

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 utilisées¹.

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 θ 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 θ et θ' entre les vecteurs rayons et la ligne des nœuds, et le moment angulaire total j avec l'azimut ψ 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 ψ du noyau comptent comme le θ' 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 ψ . Toutes les nouvelles variables sont indépendantes de l'orientation du système comme un tout, exceptés p , ϕ et ψ (ou θ 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, θ , 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 θ, θ', ψ et ϕ doivent être telles que les coordonnées cartésiennes, quand on les exprime en fonction des nouvelles variables, sont des multiples périodiques des θ, θ', ψ et ϕ de période 2π . 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 angulaire² 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 θ de période 2π . 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 θ de période 2π , 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)

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

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 Jordan³. 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 ϕ , les variables conjuguées des p , de période 2π , 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 ϕ . 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 μ_x, μ_y, μ_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'elle 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 θ 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 θ 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 θ , 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 $\{(z + i[k, z])(z - i[k, z])\}^{\frac{1}{2}}$.⁴ 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 ϕ , 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 ϕ , 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 ξ, η, ζ 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 ξ, η, ζ car nous aurons besoin de cette partie de l'analyse ultérieurement.

ξ, η, ζ 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 ξ, η, ζ].

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 ξ, η, ζ 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 θ et ϕ [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 θ et ϕ 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 ξ et η sont canoniques. Accessoirement, cette méthode montre que nos θ et ϕ précédents commutent.

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

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

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 ξ, η 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 θ, θ', ϕ et ψ , seront maintenant définies.

Nous définissons comme auparavant ϕ par les équations (32). Pour définir θ , 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, θ 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 θ' 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 ψ , 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

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

de telle façon que

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

Les relations (42), (43) et (44) entre μ_x, μ_y, μ_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 μ et aux M . Les équations (13), (18) sont de telles conséquences, et elles donnent quand on les applique aux μ 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 μ donne de la même façon

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

dont on aura besoin ultérieurement.

Maintenant μ_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 ψ . 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, ϕ et ψ 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 μ_x, μ_y, μ_z pour x, y, z et ξ, η, ζ ,

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

On a

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

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 θ' .

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 ψ du noyau qui devient le θ' du système global, puisque le ψ du noyau doit commuter avec les M_z du noyau ou les m'_z du système global alors que les θ' 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 μ_z dans l'équation de définition (46) le produit scalaire des (μ_x, μ_y, μ_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 θ 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 θ' invariant selon la transformation (1), alors que ça n'était pas le cas de ψ du noyau. Dans la théorie classique, la signification géométrique du changement est que le ψ 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 θ' 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 $k = \frac{1}{2}h$ to $k = -\frac{1}{2}h$ 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 θ' , 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 θ, θ', ϕ et ψ . 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 μ_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 Landé⁵.

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, ϕ, ψ 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 faible⁶.

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 λ 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 μ et M . Nous pouvons donc alors appliquer les résultats déduits de (4), (5), (6) directement aux λ . 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 ξ, η, ζ de l'équation (34) et nous pouvons alors écrire μ_x, μ_y, μ_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 $\mu \cdot \mathbf{q}$ (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 certains 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)

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

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.⁷ 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.