e)}\right]^2,$$

a étant une constante; si l'on veut obtenir la formule

$$E_0 = \omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - x_e\omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2,$$

on doit prendre²⁾

$$a = \left(\frac{8\pi^2\mu c x_e \omega_e}{h}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\pi^2\mu c \omega_e^3}{hD}\right)^{\frac{1}{2}},$$

Dans certains cas, d'ailleurs très rares (certains états de LiH et NaH), $\omega_e x_e$ est négatif; la formule de Morse ne peut plus alors être appliquée en déterminant a par la formule précédente, l'expression sous le radical étant négative.

(Pour écrire (10'), il faut connaître la chaleur de dissociation de la molécule à l'état normal; les chaleurs de dissociation des états excités s'en déduisent, si l'on connaît les états électroniques des atomes résultant de la dissociation de la molécule activée. Dans certains cas, on a pu déterminer D avec précision par détermination de la longueur d'onde où il y a passage des bandes dis-

1. Lorsque les poids atomiques des 2 atomes sont très différents, la constante a une valeur plus grande (pour les hydrides: 6.000). On peut encore parfois se servir de la formule en déterminant la constante pour des molécules semblables, p. ex. ZnH et CdH.

2. MULLIKEN, *Reviews of Modern Physics*, 4, n^o 1, p. 76.

crètes à la région continue. [Exemple : chaleur D de l'état $^3\Sigma_u^-$ de O_2 déduite des bandes $^3\Sigma_u^- \leftarrow ^3\Sigma_g^-$; etc.]. Parfois, on possède des valeurs de D déterminées chimiquement avec plus ou moins de précision; parfois aussi, on peut déduire D des bandes de prédissociation.

En général, on doit déterminer D en extrapolant les formules des niveaux de vibration observés (formule 19). Quoique la valeur obtenue ainsi soit parfois correcte, il arrive souvent que les valeurs obtenues soient trop grandes, parfois même de 40 %¹⁾.

Lorsque D est connu, le mieux est de dessiner expérimentalement la courbe au voisinage de r_e , puis d'appliquer la formule de Morse pour la région restante. On peut, de cette façon, discuter qualitativement, sur les courbes $U(r)$ d'une molécule, les passages électroniques, la prédissociation, les perturbations, etc.; dans l'état actuel de nos connaissances, c'est la seule chose que nous puissions faire.

1. MULLIKEN, *Reviews of Modern Physics*, 4, n° 4, p. 76.



Tableau des notations internationales, utilisées pour les spectres de molécules diatomiques.

n	nombre quantique principal.
l	» d'impulsion orbitale de l'électron
\bar{L}	tron $(\frac{l h}{2\pi})$.
$\Sigma \bar{L}$	»
λ	composante de \bar{L} suivant la ligne des noyaux.
Λ	somme algébrique des λ des différents électrons
	= composante de \bar{L} suivant la ligne des noyaux.
g	composante de \bar{L} suivant l'axe de rotation.
s, p, d, f, g, \dots	symboles des électrons ayant $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$
$\sigma, \pi, \delta, \phi, \gamma, \dots$	» » » $\lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$
$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$	» » termes électroniques correspondant à $\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$
	dans $\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$
	termes électroniques correspondant à $l = 0, 1, 2, 3, \dots$
Complexes S, P, D, F, ...	
$s = \frac{1}{2}$	spin électronique = nombre quantique d'impulsion de rotation propre de l'électron
	$\frac{h}{2\pi} \equiv \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$
\bar{S}	$\bar{S} = \Sigma s$ = somme géométrique des spins électroniques.
Σ	composante de \bar{S} suivant la ligne des noyaux.
g	» » l'axe de rotation.
Ω	$\Omega = \Lambda + \Sigma$.
E_{el}	énergie électronique.
E_v	» de vibration.
ω_e	fréquence fondamentale de vibration.
I_e	moment d'inertie autour de l'axe de rotation.
B_e	$\frac{h}{8\pi^2 c I_e}$
ν	nombre quantique de vibration.
J	» de rotation.
$\alpha_e, \beta_e, D_e, D_v, a_e,$	coefficients intervenant dans l'expression (14') de l'énergie de vibration et rotation.
β_e, γ_e	Chaleur de dissociation.
D	composante de J suivant une direction privilégiée (par exemple dans l'effet Zeeman).
M	Voit § 5.
Cas a, b, c, d, e	

MOLÉCULES DIATOMIQUES

\bar{K} R
 { Signe ' }
 { Signe " }
 P, Q, R.
 \rightarrow
 \leftarrow
 \leftarrow
 Δ_1 et Δ_2

$\bar{K} = \bar{J} - \bar{S}$ (cas b),
 nombre quantique de rotation dans le cas d,
 lorsque $\Lambda_B = 0$.
 correspond à l'état énergétique supérieur ;
 » » » inférieure.
 branches correspondant à $J' - J'' = -1, 0, +1$.
 émission (exemple $\Pi \rightarrow \Sigma$) } le terme
 absorption (exemple $\Pi \leftarrow \Sigma$) } électronique
 notation générale (exemple $\Pi \leftrightarrow \Sigma$) } est toujours
 voir formules (20'), (20'') et (21''). } à gauche

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	5
Généralités	9
§ 1. — Le système à deux noyaux fixes.....	12
a) Le système à un seul électron, sans considération du spin.....	12
b) Le système à plusieurs électrons, sans considération du spin.....	15
c) Le spin des électrons.....	19
§ 2. — L'oscillateur linéaire	23
a) L'oscillateur harmonique.....	24
b) L'oscillateur anharmonique.....	25
§ 3. — La rotation d'ensemble de la molécule.....	26
a) Le rotateur simple.....	26
b) Le rotateur oscillant.....	26
c) Le gyroscope symétrique.....	27
d) Comparaison avec les résultats expérimentaux.....	28
§ 4. — La vibration et le mouvement électronique ; la dissociation moléculaire ; les perturbations.....	29

Actualités Scientifiques et Industrielles

Série 1929, 1930, 1931 :

(Voir deuxième page de la couverture).

Série 1932 :

XXXI. L. DE BROGLIE. Généralisation des relations d'incertitude	6 fr.
XXXII. JEAN CURIE et F. JOLIOU. L'existence du neutron	6 fr.
XXXIII. JEAN-LOUIS DESCHAMPS. Etat actuel de la théorie du neutron	18 fr.
XXXIV. S. ROSENBLUTH. Origine des rayons gamma ; structure fine du spectre magnétique des rayons alpha	12 fr.
XXXV. A. MAGNAN. Premiers essais de cinématographie ultra-rapide	15 fr.
XXXVI. A. SAINTE-LAGUE. Probabilités et morphologie	6 fr.
XXXVII. N. MARENCO. Influence des facteurs électriques sur la végétation	7 fr.
XXXVIII. ANDRÉ GEORGE. Mécanique quantique et causalité	6 fr.
XXXIX. L. BRILLOUIN. Notions de mécanique ondulatoire ; les méthodes d'approximation	10 fr.
XL. E. BAUER. Critique des notions d'éther, d'espace et de temps, cinématique de la relativité	7 fr.
XLI. F. PERRIN. La dynamique relativiste et l'inertie de l'énergie	6 fr.
XLII. L. DE BROGLIE. Conséquences de la relativité dans le développement de la mécanique ondulatoire	6 fr.
XLIII. G. DARMOIS. La théorie Einsteinienne de la gravitation, les vérifications expérimentales	6 fr.
XLIV. E. CARTAN. Le parallélisme absolu et la théorie unitaire du champ	7 fr.
XLV. P. LANGRAN. La relativité, conclusion générale	6 fr.
XLVI. A. MAGNAN. Cinématographie jusqu'à 12.000 vues par seconde	15 fr.
XLVII. CH. FRAIPONT et SUZANNE LECLEBQ. L'évolution, adaptations et mutations. Hécatéux et migrations	9 fr.
XLVIII. CH. FRAIPONT. Adaptations et mutations. Position du Problème	6 fr.
XLIX. HANS REICHERBACH. La philosophie scientifique ; vues nouvelles sur ses buts et ses méthodes	10 fr.
L. P. SWINGS. Les bandes moléculaires dans les spectres stellaires	7 fr.
LI. H. BRASSAUR. Structure et propriétés optiques des carbonates	7 fr.

Série 1933 :

52. G. URBAIN. La symbolique chimique, Première partie	12 fr.
53. G. URBAIN. La coordination des atomes dans la molécule et la symbolique chimique, Deuxième partie	12 fr.
54. M. CHATELET. Spectres d'absorption visibles et ultra-violet des solutions	7 fr.
55. L. LEPRENCE-FINGUET. Les transmutations artificielles : particules alpha, neutrons, protons, rayons cosmiques	15 fr.
56. E. NÉGLICEA. Sur la théorie du rayonnement	7 fr.
57. G. FOURNIEE et M. GUILLOT. Sur l'absorption exponentielle des rayons β du radium E	7 fr.
58. JEAN PERRIN. La recherche scientifique	10 fr.
59. L. BRILLOUIN. La diffraction de la lumière par des ultra sons	6 fr.
60. A. MAGNAN et A. SAINTE-LAGUE. Le vol au point fixe	10 fr.
61. M. PEYRE. L'inflammation et la combustion explosive au milieu gazeux. Première partie : Hydrogène et oxyde de carbone	15 fr.
62. P. CURIE. Les rayons α , β , γ des corps radioactifs en relation avec la structure nucléaire	(sous presse)
63. H. MINYER. L'Univers en expansion	12 fr.
64. T. CAHN. Les phénomènes biologiques dans le cadre des sciences exactes	6 fr.
65. A. MAGNAN et A. PRANIOU. Sur l'excédent de puissance des oiseaux	(sous presse)
66. A. MAGNAN et A. PRANIOU. Sur l'excédent de puissance des insectes	(sous presse)
67. J. TRILLAT. Organisation et principes de l'enseignement en U. R. S. S.	12 fr.
68. E. MEYERSON. Réel et déterminisme dans la physique quantique	10 fr.
69. P. URBAIN. Les sciences géologiques et la notion d'état colloïdal	18 fr.
70. L. GOLDSTEIN. Les théorèmes de conservation dans la théorie des choses électroniques	9 fr.
71. L. BRILLOUIN. La méthode du champ self-consistant	(sous presse)
72. E. CARTAN. Les espaces métriques fondés sur la notion d'aire	12 fr.

