

## Dirac et Mendéléev

X. OUDET,

Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de l'Université de Versailles  
C.N.R.S., 45 Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France

**RÉSUMÉ.** L'éclairage qu'apporte la découverte de la mécanique quantique pour la compréhension du tableau périodique est d'abord rappelé. Puis nous montrons l'apport de la théorie de Dirac dans la compréhension de la division en terres cériques et yttriques des terres rares. Le rôle de cette théorie dans l'étude du magnétisme est ensuite rappelé.

**ABSTRACT.** The shed light bring with the discovery of the quantum mechanics upon the understanding of the periodic table is first recalled. Then the contribution of Dirac's theory to the understanding of division in ceric and yttric earths for the rare earths is presented. The role of this theory in the study of the magnetism is then recalled.

### 1 Avant propos

C'est avec plaisir que j'ai rédigé ces lignes pour célébrer notre collègue Olivier Costa de Beauregard à l'occasion des soixante ans de sa thèse. Depuis bien longtemps je le connaissais par quelques unes de ses publications puis j'ai eu la chance de le rencontrer a Peyresq et de découvrir son immense culture. C'est comme chimiste et physicien que je vais essayer de donner quelques réflexions qui me sont chères. L'une concerne le tableau périodique des éléments, l'autre le magnétisme. Je terminerais en proposant une piste pour rapprocher les modèles de Dirac et de Sommerfeld.

### 2 Introduction

En 1869, le 17 février Mendéléev distribuait à de nombreux chimistes son système de classification des éléments [1]. Il fallut attendre la découverte des propriétés quantiques des électrons dans les atomes pour en comprendre toute la substantifique moelle. Ce fut d'abord les travaux de Moseley qui par l'étude de la fréquence des rayon X apporta 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 et de références concernant les raies spectrales, la mécanique quantique et le tableau périodique [2]. Après 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. Il correspond aux différentes lignes du tableau périodique. Puis les travaux de Sommerfeld (1916) nous ont permis de comprendre la classification des séries spectrales en sharpes  $s$ , principales  $p$ , diffuses  $d$  et fondamentales  $f$  qui correspondent aux nombres quantiques secondaires associés au moment cinétique de l'état quantique. Ces nombres expliquaient du même coup les différentes colonnes de la classification.

Il importe toutefois de souligner le renversement de situation avec le cas des éléments des terres rares, c'est à dire ceux qui correspondent au remplissage de la couche  $4f$ . En effet si la classification périodique a précédé la découverte des différents états quantiques et conforté celle-ci, ce sont principalement les travaux théoriques et tout particulièrement la théorie de Dirac qui a permis de ranger les éléments  $4f$ . Sans ces travaux nous serions bien en peine pour ranger les éléments  $4f$  sur la base de leurs propriétés chimiques, comme le fit Mendéléev pour les autres éléments. Rappelons qu'à l'époque de la publication du tableau périodique en 1869 très peu des éléments des terres rares avaient été isolés, voir par exemple l'arbre généalogique de leur découverte [3]. Cet état de fait vient de ce que leurs propriétés chimiques sont très voisines rendant leur séparation très difficile. Nous verrons, grâce à la découverte des composés des gaz inertes et aux propriétés particulières des électrons  $4f$ , comment et pourquoi ces éléments ont une grande similitude de propriétés chimiques.

Qu'en est-il maintenant de la division en sous-couches des couches  $np$ ,  $nd$  et  $nf$ . Nous savons qu'elle explique les doublets de certaines séries spectrales. Par contre personne ne semble avoir essayé de montrer qu'elle puisse apporter un éclairage particulier du tableau périodique. C'est donc cet éclairage, grâce aux éléments des terres rares, que je souhaite montrer.

### 3 Les terres rares et le tableau périodique

L'étude des éléments des terres rares appelés aussi lanthanides, de leurs composés ou de leurs alliages s'est longtemps heurtée à l'exceptionnelle difficulté que représente en chimie minérale leur séparation. Ces éléments

sont ceux qui vont du lanthane à l'ytterbium auxquels s'ajoutent le lutécium, l'yttrium et le scandium. Rappelons par exemple que c'est seulement en 1907 après une série de 15000 cristallisations de nitrate d'ytterbium que Georges Urbain réussit à séparer des fractions riches en un élément dont le spectre d'étincelle était très différent de celui de l'ytterbium [4-6] élément qu'il appelle lutécium. Mais il fallut attendre encore quarante ans pour que des chercheurs américains, dans le cadre du projet Manhattan, mettent au point une méthode de séparation suffisamment efficace pour que les recherches sur ces éléments ne soient plus le fait de rares spécialistes [7]. Aujourd'hui les lanthanides sont des produits courants et leurs propriétés sont relativement bien connues.

Tableau 1. 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

Parmi ces propriétés il apparaît une séparation en deux groupes appelés terres cériques qui va du lanthane au samarium et terres yttriques qui va de l'euporium à l'ytterbium. Par exemple la solubilité des sulfates doubles de lanthanides et de métal alcalin comme le sodium conduit à distinguer ces deux groupes. Pour ces composés seules les terres yttriques sont solubles [6]. Pour le spécialiste de la théorie de Dirac et de l'études des doublets cette propriété est remarquable. En effet elle met en évidence une classification chimique qui correspond justement au deux sous-couches 4f qui se manifeste grâce a un effet d'écran comme nous allons le voir.

Si nous voulons comprendre comment cette différence peut se manifester, il faut avoir une idée sur l'origine de la valence trois des terre rares. Rappelons que la valence est cette notion qui permet de définir la composition chimique des composés. Nous dirons que la valence est «*La capacité de combinaison ou de substitution d'un élément avec ou à l'hydrogène*». Les deux premiers états de valence du lanthane ont la mêmes origine que ceux observés avec le baryum, élément qui précède le lanthane. Ils sont dus à la présence des deux électrons  $6s$  qui viennent après le xénon. Par ailleurs le remplissage de la couche  $4f$  débute alors que les couches  $5s$ ,  $5p$ ,  $5d$ , et  $6s$  sont déjà occupées ce qui représente vingt électrons. Il semble donc difficile d'impliquer un électron  $4f$  qui est protégé, blindé peut-on dire, par ces électrons. C'est pour cette raison que, dans les ouvrages anciens, l'électron supplémentaire qui apparaît avec le lanthane est supposé être un

électron  $5d$  et qu'il est présent pour tous les autres éléments des terres rares. Cette hypothèse est aujourd'hui en partie abandonnée mais pas complètement. En fait ce troisième état de valence vient de la couche xénon.

Nous savons depuis quarante ans que le xénon ainsi que d'autres gaz dit « inertes » possèdent des propriétés de valence [8-10]. Par suite lorsque avec le lanthane le volume atomique redevient voisin de celui du xénon les propriétés de valence de la couche xénon se manifestent. Certes elles sont modifiées par la présence des deux électrons  $6s$ , mais elles laissent un état de valence du xénon se manifester. Cette interprétation est corroborée par les composés supraconducteurs à température critique élevée tel que  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  où le baryum généralement bivalent remplace le lanthane trivalent [11]. Dans ce cas c'est le baryum qui montre une tendance à la valence trois.

La question reste alors de trouver une origine possible à la séparation en terres cériques et terres yttriques. Revenons alors sur les gaz inertes. Si pendant longtemps ces éléments on pu être considérés comme inertes il y a naturellement une part de vérité dans l'hypothèse de l'absence de propriété chimique lorsque la couche la plus externe est pleine comme cela est le cas pour ces éléments. Comme la stabilité de leurs composés croît avec le numéro de la couche la plus externe nous pouvons dire que la probabilité de la formation de composés est d'autant plus faible que le numéro de la couche est faible. Rappelons alors que les éléments  $4f$  ont des propriétés de valence beaucoup moins étoffées que leurs homologues  $5f$ . Il est permis de penser que la propriété de couche pleine se manifeste d'une certaine manière pour la première sous couche pleine d'autant que celle-ci possède déjà six électrons avec le samarium. Nous dirons que la capacité de liaison de l'atome se trouve modifiée du fait de la première sous-couche pleine, ce que manifeste en particulier la possibilité pour le samarium de manifester la valence deux. Tant que cette sous-couche n'est pas pleine les liaisons avec l'ion sulfate sont très fortes, ce que rappelle le sulfate de baryum un des composés de la chimie minérale le moins soluble. Une fois cette première sous-couche pleine les sulfates double deviennent solubles, le noyau de l'atome étant en parti masqué par l'écran que forment les électrons  $4f$  déjà présents.

#### 4 Dirac et le magnétisme.

Avant de terminer ce rappel il me semble utile de revenir sur un aspect du travail de Dirac qui est le plus souvent ignoré par les théoriciens du magnétisme. Il est souvent supposé que Dirac soit le seul à trouver les doublets. C'est vrai si l'on entend par là le nombre des états quantiques associés à chaque niveau d'un doublet. C'est faux si l'on remarque que dans

l'équation radiale de Schrödinger il y a le produit  $\ell(\ell + 1)$  où  $\ell$  est le nombre quantique associé au moment cinétique. Or la levée de dégénérescence chez Dirac est attaché aux deux valeurs  $k = \ell$  et  $k = -(\ell + 1)$  de ce même nombre. De plus nous savons que l'équation de Dirac permet de retrouver l'équation radiale de Schrödinger en faisant tendre la vitesse de la lumière vers l'infini. Il apparaît donc que chez Schrödinger également les états doublets sont présents mais nous n'en connaissons pas le nombre. Par contre il est un point important généralement ignoré : la levée de dégénérescence qui sépare les niveaux doublet en dehors de tout champs magnétique est purement une correction relativiste de masse. Par suite rien ne permet d'invoquer deux orientations distinctes de la rotation propre également appelée spin. Il n'existe pas, dans l'état actuel des travaux expérimentaux, de preuve de l'hypothèse du spin tel qu'il est conçu aujourd'hui.

Un autre aspect important concerne le quantum de flux  $h/2e$ . Il est observé par exemple avec les oxydes supraconducteurs et il montre que les électrons de conduction sont des électrons  $ns$ . En effet le quantum de flux indique que les variations de flux sont engendrés par des variations de deux magnétons de Bohr. Or les seuls états quantiques pour les quels le moment magnétique est d'un magnéton de Bohr sont les états  $ns$ . La variation de flux est observée lorsqu'un électron a son moment magnétique qui se retourne et entraîne de ce fait une variation de  $2\mu_B$ .

## 5 Conclusion

La recherche est semée de pièges qui nous mettent devant des énigmes. Pour le chimiste l'existence des composés des gaz inertes en est une. La difficulté est me semble-t-il de changer d'approche. Si nous pouvons concevoir que l'état cristallin est le révélateur de la dissymétrie atomique alors les composés des gaz inertes nous montrent une profonde dissymétrie du xénon pour ne citer que celui là. Mais d'où vient cette dissymétrie si la somme des fonctions d'onde qui est sphérique pour les gaz inertes, doit prévaloir sur l'approche corpusculaire avec des trajectoires de plus en plus elliptiques ?

La clef est, à mon sens, dans la recherche d'un rapprochement entre les modèles de Sommerfeld et de Dirac qui conduit à supposer qu'il est possible de considérer la trajectoire de l'électron dans ses différents états quantiques. Nous avons déjà abordé ce sujet [12] mais sans discuter de la symétrie du mouvement.

Dans le modèle de Sommerfeld l'électron assimilé à un point ne peut pas manifester de propriété de volume et en particulier un axe de rotation propre. Toutefois si nous supposons avec Sommerfeld qu'il gravite au tour du proton

dans un mouvement orbital plan, nous savons que cette rotation découle du potentiel central. Cependant la symétrie du potentiel ne correspond pas à celle du mouvement de rotation plan caractéristique d'un axe de symétrie. Reprenons alors la discussion par Pierre Curie [13] entre les causes et les effets des éléments de symétries d'un phénomène. Il s'exprimait ainsi :

*Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétries des causes doivent se retrouver dans les effets produits.*

*Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui lui ont donnée naissance.*

Puisque le mouvement de rotation plan révèle un axe de symétrie, il implique un mouvement et un axe de rotation intrinsèque de l'électron. C'est une clef pour comparer les approches de Sommerfeld et de Dirac qui jusqu'ici ne semble pas avoir été exploité. Elle permet un éclairage nouveau du model d'électron fluide dans lequel la masse de l'électron varie par échange de matière entre le proton et l'électron [14]. Or ces variations de masse semblent confirmées par l'expérience [15,16] et sont en accord avec un large courant de pensées [17-21]. Cette situation, je l'espère, nous rapproche du jour où la compréhension de l'état quantique permettra de nous retrouver tous sur la même longueur d'onde.

## Références

- [1] Voir la note de Prévot A.R., C.R. Acad. Sci., 268, (1969).
- [2] White H.E., Introduction to atomic spectra, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York and London, (1934).
- [3] Svabadváry F., "The History of the Discovery and Separation of the Rare Earths" in "Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 11- Two-Hundred-Year Impact of Rare Earths on Science" Editor: Gschniedner K. A. Jr and Eyring Leroy, North-Holland, (1988), tableau 1 page 53.
- [4] Urbain G., C. R. Acad. Sci., 145, 759-762, (1907).
- [5] Flahaut J., Les éléments des terres rares, Masson, (1969).
- [6] Trombe F., Loriers J., Gaume-Mahn F., Henry la Blanchetais C., Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome VII, sous la direction de Pascal P., Masson, (1960).
- [7] Jhpson W.C., Quill L.L., Daniels F., Chem. Eng. News, 25, 2494, (1947).
- [8] Barlett N., Proc. Chem. Soc., 218 (1962).
- [9] Classen H.H., Selig H. and Malm J.G., J. Amer. Chem Soc., 84, 3593, (1962).
- [10] Chernick C.L., Rec. Chem. Prog., 24, 139-155, (1962).
- [11] Mishra N.C. and Oudet X., Physica C, 465-469, (1993).
- [12] Oudet X., Ann. Fondation Louis de Broglie, 25, 1-25, (2000).

- [13] Curie P., J. de Phys., 3-ième série, 3, 393-415, 1894.
- [14] Oudet X., in "What is the electron?" Apeiron books, Montréal Canada, Editor V. Simulik, on press (2003).
- [15] Mikhailov V.F., Ann. Fond. Louis Broglie, **24**, 161-169, (1999).
- [16] Mikhailov V.F., Ann. Fond. Louis Broglie, **26**, on press, (2001).
- [17] Costa de Beauregard O. and Lochak G., Ann. Fond. Louis Broglie, **24**, 159-160, (1999).
- [18] de Broglie L., Comp. Rend. Acad. Sci. **275B**, 899, (1972).
- [19] Lucas R., Comp. Rend. Acad. Sci. **282B**, 43, (1975).
- [20] Assis A.K.T., J. Phys. Soc. Jpn, **62**, 1418-1422, (1993).
- [21] Costa de Beauregard O., in Advanced Electromagnetism, (ads. T.W. Barrett, D.M. Grimes), World Scientific, Singapore, pages 77-104, (1995).

*Manuscrit reçu le 30 mars 2003.*