

L'atome, l'espace et le cristal

Xavier OUDET¹

Les fondements de la science sont plus durables que le granit ; ses murs, salles et escaliers se reconstruisent d'eux-mêmes quand, çà et là, quelques travaux de maçonnerie, puérilement édifiés, s'écroulent, Groddeck [1].

Avant-propos

En 2015 je publiais sur ResearchGate mes mémoires de chercheur. Les échanges sur ce site m'ont conduit à une nouvelle réflexion sur la notion de valence et d'interaction qui apportent un éclairage important et qui justifient cette nouvelle version. J'ai ainsi pu montrer que les grenats des terres rares $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ont une distribution des valences atomiques qui est la même que dans les silicates tel $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (paragraphe 4.4)

Par ailleurs grâce à ResearchGate j'ai découvert l'effet Sagnac publié en 1913. Cet effet montre un décalage temporel entre deux faisceaux lumineux parcourant en sens opposé deux chemins optiques parallèles, résultat difficile à expliquer jusqu'ici mais qui se comprend aisément en abandonnant le modèle ionique pour des atomes neutres.

De plus l'étude approfondie des états quantiques et des mesures de moments magnétiques montre que les nombres de quanta demi-entier résultent de l'interaction entre le noyau de l'atome et l'électron et d'une propriété de l'espace.

¹ Xavier-oudet@wanadoo.fr

Préface

Plusieurs difficultés brident aujourd'hui la compréhension de la physique et de la chimie : 1° la mécanique quantique, 2° la notion de valence qui conduisit à la découverte du tableau périodique, 3° la notion de point qui est une bonne approximation dans de nombreuses situations mais ne correspond pas à une réalité physique et avec cette difficulté la notion d'espace qui ne semble pas bien comprise en particulier dans l'étude des cristaux et 4° la notion d'action comprise avec une masse supposée invariable.

1° Il y a maintenant cent ans que Bohr, en décrivant l'atome d'hydrogène, a proposé la première ébauche d'interprétation de l'état quantique. Ce fut les débuts du modèle corpusculaire. Puis la découverte de la fonction d'onde a semblé une meilleure approche pour décrire l'atome et a donné naissance à l'École de Copenhague. Les tenants de cette conception n'ont pas réussi à ce jour à convaincre tous les chercheurs. Parmi les difficultés, les interférences dites de "photons un par un" que j'aborderai au paragraphe huit. Dans ces expériences un photon, considéré comme une onde, est supposé capable de passer simultanément par deux trous éloignés d'une distance de l'ordre du centimètre. Cette hypothèse, compte tenu du diamètre des atomes qui émettent les photons, est très surprenante. Il faut être loin de la connaissance expérimentale pour proposer une telle conclusion. Cette situation m'a convaincu de rechercher une approche alternative. Dans ce but le tableau périodique des éléments est une aide précieuse. Présenté en 1869 par Mendeleïev il est la synthèse de nombreuses propriétés quantiques atomiques avant même leur découverte et un début de leur compréhension.

2° Avec la découverte des composés des gaz rares, la valence utilisée pour déterminer la périodicité des propriétés chimiques nécessite aujourd'hui une meilleure compréhension. L'étude des cristaux est également d'un précieux secours. En effet la compréhension de la structure d'un cristal consiste à déterminer, à partir des propriétés des atomes le constituant, le pourquoi de la structure : cubique, hexagonale etc. L'hypothèse du mouvement périodique des électrons autour du noyau de l'atome conduit à la liaison synchrone entre électrons identiques d'atomes voisins. Après ce premier pas bien d'autres résultats prennent corps et la force du modèle corpusculaire s'impose.

3° Il faut aussi souligner le rôle des mathématiques. En effet bien souvent le chercheur qui s'appuie sur l'expérience fait confiance au théoricien qui croit en la puissance des mathématiques. Malheureusement, comme nous le verrons, la difficulté en mécanique quantique vient d'un manque de réflexion sur les limites de validité de la notion de point et de continuité. En effet le point en mathématiques n'a pas de volume, or en physique il est nécessaire de considérer le volume des objets que nous étudions. En statistique c'est le volume qui interdit à deux particules d'occuper une même place et non pas le principe d'exclusion dit de Pauli [P50]. La notion de rotation impose de considérer le volume des objets qui tournent, un point ne saurait tourner. Or la réflexion demande beaucoup de temps et la nécessité de faire avancer son travail ne nous donne bien souvent que la possibilité de s'en remettre au spécialiste. C'est seulement une fois à la retraite, au sein de la Fondation Louis de Broglie, que j'ai pu me convaincre de l'importance de cet aspect du problème en mécanique quantique.

4° En magnétisme les tenants de l'école de Copenhague n'ont pas pris en compte les résultats obtenus avec la théorie de Dirac. Dans l'interprétation des propriétés magnétiques des solides cette théorie est pratiquement occultée ; certes elle est d'un abord difficile, pourtant elle est réputée être la seule théorie qui donne un décompte correct des états quantiques. Son étude montre entre autre que l'équation de Schrödinger, qui ne tient pas compte des aspects de relativité, est aujourd'hui mal utilisée dans le cadre du magnétisme. L'étude de la théorie de Dirac

L'atome, l'espace et le cristal

montre également que si la rotation de l'électron est une propriété fondamentale, c'est la quantification de l'action dans les trois directions de l'espace qui permet d'obtenir l'ensemble des états quantiques. En supposant que les variations de l'action sont entraînées par des variations de masse, ces variations permettent de comprendre pleinement le tableau périodique. C'est au moins ce que j'espère éclairer en terminant la rédaction de ces mémoires de recherche.

Remerciements

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont accompagné dans mes différentes recherches : au Laboratoire de Métallurgie du CEA à Saclay le professeur Yves Adda, au CNRS au laboratoire des Terres rares de Bellevue Jean Loriers Directeur de Recherches, au Laboratoire de Magnétisme de Bellevue Krishnan Directeur de Recherches, au Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de Versailles le Professeur François Varret.

J'ai eu la chance, au début des années 1980 de rencontrer Georges Lochak, directeur de la Fondation Louis de Broglie, et avec lui toute une mouvance de chercheurs ; c'est un lieu de discussion où il est possible d'exprimer des opinions différentes de celles de la majorité et où le droit à l'erreur est une réalité. Ce point est important car toute recherche contient des zones d'ombre où se cache la part erronée de nos travaux. Si aujourd'hui vous pouvez lire ma conception de l'état quantique c'est grâce à ces collègues, tout particulièrement le Professeur Daniel Fargue mais également les Professeurs Claude Daviau, Michel Karatchentzeff et Yves Pierseaux. Ils m'ont donné de précieux conseils, je suis heureux de les en remercier. De nombreux chercheurs rencontrés grâce à la Fondation Louis de Broglie m'ont également encouragé : Francis Fer et Dembno-Tchaikovsky pour la statistique, Maurice Surdin pour les phénomènes électriques, André Julg en chimie pour la place du Lanthane et la liaison chimique, Giuseppe Mastrocinque pour la Mécanique Quantique. J'ai également eu la chance grâce à notre collègue Krishnan de rencontrer de nombreux chercheurs indiens dans notre laboratoire mais aussi chez eux en Inde : le professeur Shiva Prasad de Bombay, les Professeurs Nigam de Bombay, Gupta, Mishra de Bhubaneswar.

Habitant près de la Sorbonne chez mes parents j'ai pu faire une licence de physique à un quart d'heure de chez moi avec d'excellents professeurs dont il m'est agréable d'honorer la mémoire. Citons Jean-Paul Mathieu en électricité qui nous présentait beaucoup d'expériences en cours, puis Raymond Castaing en thermodynamique inventeur de la sonde de son nom qui permet entre autre de déterminer la composition des alliages. En optique nous avons Pierre Jacquinet qui présentait de magnifiques expériences d'anneaux d'interférence. En mathématiques Laurent Schwartz qui nous enseignait la théorie des distributions.

Table des matières

1	Les premiers pas en chimie avec l'analyse de la barytine	4
2	La liaison synchrone.	5
3	Le tableau périodique et les nombres quantiques.	7
4	L'espace et le cristal.	10
5	La configuration électronique des terres rares et l'étude des transitions $3d \leftrightarrow 4f$.	18
6	Le magnétisme et la théorie de Dirac.	20
7	La statistique thermodynamique.	24
8	La mécanique quantique.	29
9	Recherche et paradoxe.	35
10	Références, dans le texte [xx]	36
11	Liste des publications, dans le texte [Pxx]	377
12	Participation aux conférences nationales et internationales, dans le texte [Cxx]	41

1 Les premiers pas en chimie

Avant de vous faire découvrir divers développements de ce travail laissez-moi-vous raconter mes débuts. Très jeune je me suis intéressé aux cristaux, nous étions à Toulon en 1942-43 lorsqu'un cousin de ma mère me fit cadeau d'un beau quartz rose ; ce fut mon premier cristal. Par la suite j'héritais de divers fossiles et minéraux de ma grand-mère. Adolescent voulant connaître la composition de certains minéraux j'entreprenais mes premières analyses. Un de mes premiers succès fut l'analyse de la barytine. C'est un corps très difficile à attaquer. Devant ces difficultés j'essayais l'eau régale à chaud où le chlore naissant est capable de dissoudre l'or. Je réussis seulement à empester l'appartement familial ce qui ne fut pas du goût de mes parents. Quelque temps plus tard j'essayais le four à arc. J'avais pu admirer un tel four au Palais de la Découverte et je n'hésitais pas à en construire un avec un peu de ciment et une brique réfractaire : une moitié pour le socle, l'autre pour le couvercle. L'arc prenait naissance entre deux électrodes en graphite dans une petite cuvette où je plaçais les poudres à étudier.

Lorsque j'eus traité à l'arc un peu de poudre de barytine, les conclusions furent rapides. Il se dégageait une odeur pestilentielle qui rappelait celle des boules puantes ou en termes de chimiste l'odeur caractéristique de l'acide sulfhydrique H_2S ! J'avais donc réduit un sulfate ; en mettant un peu de poudre dans la flamme du bec Bunsen [2], le brûleur à gaz du chimiste, la coloration verte trahissait la présence du baryum.

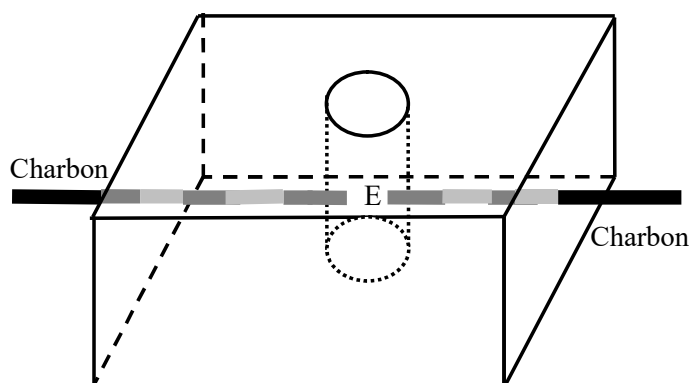


Figure 1. Le four à arc. La zone expérimentale en E.

Je ne fus pas toujours prudent et je me rappellerai toujours l'effroi de mon professeur de physique et chimie lorsque je lui expliquais que je manipulais le chlorate. Je préparais en fait des explosifs pour faire des pétards qui concurrençaient en bruit ceux du 14 juillet lorsqu'avec mes cousins, sur les bords de la Charente à Saintes, nous les faisons exploser pendant que la foule avait les yeux sur les feux d'artifice. Cette passion pour la chimie me conduisit vers la faculté des sciences puis la recherche orientée vers le cristal.

2 La liaison synchrone

Le sel est connu pour faire fondre la neige, cette propriété très utile s'explique par la loi de Raoult [3] : *l'abaissement de la température d'ordre désordre avec l'introduction d'impuretés comme la température de fusion de la glace en présence d'une faible quantité sel*. En cherchant à développer une interprétation des structures cristallines cette propriété a joué un rôle important pour proposer la liaison synchrone. En effet la loi de Raoult s'explique en supposant qu'à l'état solide les atomes d'un même élément sont liés par la synchronisation du

mouvement de leurs électrons les plus externes. L'électron e_A de l'atome A passe entre les deux atomes A et B, lorsque l'électron analogue e_B est à l'opposé (figure 2). Dans cette approche dès qu'une impureté est ajoutée, les éléments étant différents les périodes sont différentes ; entre ces deux types d'atomes la synchronisation disparaît, avec elle l'énergie de cohésion correspondante et la température de fusion décroît.

Cette hypothèse, en tenant compte de l'excentricité de bon nombre de trajectoires, s'est montrée très utile dans l'interprétation des structures cristallines et m'a conforté dans la nécessité de restaurer et compléter le modèle quantique de Sommerfeld. En ajoutant l'hypothèse de variation de la masse pour respecter l'état quantique, c'est-à-dire l'action, nous avons un éclairage pour la compréhension du tableau périodique qui met en évidence les propriétés quantiques des éléments. En effet, c'est là trajectoire qui impose le nombre de quanta : quelles que soient les interactions, tous les électrons ont la capacité de respecter le nombre de quanta de leur état et gardent toujours de ce fait leurs caractéristiques quantiques.

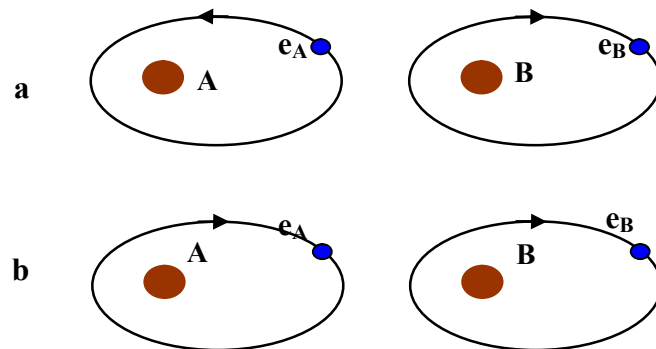


Figure 2. La liaison synchrone : a le couplage antiferromagnétique, b le couplage ferromagnétique.

L'hypothèse de la variation de la masse introduite pour interpréter la fonction d'onde, permet d'accéder à une intéressante propriété de la liaison synchrone. Considérons d'abord une trajectoire elliptique d'un électron d'un atome d'hydrogène ; lorsque l'électron s'écarte du centre du potentiel, la densité de matière du proton avec lequel il échange continuellement des grains diminue de ce fait sa vitesse diminue et inversement lorsqu'il se rapproche du centre du potentiel [P71](voir aussi l'espace en 8.3).

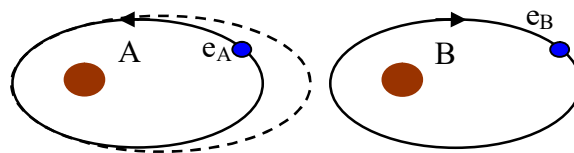


Figure 3. La contraction de la trajectoire avec l'interaction entre l'électron d'un atome A et la charge positive d'un atome voisin B vue au travers de la fenêtre sur le noyau. En tiret la trajectoire sans interaction, en trait plein celle avec interaction.

L'atome, l'espace et le cristal

Soit alors l'électron e_A d'un atome A qui est en interaction avec un atome B. Lorsque e_A gravite dans le voisinage d'une fenêtre sur le noyau d'un atome B, tout en s'écartant du noyau de A la densité de matière après avoir diminuée augmente en se rapprochant du noyau de B, sa vitesse commence par augmenter puis atteint un maximum et diminue en s'écartant à nouveau de B. Pour respecter le nombre de quanta de son état c'est-à-dire la valeur constante de l'action le long de sa trajectoire celle-ci se contracte (*figure 3*).

Nous avons là un exemple montrant l'importance de ne pas raisonner uniquement avec la notion de force. L'électron est bien attiré dans une direction positive mais la quantification impose la contraction de la trajectoire et lui interdit de quitter son atome. Cette discussion apporte de plus une compréhension simple de la neutralité des atomes dans les composés dits ioniques [P76-77]. Elle conduit par suite à discuter des différentes liaisons qui donnent naissance à une structure cristalline en tenant compte de cet aspect des interactions.

La notion de liaison synchrone permet également de résoudre une difficulté majeure de la physique actuelle : *les interférences des photons émis un par un*. Dans de telles expériences, les photons arrivent séparément sur les trous d'Young et interfèrent malgré tout. Ces expériences ont conduit à supposer que le photon passe au travers des deux trous, pourtant il existe une alternative, il suffit de considérer que les interférences se produisent sur l'écran où elles sont observées, les photons étant absorbés par les électrons de liaisons. Ceci leur permet d'attendre qu'ils soient en nombre suffisant pour que le déséquilibre qu'ils introduisent dans la synchronisation des liaisons conduise à leur réémission en manifestant ce phénomène remarquable que sont les interférences [P74] (*voir aussi le début du paragraphe 8*).

3 Le Tableau Périodique et les nombres quantiques

A Bellevue, au début des années quatre-vingts, je me rends régulièrement à la bibliothèque. Au travers des grandes baies vitrées l'on peut apercevoir les nuages de cette journée de novembre. Sur la table où je suis installé, un certain nombre de ces gros volumes reliés toile verte de physics abstracts et chemical abstracts. Je cherche des constantes de Curie qui mesure la décroissance, lorsque la température croît, de l'aimantation de corps ayant des éléments porteurs d'un moment magnétique. Je cherche en effet à montrer, avec le calcul du moment paramagnétique, la validité de l'approche statistique de la distribution de l'énergie thermique sur laquelle je travaille depuis déjà plusieurs années. Mais aujourd'hui le hasard va me mettre entre les mains un volume des chemical abstracts dans lequel je découvre qu'il existe des composés du xénon. Je n'en crois pas mes yeux c'est un gaz rare déclaré inerte donc qui ne forme pas de composé. Vite je consulte d'autres volumes et à l'entrée xénon toujours divers composés tel XeF_4 , XeF_6 , $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ etc. Très rapidement je photocopie quelques articles sur leur préparation chimique, leurs propriétés et leur structure cristalline. Ce fut un terrible choc, d'autant que leur découverte date déjà d'une vingtaine d'années. Il n'est pas aisé de faire évoluer la compréhension de la valence même avec des faits d'expérience qui viennent contredire la notion de couches électroniques pleines.

Chernick dans son mémoire [4] sur ces composés soulignait également cette difficulté en ces termes : *Les gaz nobles, depuis leur découverte, ont représenté un challenge pour le chimiste pour tenter de former des composés dans lesquels le gaz est lié à un autre élément. De temps à autre il est apparu des articles où leurs auteurs affirmaient avoir obtenu de tels composés, mais jusqu'à récemment il n'y avait pas de preuve convaincante de la formation de composés stables dans lequel un gaz noble fut chimiquement lié à un autre élément. L'absence de publication sur des essais de préparations de composés des gaz nobles est sans doute le résultat de la découverte précoce de leur caractère inerte, et de l'explication théorique de leur*

incapacité à former des composés chimiques classiques, qui conduisit à ce qui fut appelé "closed shell- closed mind" face à cette possibilité. Si la notion d'ion reste aujourd'hui utile il y a lieu de l'accompagner d'un commentaire indiquant sa valeur historique et explicative tout en soulignant qu'elle est une image imparfaite.

En septembre 1986 je rédige une première application de la découverte des composés de gaz rares, une étude des différentes phases des métaux des terres rares cériques suggère un rôle de valence de la couche xénon de ces éléments [P29]. C'est alors la découverte par Bednorz et Müller [5] en 1986 des supraconducteurs à haute température qui va provoquer un engouement exceptionnel dans toute la communauté des chercheurs et bien au-delà. Mais lorsque je mentionne l'existence des composés de gaz rares dans un séminaire ou une conférence c'est toujours la surprise souvent doublé d'incrédulité. Comme disait Brassens : "Mais les braves gens n'aiment pas que l'on suive une autre route qu'eux". Pourtant rapidement après la découverte de ces supraconducteurs ce fut celle de trous 2p sur l'atome d'oxygène montrant que la couche électronique externe de l'oxygène n'est pas saturée comme le veut l'interprétation de la valence. Cette découverte des trous 2p fut pour moi une profonde satisfaction ; en effet en 1983 j'avais publié "Structures cristallines et liaisons" un premier article relativement large sur la compréhension des cristaux [P22]. Ce travail montre comment un défaut de transfert d'un électron du lanthane vers l'oxygène conduit à une interprétation simple des deux sites de l'oxygène dans le sesquioxyde de lanthane La_2O_3 . Ainsi à la fin des années quatre-vingts, deux faits d'expériences : les composés des gaz rares et les trous 2p sur l'oxygène, jetent le trouble sur notre approche de la valence.

Tableau I. Le tableau périodique des éléments.

1 H 1.00797	2 He 4.0026	Atomic Number	32 Ge	Symbol			
		Atomic Weight	72.59				
3 Li 6.939	4 Be 9.0122	5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.183
11 Na 22.9898	12 Mg 24.312	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.98	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.102	20 Ca 40.08	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.909	36 Kr 83.80
37 Rb 39.102	38 Sr 87.62	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.30
55 Cs 132.905	56 Ba 137.34	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.980	84 Po 210	85 At 210	86 Rn 222
Éléments ns		Éléments np					
Métaux alcalains	Alcalino terreux	Métaux	Métaux nd	Non métaux	Halogènes	Gaz rares	

Les métaux nd

21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37
39 Y 88.905	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.4	47 Ag 107.870	48 Cd 112.40
71 Lu 174.97	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.967	80 Hg 200.59

La genèse de la notion de valence et celle du tableau périodique sont bien exposées dans le livre de Gallais sur la chimie minérale [3]. La notion de valence fut largement exploitée pour construire le tableau périodique, outil fondamental du chimiste et du physicien, aussi est-il utile d'en rappeler quelques aspects, *tableaux I et V* pour les terres rares. Le 17 février 1869 Mendeleïev distribuait à de nombreux chimistes son système de classification des éléments [6]. Ce fut la publication annonciatrice de la mécanique quantique. En effet, il fallut attendre la découverte des propriétés quantiques des électrons dans les atomes pour en comprendre l'organisation. Ce furent d'abord les travaux de Moseley en 1913 [7] qui, par l'étude de la fréquence des rayons X, apportèrent des résultats importants en faveur du numéro atomique. Un exposé très complet sur la spectroscopie et la mécanique quantique se trouve dans l'ouvrage de White « Introduction to Atomic Spectra » qui donne un très grand nombre de résultats expérimentaux et de références concernant les raies spectrales, la mécanique quantique et le tableau périodique [8]. Avant le numéro atomique ce fut la découverte des nombreuses séries spectrales de Balmer (1885), Rydberg, Paschen pour ne citer que les plus connus. Ces chercheurs montraient le rôle d'un nombre entier dans la variation de la fréquence des raies correspondantes. Grâce aux travaux de Bohr (1913) ce nombre allait devenir le nombre quantique principal n qui a un rapport étroit avec les différentes lignes du tableau périodique [9] *Tableaux I et V*. Puis les travaux de Sommerfeld (1916) ont permis de comprendre la classification des séries spectrales en sharps s , principales p , diffuses d et fondamentales f qui correspondent aux nombres quantiques secondaire ℓ appelé aussi orbital associé au moment cinétique de l'état quantique.

Tableau II. Les différents nombres quantiques², leurs relations d'ordre et ν le nombre d'états de la sous-couche. Le type II correspond à la première sous-couche et le type I à la seconde. Le nombre quantique principal n , de rotation k , orbital ℓ , radial r , magnétique m ; le nombre ρ est introduit dans le degré des polynômes définissant les fonctions radiales composantes des solutions de l'équation de Dirac. Pour éviter toute confusion avec les couches np donnant des doublets nous utilisons la lettre grecque ρ .

$n \geq 1$	$\ell \leq n-1$	$\rho \leq n-1$	$n = \ell + r + 1$	ν
Type II ; première sous-couche	$k = \ell$	$\rho = r + 1$	$-(\ell-1) \leq m \leq \ell$	2ℓ
Type I ; deuxième sous-couche	$k = -\ell - 1$	$\rho = r$	$-\ell \leq m \leq \ell + 1$	$2(\ell+1)$

Ces nombres expliquaient du même coup les différentes lignes et groupes de colonnes de la classification. Excepté les couches ns , ces couches se divisent en deux sous-couches comme l'indiquent les raies spectrales doubles et le rappellent les tableaux II et V. L'approche de Sommerfeld [10] ne permettait pas de comprendre l'origine de cette division. Ce fut l'approche de Dirac [11] qui permit de résoudre cette difficulté ; elle montre qu'il y a en fait deux types d'états légèrement différents, caractérisés par le nombre k spécifique de la sous-couche et déterminant le maximum de quanta de rotation [P78-79]; de Broglie donne un exposé très large de la théorie de Dirac [12] avec la solution de l'équation qui s'appuie sur le travail de Darwin [13]. Ces résultats d'un abord relativement ardu sont aujourd'hui également établis à partir de l'approche de Sommerfeld [P64-79]. Finalement chaque élément correspond à un proton et un électron

² Ces nombres et les limites de m , furent établis initialement à partir du modèle de Dirac mais ils résultent également de celui de Sommerfeld complété par la quantification de la direction perpendiculaire au plan de gravitation.

additionnel par rapport à l'élément précédent. A chaque électron additionnel correspond un état magnétique distinct caractérisé par le nombre quantique m spécifique de l'élément [P77]. *Cette interprétation présente toutefois une difficulté, elle semble ne pas tenir compte des interactions entre les différents électrons d'un même atome a fortiori entre plusieurs atomes.* Il y a là en fait la clef de la compréhension de l'état quantique comme nous le verrons au chapitre 8.

Tableau III. Les couches : s, p, d, f et les sous-couches correspondantes.

$s ; \ell = 0$		$p ; \ell = 1$		$d ; \ell = 2$		$f ; \ell = 3$	
$s_{1/2}$		$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$
$k = -1$		$k = 1$	$k = -2$	$k = 2$	$k = -3$	$k = 3$	$k = -4$

Il reste toutefois une difficulté au niveau des éléments 4f et 5f. Le lanthane, du fait de sa valence trois, fut supposé au début du XXI^{ème} siècle posséder un électron 5d ce qui a conduit à le placer sous l'yttrium qui lui a un électron 4d. Avec cette hypothèse il faut malgré tout attribuer également un électron 5d au lutécium. On aurait donc deux éléments dans la même case ce qui à mon sens est tout à fait contraire à l'enseignement de la classification périodique. Il apparaît clairement aujourd'hui que le lanthane possède un électron 4f et doit être rangé avec les éléments des terres rares. Cette conclusion résulte de l'interprétation des moments magnétiques des éléments des terres rares [P28], mais également de leurs propriétés spectrales [P36]. En fait la découverte des composés du xénon suggère que ce sont les électrons de la couche xénon des terres rares qui entre en liaisons avec leurs voisins pour donner la valence trois [P84].

4 L'Espace et le Cristal

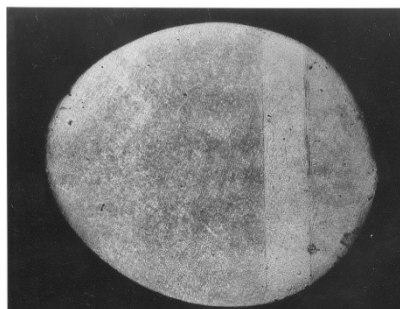
Dans ce chapitre les structures cristallines étudiées mettent en relief un point fondamental : l'espace n'existe que par les objets qui le remplissent. Nous verrons que cette conception permet également de proposer une interprétation de la mécanique quantique.

4.1 La structure cubique faces centrées et les alliages AuCu

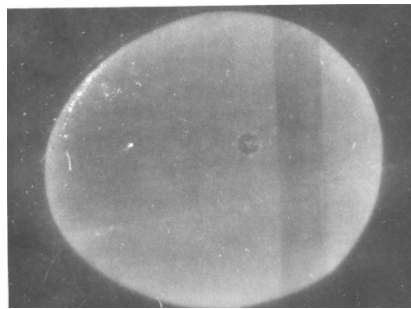
Pour choisir mon sujet de thèse de troisième cycle j'ai rencontré trois responsables de laboratoire travaillant tous au centre du C.E.A. de Saclay. J'aurai pu travailler à la mise au point d'une balance ultra-sensible pour peser les lacunes dans un métal. Par lacunes on entend l'absence d'un certain nombre d'atomes par rapport aux places disponibles dans le réseau cristallin du composé considéré. C'était certainement un sujet intéressant mais la difficulté expérimentale m'a fait décliner l'offre. J'ai eu également une proposition pour des travaux de diffraction de neutrons, le sujet m'attirait, mais la discussion avec Herpin et Meriel me laissa perplexe, j'ai eu droit à beaucoup de mathématiques et j'ai décliné également cette offre. Finalement le Professeur Adda m'a proposé d'étudier l'influence de l'ordre sur la diffusion de l'or dans les alliages or-cuivre, ce que j'ai tout de suite accepté.

J'ai donc étudié le déplacement des atomes d'or radioactifs ^{198}Au dans l'alliage AuCu en proportion équiatomique [P1]. A haute température cet alliage cristallise dans le système cubique faces centrées, en dessous de 380°C les atomes s'ordonnent en une succession de plans d'or et de cuivre perpendiculaires à l'une des trois directions des arrêtes. Le réseau cristallin

devient tétragonale. Entre 414°C et 380°C l'ordre est un peu plus compliqué, l'on parle d'antiphases périodiques ; c'est dans cette zone que furent effectuées les mesures de diffusion, toutefois pour l'interprétation des résultats la présence des antiphases ne change pas l'analyse, il y a toujours une succession de fragment de plan d'or et de cuivre. En entreprenant ce travail il semblait que la diffusion nécessitait des lacunes et que les atomes d'or devraient diffuser plus rapidement le long des plans d'or que perpendiculairement direction dans laquelle ils doivent traverser les plans de cuivre entraînant ainsi un désordre local. L'expérience nous a montré l'inverse : la diffusion de ^{198}Au est plus rapide en traversant l'ordre.



Macrographie



Autoradio

Figure 4. Monocristal AuCu montrant une macle parallèle aux plans d'or

Les expériences ont été réalisées sur des monocristaux. Pour un échantillon, la plus grande partie de la surface était parallèle aux plans ordonnés de telle sorte que les atomes en diffusant traversaient la succession des plans d'or et de cuivre, le reste de la surface était une macle orienté perpendiculairement (*figure 4*). La macrographie montre l'échantillon avec sa macle, l'autoradio est l'impression de la pellicule photographique par la radioactivité de l'or 198 après avoir enlevé une épaisseur de $0,55\mu$, la figure est un positif de l'impression. Une fois l'autoradio développée, la macle apparaît en plus claire donc en plus foncé sur le positif. Sur la macle il n'y a pratiquement plus d'or radioactif, résultat qui montre de manière simple, une diffusion plus lente dans les plans ordonnés qui sont perpendiculaires à la macle. Je me rappellerai toujours l'émotion et la joie lorsque dans la chambre noire de développement je découvris à la lumière rouge la macle en claire sur l'autoradio, ma thèse se clôturait bien.

A l'époque il ne fut pas possible de proposer une explication simple. Aujourd'hui la compréhension de l'état quantique en offre une. Entre atomes identiques les liaisons qui reposent sur la périodicité du mouvement des électrons dans le même état quantique sont plus fortes qu'entre atomes d'espèces chimiques différentes, d'où une diffusion plus rapide le long de la succession des plans or-cuivre (voir paragraphes 2 avec les lois de Raoult). *Nous avons là un fait expérimental qui conforte l'approche corpusculaire.*

4.2 La structure La_2O_3 et la coordinance quatre du lanthane

Les métaux des terres rares ont principalement la valence trois, une situation très différente de celle des métaux 3d qui présentent différentes possibilités de valence [P84]. Pour comprendre cette différence, il est utile de discuter de l'origine de la valence trois ou quatre des terres rares. Les deux premiers états de valence du lanthane ont la même origine que pour le baryum, élément juste avant le césium et le lanthane. Ils sont le résultat des deux électrons 6s apparaissant après le xénon. D'autre part le remplissage de la couche 4f commence après ceux

des couches 5s, 5p, 4d et 6s qui correspondent à vingt électrons. Par suite, il semble difficile d'associer la valence III du lanthane à un électron 4f qui est protégé par tous ces électrons. C'est pour cette raison que dans les anciens traités, l'électron supplémentaire qui apparaît avec le lanthane est supposé être un électron 5d ainsi que pour certains autres éléments de terres rares. Cette hypothèse est désormais plus ou moins oubliée, mais peut-être pas totalement. Si l'on considère le modèle corpusculaire [P79] une autre approche consiste à supposer que c'est la couche xénon, avec ses électrons qui gravitent dans différentes directions de liaisons possibles, qui stabilise la valence trois des Ln. En effet nous savons depuis plus de cinquante ans que le xénon parmi d'autres appelés gaz « inertes » a des propriétés de valence et de liaisons [4]. En conséquence il est permis de considérer que les deux électrons 5s des éléments suivant le xénon peuvent contribuer aux propriétés de valence et de liaison.

Dans cette approche les atomes restent neutres il n'y a pas d'ion, nous verrons au paragraphe 8 avec les interférences que cette approche est confirmée par l'interprétation de l'effet Sagnac [85]. Pour La_2O_3 , la charge trois du noyau du lanthane est visible à travers les fenêtres équatoriale et polaire [P77], donc elle peut attirer trois électrons des atomes d'oxygène, par exemple des sous-couches 2s 2p, par ailleurs la charge du noyau de l'oxygène est de deux elle peut attirer deux électrons des atomes du métal. La stœchiométrie dépend des conditions de synthèse, mais l'aspect statistique conduit à une certaine probabilité d'écart avec la composition strictement stœchiométrique. Les électrons du lanthane susceptibles d'entrer dans les liaisons avec les atomes d'oxygène sont les deux 6s et l'un des deux 5s ou des six électrons 5p. Cette approche est corroborée par les composés supraconducteurs à haute Tc comme $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ où le baryum bivalent remplace le lanthane trivalent [P53]. Pour les autres terres rares l'augmentation de la charge du noyau et neutralisée par les autres électrons 4f qui font office de blindage et la valence reste généralement trois ce qui est différent des métaux 3d.

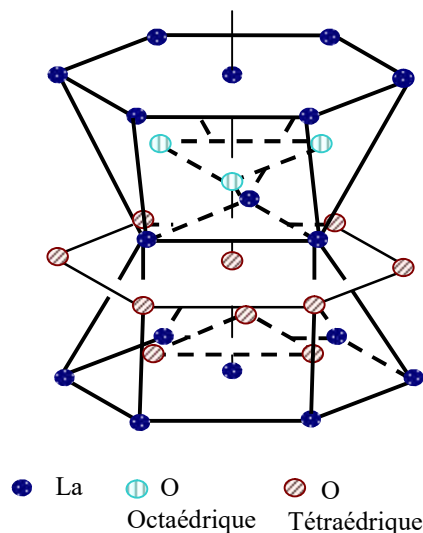


Figure 5. La structure La_2O_3

La structure de l'oxyde La_2O_3 , (figure 5), étudiée initialement dans "Structures cristallines et liaisons" 1983 [P22], est caractérisée par l'empilement hc des atomes de lanthane. Dans cet empilement un atome d'oxygène occupe le site octaédrique et deux autres le site tétraédrique.

L'atome, l'espace et le cristal

L'atome d'oxygène du site octaédrique est facilement remplacé par S, Se, Te, SO₄ etc., celui du site tétraédrique est stable et fortement covalent caractérisé en spectroscopie d'absorption par un fort déplacement vers le rouge [14] et [15] dans La₂O₃ et La₂O₂S. Par ailleurs l'importance du groupe (LnO) ou (Ln₂O₂), où la distance Ln-O est stable voisine de 2,30Å, a été soulignée par Caro [15][16] indiquant une liaison La—O forte. Elle est également la structure thermodynamiquement stable pour le sesquioxyde de Ce, Pr et Nd. Cette capacité de l'atome d'oxygène à occuper le site tétraédrique est à attribuer à la petite taille de cet atome et à la capacité du lanthane à stabiliser l'atome d'oxygène en position tétraédrique du fait des électrons 6s² et 5s². L'hypothèse ionique fut longtemps un obstacle pour envisager cette interprétation. Par ailleurs la facilité à remplacer l'oxygène du site octaédrique par S, Se, Te, SO₄ etc., est à attribuer à la plus grande extension orbitale des électrons les plus externes de ces atomes ou radical.

Un autre intérêt de cette nouvelle approche de la structure La₂O₃ vient de la coordination quatre du lanthane avec le site tétraédrique de l'oxygène qui suggère l'interprétation de la structure de la bixbyite également observée pour La₂O₃ et qui est celle d'Er₂O₃ et de beaucoup d'autres composés. Le groupe d'espace est T_h⁷ (Ia3) avec (Er1) en (8a), (Er2) en (24d) et O en (48e). Cette structure peut se décrire comme l'arrangement cubique face centrée incomplet des atomes d'oxygène où les atomes métalliques occupent la place des atomes de cérium de la structure CaF₂ [37] et où chaque atome de cérium a quatre atomes d'oxygène plus proche voisins.

Il existe une propriété des métaux des terres rares qui met bien en relief la coordinance quatre du lanthane avec celle des métaux Ce, Pr et Nd, c'est leurs transformations de phases sous pression *figure6*.

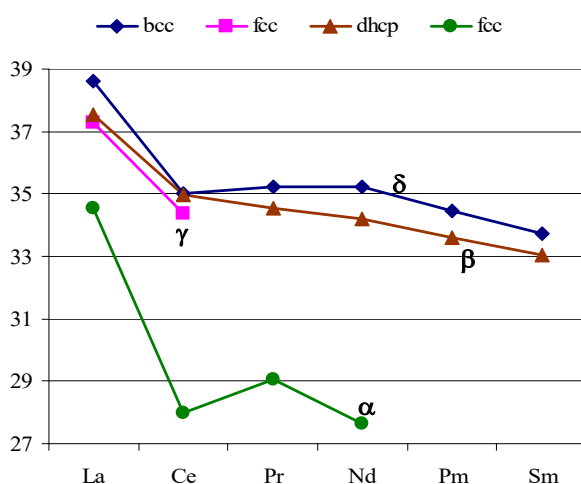


Figure 6. Les volumes atomiques des métaux allant de La à Sm dans différentes phases.

En effet, ces métaux cristallisent dans plusieurs phases et il est difficile d'expliquer la transformation Ce_γ ↔ Ce_α de phase du cérium avec deux phases fcc présentant une très grande variation de volume *figure6*. Comme le cérium peut être tétravalent il fut supposé un rôle de cette valence dans la phase fcc haute pression avec participation des deux électrons additionnels après le baryum. Mais le lanthane manifeste également cette transformation de phase ce qui contredit cette explication. En fait il faut voir là le rôle de la couche xénon de ces métaux ce qui souligne la tétra-coordinance du lanthane.

Il y a lieu de souligné qu'avec cette nouvelle approche de la structure La_2O_3 ce ne sont plus des ions différents qui permettent l'interprétation des deux sites de l'oxygène mais la capacité du lanthane à développer la coordinance quatre. Cette coordinance stabilise deux des trois atomes d'oxygène de La_2O_3 entre deux plans de lanthane, le troisième atome d'oxygène étant stabilisé en position octaédrique.

4.3 La valence des métaux 3d et la structure spinelle

Maintenant si avec les Ln, c'est la couche xénon qui stabilise la valence, il y a lieu d'attribuer à la couche argon, la stabilité des différents états de valence des métaux 3d. Cette possibilité est d'ailleurs suggérée par le calcul des moments magnétique où les électrons 3d restent sur leur atome [P22] et également par l'existence de complexe comme $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Pour les métaux 3d, par exemple pour le fer, il y a lieu d'attribuer la valence deux aux deux états 4s. Considérons maintenant la couche Ar et de ses deux états 3s, jusqu'à maintenant, nous avons toujours supposé que la valence trois est le résultat des deux électrons 4s et d'un électron 3d. La comparaison avec les Ln, conduit à supposer un comportement similaire, c'est-à-dire une contribution des deux 4s et aussi de l'un des huit électrons 3sp qui contribuent au Fe_{III} . Par ailleurs pour Fe_3O_4 et le site tétraédrique, on peut supposer une contribution des deux 4s et également des deux des huit électrons 3sp du fer (probablement les deux 3s du fait de leurs propriétés angulaires [P77]), qui favorisent l'occupation tétraédrique de Fe, c'est-à-dire la structure spinelle normale donnant Fe_{IV} , d'où la valence quatre du fer que l'on peut rapprocher de XeF_4 [4]. Quant à l'occupation du site octaédrique par le fer bivalent il y a lieu de supposer qu'elle est stabilisée par des liaisons avec la couche argon du fer que l'on peut rapprocher de XeF_6 [4].

L'étude des composés de formule RM_2O_4 qui cristallisent avec la structure spinelle, l'espace cristallin corrobore cette approche de la valence des 3d. Dans cette structure, les atomes d'oxygène occupent les positions d'un arrangement cubique faces centrées presque parfait. Dans l'approche ionique l'oxygène est le plus volumineux et le réseau semble construit sur l'empilement de ces ions. Dans ce réseau cfc les atomes de métal occupent deux sites : un atome en site tétraédrique A et deux atomes en site octaédrique B. La construction de l'espace cristallin à partir d'atomes neutres apporte un éclairage nouveau pour la magnétite Fe_3O_4 où le fer occupe les deux sites des métaux. Dans cette approche ce sont les atomes de fer qui sont les plus volumineux le diamètre du fer étant de l'ordre du double de celui de l'oxygène.

Lors des premières tentatives pour interpréter la structure spinelle, le plus simple semblait d'attribuer le site tétraédrique au métal R et octaédrique au métal M. Il est toutefois assez rapidement apparu des difficultés concernant la taille de l'occupant des deux sites métalliques. Dans cette éventualité pour MgFe_2O_4 et MgAl_2O_4 le magnésium le plus gros des deux atomes ou des ions métalliques occuperait le plus petit des sites. L'étude de l'intensité des raies de diffraction a montré qu'il fallait supposer que le magnésium occupe la moitié du site B pour ces deux spinelles. Par suite lorsque l'atome R occupe le site tétraédrique A, le spinelle est appelé normal et inverse si R occupe le site octaédrique B avec un des deux atomes M, comme dans NiFe_2O_4 .

Dans le cas de la magnétite Fe_3O_4 , l'équilibre classique des valences conduit à distinguer deux types d'atome de fer: deux de fer trivalent $\text{Fe}(\text{III})$ et un de fer divalent $\text{Fe}(\text{II})$. Dans l'approche ionique le fer ferreux étant plus volumineux que le fer ferrique il est plausible de proposer une structure spinelle inverse. Avec des atomes neutres les critères du volume pour ces deux types d'atome ou de l'intensité des raies de diffraction ne permettent pas de décider du caractère inverse ou normal du spinelle. Il y a lieu de chercher une autre approche. En outre il

L'atome, l'espace et le cristal

nous faut comprendre comment l'espace cristallin se construit avec la structure spinelle pour ce corps.

Comme nous l'avons montré par ailleurs [P22] la comparaison des volumes des monochalcogénures des métaux $3d$ montre dans ces composés le caractère tétravalent de différents métaux dont le fer. Ce résultat indique le rôle de la couche argon qui permet de stabiliser un fer tétraédrique additionnel dans l'espace de l'oxyde Fe_2O_3 . La même approche permet d'interpréter le spinelle normal Co_3O_4 . Considérons alors le spinelle inverse NiFe_2O_4 , avec deux électrons $3d$ de moins que le nickel, le fer a des fenêtres sur le noyau plus attractives qui imposent sa coordination tétraédrique laissant au nickel et à l'autre moitié du fer, le site octaédrique. Dans cette perspective il est nécessaire de considérer la magnétite comme un spinelle normal avec de ce fait la valence quatre pour le fer tétraédrique et deux pour le fer octaédrique [P77]. L'étude de la structure spinelle de différents composés à partir des trajectoires des électrons et de la constante de Curie des métaux se trouve ainsi corroborée [P61].

Considérons maintenant l'hausmannite Mn_3O_4 qui a une structure spinelle avec une distorsion tétragonale. Nous savons que la structure cubique résulte toujours d'un désordre [P77]. La distorsion de l'hausmannite est à attribuer à la disparition plus ou moins complète de ce désordre. Par exemple considérons les orbitales des électrons $4s^2$ et $3s^2$ qui gravitent tous dans un plan faisant un angle de 45° avec leur plan équatoriale (voir [2], figure 1 et tableau III). Une explication possible consiste à supposer que ce plan reste le même pour presque tous les atomes de Mn tétraédriques.

Cette interprétation de la structure de la magnétite fut longue à dégager de l'enseignement à l'époque de ma thèse où la structure spinelle inverse lui était attribuée. Convaincu dès les années soixante-dix que la magnétite était un spinelle normal, j'ai fait diverses tentatives infructueuses avant d'obtenir une publication dans *Acta Physica Polonica* en 1975 [P10]. A cette époque je plaçais le fer ferreux dans le site tétraédrique et j'étais loin de la bonne solution. Ce travail fut ignoré et je suis très reconnaissant à Krishnan de m'avoir indiqué que le ferrite de nickel NiFe_2O_4 doit être considéré comme inverse sur la base de l'étude de l'effet Mössbauer [P22]. Il m'a permis ainsi de corriger ce premier travail. J'ai donc accepté de reconnaître mon erreur pour NiFe_2O_4 sans pour autant abandonner pour la magnétite. C'est l'étude de la constante de Curie des ferrites publiée en 1997, qui m'a montré que le fer octaédrique est en fait bivalent [P61]. Ce qui me fut difficile à comprendre, c'est le rôle de la coordinance tétraédrique du fer qui repousse le nickel et l'autre moitié du fer en position octaédrique. C'est seulement en 2017 et 2018 que j'ai pensé à attribuer à la couche argon le rôle de valence et de liaisons des métaux $3d$ ce qu'il y a lieu de développer pour les autres atomes.

4.4 La structure grenat.

En 1965 je suis entré au laboratoire des terres rares où Monsieur Loriers m'a confié la mise en œuvre d'une installation haute pression susceptible d'atteindre 2000 kilos par centimètre carré. Il me fallait mettre au point le four pour y effectuer des synthèses. L'intérêt de cette installation était de réaliser des synthèses en capsules celées de manière à éviter l'évaporation des composants volatils [P2-P3]. Les grenats étaient à l'époque une structure très étudiée. Il était intéressant de voir si le composé hypothétique $\text{Tl}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pouvait être synthétisé dans ces conditions. En effet l'oxyde Tl_2O_3 est très volatil et le procédé devait être efficace pour vérifier l'existence du grenat. Après avoir mis au point un four montant à 1200°C , la conclusion fut que dans ces conditions le corps n'existe pas. Le rôle de liaison avec la couche la plus externe de l'atome ouvre une explication possible qui reste à approfondir, mais pendant ces recherches j'ignorais l'existence des composés de gaz rares.

Déterminer la place des métaux des grenats $Y_3Fe_5O_{12}$ était une question importante.

Les sites des grenats sont :

Ln : 24c ; Fe(1) : 16 (a) ; Fe(2) : (24D) ; O : (96h)

C'est-à-dire :

3Ln : 24c ; 2 Fe(1) : (16 a) ; 3 Fe(2) (24D) ; 12 O (96h)

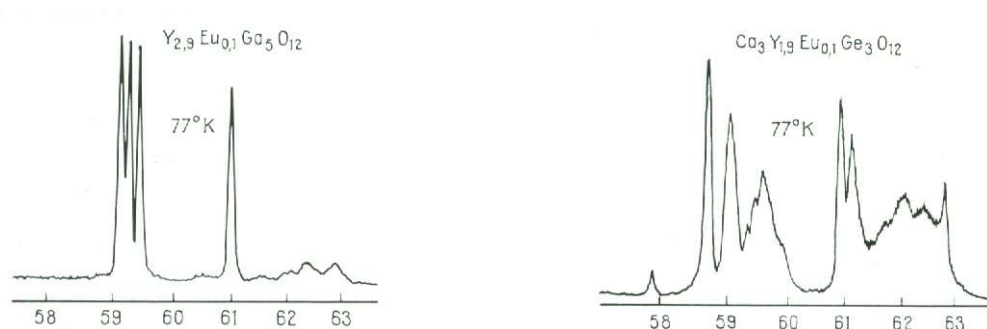


Figure 7. La fluorescence de l'euporium, unité 100Å, dans les grenats $Y_3Ga_5O_{12}$ et $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$

Disposant de l'installation haute pression, la synthèse des grenats $Ca_3Ln_2Ge_3O_{12}$ a été réalisée dans de très bonnes conditions [P3-4]. Ces grenats posaient une question : quel site occupe la terre rare ? Beaucoup de chercheurs supposaient que leur place était le site dodécaédrique, au moins en partie, comme dans $Ln_3Fe_5O_{12}$. En effet les éléments des terres rares sont volumineux et c'était un argument défendable. Le calcium étant également un élément volumineux il y avait lieu de chercher à établir, sur une autre propriété que le seul volume, la place de ces atomes. Les terres rares sont connues pour posséder des propriétés optiques caractéristiques. La fluorescence de l'euporium donne des résultats faciles à exploiter en substituant un peu de cet élément à l'yttrium. Il existe toutefois un piège à éviter, les règles de sélection basées sur la théorie des groupes ponctuels ne sont pas toujours respectées. Pour m'affranchir de cette approche théorique j'ai choisi de comparer les spectres des grenats $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$ et $Y_3Ga_5O_{12}$. Les résultats sont rapportés sur la *figure 7*. L'éclatement des niveaux est plus important pour le grenat à base de germanium dont le paramètre de maille est le plus grand $a = 12,810\text{Å}$ contre $12,276\text{Å}$ pour le gallate. Si le site occupé par l'euporium était le même dans les deux grenats celui avec le germanium donnerait l'éclatement le plus faible [P3et P4].

Ces résultats ne remettent pas en cause la théorie des groupes ponctuels qui furent et qui restent une aide précieuse pour déterminer les structures cristallines. Toutefois avant d'utiliser les propriétés de symétrie d'un groupe ponctuel, il est important de se rappeler que les lois de la cristallographie, telle la loi de la constance des angles entre les faces d'un cristal ou celle de Haüy appelée aussi loi des troncatures rationnelles simples et qui a conduit aux indices de Miller, sont des lois limites [17]. Ces lois supposent des faces parfaites en d'autres termes un cristal parfait or il n'existe pas de cristaux parfaits. Par suite les diagrammes de rayons-X sont le résultat de diffractions de photons par un grand nombre de petits cristaux faiblement désorientés, ils ne donnent qu'un effet moyen sur l'ensemble du cristal. Sur le plan expérimental le désordre

L'atome, l'espace et le cristal

se manifeste dans la structure mosaïque des cristaux ; Guinier conclu ainsi une discussion sur la perfection cristalline « Dans la grande majorité des cas, le cristal idéalement imparfait est une bien meilleure approximation que le cristal parfait » [18]. Nous retrouvons ici le caractère limite de la théorie des groupes ponctuels qui traduit le fait que le point n'a pas de réalité physique.

Les transitions optiques, comparées à la diffraction, sont les reflets de ce qui se passe à l'intérieur de l'atome, il n'y a pas d'effet moyen. De plus le désordre cristallin peut donner l'apparence d'une symétrie plus élevée comme nous l'avons indiqué avec les structures cfc [P77]. Ces remarques permettent de comprendre que les règles de sélection ne soient pas toujours respectées et confirment l'occupation du site octaédrique de la terre rare dans les germanates grenat. En fait l'atome est un objet considéré comme un point pour déduire les structures cristallines, mais cette approximation est généralement trop grossière : l'atome le plus souvent n'a pas les propriétés de symétrie de son site. Il n'en reste pas moins que ce fut une conclusion difficile à accepter pour ceux qui travaillaient avec la théorie des groupes ponctuels en optique. Je regrette que mes collègues qui travaillaient avec cette méthode, n'aient pas su en discuter sérieusement avec moi, il y avait une belle aventure devant nous que j'ai menée avec d'autres. Finalement cette discussion sur la structure grenat et la fluorescence de l'euporium a été publiée fin 2012 [P80].

A côté de la limite de la notion de point, l'existence des défauts dans les cristaux s'explique simplement avec la liaison synchrone. Nous avons invoqué cette liaison pour expliquer la cohésion entre atomes ; mais dès lors que deux liaisons synchrones peuvent prendre place sur le même atome avec ses voisins, un effet opposé à la cohésion peut se manifester. En effet les électrons respectifs de ces deux liaisons ont des énergies différentes, leurs périodes sont donc différentes. De ce fait elles ne peuvent plus être simultanément synchrones. Il y a compétition et source de défauts dans les cristaux.

Mais revenons au rôle de la couche argon pour déterminer la valence des atomes dans leur site. Les deux sites du fer des grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ conduisent à supposer comme pour la magnétite la valence quatre pour le fer tétraédrique. On retrouve ainsi une propriété connue de nombreux silicates et germanates grenat. Quelle est alors la valence correspondante de chacun des deux autres métaux ? L'équilibre des valences conduit à prendre II pour Ln et III pour Fe octaédrique. L'existence de silicates comme $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ corrobore cette interprétation [39]. Il montre le caractère bivalent du site dodécaédrique et le caractère trivalent du site octaédrique. Le grenat $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ présente les mêmes caractéristiques [P80]. Si l'on considère les propriétés magnétiques, nous avons déjà établi les deux contributions magnétiques différentes des sites tétraédriques et octaédriques du fer [P82]. Plus récemment la substitution de Sm par Ca dans $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ corroborent fortement la valence deux de Sm dans le SmIG [40].

A contrario, il importe de souligner que la tentative de synthétiser $\text{Tl}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ a donné des résultats négatifs [P3-4]. Il est évident qu'avec Ln bivalent et un rôle de la couche xénon dans la stabilité des LnIG cette tentative était sans espoir.

4.5 *Le magnétisme des grenats LnIG*

J'ai commencé à étudier le magnétisme avec l'étude des grenats LnIG très étudiés dans le cadre de la théorie du ferrimagnétisme de Néel. Ce n'était pas facile car le calcul des moments magnétiques ignorait, à l'époque de ma thèse, l'équation de Dirac et ses solutions. Or les solutions de cette équation donnent l'ensemble des états quantiques et montrent qu'il n'y a pas lieu d'introduire la notion de spin.

Par ailleurs la conception de l'époque ne voyait pas d'objection à attribuer un même moment magnétique au fer dans deux sites cristallographiques différents. Ainsi le fer devait avoir un moment magnétique de $5\mu_B$ quel que soit son site cristallographique. Cette valeur permettait d'obtenir des résultats satisfaisants dans l'interprétation des moments magnétiques et lors de la publication aux Annales de la Fondation Louis de Broglie en 2001 je n'avais pas envisagé d'alternative [p67]. Aussi lorsque j'ai rédigé « Atomes et structures cristallines » je n'ai pas pensé à considérer une solution compatible avec deux contributions distinctes pour le fer tétraédrique et octaédrique pour le YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$) et les autres grenats des terres yttriques. C'est seulement en rédigeant ce mémoire que j'ai pensé qu'il devait il y avoir deux moments distincts. Pour les grenats des terres cerriques et celui d'euporium j'ai déjà proposé deux moments différents.

Yttrium n'a pas de contribution magnétique. Comme le moment du YIG est voisin de $5\mu_B$, compte tenu des valeurs possibles des contributions magnétiques des électrons $3d$, il faut trouver une différence entre les contributions du fer donnée par la relation (1) voisine ou égale à $5\mu_B$. Il n'y a pas de solution donnant exactement $5\mu_B$. En prenant $3.2\mu_B$ pour le site tétraédrique et $2.2\mu_B$ pour le site octaédrique la différence des deux contributions donne $5.2\mu_B$ [P82].

$$\mu(Fe) = 3\mu(Fe - \text{tétra}) - 2\mu(Fe - \text{octa}) = 5.2\mu_B \quad (1)$$

Le moment magnétique des terres rares dans les grenats LnIG est déterminé de la même manière que dans notre travail précédent [P67-P70]. Il y a souvent deux valeurs possibles qui diffèrent de $0.43\mu_B$ et encadre la valeur expérimentale. La plus grande portée dans le *tableau IV* est souvent la plus proche de μ_{ex} . Pour YIG, la valeur de $5.20\mu_B$ permet de comprendre la valeur expérimentale supérieure à $5.00\mu_B$, de même pour LuIG [P82].

Tableau IV. Les différentes contributions magnétiques théoriques et expérimentales en magnétons de Bohr des terres rares lourdes dans les grenats LnIG.

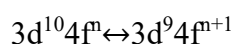
M	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	Lu
μ_{th}	16.23	17.51	16.66	13.66	9.80	-1.33	-0.07	5.20	5.20
μ_{ex}	15.93	18.2	16.65	13.90	9.62	-1.20	0.00	5.03	5.07

En fait deux moments magnétiques différents suivant le site de l'atome de fer sont le reflet de deux états de valences distinctes, exactement comme pour la magnétite. Ce résultat est surprenant pour le chercheur qui a passé cinquante ans à considérer une distribution de valence différente, mais si nous comparons à de nombreux grenats comme les silicates $Ca_3Al_2Si(O_4)_3$ nous retrouvons une propriété connue des grenats.

5 La configuration électronique des terres rares et les transitions $3d \leftrightarrow 4f$

Au début des années 1980 j'ai cherché à établir que l'électron additionnel du lanthane par rapport au baryum occupe un état quantique $4f$. Je disposais déjà en partie de l'interprétation des moments magnétiques des métaux (voir *paragraphe 6, figure 13*). De nombreux chercheurs

supposaient un électron 5d sur La, c'est-à-dire la configuration $\text{La}(5d^1)$, pour expliquer sa valence trois. Aussi devinant le tollé que soulèverait l'hypothèse $\text{La}(4f^1)$, je souhaitais disposer de nouvelles preuves expérimentales de cette hypothèse. J'étais de plus très choqué que l'esprit de la classification périodique, ce premier travail révélateur des propriétés quantiques des atomes, est pu être transgressé. J'ai donc rencontré de nombreux collègues du laboratoire de Physique et Chimie de l'Université Pierre et Marie Curie, dirigé à l'époque par Mademoiselle Cauchois. Ce laboratoire étudiait par spectroscopie de rayons-X la structure électronique de différents éléments et parmi eux ceux des terres rares. En particulier l'équipe de Madame Bonnelle rencontrait des difficultés dans l'interprétation des spectres de transitions $3d \leftrightarrow 4f$ observés sur les métaux ou certains de leurs composés comme La_2O_3 . L'excitation ou transfert d'un électron 3d vers le niveau 4f est obtenue par bombardement électronique ou de photons X, elle donne le spectre d'absorption, la retombée d'un électron 4f qui correspond à l'émission d'un photon X, donne le spectre d'émission ou de fluorescence X. Ces transitions sont notées :



Les spectres présentent des raies de résonance en ce sens qu'on observe généralement une forte raie à l'émission et d'absorption pour la même énergie comme le montrent les figures 8 et 9, [19], [20].

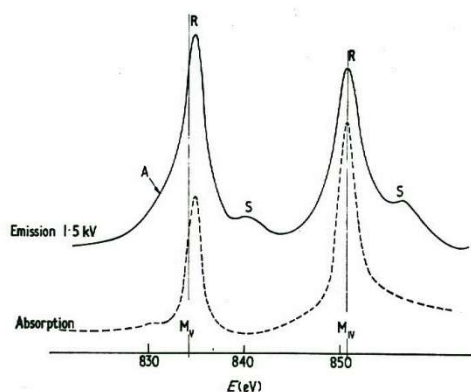


Figure 8. Spectre d'émission et d'absorption M_V et M_{IV} du lanthane

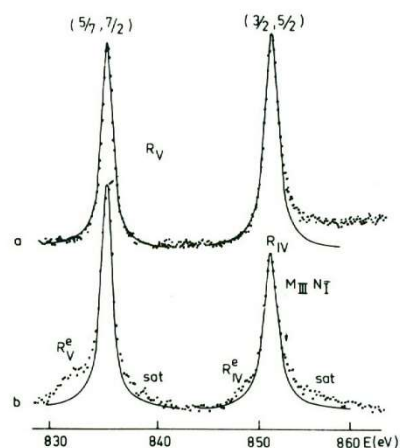


Figure 9. Spectre de La dans La_2O_3 , (a) Photoabsorption ; (b) émission à 1,2KeV.

L'interprétation de la structure La_2O_3 , les résultats en magnétisme obtenus avec l'approche de Dirac et l'hypothèse du premier électron 4f avec La, laissaient espérer une explication de leur difficulté. Par exemple dans le spectre M_V du lanthane métal il apparaît en émission du côté des faibles intensités un renforcement du pied de l'émission noté A sur la figure 8. Ce renforcement témoigne de la présence de ce premier électron 4f. Il est remarquable que ce même renforcement soit présent dans le spectre d'émission de La dans La_2O_3 figure 9, confirmant l'interprétation de la structure cristalline de ce composé. Tous les spectres $3d,4f$ présentent une signature montrant un électron additionnel sur la couche 4f.

Une des difficultés pour admettre la configuration $\text{La}(\text{Xe},6s^2,4f^1)$ c'est-à-dire un électron 4f au lieu d'un 5d venait de ce que la valence était conçue essentiellement avec un transfert d'électron du métal vers l'oxygène. Dans cette approche, il est en effet impossible qu'un électron 4f qui est très profond puisse participer à la valence. A cette époque je ne connaissais pas

les composés des gaz rares comme ceux du xénon et en conséquence le rôle de liaison de la couche la plus externe ici 4d,5p pour les terres rares. Par ailleurs il semblait que l'électron 4f devrait contribuer à un certain paramagnétisme. Pour m'en assurer j'ai demandé à notre collègue Gorochov de faire des mesures sur un échantillon très pur de La_2O_3 . Le résultat a montré clairement un corps diamagnétique ce qui semblait incompatible avec un électron 4f sur l'oxyde.

Pourtant il existait d'autres indices de cette structure électronique, comme la comparaison des points de fusion des métaux des terres rares allant du lanthane au néodyme avec les premiers éléments 4d et 5d (*figure 10*), comparaison qui montre une variation différente des autres. Il semblait donc possible d'admettre cet électron 4f et d'attendre une clarification sur la notion de valence, il n'en fut pas ainsi, nos discussions avec Mme Bonnelle et ses collaborateurs n'ont malheureusement pas permis d'aboutir à un texte qui soit accepté pour publication. Je n'ai jamais obtenu une explication claire du refus opposé à une note rédigée avec Madame Bonnelle.

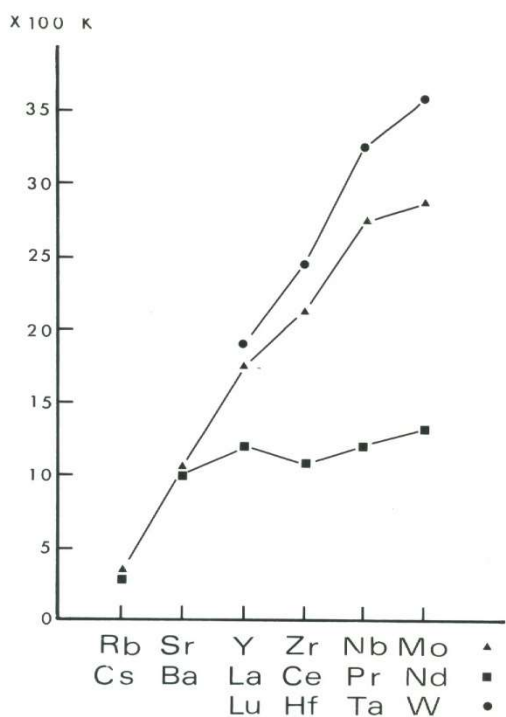


Figure 10. Point de fusion des métaux allant de Cs à Nd comparés aux homologues allant de Rb à Mo et Lu à W

Je me retrouvais dans une situation voisine de celle rencontrée avec les spectres de fluorescence de l'euporium dans les grenats. J'ai essayé quatre autres fois de passer ce travail dans une revue ; j'ai essuyé quatre refus tous basés sur la configuration $\text{La}(5d^1)$ supposée parfaitement bien établie sur la théorie courante à l'époque en spectroscopie et sans le moindre respect pour la classification périodique révélatrice de l'état quantique. Pourtant les résultats expérimentaux discutés et provenant de chercheurs en spectroscopie n'avaient pas d'explication. Aussi ai-je résolu de publier seul aux Annales de la Fondation Louis de Broglie. L'article référencé par le Professeur André Julg, qui a toujours supposé la configuration $\text{La}(4f^1)$, est paru en 1989 [P36] peu après celui sur la supraconductivité [P32], sur lequel nous reviendrons. Ultérieurement l'étude du paramagnétisme montra que le premier électron 4f des terres rares reste toujours bloqué dans une liaison et ne contribue pas au paramagnétisme d'où son diamagnétisme [P45].

Soulignons ici encore le danger des mathématiques en l'absence de confrontation au réel. C'est l'expérience qui a permis de construire nos règles mathématiques, mais quelle qu'en soit l'élégance la nature s'est construite sans les mathématiques ; la crise de la mécanique quantique est le reflet de cet oubli, une fois encore le point n'a pas de réalité physique.

6 Le magnétisme et la théorie de Dirac

En 1956 Bertaut et Forrat [21] découvraient une nouvelle famille de ferrites de terres rares de structure grenat dont les propriétés viennent confirmer le travail théorique de Louis Néel

L'atome, l'espace et le cristal

pour les couplages antiferromagnétiques, travail qui fut récompensé par le prix Nobel de Physique en 1970. Il restait toutefois beaucoup à faire en ce qui concerne la contribution magnétique des différents électrons des éléments qui apportent une contribution, car la compréhension de la mécanique quantique reste très controversée. C'est ce que montre en particulier le travail que je souhaite exposer maintenant. J'avais 35 ans et je n'imaginai pas toutes les foudres que j'allais déclencher.

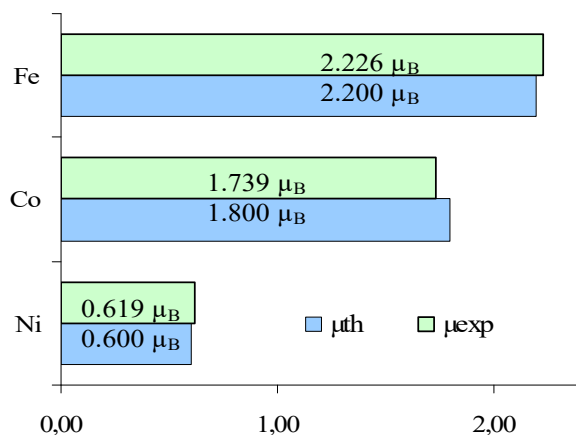


Figure 11. Le moment magnétique de Fe, Co et Ni. Références [P28].

ment, la relativité dite restreinte est simple : "aucune propriété des phénomènes ne correspond à la notion de mouvement absolu". Nous étions alors à la fin des années soixante, j'étais entré en faculté en 1955 soit cinquante ans après le mémoire d'Einstein, l'enseignement du magnétisme n'avait pas encore tiré parti de la relativité. C'est à la suite de cette discussion et de cette lecture que je décide de lire les mémoires originaux de nos maîtres. Aussi lorsque j'ai eu fini la rédaction de ma thèse d'Etat en juin 1971 et donné un exemplaire à chacun des membres de mon jury, je me rends à l'Ecole des mines où je photocopie le mémoire de Dirac [11], [23]. Ce mémoire a été publié en deux parties et la deuxième partie est souvent moins connue ; c'est pourtant elle qui contient un développement essentiel pour l'étude de la division des couches p , d et f en deux sous-couches et par suite pour celle du magnétisme. Il donne en effet pour l'étude de l'effet Zeeman, l'influence d'un champ magnétique sur les niveaux d'énergie des différents états quantiques de chaque sous-couche, avec le calcul du facteur g de Landé : $g = k(k + 1/2)^{-1}$ qui est différent pour chaque sous-couche puisque le nombre quantique k est caractéristique de la sous-couche. En fait ce facteur vient de ce que l'action, qui reste la même pour les états quantiques des deux sous-couches d'une même couche, diffère par les contributions à la rotation et à la translation perpendiculaire à la rotation [P79].

Tableau V. Les deux sous-couches $4f$ des éléments des terres rares.

$4f_{5/2}$						$4f_{7/2}$								
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	

Ce mémoire est également important pour la chimie des terres rares dont les propriétés sont très voisines d'un élément au suivant ; j'étais depuis plus de six ans au Laboratoire des Terres Rares et je connaissais leur division en terres cériques et terres yttriques sur la base de la solubilité des sulfates doubles de lanthanides et de métal alcalin comme le sodium ; cette division se trouve correspondre aux deux sous-couches $4f$ rappelées sur le *tableau V*. De plus elle montre que l'électron supplémentaire du samarium est celui qui finit de remplir la première sous-couche, ce qui explique la relative facilité avec laquelle Sm manifeste la valence deux ; avec une sous-couche pleine il se rapproche des gaz rares et a une moindre facilité à manifester la valence trois.

Pour le magnétisme, le mémoire de Dirac montre que les moments magnétiques ne correspondent qu'exceptionnellement à des valeurs entières du magnéton de Bohr comme la conception initiale le pensait. De par la profondeur des électrons $4f$ et leur nombre les terres rares permettent, dans plusieurs composés, la comparaison de nombreuses valeurs calculées et mesurées en particulier avec les grenats (*Tableau IV*). Leur interprétation dans le cadre théorique de l'époque n'offre qu'une faible cohérence avec l'expérience. En effet l'interprétation des nombres quantiques demi-entiers reste aujourd'hui encore une des principales difficultés pour comprendre l'état quantique. Comme nous le verrons (paragraphe 8.3) ces valeurs demi-entières ne résultent pas d'une rotation propre additionnelle à la rotation orbitale ou spin, mais d'une composante linéaire du mouvement de l'électron perpendiculaire à la rotation orbitale.

En 1980 je réalise que les moments magnétiques du cobalt et du nickel correspondent à la contribution d'un état quantique de la couche $3d$ et celui du fer à la somme des contributions de deux états (*figure 11*), je pense alors à l'approche proposée à cette époque avec des sous bandes peuplées chacune par un type de spin mais en quantité différente pour retrouver les valeurs expérimentales. Si le modèle de Dirac est le bon c'est un coup terrible pour les tenants du modèle en vogue, je mettrais cinq ans avant d'entreprendre la rédaction d'un article, de plus devant le scepticisme de certains collègues et le doute exprimé sur ma connaissance du travail de Dirac je demandais à Georges Lochak de bien vouloir signer avec moi. Le mémoire paraîtra en 1987 au *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [P28]. Entre temps je présentais les premiers résultats sur les moments du chrome, à Vienne en Autriche à la conférence sur les composés solides des éléments de transition en avril 1985 [P24] (*figure 12*). (Seul trace de cette communication un abstract de quatre pages, pas de publication dans un journal plus officiel). J'étais le deuxième orateur juste après le Professeur Wohlfarth qui représentait la pensée dominante en magnétisme. J'avais eu le plaisir d'être invité dans son laboratoire à l'Imperial College de Londres, mais mon approche restait difficile pour cet enseignant d'une autre culture. La même année je présentais les résultats avec les moments magnétiques des métaux des terres rares à la conférence sur ces éléments qui eut lieu à Beijing en Chine, (*figure 13*), l'article fut publié dans les *proceedings* [P26]. Ce travail avait auparavant été proposé au *Journal of Physics* mais refusé par trois referees tous refusant de prendre en compte mes remarques sur les résultats de Dirac et s'appuyant sur une mécanique quantique qui n'a pas jusqu'à ce jour reçu de consensus quant à son interprétation.

L'atome, l'espace et le cristal

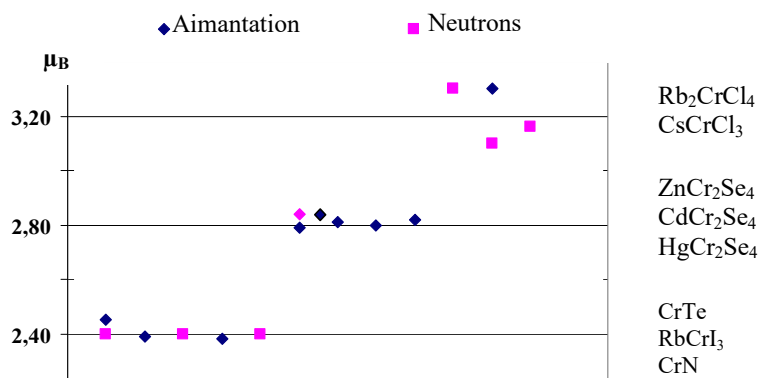


Figure 12. Le moment magnétique du chrome dans quelques composés. Références [P28].

L'article publié avec Georges Lochak calcule les moments magnétiques du fer, du cobalt, du nickel, de tous les métaux des terres rares ainsi que ceux de quelques composés où le chrome est le seul élément magnétique, soit de dix-sept corps ; la cohérence avec les valeurs expérimentales est le plus souvent supérieure à un pour cent, très supérieure à celle du modèle admis à cette époque. Le choix du chrome comme seul élément magnétique dans les composés étudiés est voulu car toutes les valeurs doivent être en magnéton de Bohr des multiples de $0,40\mu_B$ au plus égal à $3,2\mu_B$ ce que vérifie bien le modèle (*figure 12*).

Ce travail aura une conséquence importante car le modèle suppose que dans les solides le moment magnétique de chaque état quantique d'un atome se manifeste comme s'il appartenait à un atome d'hydrogène; en d'autres termes l'état quantique est une propriété qui garde ses caractéristiques essentielles dans l'atome complexe et lorsque celui-ci est le constituant d'un composé, ce qui ouvre une porte vers la compréhension de la mécanique quantique. Toutefois pour proposer une interprétation de l'état quantique il est important de montrer qu'il n'y a pas de statistique thermodynamique quantique ; en effet l'on suppose aujourd'hui des propriétés statistiques particulières pour les électrons de conduction et pour les photons.

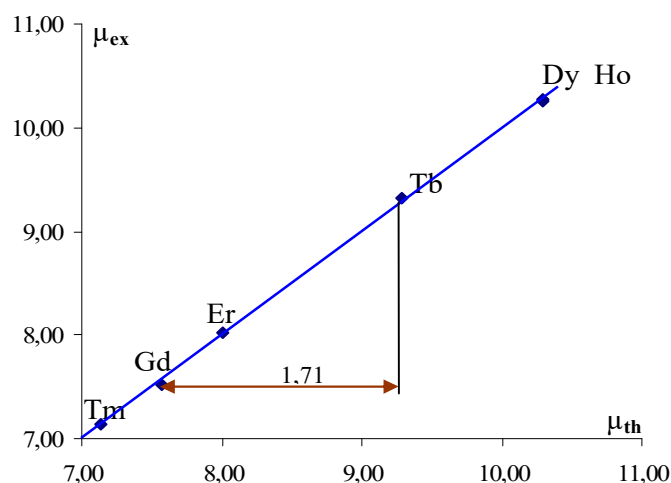


Figure 13. Le moment magnétique des métaux des terres rares. La ligne bleu (noir en version papier) correspond à l'égalité entre les valeurs théoriques et expérimentales. Le saut de $1,71\mu_B$ entre Gd et Tb correspond à la valeur du moment magnétique de l'état quantique occupé par l'électron additionnel de Tb. Références [P28].

Une interprétation nouvelle reste difficile à accepter pour ceux qui ont défendu une approche différente et je n'ai jamais pu briser la glace avec nombre de mes collègues de Grenoble. Le Professeur Louis Néel qui a découvert le ferrimagnétisme, a donné à cette ville une renommée internationale avec un équipement expérimental remarquable. La cohérence entre l'expérience et la théorie aurait dû susciter leur intérêt et les pousser à étudier la théorie de Dirac. Cette cohérence est un atout majeur pour comprendre la mécanique quantique et le tableau périodique ; en effet celui-ci nous montre la stabilité des états quantiques de chaque électron qui se comporte comme dans un atome hydrogénoïde.

7 Statistique thermodynamique

Divers phénomènes sont directement liés à la compréhension de la notion de chaleur, tels : le passage du courant, le paramagnétisme (ou le magnétisme d'un corps dont les atomes porteurs sont désordonnés sous l'effet de la chaleur), l'étude du flux de photon ou lumière émise par un corps chaud. Les travaux correspondants seront cités à titre d'application de l'étude de la chaleur appelée statistique thermodynamique.

La chaleur est une notion pour laquelle il fallut un temps considérable avant de bien la comprendre. Une des difficultés est liée à notre vécu face à la chaleur et au froid. Je me rappelle l'émotion d'un de mes amis, indien, m'expliquant son désarroi en découvrant qu'un bon accueil se devait d'être chaleureux chez nous alors que au Kerala région particulièrement chaude en Inde il se devait d'être froid. A l'intérieur de l'Europe le vécu des différentes cultures a conduit à inverser le sens même du mot chaleur qui devient cold pour le froid en anglais bien qu'ayant la même origine. Une autre difficulté vient de ce que chaleur et température sont deux notions proches l'une de l'autre. En effet température et tempérament ont une origine commune comme en témoigne les expressions tempérament chaud ou froid. Il en résulte que la compréhension de ces deux notions fut un long travail des chercheurs du 19^{ième} siècle comme le rappelle Brush dans son livre « The Kind of Motion We Call Heat » [24].

A la fin du 18^{ième} siècle avec la notion d'élément plusieurs chercheurs introduisirent du même coup l'hypothèse que la chaleur est de la matière appelée calorique. Cette matière fut conçue comme une sorte d'éther qui pénètre tous les corps. En fait la chaleur devait lentement être reliée au mouvement des atomes d'abord d'un gaz puis de la matière en général. Il fallait nécessairement pour en arriver à cette compréhension que la notion d'atome devienne une réalité, ce qui fut le résultat des recherches de nombreux savants du XIX siècle. Nous savons que le courant électrique se transforme en chaleur dans le radiateur. Cet exemple se comprend en admettant que les électrons du courant électrique traversent le conducteur, tout en subissant un grand nombre de chocs contre les atomes de ce conducteur contribuant à l'agitation thermique des atomes et à la dissipation de l'énergie électrique. Nous savons également que la chaleur est susceptible de nous brûler car la chaleur entraîne l'agitation des atomes et la destruction des cellules. Avec l'existence des atomes nous avons découvert qu'ils sont en très grand nombre dans la moindre petite quantité de matière observable à l'œil. Pour être en mesure de discuter des propriétés de la chaleur nous sommes donc tout naturellement conduit à utiliser les statistiques résultant de l'étude des phénomènes liés au grand nombre d'objets sensiblement identiques, ici les atomes. Disons que la température traduit la valeur moyenne de l'énergie thermique ou cinétique des atomes d'un gaz. Dans une certaine mesure il est possible de comparer l'énergie thermique à l'argent, sorte de mesure de la richesse des différents individus d'une population. Dans cette approche la température serait la richesse moyenne de la population considérée.

L'atome, l'espace et le cristal

Par ailleurs l'étude statistique des phénomènes n'est pas d'un abord simple ; ainsi avec la difficulté que fut la compréhension de la notion de chaleur, ces deux aspects font qu'à l'insu des scientifiques, l'étude statistique des phénomènes thermodynamiques reste à ce jour incomplète. J'ai eu la chance d'avoir en thermodynamique le Professeur Raymond Castaing qui nous avait donné un exposé très clair sur les différentes statistiques thermodynamiques au programme. Or il apparaissait que, dans la succession des calculs, l'espace ne jouait aucun rôle dans la distribution de l'énergie, de même pour la quantité de mouvement p des molécules du gaz. J'en concluais que la seule variable à considérer était l'énergie, contrairement aux exposés magistraux où la position et la quantité de mouvement des particules étaient prises en considération pour déterminer la distribution de l'énergie la plus probable, sans pour autant apparaître dans la solution. Cette situation a une origine historique liée à la compréhension des gaz et au caractère discontinu de la matière. Ainsi Maxwell put établir une distribution des vitesses des atomes ou molécules d'un gaz, il introduisait la statistique dans l'étude des gaz. Plus tard lorsque Boltzmann développe l'étude statistique des gaz, il part du travail de Maxwell et fait intervenir les positions et les quantités de mouvements des atomes. Aussi lorsque je me suis retrouvé à calculer des probabilités pour que des atomes possèdent une énergie voisine d'une valeur donnée, ai-je repris les calculs en cherchant à raisonner uniquement sur l'énergie. La priorité fut d'abord de faire le calcul pour les atomes d'un gaz, ce qui évite de discuter des cas des électrons et des photons. Je simplifie le calcul en raisonnant dans un espace clos sans me préoccuper des problèmes d'irréversibilité qui compliquent fortement l'étude théorique des gaz. Dans ma dernière publication sur la répartition de l'énergie des particules d'un gaz [P75], j'aborderais le rôle des perturbations qui rejoint en fait la notion d'irréversibilité.

La difficulté fut de montrer que l'énergie totale d'un volume de gaz donné doit être calculée en faisant la somme, sur de petits segments d'énergie, du nombre des atomes ayant une énergie comprise sur ces différents segments. Pour un nombre N d'atomes, cette somme doit être égale à N fois la valeur moyenne U par atome de l'énergie thermique.

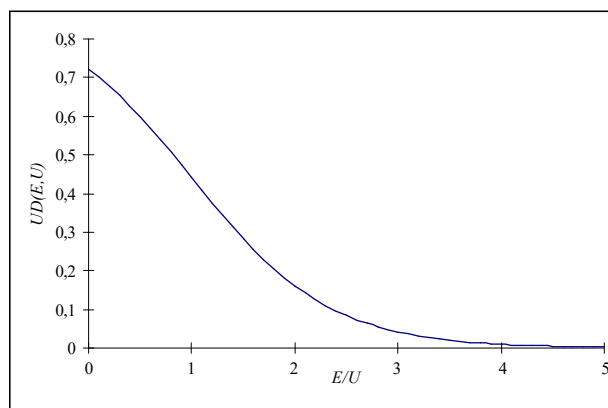


Figure 14. La densité de probabilité $D(E,U)$ multipliée par l'énergie moyenne U en fonction de la variable E/U .

Il s'introduit alors la notion de densité de probabilité dans le voisinage d'une valeur E donnée. En termes de monnaie cette notion correspond à la probabilité pour un individu dont le salaire est aléatoire d'avoir son salaire dans le voisinage d'une valeur donnée. Dans la réalité le salaire d'un individu n'est pas complètement aléatoire, il dépend des diplômes et bien souvent de l'origine sociale pour ne citer que ces deux facteurs. Evidemment dans un volume de gaz en équilibre avec un thermostat une telle dépendance sur l'énergie thermique des différents atomes

n'existe pas. En termes mathématiques la densité de probabilité $D(E,U)$ se calcule avec la relation intégrale :

$$\int_0^{\infty} ED(E,U)dE = U \quad (1)$$

Pour respecter la valeur moyenne de l'énergie ; il faut également imposer que la probabilité totale sur l'ensemble des valeurs d'énergie possible soit égale à l'unité, d'où la relation suivante :

$$\int_0^{\infty} D(E,U)dE = 1 \quad (2)$$

Pour résoudre le problème il faut remarquer que les échanges d'énergie qui produisent des particules d'énergie élevée ou faible sont moins probables que ceux qui laissent les particules dans le voisinage de la valeur moyenne ; il y a donc un maximum du poids statistique déterminant la probabilité autour de la valeur moyenne. Par ailleurs c'est le volume des particules qui leur interdit d'occuper une même place et non pas le principe d'exclusion de Pauli.

La *figure 14* représente la variation de $UD(E,U)$ en fonction de E/U . Il apparaît que les valeurs les plus élevées sont dans le voisinage des énergies nulles. Ce résultat est normal car pour que des atomes aient une énergie très élevée il faut qu'un grand nombre d'autres atomes aient cédés une grande partie de la leur de manière à respecter la valeur moyenne U . En reprenant le parallèle avec l'argent ceci revient à dire qu'il faut beaucoup de pauvres pour faire un riche.

La résolution complète de la fonction statistique conduit à l'expression suivante :

$$D(E,U) = \frac{\alpha}{AU} \frac{1}{1 + \exp \alpha \left(\frac{E}{U} - 1 \right)} \quad (3)$$

avec

$$A = 1.7054 \text{ et } \alpha = 1.5049$$

En 1969 j'avais déterminé $D(E,U)$; ce fut un soir, je rentrais déçu car je pensai, avant d'avoir déterminé α , devoir trouver le terme exponentiel en E/kT comme dans la statistique Boltzmann. Le lendemain matin j'avais compris : pour les gaz $U = 3/2kT$, une fois α déterminé effectivement le terme exponentiel était bien très voisin de E/kT . Ce fut ma première grande joie dans le domaine théorique. Avant même ma soutenance de thèse, j'ai pu présenter cette recherche à quelques collègues, ils comprirent mes critiques mais étant chimistes il leur était difficile de défendre cette approche. J'ai dû attendre d'avoir rejoint le laboratoire de Magnétisme de Bellevue pour réussir à intéresser plus sérieusement, grâce en particulier à l'application à la conductivité électrique.

En introduisant un gap pour les électrons de conduction dans l'étude de la résistivité type semi-conducteur de SmB_6 la cohérence entre l'expérience et la théorie est notable *figure 15*, la diminution de la résistivité vient de l'augmentation du nombre des électrons de conduction avec la température mais également du libre parcours moyen qui peut être relativement grand devant le nombre relativement faible d'obstacles. Cette première application fut présentée en 1976 à la Conférence sur Ferrites organisée par Cagan et Krishnan qui eut lieu à Bellevue [C7], puis

publiée en 1977 au compte-rendu de la conférence [P12]. Cagan, défenseur de la liberté en recherche, présenta un résumé de la statistique au Mars Meeting des USA en 1979. J'ai pu ainsi publier une application en paramagnétisme sur l'origine des susceptibilités de ce qui fut appelé "spin glass" [P17]. Toutes les autres tentatives me furent refusées sans aucune explication. Les difficultés à comprendre divers problèmes de valence dans les terres rares et l'étude de SmB_6 me permirent de participer à une conférence sur les problèmes de valence [C8] organisée aux USA en 1977 [P13]. Par ailleurs je me suis intéressé au calcul de la constante de Curie des métaux magnétiques car il y a là une vérification expérimentale avec de nombreuses valeurs numériques à comparer aux valeurs théoriques [P45-46].

Malgré ces premiers succès, la partie n'était pas gagnée, d'ailleurs je n'oserai pas dire qu'elle l'est aujourd'hui. Mais petit à petit les choses avancent, la Fondation Louis de Broglie m'invite à exposer mon approche statistique en 1981 et la publie l'année suivante [P21]. A cette occasion j'ai eu des critiques sérieuses qui me permirent d'aboutir à une détermination de $D(E, U)$ plus élégante ; le travail fut référé par notre collègue Francis Fer qui m'aida à bien le finaliser ; cette nouvelle version fut publiée en 1987, [P27] puis en anglais en 1991, [P39 et 68].

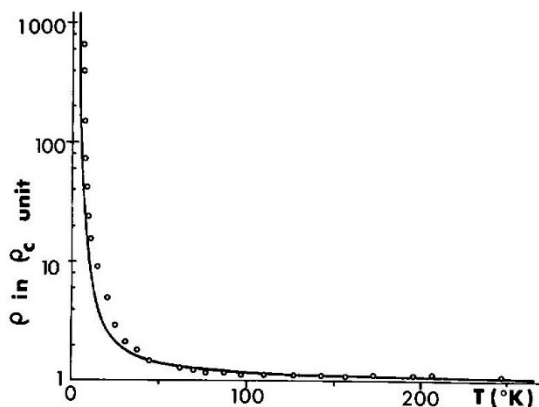


Figure 15 .La résistivité du semi-conducteur SmB_6 en trait plein la courbe calculée, les cercles les valeurs expérimentales d'après Menth et al. [25].

Fin 1986 la découverte des supraconducteurs à T_c élevée résonne comme un coup de tonnerre [5]. Il y a une excitation considérable dans le monde, personnellement je suis intéressé mais je n'ai pas d'idée sur les questions que cette découverte pose. Un matin un collègue me dit "Tu me fais penser à cet homme qui voudrait aller à la capitale mais qui n'arrive pas à se décider et laisse passer le train !" Je suis monté le jour même et je ne regrette rien. Ce fut une aventure extraordinaire. Après un exposé le 15 février 1988, les annales de la Fondation Louis de Broglie publiaient mon approche [P32] avec un grand nombre de références. La difficulté pour comprendre la supraconductivité vient d'abord de l'hypothèse de l'électron libre pour la conduction métallique. Ce modèle suggère que les électrons de conduction d'un métal sont leurs électrons de valence et qu'ils contribuent tous au passage du courant ; mais le modèle se heurte à plusieurs difficultés comme la chaleur spécifique associée à ces électrons ou leur libre parcours moyen entre deux chocs. Le fait que les nouveaux supraconducteurs soient des oxydes suggère la formation d'obstacles au passage du courant par élévation de la température. L'hypothèse de chocs mous sur ces obstacles durant lesquels l'électron cède son énergie électrique rend bien compte de la résistivité de ces oxydes ou des métaux en générale. A cette occasion notre collègue Surdin m'apprend que lui et Bernamont ont déjà considéré, dès 1937, des chocs mous pour comprendre l'effet Joule. Que de temps perdu en restant fidèle à la pensée

dominante ! Dans ce travail l'origine et surtout le nombre des électrons de conduction resteront encore mal cernés. Le modèle rend également compte de la transition vers l'état supraconducteur ; à basse température les obstacles liés au désordre thermique disparaissent et le corps devient supraconducteur *figure 16*. Cette première publication me permit de participer à plusieurs conférences sur ce sujet dont deux Gordon sur invitation. En 1991 je publiais une application de la statistique au paramagnétisme proposant un calcul de la constante de Curie avec de nombreuses vérifications expérimentales [P44 et 45].

En 1997 l'étude "Conductivité, Supraconductivité et Défauts" montre que les électrons de conduction des métaux sont localisés, peu nombreux et dans un état quantique *ns* [P62] ; puis en 1998 je montre que ces électrons étant pratiquement indépendants, car peu nombreux et désordonnés, il est naturel d'utiliser dans l'étude de la conductibilité électrique la distribution statistique de l'énergie thermique des atomes d'un gaz pour laquelle les atomes sont supposés être quasi-indépendants [P63]. Ainsi il n'y a pas lieu d'introduire de propriétés quantiques spécifiques dans l'étude statistique des propriétés électriques. Finalement le calcul de la chaleur spécifique des solides à basse température montre que pour N électrons susceptibles de contribuer au passage du courant, seul un nombre de l'ordre de $3,1 \cdot 10^{-4}N$ participent au passage du courant [P66].

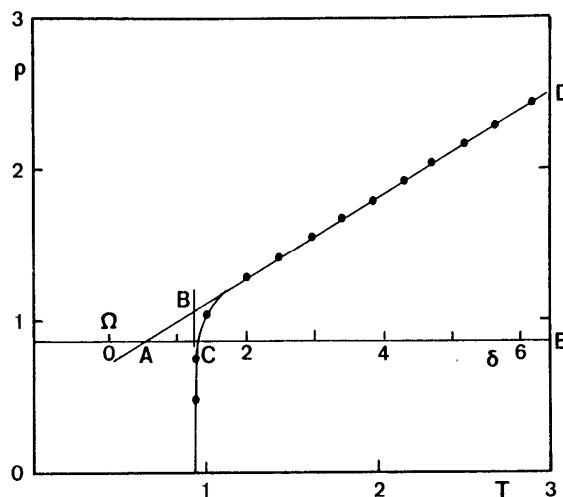


Figure 16. La résistivité de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ dans les plans ab, en trait plein la courbe calculée, les cercles les valeurs expérimentales mesurée par Ghorayeb et al. J. Less-Common Metal, 1989. L'unité sur δ est $x = T/T_g$. Pour plus d'information voir [P32 et 40].

Lorsque l'on considère le comportement de la fonction de répartition de l'énergie des atomes $D(E,U)$ pour des valeurs de U de plus en plus faible, tous les atomes tendent vers une énergie nulle ce qui est normal. Ce phénomène n'est autre que la condensation du gaz considéré. Ce résultat m'a très tôt convaincu qu'il n'y a pas de phénomène quantique susceptible d'entraîner une distribution particulière de l'énergie thermique d'un ensemble de particules. Il restait donc à montrer que la répartition de l'énergie thermique des photons de la lumière ne dépend pas d'éventuelles propriétés quantiques. C'est ce que montre l'étude "Le corps noir et la loi de Dulong et Petit" [P72-73]. Par corps noir l'on entend le rayonnement thermique émis par une

L'atome, l'espace et le cristal

enceinte à une température donnée. Dans le cadre de la théorie ondulatoire de la lumière, celle-ci semble être un phénomène continu et le calcul de l'énergie du corps noir abouti à une impasse, il tend vers une valeur infinie lorsque la fréquence ν associée à la lumière croît. Le fond du problème vient de ce que cette fréquence associée est le reflet de la période du mouvement de l'électron ayant absorbé un photon lors de l'interaction de la lumière avec la matière constituant le lieu de l'observation d'interférences [P74]. La seule variable à considérer est l'énergie du photon. En 1900 Planck utilise la distribution statistique de l'énergie des atomes d'un gaz pour décrire la distribution de l'énergie du rayonnement du corps noir. Il introduit ainsi l'hypothèse de particules dénombrables dans un phénomène considéré jusqu'ici comme continu. Dans son étude, il introduit le quantum de lumière, c'est-à-dire le photon, hypothèse qui sera reprise en 1905 par Einstein pour interpréter l'effet photoélectrique.

En 2004, l'étude du corps noir montre que la répartition de l'énergie des photons est liée à celle de l'énergie des atomes du solide qui sont les constituants des parois de la cavité. Pour corroborer cette approche l'étude donne le calcul de la constante de Stefan-Boltzmann qui diffère de la valeur expérimentale, résultant de l'étude la plus récente, avec un écart de l'ordre du millième. Toutes les autres valeurs expérimentales correspondent à une valeur plus élevée que la valeur théorique ; cette constatation suggère que cette différence est due à des pertes d'énergie thermique, ce qui m'a conduit à reprendre l'étude statistique pour discuter ce point [P75]. Il y a lieu toutefois de se demander quelle erreur peut entraîner l'intégration entre zéro et l'infini des relations (1) et (2), les atomes étant en nombre fini et leur énergie n'étant jamais infinie ? Nous retrouvons là la difficulté de la notion de point en mathématique et son corollaire la notion de continu sur laquelle nous reviendrons avec la mécanique quantique.

Notons en terminant que le parallèle avec l'argent reste possible. Le pouvoir d'achat d'un pays serait constant dans un système où il n'y aurait pas de pertes telle une dévaluation ou l'émission de masses énormes émises sans équivalent de travail.

8 Mécanique quantique

En 1913 Bohr proposait le premier modèle quantique basé sur le mouvement périodique des électrons dans l'atome [9]. Avec l'hypothèse des propriétés ondulatoires de l'électron ce modèle a aujourd'hui perdu pratiquement droit de cité. Pour tenter de bien saisir l'origine de cet état de fait je commencerais par rappeler l'origine de la notion d'onde, puis les expériences d'interférences qui semblent asseoir l'approche corpusculaire de la matière.

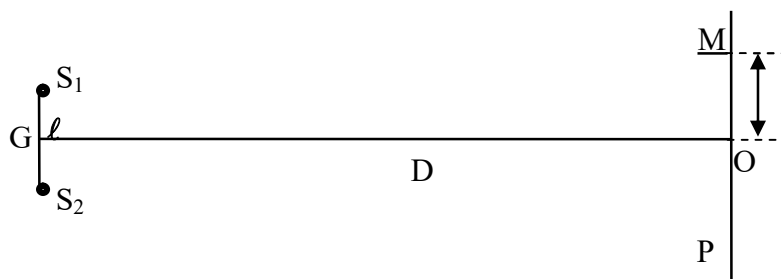


Figure 17. Schéma d'un dispositif d'interférences des trous d'Young. Un système optique donne d'une source S deux images S_1 et S_2 séparées par une distance ℓ . On observe les franges d'interférence dans un plan P perpendiculaire à l'axe de symétrie GO du système.

La notion d'onde est profondément ancrée dans notre vécu quotidien et fortement associée au féminin. Ce sont aussi les ondes qui nous transmettent toutes sortes d'informations. Il paraît par suite tout naturel d'associer une onde à la lumière comme nous l'enseigne nos professeurs. Pourtant l'approche de Newton en 1704 [26] en s'appuyant sur la propagation rectiligne de la lumière pour expliquer les couleurs fut d'abord corpusculaire. L'onde s'est imposée dans l'étude des phénomènes associés à la lumière avec les travaux de Fresnel au début du 19^{ième} siècle [27]. Elle a ensuite envahi la physique corpusculaire avec l'hypothèse de de Broglie associant une onde à l'électron. Pourtant malgré des résultats remarquables : tel le microscope électronique, la radio et la télévision, l'approche ondulatoire de la lumière est loin de permettre une explication simple des interférences. Dans l'expérience classique, dite des trous d'Young (*figure 17*), deux faisceaux de lumière observés sur un écran montrent un système de lignes appelées interférences. L'explication de ce phénomène, basée sur les propriétés ondulatoires de la lumière, ne semble pas poser de difficulté. Toutefois l'on sait depuis plus d'un siècle qu'il est possible de réduire considérablement l'intensité des deux faisceaux tout en continuant à observer des interférences en accroissant la durée de réception de la lumière. Ce type d'expérience est appelé interférences de photons un par un. Les tenants du modèle ondulatoire ont alors admis que chaque photon passe par les deux trous d'Young. Cette supposition reste malgré tout très choquante sur le plan expérimental.

L'explication des interférences oublie en fait de considérer la possibilité pour la lumière, c'est-à-dire les photons, d'être absorbés sur l'écran où elles sont observées. Avec cette hypothèse l'absorption permet aux photons d'attendre d'être en nombre suffisant pour être ensuite réémis, en quantité différente suivant leur position M sur l'écran, ce qui donne les interférences. Les propriétés périodiques de la lumière sont en fait celle du mouvement périodique des électrons qui absorbent les photons [P74]. Convaincu de cette hypothèse j'ai opter pour le model corpusculaire, dès le début de mes recherches expérimentales sur les grenats, qui me permirent d'obtenir ma thèse d'état en 1971, mais c'est seulement plus tard entre 2000 et 2005 que j'ai pu approfondir le sujet et publier ce travail.

J'ai longtemps cherché sans succès, une expérience qui pourrait confirmer l'hypothèse d'un stockage des photons sur le lieu du phénomène susceptible de confirmer cette hypothèse. Pourtant cette expérience existait depuis longtemps, en effet en 1913 Sagnac publie les résultats d'une expérience intitulés : "L'éther lumineux démontré par l'effet du vent relatif d'éther dans un interféromètre en rotation uniforme". Un même faisceau lumineux divisé en deux faisceaux circulant en sens inverse fixés sur un dispositif tournant, montrent un décalage temporel à la réception de signaux lumineux [38]. L'expérience de Sagnac a été de nombreuses fois répétée mais reste aujourd'hui difficile à comprendre au regard de la relativité [P85].

La difficulté vient de ce que notre description de la structure ionique de la matière transparente, fait obstacle à cette approche. Dans cette approche les électrons de valences du métal sont supposés être capturés par l'atome du métalloïde pour former une couche complète. Mais, comme nous l'avons vu, depuis la découverte des composés des gaz rares dits inertes, cette hypothèse est contredite, puisqu'une couche complète peut donner des composés et qu'il devient difficile de justifier l'hypothèse ionique. Il en résulte que les atomes d'un métal pur dans un miroir ou ceux d'un corps transparent sont susceptibles d'absorber les photons de la lumière. Ceux-ci sont absorbés par des électrons pendant une courte durée liée à l'énergie de l'électron après absorption. Mais si la matière se déplace, cette énergie qui détermine la stabilité de ces électrons n'est pas la même suivant le sens de propagation des photons par rapport à la matière transparente d'où le décalage temporel à la réception des signaux lumineux et les difficultés pour comprendre l'effet Sagnac disparaissent tout comme celles pour comprendre les interférences avec des photons [P85].

8.1 Le facteur de Landé ou facteur g

Après avoir remis en juin 1971 à chacun des membres du jury un exemplaire de ma Thèse je suis allé à l'Ecole des mines pour me procurer une photocopie du mémoire de Dirac. A cette époque la mécanique quantique ondulatoire restait pour moi assez hermétique. Je pensais toutefois qu'il était peut-être nécessaire de connaître cette équation pour comprendre le cristal au travers de l'atome. En lisant l'article je notais avec surprise que le nombre quantique k de Sommerfeld³, qui est supposé caractéristique du moment angulaire, pouvait prendre des valeurs positives ou négatives caractéristiques des deux sous-couches. De plus Dirac soulignait que le produit $k(k+1)$ restait le même pour $k = \ell$ et $k = -(\ell+1)$. Cette remarque montre qu'il y a une incohérence entre le modèle de Dirac [P20] et celui de Schrödinger où l'on retrouve le produit $\ell(\ell+1)$, mais où seules sont considérées les valeurs positives de ℓ . Par ailleurs dans la deuxième partie de ce mémoire Dirac [31] donne pour le facteur g de décomposition spectrale, aussi appelé facteur de Landé, l'expression :

$$g = k(k+1/2)^{-1} \quad (4)$$

Ainsi le facteur g dépend dans cette approche de la sous-couche. Ces remarques me poussèrent à chercher à comprendre le sens physique du nombre k et du facteur de Landé. Ce qui me conduisit à une longue recherche sur la mécanique quantique. Le facteur g est également à l'origine de mes recherches en magnétisme.

8.2 La mécanique quantique dans son approche corpusculaire

Bohr en 1913 a proposé la première interprétation quantique des mouvements de l'électron dans l'atome, avec sa théorie de l'atome d'hydrogène [9]. A cette époque Rutherford venait juste de proposer un modèle atomique avec un noyau positif contenant la plus grande partie de la masse, les électrons gravitant à la périphérie [28]. Il introduit la constante de Planck h , comme **quantum d'action** pour quantifier les différents niveaux d'énergie. En prenant pour hypothèse que les trajectoires électroniques sont des cercles et que l'énergie des différents niveaux est un multiple n entier de $h\nu$, il calcule la constante de Rydberg qui résulte de l'ensemble des différentes séries spectrales. Finalement il suppose que pour l'atome d'hydrogène la charge positive du noyau est égale à celle de l'électron et que $n=1$. Les valeurs expérimentales connues donnent un très grand nombre de bonnes vérifications théoriques.

Rapidement après la théorie de l'atome d'hydrogène de Bohr, Sommerfeld a étendu le modèle de manière à inclure les orbites elliptiques [10]. Comme le dit White : "L'importance de cette extension peut être attribuée à la précision avec laquelle ces équations, avec les corrections relativistes, donnent la structure fine de l'énergie des niveaux et le spectre de raies de l'hydrogène [8]."

Wilson [29] et Sommerfeld ont proposés de manière pratiquement indépendante à peu près à la même époque de quantifier les différents degrés de liberté. Ils quantifient ainsi dans le mouvement plan le moment angulaire et le moment radial :

$$\oint p_\phi d\phi = kh \quad (5)$$

³ Dans son mémoire Dirac nome ce nombre j . Le label k est retenu en pour rappeler le nom de l'astronome Kepler à qui nous devons la connaissance des trajectoires des planètes.

$$\oint p_r dr = rh \quad (5)$$

où k et r prennent uniquement des valeurs entières. Les solutions de ces deux équations conduisent en particulier à la relation :

$$k + r = n \quad (6)$$

Pour les atomes, considérés comme hydrogénoïdes, cette approche permet de calculer les différents niveaux d'énergie. Toutefois la quantification du mouvement de l'électron n'a aucune raison d'être confiné aux deux degrés de liberté du plan de gravitation; pour résoudre cet aspect du problème quantique il y a lieu d'introduire un troisième nombre quantique. C'est la quantification spatiale. Pour l'introduire Sommerfeld imagine l'atome dans un champ magnétique uniforme H . Soit alors Oz la direction de ce champ perpendiculaire au plan équatorial contenant les axes Ox , Oy (*figure 18*). Si l'action qui correspond à la composante du mouvement parallèle à l'axe Oz est quantifié il y a un nombre entier de quanta qui caractérisent ce mouvement. Les conditions quantiques sont alors :

$$\oint p_r dr = rh, \quad \oint p_\theta d\theta = th, \quad \oint p_\varphi d\varphi = mh \quad (7)$$

avec $k = t + m \quad (8)$

et $-k \leq m \leq k \quad (9)$

En excluant la valeur $m = 0$, cette approche donne le bon nombre d'états quantiques pour les différentes valeurs entières de k . Toutefois ce modèle ne donne pas de réponse à l'existence des doublets ; par ailleurs l'introduction de la direction Oz pour quantifier le moment magnétique reste discutable. Il y a lieu de rechercher à quantifier l'espace sans arbitraire d'une manière plus générale de telle sorte que les trois nombres quantiques n , k et m soient interdépendants.

8.3 L'espace, l'état quantique et les demi-quantum

Einstein en 1905 avec son étude de la relativité restreinte a montré qu'il n'y a pas d'espace absolu et que "*les lois physiques doivent être indépendantes du lieu d'observation*", ce qui a fait faire un pas de géant à la physique [22]. Par suite il n'est venu à personne l'idée qu'il pouvait y avoir un manque dans cette analyse. Pourtant les difficultés rencontrées par l'approche corpusculaire de la mécanique quantique sont bien liées à la notion d'espace. En effet s'il n'y a pas d'espace absolu il faut se demander comment se construit l'espace. A l'échelle macroscopique il est facile de le définir par rapport aux objets qui l'occupent, sans oublier les gaz qui remplissent les volumes entre les objets, gaz qui transmettent par exemple le son. Mais qu'en est-il à l'échelle de l'atome ? Jusqu'ici le champ électromagnétique nous a permis de d'écrire le mouvement de l'électron autour du noyau. Mais Einstein nous a également appris que la masse est équivalente à une quantité d'énergie en établissant la relation :

$$E = mc^2 \quad (10)$$

Cette énergie est énorme si bien qu'elle suggère que le champ électromagnétique peut être décrit par un flux discontinu de grains de matière, constituant la masse, entre le proton et l'électron et de ce fait "*les lois physiques peuvent être indépendantes du lieu d'observation*". Plus

précisément il faut considérer deux flux : l'un allant du proton à l'électron l'autre allant de l'électron au proton, ces deux flux ne suivant pas partout le même trajet de telle façon que l'action résultante engendre le mouvement. Les grains de matière sont supposés extrêmement petits devant les masses du proton et de l'électron (P79). Cette approche conduit à considérer le volume de l'électron et du proton. Cette nécessité de considérer le volume des particules est importante car c'est lui qui donne du sens physique à l'existence d'un axe de rotation dans le mouvement.

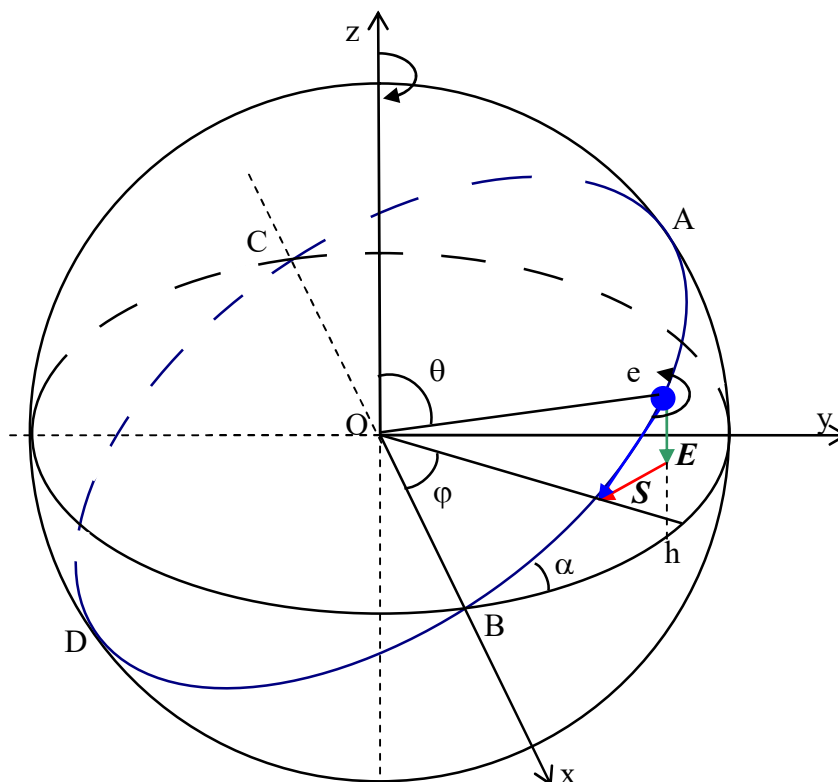


Figure 18. Le mouvement de l'électron pour un état "1s". Le point O est le centre du potentiel, le plan du mouvement ABCD, le plan équatorial Ox,Oy. Le cercle "e" représente l'électron sur sa trajectoire. La flèche sur le demi-cercle en haut de l'axe z repère le sens de rotation du proton inverse de celui de l'électron e. Les vecteurs E et S symbolisent les quantités de mouvement des flux entrant et sortant.

Pour décrire le mouvement de l'électron autour du proton nous considérons un référentiel atomique R_a , formé d'un système d'axes orthogonaux, le centre de gravité O du proton étant à l'origine (figure 18). Ce centre O est également le centre du potentiel qui agit sur l'électron. L'intensité du potentiel en un point P est inversement proportionnelle à la distance OP. La densité de matière qui permet de décrire le potentiel est par suite elle-même inversement proportionnelle à cette distance. Soit alors γ le centre de gravité de l'électron, comme pour le potentiel nous supposons que dans le volume de l'électron, la densité de matière qui permet de décrire la charge de l'électron est inversement proportionnelle à la distance au centre γ de gravité de l'électron. Comme le proton est beaucoup plus lourd que l'électron il y a lieu de considérer que

l'électron gravite à l'intérieur du proton et que la surface qui délimite dans le proton, le volume de l'électron, est celle qui correspond au minimum de densité. C'est au travers de cette surface que les échanges de matière déterminent l'action et la trajectoire.

Si maintenant nous considérons un atome à plusieurs électrons la charge du noyau étant plus élevée un deuxième électron peut tourner autour du noyau avec des échanges semblables de grains de matière ou masse, puis d'autres électrons peuvent tourner autour du noyau jusqu'à obtenir la neutralité électrique à l'échelle atomique. Cette approche permet de comprendre que la contribution magnétique de chaque électron soit celle qu'il aurait dans un atome d'hydrogène [P28].

Dans l'approche de Bohr Sommerfeld comme variables décrivant le temps et l'espace on considère la relation $E = h \nu$ qui introduit la période du mouvement, puis dans le plan orbital la distance radiale ; si celle-ci est constante, la trajectoire est un cercle, dans les autres cas c'est une ellipse. Il manque, comme Sommerfeld s'en était rendu compte, la dimension perpendiculaire. Parmi les tentatives proposées pour résoudre cette absence il y a lieu de citer celle de G. Mastrocinque qui introduit les oscillations de Bernoulli qui supposent des fluctuations d'énergie et des variations de masse [30].

La solution est à rapprocher de l'existence de demi-quantum. Les mesures de moments magnétiques ont montré pour la rotation, l'existence de moments demi-entiers. L'interprétation de ce moment demi-entier a conduit à l'hypothèse du spin ou rotation supposée s'additionner ou se soustraire au moment angulaire. A la réflexion rien n'indique que les valeurs demies-entières soient le résultat d'un moment additionnel. L'espace étant supposé isotrope les échanges ont lieu dans toutes les directions, par suite le mouvement orbital implique une composante linéaire. Si le mouvement est le résultat de variations de masse par absorption ou rejet, rappelons que l'hypothèse du rejet de masse, c'est-à-dire d'énergie négative, est confirmée par l'équation de Dirac qui transforme l'équation de Klein-Gordon en un produit de deux équations l'une aux solutions aux énergies positives l'autre aux solutions aux énergies négatives [11].

Considérons alors les deux états 1s il possèdent un seul quantum d'action, chacune de leurs composantes possèdent donc un demi quanta d'action soit $\frac{1}{2}h$ associé soit à la rotation soit à la composante linéaire. Chacun des autres états quantiques possèdent un ou plusieurs quanta additionnels qui correspondent à un seul degré de liberté, ils sont donc insécables. *Le demi-quantum du moment angulaire des différents états quantiques vient par suite d'un des deux états 1s, de même pour la composante linéaire* [P86].

A ce demi-quantum du moment angulaire peut s'additionner ou se soustraire un certain nombre k de quanta d'où le sens physique du signe algébrique de k .

Par ailleurs le magnéton de Bohr ayant été défini pour un moment angulaire \hbar les mesures de ces moments doivent être corrigées du facteur g ou facteur de Landé donné par la relation suivante :

$$g(k + \frac{1}{2}) = k$$

Nous retrouvons la relation (4) dû à Dirac. Dans cette relation k est un entier égal à -1 pour les états "ns" ; pour les autres états ils sont engendrés par absorption d'un photon, k est positif ou négatif avec " n " > 1. C'est cette relation qui donne accès au calcul théorique des moments magnétiques des métaux et de divers composés [P28].

L'atome, l'espace et le cristal

Le quantum d'action apparaît ainsi comme agissant aussi bien sur la direction de l'axe de rotation que sur la rotation elle-même, il quantifie ainsi toutes les directions de l'espace. Les interactions entraînant des variations de masse, la trajectoire peut se modifier de manière à conserver le nombre de quanta. *C'est cette propriété qui permet de comprendre la stabilité des propriétés quantiques des différents électrons des éléments dans leurs composés. C'est ce dont témoignent le calcul des moments magnétiques et plus généralement le tableau périodique des éléments.*

8.4 La mécanique quantique dans son approche ondulatoire

En décrivant les interactions entre le proton et l'électron avec une masse variable il devient naturel que les variations de cette masse puissent être décrites par une équation différentielle. Ce fut Schrödinger en 1926, en s'inspirant de l'onde associée à l'électron proposée par Louis de Broglie, qui le premier proposa une telle équation. Puis Dirac en 1928 propose une nouvelle équation qui possède l'ensemble des niveaux d'énergie c'est-à-dire les niveaux doublets en plus de ceux déjà obtenus. Il arrive à ce résultat car il introduit les corrections relativistes de masse qui, dans cette approche, sont les variations de masse. L'étude de ces solutions, en supposant la vitesse de la lumière tendant vers l'infini, montre qu'elles tendent vers celles de Schrödinger [P20], à condition de retenir pour k les valeurs $k = \ell$ et $k = -(\ell + 1)$ avec $k \neq 0$ et $\ell \geq 0$.

Considérons maintenant l'hypothèse de Louis de Broglie d'une onde associée à l'électron qui a conduit à la découverte des équations d'onde. Elle conduit à prolonger la notion de continu à l'échelle des interactions entre les constituants de l'atome. Le continu nous apparaît ainsi toujours intimement lié au discontinu comme nous l'avons souligné à la fin du paragraphe sur la statistique. Mais il y a lieu de garder à l'esprit que le point est un concept mathématique qui n'a pas de volume et de ce fait pas de réalité physique. Le continu apparaît par suite une commodité mais il ne faut pas perdre de vue que la réalité matérielle reste le discontinu. Ce fut d'ailleurs en constatant que la lumière nous venait des atomes, donc émise par un ensemble fini d'atomes, qu'Einstein fut amené à proposer l'hypothèse du photon. Revenons alors à la symétrie entre le mouvement d'un mobile et la propagation d'une onde qui conduisit de Broglie à associer une onde à l'électron [32]; il est tout aussi possible d'associer un flux de particules matérielles à l'onde, par exemple de lumière, rejoignant ainsi l'hypothèse du photon d'Einstein [33]. Maintenant si le nombre des photons devient faible, alors le support du continu qu'est l'onde ne permet plus d'interpréter les interférences ; il faut alors considérer le stockage des photons là où sont observées les interférences [P74].

Par contre en décrivant le champ électromagnétique avec un flux discontinu de grains de matière, constituant la masse entre le proton et l'électron, l'onde apparaît comme la propriété caractéristique de l'interaction. Il est permis de voir là l'origine des difficultés à comprendre l'électron onde et corpuscule. L'aspect corpusculaire quant à lui permet de construire l'espace du solide qu'il soit cristallin ou amorphe.

9 Recherche et paradoxe

Désireux de mieux comprendre l'enseignement reçu à l'université j'ai choisi de travailler comme chercheur. Depuis très jeune je m'intéressais aux cristaux et une fois dans la recherche j'ai toujours essayé de comprendre l'organisation des atomes avec « Crystal structures » de Wyckoff constamment sur mon bureau. Pour ma licence j'ai choisi de suivre le cours du professeur Laurent Schwartz sur les méthodes mathématiques de la physique. C'est pendant les cours de troisième cycle de physique des solides que j'ai abordé la cristallographie.

Il y a un paradoxe en recherche, nous souhaitons mieux comprendre ce que nous observons mais si nous sommes amenés à mettre en cause une loi, alors nous trouvons en but avec les tenants de l'ordre établi. C'est cette résistance à modifier notre compréhension des faits qui fut souvent mon guide. L'étude de la valence au travers de la structure La_2O_3 en est un bel exemple. De même pour le calcul des moments magnétiques où la cohérence avec l'expérience aurait dû faciliter un meilleur accueil.

Par ailleurs la dualité onde corpuscule restait pour moi une énigme. L'algèbre des matrices telle que l'utilise Dirac m'était hermétique. Sans un sens physique clair à mes yeux, l'algèbre des opérateurs restait mystérieuse et le modèle de Bohr Sommerfeld a toujours eu ma préférence. Avec lui plusieurs questions relatives à la structure cristalline des corps obtenaient une réponse simple : par exemple la diminution de la température de congélation de l'eau en présence d'impuretés (loi de Raoult), que l'on retrouve en paramagnétisme avec la diminution de la température de Curie. Cette propriété, si nous admettons l'existence d'un mouvement périodique pour les électrons de liaison, résulte de la perturbation du mouvement synchrone de ces électrons par les atomes d'impureté.

Comme nous l'avons vu à plusieurs reprises la notion de point est un obstacle considérable pour progresser vers une meilleure compréhension de la physique atomique. Derrière cette difficulté il y a les mathématiques qui règnent en maître sur la physique alors que c'est la physique ou d'une manière plus large l'expérience qui a permis de construire les mathématiques. Il en résulte les difficultés des adeptes de l'école de Copenhague qui ne prend pas en compte le fait que tout objet a un volume et qu'à l'échelle atomique la notion de point a pratiquement perdu une grande partie de sa valeur. Le langage des mathématiques est remarquable et je l'ai toujours aimé ; je me rappelle le Professeur Laurent Schwartz nous enseignant l'algèbre symbolique où les opérateurs peuvent être manipulés comme des nombres qui permettent de résoudre les équations différentielles, j'étais plein d'admiration et je le reste. Mais, malgré l'élégance de la méthode, les difficultés du continu et de l'infini demeurent. Je souhaite que ces quelques lignes puissent aider les chercheurs. Il y a là tout un champ de recherche que je recommande à mes jeunes collègues.

Chatou mai 2020

10 Références

- [1] G. Groddeck, *Das Buch Vom Es* (1923), Le livre du ça, Traduit de l'allemand par L. Jumel, chapitre 6, page 90, *tel* Gallimard, (2001).
- [2] Robert Wilhelm Bunsen voir wikipedia: http://fr.wikipedia.org/wiki/Robert_Wilhelm_Bunsen
- [3] Gallais F., "Chimie minérale théorique et expérimentale", Masson et Cie (1950).
- [4] Chernick C.L., *Rec. Chem. Progr.*, **24**, 139-155, (1963). *"The noble gases, since their discovery, have presented a challenge to the chemist to attempt to form compounds in which the gas is bonded to another element. From time to time reports have appeared in which the authors have claimed to have made such compounds, but until recently there was no conclusive proof of the formation of stable compounds in which one of the noble gases was chemically bound to another element. The paucity of publications of attempted preparations of noble gas compounds may be a result of the early discovery of their inertness, and the theoretical explanations of their inability to form ordinary chemical compounds, which led to what has been called the "closed shell-closed mind" attitude toward such attempts"*.
- [5] Bednorz J.G. and Muller K.A., *Z. Phys. B* **64**, 169-193, (1986).
- [6] Prévot. A.R, *C.R. Acad. Sci.*, 268, (1969) 53-56.
- [7] Moseley H.G.J., *Phil. Mag.* **26**, 1024, (1913); **27**, 703, (1914).

L'atome, l'espace et le cristal

- [8] White H.E., "Introduction to Atomic Spectra", McGraw-Hill Book Company, Inc. New-York and London, (1934). Wilson W., *Phil. Mag.*, 29, 795, (1915).
- [9] Bohr N., *Phil. Mag.*, 26, 1-25, and 476-502, (1913).
- [10] Sommerfeld A., *Ann. Phys.* 51, 1, (1916).
- [11] Dirac P.A.M., *Proc. Roy. Soc.* A117, 610-624, (1928).
- [12] de Broglie L., *L'électron Magnétique (théorie de Dirac)* Hermann, Paris (1934);p237-240.
- [13] Darwin C.G., *Proc. Roy. Soc.* A118, 654-679, (1928).
- [14] Jorgensen C.K., *Progress. Inorg. Chem.* 1962, 4, 73.
- [15] Caro P. and Derouet J., *C.R. Acad. Sci.*, 1970, 271-C, 1370-3.
- [16] Caro P., *C.R. Acad. Sci.*, 1966, 262-C, 992-5.
- [17] G. Friedel, *Leçons de Cristallographie*, Librairie scientifique Albert Blanchard, 9 rue de Médecis, Paris, seconde édition, (1964).
- [18] Guinier A., « Théorie et technique de la radiocristallographie, page 141, Dunod (1956).
- [19] Mariot JM, Karnatak R.C., *J. Phys. F*, 4,., L 223-4 (1974).
- [20] Motais P., Belin E., Bonnelle C., *Phys. Rev.*, B 30, 4399-4411 (1984).
- [21] Bertaut F. et Forat F., *C.R. Acad. Sci.*, 242, 242-244, (1956).
- [22] Einstein A, *Ann. der Physik*, 17, 891-921, (1905). Traduction française de Solovine, Gautier-Villars, (1955).
- [23] Dirac P.A.M., *Proc. Roy. Soc.* A118, 351-361, (1928).
- [24] Brush S. G., *The kind of motion we call heat, A history of the kinetic theory of the gases in the 19th century. Part one, Physics and the Atomist, Part two Statistical Physics and Irreversible Processes*, North Holland Personal Library (1976)
- [25] Menth A., Buehler E. and Geballe T.H., *phys. Rev. Lett.* 22, 295, (1969).
- [26] Newton, *Optiks or a treatise of the reflection, refraction, inflection and colours of light* (1704), new edition based on the fourth edition London, 1730, Dover Publications. Version française: *Traté d'optique*, Reproduction fac-similé de l'édition de 1722, Gautier-Villard, (1955).
- [27] A. Fresnel, *Le premier mémoire date de 1815. La quasi intégralité de son œuvre a été publiée sous la direction de Messieurs Henri de Senarmont, Emile Verdet et Léonor Fresnel, par le Ministère de l'Instruction publique de 1866 à 1870.*
- [28] Rutherford L.M., *Phil. Mag.*, 21, 669, (1911).
- [29] Wilson W., *Phil. Mag.*, 29, 795, (1915).
- [30] Mastrocinque G., *Annales de la fondation Louis de Broglie*, 36, 91-116, 2011
- [31] Dirac P.A.M., *Proc. Roy. Soc.* A118, 351-361, (1928).
- [32] De Broglie L., *Thèse 1924, voir chapitre II. I.*
- [33] Einstein A., *Ann. der Physik*, 17, 132-148, (1905).
- [34] Barlett N., *Proc. Chem. Soc.*, 218 (1962).
- [35] Classen H.H., Selig H. and Malm J.G., *J. Amer. Chem Soc.*, 84, 3593, (1962).
- [36] Chernick C.L., *Rec. Chem. Prog.*, 24, 139-155, (1963).
- [37] Wyckoff R.W.G., *Crystal Structure*, vol 2. , 2e édition, interscience Publishers, 1968.
- [38] Sagnac M.G., *C.R. Acad. Sci. Paris* 157, 708, 1410 (1913).
- [39] Wyckoff R.W.G., *Crystal Structure*, vol 3. , 2e édition, interscience Publishers, 1968.
- [40] Huanhuan Liu, Long Yuan, Shan Wang, b Hairui Fang, Yuan Zhang, Changmin Hou and Shouhua Feng, *J. of Materials Chemistry C* 4(44) · Nov. 2016

11 Liste des publications

- [P1] Etude de la diffusion de l'or 198 dans les alliages or—cuivre en composition équiatomique. Thèse 3ième cycle, Orsay, 1963.
- [P2] Four pour l'étude de synthèse et de cristallisation sous haute pression. avec M. Bouyges et J. Loriers; *Rev. Int. Hautes Températures et Réfract.*, 5, 161-6, 1968, in French.

- [P3] Synthèse en phase solide sous hautes pressions de quelques composés de type grenat et étude des sites de la terre rare et de la nature des liaisons suivant le site; Thèse Orsay 1971.
- [P4] Synthèse en phase solide sous hautes pressions de quelques composés de type grenat et étude spectroscopique des sites de la terre rare; Ann. Chim., 8, 271-7, 1973.
- [P5] Investigations on crystal structure and saturation magnetic moment at 0°K of spinel ferrites RFe_2O_4 (R = metal); Proc. Inter. Conf. Mag. ICM 73 - 1(2), 89-93 (1974), Moscou.
- [P6] Saturation Magnetic Moment at 0°K of $PrY_2Fe_5O_{12}$ and $NdY_2Fe_5O_{12}$ garnets, Phys. Lett., 48A, 252 (1974).
- [P7] Investigation on saturation magnetic moment at 0°K of $Ln_3 Fe_5O_{12}$ garnets; Proc. 11th Rare Earth Research Conference, 1, 97-104 (1974).
- [P8] Valency, ionicity and covalent bonding in $Ln_3 Fe_5O_{12}$, RFe_2O_4 (R and M = metal) and La_2O_3 ; XVIIth Int. Conf. Coordination Chemistry, Dublin Ireland 2, 17a, (1974).
- [P9] Dirac's theory, g factor and Curie constant in spinels; 18th Ampere Congress, Nottingham 1, 109-10 (1974).
- [P10] Recherche sur la structure cristalline et le moment magnétique à saturation à 0°K des ferrites spinelles RFe_2O_4 (R = métal); Acta Physica Polonica A, 47, 789-800, 1975.
- [P11] Magnetic behaviour of Ru in YIG crystals; R. Krishnan, X. Oudet, M. Porte, A. Marais, ICM 76, Amsterdam, 6-10 september, (1976), Physica B, 86-88, 1469-1471 C (1977), North-Holland.
- [P12] Magnetite as a normal spinel and the semiconductor metal transition; J. de Physique, Colloque C1, supplément au n° 4, 38, C1-223-7 (1977).
- [P13] Electronic configuration of Sm^{2+} in SmS and SmB_6 and electrical properties; International Conference on Valence instabilities and related narrow band phenoma, November 11-13 (1976), pages 525-7, Plenum Publishing corporation (1977).
- [P14] Valency and ionicity in spinels, J. of Mag. Mag. Mat., 7, 37-9 (1978).
- [P15] The Curie constant of Rare Earths; 13th Rare Earth Research conf., Olgebay Park, W.VA., U.S.A., 16-20 October 1977, "Rare Earth in modern science and technology", p. 453-9, Plenum Corporation (1978).
- [P16] Valency, Ionicity and Electronic Configuration in rare Earths; J. de Physique, 40, C 5 - 395-7 (1979).
- [P17] The mean thermal energy as statistical variable; Bull. Ann. Phys. Soc., 24, n° 3, A H2, 236 (1979).
- [P18] The Curie-Weiss law and the chemical bond; 14th Rare Earth Research Conf., Fargo North Dakota State University, U.S.A., 1979, Rare Earth in Modern Science and Technology, 2, p. 353-4 (1980) Plenum Publishing Corporation.
- [P19] The Curie constant of the rare earths and the valence bond; J. Phys. C, 13, L 205-8 (1980).
- [P20] L'électron onde et corpuscule; Annales de la fondation Louis de Broglie, 6, 127-64 (1981).
- [P21] Température, chaleur et statistique; Annales de la Fondation Louis de Broglie, 7 (1982), in French. 1st part : the determination of the density of states, n° 3, 239-261. 2nd part : the applications n° 4, p. 313-332
- [P22] Structures cristallines et liaisons; Ann. de Chimie, France, 8, 483-507 (1983).
- [P23] A comparison between crystal structures and magnetic properties of rare earths and 3d transition metal compounds; J. Mag. Mag. Mat., 47&48, 397-9 (1985).
- [P24] On the chromium magnetic moments; VIII International Conference of Solid Compounds of transition elements, 012, Vienne, Autriche (1985).
- [P25] Crystal structures and bonds; New frontiers in rare earth science and applications, proceedings of the international conference on rare earth development and applications, Beijing, Septembre 10-14, (1985), 1, p. 309-313, édité by Xu Guangxian et Xiao Jimei, Science press, Beijing, China.
- [P26] The magnetic moment of heavy rare earth metals; New frontiers in rare earth science and applications, Proceedings of the international conference on rare earth development and applications, Beijing, Septembre 10-14 (1985), 2, 899-903, edited by Xu Guangxian et Xiao Jimei, Science press, Beijing, Chine.

L'atome, l'espace et le cristal

- [P27] Thermodynamique Statistique et échanges d'énergie; Ann. Fondation Louis de Broglie, 12, 11-27 (1987).
- [P28] Total angular momentum and atomic magnetic moments; with G. Lochak, J. Magn. Magn Mater. 65, 99-122 (1987).
- [P29] On the phase transformation Ce_γ , Ce_α ; in: theoretical and Experimental aspect of the valence fluctuation and heavy Fermions, edited by L.C. Gupta and S.K. Malik, Plenum Publishing Corporation (1987), p. 637-640.
- [P30] Valence and Bonds in the New Superconductors; Physica C, 153-155, 1189-1190 (1988).
- [P31] Valence, Magnetism and The New Supervonductors; Proceeding of the Fifth International Conference on Ferrites, January 10-13 (1989), Bombay, Inde.
- [P32] Conductivité et Supraconductivité; Ann.Fondation Louis de Broglie, 14, 1-26 (1989).
- [P33] Crystal Structures, Bonds and Reliance in MX (M = La, Ce,...Yb and Sc, Ti...Zn ; X = S, Se, Te); Collect. Czech. Chem. Commun., 54, 551-565 (1989).
- [P34] Superconductivity and Valence Bond; Physica C, 162-164, 219-220 (1989).
- [P35] On the linear temperature dependence of the hall number in $YBa_2Cu_3O_7$; Physica C, 162-164, 213-214 (1989).
- [P36] Rare Earth electronic configurations and 3d , 4f transitions; Ann. Fondation Louis de Broglie, 14, 469-499 (1989).
- [P37] Copper Covalence and Conductivity; with Giridhar T. Bhandage, Proceeding of the International Conference on : Modern Aspect of Superconductivity, Editor R. Suryanarayanan, IIT-International, 40, promenade Max-Dormoy, F-93460 Gournay-sur-Marne, France.
- [P38] Competing Bonds in High-T Superconductors, with Giridhar T. Bhandage;
- [P39] The statistical Distribution of the Thermal Energy;
- [P40] Conductivity and Superconductivity,
[P38], [P39] et [P40] In: Theoretical and Experimetal Approaches to High-Tc and Conventional Superconductivity. Nova Science Publishers, Inc. 1991.
- [P41] About copper Valence and Superconductivity; with Giridhar T. Bhandage, Bull. Mater. Sci. (India), 14, 593-598, 1991
- [P42] Valence Competition in High-T Superconductors; with Giridhar T. Bhandage, J. less-Comm. Metals 164-165, 1498-1505 (1990).
- [P43] Hidden Aspects of the Valence and Super conductivity; Proceedings of the National Workshop on High Temperature Superconductivity, February, 21-23, 1991, Marathwada University Aurangabad, India. Published in: "Physical and Material Properties of High Temperature Superconductors", Editors: S.K. Malik and S.S. Shah, Nova Science Publishers, Inc. 1993, pages 207-220.
- [P44] Paramagnetism: An alternative view, part I: The theoretical appoach, J. Mag. Mag. Mat. 98, 298-306, 1991.
- [P45] Paramagnetism: An alternative view, part II: The Curie constant, J. Mag. Mag. Mat. 98, 307-332, 1991.
- [P46] Paramagnetism in 3d compounds; J. Mag. Mag. Mat. 104-107, 1991-1992, 1992.
- [P47] The Metallic oxides; Electronics'91, 23-27 september 1991; Included in the proceeding of ICMF'94, pages 279-285, publishsd in 1994 by the institute of electronics Bulgarian Academy of Science , 72 Boul. Trakia, 1784 Sofia, Bulgarie.
- [P48] L'aspect corpusculaire des électrons et la notion de valence dans les oxydes métalliques; Ann. Fondation Louis de Broglie, 17, 315-345, (1992).
- [P49] Conductivity in metallic compounds; Proceeding of ICMAS-92,
- [P50] Le Point sur le Quantique; Publié dans "Courants, amers, écueils en microphysique", 299-310, 1994; édité par Christian Cormier- Delanoue, Georges Lochak et Pierre Lochak, Bibliothèque des Annales de la Fondation Louis de Broglie, 23 quai de Conti, 75006 Paris, France, (1994).
- [P51] Ionic Compounds; Applied Superconductivity, 1, 381-389, 1993; proceeding of the World Congress on Superconductivity, Munich, 15-18, 1992
- [P52] Conductivity in Metallic Compounds; Proceeding of ICMAS-92, Paris 21-22 October 1992, ; Technology Transfer Series, Series Editor: A. Niku-Lari, *i.i.t.t.* International.

- [P53] Inner shell and bonds in High-Tc superconductors; with N.C. Mishra, *Physica C*, 212, 465-9, 1993.
- [P54] Valence, Coordination and Superconductivity, Supperconducting Materials, Proceeding of ICMAS-93, 13-14 décembre 1993, pages 159-164. Editors Etourneau J., Torrance Jerry B., and Yamauchi H.; Technology Transfer Series, Series Editor: A. Niku-Lari, *i.i.t.t.* International.
- [P55] Alkaline-Earth Ions and Superconductivity; Proceeding of the 3èmes Journées études des 16 et 17 novembre 1993, Caen, France. Pages DP16.
- [P56] The spin notion and the atomic magnetic moments; With G. Lochak, Sagamore XI, "Charge, spin and momentum densities", August 7-12 1994, Brest France, Extended abstract 73,74.
- [P57] L'état quantique et les notion de spin, de fonction d'onde et d'action; *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 20, 473-490, (1995).
- [P58] Quantum State and Magnetism; Proceeding of the Summer School "Electronic Properties of Condensed Matter"; Chapter IX, Bialowieza, Poland, July 16-25, 1995. Edited by Krystyna Perzynska and Ludwik Dobrzynski, Institute of Physic, Warsaw University Branch, Bialystok, Poland, October 1995.
- [P59] Atomic Magnetic Moments and Spin Notion; *J. Appl. Phys.*, 79, 5416-5418, (1996).
- [P60] Interatomic distances in barium copper based superconductor; *Chemical Papers*, 51 (6A), 504-509, (1997).
- [P61] Building process in spinel structure; *J. Phys. Colloque C1, Supplément J. Phys. III*, C1-177-C1-178, (1997).
- [P62] Conductivité, supraconductivité et défauts; *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 22, 409-421 , (1997) .
- [P63] Conductivité et statistique : une approche différente est-elle possible? *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 23, (1998). English electronic-version aviable: Conductivity and statistics : is an alternative view possible?
- [P64] L'état quantique et les doublets; *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 25, 1-25, (2000).
- [P65] Metallic conductivity at low temperature; *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 25, 1-25 , 275-292, (2000),
- [P66] La chaleur spécifique des solides à basse température, *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 26, 639-651 , (2001).
- [P67] Le moment magnétique des grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 26, 353-366, (2001).
- [P68] The most probable distribution of the thermal energy; Quantum Limits to the second law, First International Conference on the Quantum Limits to the second law, San Diego, California, USA, 2002 pages 181-186
- [P69] Dirac et Mendéléev; *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 28, 457-463, (2003).
- [P70] The magnetic moment of $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnets; *J. Mag. Mag. Mat. Vol 272-276P1* pp 562-564, proceeding of ICM-2003, 2004, Edited by D. Fiorani and L. Pareti
- [P71] La symétrie du mouvement, la masse et l'état quantique; *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 29, 493-512, (2004).
- [P72] Le corps noir et la loi de Dulong et Petit; *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 29, 733-745, (2004). Dans la version papier, les équations ayant de nombreuses erreurs d'impression, cet article a été republié en anglais [P73].
- [P73] The Black Body and the Dulong and Petit Law; *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 30, 97-108, (2005).
- [P74] Interferences and periodicity; *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 30, 397-408, (2005).
- [P75] Perturbations et distribution statistique de l'énergie thermique, *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 31, 53-74,(2006).
- [P76] Atoms and crystals; *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 32, 77-114, (2007).
- [P77] Atoms and crystal structures; *Ann. de Chimie, France*, 33, 435-468, (2008).
- [P78] The quantum state, the magnetism and the rotation, *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 34, 209-222, (2009).
- [P79] Quantum state and Periodicity, *Ann. Fondation Louis de Brolgie*, 36, 137-157, (2011).

L'atome, l'espace et le cristal

- [P80] Sur la limite de validité de la théorie des groupes ponctuels, Ann. Fondation Louis de Broglie, 37, 239-241, (2012).
- [P81] La loi de Bragg, le continu et le discontinu, Ann. Fondation Louis de Broglie, 38, 33-39, (2013).
- [P82] Magnetism in Spinel and Garnet-structures, Ann. Fondation Louis de Broglie, 39, 147-154, (2014).
- [P83] L'onde et l'état quantique, Ann. Fondation Louis de Broglie, 40, 211-221, (2015).
- [P84] De la valence des Ln à celle des 3d , Ann. Fondation Louis de Broglie, 43-2, 195-199 , (2019).
- [P85] L'effet Sagnac et le milieu transparent, Ann. Fondation Louis de Broglie, 43-2, 195-199 , (2019).

Since 1999 paper published in Annales de la Fondation Louis de Broglie are in free access on the web site : Ecole nationale supérieure des Mines de Paris.

<http://aflb.ensmp.fr/AFLB-Web/fldb-Annales-index.htm>

with for my paper an English version when the paper version is written in French.

12 Participation aux conférences nationales et internationales

- [C1] High Pressures, Elmau, Germany, 11-16, May 1968.
- [C2] International Conference on Magnetism, Moscow, USSR, August 22-28, 1973.
- [C3] International Conference on Coordination Chemistry, Dublin, Ireland, August 1974.
- [C4] Congrès Ampère, Nottingham, U.K., September 1974.
- [C5] International Conference on thin Film, Ratisbonne, Germany, May 1975.
- [C6] International Conference on Magnetism, Amsterdam, Netherlands, September 1976.
- [C7] International Conference on Ferrites, Bellevue, France, September 1976
- [C8] Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena, Rochester, USA, November 1976.
- [C9] Alloys and Magnetic Oxides, Haifa, Israel, August 1977.
- [C10] Colloquium on Quantum Mechanic, Paris, France, June 1978.
- [C11] Physics of Metallic Rare-Earths, Saint-Pierre de Chartreuse, France, September 1978.
- [C12] The wave-corpuscule dualism, Perugia, Italia, April 1982.
- [C13] VII International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Grenoble, France, Juin 1982.
- [C14] Workshop on the Magnetism of the 3d Metals, Grenoble, France, 25 and 26 March 1983.
- [C15] 29th IUPAC Congress, Cologne, Germany, 6 - 10 June 1983.
- [C16] 15th IUPAP International Conference on Thermodynamics and Statistical Mechanics, Edimbourg, U.K., 25-29 July 1983.
- [C17] ICVF International Conference on Valence Fluctuations, Cologne, Germany, 27-30 August 1984.
- [C18] Electronics Structures and Properties of Rare Earth and Actinide Intermetallics, Saint Pölten, Austria, 3-6 September 1984.
- [C19] VIII International Conference of Solid Compounds of Transition Elements, Vienna, Austria, 9-13 April 1985.
- [C20] International Conference on Rare Earth Development and Applications, Beijing, China, September 1985.
- [C21] 16th IUPAP International Conference on Thermodynamics an Statistical Mechanics, Boston, U.S.A., 11-15 August 1986.
- [C22] Solid State Chemistry 28-31 October 1986, Karlovy Vary, Czecho-Slovakia.
- [C23] Silver Jubilee Session of National Metallurgists' Day and 41st Annual Technical Meeting, November 12-14, 1987 Trivandrum, India
- [C24] International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, High Temperature Superconductors, Interlaken, Switzerland, February 28 - March 4, 1988.
- [C25] E-MRS, Fall Meeting, Strasbourg, France, November 8-10, 1988..
- [C26] International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity II, Stanford University, California, USA, July 23-28, 1989.
- [C27] International Conference on Modern Aspect of Superconductivity, Paris, France, 23-24 November, 1989.
- [C28] E-MRS, Spring Meeting, Strasbourg, France, May 29-June 1, 1990..
- [C29] 29 National Workshop on High Temperature Superconductivity, Aurangabad, India, February 21-23, 1991.
- [C30] International Conference on Magnetism, Edimbourg, Royaume Uni, 2-6, septembre 1991.
- [C31] Symposium: "ELECTRONICS-91", Plovdiv, Bulgarie, 23-27 septembre, 1991.

- [C32] La découverte des ondes de matière, centenaire Louis de Broglie, Académie des Sciences, Paris, 16 et 17 juin 1992.
- [C33] 3ième Journées de la Matière Condensée, S.F.P., Lille 2-4, Septembre 1992,
- [C34] World Congress on Superconductivity, Munich, Allemagne, 14-18, septembre 1992.
- [C35] ICMAS-92, Paris, France, 21-22, octobre 1992.
- [C36] Gordon Conference on Superconductivity, Casa Sirena Resort, Oxnard, California, January 4-8, 1993.
- [C37] International School of Crystallography, 20th Course: Materials and Crystallographic Aspects of High-temperature Superconductivity, Erice-Sicily Italy 17-29 May 1993.
- [C38] Supraconducteurs à haute Température Critique, 3ièmes Journées d'études, Caen, France, 16-17 Novembre, 1993.
- [C39] ICMAS-93, Paris, France, 13-15, December, 1993.
- [C40] International Conference on Materials and Mechanism of Superconductivity IV, Grenoble, France, July 5-9, 1994.
- [C41] Sagamore XI "Charge, spin and momentum densities" Brest, France, August 7-12, 1994.
- [C42] International Conference on Magnetism, Warsaw, Poland, 22-26 August, 1994.
- [C43] "Electronic Properties of Condensed Matter", July 16-25, 1995, Bialowieza Poland. Nith International School of Condensed Matter Physics Organized by the Institute of Physics, Bialystok Branch of Warsaw University
- [C44] Gordon Conference on Superconductivity, 17-22, septembre 1995, les Diablerets, Suisse.
- [C45] 2nd Spin-Crossover Family Meeting, Gif-sur-Yvette, France, 27-29 October 1995.
- [C46] 40th Annual Conference: Magnetism and Magnetic Materials, Philadelphia, Pennsylvania, USA, November 6-9, 1995.
- [C47] Solid State Chemistry'96, Bratislava, July 6-12, 1996.
- [C48] MOS '96 International Conference on "Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors", Karlsruhe, Germany 2-6, 1996.
- [C49] ICF '77 7th international Conference on Ferrites, Bordeaux, France, September, 3-6, 1996.
- [C50] Gordon Conference on Superconductivity, Harbortown Resort, Ventura, California, USA, January 12-17, 1997.
- [C51] Murmures Quantiques, Peyresq, 2-5 Juillet 1997. Organisé par la Fondation Louis de Broglie.
- [C52] ICFE3, Palais de l'UNESCO, Paris September 14-19, 1997.
- [C53] Statphys20, Palais de l'UNESCO, Paris July 20-24, 1998.
- [C54] Gordon Conference on Superconductivity, Oxford, Queen's College, UK, September 6-11, 1998.
- [C55] ICF '88 the 8th international Conference on Ferrites, September, 18-21, Kyoto, Japan.
- [C56] International Conference on Magnetism, Rome, Italie, July 27 – August 1st, 2003.
- [C57] First International Conference on Quantum Limits to the Second Law, University of San Diego, California USA, July 28-31, 2002.
- [C58] XCVII Congresso Nazionale, Società Italiana di Fisica, L'Aquila 26-30 septembre 2011.

Liste des Figures

- 1 **Figure 1.** Le four à arc
- 2 **Figure 2.** La liaison synchrone
- 3 **Figure 3.** La contraction de la trajectoire avec l'interaction entre l'électron d'un atome A et la charge positive d'un atome voisin B vue au travers de la fenêtre sur le noyau. En tiret la trajectoire sans interaction, en trait plein celle avec interaction.
- 4 **Figure 4.** Monocristal AuCu
- 5 **Figure 5.** La structure La_2O_3
- 6 **Figure 6.** Les volumes atomiques des métaux allant de La à Sm dans différentes phases.
- 7 **Figure 7.** La fluorescence de l'euprimum dans les grenats $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ et $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
- 8 **Figure 8.** Spectre d'émission et d'absorption M_V et M_{IV} du lanthane
- 9 **Figure 9.** Spectre de La dans La_2O_3 , (a) Photoabsorption ; (b) émission à 1,2KeV.
- 10 **Figure 10.** Point de fusion des métaux allant de Cs à Nd comparés aux homologues allant de Rb à Mo et Lu à W
- 11 **Figure 11.** Le moment magnétique de Fe, Co et Ni
- 12 **Figure 12.** Le moment magnétique du chrome dans quelques composés
- 13 **Figure 13.** Le moment magnétique des métaux des terres rares.
- 14 **Figure 14.** La densité de probabilité $D(E,U)$ multipliée par l'énergie moyenne U en fonction de la variable E/U .
- 15 **Figure 15.** La résistivité en trait plein la courbe calculée, les cercles les valeurs expérimentales pour SmB_6 d'après Mentel et al.[25].
- 16 **Figure 16.** La résistivité de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ dans les plans ab mesurée par Ghorayeb et al. J. Less-Common Metal 1989. L'unité sur δ est $x = T/T_g$. Pour plus d'information voir [P32 et 40].
- 17 **Figure 17.** Schéma d'un dispositif d'interférences des trous d'Young. Un système optique donne d'une source S deux images S_1 et S_2 séparées par une distance ℓ . On observe les franges d'interférence dans un plan P perpendiculaire à l'axe symétrie GO du système.
- 18 **Figure 18.** Le mouvement de l'électron pour un état " $1s$ ". Le point O est le centre du potentiel, le plan du mouvement ABCD, le plan équatorial O_x, O_y . Le cercle "e" représente l'électron sur sa trajectoire. La flèche sur le demi-cercle en haut de l'axe z repère le sens de rotation du proton inverse de celui de l'électron e. Les vecteurs E et S symbolisent les quantités de mouvement des flux entrant et sortant.

Liste des Tableaux

- I **Tableau I.** Le tableau périodique des éléments.
- II **Tableau II.** Les différents nombres quantiques dans le modèle de Dirac, ...
- III **Tableau III.** Les couches : s, p, d, f et les sous-couches correspondantes.
- IV **Tableau IV.** Les différentes contributions magnétiques théoriques et expérimentales en magnétons de Bohr des terres rares lourdes dans les grenats LnIG.
- V **Tableau V.** Les deux sous-couches 4f des éléments des terres rares.