

# L'élimination des nœuds en mécanique quantique

## P. A. M. Dirac

### 1. Introduction.

Les lois de la mécanique classique doivent être généralisées quand on les applique à des systèmes atomiques, la généralisation étant que la loi commutative de la multiplication, lorsqu'on l'applique à des variables dynamiques, doit être remplacée par certaines conditions quantiques, qui sont juste suffisantes pour permettre d'évaluer  $xy - yx$  quand  $x$  et  $y$  sont donnés. Il découle de cela que les variables dynamiques ne peuvent être des nombres ordinaires exprimables en notation décimale (nombres qui seront appelés des c-nombres), mais doivent être considérés comme des nombres d'une sorte particulière (que nous appellerons q-nombres), dont la nature ne peut être spécifiée exactement, mais qui peuvent être utilisés dans la solution algébrique d'un problème dynamique d'une manière assez analogue à la manière dont les variables classiques correspondantes sont utilisées<sup>1</sup>.

La seule justification des noms donnés aux variables dynamiques réside dans l'analogie avec la théorie classique, e.g., si on dit que  $x, y, z$  sont les coordonnées cartésiennes d'un électron, on veut seulement dire que  $x, y, z$  sont des q-nombres qui apparaissent dans la solution quantique du problème d'une manière analogue aux coordonnées cartésiennes de l'électron dans la solution classique. Il peut se produire que deux q-nombres ou plus sont analogues aux mêmes quantités classiques (l'analogie étant, bien sûr, imparfaite et selon différentes caractéristiques pour des q-nombres différents), et ainsi ont droit aux mêmes noms. Cela arrive, par exemple, quand on considère que les q-nombres seront appelés les fréquences d'un système multi-périodique, donnant lieu à plusieurs fréquences orbitales et plusieurs fréquences de transition, chacune correspondant selon certains critères aux fréquences classiques. Dans un tel cas, on doit décider quelles sont les propriétés des variables classiques qui sont dynamiquement les plus importantes, et on doit choisir le q-nombre qui a ces propriétés comme étant la variable quantique correspondante.

Dans le traitement classique du problème dynamique d'un certain nombre de particules ou d'électrons bougeant dans un champ central de force et se perturbant les uns les autres, on commence toujours par faire la simplification initiale, connue sous le nom d'élimination des nœuds, qui consiste à obtenir une transformation de contact des coordonnées cartésiennes et des moments des électrons à un ensemble de variables canoniques, dont toutes sauf trois sont indépendantes de l'orientation du système comme un tout, alors que les trois en question déterminent l'orientation. En l'absence d'un champ de force externe, l'Hamiltonien, quand il est exprimé en fonction des nouvelles variables, doit être indépendant de ces trois, ce qui simplifie l'équation du mouvement. On peut montrer que les nouvelles variables peuvent être les suivantes : la distance  $r$  de chaque électron au centre, avec la composante radiale du moment  $p_r$  comme variable conjuguée, la composante  $M_z$  ( $= p$  disons) du moment angulaire total du système dans une direction donnée,  $z$  disons, avec l'azimut de cette direction par rapport à la direction du moment total comme variable conjuguée ; et dans le cas d'un

---

P. A. M. Dirac, Lycée St. John, Cambridge.

Communiqué par R. H. Fowler, F.R.S., reçu le 27 mars 1926.

traduction Denise Vella-Chemla, janvier 2021.

1. Roy. Soc. Proc., A, vol. 110, p. 561 (1926). La méthode qui est donnée dans les § 1 et § 4 de cette référence est celle que nous utiliserons ici.

système avec un seul électron, les seules autres nouvelles variables doivent être la grandeur du moment angulaire  $k$ , avec l'angle  $\theta$  dans le plan orbital entre le vecteur rayon et la ligne d'intersection du plan orbital avec le plan  $xy$  comme variable conjuguée ; alors que dans le cas de deux électrons, les nouvelles variables restantes doivent être les moments angulaires  $k$  et  $k'$  des deux électrons, avec, pour variables conjuguées, les angles  $\theta$  et  $\theta'$  entre les vecteurs rayons et la ligne des nœuds, et le moment angulaire total  $j$  avec l'azimut  $\psi$  de la ligne de nœuds par rapport à la direction de  $j$  pour variable conjuguée. La transformation n'implique pas de choses sensiblement différentes lorsqu'il y a plus de deux électrons, et on peut considérer que tous les électrons sauf un forment un système interne, ou noyau, qui joue le rôle du second électron quand il n'y en a que deux, de telle façon que le  $j$  du noyau compte comme le  $k'$  du système global, le  $\psi$  du noyau comptent comme le  $\theta'$  du système global, alors que la grandeur des résultants de  $k$  et  $k'$  correspond aux  $j$  du système global, et l'azimut par rapport à la direction du résultant de la ligne d'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs de  $k$  et  $k'$  est le  $\psi$ . Toutes les nouvelles variables sont indépendantes de l'orientation du système comme un tout, exceptés  $p$ ,  $\phi$  et  $\psi$  (ou  $\theta$  quand il n'y a qu'un seul électron). On peut appeler les variables  $k, k', j$  et  $p$  des variables d'action, et leurs conjugués canoniques des variables d'angle.

L'objet du présent article est de réaliser la simplification initiale correspondante dans le traitement quantique du problème par l'introduction de certaines variables quantiques, à qui on donnera les mêmes noms  $r, p_r, k, \theta$ , etc. dont les propriétés après recherche s'avèreront être très analogues à celles des variables classiques. Les variables quantiques, bien sûr, ne peuvent être considérées géométriquement. Les relations géométriques satisfaites par les variables classiques doivent être exprimées sous une forme analytique de telle façon que l'on puisse essayer d'obtenir les variables quantiques qui satisfont les mêmes relations algébriques. Si une variable classique est indépendante de l'orientation du système comme un tout, la variable quantique correspondante doit être invariante selon la transformation

$$(1) \quad \begin{cases} \bar{x} = l_1x + m_1y + n_1z & \bar{p}_x = l_1p_x + m_1p_y + n_1p_z \\ \bar{y} = l_2x + m_2y + n_2z & \bar{p}_y = l_2p_x + m_2p_y + n_2p_z \\ \bar{z} = l_3x + m_3y + n_3z & \bar{p}_z = l_3p_x + m_3p_y + n_3p_z \end{cases}$$

où les  $l, m$  et  $n$  sont des  $c$ -nombres satisfaisant les mêmes relations que les coefficients classiques pour les axes de rotation. Les nouvelles variables, bien sûr, doivent être réelles, et également les variables d'angles  $\theta, \theta', \psi$  et  $\phi$  doivent être telles que les coordonnées cartésiennes, quand on les exprime en fonction des nouvelles variables, sont des multiples périodiques des  $\theta, \theta', \psi$  et  $\phi$  de période  $2\pi$ . Finalement, la propriété la plus essentielle des nouvelles variables est qu'elles doivent être canoniques, ce qui peut être vérifié seulement en évaluant toutes leurs expressions par crochets de Poisson, calculées pour les variables prises deux à deux.

Dans le présent article, nous ne sommes pas trop concernés par ce qu'est l'Hamiltonien du système. Nous voulons seulement trouver la transformation de contact à partir des coordonnées cartésiennes et des moments pour les nouvelles variables, notamment, les  $r, p_r$  et certaines variables que nous appellerons variables d'action et variables d'angle. Ce seront de vraies actions et de vraies variables d'angle seulement si l'Hamiltonien est une fonction des  $r, p_r$  et des variables d'action seulement. Dans ce cas, pour compléter la solution du problème dynamique, il est seulement nécessaire d'obtenir une transformation de contact de  $r$  et  $p_r$  à une action externe et des variables d'angle, dont la transformation peut nécessiter l'ajout de fonctions des  $r$  et  $p_r$  aux précédentes variables d'angle.

Quand l'Hamiltonien ne satisfait pas cette condition, les variables d'action et d'angle introduites dans le présent article forment un système préliminaire de variables canoniques, dont les variables uniformisantes finales peuvent être obtenues par une transformation de contact supplémentaire. On peut montrer que l'énergie cinétique d'un électron est une fonction des  $r$ ,  $p_r$ , et des seules variables d'angle, et par conséquent, si le champ total dans lequel se meut l'électron est approximativement central ou symétrique par rapport à l'axe des  $z$ , l'Hamiltonien diffèrera d'une fonction des  $r$ ,  $p_r$  et des variables d'action seulement par une petite quantité, de telle façon que la transformation de contact supplémentaire peut être effectuée à l'aide de la théorie de la perturbation. En l'absence d'un champ externe de force, l'Hamiltonien doit dans tous les cas être une fonction seulement de celles des nouvelles variables qui sont invariantes par la transformation (1), puisque l'Hamiltonien lui-même est invariant selon cette transformation.

## 2. Relations algébriques préliminaires.

Soient  $x, y, z$  et  $p_x, p_y, p_z$ , les coordonnées cartésiennes et les moments d'un électron. Toute fonction des coordonnées et moments d'un électron commute avec toute fonction de ceux d'un autre. Définissons  $r$  et  $p_r$  par

$$(2) \quad r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}},$$

$$(3) \quad rp_r = xp_x + yp_y + zp_z - ih.$$

Alors nous avons, puisque  $r$  commute avec  $x, y$  et  $z$

$$[r, rp_r] = x[r, p_x] + y[r, p_y] + z[r, p_z].$$

Maintenant

$$[r, p_x] = [(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}, p_x] = x/(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}} = x/r,$$

avec des équations similaires pour  $[r, p_y]$  et  $[r, p_z]$ . Par conséquent

$$[r, rp_r] = (x^2 + y^2 + z^2)/r = r,$$

ou

$$[r, p_r] = 1.$$

Ainsi  $r$  et  $p_r$  sont canoniquement conjugués et peuvent être pris comme paires des nouvelles variables, puisqu'ils sont trivialement invariants selon la transformation (1). Le  $(-ih)$  est mis dans l'équation (3) pour des raisons de symétrie et pour rendre  $p - r$  réel, l'équation imaginaire conjuguée, obtenue en écrivant  $-i$  pour  $i$  et en inversant l'ordre des facteurs des produits est

$$(3') \quad p_r r = p_x x + p_y y + p_z z + ih$$

qui est en accord avec (3).

Les composants du moment angulaire<sup>2</sup> d'un électron sont définis, comme dans la théorie classique, par

$$m_x = yp_z - zp_y, \quad m_y = zp_x - xp_z, \quad m_z = xp_y - yp_x.$$

---

2. Les relations de moment angulaire de cette section ont été obtenues indépendamment par Born, Heisenberg et Jordan (Zeits. f. Phys. vol. 35, p. 557 (1926)).

Nous avons à la fois l'identité

$$(4) \quad xm_x + ym_y + zm_z = 0$$

comme dans la théorie classique. Aussi

$$(5) \quad \begin{cases} [m_z, x] &= [xp_y - yp_x, x] = y \\ [m_z, y] &= [xp_y - yp_x, y] = -x \end{cases}$$

$$(6) \quad [m_z, z] = [xp_y - yp_x, z] = 0,$$

et similairement

$$(7) \quad [m_z, p_x] = p_y, \quad [m_z, p_y] = -p_x,$$

$$(8) \quad [m_z, p_z] = 0,$$

avec les relations correspondantes pour  $m_x$ , et  $m_y$ . De plus,

$$(5) \quad \begin{cases} [m_x, m_y] &= [m_x, zp_x - xp_z] = [m_x, z]p_x - x[m_x, p_z] \\ &= -yp_x + xp_y = m_z \\ [m_y, m_z] &= m_x, \quad [m_z, m_x] = m_y, \text{ de façon similaire.} \end{cases}$$

Ces relations seront continuellement utilisées dans la suite du travail. On peut se souvenir aisément des équations (5), (7) et (9) à partir du fait que le signe + est utilisé quand l'ordre cyclique  $(x y z x)$  est préservé, et le signe - dans le cas contraire.

De (2), (5) et (6),

$$[r^2, m_z] = [x^2 + y^2, m_z] = -2xy + 2xy = 0,$$

et de (3), (5), (6), (7) et (8),

$$[rp_r, m_z] = [xp_x + yp_y, m_z] = -yp_x - xp_y + xp_y + yp_x = 0,$$

de telle façon que  $r$  et  $p_r$  commutent avec  $m_z$ , et par conséquent, il y a symétrie également avec  $m_x$  et  $m_y$ , et par conséquent, avec toute fonction des moments angulaires.

Mettons,

$$M_x = \sum m_x, \quad M_y = \sum m_y, \quad M_z = \sum m_z,$$

la sommation étant développée pour tous les électrons. Nous avons à la fois de (5) et (6) pour chaque électron

$$(10) \quad [M_x, x] = y, \quad [M_x, y] = -x, \quad [M_x, z] = 0.$$

Également

$$(11) \quad \begin{cases} [M_x, M_y] &= [\sum m_x, \sum m_y] = \sum [m_x, m_y] = \sum m_z = M_z \\ [M_y, M_z] &= M_x, \quad [M_z, M_x] = M_y, \text{ de façon similaire.} \end{cases}$$

Posons

$$m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = m^2.$$

On a à partir de (9),

$$[m^2, m_z] = [m_x^2 + m_y^2, m_z] = -m_y m_x - m_x m_y + m_x m_y + m_y m_x = 0,$$

de telle façon que  $m$  commute avec  $m_z$ , et par conséquent également avec  $m_x$  et  $m_y$ . De façon similaire, si

$$M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 = M^2$$

$M$  commute avec  $M_x$ ,  $M_y$  et  $M_z$ .

L'énergie cinétique d'un électron est une fonction de  $(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ . Grâce à (2), (3) et (3'), on obtient

$$\begin{aligned}
m^2 &= \sum_{xyz} (yp_z - zp_y)^2 = \sum_{xyz} (yp_zyp_z + zp_yzp_y - yp_zzp_y - zp_yyp_z) \\
&= \sum_{xyz} (y^2p_z^2 + z^2p_y^2 - yp_y p_z z - zp_z p_y y - xp_x p_x x + x^2p_x^2 - 2ihxp_x) \\
&= (x^2 + y^2 + z^2)(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - (xp_x + yp_y + zp_z)(p_x x + p_y y + p_z z + 2ih) \\
&= r^2(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - (rp_r + ih)(p_r r + ih) \\
&= r^2(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - r^2 p_r^2.
\end{aligned}$$

Par conséquent

$$(12) \quad p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p_r^2 + m^2/r^2$$

comme dans la théorie classique. Maintenant  $m^2$  va être une fonction des variables d'action, et par conséquent, l'énergie cinétique du système sera une fonction des  $r$ ,  $p_r$  et des variables d'action.

Nous ne serons pas davantage concernés par les  $r$  et  $p_r$  si ce n'est pour vérifier qu'ils commutent avec chacune des variables d'action et d'angle qui seront introduites, ceci étant nécessaire pour que les variables soient canoniques.

### 3. Les variables d'action

Dans la théorie classique, l'une des variables d'action à introduire, appelons-la  $k$ , est juste égale à  $m$ . La variable quantique  $k$  peut ne pas être égale à  $m$ , mais elle doit être choisie de telle façon que  $x$ ,  $y$  et  $z$  soient des fonctions périodiques de sa variable conjuguée  $\theta$  de période  $2\pi$ . Dans la théorie classique, si une coordonnée, disons  $z$ , est développée en série de Fourier des variables d'angle, les coefficients des termes dans lesquels  $e^{ui\theta}$  intervient s'évanouissent tous à moins que  $n = \pm 1$ . Ce fait s'exprime analytiquement par l'équation  $\partial^2 z / \partial \theta^2 = -z$ , ou par l'expression par crochets de Poisson  $[k, [k, z]] = -z$ . Nous essayons de choisir nos variables quantiques de façon à satisfaire également

$$(13) \quad [k, [k, z]] = -z.$$

Cette relation devrait assurer que quand  $z$  est exprimé en fonction des nouvelles variables, il devrait être périodique en  $\theta$  de période  $2\pi$ , et, de plus, que tous les coefficients dans le développement de Fourier devraient s'évanouir exceptés ceux des termes en  $e^{i\theta}$  et  $e^{-i\theta}$ . La règle de sélection ordinaire pour  $k$  devrait alors en découler.

L'équation (13) donne

$$[k^2, [k, z]] = k[k, [k, z]] + [k, [k, z]]k = -(kz + zk),$$

et par conséquent

$$\begin{aligned}
[k^2, [k^2, z]] &= k[k^2, [k, z]] + [k^2, [k, z]]k = -(k^2 z + 2kzk + zk^2) \\
&= -2(k^2 z + zk^2) + (k^2 z - 2kzk + zk^2) \\
&= -2(k^2 z + zk^2) - h^2 [k, [k, z]] \\
&= -2(k^2 z + zk^2) + h^2 z
\end{aligned}$$

ou

$$(14) \quad \frac{1}{2}[k^2, [k^2, z]] = -(k^2 - \frac{1}{4}h^2)z - z(k^2 - \frac{1}{4}h^2).$$

Maintenant de (5) et (6)

$$(15) \quad \frac{1}{2} [m^2, z] = \frac{1}{2} [m_x^2 + m_y^2, z] = \frac{1}{2} (-ym_x - m_x y + xm_y + m_y x) \\ = m_y x - m_x y + ihz = m_y x - ym_x = xm_y - m_x y.$$

Des relations similaires sont vérifiées pour  $\frac{1}{2}[m^2, x]$  et  $\frac{1}{2}[m^2, y]$ . Par conséquent

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} [m^2 [m^2, z]] &= m_y [m^2, x] - m_x [m^2, y] + ih [m^2, z] \\ &= m_y 2(ym_z - m_y z) - m_x 2(m_x z - xm_z) + ih [m^2, z] \\ &= 2(m_x x + m_y y + m_z z)m_z - 2(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)z + ih [m^2, z] \\ &= -2m^2 z + (m^2 z - zm^2) \\ &= -m^2 z - zm^2. \end{aligned}$$

En comparant cela avec l'équation (14), nous voyons qu'elles sont en accord si l'on prend

$$(17) \quad m^2 = k^2 - \frac{1}{4}h^2 = k_1 k_2,$$

où

$$k_1 = k + \frac{1}{2}h, \quad k_2 = k - \frac{1}{2}h.$$

(En général, nous prendrons l'indice 1 pour chaque variable d'action pour dénoter que la valeur de cette variable est augmentée de  $\frac{1}{2}h$ , et l'indice 2 pour dénoter que sa valeur est diminuée de  $\frac{1}{2}h$ .)

Avec  $k$  définie par (17), l'équation (14) découle de l'équation (16), mais l'équation (13) ne découle pas nécessairement de l'équation (14). Nous pourrions, pourtant, prendre (13), en même temps que les équations correspondantes

$$(18) \quad [k, [k, x]] = -x \quad [k, [k, y]] = -y$$

comme complétant la définition de  $k$ , qui avait été précédemment seulement défini par  $k^2$ . Il semble probable qu'en général, une équation algébrique en algèbre quantique a un nombre infini de racines, e.g., l'équation algébrique  $xa - ax = b$  est analogue à une équation différentielle de la théorie classique, et sa solution générale contient des  $c$ -nombres arbitraires. Il semble ainsi raisonnable de prendre deux équations ou plus pour définir un  $q$ -nombre, lorsque c'est nécessaire, sous la contrainte que ces équations sont consistantes, comme dans le cas présent.

On peut examiner la nécessité des prochaines suppositions (13), (18) dans la définition de  $k$  par la méthode matricielle utilisée par Born, Heisenberg et Jordan<sup>3</sup>. Si on regarde (14) comme une équation matricielle et que l'on rend égaux les composants  $(nm)$  des deux côtés, on obtient une relation qui est effectivement la même que l'équation 22 chap. 4 de Born, Heisenberg et Jordan (excepté le fait que Born, Heisenberg et Jordan utilisent  $M$  plutôt que  $m$ , et  $X$ , une fonction linéaire de  $x, y$  et  $z$ , plutôt que  $z$ ). De ceci, ces auteurs déduisent que tous les composants  $(nm)$  de  $X$  s'évanouissent, exceptés ceux reliés aux deux  $k$ ,  $a_n$  et  $a_m$  disons, qui satisfont

$$(23) \text{ chap. 4.} \quad a_n = \pm a_m \pm 1.$$

Mais nous voulons que tout  $X (nm)$  s'évanouisse excepté quand

$$(23') \text{ chap. 4.} \quad a_n = a_m \pm 1$$

Born, Heisenberg et Jordan posent que les valeurs négatives de  $k$  peuvent être ignorées sans perte de généralité, mais ceci n'est justifiable que si on peut montrer que les transitions d'une valeur po-

---

3. Born, Heisenberg et Jordan, loc. cit.

sitive à une valeur négative  $k$  ne peuvent avoir lieu. Ceci ne peut être réalisé sans une supposition supplémentaire, puisque s'il y a une représentation matricielle dans laquelle tout  $X (nm)$  s'évanouit excepté quand (23') chap. 4 est satisfaite, on peut obtenir de celle-ci d'autres relations par lesquelles la condition n'est pas respectée, mais seulement la condition que chaque  $X (nm)$  s'évanouit, excepté quand (23) chap. 4 est satisfaite, en interchangeant dans la matrice  $k$  quelques-unes des paires de lignes, et les paires de colonnes correspondantes, pour lesquelles les  $a_n$  sont égaux en valeur mais de signes opposés, car ce procédé n'affecte pas la validité de toute équation matricielle dans laquelle  $k$  n'intervient que sous la forme  $k^2$ . Les équations (13), (18) fournissent la supposition supplémentaire nécessaire.

On peut prendre comme autre variable d'action la quantité  $M_z$ , égale à  $p$  disons, puisque de (10)

$$(19) \quad \begin{cases} [p, [p, x]] = [p, y] = -x \\ [p, [p, y]] = -[p, x] = -y. \end{cases}$$

Ces équations montrent que  $x$  et  $y$  sont des fonctions périodiques de  $\phi$ , les variables conjuguées des  $p$ , de période  $2\pi$ , et que tous les coefficients dans leurs développements de Fourier s'évanouissent exceptés ceux des termes en  $e^{i\phi}$  et  $e^{-i\phi}$ . De plus, puisque  $[p, z] = 0$ , tous les coefficients dans le développement de Fourier de  $z$  s'évanouissent exceptés ceux des termes indépendants de  $\phi$ . Les règles de sélection pour  $p$  découlent de cela.

À nouveau, quand il y a plus d'un électron dans le système, nous pouvons définir  $j$  par

$$(20) \quad M^2 = j^2 - \frac{1}{4}h^2 = j_1, j_2,$$

qui est analogue à (17), et prendre  $j$  comme une variable d'action, parce que, comme nous le montrerons ultérieurement, des quantités  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$  peuvent être trouvées qui satisfont

$$(21) \quad [j, [j, \mu_x]] = -\mu_x, \quad [j, [j, \mu_y]] = -\mu_y, \quad [j, [j, \mu_z]] = -\mu_z.$$

Des résultats du § 2, il est évident que  $j, p$  et les  $k$  commutent avec les  $r$  et les  $p_r$  et les uns avec les autres et également que les  $j$  et les  $k$  sont invariants par la transformation (1).

#### 4. Les variables d'angle.

Chacune des variables d'angle  $w$  est donnée dans la théorie classique par le fait qu' $e^{iw}$  est égal à la racine carrée du rapport de deux quantités qui sont des imaginaires conjugués, i.e. par une relation du type

$$(22) \quad e^{iw} = \left( \frac{a + ib}{a - ib} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où  $a$  et  $b$  sont réels. Cela bien sûr, rend  $w$  réel, puisque si on écrit  $-i$  à la place de  $i$  dans (22), elle reste vraie. Dans la théorie quantique, il y a deux façons correspondantes par lesquelles on peut définir  $e^{iw}$ , notamment,

$$e^{iw} = \left\{ (a + ib) \frac{1}{a - ib} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad e^{iw} = \left\{ \frac{1}{a - ib} (a + ib) \right\}^{\frac{1}{2}},$$

mais aucune des deux ne rend  $w$  réel. La généralisation quantique correcte de (22) est la relation plus symétrique

$$(23) \quad e^{iw}(a - ib)e^{iw} = a + ib.$$

Celle-ci devient, quand on rend égaux les imaginaires conjugués des deux côtés

$$e^{-iw}(a+ib)e^{-iw} = a-ib,$$

ce qui est équivalent à (23), de telle façon que  $w$  défini de cette manière est réel. On peut résoudre l'équation (23) pour  $e^{iw}$  des deux manières, notamment,

$$e^{iw}(a-ib)e^{iw}(a-ib) = (a+ib)(a-ib),$$

ce qui donne

$$e^{iw}(a-ib) = \{(a+ib)(a-ib)\}^{\frac{1}{2}} = \{(a+ib)(a-ib)\}^{-\frac{1}{2}}(a+ib)(a-ib),$$

de telle façon que,

$$(24) \quad e^{iw} = \{(a+ib)(a-ib)\}^{-\frac{1}{2}}(a+ib),$$

ou alternativement

$$(a-ib)e^{iw}(a-ib)e^{iw} = (a-ib)(a+ib),$$

qui donne

$$(25) \quad e^{iw} = (a+ib)\{(a-ib)(a+ib)\}^{-\frac{1}{2}}.$$

Supposons maintenant que  $J$  est une variable d'action telle que

$$(26) \quad [J, a] = b, \quad [J, b] = -a.$$

On a

$$[J, a+ib] = b-ia = -i(a+ib)$$

$$[J, a-ib] = b+ia = i(a-ib),$$

de telle façon que

$$(27) \quad \begin{cases} J(a+ib) = (a+ib)(J+h) \\ J(a-ib) = (a-ib)(J-h), \\ J(a+ib)(a-ib) = (a+ib)(J+h)(a-ib) = (a+ib)(a-ib)J, \end{cases}$$

de telle façon que  $J$  commute avec le produit  $(a+ib)(a-ib)$ . Par conséquent, de (24) ou (25)

$$Je^{iw} = e^{iw}(J+h),$$

ou

$$[e^{iw}, J] = ie^{iw}.$$

Il n'en découle pas rigoureusement que  $[w, J] = 1$ , mais puisque  $w$  n'intervient dans l'analyse que dans l'expression  $e^{iw}$ , la relation  $[e^{iw}, J] = ie^{iw}$  est suffisante pour montrer que nous pouvons prendre  $w$  comme étant la variable conjuguée de  $J$ .

De (26)

$$(28) \quad [J, [J, a]] = -a.$$

Par conséquent, pour déterminer la variable d'angle  $w$  canoniquement conjuguée à n'importe quelle

variable d'action  $J$ , on doit rechercher une quantité  $a$  qui satisfait (28) et qui commute avec chacune des autres variables d'action, et alors, si on réussit à en trouver une, il faut alors définir  $w$  par (28) avec  $b$  égal à  $[J, a]$ . Cela rendra  $w$  réel et conjugué à  $J$ , et le fera commuter avec toutes les autres variables d'action. Il devra être vérifié, bien sûr, qu'il commute avec les  $r$  et  $p_r$ . (Dans la théorie classique, les conditions qu' $a$  doit satisfaire sont qu'elle doit varier périodiquement selon la loi des cosinus lorsque  $w$  croît uniformément et que les autres nouvelles variables sont gardées constantes, et doit rester constante lorsque les variables d'action  $r$ ,  $p_r$ , et  $w$  sont gardées constantes et que les autres variables d'angle varient arbitrairement.)

Pour déterminer, par exemple, la variable d'angle  $\theta$  canoniquement conjuguée au  $k$  du § 3, nous savons que  $[k, [k, z]] = -z$  et que  $z$  commute avec  $p$ , et par conséquent, pour le cas d'un système avec un seul électron quand il n'y a pas d'autre variable d'action, nous pouvons définir  $\theta$  par

$$(29) \quad e^{i\theta}(z - i[k, z])e^{i\theta} = z + i[k, z].$$

Nous devons prendre une valeur différente pour  $a$  lorsqu'il y a plus d'un électron dans le système, puisque  $z$  ne commute pas avec  $j$ . Il est évident que  $\theta$ , défini par (29) ou

$$e^{i\theta} = \{(z + i[k, z])(z - i[k, z])\}^{-\frac{1}{2}}(z + i[k, z]),$$

commute avec  $r$  puisque  $z$  et  $k$  le font. Pour prouver qu'il commute également avec  $p_r$ , on a

$$[z, rp_r] = z$$

ou

$$z(rp_r) = (rp_r + ih)z.$$

Cette équation doit rester vraie quand on substitue à  $z$  l'expression  $(z + i[k, z])$  ou  $(z - i[k, z])$  ou  $\{(z + i[k, z])(z - i[k, z])\}^{\frac{1}{2}}$ .<sup>4</sup> Il en découle que  $e^{i\theta}$  commute avec  $rp_r$ , et par conséquent avec  $p_r$ . De (27), nous déduisons l'équation

$$(30) \quad k_2(z + i[k, z]) = (z + i[k, z])k_1,$$

qui sera nécessaire ultérieurement.

De la même façon, nous pouvons définir  $\phi$ , la variable d'angle canoniquement conjuguée à  $p$ , en prenant  $a = M_x$ , puisque nous savons que  $[p, [p, M_x]] = -M_x$ , et que  $M_x$  commute avec chaque  $k$  et avec  $j$ . Nous avons par conséquent

$$e^{i\phi}(M_x - iM_y)e^{i\phi} = M_x + iM_y.$$

Il est évident que  $r$  et  $p_r$  commutent avec  $\phi$ , puisqu'elles commutent avec  $M_x$  et  $M_y$ .

Les équations (23), (24), (25) pour les variables d'angle typiques sont plus utiles sous la forme

$$(31) \quad \begin{cases} a + ib = \{(a + ib)(a - ib)\}^{\frac{1}{2}}e^{iw} = e^{iw}\{(a - ib)(a + ib)\}^{\frac{1}{2}}. \\ a - ib = \{(a - ib)(a + ib)\}^{\frac{1}{2}}e^{-iw} = e^{-iw}\{(a + ib)(a - ib)\}^{\frac{1}{2}}. \end{cases}$$

Il est nécessaire d'évaluer les produits de  $(a + ib)$  et  $(a - ib)$  dans chaque cas dans lesquels ces

---

4. Cela n'est pas rigoureux, mais semble justifiable.

équations sont utilisées. Dans le cas où  $a$  est  $M_x$  et  $b$  est  $M_y$ , on a

$$\begin{aligned} (M_x + iM_y)(M_x - iM_y) &= M_x^2 + M_y^2 - i(M_xM_y - M_yM_x) \\ &= M^2 - M_z^2 + hM_z = j^2 - \frac{1}{4}h^2 - p^2 + hp \\ &= j^2 - p_2^2, \end{aligned}$$

de telle façon que les équations (31) deviennent

$$(32) \quad \begin{cases} M_x + iM_y = (j^2 - p_2^2)^{\frac{1}{2}} e^{i\phi} = e^{i\phi} (j^2 - p_1^2)^{\frac{1}{2}} \\ M_x - iM_y = (j^2 - p_1^2)^{\frac{1}{2}} e^{-i\phi} = e^{-i\phi} (j^2 - p_2^2)^{\frac{1}{2}} \end{cases}$$

L'évaluation du produit  $(z + i[k, z])(z - i[k, z])$  n'est pas si facile. Nous évaluerons le produit plus général  $(z + i[k, z])(\zeta - i[k, \zeta])$ , où  $\xi, \eta, \zeta$  sont trois quantités satisfaisant les relations analogues à (4), (5) et (6) (et les relations correspondant à (5) et (6) pour  $m_y$  et  $m_z$ ) dans lesquelles  $x, y, z$  ont été remplacées par  $\xi, \eta, \zeta$  car nous aurons besoin de cette partie de l'analyse ultérieurement.

$\xi, \eta, \zeta$  doivent satisfaire les relations analogues à n'importe quelle conséquence de (4), (5) et (6) qui ne nécessitent pas pour leur preuve le fait que  $x, y, z$  commutent les unes avec les autres, comme (15) et (13) [si la contrainte que les suppositions auxiliaires (13), (18) nécessitées pour la définition de  $k$  sont vraies pour les  $\xi, \eta, \zeta$ ].

Nous déduisons de (15), dans laquelle  $m^2$  est remplacé par  $k^2$ ,

$$k[k, z] + [k, z]k = [k^2, z] = 2(m_yx - m_xy + ihz).$$

Également

$$k[k, z] - [k, z]k = ih[k, [k, z]] = -ihz$$

qui découle de (13). Par conséquent,

$$(33) \quad k[k, z] = m_yx - m_xy + \frac{1}{2}ihz,$$

et de façon similaire

$$k[k, \zeta] = m_y\xi - m_x\eta + \frac{1}{2}ih\zeta.$$

De (4)

$$m_zzm_z\zeta = (m_xx + m_yy)(m_x\xi + m_y\eta),$$

de telle façon que

$$\begin{aligned} &(m_yx - m_xy)(m_y\xi - m_x\eta) + m_zzm_z\zeta \\ &= m_y(xm_y + ym_x)\xi + m_x(y m_x + x m_y)\eta \\ &\quad + m_x(xm_x - ym_y)\xi + m_y(y m_y - x m_x)\eta \\ &= m_y(m_yx + m_xy)\xi + m_x(m_xy + m_yx)\eta \\ &\quad + m_x(m_xx - m_yy)\xi + m_y(m_yy - m_xx)\eta \end{aligned}$$

$$= (m_x^2 + m_y^2)(x\xi + y\eta) - ihm_z y\xi + ihm_z x\eta$$

En utilisant ces résultats et également (30), on trouve

$$\begin{aligned}
(34) \quad k(k-h)(z+i[k,z])(\zeta-i[k,\zeta]) &= k(z+i[k,z])k(\zeta-i[k,\zeta]) \\
&= \{k_2 z + i(m_y x - m_x y)\} \{k_1 \zeta - i(m_y \xi - m_x \eta)\} \\
&= (m_y x - m_x y)(m_y \xi - m_x \eta) + \{k_2 z + i(m_y x - m_x y)\} k_1 \zeta \\
&\quad - ik_2 z(m_y \xi - m_x \eta) \\
&= (m_x^2 + m_y^2)(x\xi + y\eta) - m_z^2 z\zeta + ihm_z(x\eta - y\xi) \\
&\quad + k_2 \{k_2 z + i(m_y x - m_x y)\} \zeta - ik_2 z(m_y \xi - m_x \eta) \\
&= (k_1 k_2 - m_z^2)(x\xi + y\eta) + (k_2^2 - m_z^2)z\zeta + ihm_z(x\eta - y\xi) \\
&\quad - ik_2 \{-(m_y x - m_x y)\zeta + (m_y z - ihx)\xi - (m_x z + ihy)\eta\} \\
&= (k_2^2 - m_z^2)(x\xi + y\eta + z\zeta) + ihm_z(x\eta - y\xi) \\
&\quad - ik_2 \{m_x(y\zeta - z\eta) + m_y(z\xi - x\zeta)\}.
\end{aligned}$$

Maintenant, prenons  $\xi, \eta, \zeta$  égaux à  $x, y, z$ . L'équation (34) se réduit à ce simple résultat

$$(35) \quad k(k-h)(z+i[k,z])(z-i[k,z]) = (k_2^2 - m_z^2)r^2.$$

## 5. Les équations de transformation pour le système avec un seul électron

Quand le système est constitué d'un seul électron, les nouvelles variables canoniques sont, en plus des  $r$  et  $p_r$ , les variables d'action  $k$  [définies par (17)] et  $p$  [=  $m_z$ ] et les variables d'angle  $\theta$  et  $\phi$  [définies par (29) et (32)]. Grâce à (35), l'équation de transformation (29) peut être mise sous la forme (31). Le résultat est

$$(36) \quad \begin{cases} z + i[k, z] = rk^{-\frac{1}{2}}(k-h)^{-\frac{1}{2}}(k_2^2 - p^2)^{\frac{1}{2}}e^{i\theta} \\ \quad \quad \quad = rk^{-\frac{1}{2}}(k_2^2 - p^2)^{\frac{1}{2}}e^{i\theta}k^{-\frac{1}{2}} = rk^{-\frac{1}{2}}e^{i\theta}(k_1^2 - p^2)^{\frac{1}{2}}k^{-\frac{1}{2}} \\ z - i[k, z] = rk^{-\frac{1}{2}}(k_1^2 - p^2)^{\frac{1}{2}}e^{-i\theta}k^{-\frac{1}{2}} = rk^{-\frac{1}{2}}e^{-i\theta}(k_2^2 - p^2)^{\frac{1}{2}}k^{-\frac{1}{2}}. \end{cases}$$

Nous avons déjà montré que les nouvelles variables satisfont toutes les conditions qu'elles doivent satisfaire à l'exception du fait que  $[\theta, \phi] = 0$ . Cette relation n'est pas très facile à prouver, mais heureusement, elle n'est pas d'une importance dynamique puisque si elle n'est pas vraie, nos  $\theta$  et  $\phi$  différeront des vraies variables conjuguées à  $k$  et  $p$  seulement par des quantités réelles qui sont fonctions de  $k$  et  $p$  seulement, et sont, par conséquent, constantes. L'amplitude de  $x, y, z$  exprimée en série de Fourier ne sera alors pas affectée.

Un manière plus simple que celle déjà fournie de prouver que la transformation depuis les variables originales vers les nouvelles variables est une transformation de contact consiste à supposer que les nouvelles variables sont canoniques et satisfont les conditions quantiques, et de déduire de cela que les variables originales sont canoniques. Il est pratique avec cette méthode d'introduire les variables

$$\begin{aligned}
\xi_1 &= (k + p - \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}e^{\frac{1}{2}i(\theta+\phi)} = e^{\frac{1}{2}i(\theta+\phi)}(k + p + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}, \\
\eta_1 &= -i(k + p + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{1}{2}i(\theta+\phi)} = -ie^{-\frac{1}{2}i(\theta+\phi)}(k + p - \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\xi_2 &= (k - p - \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{2}i(\theta-\phi)} = e^{\frac{1}{2}i(\theta-\phi)} (k - p + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}, \\ \eta_2 &= -i(k - p + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}i(\theta-\phi)} = -ie^{-\frac{1}{2}i(\theta-\phi)} (k - p - \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}},\end{aligned}$$

dont on vérifie facilement qu'elles sont canoniques, ce qui donne

$$\begin{aligned}\xi_1\eta_1 &= -i(k + p - \frac{1}{2}h), & \eta_1\xi_1 &= -i(k + p + \frac{1}{2}h), \\ \xi_2\eta_2 &= -i(k - p - \frac{1}{2}h), & \eta_2\xi_2 &= -i(k - p + \frac{1}{2}h).\end{aligned}$$

Les équations de transformation peuvent maintenant être mises sous la forme simple

$$(37) \quad \begin{cases} x + iy = -\frac{1}{2}rk^{-\frac{1}{2}}(\xi_1^2 - \eta_2^2)k^{-\frac{1}{2}} \\ x - iy = -\frac{1}{2}rk^{-\frac{1}{2}}(\xi_2^2 - \eta_1^2)k^{-\frac{1}{2}} \\ z = \frac{1}{2}rk^{-\frac{1}{2}}(\xi_1\xi_2 + \eta_1\eta_2)k^{-\frac{1}{2}}. \end{cases}$$

$$\begin{aligned}m_x + im_y &= i\xi_1\eta_2 \\ m_x - im_y &= i\xi_2\eta_1 \\ m_z &= \frac{1}{2}i(\xi_1\eta_1 - \xi_2\eta_2) \\ xp_x + yp_y + zp_z &= rp_r + ih,\end{aligned}$$

dont on peut aisément vérifier que  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$  sont canoniques quand on suppose que les  $\xi$  et  $\eta$  sont canoniques. Accessoirement, cette méthode montre que nos  $\theta$  et  $\phi$  précédents commutent.

Les équations (37) sont aussi les plus pratiques pour évaluer les amplitudes des différentes composantes des vibrations, puisqu'elles donnent directement

$$(38) \quad \begin{cases} x + iy = -\frac{1}{2}r \left\{ \frac{(k + p - \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(k + p - \frac{3}{2}h)^{\frac{1}{2}}}{k^{\frac{1}{2}}(k + h)^{\frac{1}{2}}} e^{i(\theta+\phi)} \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + \frac{(k - p + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(k - p + \frac{3}{2}h)^{\frac{1}{2}}}{k^{\frac{1}{2}}(k + h)^{\frac{1}{2}}} e^{i(\phi-\theta)} \right\} \\ x - iy = \frac{1}{2}r \left\{ \frac{(k - p - \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(k - p - \frac{3}{2}h)^{\frac{1}{2}}}{k^{\frac{1}{2}}(k - h)^{\frac{1}{2}}} e^{i(\theta-\phi)} \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + \frac{(k + p + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(k + p + \frac{3}{2}h)^{\frac{1}{2}}}{k^{\frac{1}{2}}(k + h)^{\frac{1}{2}}} e^{-i(\phi+\theta)} \right\} \\ z = \frac{1}{2}r \left\{ \frac{(k + p - \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(k - p - \frac{3}{2}h)^{\frac{1}{2}}}{k^{\frac{1}{2}}(k - h)^{\frac{1}{2}}} e^{i(\theta+\phi)} \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. - \frac{(k + p + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(k - p + \frac{3}{2}h)^{\frac{1}{2}}}{k^{\frac{1}{2}}(k + h)^{\frac{1}{2}}} e^{-i\theta} \right\} \end{cases}$$

La simplicité des équations (37) est due au fait qu'on peut associer chaque composante de vibration du système avec le produit de deux des variables  $\xi, \eta$  qui ne sont pas conjuguées. Avec des systèmes de plus d'un électron, il y a trop de composantes des vibrations pour qu'on puisse procéder ainsi, de telle façon qu'il n'y a pas d'équations correspondant à (37) pour de tels systèmes.

## 6. Les équations de transformation pour le système à deux électrons.

Considérons maintenant le cas d'un système avec deux électrons et utilisons des lettres avec des primes comme  $x', p'_z, m'_x, k'$  pour dénoter le second électron. Nous prenons comme nouvelles variables, en plus des  $r, p_r, r', p'_r$  les variables d'action  $k$  [définies par (17)],  $k', p$  et  $j$  [définies par (20)], et leurs variables conjuguées  $\theta, \theta', \phi$  et  $\psi$ , seront maintenant définies.

Nous définissons comme auparavant  $\phi$  par les équations (32). Pour définir  $\theta$ , nous devons remplacer les  $z$  dans (29) par une quantité qui satisfait également (13) et qui commute avec les  $k', p$  et  $j$ . Les quantités  $xm'_x + ym'_y + zm'_z$  ( $= \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}'$  disons, en utilisant le point pour dénoter le produit scalaire et  $q$  pour dénoter le vecteur  $x, y, z$ ) a les propriétés nécessaires, puisque

$$[k, [k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}']] = [k, [k, \mathbf{q}]] \cdot \mathbf{m}' = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}'$$

de (18), et

$$[\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}', k'] = 0,$$

grâce au fait que  $k'$  commute avec  $m'_x, m'_y$  et  $m'_z$ ; et de plus, de (4)

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' = \mathbf{q} \cdot (\mathbf{M} - \mathbf{m}) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{M},$$

de telle façon que

$$\begin{aligned} [\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}', p] &= [\mathbf{q} \cdot \mathbf{M}, M_z] = [xM_x + yM_y, M_z] \\ &= -yM_x - xM_y + xM_y + yM_x = 0, \end{aligned}$$

et par symétrie

$$[\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}', M_x] = 0, \quad [\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}', M_y] = 0,$$

de telle façon que

$$[\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}', j] = 0,$$

comme requis. Ainsi,  $\theta$  défini par

$$(39) \quad e^{i\theta}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' - i[k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}'])e^{i\theta} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' + i[k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}'].$$

est conjugué à  $k$  et commute avec  $k', p$  et  $j$ , et on peut également montrer que, comme dans le cas d'un électron unique, il commute avec  $r$  et  $p_r$ . D'une façon similaire, on peut définir  $\theta'$  par

$$(40) \quad e^{i\theta'}(\mathbf{q}' \cdot \mathbf{m} - i[k', \mathbf{q}' \cdot \mathbf{m}])e^{i\theta'} = \mathbf{q}' \cdot \mathbf{m} + i[k', \mathbf{q}' \cdot \mathbf{m}].$$

Pour définir  $\psi$ , nous devons introduire les quantités

$$(41) \quad \begin{cases} \mu_x = m_y m'_z - m_z m'_y = M_y m'_z - m'_y M_z = m'_z M_y - M_z m'_y \\ \mu_y = m_z m'_x - m_x m'_z = M_z m'_x - m'_z M_x = m'_x M_z - M_x m'_z \\ \mu_z = m_x m'_y - m_y m'_x = M_x m'_y - m'_x M_y = m'_y M_x - M_y m'_x \end{cases}$$

Nous avons

$$(42) \quad \begin{cases} [M_z, \mu_x] = [m_z, m_y m'_z] + [m'_z, -m_z m'_y] = -m_x m'_z + m_z m'_x = \mu_y \\ [M_z, \mu_y] = [m_z, -m_x m'_z] + [m'_z, m_z m'_x] = -m_y m'_z + m_z m'_y = -\mu_x \end{cases}$$

$$(43) \quad [M_z, \mu_z] = m_y m'_y + m_x m'_x - m_x m'_x - m_y m'_y = 0$$

et également

$$\begin{cases} \mu \cdot \mathbf{m} = (m_z m_y - m_y m_z) m'_x + (m_x m_z - m_z m_x) m'_y + (m_y m_x - m_x m_y) m'_z \\ = -ih(m_x m'_x + m_y m'_y + m_z m'_z), \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} \mu \cdot m' = m_x(m'_y m'_z - m'_z m'_y) + m_y(m'_z m'_x - m'_x m'_z) + m_z(m'_x m'_y - m'_y m'_x) \\ = -i\hbar(m_x m'_x + m_y m'_y + m_z m'_z), \end{cases}$$

de telle façon que

$$\mu \cdot m = 0.$$

Les relations (42), (43) et (44) entre  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$  et  $M_x, M_y, M_z$  correspondent exactement aux relations (5), (6) et (4) entre  $x, y, z$  et  $m_x, m_y, m_z$ , de telle façon que n'importe quelle conséquence de (5), (6) et (4) qui ne nécessite pas pour être démontrée que  $x, y, z$  commutent les uns avec les autres peut être appliquée directement aux  $\mu$  et aux  $M$ . Les équations (13), (18) sont de telles conséquences, et elles donnent quand on les applique aux  $\mu$  exactement les équations (21), et ainsi justifient la définition (20) pour la variable d'action  $j$ . [Le fait que (13), (18) fassent intervenir une supposition supplémentaire, qui peut être vue comme complétant la définition de  $k$ , se répète elle-même, comme (21) fait intervenir la supposition supplémentaire correspondante, qui peut être vue comme complétant la définition de  $j$ .] L'équation (33) appliquée aux  $\mu$  donne de la même façon

$$j[j, \mu_z] = M_y \mu_x - M_x \mu_y + \frac{1}{2} i \hbar \mu_z,$$

dont on aura besoin ultérieurement.

Maintenant  $\mu_x$  commute de façon évidente avec  $r, p_r, r', p'_r, k$  et  $k'$ , et nous avons démontré qu'il commute avec  $p$ , de telle façon que nous pouvons le prendre pour être substitué à  $a$  dans (28) pour la définition de  $\psi$ . Nous obtenons alors

$$e^{i\psi}(\mu_z - i[j, \mu_z])e^{i\psi} = \mu_z + i[j, \mu_z].$$

Nous avons ainsi établi toutes les relations nécessaires pour que les nouvelles variables soient canoniques, excepté que les variables d'angle ne commutent pas les unes avec les autres, mais cela, comme précédemment dans le cas de l'électron unique, n'a pas d'importance dynamique. Toutes les nouvelles variables exceptées  $p, \phi$  et  $\psi$  sont de façon évidente invariantes par la transformation (1).

Pour mettre les équations de transformation (39) et (46) sous la forme (31), il est nécessaire d'évaluer les  $(a + ib)(a - ib)$  pour chacune d'elles. Dans le cas de (46), l'analyse menant à l'équation (34) est directement applicable, et donne, quand on écrit  $j$  pour  $k, M_x$  et  $M_y$  pour  $m_x$  et  $m_y, p$  pour  $m_x$ , et  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$  pour  $x, y, z$  et  $\xi, \eta, \zeta$ ,

$$\begin{aligned} & j(j - h)(\mu_z + i[j, \mu_z])(\mu_z - i[j, \mu_z]) \\ &= (j^2 - p^2)(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2) + i\hbar p(\mu_x \mu_y - \mu_y \mu_x) \\ & \quad - ij^2 \{M_x(\mu_y \mu_z - \mu_z \mu_y) + M_y(\mu_z \mu_x - \mu_x \mu_z)\}. \end{aligned}$$

On a

$$\begin{aligned} \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 &= \sum_{xyz} (m_y^2 m_z'^2 + m_z^2 m_y'^2 - m_y m_z m'_z m'_y - m_z m_y m'_y m'_z) \\ &= (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)(m_x'^2 + m_y'^2 + m_z'^2) \\ & \quad - (m_x m'_x + m_y m'_y + m_z m'_z)^2 \\ & \quad + \sum_{xyz} xyz (m_y m_z - m_z m_y)(m'_y m'_z - m'_z m'_y) \\ &= m^2 m'^2 - (\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}')^2 - \hbar^2 \mathbf{m} \cdot \mathbf{m}', \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
[\mu_x, \mu_y] &= [\mu_x, m_z] m'_x + m_z [\mu_x, m'_x] - [\mu_x, m_x] m'_z - m_x [\mu_x, m'_z] \\
&= m_x m'_z m'_x + m_z (m_y m'_y + m_z m'_z) \\
&\quad - (-m_z m'_z - m_y m'_y) m'_z + m_x m_z m'_x \\
&= (m_z + m'_z) (m_x m'_x + m_y m'_y + m_z m'_z) \\
&\quad + (m_x m_z - m_z m_x) m'_x + m_y (m'_y m'_z - m'_z m'_y) \\
&= \mathbf{M}_z \mathbf{m} \cdot \mathbf{m}'
\end{aligned}$$

comme les deux derniers termes s'évanouissent, avec des relations similaires pour  $[\mu_y, \mu_z]$  et  $[\mu_z, \mu_x]$ .

Par conséquent, le côté droit de (47) devient

$$\begin{aligned}
&(j_2^2 - p^2) \{m^2 m'^2 - (\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}')^2 - h^2 \mathbf{m} \cdot \mathbf{m}'\} - h^2 p^2 \mathbf{m} \cdot \mathbf{m}' + h j_2 (M_x^2 + M_y^2) \mathbf{m} \cdot \mathbf{m}' \\
&= (j_2^2 - p^2) \{m^2 m'^2 - (\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}')^2\} - h^2 j_2^2 \mathbf{m} \cdot \mathbf{m}' + h j_2 (j_1 j_2 - p^2) \mathbf{m} \cdot \mathbf{m}' \\
&= (j_2^2 - p^2) \{m^2 m'^2 - (\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}')^2 + h j_2 \mathbf{m} \cdot \mathbf{m}'\}.
\end{aligned}$$

Maintenant

(48)

$$\begin{aligned}
\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}' &= \frac{1}{2} (j_1 j_2 - k_1 k_2 - k'_1 k'_2) \\
&= \frac{1}{2} (j_2^2 - k_1 k_2 - k'_1 k'_2 + h j_2) \\
\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}' - h j_2 &= \frac{1}{2} (j_2^2 - k_1 k_2 - k'_1 k'_2 - h j_2) \\
m^2 m'^2 - (\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}' - h j_2) \mathbf{m} \cdot \mathbf{m}' &= k_1 k_2 k'_1 k'_2 - \frac{1}{4} \{ (j_2^2 - k_1 k_2 - k'_1 k'_2)^2 - h^2 j_2^2 \} \\
&= \frac{1}{4} \{ j_2^4 - 2 j_2^2 (k_1 k_2 + k'_1 k'_2 + \frac{1}{2} h^2) \\
&\quad + (k_1 k_2 - k'_1 k'_2)^2 \} \\
&= \frac{1}{4} \{ j_2^4 - 2 j_2^2 (k^2 + k'^2) + (k^2 - k'^2)^2 \} \\
&= \frac{1}{4} (k, k', j_2),
\end{aligned}$$

où nous avons utilisé la notation

$$\begin{aligned}
(a, b, c) &= -(a^4 + b^4 + c^4 - 2b^2 c^2 - 2c^2 a^2 - 2a^2 b^2) \\
&= (a + b + c)(a + b - c)(a - b + c)(-a + b + c)
\end{aligned}$$

pour les trois quantités  $a, b, c$  qui commutent. Par conséquent, (47) se réduit à

$$(49) \quad j(j-h)(\mu_z + i \square)(\mu_z - i \square) = \frac{1}{4} (j_2^2 - p^2) (k, k', j_2).$$

L'évaluation du produit  $(a + ib)(a - ib)$  pour l'équation (39) est plus compliqué, et la méthode sera seulement indiquée. Le produit à évaluer, notamment,  $(\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' + i[k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}']) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' - i[k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}'])$ , est composé de la somme des trois termes comme

$$m_x'^2 (x + i[k, x])(x - i[k, x]),$$

et de trois termes comme

$$\{m'_x m'_y (x + i[k, x])(y - i[k, y]) + m'_y m'_x (y + i[k, y])(x - i[k, x])\}.$$

Les valeurs des trois premiers termes sont données directement par l'équation (35), alors que la valeur de la somme des quantités  $(x + i[k, x])(y - i[k, y])$  et  $(y + i[k, y])(x - i[k, x])$  peut être obtenue en appliquant la transformation linéaire (1) au  $z$  et  $m_z$  dans (35) en égalisant les coefficients de  $l_3 m_3$ , des deux côtés. En procédant de cette manière, on obtient finalement

$$(50) \quad k(k-h)(q \cdot m' + i[k, q \cdot m'])(q \cdot m' - i[k, q \cdot m']) = \frac{1}{4} (k_2, k', j) r^2.$$

Grâce à (49) et (50), les équations de transformation (46), (39), (40) peuvent être mises sous la forme (31), et donner

$$(51) \quad \begin{cases} \mu_z + i [j, \mu_z] = \frac{1}{2} j^{-\frac{1}{2}} (j_2^2 - p^2)^{\frac{1}{2}} (k, k', j_2)^{\frac{1}{2}} e^{i\psi} j^{-\frac{1}{2}} \\ \quad = \frac{1}{2} j^{-\frac{1}{2}} e^{i\psi} (j_1^2 - p^2)^{\frac{1}{2}} (k, k', j_1)^{\frac{1}{2}} j^{-\frac{1}{2}} \\ \mu_z - i [j, \mu_z] = \frac{1}{2} j^{-\frac{1}{2}} (j_2^2 - p^2)^{\frac{1}{2}} (k, k', j_2)^{\frac{1}{2}} e^{-i\psi} j^{-\frac{1}{2}} \\ \quad = \frac{1}{2} j^{-\frac{1}{2}} e^{-i\psi} (j_2^2 - p^2)^{\frac{1}{2}} (k, k', j_2)^{\frac{1}{2}} j^{-\frac{1}{2}} \end{cases}$$

$$\text{et (52)} \quad \begin{cases} \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' + i [k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}'] = \frac{1}{2} r k^{-\frac{1}{2}} (k_2, k', j)^{\frac{1}{2}} e^{i\theta} k^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} r k^{-\frac{1}{2}} e^{i\theta} (k_1, k', j)^{\frac{1}{2}} k^{-\frac{1}{2}} \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' - i [k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}'] = \frac{1}{2} r k^{-\frac{1}{2}} (k_1, k', j)^{\frac{1}{2}} e^{-i\theta} k^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} r k^{-\frac{1}{2}} e^{-i\theta} (k_2, k', j)^{\frac{1}{2}} k^{-\frac{1}{2}} \end{cases}$$

avec les relations correspondantes pour  $\theta'$ .

## 7. Systèmes à plus de deux électrons.

L'extension de la transformation aux systèmes à plus de deux électrons peut être faite comme en théorie classique, comme cela a été expliqué au § 1. Les  $M_x, M_y, M_z$ , du noyau forment les  $m'_x, m'_y, m'_z$ , du système global et les  $j$  du noyau forment les  $k'$  du système global. Un léger changement doit être effectué dans le  $\psi$  du noyau qui devient le  $\theta'$  du système global, puisque le  $\psi$  du noyau doit commuter avec les  $M_z$  du noyau ou les  $m'_z$  du système global alors que les  $\theta'$  du système global n'ont pas besoin de le faire, comme  $m'_z$  n'est pas une variable d'action, mais doivent plutôt commuter avec les  $p$  et les  $j$  du système global. Ce changement est effectué en substituant aux  $\mu_z$  dans l'équation de définition (46) le produit scalaire des  $(\mu_x, \mu_y, \mu_z)$  du noyau et les  $(m_x, m_y, m_z)$  de l'électron externe, de la même façon qui a été utilisée quand on a changé la définition de  $\theta$  en passant du cas à un électron à celui à deux électrons en remplaçant  $q \cdot m'$  par  $z$  dans (29).

Ce changement rend également  $\theta'$  invariant selon la transformation (1), alors que ça n'était pas le cas de  $\psi$  du noyau. Dans la théorie classique, la signification géométrique du changement est que le  $\psi$  du noyau est son azimut par rapport à la direction du  $j$  du noyau mesuré à partir du plan contenant ce  $j$  et l'axe des  $z$ , alors que le  $\theta'$  du système global est la même azimut, mesuré à partir du plan contenant le  $j$  du noyau et le  $j$  du système global.

Il y a des méthodes alternatives pour traiter le système contenant plus de deux électrons, et on peut ajouter les moments angulaires ensemble selon les différents plans; par exemple, on devrait d'abord ajouter les moments angulaires des deux électrons extérieurs, et alors ajouter cette somme au moment angulaire résultant de ceux restant. La pertinence des différentes méthodes dépend de l'importance relative des termes différents de la perturbation dans l'Hamiltonien. Les variables d'action (excepté  $p$ ) sont toujours reliées aux grandeurs des moments angulaires par des équations de type (17) et (20), alors que la méthode du § 4 peut toujours être utilisée pour trouver les variables d'angle.

## 8. Applications. Valeurs limites des variables d'action.

Les applications qui vont être faites maintenant ne sont valides que lorsque l'Hamiltonien est tel que  $k, k', j, p$  sont les vraies variables d'action ou s'il en est approximativement ainsi.

Pour obtenir des résultats physiques de la théorie présente, on doit substituer aux variables d'action un ensemble de c-nombres qui peuvent être vus comme représentant un état stationnaire. Les différents c-nombres qu'une variable d'action particulière peut prendre forment une progression arithmétique de différence constante  $h$ , qui doit être habituellement bornée, dans une direction au moins, de façon à ce que le système puisse avoir un état normal. Tous les termes dans le développement de Fourier des coordonnées cartésiennes qui correspondent aux transitions d'un état stationnaire dans les limites à un état à l'extérieur des limites doivent s'évanouir. Il peut sembler que ces conditions soient difficiles à satisfaire, et qu'en général, il devrait n'y avoir aucun moyen de choisir une progression arithmétique qui satisfasse ces conditions. En pratique, il semble y avoir une règle générale qui fait que les conditions peuvent être satisfaites d'une façon dont l'exemple à suivre est un exemple type.

Supposons que  $w$  est une variable d'angle et que  $J$  est la variable d'action conjuguée et que partout où  $e^{iw}$  apparaît dans les équations de transformation, il ait immédiatement face à lui le facteur  $(J_2 - c)$ , où  $c$  est un c-nombre, et partout où  $e^{-iw}$  intervient, il ait immédiatement après lui le facteur  $(J_2 - c)$ , ce qui est équivalent au facteur  $(J_1 - c)$  immédiatement devant. Alors faisons prendre à  $J$  la série de valeurs  $c + \frac{1}{2}h, c + \frac{3}{2}h, c + \frac{5}{2}h, \dots$ , qui se termine en  $(c + \frac{1}{2}h)$ . L'amplitude reliée à  $(c + \frac{1}{2}h, c - \frac{1}{2}h)$  est donnée en mettant  $J = c + \frac{1}{2}h$  dans le coefficient devant  $e^{iw}$  ou le coefficient derrière  $e^{-iw}$  et ainsi, s'évanouit à cause du facteur  $(J_2 - c)$ . Les amplitudes reliées à  $(c + \frac{1}{2}h, c - \frac{3}{2}h)$  et  $(c + \frac{3}{2}h, c - \frac{1}{2}h)$  sont données en mettant  $J = c + \frac{1}{2}h$  et  $J = c + \frac{3}{2}h$  dans le coefficient devant  $e^{2iw}$ , ou le coefficient derrière  $e^{-2iw}$ . Maintenant  $e^{2iw}$  ne peut arriver qu'à travers

$$\{e^{-iw}(J_2 - c)\}^2 = e^{-2iw}(J - c - \frac{1}{2}h)(J - c - \frac{3}{2}h).$$

de telle façon que son coefficient s'évanouit quand  $J = c + \frac{1}{2}h$  ou  $c + \frac{3}{2}h$ , et similairement  $e^{-2iw}$  ne peut intervenir que dans

$$\{(J_2 - c)e^{iw}\}^3 = (J - c - \frac{1}{2}h)(J - c - \frac{3}{2}h)(J - c - \frac{5}{2}h)e^{3iw},$$

De la même façon,  $e^{3iw}$  ne peut intervenir qu'à travers

$$\{(J_2 - c)e^{iw}\}^3 = (J - c - \frac{1}{2}h)(J - c - \frac{3}{2}h)(J - c - \frac{5}{2}h)e^{3iw},$$

et son coefficient s'évanouit quand  $J = c + \frac{1}{2}h$ , ou  $c + \frac{3}{2}h$ , et etc.

Ainsi toutes les amplitudes dans les développements de Fourier qui sont reliées à une valeur de  $J$  plus grande que  $c$  et une valeur moindre que  $c$  s'évanouissent, ce qui justifie la série que nous avons choisie pour  $J$ . Nous pourrions aussi bien avoir pris la série  $c - \frac{1}{2}h, c - \frac{3}{2}h, c - \frac{5}{2}h, \dots$ . Nous pourrions appeler la valeur  $J = c$  la valeur limite de l'une ou l'autre série.

De la même façon, quand il y a plus d'une variable d'action,  $J$  et  $J'$  disons, si  $e^{iw}$  est toujours précédé dans les équations de transformation par un coefficient avec le facteur  $f(J_2, J')$ , et  $e^{-iw}$  est précédé par  $f(J_1, J')$  nous pouvons prendre  $f(J, J') = 0$  comme valeur limite pour  $J$ . Cette équation, pourtant, peut également être considérée comme le fait de fixer une valeur limite pour  $J'$ , et il est alors nécessaire que le facteur  $f(J, J_2)$  doive toujours être devant  $e^{iw'}$  et  $f(J, J_1)$  devant  $e^{-iw}$ .

Maintenant considérons (32) et (36), les équations de transformation qui font intervenir les variables d'angle pour le système avec un seul électron. On voit que  $e^{i\psi}$  est précédé par les facteurs

$(j - p_2)^{\frac{1}{2}}, (j + p_2)^{\frac{1}{2}}$ , qui sont les mêmes que  $(k - p_2)^{\frac{1}{2}}, (k + p_2)^{\frac{1}{2}}$ , et  $e^{i\psi}$  par  $(k - p_1)^{\frac{1}{2}}, (k + p_1)^{\frac{1}{2}}$ , et, de plus, que  $e^{i\theta}$  est précédé par  $(k_2 - p)^{\frac{1}{2}}, (k_2 + p)^{\frac{1}{2}}$ , et  $e^{-i\theta}$  par  $(k_1 - p)^{\frac{1}{2}}, (k_1 + p)^{\frac{1}{2}}$ . Toutes les conditions sont ainsi satisfaites pour  $k - p = 0$  et  $k + p = 0$  pour être les valeurs limites des variables d'action. Par conséquent, pour  $k$  donné,  $p$  prend les  $2|k|$  valeurs allant de  $|k| - \frac{1}{2}h$  à  $-|k| + \frac{1}{2}h$ . On peut montrer que  $k$  prend des valeurs quantiques demi-entières quand le champ central consiste en un champ inverse du carré de la force avec un petit inverse de cube de champ de force superposé (en mécanique non-relativiste), et qu'ainsi il prend les valeurs  $\pm\frac{1}{2}h, \pm\frac{3}{2}h, \pm\frac{5}{2}h \dots$ , correspondant aux termes  $S, P, D \dots$  en spectroscopie. Il y aura ainsi 1, 3, 5... états stationnaires pour les termes  $S, P, D \dots$  quand le système a été rendu non dégénéré par un champ magnétique, en accord avec l'observation des spectres de singlets.

Nous avons déjà montré les règles de sélection pour  $k$  et  $p$ . Il reste à prouver que les transitions de  $k = \frac{1}{2}h$  vers  $k = -\frac{1}{2}h$  ne peuvent advenir, car elles apparaîtraient expérimentalement comme des transitions  $S \rightarrow S$ . Quand  $k$  est  $\pm\frac{1}{2}h$ , la seule valeur possible pour  $p$  est zéro, de telle façon que nous n'avons qu'à considérer des transitions pour lesquelles  $p$  ne change pas. De (36) ou (38), on voit que le coefficient devant  $e^{i\theta}$  dans le développement de Fourier de  $z$  s'évanouit quand on met  $k = \frac{1}{2}h, p = 0$ , de telle façon que la transition  $k = \frac{1}{2}h$  vers  $k = -\frac{1}{2}h$  ne peut avoir lieu.

Pour un système de deux électrons ou plus, on voit dans les équations (32) et (51) que  $j \pm p = 0$  sont des valeurs limites pour  $j$  et  $p$ , et des équations (51), (52) et des équations correspondant à (52) pour  $\theta'$ , que  $k \pm k' \pm j = 0$  sont des valeurs limites pour  $k, k'$  et  $j$ . Par conséquent,  $p$  prend des valeurs de  $|j| - \frac{1}{2}h$  à  $-|j| + \frac{1}{2}h$ , alors que  $j$  prend les valeurs, quand  $k$  et  $k'$  sont positifs, de  $k + k' - \frac{1}{2}h$  à  $|k - k'| + \frac{1}{2}h$ , en accord avec l'expérience. Cette règle s'applique généralement pour l'addition de deux moments quelconques.

La transition  $k = \frac{1}{2}h$  vers  $k = -\frac{1}{2}h$  est toujours interdite, puisque quand  $k = \pm\frac{1}{2}h$ ,  $j$  peut seulement prendre la valeur  $k'$ , de telle façon que  $j$  ne peut pas changer pendant la transition et de (52), le coefficient devant  $e^{i\theta}$  s'évanouit quand on met  $k = \frac{1}{2}h, j = k'$ , à cause des facteurs  $(k_2 + k' - j)^{\frac{1}{2}}$  ou  $(k_2 - k' + j)^{\frac{1}{2}}$ .

## 9. Effet anomal de Zeeman.

La présente théorie ne donne aucune explication de ces phénomènes atomiques qui sont regroupés sous le terme de duplicité, notamment, les relations particulières de la relativité et des doublets à l'écran dans le spectre des rayons X, la règle de branchement de la spectroscopie et l'effet anomal de Zeeman. Si, pourtant, on adopte le modèle habituel de l'atome, consistant en une série d'électrons et un noyau dans lequel le rapport entre le moment magnétique et le moment angulaire mécanique est le double de la valeur normale de Lorentz, alors la théorie présente donne la  $g$ -formule correcte pour l'énergie des états stationnaires dans un champ magnétique faible sans avoir besoin d'aucune supposition supplémentaire.

L'énergie de l'atome dans un champ magnétique dans la direction de l'axe des  $z$  est proportionnelle, dans ce modèle, à

$$m_z + 2m'_z = M_z + m'_z$$

plutôt qu'à  $M_x$ , comme dans le modèle normal. Si le champ est faible, nous pouvons utiliser la

théorie de la perturbation, selon laquelle le changement d'énergie des états stationnaires est donné, au premier ordre, par le terme constant dans le développement de Fourier de l'énergie, en fonction des variables uniformisantes pour le système non perturbé. Nous devons alors obtenir le terme constant dans le développement de Fourier de  $(M_z + m'_z)$  en fonction des  $\theta, \theta', \phi$  et  $\psi$ . Nous avons, découlant de (45) et (41)

$$\begin{aligned} j [j, \mu_z] &= M_y(M_y m'_z - m'_y M_z) - M_x(m'_x M_z - M_x m'_z) + \frac{1}{2} i h \mu_z \\ &= (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) m'_z - (M_x m'_x + M_y m'_y + M_z m'_z) M_z + \frac{1}{2} i h \mu_z. \end{aligned}$$

Des équations (51), les développements de Fourier de  $\mu_z$ , et  $[j, \mu_z]$  ne contiennent aucun terme constant. Par conséquent, le terme constant dans le développement de  $m'_z$  est

$$\frac{M_x m'_x + M_y m'_y + M_z m'_z}{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2} M_z = \frac{k'_1 k'_2 + \frac{1}{2} (j_1 j_2 - k_1 k_2 - k'_1 k'_2)}{j_1 j_2} M_z,$$

en utilisant (48), et le terme constant dans le développement de  $M_z + m'_z$ , est

$$\left( 1 + \frac{1}{2} \frac{j_1 j_2 - k_1 k_2 + k'_1 k'_2}{j_1 j_2} \right) M_z.$$

Le coefficient de  $M_z$  dans cette expression est la  $g$ -valeur, et est en accord avec la formule de Landé<sup>5</sup>.

## 10. Intensités relatives des lignes d'un multiplet.

L'amplitude de vibration d'un atome correspondant aux transitions de l'état  $J_r = n_r h$  à l'état  $J_r = (n_r - \alpha_r) h$  est obtenue en mettant  $J_r = n_r h$  dans le coefficient devant  $\exp.i \sum \alpha_r w_r$ , dans le développement de Fourier de la polarisation totale de l'atome, ou en mettant  $J_r = (n_r - \alpha_r) h$  dans le coefficient derrière son exponentielle. Nous ne pouvons pas vraiment déterminer les amplitudes à présent parce que nous ne connaissons pas les variables d'action et d'angle correspondant aux  $r$  et  $p_r$ . Si, pourtant, nous supposons que dans le développement de Fourier de  $r$ , les variables  $p, j, \phi, \psi$  n'interviennent pas, alors quand  $x/r, y/r, z/r$  sont développés en séries de Fourier en  $e^{i\phi}, e^{i\psi}$ , les rapports des coefficients donneront les rapports des amplitudes correspondantes. Nous pouvons ainsi déterminer les intensités relatives des lignes d'un multiplet et des composantes dans lesquelles ces lignes sont séparées dans un champ magnétique faible<sup>6</sup>.

Dans le cas d'un système avec un seul électron, les équations (38) donnent en une seule fois les amplitudes relatives des composantes d'un champ magnétique. Dans le cas des électrons de la série du noyau de l'atome, nous devons obtenir les développements de Fourier  $x, y, z$  de (32), (51) et (52). Il est pratique d'introduire les quantités

$$\begin{aligned} \lambda_x &= M_y z - y M_z = z M_y - M_z y = M_y z - M_z y - i h x \\ \lambda_y &= M_z x - z M_x = x M_z - M_x z = M_z x - M_x z - i h y \\ \lambda_z &= M_x y - x M_y = y M_x - M_y x = M_x y - M_y x - i h z \end{aligned}$$

5. Landé, Zeits. f. Phys. vol. 15, p. 189 (1923).

6. Les intensités relatives des composantes d'une ligne d'un champ magnétique ont été obtenues par Born, Heisenberg et Jordan (loc. cit.) par leur méthode matricielle.

On a

$$(53) \quad M_x \lambda_x + M_y \lambda_y + M_z \lambda_z = \sum_{xyz} \{(M_x M_y - M_y M_x)z - ihM_z z\} = 0$$

et

$$(54) \quad \begin{cases} [M_z, \lambda_x] = [M_z, M_y z - y M_z] = -M_x z + x M_z = \lambda_y \\ [M_z, \lambda_y] = [M_z, M_z x - z M_x] = M_x y + z M_y = -\lambda_x \end{cases}$$

$$(55) \quad [M_z, \lambda_z] = [M_z, M_x y - x M_y] = M_y y - M_x x - y M_y + x M_x = 0$$

Les relations (53), (64), (63) entre les  $\lambda$  et  $M$  correspondent exactement aux relations (4), (5), (6) entre les  $x, y, z$  et les  $m$  ou les relations (44), (42), (43) entre les  $\mu$  et  $M$ . Nous pouvons donc alors appliquer les résultats déduits de (4), (5), (6) directement aux  $\lambda$ . Nous obtenons ainsi, correspondant à (33) ou (45)

$$(56) \quad j[j, \lambda_z] = M_y \lambda_x - M_x \lambda_y + \frac{1}{2} ih \lambda_z,$$

et nous pouvons également prendre  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$  égaux aux  $\xi, \eta, \zeta$  de l'équation (34) et nous pouvons alors écrire  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$  pour  $x, y, z$  à la condition de remplacer les  $m_x, m_y, m_z$ , par les  $M_x, M_y, M_z, j$ . Cela donne

$$(57) \quad \begin{aligned} j(j-h)(\mu_z + i[j, \mu_z])(\lambda_z - i[j, \lambda_z]) \\ (j_2^2 - p^2)(\mu_x \lambda_x + \mu_y \lambda_y + \mu_z \lambda_z) + ihM_z(\mu_x \lambda_y - \mu_y \lambda_x) \\ - ij_2 \{M_x(\mu_y \lambda_z - \mu_z \lambda_y) + M_y(\mu_z \lambda_x - \mu_x \lambda_z)\}. \end{aligned}$$

Maintenant

$$\begin{aligned} \mu_x \lambda_x + \mu_y \lambda_y + \mu_z \lambda_z &= \sum_{xyz} (m'_z m_y - m'_y m_z)(M_y z - M_z y - ihx) \\ &= \sum_{xyz} \{(m'_z m_y - m'_y m_z)M_y - (m'_x m_z - m'_z m_x)M_x \\ &\quad - ih(m'_y m_x - m'_x m_y)\}z \\ &= \sum_{xyz} \{m'_z(m_x M_x + m_y M_y + m_z M_z) \\ &\quad - (m'_x M_x + m'_y M_y + m'_z M_z)m_z\}z \\ &= \sum_{xyz} \{(m_x M_x + m_y M_y + m_z M_z)m'_z \\ &\quad + m_x(m'_z M_x - M_x m'_z) + m_y(m'_z M_y - M_y m'_z)\}z \\ &= \mathbf{m} \cdot \mathbf{M} \mathbf{m}' \cdot \mathbf{q} + i\mathbf{h}\mu \cdot \mathbf{q}. \end{aligned}$$

Également

$$\begin{aligned} \mu_x \lambda_y - \mu_y \lambda_x &= \mu_x(xM_z - M_x z) - \mu_y(M_y z - yM_z) \\ &= (\mu_x x + \mu_y y + \mu_z z)M_z - (\mu_x M_x + \mu_y M_y + \mu_z M_z)z \\ &= \mu \cdot \mathbf{q} M_z, \end{aligned}$$

et de façon similaire

$$\begin{aligned} \mu_y \lambda_z - \mu_z \lambda_y &= \mu \cdot q M_x, \\ \mu_z \lambda_x - \mu_x \lambda_z &= \mu \cdot q M_y, \end{aligned}$$

alors que

$$\begin{aligned} \mu \cdot q &= \sum_{xyz} (m_y m'_z - m_z m'_y)x = \sum_{wyz} (m_y x - m_x y)m'_z \\ &= k[k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}'] - \frac{1}{2} ih \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' \end{aligned}$$

de (83).

En utilisant ces résultats et le fait que  $M_x, M_y, M_z$ , commutent avec  $\mu \cdot q$  (puisqu'ils commutent avec  $k$  et avec  $q \cdot m'$ ), l'équation (57) devient

$$\begin{aligned}
& j(j-h)(\mu_z + i[j, \mu_z])(\lambda_z - i[j, \lambda_z]) \\
&= (j_2^2 - p^2)(\mathbf{m} \cdot \mathbf{M} \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' + ih\mu \cdot \mathbf{q}) + i\{hM_z^2 - j_2(M_x^2 + M_y^2)\}\mu \cdot \mathbf{q} \\
&= (j_2^2 - p^2)(\mathbf{m} \cdot \mathbf{M} \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' + ih\mu \cdot \mathbf{q} - ih_1\mu \cdot \mathbf{q}) \\
&= \frac{1}{2}(j_2^2 - p^2)\{(j_1j_2 + k^2 - k'^2)\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' \\
&\quad - 2ij_2(k[k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}'] - \frac{1}{2}ih\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}')\} \\
&= \frac{1}{2}(j_2^2 - p^2)\{(k + k' + j_2)(k - k' + j_2)(\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' - i[k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}']) \\
&\quad - (k + k' - j_2)(-k + k' + j_2)(\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' + i[k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}'])\}.
\end{aligned}$$

Maintenant en substituant aux  $\mu_z + i[j, \mu_z]$ ,  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' - i[k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}']$  et  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' + i[k, \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}']$  leur valeur donnée par (51) et (52).

Après l'élimination de certain facteurs et en prenant le  $e^{i\psi}$  du côté droit, on obtient

$$(58) \quad \lambda_z - i[j, \lambda_z] = r \frac{(j_1^2 - p^2)^{\frac{1}{2}} j_1^{\frac{1}{2}}}{j^{\frac{1}{2}}(j+h)^{\frac{1}{2}}} \{F_{+1}e^{-i(\theta+\psi)} - F'_{+1}e^{i(\theta-\phi)}\},$$

où

$$\begin{aligned}
F_{+1} &= \frac{1}{4}(k + k' + j + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(k - k' + j + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(k + k' + j + \frac{3}{2}h)^{\frac{1}{2}}(k - k' + j + \frac{3}{2}h)^{\frac{1}{2}} \\
&\quad \div (j + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}k^{\frac{1}{2}}(k+h)^{\frac{1}{2}},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F'_{+1} &= \frac{1}{4}(k + k' - j - \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(-k + k' + j + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(k + k' - j - \frac{3}{2}h)^{\frac{1}{2}}(-k + k' + j + \frac{3}{2}h)^{\frac{1}{2}} \\
&\quad \div (j + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}k^{\frac{1}{2}}(k-h)^{\frac{1}{2}}.
\end{aligned}$$

De façon similaire, on peut montrer que

$$(59) \quad \lambda_z + i[j, \lambda_z] = r \frac{(j_2^2 - p^2)^{\frac{1}{2}} j_2^{\frac{1}{2}}}{j^{\frac{1}{2}}(j+h)^{\frac{1}{2}}} \{F'_{-1}e^{i(\theta+\psi)} - F_{-1}e^{-i(\theta-\psi)}\}$$

où  $F'_{-1}, F_{-1}$  sont les quantités obtenues en écrivant  $-h$  pour  $h$  dans  $F_{+1}, F'_{+1}$ , respectivement.

Également de (52)

$$(60) \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' = r(j_1j_2/j)^{\frac{1}{2}}(F_0e^{-i\theta} + F'_0e^{i\theta})$$

où

$$\begin{aligned}
F_0 &= \frac{1}{4}j^{\frac{1}{2}}(k + k' + j + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(k + k' - j + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(k - k' + j + \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}}(-k + k' + j - \frac{1}{2}h)^{\frac{1}{2}} \\
&\quad \div j_1^{\frac{1}{2}}j_2^{\frac{1}{2}}k^{\frac{1}{2}}(k+h)^{\frac{1}{2}}
\end{aligned}$$

et  $F'_0$  est la quantité obtenue en écrivant  $-h$  pour  $h$  dans  $F_0$ .

De (56)

$$\begin{aligned}
j[j, \lambda_z] &= M_y(M_yz - yM_z) - M_x(xM_z - M_xz) + \frac{1}{2}ih\lambda_z \\
&= (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2)z - (M_x x + M_y y + M_z z)M_z + \frac{1}{2}ih\lambda_z.
\end{aligned}$$

Par conséquent

$$j_1 j_2 z = \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' p - \frac{1}{2} i h \lambda_z + j [j, \lambda_z].$$

ou

$$(61) \quad z = \frac{p}{j_1 j_2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' + \frac{1}{2} i \frac{1}{j_1} (\lambda_z - i [j, \lambda_z]) - \frac{1}{2} i \frac{1}{j_2} (\lambda_z + i [j, \lambda_z]).$$

On a également

$$\begin{aligned} (x + iy)(M_x - iM_y) &= xM_x + yM_y + i(yM_x - xM_y) \\ &= \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' - pz + i(\lambda_z - ihz) \\ &= \frac{j_1 j_2 - p(p - h)}{j_1 j_2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' + \frac{1}{2} i \frac{j_1 - (p - h)}{j_1} (\lambda_z - i [j, \lambda_z]) \\ &\quad + \frac{1}{2} i \frac{j_2 + (p - h)}{j_2} (\lambda_z + i [j, \lambda_z]) \end{aligned}$$

en utilisant (61). Maintenant, prenons le facteur  $(M_x - iM_y)$  du côté droit et substituons sa valeur à  $(M_x - iM_y)^{-1}$  dans les équations (32), notamment,  $(j^2 - p^2)^{-\frac{1}{2}} e^{i\phi}$ . Le résultat après réarrangement des facteurs est

$$(62) \quad x + iy = \left\{ \frac{(j^2 - p^2)^{\frac{1}{2}}}{j^2 - \frac{1}{4} h^2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}' + \frac{1}{2} i \frac{(j - p + \frac{3}{2} h)^{\frac{1}{2}}}{j_1 (j + p + \frac{1}{2} h)^{\frac{1}{2}}} (\lambda_z - i [j, \lambda_z]) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} i \frac{(j + p - \frac{3}{2} h)^{\frac{1}{2}}}{j_2 (j - p - \frac{1}{2} h)^{\frac{1}{2}}} (\lambda_z + i [j, \lambda_z]) \right\} e^{i\phi}.$$

Pour obtenir les développements de Fourier de  $x/r, y/r, z/r$ , il est maintenant seulement nécessaire de substituer aux facteurs  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}'$ ,  $\lambda_z - i [j, \lambda_z]$ , et  $\lambda_z + i [j, \lambda_z]$  dans (61) et (62), leur valeur donnée par (60), (58) et (59). Les rapports des amplitudes obtenus de cette manière sont maintenant en parfait accord avec ceux obtenus précédemment par Kronig et al.<sup>7</sup> au moyen de certaines suppositions spécifiques, et en accord parfait avec l'expérience. Les  $F_{+1}, F_{-1}, F_0$  du présent article sont proportionnels aux racines carrées des  $F_{+1}, F_{-1}, \frac{1}{2} F_0$  de Kronig.

Mes remerciements vont à M. R. H. Fowler, F.R.S., pour ses critiques et aide dans l'écriture de cet article.

## Résumé.

La nouvelle mécanique quantique dans laquelle intervient l'algèbre non-commutative est appliquée au problème d'un certain nombre d'électrons se déplaçant dans un champ de force approximativement central, une transformation de contact étant obtenue pour un ensemble de variables qui incluent les  $k$  pour chaque électron et les  $j$  du système global. On trouve que  $k$  n'est pas égal à  $m$ , la valeur du moment angulaire de l'électron, comme dans la théorie classique, mais doit être reliée à  $m$  par la formule  $m^2 = (k + \frac{1}{2} h)(k - \frac{1}{2} h)$ , et une relation similaire est respectée entre  $j$  et le moment angulaire résultant du système global.

On montre que la théorie donne les valeurs limites correctes pour les  $j$  du résultant de deux

7. Kronig, Zeits. f. Phys., vol. 31, p. 885 (1925); Sommerfeld et Hönl, Sitz. d. Preuss. Akademie, p. 141 (1925); Russell, Proc. Nat. Academy Sciences, U.S.A., vol. 11, p. 314 (1925).

moments angulaires dont les  $k$  sont donnés, et donne également la  $g$ -formule correcte pour les niveaux d'énergie d'un atome dans un champ magnétique faible sous la supposition de l'anomalie magnétique usuelle du noyau de l'atome. La théorie fournit également les résultats de Kronig pour les intensités relatives des lignes d'un multiplet et leurs composants dans un champ magnétique faible.

# Sur la théorie de la mécanique quantique

## P. A. M. Dirac

### 1. Introduction et résumé.

La nouvelle mécanique de l'atome introduite par Heisenberg<sup>1</sup> peut être basée sur la supposition que les variables qui décrivent un système dynamique n'obéissent pas à la loi commutative de la multiplication, mais vérifient à la place certaines conditions quantiques. On peut établir une théorie en ne sachant rien des variables dynamiques si ce n'est les lois algébriques auxquelles elles sont soumises, et on peut montrer qu'elles peuvent être représentées par des matrices à chaque fois qu'un ensemble de variables uniformisantes existe pour le système dynamique.<sup>2</sup> On peut montrer pourtant (voir § 3), qu'il n'y a pas d'ensemble de variables uniformisantes pour un système contenant plus d'un électron, de telle façon que la théorie ne peut pas progresser beaucoup en suivant ce genre de voie.

Un nouveau développement de la théorie a été donné récemment par Schrödinger.<sup>3</sup> En partant de l'idée qu'un système atomique ne peut pas être représenté par une trajectoire, i.e., par un point bougeant dans l'espace des coordonnées, mais doit être représenté par une onde dans l'espace, Schrödinger obtient d'un principe de variation une équation différentielle que la fonction d'onde doit satisfaire. Cette équation différentielle s'avère être très liée à l'équation de l'Hamiltonien qui spécifie le système, notamment, si

$$H(q_r, p_r) - W = 0$$

est l'équation de l'Hamiltonien du système, quand les  $q_r$ ,  $p_r$  sont les variables canoniques, alors l'équation d'onde pour  $\psi$  est

$$(1) \quad \left\{ H \left( q_r, ih \frac{\partial}{\partial q_r} \right) - W \right\} \psi = 0$$

où  $h$  est  $(2\pi)^{-1}$  fois la constante de Planck habituelle. Chaque moment  $p_r$  dans  $H$  est remplacé par l'opérateur  $ih\partial/\partial q_r$ , et est supposé opérer sur tout ce qui apparaît sur son côté droit dans le terme dans lequel il apparaît. Schrödinger prend la valeur du paramètre  $W$  pour laquelle il existe un  $\psi$  satisfaisant (1) qui est continue, à valeur unique et bornée sur la totalité du  $q$ -espace pour représenter les niveaux d'énergie du système, et montre que quand la solution générale de (1) est connue, les matrices représentant les  $p_r$  et les  $q_r$  peuvent facilement être obtenues, respectant toutes les conditions qu'elles doivent satisfaire selon la mécanique des matrices d'Heisenberg, et consistantes avec les niveaux d'énergie précédemment trouvés. L'équivalence mathématique des théories est ainsi établie.

Dans le présent article, la théorie de Schrödinger est considérée dans le § 2 d'un point de vue légèrement plus général, dans lequel le temps  $t$  et son moment conjugué  $-W$  sont traités depuis le début sur le même pied que les autres variables. Une méthode plus générale, nécessitant seulement

---

P. A. M. Dirac, Lycée St. John, Cambridge. (Communiqué par R. H. Fowler, F.R.S., Reçu le 26 Août 1926.)  
traduction Denise Vella-Chemla, janvier 2021.

1. Voir plusieurs articles de Born, Heisenberg et Jordan, Zeits. f. Phys., à partir du vol. 33.

2. Roy. Soc. Proc., A, vol. 110, p. 561 (1926).

3. Voir les articles variés dans les Ann. d. Phys., en commençant par le vol. 79, p. 361 (1926).

de l'algèbre symbolique élémentaire, d'obtenir des représentations matricielles des variables dynamiques est fournie.

Au § 3, on considère le problème d'un système contenant plusieurs particules semblables, tel qu'un atome avec plusieurs électrons. Si les positions de deux des électrons sont interchangées, le nouvel état de l'atome est physiquement indistinguable de l'état original. Dans un tel cas, on s'attendrait à ne pouvoir représenter par des matrices que les fonctions symétriques des coordonnées de tous les électrons. On trouve que cela permet d'obtenir deux solutions du problème satisfaisant toutes les conditions nécessaires, et la théorie est incapable de décider laquelle des deux est correcte. Une des solutions amène au principe de Pauli selon lequel pas plus d'un électron ne peut être sur une orbite donnée, et l'autre, quand elle est appliquée au problème analogue du gaz parfait, amène à la mécanique statistique d'Einstein-Bose.

L'effet d'une perturbation arbitraire d'un système atomique est étudié au § 5 à l'aide d'une nouvelle supposition. La théorie est appliquée à l'absorption et à l'émission stimulée de radiation par un atome. Une généralisation de la description du phénomène par les coefficients B d'Einstein est obtenue, dans laquelle les phases jouent leur propre rôle. La méthode ne peut pas être appliquée à l'émission spontanée.

## 2. Théorie générale.

Selon le nouveau point de vue introduit par Schrödinger, nous ne laissons plus non spécifiée la nature des variables dynamiques qui décrivent un système atomique, mais nous comptons les  $q$  et les  $t$  comme des variables mathématiques ordinaires (ceci étant permis par le fait qu'elles permutent l'une avec l'autre) et nous appelons  $p$  et  $W$  les opérateurs différentiels

$$(2) \quad p_r = -ih \frac{\partial}{\partial q_r}, \quad -W = -ih \frac{\partial}{\partial t}.$$

À chaque fois qu'un  $p_r$  ou  $W$  intervient dans un terme d'équation, il doit être considéré comme représentant l'opérateur différentiel correspondant agissant sur tout ce qu'il y a à sa droite dans le terme en question. Ainsi, en effectuant cela, on peut réduire n'importe quelle fonction de  $p$ ,  $q$ ,  $W$  et  $t$  à une fonction des  $q$  et  $t$  seulement.

Les relations (2) nécessitent que soient effectuées deux modifications évidentes dans l'algèbre gouvernant les variables dynamiques. D'abord, seules les fonctions rationnelles entières des  $p$  et  $W$  ont un sens, et ensuite, on peut multiplier une équation par un facteur (intégral selon les  $p$  et  $W$ ) du côté gauche, mais on ne peut pas, en général, multiplier par un facteur du côté droit. Ainsi, si on donne l'équation  $a = b$ , on peut inférer d'elle que  $Xa = Xb$ , où  $X$  est quelconque, mais on ne peut pas en déduire que  $aX = bX$ .

Il y a, pourtant, certaines équations  $a = b$  pour lesquelles il est vrai que  $aX = bX$  pour tout  $X$ , et nous appelons ces équations des identités. Les conditions quantiques

$$q_r p_s - p_s q_r = ih \delta_{rs}, \quad p_r p_s - p_s p_r = 0,$$

avec les relations similaires dans lesquelles interviennent  $-W$  et  $t$ , sont des identités, comme il peut facilement être vérifié (et cela a été vérifié par Schrödinger) que les relations

$$(q_r p_s - p_s q_r)X = ih\delta_{rs}X,$$

etc., sont vérifiées pour tout  $X$ . Ces relations constituent la principale justification des hypothèses (2).

Si  $a = b$  est une identité, nous pouvons déduire, puisque  $aX = bX$  et  $Xa = Xb$ , que

$$aX - Xa = bX - Xb,$$

ou

$$[a, X] = [b, X].$$

Par conséquent, nous pouvons égaler le crochet de Poisson de n'importe quel côté d'une identité avec une quantité arbitraire, et ainsi notre identité quantique est l'analogie d'une identité de la théorie classique. Nous supposons que l'équation générale  $xy - yx = ih[x, y]$  et que les équations du mouvement d'un système dynamique sont des identités.

Un système dynamique est spécifié par une équation hamiltonienne entre les variables

$$(3) \quad H(q_r, p_r, t) - W = 0,$$

ou plus généralement

$$(4) \quad F(q_r, p_r, t, W) = 0,$$

et les équations du mouvement sont

$$dx/ds = [x, F],$$

où  $x$  est n'importe quelle fonction des variables dynamiques, et  $s$  est une variable qui dépend de la forme dans laquelle (4) est écrite, et en particulier, vaut juste  $t$  si (4) est écrite sous la forme (3). Dans la nouvelle théorie, on considère l'équation

$$(4) \quad F\psi = 0,$$

qui, si l'on choisit  $\psi$  comme étant une fonction des variables  $q$  et  $t$  seulement, est une équation différentielle ordinaire pour  $\psi$ . De la solution générale de l'équation différentielle, les matrices qui constituent la solution du problème mécanique peuvent être trouvées très facilement.

Puisque (5) est linéaire en  $\psi$ , sa solution générale est de la forme

$$(6) \quad \psi = \sum c_n \psi_n,$$

où les  $c_n$  sont des constantes arbitraires et les  $\psi_n$  constituent un ensemble de solutions indépendantes, qu'on peut appeler fonctions propres. Seules les solutions qui sont continues, à valeur unique, et bornées sur la totalité du domaine des  $q$  et  $t$  sont reconnues par la théorie. Plutôt qu'un ensemble discret de fonctions propres  $\psi_n$ , on peut avoir un ensemble continu  $\psi(\alpha)$ , dépendant d'un paramètre  $\alpha$ , et vérifiant l'équation différentielle pour toutes les valeurs de  $\alpha$  dans un certain domaine, auquel cas, la somme dans (6) doit être remplacée par une intégrale  $\int c_\alpha \psi(\alpha) d\alpha$ <sup>4</sup>, ou à la fois un ensemble discret et un ensemble continu peuvent advenir ensemble. Pour la définition, pourtant, nous écrivons seulement la somme discrète explicitement dans le travail ci-dessous.

---

4. La solution générale peut contenir des quantités, comme  $\psi_a$  et  $\partial\psi_a/\partial a$ , qui vérifient l'équation différentielle (5), mais qui ne peuvent strictement être mises sous la forme  $\int c_a \psi_a da$ , bien qu'on puisse les voir comme les limites de séries de quantités qui sont de cette forme.

Nous allons maintenant montrer que toute constante d'intégration du système dynamique (soit la première intégrale soit la seconde intégrale) peut être représentée par une matrice dont les éléments sont des constantes, une colonne et une ligne de la matrice correspondant à chaque fonction propre  $\psi_n$ . Soit  $a$  une constante d'intégration d'un tel système, i.e., une fonction des variables dynamiques telle que  $[a, F] = 0$  identiquement. On a la relation

$$Fa = aF,$$

que nous pouvons multiplier par  $\psi_n$  du côté droit, puisque c'est une identité. Nous obtenons ainsi

$$Fa\psi_n = aF\psi_n = 0,$$

puisque  $F\psi_n = 0$  (bien que non identiquement). Par conséquent  $a\psi_n$  est une solution de l'équation différentielle (5), de telle façon qu'elle peut être développée sous la forme (6), i.e.,

$$a\psi_n = \sum_m \psi_m a_{mn},$$

où les  $a_{mn}$  sont des constantes. Nous prenons comme quantités  $a_{mn}$  les éléments de la matrice qui représente  $a$ . La règle de multiplication matricielle est vérifiée puisque, si  $b$  est une autre constante d'intégration du système, on a

$$ab\psi_n = a \sum_m \psi_m b_{mn} = \sum_{mk} \psi_k a_{km} b_{mn},$$

et également

$$ab\psi_n = \sum_k \psi_k (ab)_{kn},$$

de telle façon que

$$(ab)_{kn} = \sum_m a_{km} b_{mn}.$$

Comme exemple de constante d'intégration du système dynamique, on peut prendre la valeur  $x(t_0)$  qu'une fonction arbitraire  $x$  des  $p, q, W$  et  $t$  prend à un instant donné  $t = t_0$ . La matrice qui représente  $x(t_0)$  consistera en éléments dont chacun est une fonction de  $t_0$ . En écrivant  $t$  pour  $t_0$ , nous voyons qu'une fonction arbitraire des variables dynamiques  $x(t)$ , ou simplement  $x$ , peut être représentée par une matrice dont les éléments sont des fonctions de  $t$  seulement.

La représentation matricielle que nous avons obtenue n'est pas unique, puisque tout ensemble de fonctions propres indépendantes  $\psi_n$  convient. Pour obtenir les matrices de la mécanique quantique originale de Heisenberg, nous devons choisir les  $\psi_n$  d'une façon particulière. Nous pouvons toujours, par une transformation linéaire, obtenir un ensemble de  $\psi_n$  qui rend diagonale la matrice représentant toute constante d'intégration du système dynamique donnée. Supposons maintenant que l'Hamiltonien  $F$  ne contienne pas explicitement le temps, de telle façon que  $W$  est une constante du système, et est l'énergie, et choisissons  $\psi_n$  de façon à rendre diagonale la matrice représentant  $W$ , i.e., de telle façon à rendre

$$(7) \quad W\psi_n = W_n\psi_n,$$

où  $W_n$  est une constante numérique. Dénotons par  $x$  n'importe quelle fonction des variables dynamiques *dans lesquelles le temps n'intervient pas explicitement*, et posons

$$x\psi_n = \sum_m x_{mn}\psi_m,$$

où les  $x_{mn}$  sont des fonctions du temps uniquement. Nous allons montrer maintenant que les  $x_{mn}$  ne sont pas de la forme

$$(8) \quad x_{mn} = a_{mn} e^{i(W_m - W_n)t/h},$$

où les  $a_{mn}$  sont des constantes, comme dans la théorie d'Heisenberg. On a

$$(9) \quad \begin{aligned} Wx\psi_n &= \sum_m Wx_{mn}\psi_m \\ &= \sum_m (Wx_{mn} - x_{mn}W)\psi_m + \sum_m x_{mn}W\psi_m \\ &= \sum_m ih\dot{x}_{mn}\psi_m + \sum_m x_{mn}W_m\psi_m. \end{aligned}$$

Également, puisque  $x$  ne contient pas  $t$  explicitement,

$$(10) \quad \begin{aligned} Wx\psi_n &= xW\psi_n = xW_n\psi_n = W_nx\psi_n \\ &= W_n \sum_m x_{mn}\psi_m. \end{aligned}$$

En égalant les coefficients de  $\psi_m$  dans (9) et (10), on obtient

$$ih\dot{x}_{mn} = x_{mn}(W_n - W_m),$$

ce qui montre que  $x_{mn}$  est de la forme (8).

Nous avons ainsi montré que si les  $\psi_n$  sont choisis de cette manière, les matrices satisfont toutes les conditions de la mécanique matricielle de Heisenberg, exceptée la condition que les matrices qui représentent les quantités doivent être hermitiennes (i.e., doivent avoir leurs  $mn$  et  $nm$  qui sont des quantités imaginaires conjuguées). Il ne semble pas y avoir une preuve générale que c'est effectivement le cas, car la preuve devrait utiliser le fait que les  $\psi_n$  sont bornés. Il est facile de démontrer le cas particulier dans lequel la matrice représentant  $W$  est hermitienne, i.e., lorsque les  $W_n$  sont réels, puisque de (7), les  $\psi_n$  doivent être de la forme

$$\psi_n = u_n e^{-iW_n t/h},$$

où  $u_n$  est indépendant de  $t$ , et si  $W_n$  contient une partie imaginaire,  $\psi_n$  ne devrait pas rester borné lorsque  $t$  devient infini. En général, les matrices représentant des quantités réelles devraient être hermitiennes seulement si les constantes numériques arbitraires par lesquelles les  $\psi_n$  peuvent être multipliés sont choisies d'une façon particulière.

On peut voir une fonction propre  $\psi_n$  comme étant associée à des valeurs numériques définies pour certaines constantes d'intégration du système. Ainsi, si nous trouvons des constantes d'intégration  $a, b, \dots$  telles que

$$(11) \quad a\psi_n = a_n\psi_n, \quad b\psi_n = b_n\psi_n, \dots$$

où  $a_n, b_n, \dots$  sont des constantes numériques, nous pouvons dire que les  $\psi_n$  représentent un état du système dans lequel  $a, b, \dots$  prennent les valeurs numériques  $a_n, b_n, \dots$  (Noter que  $a, b, \dots$  doivent commuter pour que (11) soit possible.). De cette manière, nous pouvons avoir des fonctions propres représentant des états stationnaires d'un système atomique avec des valeurs définies pour l'énergie, le moment angulaire, et d'autres constantes d'intégration.

On devrait noter que le choix du temps  $t$  qui apparaît comme variable dans les éléments des matrices représentant des quantités variables est assez arbitraire, et que toute fonction de  $t$  et des  $q$  qui croît devrait le faire régulièrement. Pour déterminer précisément la radiation émise par le système dans la direction de l'axe des  $x$ , on devrait utiliser  $(t - x/c)$  plutôt que  $t^5$ . Il est probable que la représentation d'une constante d'intégration du système par une matrice d'éléments constants est

---

5. Roy. Soc. Proc., A, vol. 111, p. 405 (1926).

plus fondamentale que la représentation d'une quantité variable par une matrice dont les éléments sont des fonctions d'une variable telle que  $t$  ou  $(t-x/c)$ . Il semblerait qu'il soit possible de construire une théorie électromagnétique dans laquelle les potentiels du champ en un point donné  $x_0, y_0, z_0, t_0$  dans l'espace-temps sont représentés par des matrices d'éléments constants qui sont des fonctions de  $x_0, y_0, z_0, t_0$ .

### 3. Systèmes contenant plusieurs particules similaires

Dans la mécanique matricielle d'Heisenberg, on suppose que les éléments des matrices qui représentent les variables dynamiques déterminent les fréquences et les intensités des composants de la radiation émise. La théorie permet par conséquent de calculer juste les quantités qui sont importantes d'un point de vue physique, et ne donne pas d'information à propos des quantités comme les fréquences orbitales que l'on ne pourra jamais espérer mesurer expérimentalement. Nous devrions nous attendre à ce que cette caractéristique très satisfaisante perdue dans les développements ultérieurs de la théorie.

Considérons maintenant un système qui contient deux particules similaires ou davantage, disons, pour prendre un exemple précis, un atome avec deux électrons. Dénotons par  $(mn)$  cet état de l'atome dans lequel un électron est sur une orbite étiquetée par  $m$ , et l'autre sur une orbite étiquetée par  $n$ .

La question se pose de savoir si les deux états  $(mn)$  et  $(nm)$ , qui sont physiquement indistingables puisqu'ils diffèrent seulement par l'échange des deux électrons doivent être comptés comme deux états différents ou comme un seul état, i.e., donnent-ils naissance à deux colonnes et lignes dans les matrices ou seulement à une? Si la première alternative est correcte, alors la théorie devrait permettre de calculer les intensités dues aux deux transitions  $(mn) \rightarrow (m'n')$  et  $(mn) \rightarrow (n'm')$  séparément, puisque l'amplitude correspondant à chacun d'elles devrait être donnée par un élément défini dans la matrice représentant la polarisation totale. Les deux transitions sont, pourtant, physiquement indistingables, et seule la somme des intensités pour les deux ensemble devrait pouvoir être déterminée expérimentalement. Par conséquent, pour garder cette caractéristique essentielle de la théorie qui devrait permettre le calcul seulement pour des quantités observables, on doit adopter la seconde alternative qui est que  $(mn)$  et  $(nm)$  ne comptent que pour un état seulement.

Cette alternative, pourtant, amène également des difficultés. La symétrie entre les deux électrons nécessite que l'amplitude associée à la transition  $(mn) \rightarrow (m'n')$  de  $x_1$  une coordonnée de l'un des électrons, devrait égaler l'amplitude associée à la transition  $(nm) \rightarrow (n'm')$  de  $x_2$ , la coordonnée correspondante de l'autre électron, i.e.,

$$(12) \quad x_1(mn ; m'n') = x_2(nm ; n'm').$$

Si nous comptons maintenant  $(mn)$  et  $(nm)$  comme définissant tous deux les mêmes colonne et ligne des matrices, et similairement pour  $(m'n')$  et  $(n'm')$ , l'équation (12) montre que chaque élément de la matrice  $x_1$  égale l'élément correspondant de la matrice  $x_2$ , de telle sorte que nous devrions avoir l'équation matricielle

$$x_1 = x_2.$$

Cette relation est évidemment impossible, puisque, entre autres choses, elle est inconsistante avec

les conditions quantiques. Nous devons inférer que les fonctions assymétriques des coordonnées (et des moments) des deux électrons ne peuvent être représentées par des matrices. Les fonctions symétriques, telles que la polarisation totale de l'atome, peuvent être considérées comme étant représentées par des matrices sans inconsistance, et ces matrices sont par elles-mêmes suffisantes pour déterminer toutes les propriétés physiques du système.

Une conséquence de ces considérations est que la théorie d'uniformisation des variables introduite par l'auteur ne peut plus s'appliquer. Cela est dû au fait que, correspondant à toute transition  $(mn) \rightarrow (m'n')$ , il devrait y avoir un terme  $e^{i(aw)}$  dans les développements de Fourier, et nous devrions obliger à ce qu'il n'y ait là qu'un seul état,  $(m''n'')$ , disons, tel que le même terme  $e^{i(aW)}$  correspond à la transition  $(m'n') \rightarrow (m'',n'')$  et  $e^{2i(aW)}$  correspond à  $(mn) \rightarrow (m''n'')$ . Si les  $m$  et les  $n$  sont des nombres quantiques, et que nous prenons le cas d'un nombre quantique par électron pour garantir la définition, nous devrions avoir

$$m'' - m' = m' - m, \quad n'' - n' = n' - n.$$

Puisque, pourtant, l'état  $(m'n')$  pourrait aussi bien être appelé l'état  $(n'm')$ , on pourrait aussi bien prendre

$$m'' - n' = n' - m, \quad n'' - m' = m' - n,$$

qui donnerait un état différent  $(m''n'')$ . Il n'y a donc pas d'état unique  $(m''n'')$  que la théorie des variables uniformisantes nécessite.

Si nous négligeons l'interaction entre deux électrons, alors nous pouvons obtenir les fonctions propres de l'atome tout entier simplement en multipliant les fonctions propres pour un électron quand il existe tout seul dans l'atome par les fonctions propres de l'autre électron tout seul, et en prenant la même variable de temps pour chacun<sup>6</sup>. Par conséquent, si  $\psi_n(x, y, z, t)$  est la fonction propre pour un seul électron sur l'orbite  $n$ , alors la fonction propre pour l'atome entier dans l'état  $(mn)$  est

$$\psi_m(x_1, y_1, z_1, t)\psi_n(x_2, y_2, z_2, t) = \psi_m(1)\psi_n(2),$$

disons, où  $x_1, y_1, z_1$  et  $x_2, y_2, z_2$  sont les coordonnées des deux électrons et  $\psi(r)$  signifie  $\psi(x_r, y_r, z_r, t)$ . La fonction propre  $\psi_m(2)\psi_n(1)$ , pourtant, correspond aussi au même état de l'atome si nous comptons les états  $(mn)$  et  $(nm)$  comme identiques. Mais deux fonctions propres indépendantes doivent donner naissance à deux lignes et colonnes dans les matrices. Si nous devons avoir seulement une ligne et une colonne dans les matrices correspondant à la fois à  $(mn)$  et  $(nm)$ , nous devons trouver un ensemble de fonctions propres de la forme

$$\psi_{mn} = a_{mn}\psi_m(1)\psi_n(2) + b_{mn}\psi_m(2)\psi_n(1),$$

où les  $a_{mn}$  et les  $b_{mn}$  sont constants, dont l'ensemble doit contenir seulement une  $\psi_{mn}$  correspondant à la fois à  $(mn)$  et  $(nm)$ , et doit être suffisant pour permettre d'obtenir la matrice représentant la fonction symétrique  $A$  des deux électrons. Cela signifie que  $\psi_{mn}$  doit être choisi de telle façon que  $A$  compte le nombre de fois où chaque  $\psi_{mn}$  peut être développé en fonction des  $\psi_{mn}$  choisis dans la forme

$$(13) \quad A\psi_{mn} = \sum_{m'n'} \psi_{m'n'} A_{m'n'.mn},$$

---

6. La même variable temps  $t$  doit être prise pour chacun des deux en raison du fait que nous pouvons écrire l'équation de l'Hamiltonien pour le système complet :  $H(1) + H(2) - W = 0$ , où  $H(1)$  et  $H(2)$  sont les Hamiltoniens pour les deux électrons séparément, de telle façon qu'il y a un temps commun conjugué à moins l'énergie  $W$ .

dans laquelle les  $A_{m'n'.mn}$  sont des constantes ou des fonctions du temps seulement.

Il y a deux manières de choisir l'ensemble des  $\psi_{mn}$  pour satisfaire les conditions. Nous pouvons soit prendre  $a_{mn} = b_{mn}$ , ce qui fait de chaque  $\psi_{mn}$  une fonction symétrique des deux électrons, de telle façon que le côté gauche de l'égalité (13) sera symétrique et que seules les fonctions propres symétriques seront nécessaires pour le développement, ou bien nous pouvons prendre  $a_{mn} = -b_{mn}$ , ce qui rend  $\psi_{mn}$  anti-symétrique, de telle façon que le côté gauche de (13) sera anti-symétrique et que seules les fonctions anti-symétriques seront requises pour son développement. Par conséquent, les fonctions propres symétriques seules donnent une solution complète du problème. La théorie à présent est incapable de décider quelle solution est la solution correcte. Nous sommes capables d'obtenir des solutions du problème qui utilisent des fonctions propres en nombre moindre que le nombre total possible de fonctions propres, au détriment d'être capable de représenter seulement les fonctions symétriques des deux électrons par des matrices.

Ces résultats peuvent évidemment être développés pour n'importe quel nombre d'électrons. Pour  $r$  électrons n'interagissant pas, de coordonnées  $x_1, y_1, z_1, \dots, x_r, y_r, z_r$ , les fonctions propres symétriques sont

$$(14) \quad \sum_{a_1, \dots, a_r} \psi_{n_1}(\alpha_1) \psi_{n_2}(\alpha_2) \dots \psi_{n_r}(\alpha_r),$$

où  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r$  est n'importe quelle permutation des entiers  $1, 2, \dots, r$ , alors que celles qui sont anti-symétriques peuvent être écrites sous la forme du déterminant suivant

$$(15) \quad \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(1), & \psi_{n_1}(2), & \dots & \psi_{n_1}(r) \\ \psi_{n_2}(1), & \psi_{n_2}(2), & \dots & \psi_{n_2}(r) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{n_r}(1), & \psi_{n_r}(2), & \dots & \psi_{n_r}(r) \end{vmatrix}$$

S'il y a interaction entre les électrons, il y aura à nouveau des fonctions propres symétriques et anti-symétriques, bien qu'elles ne puissent plus être mises dans ces formes simples. Dans tous les cas, les symétriques seules ou les anti-symétriques seules donnent une solution complète du problème.

Une fonction propre anti-symétrique s'évanouit identiquement quand deux des électrons sont sur la même orbite. Cela signifie que dans la solution du problème avec des fonctions propres anti-symétriques, il peut ne pas y avoir d'état stationnaire avec deux électrons ou plus sur la même orbite, ce qui est juste le principe d'exclusion de Pauli.<sup>7</sup> La solution avec des fonctions propres symétriques, d'un autre côté, permet à n'importe quel nombre d'électrons d'être sur la même orbite, de telle façon que cette solution ne peut être une solution correcte pour le problème des électrons dans un atome<sup>8</sup>.

#### 4. Théorie du gaz parfait.

Les résultats de la section précédente s'appliquent à n'importe quel système contenant différentes particules semblables, en particulier à un assemblage de molécules de gaz. Il y aura deux solutions du problème, dans l'une desquelles les fonctions propres sont des fonctions symétriques des coor-

7. Pauli, Zeits. f. Phys., vol. 31, p. 765 (1925).

8. Prof. Born m'a informé du fait que Heisenberg a obtenu indépendamment des résultats équivalents à ceux-ci (Ajouté à la preuve) - voir Heisenberg, 6 Zeit. fur Phys., vol. 38, p. 411 (1926).

données de toutes les molécules, et dans l'autre, ce sont des fonctions anti-symétriques.

L'équation d'onde pour une molécule simple de masse au repos  $m$  se déplaçant librement dans l'espace est

$$\{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 - W^2/c^2 + m^2c^2\}\psi = 0$$

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} - \frac{m^2c^2}{h^2} \right\} \psi = 0,$$

et sa solution est de la forme

$$(16) \quad \psi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} = \exp.i(\alpha_1x + \alpha_2y + \alpha_3z - Et)/h,$$

où  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  et  $E$  sont des constantes vérifiant

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - E^2/c^2 + m^2c^2 = 0.$$

Les fonctions propres (16) représentent un atome ayant des composantes de moment  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  et l'énergie  $E$ .

Nous devons maintenant obtenir une restriction sur les fonctions propres possibles due à la présence des murs limites. On suppose habituellement que la fonction propre ou la fonction d'onde associée à une molécule, s'évanouit sur la frontière, mais on devrait s'attendre à être capable de déduire cela, si c'est vrai, de la théorie générale. Nous supposons comme une généralisation naturelle des méthodes de la section précédente qu'il doit y avoir seulement des fonctions propres juste suffisantes pour que l'on puisse représenter par une matrice toute fonction des coordonnées qui a un sens physique. Supposons pour la définition que chaque molécule soit confinée entre deux limites en  $x = 0$  et  $x = 2\pi$ . Alors seules les fonctions de  $x$  qui sont définies seulement pour  $0 < x < 2\pi$  ont un sens physique et doivent pouvoir être représentées par des matrices (cela nécessitera moins de fonctions propres que si toute fonction de  $x$  devait pouvoir être représentée par une matrice.). Ces fonctions  $f(x)$  peuvent toujours être développées en séries de Fourier de la forme

$$(17) \quad f(x) = \sum_n a_n e^{inx},$$

où les  $a_n$  sont des constantes et les  $n$  sont des entiers. Si nous choisissons dans ces fonctions propres (16) celles pour lesquelles  $\alpha_1/h$  est un entier, alors  $f(x)$  compte le nombre de fois où une fonction propre donnée peut être développée en une série parmi les fonctions propres dont les coefficients sont des fonctions de  $t$  seulement, et par conséquent  $f(x)$  peut être représenté par une matrice. Par conséquent ces fonctions propres choisies sont suffisantes, et peuvent facilement être vues comme étant juste suffisantes, pour la représentation matricielle de toute fonction de  $x$  de la forme (17). Au lieu de choisir ces fonctions propres avec des valeurs entières pour  $\alpha_1/h$ , nous pourrions aussi bien prendre celles avec  $\alpha_1/h$  égal à un demi entier impair ou plus généralement, avec  $\alpha_1/h = n + \varepsilon$ , où  $n$  est un entier et  $\varepsilon$  est n'importe quel nombre réel. La théorie est incapable de décider quels sont les choix corrects. Pour les problèmes statistiques, pourtant, ils mènent tous aux mêmes résultats.

Quand  $y$  et  $z$  sont aussi bornés par  $0 < y < 2\pi, 0 < z < 2\pi$ , on trouve comme nombre d'ondes associé aux molécules dont les énergies sont comprises entre  $E$  et  $E + dE$  la valeur

$$\frac{4\pi}{c^3 h^3} (E^2 - m^2c^4)^{\frac{1}{2}} E dE.$$

Cette valeur est en accord avec la supposition habituelle que la fonction d'onde s'évanouit sur la

frontière. Elle se réduit, quand on néglige la mécanique relativiste, à l'expression familière

$$(18) \quad \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{1}{2}} E_1^{\frac{1}{2}} dE_1,$$

où  $E_1 = E - mc^2$  est l'énergie cinétique. Pour un volume arbitraire de gaz  $V$ , l'expression doit être multipliée par  $V/(2\pi)^3$ .

Pour passer aux fonctions propres pour l'assemblage de molécules, entre lesquelles on suppose qu'il n'y a pas d'interaction, nous multiplions les fonctions propres pour les molécules séparées, et alors nous prenons soit les fonctions propres symétriques, de la forme (14), soit les anti-symétriques, de la forme (15). Nous devons maintenant faire la nouvelle supposition que tous les états stationnaires de l'assemblage (chacun représenté par une fonction propre) ont la même probabilité a priori. Si maintenant nous adoptons la solution du problème dans lequel interviennent des fonctions propres symétriques, nous pouvons trouver que toutes les valeurs pour le nombre de molécules associées à n'importe quelle onde ont la même probabilité a priori, ce qui donne juste la mécanique statistique d'Einstein-Bose<sup>9</sup>. D'un autre côté, nous pourrions obtenir une mécanique statistique différente, si nous adoptons la solution avec les fonctions propres anti-symétriques, de même que nous pourrions alors avoir soit 0 soit 1 molécule associée à chaque onde. La solution avec les fonctions d'ondes symétriques doit être la solution correcte lorsqu'on l'applique à des quanta de lumière, puisque il est connu que la mécanique statistique d'Einstein-Bose mène à la loi de Planck de la radiation du corps noir. La solution avec les fonctions propres anti-symétriques, pourtant, est probablement celle qui est correcte pour des molécules de gaz, puisqu'on sait qu'elle est correcte pour les électrons dans un atome, et que l'on s'attendrait à ce que les molécules ressemblent à des électrons davantage qu'à des quanta de lumière.

Nous allons maintenant traiter, selon les principes bien connus, l'équation d'état du gaz en supposant que la solution avec les fonctions d'ondes anti-symétriques est celle qui est correcte, de telle façon que pas plus d'une molécule ne peut être associée à chaque onde. Divisons les ondes en un certain nombre d'ensembles de façon à ce que les ondes dans chaque ensemble soient associées avec des molécules ayant sensiblement la même énergie. Dénotons par  $A_s$  le nombre d'ondes dans le  $s$ -ième ensemble, et par  $E_s$  l'énergie cinétique d'une molécule associée à l'un d'entre eux. Alors la probabilité qu'une distribution (ou que le nombre de fonctions propres antisymétriques correspondant aux distributions) dans laquelle  $N_s$  molécules sont associées avec des ondes dans le  $s$ -ième ensemble est

$$W = \prod_s \frac{A_s!}{N_s!(A_s - N_s)!},$$

ce qui donne pour l'entropie

$$S = k \log W = k \sum_s \{A_s(\log A_s - 1) - N_s(\log N_s - 1) - A_s - N_s\} [\log(A_s - N_s) - 1].$$

Cela doit être maximum, de telle façon que

$$\begin{aligned} 0 = \delta S &= k \sum_s \{-\log N_s + \log(A_s - N_s)\} \delta N_s \\ &= k \sum_s \log(A_s/N_s - 1) \cdot \delta N_s, \end{aligned}$$

pour toutes les variations  $\delta N_s$  qui laissent le nombre total de molécules  $N = \sum_s N_s$  et l'énergie

---

9. Bose, Zeits. f. Phys., vol. 26, p. 178 (1924); Einstein, Sitzungsber. d. Preuss. Ac., p. 261 (1924) et p. 3 (1925).

totale  $E = \sum_s E_s N_s$  inchangés, de telle façon que

$$\sum_s \delta N_s = 0, \quad \sum_s E_s \delta N_s = 0.$$

Nous obtenons donc

$$\log(A_s/N_s - 1) = \alpha + \beta E_s,$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes, ce qui donne

$$(19) \quad N_s = \frac{A_s}{e^{\alpha + \beta E_s}} + 1.$$

En faisant varier l'énergie totale  $E$  et en mettant  $\delta E/\delta S = T$ , la température, nous trouvons facilement que  $\beta = 1/kT$ , de telle façon que (19) devient

$$N_s = \frac{A_s}{e^{\alpha + E_s/kT} + 1}.$$

Cette formule donne la distribution en énergie des molécules. Dans la théorie d'Einstein-Bose, la formule correspondante est

$$N_s = \frac{A_s}{e^{\alpha + E_s/kT} - 1}.$$

Si le  $s$ -ième ensemble d'ondes contient les ondes associées aux molécules dont les énergies sont comprises entre  $E_s$  et  $E_s + dE_s$ , nous obtenons de (18) [où  $E_s$  signifie maintenant  $E_1$  de l'équation (18)],

$$A_s = 2(2m)^{\frac{1}{2}} E_s^{\frac{1}{2}} dE_s / (2\pi h)^3,$$

où  $V$  est le volume du gaz. Cela donne

$$N = \sum N_s = \frac{2\pi V (2m)^{\frac{1}{2}}}{(2\pi h)^3} \int_0^\infty \frac{E_s^{\frac{1}{2}} dE_s}{e^{\alpha + E_s/kT} + 1}$$

et

$$E = \sum E_s N_s = \frac{2\pi V (2m)^{\frac{1}{2}}}{(2\pi h)^3} \int_0^\infty \frac{E_s^{\frac{3}{2}} dE_s}{e^{\alpha + E_s/kT} + 1}.$$

En éliminant  $\alpha$  de ces deux équations et en utilisant la formule  $PV = \xi E$ , où  $P$  est la pression, ce qui est vérifié pour n'importe quelle mécanique statistique, l'équation d'état peut être obtenue.

Le phénomène de saturation de la théorie d'Einstein-Bose n'advient pas dans la théorie présente. On peut montrer que la chaleur spécifique tend facilement vers 0 lorsque  $T \rightarrow 0$ , plutôt que de d'abord croître jusqu'à ce que le point de saturation soit atteint et ensuite décroître, comme dans la théorie d'Einstein-Bose.

## 5. Théorie des perturbations arbitraires.

Dans cette section, nous considérerons le problème d'un système atomique sujet à une perturbation de l'extérieur (e.g., un champ électromagnétique incident) qui peut varier avec le temps d'une manière arbitraire. Soit l'équation d'onde du système non perturbé

$$(20) \quad (H - W)\psi = 0$$

dans laquelle  $H$  est une fonction des  $p$  et des  $q$  seulement. Sa solution générale est de la forme

$$(21) \quad \psi = \sum_n c_n \psi_n,$$

où les  $c_n$  sont des constantes. Nous supposons que les  $\psi_n$  doivent être choisis de telle façon que l'un d'entre eux est associé à chaque état stationnaire de l'atome, et doit être multiplié par les constantes propres pour que les matrices qui représentent des quantités réelles soient hermitiennes.

Maintenant supposons qu'une perturbation est appliquée, débutant au temps  $t = 0$ . L'équation d'onde pour le système perturbé sera de la forme

$$(22) \quad (H - W + A)\psi = 0,$$

où  $A$  est une fonction des  $p$ , des  $q$  et de  $t$  et est réelle. On montrera qu'on peut obtenir une solution de cette équation de la forme

$$(23) \quad \psi = \sum_n a_n \psi_n,$$

où les  $a_n$  sont des fonctions de  $t$  seulement, qui peut prendre des valeurs arbitraires  $c_n$  à l'instant  $t = 0$ . Nous considérerons que la solution générale (21) de l'équation (20) représente un assemblage d'atomes perturbés dans lequel  $|c_n|^2$  est le nombre d'atomes dans le  $n$ -ième état, et nous assumerons que (23) représente de la même manière un assemblage des atomes perturbés,  $|a_n(t)|^2$  étant le nombre de ceux dans le  $n$ -ième état à n'importe quel instant  $t$ . On prend  $|a_n|^2$  au lieu de n'importe quelle autre fonction de  $a_n$  parce que, comme cela sera montré ultérieurement, cela permet au nombre total d'atomes de rester constant.

La condition que  $\psi$ , défini par l'équation (23), doit satisfaire l'équation (22) est

$$(24) \quad \begin{aligned} 0 &= \sum_n (H - W + A)a_n \psi_n \\ &= \sum_n a_n (H - W + A)\psi_n - i\hbar \sum_n \dot{a}_n \psi_n, \end{aligned}$$

puisque  $H$  et  $A$  commutent avec  $a_n$ <sup>10</sup> alors que  $W a_n = a_n W = i\hbar \dot{a}_n$  identiquement. Supposons que  $A\psi_n$  soit développé sous la forme

$$A\psi_n = \sum_m A_{mn} \psi_m,$$

où les coefficients  $A_{mn}$  sont des fonctions de  $t$  seulement, et satisfont  $A_{mn}^* = A_{nm}$ , où l'\* dénote l'imaginaire conjugué. L'équation (24) devient maintenant, puisque  $(H - W)\psi_n = 0$ .

En sortant le coefficient de  $\psi_m$ , on trouve

$$(25) \quad i\hbar \dot{a}_m = \sum_n a_n A_{mn},$$

qui est une simple équation différentielle montrant comment les  $a_m$  varient avec le temps.

En prenant les imaginaires conjugués, on trouve

$$-i\hbar \dot{a}_m^* = \sum_n a_n^* A_{mn}^* = \sum_n a_n^* A_{nm}.$$

Par conséquent, si  $N_m = a_m a_m^*$  est le nombre d'atomes dans le  $m$ -ième état, nous avons

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{N}_m &= i\hbar (\dot{a}_m a_m^* + \dot{a}_m^* a_m) \\ &= \sum_n (\dot{a}_n A_{mn} a_m^* - a_n A_{nm} \dot{a}_m). \end{aligned}$$

---

10. L'assertion  $a$  commute avec  $b$  signifie  $ab = ba$  identiquement.

Cela donne

$$ih \sum_m N_m = \sum_{nm} (a_m^* A_{mn} a_n - a_n^* A_{nm} a_m) = 0,$$

comme il le faut.

Si la perturbation consiste en une radiation électromagnétique incidente se déplaçant dans la direction de l'axe des  $x$  et polarisée selon un plan avec le vecteur électrique dans la direction de l'axe des  $y$ , le terme de perturbation  $A$  dans l'Hamiltonien est, en négligeant la mécanique relativiste,  $\kappa/c \cdot \dot{\eta}$ <sup>11</sup>, où  $\eta$  est la polarisation totale dans la direction de l'axe des  $y$  et  $O, \kappa, O, O$  sont les composants du potentiel de la radiation incidente. On peut développer  $\eta\psi_n$  et  $\dot{\eta}\psi_n$  sous la forme

$$\begin{aligned} \eta\psi_n &= \sum_m \eta_{mn} e^{i(W_m - W_n)t/h\psi_m}, \\ \psi_n &= \sum_m \dot{\eta}_{mn} e^{i(W_m - W_n)t/h\psi_m}, \end{aligned}$$

où les  $\eta_{mn}$  et les  $\dot{\eta}_{mn}$  sont constants, et  $\dot{\eta}_{mn} = i(W_m - W_n)/h \cdot \eta_{mn}$ . Notre  $A_{mn}$  précédent est maintenant  $\kappa/c \cdot e^{i(W_m - W_n)t/h}$ , et l'équation (25) devient

$$(26) \quad ihc \dot{a}_m = \sum_n a_n \kappa \dot{\eta}_{mn} e^{i(W_m - W_n)t/h}.$$

Nous pouvons intégrer cette équation du premier ordre en  $\kappa$  en remplaçant les  $a_n$  du côté droit par leurs valeurs  $c_n$  à l'instant  $t = 0$ . Cela donne

$$(27) \quad a_m = c_m + 1/ihc \cdot \sum_n c_n \dot{\eta}_{mn} \int_0^t \kappa(s) e^{i(W_m - W_n)s/h} ds.$$

Pour obtenir une seconde approximation, nous écrivons pour les  $a_n$  du côté droit de (26) leurs valeurs fournies par (27). Nous trouvons alors pour les valeurs des  $a_m$  à l'instant  $T$ ,

$$(28) \quad a_m = c_m + 1/ihc \cdot \sum_n c_n \dot{\eta}_{mn} \int_0^T \kappa(t) e^{i(W_m - W_n)t/h} dt$$

disons, où  $c'_m$  et  $c''_m$  dénotent les termes du premier et second ordre respectivement.

Cela donne pour le nombre d'atomes dans l'état  $m$  à l'instant  $T$

$$N_m = a_m a_m^* = c_m c_m^* + c'_m c_m^* + c_m c_m'^* + c'_m c_m'^* + c'_m c_m'^* + c''_m c_m^* + c_m c_m''^*.$$

Si nous souhaitons obtenir des effets qui sont indépendants des phases initiales des atomes, nous devons substituer  $c_m \exp.i\gamma m$  pour  $c_m$  et calculer la moyenne sur toutes les valeurs des  $y_m$  de 0 à  $2\pi$ . Cela fait s'évanouir les termes du premier ordre en  $N_m$ , notamment,  $c'_m c_m^*$ , et  $c_m c_m'^*$ , alors que les termes du second ordre donnent

$$\begin{aligned} &1/h^2 c^2 \cdot \sum_n c_n c_n^* \dot{\eta}_{mn} \dot{\eta}_{mn}^* \int_0^T \kappa(t) e^{i(W_m - W_n)t/h} dt \cdot \int_0^T \kappa(t) e^{-i(W_m - W_n)t/h} dt \\ &- 1/h^2 c^2 \cdot \sum_n c_m c_m^* \dot{\eta}_{nm} \dot{\eta}_{mn}^* \int_0^T \kappa(t) e^{i(W_m - W_n)t/h} dt \cdot \int_0^T \kappa(t) e^{-i(W_n - W_m)s/h} ds \\ &- 1/h^2 c^2 \cdot \sum_n c_m c_m^* \dot{\eta}_{nm} \dot{\eta}_{mn}^* \int_0^T \kappa(t) e^{i(W_m - W_n)t/h} dt \cdot \int_0^T \kappa(t) e^{-i(W_m - W_n)s/h} ds \end{aligned}$$

---

11. Nous avons négligé un terme dans lequel intervient  $\kappa^2$ . Cette approximation est légitime, même si nous évaluerons ultérieurement le nombre de transitions qui adviennent à l'instant  $T$  comme étant de l'ordre de  $\kappa^2$ , sous la condition que  $T$  est grand comparativement aux périodes de l'atome.

qui se réduit à

$$(29) \quad 1/h^2 c^2 \cdot \sum_n \{|c_n|^2 - |c_m|^2\} |\dot{\eta}_{nm}^2|^2 \left| \int_0^T \kappa(t) e^{i(W_m - W_n)t/h} dt \right|^2.$$

Cela donne  $\Delta N_m$ , l'accroissement du nombre d'atomes dans l'état  $m$  de l'instant  $t = 0$  à l'instant  $t = T$ . Le terme dans la sommation qui a le suffixe  $n$  doit être vu comme dû aux transitions entre l'état  $m$  et l'état  $n$ .

Si l'on résoud la radiation de l'instant  $t = 0$  à l'instant  $t = T$  en ses composantes harmoniques, on trouve pour l'intensité de la fréquence  $\nu$  par unité de fréquence du domaine la valeur

$$I_\nu = 2\pi\nu^2 c^{-1} \left| \int_0^T \kappa(t) e^{2\pi i \nu t} dt \right|^2.$$

Par conséquent, le terme dans l'expression (29) pour  $\Delta N_m$  dû aux transitions entre l'état  $m$  et l'état  $n$  peut s'écrire

$$1/2^2 \nu^2 c \cdot \{|c_n|^2 - |c_m|^2\} |I_\nu,$$

où

$$2\pi\nu = (W_m - W_n)/h,$$

ou

$$2\pi/h^2 c \cdot \{|c_n|^2 - |c_m|^2\} |\nu_{nm}^2 I_\nu.$$

Si l'on effectue la moyenne selon toutes les directions et états de polarisation de la radiation incidente, cela devient

$$2/3 h^2 c \cdot \{|c_n|^2 - |c_m|^2\} |P_{nm}^2 I_\nu,$$

où

$$|P_{nm}|^2 = |\xi_{nm}|^2 + |\eta_{nm}|^2 + |\zeta_{nm}|^2,$$

$\xi$ ,  $\eta$  et  $\zeta$  étant les trois composants de la polarisation totale. Par conséquent, on peut dire que la radiation a causé  $2\pi/3 h^2 c \cdot |c_n|^2 |P_{nm}|^2 I_\nu$ , transitions de l'état  $n$  à l'état  $m$ , et  $2\pi/3 h^2 c \cdot |c_m|^2 |P_{nm}|^2 I_\nu$ , transitions de l'état  $m$  à l'état  $n$ , le coefficient de probabilité pour chacun des processus étant

$$B_{n \rightarrow m} = B_{m \rightarrow n} = 2\pi/3 h^2 c \cdot |P_{nm}|^2$$

en accord avec la théorie d'Einstein.

La présente théorie prend par conséquent en compte l'absorption et l'émission stimulée de radiation et elle montre que les éléments des matrices représentant la polarisation totale déterminent les probabilités de transition. On ne peut prendre en compte l'émission spontanée sans une théorie plus élaborée faisant intervenir les positions des différents atomes et l'interférence de leurs émissions individuelles, car les effets dépendront du fait que les atomes sont distribués au hasard, ou bien arrangés dans un réseau cristallin, ou tous confinés dans un volume de petite taille comparée à la longueur d'onde. La dernière alternative mentionnée, qui n'est d'aucun intérêt pratique, semble être théoriquement la plus simple.

Il faut observer que nous avons obtenu les résultats simples d'Einstein seulement parce que nous avons calculé la moyenne sur toutes les phases initiales des atomes. L'argument suivant montre, pourtant, que les phases initiales sont d'une importance physique réelle, et qu'en conséquence,

les coefficients d'Einstein ne sont pas adéquats pour décrire le phénomène excepté dans des cas particuliers. Si initialement tous les atomes sont dans l'état normal, alors on voit facilement que l'expression (29) pour  $\Delta N_m$  est respectée sans le processus de calcul de la moyenne, de telle façon que dans ce cas, les coefficients d'Einstein sont adéquats. Si maintenant nous considérons le cas où les atomes sont initialement dans un état excité, nous pouvons supposer qu'ils ont été amenés à cet état par une radiation incidente sur les atomes avant l'instant  $t = 0$ . L'effet de la radiation incidente suivante doit alors dépendre des relations de phase entre elle et la radiation incidente précédente, puisqu'une manière correcte de traiter le problème serait de résoudre les deux radiations incidentes dans une seule intégrale de Fourier. Si nous ne souhaitons pas que la radiation qui a eu lieu la première apparaisse explicitement dans le calcul, nous devons supposer qu'elle imprime certaines phases à l'atome qu'elle excite, et que ces phases sont importantes pour déterminer l'effet de la radiation suivante. Il ne devrait donc pas être permis de calculer la moyenne de ces phases, mais on devrait travailler directement à partir de l'équation (28).



# Une théorie des électrons et des protons. P. A. M. Dirac

## 1. Nature de la difficulté de l'énergie négative.

La théorie de la relativité quantique d'un électron bougeant dans un champ électromagnétique, bien qu'ayant remporté du succès à prédire les propriétés de spin de l'électron, rencontre cependant encore une sérieuse difficulté qui montre que des modifications fondamentales doivent lui être apportées avant que nous puissions la regarder comme décrivant précisément la nature. Cette difficulté est liée au fait que la fonction d'onde, qui est de la forme

$$(1) \quad \left[ \frac{W}{c} + \frac{e}{c}A_0 + \rho_1 \left( \sigma, \mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) + \sigma_3 mc \right] \psi = 0,$$

a, en plus des solutions souhaitées pour lesquelles l'énergie cinétique de l'électron est positive, un nombre égal de solutions non souhaitées avec une énergie cinétique négative pour l'électron, qui semblent n'avoir aucun sens physique.

Par conséquent, si nous nous autorisons par facilité un champ électromagnétique stable, l'équation (1) admettra des solutions périodiques de la forme

$$(2) \quad \psi = ue^{-iEt/h},$$

où  $u$  est indépendant de  $t$ , représentant les états stationnaires,  $E$  étant l'énergie totale de l'état, incluant le terme de la relativité  $mc^2$ . Il existera alors des solutions (2) à valeurs négatives pour  $H$  aussi bien que des solutions à valeurs positives; en fait, si nous prenons une représentation matricielle des opérateurs  $\rho_1\sigma_1, \rho_1\sigma_2, \rho_1\sigma_3$  avec des éléments matriciels tous réels, alors le complexe conjugué de toute solution de (1) sera solution de l'équation d'onde obtenue à partir de (1) en renversant le signe des potentiels  $A$ , et soit la fonction d'onde originale, soit sa complexe conjuguée doit faire référence à un  $E$  négatif.

La difficulté n'est pas une difficulté spécifique reliée à la théorie quantique de l'électron, mais une difficulté générale qui apparaît dans toutes les théories de la relativité, ainsi que dans la théorie classique. Elle provient du fait fondamental qu'en relativité, dans l'équation de l'Hamiltonien de la théorie classique, notamment,

$$(3) \quad \left( \frac{W}{c} + \frac{e}{c}A_0 \right)^2 - \left( \mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - m^2c^2 = 0,$$

il y a une ambiguïté dans le signe de  $W$ , ou plutôt de  $W + eA_0$ . Bien que l'opérateur de la fonction d'onde dans (1) soit linéaire en  $W$ , il est également, pour le dire grossièrement, équivalent au côté gauche de (3) et l'ambiguïté de signe persiste. La difficulté n'est pas importante dans la théorie classique, puisque là les variables dynamiques doivent toujours varier continument, de telle façon qu'il y aura une légère distinction nette entre ces solutions des équations de mouvement pour lesquelles  $W + eA_0 \geq mc^2$  et celles pour lesquelles  $W + eA_0 \leq -mc^2$ , et nous pouvons simplement ignorer ces dernières.

---

P. A. M. Dirac, Lycée St. John, Cambridge. (Communiqué par R. H. Fowler, F.R.S., Reçu le 6 décembre 1929.)  
Référence : Proc. R. Soc. Lond. A 1930 126 , 360-365.  
traduction Denise Vella-Chemla, janvier 2021.

Nous ne pouvons pas, cependant, outrepasser la difficulté si facilement dans la théorie quantique. Il est vrai que dans le cas d'un champ électromagnétique stable, nous pouvons faire une distinction entre les solutions de (1) de la forme (2) avec  $E$  positif et celles avec  $E$  négatif et nous pouvons affirmer que seules les premières ont un sens physique (comme cela a été effectivement fait quand la théorie était appliquée pour déterminer les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène), mais si une perturbation est appliquée au système, elle peut causer des transitions d'un état à un autre. Dans le cas général d'un champ électromagnétique variable, nous ne pouvons pas séparer franchement et rapidement les solutions de l'équation d'onde entre celles correspondant à une énergie positive et celles correspondant à une énergie négative. De plus, dans la théorie quantique précise dans laquelle le champ électromagnétique est aussi sujet à des lois quantiques, des transitions peuvent avoir lieu dans lesquelles l'énergie de l'électron change d'une valeur positive à une valeur négative même en l'absence de tout champ externe, l'énergie en surplus, au moins égale à  $2mc^2$  étant spontanément émise sous la forme d'une radiation. (Les lois de conservation de l'énergie et du moment requièrent au moins que deux quanta de lumière se forment simultanément dans un tel processus). Ainsi nous ne pouvons ignorer les états d'énergie négative sans donner naissance à une ambiguïté dans l'interprétation de la théorie.

Examinons les fonctions d'onde représentant les états d'énergie négative d'un peu plus près. Si nous superposons un certain nombre de ces fonctions d'onde de telle manière que l'on obtienne un paquet d'ondes, le mouvement de ce paquet s'effectuera selon une trajectoire classique donnée par l'Hamiltonien (3) avec  $W + eA_0$  négatif. Une telle trajectoire, comme on le voit aisément, est une trajectoire possible pour un électron ordinaire (avec énergie positive) se déplaçant dans le champ électromagnétique avec un signe inverse, ou pour un électron de charge  $+e$  (et d'énergie positive) se déplaçant dans le champ électromagnétique original. Ainsi *un électron avec énergie négative se déplace dans un champ externe comme s'il portait une charge positive*.

Ce résultat a amené les gens à suspecter une connexion entre l'électron à énergie négative et le proton ou le noyau de l'hydrogène<sup>1</sup>. On ne peut, pourtant, simplement affirmer qu'un électron d'énergie négative est un proton, car cela amènerait aux paradoxes suivants :

- (i) Une transition d'un électron d'un état d'énergie positive à un état d'énergie négative serait interprétée comme une transition d'un électron en un proton, ce qui violerait la loi de conservation de la charge électrique.
- (ii) Bien qu'un électron d'énergie négative se déplace dans un champ externe comme s'il avait une charge positive, à nouveau, comme on peut facilement le voir en considérant la conservation du moment, le champ qu'il produit doit correspondre au fait qu'il a une charge négative, e.g., l'électron de charge négative repousse un électron ordinaire de charge positive bien qu'il soit lui-même attiré par l'électron d'énergie positive.
- (iii) Un électron d'énergie négative aura moins d'énergie plus il se déplace rapidement et il devra absorber l'énergie de façon à être amené au repos. Aucune particule de cette nature n'a jamais été observée.

---

1. Voir par exemple, Weyl, Z. f. Phys., vol. 56, p. 332 (1929).

Des considérations plus précises sur les conditions que l'on devrait s'attendre à voir vérifiées dans le monde réel suggèrent que la connexion entre les protons et les électrons de charge négative devrait être basée sur quelque chose de différent et ces nouvelles idées vont s'avérer éliminer toutes les difficultés sus-mentionnées.

## 2. Solution de la difficulté de l'énergie négative.

Les états les plus stables pour un électron (i.e., les états d'énergie la plus basse) sont ceux d'énergie négative et de très grande vitesse. Tous les électrons dans le monde tendent à tomber dans ces états en émettant une radiation. Le principe d'exclusion de Pauli, pourtant, entrera en jeu et empêchera que plus d'un électron ne soit dans un état quelconque. Supposons qu'il y ait tant d'électrons dans le monde que tous les états les plus stables soient occupés, ou, plus précisément que *tous les états d'énergie négative soient occupés exceptés peut-être quelques-uns de petite vitesse*. Quelques électrons avec énergie positive auront maintenant très peu de chances de sauter vers des états d'énergie négative et se comporteront comme les électrons que l'on observe en laboratoire. Nous aurons un nombre infini d'électrons dans des états d'énergie négative, et en effet un nombre infini par unité de volume partout dans le monde, mais si leur distribution est exactement uniforme, nous devrions nous attendre à ce qu'ils soient complètement inobservables. *Nous pourrions juste espérer observer les seuls petits départs de l'uniformité exacte, amenés par quelques-uns des états d'énergie négative inoccupés.*

Examinons les propriétés des états vacants ou "trous". Le problème est analogue à celui des niveaux de rayons X dans un atome avec plusieurs électrons. Selon la théorie habituelle des niveaux de rayons X, le trou qui est formé lorsque l'un des électrons internes de l'atome est supprimé peut être décrit comme une orbite et est dessiné comme l'orbite de l'électron avant qu'il ait été supprimé. Cette description peut être justifiée par la mécanique quantique, en supposant que l'orbite est regardée, non pas au sens de Bohr, mais comme quelque chose qui est représentable, en dehors du spin, par une fonction d'onde tri-dimensionnelle. Par conséquent, le trou ou la vacance dans une région qui est sinon saturée d'électrons est à peu près la même chose qu'un seul électron dans une région qui leur est normalement dévolue.

Dans le cas du rayon X, les trous devraient être comptés comme des choses d'énergie négative, puisque pour en faire disparaître un (i.e., pour le remplir), on doit juste lui ajouter quelque chose. C'est juste le contraire qui est vérifié, pour les trous dans notre distribution d'électrons d'énergie négative. Ces trous seront des choses d'énergie positive et seront à cet égard comme des particules ordinaires. De plus, le mouvement de l'un de ces trous dans un champ électromagnétique externe sera le même que celui de l'électron d'énergie négative qui le remplira, et correspondra ainsi à sa possession d'une charge  $+e$ . Nous sommes alors amenés à la supposition que *les trous dans la distribution d'électrons d'énergie négative sont les protons*. Quand un électron d'énergie positive tombe dans un trou et le remplit, nous avons un électron et un proton qui disparaissent ensemble avec émission d'une radiation.

Une difficulté surgit quand nous considérons le champ produit par la distribution des électrons d'énergie négative. Il y a une densité infinie d'électricité qui, selon l'équation de Maxwell

$$(4) \quad \operatorname{div} \mathbf{E} = -4\pi\rho,$$

devrait produire un champ électrique de divergence infinie. Il semble naturel, pourtant, d'interpréter le  $\rho$  dans l'équation de Maxwell (4) comme le départ à partir de l'état normal d'électrification du monde, dont l'état normal d'électrification est, selon la théorie présente, celui où tout état électronique d'énergie négative et aucun état d'énergie positive n'est occupé. Ce  $\rho$  consistera alors en une charge  $-e$  provenant de chaque état d'énergie positive qui est occupé, ainsi qu'à une charge  $+e$  provenant de tout état d'énergie négative qui est inoccupé. Ainsi, le champ produit par un proton correspondra au fait qu'il ait une charge  $+e$ .

De cette manière, nous pouvons passer outre les trois difficultés mentionnées à la fin de la section précédente. Nous avons juste besoin de postuler une seule sorte de particule fondamentale, au lieu de deux, les électrons et les protons, qui étaient précédemment nécessaires.

La simple tendance de toutes les particules à aller dans des états d'énergie la plus faible a pour conséquence toutes les choses distinctes dans la nature qui ont une énergie positive.

La théorie présente peut-elle rendre compte de la grande dissymétrie entre les électrons et les protons, qui se manifeste à travers les différentes masses et le pouvoir qu'ont les électrons de se combiner pour former des noyaux atomiques plus lourds ? Il est évident que la théorie fournit, dans une large mesure, la symétrie entre les électrons et les protons. Nous pouvons échanger leurs rôles et affirmer que les protons sont les particules réelles et que les électrons sont simplement les trous dans la distribution des protons d'énergie négative. La symétrie n'est pas, pourtant, mathématiquement parfaite quand on prend en compte l'interaction entre les électrons. Si l'on néglige l'interaction, l'Hamiltonien décrivant le système global sera de la forme  $\sum H_\alpha$ , où  $H_\alpha$  est l'Hamiltonien ou l'énergie d'un électron dans l'état  $\alpha$  et la somme est effectuée sur tous les états occupés. Cela diffère seulement par une constante (i.e., par quelque chose d'indépendant de quels sont les états occupés) à partir de la somme  $\sum (-H_\alpha)$  calculée sur tous les états inoccupés. Ainsi, nous obtenons formellement le même système dynamique si nous considérons les états inoccupés ou les protons, chacun contribuant par un terme  $-H_\alpha$  dans l'Hamiltonien. D'un autre côté, si nous prenons en compte l'interaction entre les électrons, nous obtenons un terme supplémentaire de la forme  $\sum V_{ab}$ , dans l'Hamiltonien, la somme étant calculée sur toutes les paires d'états occupés  $(a, b)$ , et cela n'est pas équivalent à n'importe quelle somme prise sur des paires d'états inoccupés. L'interaction devrait ainsi donner un Hamiltonien profondément différent si nous regardons les protons comme les particules réelles qui occupent les états.

Les conséquences de cette dissymétrie ne sont pas très faciles à calculer pour les résultats relativistes, mais nous espérons qu'elles amèneront finalement à une explication des masses différentes du proton et de l'électron. Une théorie possiblement plus parfaite de l'interaction, basée peut-être sur les calculs d'Eddington<sup>2</sup> de la constante de structure fine  $e^2/hc$ , est nécessaire avant qu'un tel résultat puisse être obtenu.

---

2. Eddington, Roy. Soc. Proc., A, vol. 122, p. 358 (1929).

### 3. Application à la diffraction.

Comme application élémentaire des idées précédentes, nous pouvons considérer le problème de la diffraction d'une radiation par un électron, libre ou limité. Un processus de diffraction, selon la théorie, devrait être considéré comme un double processus de transition, consistant d'abord en une absorption d'un photon simultanée au saut de l'électron dans un certain état, suivie d'une émission avec l'électron sautant dans son état final, ou bien autrement, par d'abord l'émission et ensuite l'absorption.

Nous devons donc considérer à la fois trois états du système global, l'*état initial* avec un photon incident et l'électron dans son état initial, un *état intermédiaire* avec soit les deux ou bien aucun photon existant et l'électron dans n'importe quel état, et l'*état final* avec le photon diffracté et l'électron dans son état final. Les états initial et final du système global doivent avoir la même énergie totale, mais l'état intermédiaire, qui dure seulement une très courte durée, peut avoir une énergie considérablement différente.

La question qui se pose maintenant est celle de savoir comment interpréter la manière dont cette diffraction s'effectue lorsque l'état intermédiaire est un état d'énergie négative de l'électron.

Selon les idées précédentes, ces états intermédiaires n'ont pas de sens physique réel, et il serait donc douteux que le processus de diffraction qui advient selon leur agencement devrait être inclus dans la formule du coefficient de diffraction. Cela présente une sérieuse difficulté, puisque dans des cas pratiques importants, presque toute la diffraction provient des états intermédiaires à énergie négative pour l'électron<sup>3</sup>. En fait, pour un électron libre et une radiation de basse fréquence, quand la formule classique est vérifiée, l'entière de la diffraction provient de tels états intermédiaires.

Selon la théorie du présent article, il est absolument interdit, par le principe d'exclusion, pour un électron, de sauter dans un état d'énergie négative, de telle façon que le processus de double transition avec états intermédiaires d'énergie négative pour l'électron doit être exclu. Nous avons maintenant, cependant, une autre sorte de double transition qui peut avoir lieu, notamment, dans laquelle d'abord un électron d'énergie négative saute dans l'état final de l'électron avec absorption (ou émission) d'un photon, et alors, l'électron d'énergie positive originale saute dans le trou formé par la première transition avec émission (ou absorption) d'un photon. De tels processus aboutissent à un état final du système global indistinguable de l'état final obtenu par des processus plus directs, dans lesquels le même électron fait deux sauts successifs. Ces nouveaux processus compensent ceux des processus plus directs qui sont exclus sur la base de l'état intermédiaire de charge négative pour l'électron, puisque les éléments de la matrice qui déterminent les probabilités de transition sont juste les mêmes dans les deux cas, bien qu'ils entrent en jeu dans l'ordre inverse. De cette façon, les anciennes formules de diffraction, dans lesquelles les états intermédiaires sont exclus, peuvent être justifiées.

---

3. Je suis reconnaissant à I. Waller d'avoir attiré mon attention sur cette difficulté.

# La théorie quantique de l'émission et de l'absorption de radiation

P. A. M. Dirac

St. John's College, Cambridge, et Institut de Physique Théorique, Copenhague

Communiquée par N. Bohr, For. Mem. R.S. Reçue le 2 février 1927 <sup>1</sup>

## 1 Introduction et résumé

La nouvelle théorie quantique, basée sur la supposition que les variables dynamiques n'obéissent pas à la loi commutative de la multiplication, s'est maintenant développée suffisamment pour former une théorie complète de la dynamique. Elle permet de traiter mathématiquement le problème de n'importe quel système dynamique composé d'un certain nombre de particules et des forces instantanées agissant entre elles, lorsque ce système est décrit par une fonction hamiltonienne, et on peut interpréter les mathématiques d'un point de vue physique par une méthode assez générale. D'autre part, presque rien n'a été fait jusqu'à présent sur l'électrodynamique quantique. Les questions du traitement correct d'un système dans lequel les forces se propagent à la vitesse de la lumière plutôt qu'instantanément, de la production d'un champ électromagnétique par un électron en mouvement, et de la réaction de ce champ sur l'électron n'ont pas encore été traitées. De plus, il y a une sérieuse difficulté pour faire que la théorie satisfasse toutes les exigences du principe restreint de la relativité, puisqu'alors une fonction hamiltonienne ne peut plus être utilisée. Cette question de la relativité est, bien sûr, liée aux précédentes, et il sera impossible de répondre à aucune de ces questions sans répondre à toutes. Pourtant, il semble possible de construire une théorie satisfaisante de l'émission de radiation et de la réaction du champ de la radiation sur le système l'émettant sur la base d'une cinématique et d'une dynamique qui ne soient pas strictement relativistes. C'est le principal objectif de cet article. La théorie est non-relativiste seulement par le fait que le temps est toujours compté via un  $c$ -nombre, plutôt que d'être traité symétriquement avec l'espace des coordonnées. La variation de la relativité de la masse avec la vitesse est prise en compte sans difficulté.

Les idées sous-tendant la théorie sont très simples. Considérons un atome interagissant avec un champ de radiation, que l'on peut supposer pour sa définissabilité comme étant enfermé dans une boîte de telle sorte à n'avoir qu'un ensemble discret de degrés de liberté. En résolvant la radiation en ses composantes de Fourier, on peut considérer l'énergie et la phase de chacun des composants comme étant des variables dynamiques décrivant le champ de radiation. Ainsi, si  $E_r$  est l'énergie d'un composant appelé  $r$  et si  $\theta_r$  est la phase correspondante (définie comme la durée depuis laquelle l'onde est dans une phase standard), on peut supposer chaque  $E_r$  et  $\theta_r$  comme formant une paire de variables canoniquement conjuguées. En l'absence de toute interaction entre le champ et l'atome, le système complet champ plus atome sera décrit par l'hamiltonien

$$(1) \quad H = \sum_r E_r + H_0$$

égal à l'énergie totale,  $H_0$  étant l'hamiltonien pour l'atome seul, puisque les variables  $E_r, \theta_r$  satisfont trivialement leurs équations canoniques de mouvement

$$\dot{E}_r = -\frac{\partial H}{\partial \theta_r} = 0, \quad \dot{\theta}_r = -\frac{\partial H}{\partial E_r} = 1.$$

---

<sup>1</sup>Traduction Denise Vella-Chemla, avril 2019.

Quand il y a interaction entre le champ et l'atome, cela pourrait être pris en compte par la théorie classique par une addition d'un terme d'interaction à l'hamiltonien (1), qui pourrait être une fonction des variables de l'atome et des variables  $E_r, \theta_r$ , qui décrivent le champ. Ce terme d'interaction donnerait l'effet de la radiation sur l'atome, et également la réaction de l'atome sur le champ de radiation.

Pour qu'une méthode analogue puisse être utilisée en théorie quantique, il est nécessaire de supposer que les variables  $E_r, \theta_r$ , sont des  $q$ -nombres satisfaisant les conditions quantiques standard  $\theta_r E_r - E_r \theta_r = ih$  etc., où  $h$  est  $(2\pi)^{-1}$  fois la constante de Planck habituelle, comme les autres variables dynamiques du problème. Cette supposition donnent immédiatement à la radiation des propriétés quantiques lumineuses<sup>2</sup>. Car si  $\nu_r$  est la fréquence du composant  $r$ ,  $2\pi\nu_r\theta_r$  est une variable d'angle, de telle façon que son conjugué canonique  $E_r/2\pi\nu_r$  peut seulement prendre un ensemble discret de valeurs différant par des multiples de  $h$ , ce qui signifie que  $E_r$  peut uniquement varier par multiples entiers du quantum  $(2\pi h)\nu_r$ . Si maintenant on ajoute un terme d'interaction (pris en compte par la théorie classique) à l'hamiltonien (1), le problème peut être résolu selon les règles de la mécanique quantique, et l'on s'attend à obtenir les résultats corrects pour l'action de la radiation et de l'atome l'un sur l'autre. Nous montrerons que nous obtenons effectivement les lois correctes pour l'émission et l'absorption de radiation, et les valeurs correctes pour les A et B d'Einstein. Dans la théorie précédente de l'auteur<sup>3</sup>, où les énergies et les phases des composants de la radiation étaient des  $c$ -nombres, seuls les B pouvaient être obtenus, et la réaction de l'atome sur la radiation ne pouvait pas être prise en compte.

Il sera également montré que l'hamiltonien qui décrit l'interaction de l'atome et des ondes électromagnétiques peut être rendu identique à l'hamiltonien pour le problème de l'interaction d'un atome avec un ensemble de particules en mouvement à la vitesse de la lumière et satisfaisant les statistiques d'Einstein-Bose, par un choix judicieux de l'énergie d'interaction pour les particules. Le nombre de particules ayant n'importe quelle direction de mouvement et d'énergie, qui peut être utilisé comme une variable dynamique dans l'hamiltonien pour les particules, est égal au nombre de quanta d'énergie de l'onde correspondante dans l'hamiltonien des ondes. Il y a ainsi une harmonie complète entre les descriptions ondulatoire et lumineuse quantique de l'interaction. Nous allons effectivement construire la théorie à partir du point de vue quantique et montrer que l'hamiltonien se transforme naturellement en une formule qui ressemble à la formule pour les ondes.

Le développement mathématique de la théorie a été rendu possible par une théorie générale de l'auteur de transformation des matrices quantiques<sup>4</sup>. Comme nous comptons le temps comme un  $c$ -nombre, nous pouvons utiliser la notion de valeur de toute variable dynamique à tout instant. Cette valeur est un  $q$ -nombre, qui peut être représenté par une "matrice" généralisée selon de nombreux modèles matriciels différents, certains d'entre eux pouvant avoir des intervalles continus pour les colonnes et les lignes, et pouvant nécessiter que les éléments des matrices appartiennent à certaines sortes d'infinités (du type donné par les fonctions  $\delta$ )<sup>5</sup>. Un modèle de matrices peut être trouvé dans lequel tous les ensembles souhaités de constantes d'intégration du système dynamique qui commutent sont représentés par des matrices diagonales, ou dans lequel les variables qui commutent sont représentées par des matrices qui sont diagonales à un temps spécifié<sup>6</sup>. Les valeurs des

---

<sup>2</sup>Des suppositions similaires ont été utilisées par Born and Jordan [*Z. f. Physik*, vol. 34, p. 886 (1925)] dans le but de prendre en charge la formule classique de l'émission de radiation par un dipole en théorie quantique, et par Born, Heisenberg and Jordan [*Z. f. Physik*, vol. 35, p. 606 (1925)] pour calculer les fluctuations d'énergie dans le champ de radiation du corps noir.]

<sup>3</sup>*Roy. Soc. Proc. A*, vol. 112, p. 661, §5 (1926). Cela est cité ensuite dans *loc. cit.*, I.

<sup>4</sup>*Roy. Soc. Proc. A*, vol. 113, p. 621 (1927). Cela est cité ensuite par *loc. cit.*, II. Une théorie globalement équivalente a été obtenue indépendamment par Jordan [*Z. f. Physik*, vol. 40, p. 809 (1926)]. Voir aussi F. London, *Z. f. Physik*, vol. 40, p. 193 (1926)

<sup>5</sup>*Loc. cit.* II, §2.

<sup>6</sup>On peut utiliser un modèle de matrices dans lequel les variables qui commutent sont à tout instant représentées

éléments diagonaux d'une matrice diagonale représentant un  $q$ -nombre quelconque sont les valeurs caractéristiques de ce  $q$ -nombre. Les coordonnées cartésiennes ou le moment auront en général toutes les valeurs caractéristiques de  $-\infty$  à  $+\infty$ , alors qu'une variable d'action prend seulement un ensemble discret de valeurs caractéristiques. (Nous prendrons pour règle d'utiliser des lettres sans prime (')) pour dénoter les variables dynamiques ou  $q$ -nombres, et les mêmes lettres avec prime (') ou double prime ('') pour dénoter leurs valeurs caractéristiques. Les fonctions de transformation ou fonctions propres sont des fonctions des valeurs caractéristiques et non les  $q$ -nombres eux-mêmes, de telle sorte qu'elles peuvent toujours s'écrire en termes de variables avec prime (' ou '').)

Si  $f(\xi, \eta)$  est n'importe quelle fonction des variables canoniques  $\xi_k, \eta_k$ , la matrice représentant  $f$  à tout instant dans le modèle de matrices dans lequel les  $\xi_k$  à l'instant  $t$  sont des matrices diagonales peut s'écrire sans aucun problème, puisque les matrices représentant les  $\xi_k$  et les  $\eta_k$  eux-mêmes au temps  $t$  sont connues, notamment,

$$(2) \quad \begin{cases} \xi_k(\xi' \xi'') = \xi'_k \delta(\xi' \xi'') \\ \eta_k(\xi' \xi'') = -ih \delta(\xi'_1 - \xi''_1) \dots \delta(\xi'_{k-1} - \xi''_{k-1}) \delta'(\xi'_k - \xi''_k) \delta(\xi'_{k+1} - \xi''_{k+1}) \dots \end{cases}$$

Ainsi, si l'hamiltonien  $H$  est défini comme une fonction des  $\xi_k$  et des  $\eta_k$ , on peut immédiatement écrire la matrice  $H(\xi' \xi'')$ . On peut ainsi obtenir la fonction de transformation, disons  $(\xi' / \alpha')$ , qui se transforme en un modèle de matrice  $(\alpha)$  dans lequel l'hamiltonien est une matrice diagonale, puisque  $(\xi' / \alpha')$  doit satisfaire l'équation intégrale

$$(3) \quad \int H(\xi' \xi'') d\xi''(\xi'' / \alpha') = W(\alpha') . (\xi' / \alpha'),$$

dans lequel les valeurs caractéristiques  $W(\alpha')$  sont les niveaux d'énergie. Cette équation est juste l'équation d'onde de Schrödinger pour les fonctions propres  $(\xi' / \alpha')$ , qui devient une équation différentielle ordinaire quand  $H$  est une fonction algébrique simple des  $\xi_k$  et des  $\eta_k$  selon les équations spéciales (2) des matrices représentant les  $\xi_k$  et les  $\eta_k$ . L'équation (3) peut s'écrire sous la forme plus générale

$$(3') \quad \int H(\xi' \xi'') d\xi''(\xi'' / \alpha') = ih \partial(\xi' / \alpha') / \partial t,$$

forme dans laquelle elle peut s'appliquer à des systèmes pour lesquels l'hamiltonien fait intervenir le temps explicitement.

On peut avoir un système dynamique spécifié par un hamiltonien  $H$  qui ne peut pas être exprimé comme une fonction algébrique d'un quelconque ensemble de variables canoniques, mais qui peut être représenté par une matrice  $H(\xi' \xi'')$ . Un tel problème peut encore être résolu par la méthode présente, puisqu'on peut encore utiliser l'équation (3) pour obtenir les niveaux d'énergie et les fonctions propres. Nous trouverons que l'hamiltonien qui décrit l'interaction d'un quantum lumineux et d'un système atomique est de ce type plus général, de telle sorte que l'interaction peut être traitée mathématiquement, bien que l'on ne puisse pas alors parler d'énergie potentielle d'interaction au sens usuel.

Il faudrait observer qu'il y a une différence entre une onde lumineuse et l'onde de de Broglie ou Schrödinger associée aux quanta lumineux. D'abord, l'onde lumineuse est toujours réelle, alors que l'onde de de Broglie associée à un quantum lumineux se déplaçant dans une direction définie doit

---

par des matrices diagonales si l'on sacrifie la condition que les matrices satisfont les équations du mouvement. La fonction de transformation d'un tel modèle dans un modèle dans lequel les équations du mouvement sont satisfaites utilisera le temps explicitement. Voir p. 628 in *loc. cit.* II.

faire intervenir une exponentielle imaginaire. Une différence plus importante est que leurs intensités doivent être interprétées de façons différentes. Le nombre de quanta lumineux par unité de volume associés à une onde lumineuse mono-chromatique est égal à l'énergie par unité de volume de l'onde divisée par l'énergie  $(2\pi h)\nu$  d'un quantum lumineux simple. D'un autre côté, une onde de Broglie mono-chromatique d'amplitude  $a$  (multipliée par le facteur exponentiel imaginaire) doit être interprétée comme représentant  $a^2$  quanta lumineux par unité de volume pour toutes les fréquences. C'est un cas spécial de la règle générale pour interpréter l'analyse des matrices<sup>7</sup> selon lequel, si  $(\xi'/\alpha')$  ou  $\psi_{\alpha'}(\xi'_k)$  est la fonction propre des variables  $\xi_k$  de l'état  $\alpha'$  d'un système atomique (ou particule simple),  $|\psi_{\alpha'}(\xi'_k)|^2$  est la probabilité que chaque  $\xi_k$  ayant la valeur  $\xi'_k$ , [ou  $|\psi_{\alpha'}(\xi'_k)|^2 d\xi'_1 d\xi'_2 \dots$  soit la probabilité de chaque  $\xi_k$  se trouvant entre les valeurs  $\xi'_k$  et  $\xi'_k + d\xi'_k$ , quand les  $\xi_k$  parcourent des intervalles continus de valeurs caractéristiques] selon la supposition que toutes les phases du système sont équiprobables. L'onde dont l'intensité doit être interprétée de la première de ces deux manières apparaît dans la théorie seulement quand on traite un assemblage de particules associées satisfaisant les statistiques de Einstein-Bose. Il n'y a alors pas de telle onde associée aux électrons.

## 2 Perturbation d'un assemblage de systèmes indépendants

Nous allons maintenant considérer les transitions produites dans un système atomique par une perturbation arbitraire. La méthode que nous adopterons sera celle précédemment fournie par l'auteur<sup>8</sup> qui amène simplement aux équations qui déterminent la probabilité du système d'être dans un état stationnaire quelconque du système non perturbé à tout instant<sup>9</sup>. Cela, bien sûr, fournit immédiatement le nombre probable de systèmes dans cet état à cet instant pour un assemblage de systèmes qui sont indépendants les uns des autres et sont tous perturbés de la même manière. L'objet de la présente section est de montrer que les équations pour les niveaux de transition pour ces nombres probables peuvent être mises sous forme hamiltonienne de manière simple, ce qui autorisera des développements plus avant dans la théorie à construire.

Soit  $H_0$  l'hamiltonien du système non perturbé et  $V$  l'énergie perturbante, qui peut être une fonction arbitraire des variables dynamiques et peut ou peut ne pas faire intervenir le temps explicitement, de telle sorte que l'hamiltonien pour le système perturbé soit  $H = H_0 + V$ . Les fonctions propres du système perturbé doivent satisfaire l'équation d'onde

$$ih\partial\psi/\partial t = (H_0 + V)\psi,$$

où  $(H_0 + V)$  est un opérateur. Si  $\psi = \sum_r a_r \psi_r$  est la solution de l'équation qui satisfait les conditions initiales elles-mêmes, où les  $\psi_r$  sont des fonctions propres du système non perturbé, chacune associée à un état stationnaire indicé par  $r$ , et si les  $a_r$  sont des fonctions du temps seulement, alors  $|a_r|^2$  est la probabilité que le système soit dans l'état  $r$  à tout moment. Les  $a_r$  doivent être initialement normalisés, et resteront du coup toujours normalisés. La théorie s'appliquera directement à un assemblage de  $N$  systèmes indépendants similaires si nous multiplions chacun de ces  $a_r$  par  $N^{1/2}$  de manière à rendre  $\sum_r |a_r|^2 = N$ . Nous aurons maintenant que  $|a_r|^2$  est le nombre probable de systèmes dans l'état  $r$ .

L'équation qui détermine le niveau de transition des  $a_r$  est<sup>10</sup>

$$(4) \quad ih\dot{a}_r = \sum_s V_{rs} a_s,$$

<sup>7</sup> *Loc. cit.* II. §§6, 7

<sup>8</sup> *Loc. cit.* I.

<sup>9</sup> La théorie a été récemment étendue par Born [*Z. f. Physik*, vol. 40, p. 167 (1926)] de manière à prendre en compte les transitions adiabatiques dans les états stationnaires qui pourraient être produits par la perturbation aussi bien que par les transitions. Cette extension n'est pas utilisée dans le présent article.

<sup>10</sup> *Loc. cit.* I, equation (25)

où les  $V_{rs}$ 's sont les éléments de la matrice représentant  $V$ . L'équation imaginaire conjuguée est

$$(4') \quad -i\hbar\dot{a}_r^* = \sum_r V_{rs}^* a_s^* = \sum_s a_s^* V_{sr}$$

Si l'on regarde  $a_r$  et  $i\hbar\dot{a}_r^*$  comme des conjugués canoniques, les équations (4) et (4') prennent la forme hamiltonienne avec la fonction hamiltonienne  $F_1 = \sum_{rs} a_r^* V_{rs} a_s$ , notamment,

$$\frac{da_r}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \frac{\partial F_1}{\partial a_r^*}, \quad i\hbar \frac{da_r^*}{dt} = -\frac{\partial F_1}{\partial a_r}.$$

Nous pouvons transformer en variables canoniques  $N_r, \phi_r$ , par la transformation de contact

$$a_r = N_r^{\frac{1}{2}} e^{-i\phi_r/\hbar}, \quad a_r^* = N_r^{\frac{1}{2}} e^{i\phi_r/\hbar}.$$

Cette transformation rend les nouvelles variables  $N_r$  et  $\phi_r$  réelles,  $N_r$  étant égal à  $a_r a_r^* = |a_r|^2$ , le nombre probable de systèmes dans l'état  $r$ , et  $\phi_r/\hbar$  étant la phase de la fonction propre qui les représente. L'hamiltonien  $F_1$  devient maintenant

$$F_1 = \sum_{rs} V_{rs} N_r^{\frac{1}{2}} N_s^{\frac{1}{2}} e^{i(\phi_r - \phi_s)/\hbar},$$

et les équations qui déterminent le niveau auquel les transitions ont lieu ont la forme canonique

$$\dot{N}_r = -\frac{\partial F_1}{\partial \phi_r}, \quad \dot{\phi}_r = \frac{\partial F_1}{\partial N_r}.$$

Une manière plus pratique de mettre les équations de transition dans une forme hamiltonienne peut être obtenue à l'aide des quantités

$$b_r = a_r e^{-iW_r t/\hbar}, \quad b_r^* = a_r^* e^{iW_r t/\hbar},$$

$W_r$  étant l'énergie de l'état  $r$ . On a  $|b_r|^2$  égal à  $|a_r|^2$ , le nombre probable de systèmes dans l'état  $r$ . Pour  $\dot{b}_r$ , on trouve

(5)

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{b}_r &= W_r b_r + i\hbar\dot{a}_r e^{-iW_r t/\hbar} \\ &= W_r b_r + \sum_s V_{rs} b_s e^{i(W_s - W_r)t/\hbar} \end{aligned}$$

avec l'aide de (4). Si on pose  $V_{rs} = v_{rs} b_s e^{i(W_r - W_s)t/\hbar}$  de telle sorte que  $v_{rs}$  est une constante quand  $V$  ne fait pas intervenir le temps explicitement, cela se réduit à

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{b}_r &= W_r b_r + \sum_s v_{rs} b_s \\ &= \sum_s H_{rs} b_s, \end{aligned}$$

où  $H_{rs} = W_r \delta_{rs} + v_{rs}$ , est un élément de la matrice de l'hamiltonien global  $H = H_0 + V$  avec le facteur temps  $e^{i(W_r - W_s)t/\hbar}$  éliminé, de telle façon que  $H_{rs}$  est une constante quand  $H$  ne fait pas intervenir le temps explicitement. L'équation (5) est de la même forme que l'équation (4), et peut être mise sous forme hamiltonienne de la même manière.

On devrait remarquer que l'équation (5) est obtenue directement si l'on écrit l'équation de Schrödinger sur un ensemble de variables qui spécifient les états stationnaires du système non perturbé. Si ces variables sont  $\xi_h$ , et si  $H(\xi' \xi'')$  dénote un élément matriciel de l'hamiltonien global  $H$  dans le modèle ( $\xi$ ), cette équation de Schrödinger serait

$$(6) \quad i\hbar \partial \psi(\xi') / \partial t = \sum_{\xi''} H(\xi' \xi'') \psi(\xi''),$$

comme l'équation (3'). Elle diffère de l'équation précédente (5) seulement dans la notation, un simple suffixe  $r$  étant utilisé là pour dénoter un état stationnaire plutôt qu'un ensemble de valeurs

numériques  $\xi'_k$  pour les variables  $\xi_k$ , et  $b_r$  étant utilisé à la place de  $\psi(\xi')$ . L'équation (6), et par conséquent également l'équation (5), peuvent encore être utilisées quand l'hamiltonien est du type plus général qui ne peut pas être exprimé comme une fonction algébrique d'un ensemble de variables canoniques, mais peut encore être représenté par une matrice  $H(\xi'\xi'')$  ou  $H_{rs}$ .

Prenons maintenant  $b_r$  et  $ihb_r^*$  des variables canoniquement conjuguées plutôt que  $a_r$  et  $iha_r^*$ . L'équation (5) et son équation conjuguée imaginaire prendra maintenant la forme hamiltonienne avec la fonction hamiltonienne

$$(7) \quad F = \sum_{rs} b_r^* H_{rs} b_s.$$

En procédant comme précédemment, on effectue la transformation de contact

$$(8) \quad b_r = N_r^{\frac{1}{2}} e^{-i\theta_r/h}, \quad b_r^* = N_r^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_r/h},$$

sur les nouvelles variables canoniques  $N_r, \theta_r$ , où  $N_r$  est, comme précédemment, le nombre probable de systèmes dans l'état  $r$ , et  $\theta_r$  est une nouvelle phase. L'hamiltonien  $F$  deviendra alors

$$F = \sum_{rs} H_{rs} N_r^{\frac{1}{2}} N_s^{\frac{1}{2}} e^{i(\theta_r - \theta_s)/h},$$

et les équations pour les niveaux de transitions des  $N_r$  et  $\theta_r$  prendront la forme canonique

$$\dot{N}_r = -\frac{\partial F}{\partial \theta_r}, \quad \dot{\theta}_r = \frac{\partial F}{\partial N_r}$$

L'hamiltonien peut alors s'écrire

$$(9) \quad F = \sum_r W_r N_r + \sum_{rs} v_{rs} N_r^{\frac{1}{2}} N_s^{\frac{1}{2}} e^{i(\theta_r - \theta_s)/h}.$$

Le premier terme  $\sum_r W_r N_r$  est l'énergie propre totale de l'assemblage, et le second terme peut être vu comme l'énergie additionnelle due à la perturbation. Si la perturbation est nulle, les phases  $\theta_r$  augmenteront linéairement avec le temps, tandis que les phases précédentes  $\phi_r$  seront constantes dans ce cas.

### 3 Perturbation d'un assemblage satisfaisant les statistiques de Einstein-Bose

Selon la section précédente, nous pouvons décrire l'effet d'une perturbation sur un assemblage de systèmes indépendants au moyen de variables canoniques et d'équations hamiltoniennes du mouvement. Le développement de la théorie qui nous vient naturellement à l'esprit consiste à faire de ces variables canoniques des  $q$ -nombres satisfaisant les conditions quantiques habituelles plutôt que des  $c$ -nombres, de telle façon que leurs équations hamiltoniennes du mouvement deviennent de vraies équations quantiques. La fonction hamiltonienne va maintenant fournir une équation d'onde de Schrödinger, qui doit être résolue et interprétée de la façon habituelle. L'interprétation donnera non seulement le nombre probable de systèmes dans n'importe quel état, mais également la probabilité d'une distribution quelconque donnée des systèmes parmi les différents états, cette probabilité étant, en fait, égale au carré du module de la solution normalisée de l'équation d'onde qui satisfait les conditions initiales adéquates. Nous pourrions, bien sûr, calculer directement à partir de considérations élémentaires la probabilité de toute distribution donnée quand les systèmes sont indépendants, puisque nous connaissons la probabilité de chaque système d'être dans un état donné particulier. Nous trouverions que la probabilité calculée directement de cette manière n'est pas en accord avec celle obtenue par l'équation d'onde, excepté dans le cas particulier où il y a seulement un seul système dans l'assemblage. Dans le cas général, il sera montré que l'équation d'onde amène

à la valeur correcte pour la probabilité de n'importe quelle distribution donnée quand les systèmes, plutôt que d'être indépendants, obéissent aux statistiques de Einstein-Bose.

Supposons que les variables  $b_r, ihb_r^*$  du §2 sont des  $q$ -nombres canoniques satisfaisant les conditions quantiques

$$b_r \cdot ihb_r^* - ihb_r^* \cdot b_r = ih$$

ou

$$b_r b_r^* - b_r^* b_r = 1$$

et

$$\begin{aligned} b_r b_s - b_s b_r &= 0, & b_r^* b_s^* - b_s^* b_r^* &= 0, \\ b_r b_s^* - b_s^* b_r &= 0 & (s \neq r). \end{aligned}$$

Les équations de transformation (8) doivent maintenant être écrites sous forme quantique

(10)

$$\begin{cases} b_r = (N_r + 1)^{\frac{1}{2}} e^{-i\theta_r/h} = e^{-i\theta_r/h} N_r^{\frac{1}{2}} \\ b_r^* = N_r^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_r/h} = e^{i\theta_r/h} (N_r + 1)^{\frac{1}{2}}, \end{cases}$$

de telle façon que les  $N_r, \theta_r$  puissent aussi être des variables canoniques. Ces équations montrent que les  $N_r$  peuvent seulement avoir des valeurs caractéristiques entières non négatives<sup>11</sup>, ce qui nous fournit une justification de la supposition que les variables sont des  $q$ -nombres tels que nous les avons choisis. Les nombres de systèmes dans les différents états sont maintenant des nombres quantiques ordinaires.

L'hamiltonien (7) devient alors

(11)

$$\begin{aligned} F &= \sum_{rs} b_r^* H_{rs} b_s = \sum_{rs} N_r^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_r/h} H_{rs} (N_s + 1)^{\frac{1}{2}} e^{-i\theta_r/h} \\ &= \sum_{rs} H_{rs} N_r^{\frac{1}{2}} (N_s + 1 - \delta_{rs})^{\frac{1}{2}} e^{i(\theta_r - \theta_s)/h} \end{aligned}$$

dans lequel les  $H_{rs}$  sont toujours des  $c$ -nombres. Nous pouvons écrire ce  $F$  dans la forme correspondant à (9)

(11')

$$F = \sum_r W_r N_r + \sum_{rs} v_{rs} N_r^{\frac{1}{2}} (N_s + 1 - \delta_{rs})^{\frac{1}{2}} e^{i(\theta_r - \theta_s)/h}$$

dans laquelle il est à nouveau composé d'un terme correspondant à l'énergie propre  $\sum_r W_r N_r$  et d'un terme correspondant à l'énergie d'interaction.

L'équation d'onde écrite en fonction des variables  $N_r$  est<sup>12</sup>

$$(12) \quad ih \frac{\partial}{\partial t} \psi(N'_1, N'_2, N'_3 \dots) = F \psi(N'_1, N'_2, N'_3 \dots),$$

où  $F$  est un opérateur, chaque  $\theta_r$  apparaissant dans  $F$  étant interprété comme signifiant  $ih\partial/\partial N'_r$ .

Si nous appliquons l'opérateur  $e^{\pm i\theta_r/h}$  à n'importe quelle fonction  $f(N'_1, N'_2, \dots, N'_r, \dots)$  des variables  $N'_1, N'_2, \dots$ , le résultat est

$$\begin{aligned} e^{\pm i\theta_r/h} f(N'_1, N'_2, \dots, N'_r \dots) &= e^{\mp \delta/\delta N'_r} f(N'_1, N'_2 \dots N'_r \dots) \\ &= f(N'_1, N'_2, \dots, N'_r \mp 1, \dots). \end{aligned}$$

<sup>11</sup>Voir §8 de l'article de l'auteur *Roy. Soc. Proc. A*, vol. 111, p. 281 (1926). Ce qu'on appelait les valeurs d'un  $c$ -nombre, et qui sont ici les valeurs qu'un  $q$ -nombre peut prendre, se verront donner le nom plus précis de valeurs caractéristiques de ce  $q$ -nombre.

<sup>12</sup>On suppose pour la définissabilité que l'indice  $r$  des états stationnaires prend les valeurs 1, 2, 3, ...

Si nous utilisons cette règle dans l'équation (12) et que nous utilisons l'expression (11) pour  $F$ , nous obtenons<sup>13</sup>

(13)

$$\begin{aligned} ih \frac{\partial}{\partial t} \psi(N'_1, N'_2, N'_3 \dots) \\ = \sum_{rs} H_{rs} N_r'^{\frac{1}{2}} (N'_s + 1 - \delta_{rs})^{\frac{1}{2}} \psi(N'_1, N'_2 \dots N'_r - 1, \dots N'_s + 1, \dots). \end{aligned}$$

Nous voyons du côté droit de cette équation que dans la matrice représentant  $F$ , le terme de  $F$  faisant intervenir  $e^{i(\theta_r - \theta_s)/h}$  contribuera seulement aux éléments de la matrice qui représentent les transitions dans lesquelles  $N_r$  décroît d'une unité et  $N_s$  croît d'une unité, i.e. aux éléments de la matrice de la forme  $F(N'_1, N'_2 \dots N'_r \dots N'_s; N'_1, N'_2 \dots N'_r - 1 \dots N'_s + 1 \dots)$ . Si nous trouvons une solution  $\psi(N'_1, N'_2 \dots)$  de l'équation (13) qui est normalisée [i.e. une solution pour laquelle  $\sum_{N'_1, N'_2 \dots} |\psi(N'_1, N'_2 \dots)|^2 = 1$ ] et qui satisfait les conditions propres initiales, alors  $|\psi(N'_1, N'_2 \dots)|^2$  sera la probabilité de cette distribution dans laquelle  $N'_1$  systèmes sont dans l'état 1,  $N'_2$  dans l'état 2, ... à tout instant.

Considérons d'abord le cas où il y a un seul système dans l'assemblage. La probabilité qu'il soit dans l'état  $q$  est déterminée par la fonction propre  $\psi(N'_1, N'_2, \dots)$  dans laquelle tous les  $N'$  sont égaux à zéro sauf  $N'_q$ , qui est égal à l'unité. Nous noterons cette fonction propre  $\psi\{q\}$ . Quand elle est substituée dans le côté gauche de (13), tous les termes de la somme du côté droit s'évanouissent sauf ceux pour lesquels  $r = q$ , et il reste

$$ih \frac{\partial}{\partial t} \psi\{q\} = \sum_r H_{qs} \psi\{s\}$$

qui est la même équation que (5) avec  $\psi\{q\}$  jouant le rôle de  $b_q$ . Cela établit le fait que la théorie présente est équivalente à celle de la section précédente quand il y a seulement un système dans l'assemblage.

Maintenant prenons le cas général d'un nombre arbitraire de systèmes dans l'assemblage, et supposons qu'ils obéissent à la mécanique statistique de Einstein-Bose. Cela nécessite que, dans le traitement habituel du problème, seules les fonctions propres qui sont symétriques entre tous les systèmes doivent être prises en compte, ces fonctions propres étant par elles-mêmes suffisantes pour donner une solution quantique complète du problème<sup>14</sup>. Nous allons maintenant obtenir l'équation pour le niveau de transition de l'une de ces fonctions propres symétriques, et montrer qu'elle est identique à l'équation (13).

Si nous indiquons chaque système par un nombre  $n$ , alors le hamiltonien pour l'assemblage sera  $H_A = \sum_n H(n)$ , où  $H(n)$  est le  $H$  du §2 (égal à  $H_0 + V$ ) exprimé en fonction des variables du  $n$ -ième système. Un état stationnaire de l'assemblage est défini par les nombres  $r_1, r_2 \dots r_n \dots$  qui sont les indices des états stationnaires dans lesquels stagnent les systèmes séparés. L'équation de Schrödinger pour l'assemblage en un ensemble de variables qui spécifient les états stationnaires sera de la forme (6) [avec  $H_A$  plutôt que  $H$ ], et nous pouvons l'écrire dans la notation de l'équation (5) ; ainsi :

$$(14) \quad ih \dot{b}(r_1 r_2 \dots) = \sum_{s_1 s_2 \dots} H_A(r_1 r_2 \dots; s_1 s_2 \dots) b(s_1 s_2 \dots),$$

où  $H_A(r_1 r_2 \dots; s_1 s_2 \dots)$  est l'élément de la matrice globale de  $H_A$  [en enlevant le facteur temps]. Cet élément matriciel s'évanouit quand plus d'un  $s_n$  diffère du  $r_n$  correspondant ; il est égal à  $H_{r_m s_m}$  quand  $s_m$  diffère de  $r_m$  et que tous les autres  $s_n$  sont égaux aux  $r_n$  ; et il est égal à  $\sum_n H_{r_n r_n}$  quand tout  $s_n$  est égal à  $r_n$ . En substituant ces valeurs dans (14), nous obtenons

$$(15) \quad ih \dot{b}(r_1 r_2 \dots) = \sum_m \sum_{s_m \neq r_m} H_{r_m s_m} b(r_1 r_2 \dots r_{m-1} s_m r_{m+1} \dots) + \sum_n H_{r_n r_n} b(r_1 r_2 \dots).$$

<sup>13</sup> où  $s = r$ ,  $\psi(N'_1, N'_2 \dots N'_r - 1 \dots N'_s + 1)$  doit être pris comme signifiant  $\psi(N'_1 N'_2 \dots N'_r \dots)$ .

<sup>14</sup> *Loc. cit.* §3

Nous devons maintenant contraindre  $b(r_1 r_2 \dots)$  à être une fonction symétrique des variables  $r_1, r_2, \dots$  de façon à obtenir les statistiques de Einstein-Bose. Cela est rendu possible puisque si  $b(r_1 r_2 \dots)$  est symétrique à tout instant, alors l'équation (15) montre que  $\dot{b}(r_1 r_2 \dots)$  est aussi symétrique à cet instant, de telle sorte que  $b(r_1 r_2 \dots)$  restera symétrique.

Notons  $N_r$  le nombre de systèmes dans l'état  $r$ . Alors un état stationnaire de l'assemblage décrivable par une fonction propre symétrique doit être spécifié par les nombres  $N_1, N_2, \dots, N_r, \dots$  aussi bien que par les nombres  $r_1, r_2, \dots, r_n, \dots$ , et nous serons capables de transformer l'équation (15) en les variables  $N_1, N_2, \dots$ . Nous ne pouvons pas vraiment prendre la nouvelle fonction propre  $b(N_1, N_2, \dots)$  égale à la précédente  $b(r_1 r_2 \dots)$ , mais nous devons en prendre une qui soit un multiple de l'autre de façon à ce que les deux soient correctement normalisées selon leurs variables respectives. Nous devons avoir, en fait,

$$\sum_{r_1, r_2, \dots} |b(r_1 r_2 \dots)|^2 = 1 = \sum_{N_1, N_2, \dots} |b(N_1, N_2 \dots)|^2,$$

et ainsi, nous devons prendre  $|b(N_1, N_2 \dots)|^2$  égal à la somme des  $|b(r_1 r_2 \dots)|^2$  pour toutes les valeurs des nombres  $r_1, r_2, \dots$  de telle façon que  $N_1$  d'entre eux soient égaux à 1,  $N_2$  égaux à 2, etc. Ainsi, il y a  $N!/N_1!N_2! \dots$  termes dans cette somme, où  $N = \sum_r N_r$  est le nombre total de systèmes, et ils sont tous égaux, puisque  $b(r_1 r_2 \dots)$  est une fonction symétrique de ses variables  $r_1, r_2, \dots$ . Par conséquent, nous devons avoir

$$b(N_1, N_2, \dots) = (N!/N_1!N_2! \dots)^{\frac{1}{2}} \dot{b}(r_1 r_2 \dots).$$

Si nous effectuons cette substitution dans l'équation (15), le côté gauche deviendra

$$ih(N_1!N_2! \dots / N!)^{\frac{1}{2}} b(N_1, N_2 \dots).$$

Le terme  $H_{r_m s_m} b(r_1 r_2 \dots r_{m-1} s_m r_{m+1} \dots)$  dans la première somme du côté droit deviendra

$$(16) \quad [N_1!N_2! \dots (N_r - 1)! \dots (N_s + 1)! \dots / N!]^{\frac{1}{2}} H_{rs} b(N_1, N_2 \dots N_r - 1 \dots N_s + 1 \dots),$$

où nous avons écrit  $r$  pour  $r_m$  et  $s$  pour  $s_m$ . Ce terme doit être ajouté pour toutes les valeurs de  $s$  sauf  $r$ , et doit alors être ajouté pour  $r$  prenant chacune des valeurs  $r_1, r_2, \dots$ . Ainsi chaque terme (16) se voit répété par le procédé de sommation jusqu'à ce qu'il apparaisse un total de  $N_r$  fois, de telle façon qu'il contribue

$$N_r [N_1!N_2! \dots (N_r - 1)! \dots (N_s + 1)! \dots / N!]^{\frac{1}{2}} H_{rs} b(N_1, N_2 \dots N_r - 1 \dots N_s + 1 \dots) \\ N_r^{\frac{1}{2}} (N_s + 1)^{\frac{1}{2}} (N_1!N_2! \dots / N!)^{\frac{1}{2}} H_{rs} b(N_1, N_2 \dots N_r - 1 \dots N_s + 1 \dots)$$

au côté droit de (15). Finalement, le terme  $\sum_n H_{r_n r_n} b(r_1, r_2, \dots)$  devient

$$\sum_r N_r H_{rr} \cdot b(r_1 r_2 \dots) = \sum_r N_r H_{rr} \cdot (N_1!N_2! \dots / N!)^{\frac{1}{2}} b(N_1, N_2 \dots).$$

Par conséquent, l'équation (15) devient, en enlevant le facteur  $(N_1!N_2! \dots / N!)^{\frac{1}{2}}$ ,

$$(17) \quad ih\dot{b}(N_1, N_2 \dots) = \sum_r \sum_{s \neq r} N_r^{\frac{1}{2}} (N_s + 1)^{\frac{1}{2}} H_{rs} b(N_1, N_2 \dots N_r - 1 \dots N_s + 1 \dots) + \sum_r N_r H_{rr} b(N_1, N_2 \dots),$$

ce qui est identique à (13) [excepté le fait que dans (17), les primes (?) ont été omis pour les  $N$ , ce qui est permis quand on n'a pas besoin de faire référence aux  $N$  comme à des  $q$ -nombres]. Nous avons ainsi établi que l'hamiltonien (11) décrit l'effet d'une perturbation sur un assemblage satisfaisant les statistiques de Einstein-Bose.

## 4 Réaction de l'assemblage sur le système perturbant

Jusqu'à présent, nous avons seulement considéré des perturbations qui peuvent être représentées par une énergie de perturbation  $V$  ajoutée à l'hamiltonien du système perturbé,  $V$  étant une fonction seulement des variables dynamiques de ce système et peut-être du temps. Il est possible que la théorie s'étende au cas où la perturbation consiste en une interaction avec un système dynamique perturbant, la réaction du système perturbé sur le système perturbant étant prise en compte (la distinction entre le système perturbant et le système perturbé est, bien sûr, non réelle, mais elle sera gardée par facilité).

Nous considérons maintenant un système perturbant, décrit, disons, par les variables canoniques  $J_k, \omega_k$ , les  $J$  étant ses premières intégrales quand il est seul, interagissant avec un assemblage de systèmes perturbés sans interaction mutuelle, qui satisfont les statistiques de Einstein-Bose. L'hamiltonien global sera de la forme

$$H_T = H_P(J) + \sum_n H(n),$$

où  $H_r$  est l'hamiltonien du système perturbant (une fonction des  $J$  seulement) et  $H(n)$  est égale à l'énergie propre  $H_0(n)$  plus l'énergie de perturbation  $V(n)$  du  $n$ -ième système de l'assemblage.  $H(n)$  est une fonction des seules variables du  $n$ -ième système de l'assemblage et des  $J$  et  $w$ , et ne fait pas intervenir le temps explicitement.

L'équation de Schrödinger correspondant à l'équation (14) est maintenant

$$i\hbar b(J', r_1 r_2 \dots) = \sum_{J''} \sum_{s_1, s_2 \dots} H_r(J', r_1 r_2 \dots; J'', s_1 s_2 \dots) b(J'', s_1 s_2 \dots),$$

dans laquelle la fonction propre  $b$  fait intervenir les variables  $J'_k$ .

L'élément matriciel  $H_r(J', r_1 r_2 \dots; J'', s_1 s_2 \dots)$  est maintenant toujours une constante. Comme précédemment, il s'évanouit quand plus d'un  $s_n$  diffère du  $r_n$  correspondant. Quand  $s_m$  diffère de  $r_m$  et que tout autre  $s_n$  est égal à  $r_n$ , il se réduit à  $H(J' r_m; J'' s_m)$ , qui est l'élément matriciel  $(J' r_m; J'' s_m)$  (avec le facteur temps éliminé) de  $H = H_0 + V$ , l'énergie propre plus l'énergie de perturbation d'un seul système de l'assemblage ; alors que lorsque tout  $s_n$  est égale à  $r_n$ , il prend la valeur  $H_p(J') \delta_{J' J''} + \sum_n H(J' r_n; J'' r_n)$ . Si, comme précédemment, nous contraignons les fonctions propres à être symétriques en les variables  $r_1, r_2 \dots$ , nous pouvons à nouveau les transformer en les variables  $N_1, N_2 \dots$ , ce qui amènera, comme précédemment, au résultat.

(18)

$$i\hbar b(J', N'_1, N'_2 \dots) = H_p(J') b(J', N'_1, N'_2 \dots) + \sum_{J''} \sum_{r,s} N_r^{\frac{1}{2}} (N'_s + 1 - \delta_{rs})^{\frac{1}{2}} H(J' r; J'' s) b(J'', N'_1, N'_2 \dots N'_r - 1 \dots N'_s + 1 \dots)$$

Ceci est l'équation de Schrödinger correspondant à la fonction hamiltonienne

$$(19) \quad F = H_P(J) + \sum_{r,s} H_{rs} N_r^{\frac{1}{2}} (N_s + 1 - \delta_{rs})^{\frac{1}{2}} e^{i(\theta_r - \theta_s)/\hbar},$$

dans laquelle  $H_{rs}$  est maintenant une fonction des  $J$  et des  $w$ , telle que quand on le représente par une matrice du modèle ( $J$ ), son élément  $(J' J'')$  est  $H(J' r; J'' s)$  (il convient de noter que  $H_{rs}$  commute encore avec les  $N$  et les  $\theta$ ).

Ainsi l'interaction d'un système perturbant avec un assemblage satisfaisant les statistiques de Einstein-Bose peut être décrit par un hamiltonien de la forme (19). Nous pouvons le mettre dans une forme correspondant à (11') en observant que l'élément matriciel  $H(J'_r; J''_s)$  est composé de la somme de deux termes, un terme qui provient de l'énergie propre  $H_0$ , qui est égale à  $W_r$  quand

$J''_k = J'_k$  et  $s = r$  et qui s'évanouit sinon, et un terme qui provient de l'énergie d'interaction  $V$ , qui peut être notée  $v(J'_r; J''_s)$ . Ainsi, nous aurons

$$H_{rs} = W_r \delta_{rs} + v_{rs},$$

où  $v_{rs}$  est cette fonction des  $J$  et des  $w$  qui est représentée par la matrice dont l'élément  $(J'J'')$  est  $v(J'_r; J''_s)$ , et de ce fait, (19) devient

(20)

$$F = H_P(J) + \sum_r W_r N_r + \sum_{r,s} v_{rs} N_r^{\frac{1}{2}} (N_s + 1 - \delta_{rs})^{\frac{1}{2}} e^{i(\theta_r - \theta_s)/h}.$$

L'hamiltonien est ainsi la somme de l'énergie propre du système perturbant  $H_P(J)$ , de l'énergie propre des systèmes perturbés  $\sum_r W_r N_r$  et de l'énergie de perturbation  $\sum_{r,s} v_{rs} N_r^{\frac{1}{2}} (N_s + 1 - \delta_{rs})^{\frac{1}{2}} e^{i(\theta_r - \theta_s)/h}$ .

## 5 Théorie des transitions d'un système d'un état vers d'autres états de même énergie.

Avant d'appliquer les résultats des sections précédentes aux quanta de lumière, nous allons considérer la solution du problème représenté par un hamiltonien du type (19). La caractéristique essentielle de ce problème est qu'il concerne un système dynamique qui peut, sous l'influence d'une énergie de perturbation dans laquelle le temps n'intervient pas explicitement, effectuer des transitions d'un état vers d'autres états de même énergie. Le problème des collisions entre un système atomique et un électron, qui a été traité par Born<sup>15</sup> est un cas particulier de ce type. La méthode de Born consiste à trouver une solution *périodique* de l'équation d'onde qui consiste, aussi loin qu'elle fasse intervenir les coordonnées de l'électron qui percute le système, en des ondes planes, qui représentent l'électron incident, et qui approchent le système atomique, et qui sont éparpillées ou diffractées dans toutes les directions. Le carré de l'amplitude des ondes éparpillées dans n'importe quelle direction avec n'importe quelle fréquence est supposé par Born être la probabilité que l'électron soit éparpillé dans cette direction avec l'énergie correspondante.

Cette méthode ne semble pas pouvoir s'étendre d'une manière simple au problème général des systèmes qui effectuent des transitions d'un état vers d'autres de même énergie. De plus, il n'y a pas à présent de moyen très direct et certain d'interpréter une solution périodique d'une équation d'onde pour l'appliquer à un phénomène physique non périodique tel qu'une collision (la méthode plus précise qui va être donnée maintenant montre que la supposition de Born n'est pas tout à fait correcte, dans la mesure où il est nécessaire de multiplier le carré de l'amplitude par un certain facteur).

Une méthode alternative pour résoudre un problème de collision est de trouver une solution non périodique à l'équation d'onde qui consiste simplement au départ en ondes planes se déplaçant dans l'espace entier dans les directions imposées avec la fréquence imposée pour représenter l'électron incident. Au cours du temps, les ondes se déplaçant dans d'autres directions peuvent apparaître de telle façon que l'équation d'onde reste satisfaite. La probabilité pour l'électron d'être éparpillé dans n'importe quelle direction avec n'importe quelle énergie sera alors déterminée par le niveau de croissance des composants harmoniques correspondant de ces ondes. La manière d'interpréter les mathématiques utilisées par cette méthode est assez bien définie, cette interprétation étant la même que celle du début du §2.

Nous allons appliquer cette méthode au problème général d'un système qui effectue des transitions d'un état à d'autres états de même énergie sous l'action d'une perturbation. Soit  $H_0$  l'hamiltonien

<sup>15</sup>Born, *Z. f. Physik*, vol. 38, p. 803 (1926)

du système non perturbé et  $V$  l'énergie perturbante, qui doit ne pas faire intervenir le temps explicitement. Si nous prenons le cas d'une suite continue d'états stationnaires, spécifiée par les premières intégrales, disons  $\alpha_k$ , du mouvement non perturbé, alors, en suivant la méthode du §2, nous obtenons

$$(21) \quad ih\dot{a}(\alpha') = \int V(\alpha'\alpha'')d\alpha'' \cdot a(\alpha''),$$

correspondant à l'équation (4). La probabilité du système d'être dans un état pour lequel chaque  $\alpha_k$  est compris entre  $\alpha'_k$  et  $\alpha'_k + d\alpha'_k$  à tout instant est  $|a(\alpha')|^2 d\alpha'_1 \cdot d\alpha'_2 \dots$  quand  $a(\alpha')$  est correctement normalisé et satisfait les conditions propres initiales. Si initialement le système est dans l'état  $\alpha^0$ , nous devons imposer que la valeur initiale de  $a(\alpha')$  soit de la forme  $a^0 \delta(\alpha' - \alpha^0)$ . Nous laisserons  $\alpha^0$  prendre une valeur arbitraire, parce que ça serait un inconvénient que de normaliser  $a(\alpha')$  dans le cas présent. Pour une première approximation, nous pouvons substituer à  $a(\alpha'')$  du côté droit de (21) sa valeur initiale. Cela donne

$$ih\dot{a}(\alpha') = a^0 V(\alpha'\alpha^0) = a^0 v(\alpha'\alpha^0) e^{i[W(\alpha') - W(\alpha^0)]t/h},$$

où  $v(\alpha'\alpha^0)$  est une constante et  $W(\alpha')$  est l'énergie de l'état  $\alpha'$ . Par conséquent

$$(22) \quad iha(\alpha') = a^0 \delta(\alpha' - \alpha^0) + a^0 v(\alpha'\alpha^0) \frac{e^{i[W(\alpha') - W(\alpha^0)]t/h} - 1}{i[W(\alpha') - W(\alpha^0)]/h}.$$

Pour les valeurs des  $\alpha'_k$  telles que  $W(\alpha')$  diffère de façon appréciable de  $W(\alpha^0)$ ,  $a(\alpha')$  est une fonction périodique du temps dont l'amplitude est petite quand l'énergie perturbante  $V$  est petite, de telle sorte que les fonctions propres correspondant à ces états stationnaires ne sont pas excitées d'une quelconque façon appréciable. D'un autre côté, pour les valeurs des  $\alpha'_k$  telles que  $W(\alpha') = W(\alpha^0)$  et  $\alpha'_k \neq \alpha_k^0$  pour un certain  $k$ ,  $a(\alpha')$  augmente uniformément par rapport au temps, de telle façon que la probabilité du système d'être dans l'état  $\alpha'$  à tout instant augmente proportionnellement avec le carré du temps. Physiquement, la probabilité du système d'être dans un état avec exactement la même énergie propre que l'énergie propre initiale  $W(\alpha^0)$  n'a pas d'importance, étant infinitésimale. Nous sommes seulement intéressés par l'intégrale de la probabilité qui couvre un petit intervalle de valeurs d'énergie propre proche de l'énergie propre initiale et qui, comme nous le trouverons, augmente linéairement avec le temps, en accord avec les lois des probabilités ordinaires.

Nous transformons les variables  $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_u$  en un ensemble de variables qui sont des fonctions arbitrairement indépendantes des  $\alpha$  telles que l'une d'entre elles est l'énergie propre  $W$ , disons les variables  $W, \gamma_1, \gamma_2 \dots \gamma_{u-1}$ . La probabilité à tout instant du système de rester dans un état stationnaire pour lequel tout  $\gamma_k$  est compris entre  $\gamma_k'$  et  $\gamma_k' + d\gamma_k'$  est maintenant (au facteur de normalisation près) égal à

$$(23) \quad d\gamma'_1 \cdot d\gamma'_2 \dots d\gamma'_{u-1} \int |a(\alpha')|^2 \frac{\partial(\alpha'_1, \alpha'_2 \dots \alpha'_u)}{\partial(W', \gamma'_1 \dots \gamma'_{u-1})} dW'.$$

Pour une durée qui est grande comparée aux durées des périodes du système, nous trouverons que pratiquement la totalité de l'intégrale dans (23) provient des valeurs des  $W'$  très proches de  $W^0 = W(\alpha^0)$ . Posons

$$a(\alpha') = a(W', \gamma') \text{ et } \partial(\alpha'_1, \alpha'_2 \dots \alpha'_u) / \partial(W', \gamma'_1 \dots \gamma'_{u-1}) = J(W', \gamma').$$

Alors, pour l'intégrale dans (23), nous trouvons, avec l'aide de (22) (à la condition que  $\gamma'_k \neq \gamma_k^0$  pour

un certain  $k$ )

$$\begin{aligned}
& \int |a(W', \gamma')| J(W', \gamma') dW' \\
&= |a^0|^2 \int |v(W', \gamma'; W^0, \gamma^0)|^2 J(W', \gamma') \frac{[e^{i(W'-W^0)t/h} - 1][e^{-i(W'-W^0)t/h} - 1]}{(W' - W^0)^2} dW' \\
&= 2|a^0|^2 \int |v(W', \gamma'; W^0, \gamma^0)|^2 J(W', \gamma') [1 - \cos(W' - W^0)t/h] / (W' - W^0)^2 . dW' \\
&= 2|a^0|^2 t/h . \int |v(W^0 + hx/t, \gamma'; W^0, \gamma^0)|^2 J(W^0 + hx/t, \gamma') (1 - \cos x) / x^2 . dx,
\end{aligned}$$

si l'on fait la substitution  $(W' - W^0)t/h = x$ . Pour de grandes valeurs de  $t$ , cela se réduit à

$$\begin{aligned}
& 2|a^0|^2 t/h . |v(W^0, \gamma')|^2 J(W^0, \gamma') \int_{-\infty}^{\infty} (1 - \cos x) / x^2 . dx \\
&= 2\pi |a^0|^2 t/h . |v(W^0, \gamma'; W^0, \gamma^0)|^2 J(W^0, \gamma').
\end{aligned}$$

La probabilité par unité de temps d'une transition vers un état pour lequel  $\gamma_k$  est compris entre  $\gamma'_k$  et  $\gamma'_k + d\gamma'_k$  est alors (à un facteur de normalisation près)

$$(24) \quad 2\pi |a^0|^2 / h . |v(W^0, \gamma'; W^0, \gamma^0)|^2 J(W^0, \gamma') d\gamma'_1 . d\gamma'_2 \dots d\gamma'_{u-1},$$

qui est proportionnel au carré de l'élément de matrice associé à cette transition de l'énergie perturbante.

Pour appliquer ce résultat au problème d'une simple collision, nous définissons les  $\alpha$  comme étant les composantes du moment  $p_x, p_y, p_z$  de l'électron percutant et les  $\gamma$  comme étant les  $\theta$ , et les  $\phi$ , comme étant les angles qui déterminent la direction du mouvement. Si en prenant en compte le changement de masse de la relativité avec la vitesse, nous appelons  $P$  le moment résultant, égal à  $(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{\frac{1}{2}}$ , et  $E$  l'énergie, égale à  $(m^2 c^4 + P^2 c^2)^{\frac{1}{2}}$ , de l'électron,  $m$  étant sa masse restante, nous trouvons pour le Jacobien

$$J = \frac{\partial(p_x, p_y, p_z)}{\partial(E, \theta, \phi)} = \frac{EP}{c^2} \sin \theta.$$

Ainsi  $J(W^0, \gamma')$  de l'expression (24) a la valeur

$$(25) \quad J(W^0, \gamma') = E' P' \sin \theta' / c^2,$$

où  $E'$  et  $P'$  se réfèrent à cette valeur pour l'énergie de l'électron éparpillé qui rend l'énergie totale égale à l'énergie initiale  $W^0$  (i.e. à cette valeur nécessitée par la conservation de l'énergie).

Nous devons maintenant interpréter la valeur initiale de  $a(\alpha')$ , notamment,  $a^0 \delta(\alpha' - \alpha^0)$ , que nous n'avons pas normalisée. Selon le §2, la fonction d'onde des variables  $\alpha_k$  est  $b(\alpha') = a(\alpha') e^{-iW't/h}$  de telle sorte que sa valeur initiale est

$$a^0 \delta(\alpha' - \alpha^0) e^{-iW't/h} = a^0 \delta(p'_x - p_x^0) \delta(p'_y - p_y^0) \delta(p'_z - p_z^0) e^{-iW't/h}.$$

Si nous utilisons la fonction de transformation<sup>16</sup>

$$(x'/p') = (2\pi h)^{-\frac{3}{2}} e^{i\Sigma_{xyz} p'_x x' / h},$$

<sup>16</sup>Pour alléger l'écriture, le symbole  $x$  est utilisé pour représenter  $x, y, z$ .

et la règle de transformation

$$\psi(x') = \int (x'/p')\psi(p')dp'_x dp'_y dp'_z,$$

nous obtenons pour la fonction d'onde initiale en les coordonnées  $x, y, z$  la valeur

$$a^0(2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}}e^{i\Sigma_{xyz}p_x^0x'/\hbar}e^{-iW't/\hbar}.$$

Cela correspond à une distribution initiale de  $|a^0|^2(2\pi\hbar)^{-3}$  électrons par unité de volume. Puisque leur vitesse est  $P^0c^2/E^0$ , le nombre par unité de temps frappant une unité de surface à angles perpendiculaires à leur direction de mouvement est  $|a^0|^2P^0c^2/(2\pi\hbar)^3E^0$ .

En divisant cela dans l'expression (24), nous obtenons, avec l'aide de (25),

$$(26) \quad 4\pi^2(2\pi\hbar)^2\frac{E'E^0}{c^4}|v(p';p^0)|^2\frac{P'}{P^0}\sin\theta'd\theta'd\phi'.$$

C'est la zone effective qui doit être frappée par un électron de manière à ce qu'il soit éparpillé dans l'angle solide  $\sin\theta'd\theta'd\phi'$  avec l'énergie  $E'$ . Ce résultat diffère par un facteur  $(2\pi\hbar)^2/2mE'$ .  $P'/P^0$  de celui de Born<sup>17</sup>. La nécessité du facteur  $P'/P^0$  dans (26) aurait pu être prédite par le principe d'équilibre, puisque le facteur  $|v(p';p^0)|^2$  présente une symétrie des processus direct et inverse<sup>18</sup>.

## 6 Application aux quanta lumineux

Nous allons maintenant appliquer la théorie du paragraphe §4 au cas où les systèmes de l'assemblage sont des quanta lumineux, la théorie étant applicable à ce cas puisque les quanta obéissent aux lois statistiques de Einstein-Bose et n'ayant pas d'interaction mutuelle. Un quantum lumineux est dans un état stationnaire quand il se déplace à moment constant en ligne droite. Par conséquent, un état stationnaire  $r$  est déterminé par les trois composantes du moment du quantum lumineux et par une variable qui spécifie son état de polarisation. Nous travaillerons en supposant qu'il y a un nombre fini de ces états stationnaires, très proches les uns des autres, parce que ça présenterait un inconvénient d'utiliser des intervalles continus. L'interaction des quanta de lumière avec un système atomique sera décrite par un hamiltonien de la forme (20), dans lequel  $H_P(J)$  est l'hamiltonien du système atomique seul, et les coefficients  $v_{rs}$  correspondent aux inconnues. Nous montrerons que cette forme du hamiltonien, avec les  $v_{rs}$  arbitraires, amène aux lois d'Einstein pour l'émission et l'absorption de radiation.

Le quantum lumineux a la particularité qu'il cesse apparemment d'exister quand il est dans l'un de ses états stationnaires, notamment l'état nul, dans lequel son moment, et par conséquent son énergie également, sont nuls. Quand un quantum lumineux est absorbé, il peut être considéré comme sautant vers son état zéro, et quand il est émis, il peut être considéré comme sautant de l'état zéro vers un état dans lequel il est physiquement en évidence, de telle façon qu'il apparaît comme venant d'être créé. Puisqu'il n'y a pas de limite au nombre de quanta lumineux qui peuvent être créés de cette manière, nous devons supposer qu'il y a un nombre infini de quanta lumineux dans l'état zéro, de telle façon que le  $N_0$  du hamiltonien (20) est infini. Nous devons maintenant avoir  $\theta_0$ , la variable canoniquement conjuguée à  $N_0$ , qui est constante, puisque

$$\dot{\theta}_0 = \partial F/\partial N_0 = W_0 + \text{termes faisant intervenir } N_0^{-\frac{1}{2}} \text{ ou } (N_0 + 1)^{-\frac{1}{2}}$$

<sup>17</sup>Dans un article plus récent (*Nachr. Gesell. d. Wiss., Göttingen, p. 146 (1926)*), Born a obtenu un résultat en accord avec celui du présent article pour la mécanique non relativiste, en utilisant une interprétation de l'analyse basée sur les théorèmes de conservation. J'ai une reconnaissance particulière à l'égard du Prof. N. Bohr pour avoir pu lire à l'avance une copie de ce travail.

<sup>18</sup>Voir Klein et Rosseland, *Z. f. Physik*, vol. 4, p. 46, équation (4) (1921).

et  $W_0$  est nul. Pour que l'hamiltonien (20) puisse rester fini, il est nécessaire que les coefficients  $v_{r0}, v_{0r}$  soient infiniment petits. Nous supposons qu'ils sont infiniment petits de façon à rendre  $v_{r0}N_0^{\frac{1}{2}}$  et  $v_{0r}N_0^{\frac{1}{2}}$  finis, de façon à ce que les coefficients de probabilité de transition puissent être finis. Ainsi nous posons

$$v_{r0}(N_0 + 1)^{\frac{1}{2}}e^{-i\theta_0/h} = v_r, \quad v_{0r}N_0^{\frac{1}{2}}e^{i\theta_0/h} = v_r^*,$$

où  $v_r$  et  $v_r^*$  sont des imaginaires finis conjugués. Nous pouvons considérer que  $v_r$  et  $v_r^*$  sont des fonctions seulement des  $J$  et des  $w$  du système atomique, puisque leurs facteurs  $(N_0 + 1)^{\frac{1}{2}}e^{-i\theta_0/h}$  et  $N_0^{\frac{1}{2}}e^{i\theta_0/h}$  sont pratiquement des constantes, le niveau de transition de  $N_0$  étant très petit comparé à  $N_0$ . L'hamiltonien (20) devient maintenant

(27)

$$F = H_P(J) + \sum_r W_r N_r + \sum_{r \neq 0} [v_r N_r^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_r/h} + v_r^* (N_r + 1)^{\frac{1}{2}} e^{-i\theta_r/h}] + \sum_{r \neq 0} \sum_{s \neq 0} v_{rs} N_r^{\frac{1}{2}} (N_s + 1 - \delta_{rs})^{\frac{1}{2}} e^{i(\theta_r - \theta_s)/h}.$$

La probabilité de transition dans laquelle un quantum lumineux dans l'état  $r$  est absorbé est proportionnelle au carré du module de l'élément matriciel de l'hamiltonien qui correspond à cette transition. Cet élément matriciel doit venir du terme  $v_r N_r^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_r/h}$  dans l'hamiltonien, et doit ainsi être proportionnel à  $N_r^{\frac{1}{2}}$  où  $N_r'$  est le nombre de quanta lumineux dans l'état  $r$  avant le processus. La probabilité du processus d'absorption est ainsi proportionnelle à  $N_r'$ . De la même façon, la probabilité qu'un quantum lumineux dans l'état  $r$  soit émis est proportionnelle à  $(N_r' + 1)$ , et la probabilité qu'un quantum lumineux dans l'état  $r$  soit bombardé dans l'état  $s$  est proportionnelle à  $N_r'(N_s' + 1)$ . Les processus de radiation du type le plus général considérés par Einstein et Ehrenfest<sup>19</sup> dans lesquels plus d'un quantum lumineux entrent en jeu simultanément ne sont pas pris en charge dans la présente théorie.

Pour établir une connexion entre le nombre de quanta lumineux par état stationnaire et l'intensité de la radiation, nous considérons une boîte de volume fini, disons  $A$ , contenant la radiation. Le nombre d'états stationnaires pour les quanta lumineux d'un type donné de polarisation dont la fréquence est comprise entre  $\nu_r$  et  $\nu_r + d\nu_r$ , et dont la direction de déplacement est plus petite que l'angle solide entre  $d\omega_r$  et la direction du mouvement de l'état  $r$  sera maintenant  $A\nu_r^d \nu_r d\nu_r / c^3$ . L'énergie des quanta lumineux dans ces états stationnaires est par conséquent  $N_r' \cdot 2\pi h \nu_r \cdot A\nu_r^2 d\nu_r d\omega_r / c^3$ . Cela doit être égal à  $Ac^{-1} I_r d\nu_r d\omega_r$ , où  $I_r$  est l'intensité par unité d'intervalle de fréquence de la radiation sur l'état  $r$ . Ainsi

$$(28) \quad I_r = N_r'(2\pi h)\nu_r^3/c^2$$

de telle sorte que  $N_r'$  est proportionnel à  $I_r$  et  $(N_r' + 1)$  est proportionnel à  $I_r + (2\pi h)\nu_r^3/c^2$ .

Nous obtenons ainsi que la probabilité d'un processus d'absorption est proportionnelle à  $I_r$ , l'intensité incidente par unité d'intervalle de fréquence, et que celle du processus d'émission est proportionnelle à  $I_r + (2\pi h)\nu_r^3/c^2$ , qui sont justement les lois d'Einstein<sup>20</sup>. De la même manière, la probabilité d'un processus dans lequel un quantum lumineux est éparpillé d'un état  $r$  à un état  $s$  est proportionnelle à  $I_r[I_s + (2\pi h)\nu_r^3/c^2]$ , qui est la loi de Pauli pour le bombardement d'une radiation par un électron<sup>21</sup>.

<sup>19</sup> *Z. f. Physik*, vol. 19, p. 301 (1923)

<sup>20</sup> Le rapport entre une émission stimulée et une émission spontanée dans la présente théorie est juste deux fois sa valeur dans la théorie d'Einstein. Cela est dû au fait que dans la présente théorie, un composant polarisé de la radiation incidente ne peut que stimuler une radiation polarisée de la même façon, alors que dans la théorie d'Einstein les deux composants polarisés sont traités ensemble. Cette remarque s'applique aussi au processus d'éparpillement.

<sup>21</sup> Pauli, *Z. f. Physik*, vol. 18, p. 272 (1923).

## 7 Coefficients de probabilité pour l'émission et l'absorption

Nous allons maintenant considérer l'interaction d'un atome et d'une radiation du point de vue ondulatoire. Nous résolvons la radiation en ses composantes de Fourier, et supposons que leur nombre est très grand mais fini. Indiquons chaque composant par un suffixe  $r$ , et supposons qu'il y a  $\sigma_r$  composants associés à la radiation d'un type défini de polarisation par unité d'angle solide et par unité d'intervalle de fréquence concernant le composant  $r$ . Chaque composant  $r$  peut être décrit par un potentiel vecteur  $\kappa_r$ , choisi de façon à annuler le potentiel scalaire. Le terme de perturbation à ajouter à l'hamiltonien sera maintenant, conformément à la théorie classique en négligeant la mécanique relativiste  $c^{-1}\Sigma_r\kappa_r\dot{X}_r$ , où  $X_r$  est le composant de la polarisation complète de l'atome dans la direction de  $\kappa_r$ , qui est la direction du vecteur électrique du composant  $r$ .

Nous pouvons, comme expliqué dans le §1, supposer que le champ peut être décrit par les variables canoniques  $N_r, \theta_r$ , avec  $N_r$  le nombre de quanta d'énergie du composant  $r$ , et  $\theta_r$  est sa phase conjuguée canonique, égale à  $2\pi h\nu_r$  fois le  $\theta_r$  de §1. Nous aurons maintenant  $\kappa_r = a_r \cos \theta_r / h$  où  $a_r$  est l'amplitude de  $\kappa_r$ , qui peut être connecté à  $N_r$  comme suit : le flot d'énergie par unité de surface et par unité de temps pour le composant  $r$  est  $\frac{1}{2}\pi c^{-1}a_r^2\nu_r^2$ . Par conséquent, l'intensité par unité d'intervalle de fréquence de la radiation dans le voisinage du composant  $r$  est  $I_r = \frac{1}{2}\pi c^{-1}a_r^2\nu_r^2\sigma_r$ . En comparant cela avec l'équation (28), nous obtenons  $a_r = 2(h\nu_r/c\sigma_r)^{\frac{1}{2}}N_r^{\frac{1}{2}}$ , et par conséquent,

$$\kappa_r = 2(h\nu_r/c\sigma_r)^{\frac{1}{2}}N_r^{\frac{1}{2}}\cos\theta_r/h.$$

L'hamiltonien pour le système entier de l'atome plus la radiation sera maintenant, conformément à la théorie classique,

$$(29) \quad F = H_P(J) + \Sigma_r(2\pi h\nu_r)N_r + 2c^{-1}\sigma_r(h\nu_r/c\sigma_r)^{\frac{1}{2}}\dot{X}_r^{\frac{1}{2}}N_r^{\frac{1}{2}}\cos\theta_r/h,$$

où  $H_P(J)$  est l'hamiltonien pour l'atome seul. En théorie quantique, nous devons faire des variables  $N_r$  et  $\theta_r$  des  $q$ -nombres canoniques comme les variables  $J_k, w_k$  qui décrivent l'atome. Nous devons maintenant remplacer le  $N_r^{\frac{1}{2}}\cos\theta_r/h$  dans (29) par le  $q$ -nombre réel

$$\frac{1}{2}\{N_r^{\frac{1}{2}}e^{i\theta_r/h} + e^{-i\theta_r/h}N_r^{\frac{1}{2}}\} = \frac{1}{2}\{N_r^{\frac{1}{2}}e^{i\theta_r/h} + (N_r + 1)^{\frac{1}{2}}e^{-i\theta_r/h}\}$$

de telle façon que l'hamiltonien (29) devienne

$$(30) \quad F = H_P(J) + \Sigma_r(2\pi h\nu_r)N_r + h^{\frac{1}{2}}c^{-\frac{3}{2}}\Sigma_r(\nu_r/\sigma_r)^{\frac{1}{2}}\dot{X}_r\{N_r^{\frac{1}{2}}e^{i\theta_r/h} + (N_r + 1)^{\frac{1}{2}}e^{-i\theta_r/h}\}.$$

Celui-ci est de la forme (27), avec

$$(31) \quad v_r = v_r^* = h^{\frac{1}{2}}c^{-\frac{3}{2}}(\nu_r/\sigma_r)^{\frac{1}{2}}\dot{X}_r$$

et

$$v_{rs} = 0 \quad (r, s \neq 0).$$

Le point de vue ondulatoire est ainsi consistant avec le point de vue quantique et il donne des valeurs aux coefficients inconnus d'interaction  $v_{rs}$  dans la théorie quantique. Ces valeurs ne sont pas telles qu'elles permettent d'exprimer l'énergie d'interaction comme une fonction algébrique des variables canoniques. Puisque la théorie ondulatoire donne  $v_{rs} = 0$  pour  $r, s \neq 0$ , cela semblerait montrer qu'il n'y a pas de processus directs d'éparpillement, mais cela pourrait être dû à une incomplétude de la théorie ondulatoire proposée ici.

Nous montrerons maintenant que l'hamiltonien (30) amène les expressions correctes des  $A$  et des  $B$  d'Einstein. Nous devons d'abord modifier légèrement l'analyse du §5 pour l'appliquer au cas où le

système a un grand nombre discret d'états stationnaires plutôt qu'un continuum de tels états. Au lieu de l'équation (21), nous aurons maintenant

$$i\hbar\dot{a}(\alpha') = \sum_{\alpha''} V(\alpha'\alpha'')a(\alpha'').$$

Si le système est initialement dans l'état  $\alpha^0$ , nous devons prendre pour valeur initiale de  $a(\alpha')$  la valeur  $\delta_{\alpha'\alpha^0}$ , qui est maintenant correctement normalisée. Cela donne en première approximation

$$i\hbar\dot{a}(\alpha') = V(\alpha'\alpha^0) = v(\alpha'\alpha^0) = v(\alpha'\alpha^0)e^{i[W(\alpha')-W(\alpha^0)]t/\hbar},$$

qui amène à

$$i\hbar a(\alpha') = \delta_{\alpha'\alpha^0} + v(\alpha'\alpha^0) \frac{e^{i[W(\alpha')-W(\alpha^0)]t/\hbar} - 1}{i[W(\alpha') - W(\alpha^0)]/\hbar},$$

correspondant à (22). Si, comme précédemment, nous transformons les variables  $W, \gamma_1, \gamma_2 \dots \gamma_{u-1}$ , nous obtenons (quand  $\gamma' \neq \gamma^0$ )

$$a(W'\gamma') = v(W', \gamma'; W^0, \gamma^0)[1 - e^{i(W'-W^0)t/\hbar}]/(W' - W^0).$$

La probabilité du système d'être dans un état pour lequel chaque  $\gamma_k$  est égal à  $\gamma'_k$  est  $\sum_{W'} |a(W'\gamma')|^2$ . Si les états stationnaires sont proches les uns des autres et si le temps  $t$  n'est pas trop grand, nous pouvons remplacer cette somme par l'intégrale  $(\Delta W)^{-1} \int |a(W'\gamma')|^2 dW'$ , où  $\Delta W$  est l'écart entre les niveaux d'énergie. En évaluant cette intégrale comme précédemment, nous obtenons pour probabilité par unité de temps d'une transition vers un état pour lequel chaque  $\gamma_k = \gamma'_k$

$$(32) \quad 2\pi/\hbar\Delta W \cdot |v(W^0, \gamma'; W^0, \gamma^0)|^2.$$

En appliquant ce résultat, nous pouvons prendre pour  $\gamma$  n'importe quel ensemble de variables qui sont indépendantes de l'énergie propre totale  $W$  et qui avec  $W$  définissent un état stationnaire.

Nous retournons maintenant au problème défini par l'hamiltonien (30) et considérons le processus d'absorption dans lequel l'atome saute de l'état  $J^0$  à l'état  $J'$  avec absorption d'un photon de l'état  $r$ . Nous prenons comme variables  $\gamma'$  les variables  $J'$  de l'atome avec les variables qui définissent la direction du mouvement et l'état de polarisation du quantum absorbé, mais pas son énergie. L'élément matriciel  $v(W^0, \gamma'; W^0, \gamma^0)$  devient

$$h^{\frac{1}{2}}c^{-\frac{3}{2}}(\nu_r/\sigma_r)^{\frac{1}{2}}\dot{X}_r(J^0 J')N_r^0,$$

où  $\dot{X}_r(J^0 J')$  est l'élément matriciel ordinaire ( $J^0 J'$ ) de  $\dot{X}_r$ . Par conséquent, à partir de (32), la probabilité par unité de temps du processus d'absorption est

$$\frac{2\pi}{\hbar\Delta W} \cdot \frac{h\nu_r}{c^3\sigma_r} |\dot{X}_r(J^0 J')|^2 N_r^0.$$

Pour obtenir la probabilité du processus lorsque le photon vient depuis n'importe quelle direction dans un angle solide  $d\omega$ , nous devons multiplier cette expression par le nombre de directions possibles pour le quantum de lumière dans l'angle solide  $d\omega$ , qui est  $d\omega\sigma_r\Delta W/2\pi\hbar$ . Cela donne

$$d\omega \frac{\nu_r}{\hbar c^3} |\dot{X}_r(J^0 J')|^2 N_r^0 = d\omega \frac{1}{2\pi\hbar^2 c \nu_r^2} |\dot{X}_r(J^0 J')|^2 I_r$$

avec l'aide de (28). Par conséquent le coefficient de probabilité pour le processus d'absorption est  $1/2\pi\hbar^2 c \nu_r^2 \cdot |\dot{X}_r(J^0 J')|^2$ , conformément à la valeur habituelle du coefficient d'absorption d'Einstein en mécanique matricielle. La concordance des coefficients d'émission peut être vérifiée de la même manière.

La présente théorie, puisqu'elle rend compte de sa propre façon de l'émission spontanée, doit supposément donner l'effet de la réaction de la radiation sur le système émettant, et permettre de calculer les largeurs naturelles des raies spectrales, si l'on réussit à dépasser les difficultés mathématiques que présente la recherche d'une solution générale au problème de l'onde correspondant à l'hamiltonien (30). La théorie permet également de comprendre comment il se fait qu'il n'y ait pas de violation des lois de conservation de l'énergie quand, disons, un photo-électron est émis par un atome sous l'action d'une radiation incidente extrêmement faible. L'énergie de l'interaction entre l'atome et la radiation est un  $q$ -nombre qui ne commute pas avec les premières intégrales du mouvement de l'atome seul ou avec l'intensité de la radiation. De ce fait, on ne peut pas spécifier cette énergie par un  $c$ -nombre en même temps qu'on spécifie l'état stationnaire de l'atome et l'intensité de la radiation par des  $c$ -nombres. En particulier, on ne peut pas dire que l'énergie d'interaction tend vers zéro quand l'intensité de la radiation incidente tend vers zéro. Il y a du coup toujours une partie non spécifiable de l'énergie d'interaction qui peut fournir de l'énergie au photo-électron.

Je voudrais exprimer ma gratitude au Prof. Niels Bohr pour son intérêt pour ce travail et pour de nombreuses discussions amicales à ce propos.

## Résumé

On traite le problème d'un assemblage de systèmes similaires satisfaisant les contraintes de Einstein-Bose de la mécanique statistique, qui interagit avec un autre système différent, une fonction hamiltonienne étant obtenue pour décrire le mouvement. La théorie est appliquée à l'interaction d'un assemblage de quanta lumineux et d'un atome ordinaire, et l'on montre que cela fournit les lois d'Einstein pour l'émission et l'absorption d'une radiation.

L'interaction d'un atome avec des ondes électromagnétiques est alors considérée, et il est montré que si l'on prend des énergies et des phases d'ondes qui sont des  $q$ -nombres satisfaisant les conditions propres du quantum lui-même plutôt que des  $c$ -nombres, la fonction hamiltonienne prend la même forme que celle du traitement quantique. La théorie amène à l'expression correcte des  $A$  et  $B$  d'Einstein.