

SUR LA MÉCANIQUE QUANTIQUE  
M. BORN, W. HEISENBERG ET P. JORDAN  
GÖTTINGEN

**Résumé :** la mécanique quantique développée dans la partie I du présent article à partir de l'approche de Heisenberg est ici étendue à des systèmes ayant un nombre arbitraire de degrés de liberté. La théorie de la perturbation est réalisée pour les systèmes non dégénérés et pour une large classe de systèmes dégénérés, et sa relation avec la théorie des valeurs propres des formes hermitiennes est démontrée. Les résultats ainsi obtenus sont appliqués aux lois de dérivation du moment et du moment angulaire, et aux règles de sélection et formules d'intensité. Finalement, la théorie est appliquée aux statistiques des vibrations propres d'une cavité de corps noir.

## Introduction

Le présent article entreprend de développer plus avant une mécanique quantique théorique générale dont la base physique et mathématique a été traitée dans deux articles précédents par les auteurs du présent article <sup>1</sup>. Il s'est avéré possible d'étendre la théorie susdite à des systèmes ayant plusieurs degrés de liberté <sup>2</sup> (Chapitre 2), et par l'introduction de "transformations canoniques", de réduire le problème d'intégrer les équations du mouvement à une formulation mathématique connue. De cette théorie des transformations canoniques, nous avons pu déduire une théorie de la perturbation (Chapitre 1, §4) qui montre une proche similarité avec la théorie classique de la perturbation. D'un autre côté, nous avons pu établir une connexion entre la mécanique quantique et la théorie hautement développée des formes quadratiques à un nombre infini de variables (chapitre 3). Avant de poursuivre la présentation de cet autre développement de la théorie, nous nous efforçons d'abord de définir son contenu physique plus précisément.

Le point de départ de notre approche théorique a été la conviction que les difficultés qui ont été rencontrées à chaque étape en théorie quantique dans les dernières années pourraient être surmontées seulement en établissant un système mathématique pour la mécanique des mouvements des atomes, qui aurait une unité et une simplicité comparable au système de la mécanique classique, et qui serait entièrement constitué de relations entre des quantités qui sont en principe observables. De façon admise, un tel système de relations en théorie quantique entre des quantités observables, quand on les compare aux quantités utilisées jusque-là, devrait agir sur le désavantage de ne pas avoir une interprétation géométrique directement visualisable, puisque le mouvement des électrons ne peut pas être décrit par rapport aux concepts familiers d'espace et de temps. Un trait caractéristique de la nouvelle théorie réside en la modification qu'elle impose à la cinématique ainsi qu'à la mécanique;

---

Reçu le 16 novembre 1925

Note de l'éditeur. Cet article a été publié comme Z. Phys. 35 (1926) 557-615.

<sup>1</sup>W. Heisenberg, Zs. f. Phys. 33 (1925) 879.

M. Born et P. Jordan, Zs. f. Phys. 34 (1925) 858.

Dans la suite désigné comme (Partie) I.

<sup>2</sup>Note ajoutée à la preuve :

un article de P. A. M. Dirac (Proc. Roy. Soc. London 109 (1925) 642), qui est sorti entre temps, donne indépendamment quelques-uns des résultats contenus dans la Partie I, ainsi que le présent article, fournissent de nouvelles conclusions que l'on peut déduire de la théorie.

un avantage notable, pourtant, de cette mécanique quantique réside dans le fait que les postulats de base de la théorie quantique forment un constituant organique inhérent à cette mécanique, par exemple l'existence d'états stationnaires discrets est une caractéristique naturelle de la nouvelle théorie, comme, disons, l'existence de fréquences de vibration discrètes dans la théorie classique (cf. Chapitre 3). Si on revoit les différences fondamentales entre les théories classique et quantique, des différences qui proviennent des postulats de la théorie quantique de base, alors le formalisme proposé dans les deux publications sus-mentionnées et dans le présent article, si on prouve qu'elles sont correctes, paraîtraient représenter un système de mécanique quantique aussi proche que possible de celui de la théorie classique que l'on pourrait l'espérer. Dans ce contexte, on rappelle simplement la validité des lois de conservation de l'énergie et du moment et la forme des équations du mouvement (Chapitre 1, §2). Cette similarité de la nouvelle théorie avec la théorie classique exclut aussi toute idée d'avoir un principe de correspondance séparé en dehors de la nouvelle théorie ; on peut plutôt regarder cette dernière comme une formulation exacte des considérations de correspondance de Bohr. Dans le développement ultérieur de la théorie, une tâche importante consistera à une recherche plus poussée de la nature de cette correspondance et dans la description de la manière dont la géométrie symbolique quantique devient une géométrie classique visualisable. Par rapport à cette question, un trait particulièrement important dans la nouvelle théorie nous semble être constitué par le fait qu'à la fois les spectres continus et les spectres discrets sont dans cette théorie sur un pied d'égalité, i.e. comme solutions d'une seule et même équation du mouvement et sont proches liés les uns aux autres mathématiquement (cf. Chapitre 3, §3) ; de façon évidente, dans cette théorie, toute distinction entre le mouvement "quantifié" et le mouvement "non quantifié" cesse complètement de faire sens, puisque la théorie ne contient aucune mention d'une condition de quantification qui sélectionne seulement certains types de mouvement parmi un grand nombre de types possibles : plutôt, à la place d'une telle condition, on a une équation de mécanique quantique de base (Chapitre 1, §1) qui est applicable à tous les types possibles de mouvement et qui est essentielle si on doit donner un sens défini au problème dynamique.

Maintenant, même si nous aimerions être capables de conclure qu'à cause de sa simplicité mathématique et de son unité, la théorie proposée ici pourrait reproduire les caractéristiques essentielles des conditions réelles inhérentes aux problèmes de la structure atomique, nous devons cependant réaliser que la théorie n'est pas encore capable de fournir une solution aux principales difficultés de la théorie quantique. Les forces qui, en théorie classique, devraient être associées à la résistance de la radiation n'ont pas encore été intégrées à la nouvelle théorie, et en lien avec la question concernant la façon dont le problème du couplage doit être lié à la mécanique quantique que l'on postule ici, il existe quelques (peu d') indications indistinctes (cf. Chapitre 1, §5). Bien qu'il semble que ces difficultés de base de la théorie quantique suggèrent qu'on les traite par un aspect complètement différent dans la nouvelle théorie qu'elles ne l'ont été jusqu'à maintenant, notre espoir est maintenant justifié que ces problèmes seront bientôt résolus. Considérons, par exemple, la question des processus de collision. Récemment, Bohr <sup>3</sup> a attiré l'attention sur les difficultés basiques qui (dans la théorie utilisée jusque-là) ont empêché toutes les tentatives de réconcilier les postulats fondamentaux de la théorie quantique avec la loi de conservation de l'énergie dans les collisions rapides. Dans la théorie présente, pourtant, les principes fondamentaux de la théorie quantique et le principe de conservation de l'énergie découlent mathématiquement des équations de la mécanique quantique, et par conséquent, les résultats des études de collision de Franck-Hertz

---

<sup>3</sup>N. Bohr, Zs. f. Phys. 34 (1925) 142.

sembleraient être des conséquences mathématiques naturelles de la théorie. On peut donc espérer que le futur traitement des problèmes de collision basé sur la nouvelle mécanique quantique pourrait, à cause de la relation organique qui existe entre les postulats de base et cette mécanique, éviter les difficultés du type mentionné ci-dessus.

La question de l'effet Zeeman anormal semble être très différente quand on essaie de la traiter par la théorie proposée ici de ce qu'elle était précédemment. Il est vrai que la relation forte entre les orbites "apériodiques" et les orbites "périodiques" inhérente aux suppositions de base de cette théorie a pour conséquence que nous ne pouvons pas être certains que le théorème de Larmor est vérifié en général (Chapitre 4, §2) ; les suppositions pour que le théorème soit valide sont vérifiées par un oscillateur, mais pas nécessairement par un atome nucléaire. Il ne semble pas, cependant, que ce point de vue puisse amener à une interprétation des effets de Zeeman anormaux ; la mécanique quantique présente peut, dans le cas des effets de Zeeman, avoir à se contenter des mêmes difficultés que la théorie précédente. Récemment, pourtant, le problème des effets de Zeeman anormaux est entré dans une nouvelle phase comme résultat d'une note publiée par Uhlenbeck et Goudsmit <sup>4</sup>. Ces auteurs ont supposé que l'électron lui-même possède un moment mécanique et un moment magnétique (dont le ratio doit être deux fois plus grand que celui des atomes), de telle façon qu'il devrait vraiment y avoir des effets de Zeeman anormaux. Par cette supposition, les difficultés telles que la façon dont les poids statistiques sont éliminés et une explication qualitative de divers phénomènes liés à des problèmes de structure de multiplets et des effets de Zeeman en découle. Nous pourrions répondre à la question de savoir si la théorie peut fournir une explication quantitative de ces phénomènes seulement après des recherches plus approfondies en utilisant les méthodes de la mécanique quantique. Certains des résultats contenus dans le chapitre 4 semblent, par rapport aux effets de Zeeman, corroborer cet espoir de trouver une interprétation quantitative à une date ultérieure.

Finalement, nous avons également essayé de traiter un problème statistique bien connu au moyen des méthodes fournies par la théorie présente. On sait bien qu'en quantifiant les vibrations d'une cavité entre des murs réfléchissant et en utilisant les méthodes classiques, on peut parvenir à des résultats qui présentent une certaine similarité avec les hypothèses d'une théorie des quanta de lumière et qui permet d'en dériver la formule de Planck. Pourtant, comme Einstein <sup>5</sup> l'a toujours souligné, ce traitement semi-classique de la radiation de la cavité amène à une valeur erronée pour la déviation du carré de l'écart-type de l'énergie dans un élément de volume. Ce résultat peut être regardé comme une objection particulièrement sérieuse aux méthodes précédentes de la théorie quantique, puisque nous sommes en présence ici d'un défaut de la théorie, même pour le problème le plus simple de l'oscillateur harmonique. D'un autre côté, la difficulté ci-dessus devrait advenir dans le traitement statistique des vibrations propres de n'importe quel système mécanique quel qu'il soit, comme par exemple un réseau cristallin. Maintenant, on a trouvé qu'avec la cinématique et la mécanique inhérentes à la théorie présentée ici, les calculs correspondant amènent à une valeur correcte pour le carré de l'écart-type et également pour la formule de Planck, un résultat qui doit être regardé comme une évidence significative en faveur de la théorie quantique mise en avant ici.

---

<sup>4</sup>G. Uhlenbeck et S. Goudsmit, *Naturwiss.* 13 (1925) 953.

<sup>5</sup>A. Einstein, *Phys. Zs.* 10 (1909) 185, 817.

# CHAPITRE 1. SYSTÈMES AYANT UN DEGRÉ DE LIBERTÉ

## 1. Principes fondamentaux

I. Une quantité en théorie quantique  $\mathbf{a}$ , qu'elle représente une coordonnée ou un moment ou n'importe quelle fonction de ces deux caractéristiques, est décrite par un ensemble de quantités

$$a(nm)e^{2\pi i\nu(nm)t} \quad (1)$$

ou (en oubliant le facteur  $e^{2\pi i\nu(nm)t}$  qui est identique pour toutes les quantités appartenant à un système donné et qui dépend seulement des indices  $n$  et  $m$ ) par l'ensemble des nombres

$$a(nm) \quad (2)$$

On peut donc parler d'une "matrice" infinie  $\mathbf{a}$ .

II. Les opérations élémentaires telles que l'addition et la multiplication de quantités en théorie quantique sont définies en accord avec les règles opérationnelles du calcul matriciel.

III. Considérons une fonction donnée  $\mathbf{f}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_s)$  définie par l'addition et la multiplication de matrices données, avec  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_s$  dénotant les quantités de théorie quantique. On introduit alors deux types de dérivées de  $\mathbf{f}$  selon l'une des quantités  $\mathbf{x}$  (disons,  $\mathbf{x}_1$ ) :

(a) Le coefficient différentiel du premier type :

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}_1} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\mathbf{f}(\mathbf{x}_1 + \alpha \mathbf{1}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_s) - \mathbf{f}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_s)}{\alpha}, \quad (3)$$

où  $\alpha$  représente un nombre et  $\mathbf{1}$  la matrice unité définie par

$$\mathbf{1} = (\delta_{nm}), \quad \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & \text{pour } n = m \\ 0 & \text{pour } n \neq m. \end{cases}$$

(b) Le coefficient différentiel du second type : défini par <sup>6</sup>

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}_1}(nm) = \frac{\partial D(\mathbf{f})}{\partial \mathbf{x}_1(mn)}. \quad (4)$$

où  $D(\mathbf{f})$  représente la somme de la diagonale de la matrice  $\mathbf{f}$ .

---

<sup>6</sup>Cf. la partie I [article 13 de ce volume].

Ces deux formes de différentiation seront distinguées typographiquement par différentes épaisseurs de fontes [épaisse pour (a), fine pour (b)].

Le traitement de la partie I a utilisé exclusivement la différentiation du second type puisque celle-ci amène à une formulation simple du principe variationnel de la mécanique quantique et donc semble être la plus naturelle. Pourtant, pour certains calculs, les dérivées du premier type, sont plus pratiques d'emploi. On peut dire qu'en général, l'introduction d'un coefficient différentiel en mécanique quantique est assez artificiel et les opérations sur le côté gauche de la formule (6) qui suit représentent la contrepartie naturelle des coefficients différentiels dans la théorie classique. Pour la formulation des équations canoniques, il est important d'établir le fait que les deux sortes de différentiation (3) and (4) deviennent identiques dans le cas de la fonction d'énergie  $\mathbf{H}$  de la Partie I, au lieu de fonctions arbitraires telles que

$$\mathbf{H}^* = \sum \mathbf{a}_{sr} \mathbf{p}^s \mathbf{q}^r,$$

seules les fonctions symétrisées donnant naissance aux mêmes équations hamiltoniennes étaient autorisées :

$$\mathbf{H} = \sum \mathbf{a}_{sr} \frac{1}{s+1} \sum_{l=0}^s \mathbf{p}^{s-1-l} \mathbf{q}^r \mathbf{p}^l.$$

Maintenant, pour ces fonctions symétrisées  $\mathbf{H}$ , les relations suivantes, découlant de la partie I, s'appliquent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}} &= \sum \mathbf{a}_{sr} \frac{1}{s+1} \left\{ \sum_{l=0}^{s-1} (s-l) \mathbf{p}^{s-1-l} \mathbf{q}^r \mathbf{p}^l + \sum_{l=1}^s l \mathbf{p}^{s-l} \mathbf{q}^r \mathbf{p}^{l-1} \right\} \\ &= \sum \mathbf{a}_{sr} \sum_{l=0}^{s-1} \mathbf{p}^{s-1-l} \mathbf{q}^r \mathbf{p}^l = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}}. \\ \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}} &= \sum \mathbf{a}_{sr} \frac{r}{s+1} \sum_{l=0}^s \mathbf{p}^{s-l} \mathbf{q}^{r-1} \mathbf{p}^l = \sum \mathbf{a}_{sr} \sum_{j=0}^{r-1} \mathbf{q}^{r-1-j} \mathbf{p}^s \mathbf{q}^j = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}}. \end{aligned}$$

IV. Des calculs dans lesquels interviennent des quantités de théorie quantique amèneront à des résultats non uniques à cause de l'inapplicabilité de la règle de commutativité de la multiplication, à moins que la valeur de  $\mathbf{p}\mathbf{q} - \mathbf{q}\mathbf{p}$  ne soit interdite <sup>7</sup>. Par conséquent, on introduit la relation de base suivante en mécanique quantique :

$$\mathbf{p}\mathbf{q} - \mathbf{q}\mathbf{p} = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}. \quad (5)$$

Nous discuterons ultérieurement du sens physique de cette relation selon le principe de correspondance. À cette étape, il semble important de souligner que l'éq. (5), ch. 1, est la seule équation des formules de base dans la mécanique quantique proposée ici qui contient la constante de Planck  $h$ . Il est satisfaisant que la constante  $h$  intervienne dans les principes de base de la théorie à cette étape dans une forme si simple. De plus, on peut voir à partir de l'éq. (5), ch. 1, que dans la limite où

<sup>7</sup>Les équations du mouvement indiquent simplement que cette différence doit être une matrice diagonale.

$h = 0$ , la nouvelle théorie convergera vers la théorie classique, comme cela est requis physiquement.

Une relation qui s'avérera ultérieurement importante doit être déduite de l'éq. (5), ch. 1, notamment :

si  $\mathbf{f}(\mathbf{p}\mathbf{q})$  est n'importe quelle fonction de  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{q}$ , alors

$$\begin{aligned}\mathbf{f}\mathbf{q} - \mathbf{q}\mathbf{f} &= \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{q}} \frac{h}{2\pi i}, \\ \mathbf{p}\mathbf{f} - \mathbf{f}\mathbf{p} &= \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{p}} \frac{h}{2\pi i},\end{aligned}\tag{6}$$

puisque, si nous supposons que ces formules sont valides pour n'importe quelle paire de fonctions données,  $\phi$  et  $\psi$ , alors elles doivent également être vérifiées pour  $\varphi + \psi$  et  $\varphi \cdot \psi$ . Le premier cas,  $\varphi + \psi$  est trivial ; pour le dernier,  $\varphi \cdot \psi$ , un simple calcul amène :

$$\begin{aligned}\varphi \cdot \psi \mathbf{q} - \mathbf{q} \varphi \psi &= \varphi(\psi \mathbf{q} - \mathbf{q} \psi) + (\varphi \mathbf{q} - \mathbf{q} \varphi) \psi \\ &= \varphi \left( \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{p}} \frac{h}{2\pi i} \right) = \frac{\partial \varphi \psi}{\partial \mathbf{p}} \frac{h}{2\pi i} ;\end{aligned}$$

pour  $\mathbf{p}\varphi\psi - \varphi\psi\mathbf{p}$ , le traitement est similaire.

Maintenant, les relations (6) sont vérifiées pour  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{q}$ . Elles doivent donc également s'appliquer à toute fonction  $\mathbf{f}$  qui peut formellement s'exprimer comme une série de puissances de  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{q}$ .

## 2. Les équations canoniques, la conservation de l'énergie et la condition de fréquence

Soit une fonction d'énergie donnée  $\mathbf{H}(\mathbf{p}\mathbf{q})$ , et ses équations canoniques associées

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}} ; \quad \dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}}.\tag{7}$$

Il découle du principe de combinaison de fréquence

$$\nu(nm) + \nu(mk) = \nu(nk)\tag{8}$$

que  $\nu$  peut s'exprimer sous la forme

$$\nu(nm) = \frac{W_n - W_m}{h}.\tag{9}$$

On introduit maintenant une quantité  $\mathbf{W}$  définie comme “terme” par

$$W(nm) = \begin{cases} W_n & \text{pour } n = m \\ 0 & \text{pour } n \neq m. \end{cases}$$

Ainsi  $\mathbf{W}$  est une matrice diagonale.

Donc, pour toute quantité de théorie quantique quelle qu'elle soit, les relations suivantes sont vérifiées :

$$\dot{\mathbf{a}} = \frac{2\pi i}{h}(\mathbf{W}\mathbf{a} - \mathbf{a}\mathbf{W}). \quad (10)$$

En fait,  $\dot{\mathbf{a}}$  était (cf. Partie I) défini par

$$a(nm) = 2\pi i \nu(nm) a(nm).$$

Parmi les principaux principes de la théorie que l'on cherche ici à construire, on considère la loi de conservation de l'énergie ( $\mathbf{H} = \text{constante}$ ) et la condition de fréquence

$$\left( v(nm) = \frac{H_n - H_m}{h}; \quad H_n = W_n + \text{const} \right).$$

On obtient la preuve pour ces conditions en insérant les éqs. (6) et (10) dans les éq. (7), ch. 1. Cela amène

$$\begin{aligned} \mathbf{W}\mathbf{q} - \mathbf{q}\mathbf{W} &= \mathbf{H}\mathbf{q} - \mathbf{q}\mathbf{H} \\ \mathbf{W}\mathbf{p} - \mathbf{p}\mathbf{W} &= \mathbf{H}\mathbf{p} - \mathbf{p}\mathbf{H} \end{aligned} \quad (11)$$

ou, de façon équivalente,

$$\begin{aligned} (\mathbf{W} - \mathbf{H})\mathbf{q} - \mathbf{q}(\mathbf{W} - \mathbf{H}) &= 0 \\ (\mathbf{W} - \mathbf{H})\mathbf{p} - \mathbf{p}(\mathbf{W} - \mathbf{H}) &= 0 \end{aligned}$$

L'expression  $\mathbf{W} - \mathbf{H}$  commute avec  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{q}$ , et par conséquent, elle commute également avec toute fonction de  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{q}$ , et en particulier avec  $\mathbf{H}$  :

$$(\mathbf{W} - \mathbf{H})\mathbf{H} - \mathbf{H}(\mathbf{W} - \mathbf{H}) = 0$$

Par conséquent, à partir de (10), ch. 1, on a

$$\dot{\mathbf{H}} = 0. \quad (12)$$

Ainsi, la loi de conservation de l'énergie est démontrée, et on obtient que  $\mathbf{H}$  est une matrice diagonale,  $H(nm) = \delta_{nm}H_n$ .

La condition de fréquence découle maintenant directement de (11), ch. 1 :

$$q(nm)(H_n - H_m) = q(nm)(W_n - W_m) \quad (13)$$

i.e.,

$$\frac{H_n - H_m}{h} = \nu(nm). \quad (14)$$

Ainsi, on a démontré la conservation de l'énergie et la condition de fréquence à partir des équations canoniques et des équations de base (5), ch. 1. Comme corollaire, on peut, pourtant, également inverser la preuve. On sait que la conservation de l'énergie et la condition de fréquence sont correctes. Donc si la fonction d'énergie  $\mathbf{H}$  est donnée comme une fonction analytique de n'importe quelles variables  $\mathbf{P}, \mathbf{Q}$  alors, en supposant que

$$\mathbf{PQ} - \mathbf{QP} = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1},$$

les équations suivantes s'appliquent toujours :

$$\dot{\mathbf{Q}} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{P}}, \quad \mathbf{P} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{Q}}. \quad (15)$$

Ceci découle directement du fait que les quantités  $\mathbf{PH} - \mathbf{HP}$  ou  $\mathbf{HQ} - \mathbf{QH}$  peuvent être interprétées de deux manières, notamment selon (6), ch. 1 ou bien selon (10), ch. 1.

### 3. Transformations canoniques

Par "transformation canonique" des variables  $\mathbf{p}, \mathbf{q}$  en de nouvelles variables  $\mathbf{P}, \mathbf{Q}$ , on entend une transformation dans laquelle

$$\mathbf{pq} - \mathbf{qp} = \mathbf{PQ} - \mathbf{QP} = \frac{h}{2\pi i} \quad (16)$$

comme cela est suggéré par les considérations précédentes, puisqu'alors, les mêmes équations canoniques (7), ch. 1, ou (15), ch. 1, s'appliquent aussi bien à  $\mathbf{P}, \mathbf{Q}$  qu'à  $\mathbf{p}, \mathbf{q}$ .

Une transformation générale qui satisfait cette condition est

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{Sp} \mathbf{S}^{-1} \\ \mathbf{Q} &= \mathbf{Sq} \mathbf{S}^{-1} \end{aligned} \quad (17)$$

où  $\mathbf{S}$  représente une quantité arbitraire de théorie quantique. Nous voudrions supposer que l'éq. (17), ch. 1, représente en fait la transformation canonique *la plus générale*. La transformation (17), ch. 1, a aussi la propriété simple que pour n'importe quelle fonction  $\mathbf{f}(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$ , il découle que

$$\mathbf{f}(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \mathbf{Sf}(\mathbf{p}, \mathbf{q})\mathbf{S}^{-1}, \quad (18)$$

où  $\mathbf{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  est formé à partir de  $\mathbf{f}(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$  en remplaçant  $\mathbf{P}$  par  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{Q}$  par  $\mathbf{q}$ , en retenant la forme fonctionnelle. La preuve de cette controverse pour des fonctions au sens de notre définition ci-dessus



découle directement de l'observation que la règle est vérifiée par la somme et le produit avec des termes ou bien des facteurs  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{q}$ .

L'importance de la transformation canonique est due au théorème suivant : si n'importe quelle paire de valeurs  $\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0$  est donnée, qui satisfait l'éq. (15), ch. 1, alors le problème d'intégrer les équations canoniques pour une fonction d'énergie  $\mathbf{H}(\mathbf{pq})$  peut se réduire à la suivante : une fonction  $\mathbf{S}$  doit être déterminée, telle que quand

$$\mathbf{p} = \mathbf{S}\mathbf{p}_0\mathbf{S}^{-1}, \quad \mathbf{q} = \mathbf{S}\mathbf{q}_0\mathbf{S}^{-1}, \quad (19)$$

la fonction

$$\mathbf{H}(\mathbf{pq}) = \mathbf{S}\mathbf{H}(\mathbf{p}_0\mathbf{q}_0)\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{W} \quad (20)$$

devient une matrice diagonale. L'équation (20) ch. 1, est l'analogue de l'équation différentielle partielle de Hamilton, et en un certain sens, elle représente la fonction d'action.

#### 4. Théorie de la perturbation

On considère un problème mécanique donné, défini par la fonction d'énergie

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0(\mathbf{pq}) + \lambda\mathbf{H}_1(\mathbf{pq}) + \lambda^2\mathbf{H}_2(\mathbf{pq}) + \dots \quad (21)$$

et on suppose qu'on doit résoudre le problème mécanique défini par la fonction d'énergie  $\mathbf{H}_0(\mathbf{pq})$ . Donc les solutions  $\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0$  de ce problème sont connues ; elles satisfont la condition  $\mathbf{p}_0\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}_0\mathbf{p}_0 = (h/2\pi i)\mathbf{1}$  et elles rendent la matrice  $\mathbf{H}_0(\mathbf{p}_0\mathbf{q}_0) = \mathbf{W}_0$  diagonale. On cherche alors une fonction de transformation  $\mathbf{S}$  telle que

$$\mathbf{p} = \mathbf{S}\mathbf{p}_0\mathbf{S}^{-1}, \quad \mathbf{q} = \mathbf{S}\mathbf{q}_0\mathbf{S}^{-1}, \quad (22)$$

et que

$$\mathbf{H}(\mathbf{pq}) = \mathbf{S}\mathbf{H}(\mathbf{p}_0\mathbf{q}_0)\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{W}$$

par exemple, que la matrice  $\mathbf{H}$  devient diagonalisée. Pour parvenir à une solution, on essaie de poser

$$\mathbf{S} = \mathbf{1} + \lambda\mathbf{S}_1 + \lambda\mathbf{S}_2 + \dots \quad (23)$$

Alors

$$\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{1} - \lambda\mathbf{S}_1 + \lambda^2(\mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2) + \lambda^3 \quad (24)$$

Si pour  $\mathbf{H}$ , on prend l'expression (21), ch. 1, on peut rassembler les puissances de  $\lambda$  pour obtenir les équations suivantes d'approximation :

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_0(\mathbf{p}_0\mathbf{q}_0) &= \mathbf{W}_0 \\
\mathbf{S}_1\mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0\mathbf{S}_1 + \mathbf{H}_1 &= \mathbf{W}_1 \\
\mathbf{S}_2\mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0\mathbf{S}_2 + \mathbf{H}_0\mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_1\mathbf{H}_0\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_1\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_1\mathbf{S}_1 + \mathbf{H}_2 &= \mathbf{W}_2 \\
&\dots\dots\dots \dots\dots \\
\mathbf{S}_r\mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0\mathbf{S}_r + \mathbf{F}_r(\mathbf{H}_0, \dots, \mathbf{H}_r, \mathbf{S}_0, \dots, \mathbf{S}_{r-1}) &= \mathbf{W}_r
\end{aligned} \tag{25}$$

où  $\mathbf{H}_0, \mathbf{H}_1, \dots$  doivent être pris tout du long comme ayant les arguments  $\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0$ .

La première des éqs. (25), ch. 1, est déjà satisfaite. Les autres peuvent être résolues en série, vraiment exactement de la même manière que dans la théorie classique, notamment en construisant d'abord la valeur moyenne pour déterminer la constante de l'énergie, après quoi la solution peut directement s'écrire :

$$\begin{aligned}
\mathbf{W}_r &= \overline{\mathbf{F}_r}, \\
\mathbf{S}_r(mn) &= \frac{F_r(mn)}{h\nu_0(mn)}(1 - \delta_{nm}),
\end{aligned} \tag{26}$$

où les  $\nu_0(nm)$  sont les fréquences du mouvement non perturbé. Cette solution satisfait la condition

$$\mathbf{S}\tilde{\mathbf{S}}^* = \mathbf{1} \tag{27}$$

dans laquelle le tilde représente l'échange des lignes et des colonnes (transposition) et l'étoile dénote le fait de prendre la quantité complexe conjuguée (26). Puisque nous reviendrons ultérieurement à cette condition d'un point de vue plus général, on se restreint à cette étape à simplement la vérifier au premier ordre d'approximation, que nous évaluerons directement. À cet ordre, la relation devient

$$\mathbf{S}_1 + \tilde{\mathbf{S}}_1^* = 0. \tag{28}$$

Le sens de l'éq. (27), ch. 1, est que le caractère hermitien des matrices  $\mathbf{p}, \mathbf{q}$  en découle, puisque l'utilisation de (22), ch. 1, montre que <sup>8</sup>

$$\mathbf{q}^* = \mathbf{S}^*\mathbf{q}_0^*\mathbf{S}^{*-1} = \tilde{\mathbf{S}}^{-1}\tilde{\mathbf{q}}_0\tilde{\mathbf{S}} = \tilde{\mathbf{q}},$$

et de manière analogue, pour  $\mathbf{p}$ .

En première approximation, il découle de (26), ch. 1, ainsi que classiquement, que

$$\mathbf{W}_1 = \overline{\mathbf{H}}_1, \tag{29}$$

---

<sup>8</sup>En notant la règle  $(\tilde{ab}) = \tilde{b}\tilde{a}$ .

de telle façon que

$$S_1(mn) = \frac{H_1(mn)}{h\nu_0(mn)}(1 - \delta_{mn}). \quad (30)$$

Cette expression en effet satisfait les contraintes (28), ch. 1, parce que  $H_1$  est supposé être une forme hermitienne. On peut maintenant évaluer l'énergie de l'approximation au second ordre et trouver

$$W_2 = \bar{H}_2 + \frac{1}{h} \sum_l ' \frac{H_1(nl)H_1(ln)}{\nu_0(nl)} \quad (31)$$

où l'apostrophe du signe somme indique que les termes ayant un dénominateur s'évanouissant ( $l = n$ ) doivent être exclus.

On peut progresser de cette façon et successivement déterminer tous les termes des séries  $\mathbf{W}$  et  $\mathbf{S}$ . Si on substitue les séries  $\mathbf{S}$  dans (22), ch. 1, on obtient les développements

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \mathbf{q}_0 + \lambda\mathbf{q}_1 + \lambda^2\mathbf{q}_2 + \dots, \\ \mathbf{p} &= \mathbf{p}_0 + \lambda\mathbf{p}_1 + \lambda^2\mathbf{p}_2 + \dots \end{aligned}$$

avec des coefficients connus. Ainsi, par exemple, l'approximation au premier ordre donne

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1 &= \mathbf{S}_1\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}_0\mathbf{S}_1; \\ \mathbf{p}_1 &= \mathbf{S}_1\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_0\mathbf{S}_1 \end{aligned}$$

ou, explicitement,

$$\begin{aligned} q_1(mn) &= \frac{1}{h} \sum_k ' \left( \frac{H_1(mk)q_0(kn)}{\nu_0(mk)} - \frac{q_0(kn)H_1(kn)}{\nu_0(kn)} \right) \\ p_1(mn) &= \frac{1}{h} \sum_k ' \left( \frac{H_1(mk)q_0(kn)}{\nu_0(mk)} - \frac{q_0(kn)H_1(kn)}{\nu_0(kn)} \right) \end{aligned} \quad (32)$$

Les formules (32)<sup>9</sup>, ch. 1, représentent les résultats de la théorie de la dispersion de Kramers<sup>10</sup> dans les limites d'un champ externe de fréquences infiniment basses ; cette possibilité d'atteindre une simple dérivation des formules, obtenues autrement seulement sur la base de considérations de correspondance, semble fournir un argument fort en faveur de la théorie avancée ici. Born<sup>11</sup> a dérivé l'éq. (31), ch. 1, en réinterprétant les formules respectives classiques. Les termes avec  $m = n$  dans l'éq. (32), ch. 1, correspondent à la formule de Kramers pour une lumière normalement dispersée et les termes restant ( $m \neq n$ ) correspondent aux formules de Kramers et Heisenberg<sup>12</sup> pour la "lumière diffusée par combinaison de fréquences". Les dernières expressions ont été utilisées

<sup>9</sup>? pas de différence entre les deux côtés droits ?

<sup>10</sup>H. A. Kramers, Nature 113 (1924) 673; 114 (1924) 310; cf. également R. Ladenburg, Zs. f. Phys. 4 (1921) 451; R. Ladenburg et F. Reiche, Naturwiss. 11 (1923) 584.

<sup>11</sup>M. Born, Zs. f. Phys. 26 (1924) 379.

<sup>12</sup>H. A. Kramers et W. Heisenberg, Zs. f. Phys. 31 (1925) 681.

par Pauli <sup>13</sup> pour évaluer les intensités des transitions dans  $Hg$ , transitions qui ont lieu en présence de champs électriques externes et qui autrement auraient été “interdites”. Pour dériver les formules de dispersion générales (si la fréquence du champ externe ne s’évanouit pas), on a besoin de considérations plus générales par rapport à l’action des champs externes avec changement en fonction du temps. Nous survolons maintenant de telles considérations.

## 5. Systèmes pour lesquels des variables temporelles apparaissent explicitement dans la “fonction énergie”

Le traitement de l’action en mécanique quantique des forces externes qui dépendent explicitement du temps nous semble d’un intérêt particulier dans le sens où elles font surgir des différences entre la mécanique classique et la mécanique quantique. Le problème de l’action de forces externes dépendantes du temps peut être vu comme un cas limite de l’interaction entre deux systèmes dans lesquels l’influence de l’interaction sur l’un des deux systèmes (appelé système  $A$ ) est si petite que l’action sur l’autre système (système  $B$ ) reste inchangée par cette influence. Si l’on considère maintenant le couplage de deux systèmes  $A, B$  du point de vue de la mécanique quantique, la fonction de Hamilton se décompose en trois parties,  $\mathbf{H}_A, \lambda\mathbf{H}_B$  et  $\varepsilon\lambda\mathbf{H}_{AB}$  (avec  $\lambda$  à cette étape qui est un paramètre arbitraire, et  $\varepsilon$  une petite quantité). On prend le système  $A$  comme étant connu. Pour calculer le mouvement de  $B$  selon la théorie classique, il suffit d’établir les équations du mouvement (à partir de la fonction de Hamilton  $\lambda(\mathbf{H}_B + \varepsilon\mathbf{H}_{AB})$ ) pour les coordonnées de  $B$ , alors que pour les coordonnées de  $A$ , on substitue leurs solutions en fonction du temps (pour les valeurs données définies des constantes dans  $A$ ). Par ce biais, à part dans les constantes de  $A$  seulement, le temps intervient comme une nouvelle variable dans le problème de la perturbation pour  $B$  si on néglige la réaction. Dans le calcul en mécanique quantique, la situation est exactement la même, en supposant que l’on se restreigne aux perturbations du premier ordre (i.e. aux termes proportionnels à  $\varepsilon$  dans les coordonnées et les moments du système  $B$ ). Il en est tout à fait autrement, pourtant, pour les perturbations d’ordre plus élevé, puisque dans leur évaluation, on rencontre des produits de quantités dans lesquels plus d’une quantité contient les coordonnées de  $A$ . Mais cela signifie que selon la règle de mécanique quantique pour construire un produit, il ne suffit en aucun cas de “connaître les forces externes en fonction du temps” seulement pour les valeurs données des constantes dans  $A$ , mais que ces forces externes doivent être connues pour *toutes* les valeurs des constantes. Ainsi, le concept de forces externes apparaît en fait comme devenant dépourvu de sens. Cette difficulté nous semble pouvoir être contournée en observant que la réaction elle-même donne naissance à des termes d’ordre  $\lambda\varepsilon^2$  dans les coordonnées de  $B$ , et ainsi, le fait de négliger simultanément la réaction et l’évaluation des termes dans  $B$  qui contiennent  $\varepsilon^2$  a du sens seulement si on peut aussi prendre  $\mathbf{a}$  très petit, i.e. physiquement, si la variation des quantités dans  $A$  par des valeurs du même ordre que les quantités associées dans  $B$  n’amène aucun changement notable dans l’influence de  $A$  sur  $B$ . Pourtant, dans cette approximation, la construction en mécanique quantique de produits et par là, le calcul des perturbations d’ordres supérieurs dans  $\varepsilon$  peut à nouveau être effectuée. En fait, les règles pour cette construction de produits se réduisent simplement à celles de la multiplication classique, puisque dans cette approximation, les coordonnées, amplitudes et fréquences qui interviennent dans  $\mathbf{H}_{AB}$  ne dépendent pas des constantes dans  $A$ . En ce sens, on pourrait, par exemple, complètement traiter l’action d’un fort champ électromagnétique alternatif sur un atome comme étant l’influence d’une “force externe” en négligeant la réaction, puisque l’énergie du champ peut

<sup>13</sup>W. Pauli, Verh. d. Dän. Akad. d. Wiss. (sous presse).

être vue comme infiniment grande par rapport à celle de l'atome. L'action des particules  $\alpha$  sur les électrons d'un atome pourraient aussi être vues comme une "force externe", comme dans la théorie classique, à cause de l'énergie relativement grande des particules  $\alpha$ , de telle façon que dans cette approximation, le développement de Fourier de la force exercée ainsi sur les électrons serait aussi celle de la théorie classique. Pourtant, l'action des forces dues à l'action d'un atome sur un autre ne peut jamais être traitée comme l'action de forces externes - i.e. elle ne peut être traitée ainsi que dans les termes du premier ordre, pour lesquels une telle approche est toujours possible - car le fait de négliger la réaction devrait amener, dans les termes d'ordre plus élevé, à des résultats faux.

On peut résumer le résultat de nos considérations ainsi : cela a du sens, selon certaines hypothèses en théorie quantique et classique, de parler de l'action de forces dépendant du temps sur un atome. Dans de tels exemples, les règles classiques de calcul peuvent s'appliquer à des expressions dans lesquelles le paramètre temps apparaît explicitement : par exemple, si le champ externe de force est périodique de période  $\nu_0$ , alors le terme général d'une coordonnée  $\mathbf{q}$  peut s'écrire ainsi

$$q(mn, \tau) e^{2\pi i[\nu(mn) + \tau\nu_0]t} \quad (33)$$

et le terme général de  $q^2$  comme

$$\sum_{k, \tau'} q(mk, \tau - \tau') q(kn, \tau') e^{2\pi i[\nu(mn) + \tau\nu_0]t} \quad (34)$$

Pour cette raison, le cas des forces externes qui varient en fonction du temps semble aller dans le sens de notre idée de fournir une illustration surprenante de la transition de la cinématique quantique théorique vers la cinématique classique, selon le principe de correspondance.

Si on doit évaluer l'effet des forces externes au premier ordre seulement, les résultats découleront des calculs qui suivent et qui restent corrects même si les suppositions listées au début ne sont pas respectées - en analogie complète avec la situation en théorie classique.

Des considérations précédentes, il s'ensuit que le traitement mathématique des systèmes dans lesquels le temps intervient explicitement (en supposant que les hypothèses émises ci-dessus sont valides) consiste simplement à les gérer d'une manière analogue aux procédures classiques correspondantes. Si l'on suppose à nouveau que la force externe est temporellement périodique, de période  $\nu_0$ , la fonction de Hamilton devient <sup>14</sup> :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}(\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k, \cos 2\pi\nu_0 t). \quad (35)$$

On introduit alors un nouveau degré de liberté avec les variables  $\mathbf{q}', \mathbf{p}'$  et on prend le système suivant comme hamiltonien du nouveau problème, système dans lequel le temps n'intervient plus explicitement :

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H}(\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k; \mathbf{q}') + 2\pi\nu_0 \sqrt{1 - \mathbf{q}'^2} \mathbf{p}'. \quad (36)$$

---

<sup>14</sup>Ici on anticipe en utilisant des résultats qui seront démontrés dans le prochain chapitre, pour les systèmes à plusieurs degrés de liberté.

Ainsi, les équations canoniques pour  $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$  restent comme jusqu'à présent, excepté que  $\mathbf{q}'$  remplace partout  $\cos 2\pi\nu_0 t$ . Les nouvelles équations sont :

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}}' &= \frac{\partial \mathbf{H}'}{\partial \dot{\mathbf{p}}'} = 2\pi\nu_0 \sqrt{1 - \mathbf{q}'^2}, \\ \dot{\mathbf{p}}' &= -\frac{\partial \mathbf{H}'}{\partial \mathbf{q}'} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}'} + 2\pi\nu_0 \frac{\mathbf{q}'}{\sqrt{1 - \mathbf{q}'^2}} \mathbf{p}'.\end{aligned}\tag{37}$$

La première de ces équations énonce que  $\mathbf{q}'$ , en effet, devient égal à  $\cos 2\pi\nu_0 t$  (à un choix arbitraire de l'origine de l'échelle temporelle près), de telle façon que les équations canoniques pour  $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$  prennent la même forme que dans le premier problème ; la seconde équation (37), ch. 1, fournit une détermination de  $\mathbf{p}'$ . Ainsi, par (36), ch. 1, le problème (35), ch. 1, est vraiment ramené à des cas déjà traités.

La question de la façon selon laquelle les formules de perturbation (25), ch. 1, doivent être modifiées si le temps intervient effectivement dans  $\mathbf{H}_1, \mathbf{H}_2$  mais non pas dans  $\mathbf{H}_0$  est primordiale. Des considérations simples montrent que dans ce cas, les formules de perturbation découlent de celles citées plus tôt, en remplaçant chaque terme de la forme  $\mathbf{H}_0 \mathbf{S}_r - \mathbf{S}_r \mathbf{H}_0$  par

$$\mathbf{H}_0 \mathbf{S}_r - \mathbf{S}_r \mathbf{H}_0 + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \mathbf{S}_r}{\partial t}$$

(notons que  $\mathbf{H}_0$  n'est présent que dans de telles combinaisons). Ainsi les ordres les plus bas dans les nouvelles formules de perturbation deviennent :

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_0(\mathbf{p}_0 \mathbf{q}_0) &= \mathbf{W}_0, \\ \mathbf{S}_1 \mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0 \mathbf{S}_1 - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \mathbf{S}_1}{\partial t} + \mathbf{H}_1 &= \mathbf{W}_1,\end{aligned}\tag{38}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{S}_2 \mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0 \mathbf{S}_2 - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \mathbf{S}_2}{\partial t} + \left( \mathbf{H}_0 \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_1 \mathbf{H}_0 + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \mathbf{S}_1}{\partial t} \right) \mathbf{S}_1 \\ \mathbf{S}_1 \mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_1 \mathbf{S}_1 + \mathbf{H}_2 &= \mathbf{W}_2\end{aligned}\tag{39}$$

.....

Nous aimerions imaginer que, même si la supposition que les forces externes sont temporellement périodiques ne s'applique pas, ces formules (38), ch. 1, resteraient néanmoins valides, même si cette supposition devait faire partie des formules déduites.

Les équations du premier ordre dans les formules (38), ch. 1, qui restent bien sûr correctes même si les suppositions par rapport aux “forces externes” ne sont plus valides, prises avec les équations (22), ch. 1, cf.

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 + \lambda(\mathbf{S}_1\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}_0\mathbf{S}_1)$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + \lambda(\mathbf{S}_1\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_0\mathbf{S}_1)$$

fournissent une réponse aux problèmes de la théorie de la dispersion au sens général. En réalité, si on pose :

$$H_1 = Eeq_0 \cos 2\pi\nu_0 * t,$$

alors

$$\begin{aligned} H_1(mn, 1) &= \frac{Ee}{2} q_0(mn), & H_1(mn, -1) &= \frac{Ee}{2} q_0(mn), \\ S_1(mn, 1) &= \frac{Ee}{2h} \frac{q_0(mn)}{\nu_0(mn) + \nu_0}, & & \\ S_1(mn, -1) &= \frac{Ee}{2h} \frac{q_0(mn)}{\nu_0(mn) - \nu_0}. & & \end{aligned} \quad (40)$$

Par conséquent, il en découle que (cf. (22), ch. 1) :

$$q_1(mn, +1) = \frac{Ee}{2h} \sum_k \left( \frac{q_0(mk)q_0(kn)}{\nu_0(mk) + \nu_0} - \frac{q_0(mk)q_0(kn)}{\nu_0(kn) + \nu_0} \right). \quad (41)$$

Si on suppose qu'on a des coordonnées cartésiennes, i.e.,  $p = m\dot{q}$ , alors

$$q_1(mn, 1) = \frac{Ee}{2h \cdot 2\pi im} \sum_k \frac{q_0(mk)p_0(kn) - p_0(mk)q_0(kn)}{(\nu_0(mk) + \nu_0)(\nu_0(kn) + \nu_0)}.$$

et similairement

$$q_1(mn, -1) = \frac{Ee}{2h \cdot 2\pi im} \sum_k \frac{q_0(mk)p_0(kn) - p_0(mk)q_0(kn)}{(\nu_0(mk) - \nu_0)(\nu_0(kn) - \nu_0)}$$

Les éqs. (40), (41), (42), ch. 1 sont en accord avec les formules obtenues par la théorie de la dispersion de Kramers<sup>15</sup>. Un cas encore plus intéressant semble être celui d'une lumière incidente de très haute fréquence,  $|\nu_0| \geq |\nu_0(mk)|$  or  $|\nu_0(kn)|$ . Alors, pour l'approximation de premier ordre, on trouve

$$\mathbf{q}_1 = -\frac{Ee}{h2\pi i\nu_0^2 m} (\mathbf{p}_0\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}_0\mathbf{p}_0) \cos 2\pi\nu_0 t,$$

ou, à cause de (5), ch. 1,

$$\mathbf{q}_1 = +\frac{Ee}{4\pi^2 m\nu_0^2} \cos 2\pi\nu_0 t \quad (42)$$

<sup>15</sup>Cf. la discussion à la fin du §4 des résultats obtenus pour  $\nu_0 = 0$ .

Cette découverte indique qu'en fait, la relation de commutation de la mécanique quantique (5), ch. 1, implique finalement le fait que, pour des fréquences suffisamment élevées, l'électron se comporte en terme de diffusion comme un électron libre. La lumière diffusée de fréquence  $\nu_0(mn) + \nu_0$  ( $m \neq n$ ) s'évanouit et celle de fréquence  $\nu_0$  a l'intensité que l'on peut attendre dans le cas de la diffusion par un électron libre <sup>16</sup>.

## CHAPITRE 2. FONDAMENTAUX DE LA THÉORIE DES SYSTÈMES AYANT UN NOMBRE ARBITRAIRE DE DEGRÉS DE LIBERTÉ

### 1. Équations canoniques du mouvement ; théorie de la perturbation pour les systèmes non dégénérés

Pour les systèmes à plusieurs degrés de liberté ( $f > 1$ ), l'idée consiste à remplacer la représentation des quantités de théorie quantique par des matrices à deux dimensions, par les termes de matrices  $2f$ -dimensionnelles, correspondant à des variétés  $2f$ -dimensionnelles représentant les états stationnaires dans le  $J$ -espace classique :

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_k &= (q_k(n_1 \dots n_f, m_1 \dots m_f)), \\ \mathbf{p}_k &= (p_k(n_1 \dots n_f, m_1 \dots m_f)) \end{aligned} \quad (1)$$

Néanmoins cette représentation, bien qu'étant très pratique et claire dans certaines circonstances, n'est aucunement essentielle. Même pour plusieurs degrés de liberté, les équations dynamiques fondamentales prennent la forme d'*équations matricielles*, mais ces matrices peuvent, dans ce cas également, s'écrire sous une forme deux-dimensionnelle. Il s'avère que même dans le cas d'un seul degré de liberté, la *séquence* des états stationnaires tels qu'ils sont donnés par l'ordre des lignes de la matrice est (au contraire de ce qui a lieu dans la théorie utilisée jusque-là) purement fortuite et n'est pas régie par une propriété intrinsèque du système. Cette observation peut maintenant être directement appliquée aux matrices à plusieurs dimensions également ; on peut effectuer n'importe quel réarrangement et en particulier transformer les matrices  $2f$ -dimensionnelles en matrices à deux dimensions. Ceci se justifie par le fait que les définitions de base, relativement au temps, sont clairement indépendantes de toute *relation d'ordre* entre les systèmes de base des indices  $n_1, n_2, \dots, n_f$ , qui *pris chacun séparément* spécifient les *états* et *pris deux par deux* spécifient les *transitions*.

Il est donc également clair que les règles générales de l'analyse matricielle, telles qu'elles ont été présentées dans le chapitre 1 de la partie I et dans le chapitre 1 du présent article, peuvent être utilisées dans la théorie des systèmes ayant *plusieurs* degrés de liberté aussi. On peut également déduire la dérivation de l'équation du mouvement du principe variationnel dans I directement, de sorte qu'on peut en quelque sorte écrire

$$\dot{\mathbf{q}}_k = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}_k} ; \quad \dot{\mathbf{p}}_k = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}_k}. \quad (2)$$

---

<sup>16</sup>Cf. les articles de W. Kuhn, Zs. f. Phys. 33 (1925) 408 ; W. Thomas, Naturwiss 13 (1925) 627 ; F. Reiche et W. Thomas, Zs. f. Phys. 34 (1925) 510.



La nouvelle caractéristique principale, qui est à distinguer de celles obtenues pour des systèmes à un seul degré de liberté réside dans les relations générales de commutation pour  $\mathbf{p}_k$  et  $\mathbf{q}_k$ , dans le cas de plusieurs degrés de liberté. Exactement comme dans les calculs pour seulement un degré de liberté, les calculs avec les quantités de théorie quantique, ici aussi, seraient dans une certaine mesure indéfinis si les “relations de commutation” n’étaient pas spécifiées.

Comme généralisation plausible des éqs. (5), ch. 1, les équations suivantes se suggèrent d’elles-mêmes :

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_k \mathbf{q}_l - \mathbf{q}_l \mathbf{p}_k &= \frac{h}{2\pi i} \delta_{kl}, \\ \mathbf{p}_k \mathbf{p}_l - \mathbf{p}_l \mathbf{p}_k &= 0 \\ \mathbf{q}_k \mathbf{q}_l - \mathbf{q}_l \mathbf{q}_k &= 0 \end{aligned} \tag{3}$$

si  $\mathbf{H}$  dénote la fonction d’énergie (symétrisée), on peut en conséquence de ces relations remplacer les éqs. (2), ch. 2, par

$$\dot{\mathbf{q}}_k = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}_k}, \quad \dot{\mathbf{p}}_k = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}_k}. \tag{2'}$$

De plus, il découle de ces relations <sup>17</sup>, comme dans le chapitre 1 du présent article, que

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_k \mathbf{f}(\mathbf{q}_1 \dots [\mathbf{q}_f, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_f]) - \mathbf{f} \mathbf{p}_k &= \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{q}_k}, \\ \mathbf{f} \mathbf{q}_k - \mathbf{q}_k \mathbf{f} &= \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{p}_k}. \end{aligned} \tag{4}$$

La preuve de la conservation de l’énergie et la condition de fréquence découle alors de (2’) et (4), ch. 2, comme on l’a montré dans le ch. 1. De façon similaire, on peut montrer à l’aide de (3) et (4) que les équations canoniques (2’), ch. 2, s’appliquent à chaque fois que les relations (3), ch. 2, sont satisfaites par un système  $\mathbf{P}_k, \mathbf{Q}_k$  et la fonction d’énergie est donnée comme une fonction analytique des  $\mathbf{P}_k$  et des  $\mathbf{Q}_k$ .

Ainsi, une transformation des variables  $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$  en de nouvelles variables  $\mathbf{P}_k, \mathbf{Q}_k$  est dit “canonique” si elle laisse les relations (3), ch. 2, inchangées.

Une classe très générale de telles transformations est à nouveau donnée par les formules

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_k &= \mathbf{S} \mathbf{p}_k \mathbf{S}^{-1} \\ \mathbf{Q}_k &= \mathbf{S} \mathbf{q}_k \mathbf{S}^{-1} \end{aligned} \tag{5}$$

---

<sup>17</sup>Le sens physique de ces relations pour la théorie de la dispersion est étudié dans H. A. Kramers, Physika, décembre 1925.

Cette transformation a à nouveau la propriété de convertir toute fonction  $\mathbf{f}(\mathbf{PQ})$  en

$$\mathbf{f}(\mathbf{P}_1, \dots, \mathbf{P}_f, \mathbf{Q}_1, \dots, \mathbf{Q}_f) = \mathbf{S}\mathbf{f}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_f, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_f)\mathbf{S}^{-1}. \quad (6)$$

Si un système  $\mathbf{p}_1^0, \dots, \mathbf{p}_f^0, \mathbf{q}_1^0, \dots, \mathbf{q}_f^0$  est connu, et satisfait les relations (3), ch. 2, alors intégrer les éqs. (2), ch. 2, se réduit à nouveau au problème plus simple suivant : il s'agit de rechercher une fonction  $\mathbf{S}$  qui satisfasse les équations

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_k &= \mathbf{S} \mathbf{p}_k^0 \mathbf{S}^{-1} \\ \mathbf{q}_k &= \mathbf{S} \mathbf{q}_k^0 \mathbf{S}^{-1} \end{aligned} \quad (5a)$$

et transforme  $\mathbf{H}$  en une matrice diagonale,

$$\mathbf{H}(\mathbf{pq}) = \mathbf{S}\mathbf{H}(\mathbf{p}^0\mathbf{q}^0)\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{W}. \quad (7)$$

L'équation (7) représente à nouveau la contrepartie de l'équation différentielle partielle de Hamilton.

Les équations (3), ch. 2 devraient, avec (2), ch. 2, de façon évidente, entraîner un ensemble trop vaste de contraintes pour les  $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$  si toutes les équations étaient *indépendantes* les unes des autres. La dérivation des éqs. (3) est un problème intéressant à résoudre, en utilisant le plus petit nombre possible de suppositions indépendantes et mutuellement consistantes ; pourtant, cette question ne sera pas traitée ici. Nous nous contenterons de mentionner que

$$\frac{d}{dt} \sum_k (\mathbf{p}_k \mathbf{q}_k - \mathbf{q}_k \mathbf{p}_k)' = 0$$

peut en général être obtenu à partir des équations du mouvement (1), ch. 2. D'un autre côté, on montrera en général que les éqs. (3), ch. 2, ainsi que les équations du mouvement (2), ch. 2, ou bien les contraintes équivalentes (7), ch. 2, *peuvent* être satisfaites (les divergences singulières mises à part, bien sûr).

Cette preuve est fournie en connexion avec la généralisation de la théorie de la perturbation présentée dans le ch. 1 §4, quand on l'étend à un nombre arbitrairement grand de degrés de liberté. On considère la fonction d'énergie  $\mathbf{H}(\mathbf{pq})$  de telle façon qu'on puisse l'écrire

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0(\mathbf{pq}) + \lambda \mathbf{H}_1(\mathbf{pq}) + \lambda^2 \mathbf{H}_2(\mathbf{pq}) + \dots, \quad (8)$$

de telle façon que

$$\mathbf{H}_0(\mathbf{p} \ \mathbf{q}) = \sum_{k=1}^f \mathbf{H}^{(k)}(\mathbf{p}_k \mathbf{q}_k). \quad (9)$$

Ainsi, pour  $\lambda = 0$ , on a  $f$  systèmes *non couplés*, chacun ayant un seul degré de liberté ; les  $f$  cas

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{(k)}(\mathbf{p}_k \mathbf{q}_k)$$

peuvent être résolus avec

$$\mathbf{q}_k = \mathbf{q}_k^0, \quad \mathbf{p}_k = \mathbf{p}_k^0,$$

où  $\mathbf{q}_k^0, \mathbf{p}_k^0$  sont des matrices *deux-dimensionnelles*,

$$\mathbf{q}_k^0 : (q_k^0(nm)); \quad \mathbf{p}_k^0 : (p_k^0(nm)) \quad (10)$$

Si on regarde formellement ces  $f$  systèmes non couplés comme un seul système ayant  $f$  degrés de liberté, alors  $\mathbf{q}_k^0, \mathbf{p}_k^0$  devraient être représentés par des matrices  $2f$ -dimensionnelles

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{q}_k^0 &= (q_k^0(n_1 \dots n_f; m_1 \dots m_f)), \\ \mathbf{p}_k^0 &= (p_k^0(n_1 \dots n_f; m_1 \dots m_f)), \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

pour lesquelles

$$\begin{aligned} q_k^0(n_1 \dots n_f; m_1 \dots m_f) &= \delta_k q_k^0(n_k m_k), \\ p_k^0(n_1 \dots n_f; m_1 \dots m_f) &= \delta_k p_k^0(n_k m_k), \end{aligned}$$

où  $\delta_k = 1$  si  $n_j = m_j$  pour tout  $j$  excepté pour  $j = k$  et  $\delta_k = 0$  si pour tout  $j$  ( $j \neq k$ ),  $n_j$  n'est pas égal à  $m_j$ . Par conséquent, pourtant, on voit que, premièrement, les équations

$$\mathbf{p}_k^0 \mathbf{q}_k^0 - \mathbf{q}_k^0 \mathbf{p}_k^0 = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1} \quad (12)$$

qui avaient été au départ obtenues pour les matrices *deux-dimensionnelles* (10), ch. 2, sont également respectées par les matrices *2f-dimensionnelles* (11), ch. 2 ; deuxièmement, on voit que les relations suivantes en découlent :

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_k^0 \mathbf{q}_l^0 - \mathbf{q}_l^0 \mathbf{p}_k^0 &= 0 \quad \text{pour } l \neq k, \\ \mathbf{p}_k^0 \mathbf{p}_l^0 - \mathbf{p}_l^0 \mathbf{p}_k^0 &= \mathbf{q}_k^0 \mathbf{q}_l^0 - \mathbf{q}_l^0 \mathbf{q}_k^0 = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

Par conséquent, pour  $\lambda = 0$ , toutes les éqs. (13), ch. 2, s'appliquent en effet. On doit montrer que  $\mathbf{p}, \mathbf{q}$  peuvent être déterminés de telle façon que (3), ch. 2, soit satisfaite ainsi que  $\mathbf{H} = \mathbf{W}$  pour les approximations d'ordres élevés également. On suppose à nouveau que le système  $\mathbf{H}_0$  doit être choisi comme *non dégénéré*, i.e., c'est-à-dire qu'en substituant  $\mathbf{q} = \mathbf{q}^0, \mathbf{p} = \mathbf{p}^0$ , deux éléments diagonaux de  $\mathbf{H}_0$  ne deviennent pas identiques. Dans ce cas, on a à nouveau à poser

$$\mathbf{q}_k = \mathbf{S} \mathbf{q}_k^0 \mathbf{S}^{-1}; \quad \mathbf{p}_k = \mathbf{S} \mathbf{p}_k^0 \mathbf{S}^{-1} \quad (14)$$

comme dans l'éq. (5a), ch. 2, et pour déterminer

$$\mathbf{S} = 1 + \lambda \mathbf{S}_1 + \lambda^2 \mathbf{S}_2 + \dots$$

de telle façon que la relation  $\mathbf{H} = \mathbf{W}$  soit satisfaite. Les éqs. (3), ch. 2, sont alors conjointement satisfaites, puisque, en vertu de (14), elles deviennent (12), (13). Cela complète la preuve requise.

Les équations (3) sont invariantes par une transformation linéaire orthogonale des  $\mathbf{q}_k$  et des  $\mathbf{p}_k$ , car si l'on pose

$$\begin{aligned}\mathbf{q}'_k &= \sum_l a_{kl} \mathbf{q}_l, \\ \sum_l a_{kl} a_{jl} &= \delta_{kj} \\ \mathbf{p}'_k &= \sum_l a_{kl} \mathbf{p}_l,\end{aligned}$$

alors

$$\mathbf{p}'_k \mathbf{q}'_l - \mathbf{q}_l \mathbf{p}'_k = \sum_{hj} a_{kh} a_{lj} (\mathbf{p}_h \mathbf{q}_j - \mathbf{q}_j \mathbf{p}_h) = \delta_{kl} \frac{h}{2\pi i}$$

et de façon similaire, respectivement, pour les autres relations. Si, alors, les conditions (3), ch. 2, sont respectées par un système de coordonnées cartésiennes donné, elles seront également valides dans tout autre système de coordonnées cartésiennes.

De plus, maintenant que l'on a établi (3), ch. 2, on démontre qu'une loi bien connue de la mécanique classique est également compatible avec la nouvelle théorie.

Soit

$$\mathbf{H} = \mathbf{E}_{\text{kin}} + \mathbf{E}_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_k \frac{\mathbf{p}_k^2}{m_k} + \mathbf{E}_{\text{pot}}. \quad (15)$$

et soit  $\mathbf{E}_{\text{pot}}$  une fonction homogène des coordonnées d'ordre  $n$ . Alors à partir de (3), ch. 2,

$$\mathbf{E}_{\text{pot}} = \frac{1}{n} \sum_k \frac{\partial \mathbf{E}_{\text{pot}}}{\partial \mathbf{q}_k} \mathbf{q}_k \quad (16)$$

et

$$\frac{d}{dt} \sum_k \mathbf{p}_k \mathbf{q}_k = \sum_k (\dot{\mathbf{p}}_k \mathbf{q}_k + \mathbf{p}_k \dot{\mathbf{q}}_k) = 2\mathbf{E}_{\text{kin}} - n\mathbf{E}_{\text{pot}},$$

de telle façon que pour les valeurs moyennes,

$$\overline{\mathbf{E}_{\text{kin}}} = \frac{1}{2} n \overline{\mathbf{E}_{\text{pot}}}. \quad (17)$$

Par conséquent, par exemple pour  $n = 2$  (cas des oscillations harmoniques),  $\overline{\mathbf{E}_{\text{kin}}} = \overline{\mathbf{E}_{\text{pot}}}$  et pour  $n = -1$  (force de Coulomb),  $\overline{\mathbf{E}_{\text{kin}}} = -\frac{1}{2} \overline{\mathbf{E}_{\text{pot}}}$ .

## 2. Systèmes dégénérés

On se tourne maintenant vers l'examen des systèmes dégénérés. Si l'on autorise certaines fréquences  $\nu(nm)$  à s'évanouir (pour simplifier, imaginons que les matrices soit représentées en deux dimensions), alors *la conservation de l'énergie*,  $\dot{\mathbf{H}} = 0$  peut encore être déduite des considérations utilisées ici et dans la partie I concernant les équations du mouvement et les règles de commutation (3), ch. 2. Mais la relation  $\dot{\mathbf{H}} = 0$  n'implique plus nécessairement que  $\mathbf{H}$  soit une matrice diagonale et en conséquence, la preuve de la condition de fréquence ne peut pas être obtenue. Par conséquent, pour les systèmes dégénérés, les équations du mouvement avec l'éq. (3), ch. 2, *ne suffisent pas*, seules, à déterminer uniquement les propriétés d'un système : on a besoin de renforcer ces équations de base. Une supposition évidente de cette forme qui "augmente la rigueur" est : *pour les équations de base, on devrait être capable généralement de choisir les relations de commutation et la propriété*

$$\mathbf{H} = \mathbf{W} = \text{matrice diagonale.} \quad (18)$$

Cette contrainte assure manifestement la validité de la condition de fréquence pour les systèmes non dégénérés également. Très probablement, l'énergie  $\mathbf{W}$  est également ainsi déterminée de manière unique (indépendamment des exemples singuliers). D'un autre côté, *les coordonnées  $\mathbf{q}_k$  ne sont pas* déterminées de manière unique. Étant donnée une solution  $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$  de  $\mathbf{H}(\mathbf{p}\mathbf{q}) = \mathbf{W}$ , on peut obtenir de nouvelles solutions à partir de

$$\begin{aligned} \mathbf{p}' &= \mathbf{S} \mathbf{p} \mathbf{S}^{-1}, \\ \mathbf{q}' &= \mathbf{S} \mathbf{q} \mathbf{S}^{-1}. \end{aligned} \quad (19)$$

Donc

$$\mathbf{H}(\mathbf{p}'\mathbf{q}') = \mathbf{W}' = \mathbf{S}\mathbf{W} \mathbf{S}^{-1},$$

et la contrainte  $\mathbf{W}' = \mathbf{W}$  en découle

$$\mathbf{W}\mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{W} = \dot{\mathbf{S}} \frac{h}{2\pi i} = 0,$$

et donc

$$\mathbf{S} = \text{const.} \quad (20)$$

À cette étape, examinons ce résultat par rapport à ses implications pour les systèmes non dégénérés. De (2), ch. 2, la matrice  $\mathbf{S}$  doit devenir une matrice diagonale, et les éqs. (19), ch. 2, impliquent que

$$\begin{aligned} p'(nm) &= p(nm)S_n S_m^{-1} \\ q'(nm) &= q(nm)S_n S_m^{-1} \end{aligned} \quad (19')$$

en écrivant  $S_n$  pour  $S(nn)$  par souci de concision.

L'incertitude dans la solution indiquée ici peut être significativement réduite en contraignant la nouvelle solution  $\mathbf{p}'$ ,  $\mathbf{q}'$  à également représenter le mouvement “réel”, exprimé en fonction de matrices hermitiennes, puisque cela amène

$$|S_n S_n^{-1}| = |S_m S_m^{-1}|,$$

ou bien

$$|S_n| = |S_m|. \quad (21)$$

Donc l'indéterminisme qui a été amené au jour ici représente l'arbitraire des *constantes de phase*. On trouve ici notamment la preuve du fait dont il a été question dans la partie I, et qui est que pour tout état  $n$ , il reste toujours une phase  $\varphi_n$  indéterminée. À partir de (19'), on peut percevoir la manière dont ces phases entrent dans les éléments des matrices  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{q}$ . On a ensuite conjecturé dans la partie I qu'à part l'arbitraire sus-mentionné de la phase pour les systèmes non dégénérés, on a à s'attendre à aucune autre non-unicité. Il est clair qu'on pourrait toujours ajouter une matrice constante à chacune des matrices “périodiques”  $S_n$  dans les calculs de perturbation du ch. 1 §4. Pourtant, ceci n'implique pas, de manière évidente, que de nouvelles phases restant indéterminées entrent dans chaque approximation. Il est facile de voir que l'utilisation de cette possibilité ne peut fournir aucune solution quelconque qui soit plus générale  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{q}$  étant donné que  $\mathbf{p}^0$ ,  $\mathbf{q}^0$  a été pris dès le début comme ayant des phases indéterminées.

Si maintenant on passe aux systèmes dégénérés, on ne peut plus déduire de (20) que  $\mathbf{S}$  est une matrice diagonale, et par conséquent, en utilisant (19), on a en effet la possibilité de dériver des solutions  $\mathbf{p}'$ ,  $\mathbf{q}'$  qui sont différentes de façon significative de  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{q}$ . Cet indéterminisme semble résider dans la nature profonde des choses. Apparemment, les systèmes dégénérés possèdent une *labilité*, *i.e.* une capacité à disparaître du fait de perturbations arbitrairement petites qui amènent des changements finis dans les coordonnées, et ce phénomène trouve son expression mathématique dans le fait qu'en l'absence complète de perturbations, la solution des équations dynamiques reste en partie indéterminée. Naturellement, pour tout atome réel, les coordonnées qui spécifient les propriétés physiques du système, en particulier les probabilités de transitions, sont toujours fixées de manière unique par les perturbations externes ou par l'histoire précédente du système.

Maintenant, examinons l'influence des perturbations arbitraires sur le système dégénéré. On pose

$$\mathbf{H}(\mathbf{p}\mathbf{q}) = \mathbf{H}_0 + \lambda\mathbf{H}_1 + \lambda^2\mathbf{H}_2 + \dots, \quad (22)$$

et soit  $\mathbf{p}_0$ ,  $\mathbf{q}_0$  des solutions arbitraires, mais définies du problème non perturbé :

$$\mathbf{H}_0(\mathbf{p}^0\mathbf{q}^0) = \mathbf{W}_0 \quad (23)$$

Alors avec

$$\mathbf{p} = \mathbf{S} \mathbf{p}^0 \mathbf{S}^{-1}$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{S} \mathbf{q}^0 \mathbf{S}^{-1}$$

et avec

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_0(\mathbf{1} + \lambda\mathbf{S}_1 + \lambda^2\mathbf{S}_2 + \dots), \quad (24)$$

$$\mathbf{S}^{-1} = (\mathbf{1} - \lambda(\mathbf{S}_1 + \lambda\mathbf{S}_2\dots) + \lambda^2\dots)\mathbf{S}_0^{-1}, \quad (25)$$

on trouve, en laissant les arguments  $\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0$  de  $\mathbf{H}_0, \mathbf{H}_1, \dots$  :

$$\mathbf{S}_0 \mathbf{H}_0 \mathbf{S}_0^{-1} = \mathbf{W}_0 \quad (26)$$

$$\mathbf{S}_0\mathbf{S}_1\mathbf{H}_0\mathbf{S}_0^{-1} - \mathbf{S}_0\mathbf{H}_0\mathbf{S}_1\mathbf{S}_0^{-1} + \mathbf{S}_0\mathbf{H}_1\mathbf{S}_0^{-1} = \mathbf{W}_1 \quad (27)$$

$$\mathbf{S}_0\mathbf{S}_2\mathbf{H}_0\mathbf{S}_0^{-1} - \mathbf{S}_0\mathbf{H}_0\mathbf{S}_2\mathbf{S}_0^{-1} + \mathbf{S}_0F_2(\mathbf{H}_0\mathbf{H}_1\mathbf{H}_2; \mathbf{S}_1)\mathbf{S}_0^{-1} = \mathbf{W}_2 \quad (28)$$

$$\dots\dots\dots (29)$$

$$\mathbf{S}_0\mathbf{S}_r\mathbf{H}_0\mathbf{S}_0^{-1} - \mathbf{S}_0\mathbf{H}_0\mathbf{S}_r\mathbf{S}_0^{-1} + \mathbf{S}_0F_r(\mathbf{H}_0\mathbf{H}_1\dots\mathbf{H}_r, \mathbf{S}_1\dots\mathbf{S}_{r-1})\mathbf{S}_0^{-1} = \mathbf{W}_r. \quad (30)$$

Ainsi, on répète presque les éqs. (26), ch. 1, mais avec la différence que les côtés gauches sont tout du long multipliés à gauche par  $\mathbf{S}_0$  et à droite par  $\mathbf{S}_0^{-1}$ .

L'équation (26), ch. 2, a déjà été citée ci-dessus ;  $\mathbf{S}_0(nm)$  devient nul excepté pour les  $\nu_0(nm)$  qui s'évanouissent. L'arbitraire restant dans  $\mathbf{S}_0$  doit être utilisé avantageusement autant que possible pour rendre la prochaine équation résoluble. Naturellement, on ne peut pas s'attendre à ce que toute solution de  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0$ , et donc en particulier à ce que la solution choisie  $\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0$ , fournisse le cas limite  $\lambda = 0$  de la solution  $\mathbf{p}, \mathbf{q}$  du problème (22), ch. 2. La fonction  $\mathbf{S}_0$  devrait servir à obtenir à partir de  $\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0$  que la solution du problème dégénéré possède la propriété requise.

On peut réécrire l'éq. (27) ainsi

$$\mathbf{S}_1\mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0\mathbf{S}_1 + \mathbf{H}_1 = \mathbf{S}_0^{-1}\mathbf{W}_1\mathbf{S}_0. \quad (31)$$

Pour rendre cela résoluble, on doit déterminer  $S_0$  de telle façon que

$$\overline{\mathbf{H}}_1 = \mathbf{S}_0^{-1}\mathbf{W}_1\mathbf{S}_0 \quad (32)$$

pour une *matrice diagonale*  $\mathbf{W}_1$ . Une indication de la façon dont il est possible de simultanément satisfaire cette éq. (31) et les contraintes fixées par (26), ch. 2, peut ainsi naturellement être obtenue en modifiant légèrement la détermination des perturbations séculaires en théorie classique. Nous utiliserons pourtant, ultérieurement, une nouvelle méthode algébrique pour parvenir à un traitement simple d'une large classe de dégénérescences (ch. 3).

Si (31), ch. 2, est satisfaite, l'éq. (30), ch. 2, peut être résolue comme dans le ch. 1. Par là, ces termes  $S_1(nm)$  de  $\mathbf{S}_1$  pour lesquels  $\nu_0(nm)$  s'évanouit deviennent arbitraires, et cette indétermination

doit être utilisée pour résoudre la formule d'approximation de l'ordre supérieur suivant, que l'on peut transcrire ainsi

$$\mathbf{S}_2\mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0\mathbf{S}_2 + \mathbf{F}_2 = \mathbf{S}_0^{-1}\mathbf{W}_2\mathbf{S}_0 \quad (33)$$

de façon à satisfaire la relation nécessaire

$$\overline{\mathbf{F}_2(\mathbf{H}_0, \mathbf{H}_1, \mathbf{H}_2 ; \mathbf{S}_1)} = \mathbf{S}_0^{-1}\mathbf{W}_2\mathbf{S}_0 \quad (31')$$

avec  $\mathbf{W}_2$  une matrice diagonale. Cette contrainte doit être satisfaite pour que le problème soit résoluble. La suite de la procédure est claire.

La difficulté réside dans le fait qu'à chaque ordre d'approximation, les équations doivent être satisfaites par des matrices qui ont déjà été déterminées dans une large mesure, de telle façon qu'on ne peut savoir si ces équations s'avèreront effectivement résolubles ou pas. En théorie classique, il y a, pourtant, une difficulté analogue. Ces difficultés peuvent, au moins dans les grands ordres d'approximation, être éludées si pour une certaine approximation, le système devient dégénéré.

Supposons, par exemple, que  $\mathbf{p}^{(1)}$  et  $\mathbf{q}^{(1)}$  dans

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}^0 + \lambda\mathbf{q}^{(1)} + \dots,$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}^0 + \lambda\mathbf{p}^{(1)} + \dots$$

ont effectivement été déterminés de telle façon qu'avec

$$\mathbf{Q} = \mathbf{q}^0 + \lambda\mathbf{q}^{(1)},$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}^0 + \lambda\mathbf{p}^{(1)},$$

on a

$$\mathbf{H}(\mathbf{PQ}) = \mathbf{W}_0 + \lambda\mathbf{W}_1 + \lambda^2\mathbf{H}'_2 + \lambda^3\mathbf{H}'_3 + \dots,$$

et supposons

$$\nu_0(nm) + \lambda\nu_1(nm) \neq 0 \quad \text{pour } n \neq m.$$

Si, pour abrégé, on écrit  $\mathbf{H}_0$  for  $\mathbf{W}_0 + \lambda\mathbf{W}_1$  et si l'on pose

$$\mathbf{p} = \mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{S}^{-1},$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{S}\mathbf{Q}\mathbf{S}^{-1},$$

alors on doit construire la relation suivante,

$$\mathbf{S}(\mathbf{H}'_0 + \lambda^2\mathbf{H}'_2 + \lambda^3\mathbf{H}'_3 + \dots)\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{W},$$

ce qui, avec les procédures du ch. 1, peut être réalisé avec

$$\mathbf{S} = \mathbf{1} + \lambda^2\mathbf{S}_2 + \lambda^3\mathbf{S}'_3 + \dots$$



La généralisation de ces considérations dans le cas où l'on ne peut atteindre un système non dégénéré qu'à la  $r^{\text{ième}}$  approximation  $\mathbf{W} = \mathbf{W}_0 + \lambda \mathbf{W}_1 + \dots + \lambda^r \mathbf{W}_r$ , découle d'elle-même <sup>18</sup>.

En conclusion, nous pensons qu'il est important de souligner que les difficultés notoires de convergence rencontrées dans les séries de perturbation classiques, qui jouent un rôle si décisif dans l'étude du problème des trois corps, ne se rencontrent pas ici dans la théorie de la perturbation en mécanique quantique ; on s'attend plutôt ici en général à ce que les orbites soient aussi périodiques.

### CHAPITRE 3. LIEN AVEC LA THÉORIE DES VALEURS PROPRES DE FORMES HERMITIENNES

#### 1. Méthode générale

Le traitement des sections précédentes a eu pour objectif de résoudre autant que possible les équations de base de la théorie quantique d'une façon aussi proche et parallèle que possible de la théorie classique. Mais derrière le formalisme de cette théorie de la perturbation se cache une connexion purement algébrique, et cela vaut le coup de la mettre en lumière. En plus d'obtenir une appréhension plus profonde de la structure mathématique de la théorie, nous gagnerons ainsi le bénéfice d'être capables d'utiliser des méthodes et des résultats, développés précédemment en mathématiques. Nous arriverons ainsi à une nouvelle définition des constantes d'énergie (les "termes") qui reste valable dans le cas d'un mouvement apériodique également, i.e., d'indices variant continument. Ainsi, on atteindra l'objectif de trouver des méthodes de calcul direct de l'énergie, sans explicitement résoudre le problème du mouvement : des méthodes qui correspondent à la méthode de Sommerfeld de l'intégration complexe. Nous pourrons alors traiter les perturbations d'une large classe de systèmes dégénérés de façon complète, ce que les méthodes de perturbation sus-mentionnées n'étaient pas capables de faire.

En considérant un problème à  $f$  degrés de liberté spécifié par la fonction d'énergie  $\mathbf{H}(\mathbf{p}\mathbf{q})$ , on peut d'abord sélectionner n'importe quel système de matrices  $\mathbf{p}_k^0, \mathbf{q}_k^0$  quel qu'il soit de telle façon que pour tous les événements, les relations de commutation (3), ch. 2, soient satisfaites : par exemple, on peut prendre les  $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$  d'un système d'oscillateurs non couplés.

Alors, comme cela a été mentionné dans le ch. 2 § 1, le problème dynamique, par exemple la détermination des  $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$  peut être formulé ainsi : il s'agit de trouver une transformation  $(\mathbf{p}_k^0 \mathbf{q}_k^0) \rightarrow (\mathbf{p}_k \mathbf{q}_k)$  qui laisse les éqs. (3), ch. 2, invariantes et qui dans le même temps, réduit l'énergie d'une matrice diagonale.

La transformation des matrices peut être perçue si on les regarde comme un système de coefficients pour les transformations linéaires ou pour les formes bilinéaires. On fournit donc préalablement quelques résultats connus de l'algèbre de telles formes.

---

<sup>18</sup>Des cas analogues en mécanique classique ont été étudiés par M. Born et W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 74 (1924) 1.

À toute matrice  $\mathbf{a} = (a(nm))$ , il correspond une *forme bilinéaire*

$$A(xy) = \sum_{nm} a(nm)x_n y_m \quad (1)$$

de deux séries de variables  $x_1, x_2, \dots$  et  $y_1, y_2, \dots$ . Si la matrice est hermitienne, i.e. si la *matrice transposée*  $\tilde{\mathbf{a}} = (a(mn))$  est égale à la conjuguée complexe de la matrice originale,

$$\tilde{\mathbf{a}} = \mathbf{a}^*, a(mn) = a^*(nm) \quad (2)$$

alors la forme  $A$  prend des valeurs réelles si, à la place des variables  $y_n$ , on substitue les valeurs complexes conjuguées  $x_n$  :

$$A(xx^*) = \sum_{nm} a(nm)x_n x_m^* \quad (1a)$$

On rappelle la règle de transposition facilement démontrable

$$(\tilde{\mathbf{a}\mathbf{b}}) = \tilde{\mathbf{b}\tilde{\mathbf{a}}} \quad (3)$$

et maintenant, on soumet les  $x_n$  à une transformation linéaire

$$x_n = \sum_l v(ln)y_l \quad (4)$$

à l'aide de la matrice (complexe)  $\mathbf{v} = (v(ln))$ .

Alors la forme  $A$  devient

$$A(xx^*) = B(yy^*) = \sum_{nm} b(nm)y_n y_m^*, \quad (5)$$

avec

$$b(nm) = \sum_{kl} v(nk)a(kl)v^*(ml),$$

ou, en notation matricielle,

$$\mathbf{b} = \mathbf{v} \mathbf{a} \mathbf{v}^*. \quad (6)$$

On appelle  $\mathbf{b}$  la génération de la matrice  $\mathbf{a}$  par la transformation  $\mathbf{v}$  appliquée à  $\mathbf{a}$ .

La matrice  $\mathbf{b}$  est à nouveau de type hermitien, car avec (3), ch. 3,

$$\tilde{\mathbf{b}} = \mathbf{v}^* \tilde{\mathbf{a}} \tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v}^* \mathbf{a}^* \tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{b}^*. \quad (7)$$

La matrice  $\mathbf{v}$  est dite *orthogonale* si la transformation correspondante laisse la forme unitaire hermitienne

$$E(xx^*) = \sum_n x_n x_n^*$$

invariante ; des résultats déduits ci-dessus, c'est le cas si et seulement si

$$\mathbf{v}\tilde{\mathbf{v}}^* = \mathbf{1} \quad \text{ou} \quad \tilde{\mathbf{v}}^* = \mathbf{v}^{-1}. \quad (8)$$

Ainsi, par exemple, les matrices de permutation mentionnées au ch. 1 § 2 sont des matrices orthogonales réelles.

Comme on le sait, il est toujours possible d'effectuer pour un nombre fini de variables une transformation orthogonale d'une forme en une somme de carrés (transformation aux axes principaux)<sup>19</sup>.

$$A(xx^*) = \sum_n W_n y_n y_n^*. \quad (9)$$

Pour les matrices, cela signifie : une matrice existe pour laquelle

$$\mathbf{v}\tilde{\mathbf{v}}^* = \mathbf{1} \quad \text{et} \quad \mathbf{v}\mathbf{a}\tilde{\mathbf{v}}^* = \mathbf{v}\mathbf{a}\mathbf{v}^{-1} = \mathbf{W}, \quad (10)$$

où  $\mathbf{W} = (W_n \delta_{nm})$  est une matrice diagonale.

Pour les matrices infinies, tous les cas étudiés jusque là se sont avérés obéir à une règle analogue ; il peut pourtant arriver que l'indice  $n$  du côté droit prenne non seulement un ensemble de valeurs discrètes mais également un ensemble continu de valeurs ; cela correspondrait<sup>20</sup> à un constituant entier de (9) et à la transformation (4).

Les quantités  $W_n$  sont appelées “valeurs propres”, leur ensemble est le “spectre mathématique” de la forme, constitué d'un spectre “de points” et d'un spectre “continu”. Comme nous allons le voir, ceci est identique au “spectre-des-termes” en physique, alors que le “spectre en fréquences” est obtenu à partir de cela, en calculant des différences.

Cette transformation aux axes principaux nous montre maintenant directement la solution de notre problème dynamique qui consiste à rechercher une transformation  $(\mathbf{p}^0 \mathbf{q}^0) \rightarrow (\mathbf{p} \mathbf{q})$  telle que les éqs. (3), ch. 2 restent invariantes et en même temps, telle que l'énergie est transformée en une forme matricielle.

---

<sup>19</sup>On écrit les coefficients de la forme transformée  $W_n$  parce qu'en mécanique quantique, ils représentent l'“énergie”.

<sup>20</sup>Jusque-là, la théorie des formes quadratiques (ou hermitiennes) d'un nombre infini de variables a été développée principalement pour une classe particulière (celle des formes “bornées”) (D. Hilbert, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen ; E. Hellinger, Crelles Journ. 136 (1910) 1). Mais ici, nous ne sommes en présence que de formes non bornées. On peut pourtant supposer qu'en général, les règles fonctionnent de la même façon.

Par les règles d'algèbre ci-dessus, il existe une matrice orthogonale  $\mathbf{S}$  pour laquelle

$$\mathbf{S}\widetilde{\mathbf{S}}^* = \mathbf{1}, \quad \widetilde{\mathbf{S}}^* \mathbf{S} = \mathbf{1} \quad (11)$$

et pour laquelle les transformations

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_k &= \mathbf{S} \mathbf{p}_k^0 \widetilde{\mathbf{S}}^* = \mathbf{S} \mathbf{p}_k^0 \mathbf{S}^{-1} \\ \mathbf{q}_k &= \mathbf{S} \mathbf{q}_k^0 \widetilde{\mathbf{S}}^* = \mathbf{S} \mathbf{q}_k^0 \mathbf{S}^{-1} \end{aligned} \quad (12)$$

- (i) qui préservent le caractère hermitien de  $\mathbf{p}_k^0, \mathbf{q}_k^0$ , conservé également pour les  $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$  ;
- (ii) qui laissent les éqs. (3), ch. 2, invariantes ;
- (iii) et qui préservent l'énergie

$$\mathbf{H}(\mathbf{p}\mathbf{q}) = \mathbf{S}\mathbf{H}(\mathbf{p}^0\mathbf{q}^0)\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{W} \quad (13)$$

sont converties en forme matricielle diagonale.

On souhaite discuter de la question de l'unicité de cette solution et en particulier savoir si l'on ne pourrait pas générer d'autres valeurs de l'énergie par une autre transformation orthogonale  $\mathbf{T}$ . Supposons que  $\mathbf{W}'$ , donné par

$$\mathbf{T}\mathbf{H}(\mathbf{p}^0\mathbf{q}^0)\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{W}',$$

est une matrice diagonale qui diffère de  $\mathbf{W}$ . On a alors

$$\mathbf{T} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{T}^{-1} = \mathbf{T} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{W} (\mathbf{T} \mathbf{S}^{-1})^{-1},$$

et notre question équivaut à demander s'il est possible, en partant d'une matrice diagonale  $\mathbf{W}$ , d'en construire une autre,  $\mathbf{W}'$ , par la transformation

$$\mathbf{W}' = \mathbf{M}\mathbf{W}\mathbf{M}^{-1}, \quad \mathbf{M}\widetilde{\mathbf{M}}^* = \mathbf{1} \quad (14)$$

telle que  $\mathbf{W}'$  ne puisse pas être dérivé de  $\mathbf{W}$  par une permutation des éléments diagonaux.

Pourtant, l'éq. (14), ch. 3, peut s'écrire

$$\mathbf{W}'\mathbf{M} - \mathbf{M}\mathbf{W} = 0.$$

et par conséquent implique

$$M(nm)(W_n - W_m) = 0. \quad (14a)$$

De l'orthogonalité de  $\mathbf{M}$ , il découle, en particulier lorsque  $m = n$ , que

$$\sum_k |M(nk)|^2 = 1, \quad \sum_k |M(kn)|^2 = 1 ;$$

et par conséquent, pour un  $n$  fixé, ni  $M(nk)$  ni tous les  $M(kn)$  ne peuvent s'évanouir. Mais alors (14a), ch. 3, montre que pour tout  $n$ , il existe certainement un  $m$  pour lequel  $W'_n = W_m$ , i.e. tous les  $W_n$  apparaissent parmi les  $W_m$ . Inversement, la même chose est vérifiée.

Ainsi, toutes les solutions dérivées de (12), ch. 3, amènent (pour des  $\mathbf{p}_k^0, \mathbf{q}_k^0$  donnés) aux mêmes valeurs pour les énergies des états stationnaires, ce qui est en accord avec la conjecture énoncée dans le ch. 2, et qui est que les énergies sont toujours déterminées de manière unique par les équations dynamiques fondamentales.

Les systèmes dégénérés seront caractérisés par le fait que des valeurs propres multiples existent. La multiplicité des valeurs propres  $W_n$ , i.e. le nombre de solutions linéairement indépendantes  $v(ln)$  de l'éq. (4), ch. 3, amène le poids statistique de l'état correspondant.

L'importance de l'éq. (9), ch. 3, pour notre théorie physique réside dans le fait que des méthodes variées <sup>21</sup> existent en algèbre des formes finies ou infinies bornées pour déterminer les valeurs propres d'une forme sans vraiment effectuer la transformation. On espère que de telles méthodes s'avèreront d'une grande utilité dans le traitement futur de certains systèmes physiques.

## 2. Application à la théorie de la perturbation

Dans la suite, nous montrons que notre conception algébrique présente du problème dynamique, non seulement amène exactement à ces formules qui ont été précédemment dérivées dans le ch. 1 § 4 en connexion avec la théorie de la perturbation en mécanique classique, mais également que lorsqu'on l'applique à des systèmes dégénérés, elle est considérablement supérieure à la théorie utilisée jusqu'à présent.

On suppose ainsi à nouveau que  $\mathbf{H}$  a la forme

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1 + \lambda^2 \mathbf{H}_2 + \dots,$$

et que le problème dynamique spécifié par  $\mathbf{H}_0$  a la solution  $\mathbf{p}_k^0, \mathbf{q}_k^0$ . On prend ces quantités comme coordonnées de départ pour lesquelles on doit trouver les  $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$ , en utilisant la transformation orthogonale  $\mathbf{S}$ . Naturellement, la forme supposée pour  $\mathbf{H}$  ne représente, basiquement, aucune limitation quant à sa généralité, dans la mesure où l'on peut séparer de manière évidente de  $\mathbf{H}$  une composante  $\mathbf{H}_0$  de n'importe quelle forme souhaitée ; pourtant, la convergence de la série de puissances dans  $\lambda$  dépendra principalement d'un choix pertinent de  $\mathbf{H}_0$ .

---

<sup>21</sup>Pour les formes finies, les valeurs propres sont les racines d'une équation algébrique. Ici, et également pour les matrices infinies bornées, elles peuvent être déterminées, par exemple, par la méthode de Graeffe et Bernoulli ; voir, en référence, R. Courant et D. Hilbert, *Methoden der mathematischen Physik 1* (Springer, Berlin, 1924) § 3, p. 14, 15.

Pour réaliser une transformation en axes principaux de la forme hermitienne

$$\sum_{mn} H_{mn} x_m x_n^*$$

on peut, comme on le sait, procéder comme suit :

On tente de trouver une solution des équations linéaires

$$W x_k - \sum_l H(kl) x_l = 0 ; \quad (15)$$

ceci n'est possible que pour certaines valeurs du paramètre  $W$ , notamment  $W = W_n$  quand  $W_n$ , à nouveau, dénote les valeurs propres (les valeurs de l'énergie). On suppose d'abord qu'aucune dégénérescence n'est présente, de telle façon que tous les  $W_n$  sont différents. Alors, à chaque  $W_n$ , correspond une solution  $x_k = x_{kn}$  (déterminée, excepté pour un facteur multiplicatif), et par conséquent, on obtient les identités

$$W_n x_{kn} - \sum_l H(kl) x_{ln} = 0,$$

$$W_m x_{km}^* - \sum_l H^*(kl) x_{lm}^* = 0.$$

En multipliant la première par  $x_{km}^*$ , la dernière par  $x_{kn}$  et en sommant sur  $k$ , il s'ensuit l'équation (à cause du caractère hermitien de  $\mathbf{H}$ )

$$(W_n - W_m) \sum_k x_{kn} x_{km}^* = 0.$$

En choisissant convenablement le facteur de proportionnalité, on peut normaliser en

$$\sum_k x_{kn} x_{kn}^* = 1.$$

Par conséquent, les  $x_{kn}$  forment une matrice orthogonale

$$\mathbf{S} = (x_{kn}).$$

C'est précisément ceci qui transforme la forme donnée en une somme de carrés, puisque si on substitue

$$x_k = \sum_n x_{kn} y_n$$

dans la forme, on obtient

$$\begin{aligned} \sum_{kl} H(kl) x_k x_l^* &= \sum_{kl} \sum_{mn} H(kl) x_{km} x_{ln}^* y_m y_n^* \\ &= \sum_{mn} \sum_l W_m x_{lm} x_{ln}^* y_m y_n^* \\ &= \sum_m W_m y_m y_m^*. \end{aligned}$$

De notre supposition par rapport à la forme de  $\mathbf{H}$ , les coefficients de l'éq. (15), ch. 3, ont maintenant la forme

$$H(kl) = \delta_{kl}W_l^0 + \lambda H_1(kl) + \lambda^2 H_2(kl) + \dots$$

On cherche donc à trouver la solution de (15), ch. 3, par un développement de la forme

$$\begin{aligned} W &= W^0 + \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)} + \dots \\ x_k &= x_k^0 + \lambda x_k^{(1)} + \lambda^2 x_k^{(2)} + \dots \end{aligned} \tag{16}$$

Si on substitue l'expression ci-dessus dans (15), ch. 3, on obtient les équations d'approximation

$$\begin{aligned} (a) \quad x_k^0(W^0 - W_k^0) &= 0 \\ (b) \quad x_k^{(1)}(W^0 - W_k^0) &= -x_k^0 W^{(1)} + \sum_l H^{(1)}(kl)x_l^0 \\ (c) \quad x_k^{(2)}(W^0 - W_k^0) &= -(x_k^{(1)}W^{(1)} + x_k^{(0)}W^{(2)}) \sum_l (H^{(1)}(kl)x_l^{(1)} + H^{(2)}(kl)x_l^0) \end{aligned} \tag{17}$$

Il découle de (17a), ch. 3, que  $W$  doit devenir égal à l'un des  $W_k$  car sinon, tous les  $x_k^0$  devraient s'évanouir, et l'on pourrait alors en déduire l'évanouissement des  $x_k^{(1)}, x_k^{(2)}, \dots$  à la suite des équations d'approximation subséquentes.

Si, alors, on considère notre système de départ comme non dégénéré, et donc, tel que tous les  $W_k^0$  sont différents les uns des autres, la solution de (17a), ch. 3, est

$$W = W_n^0; \quad x_{nn}^0 = y_n^0; \quad x_{kn}^0 = 0 \quad \text{pour } k \neq n. \tag{18}$$

Ici,  $y_n^0$  est un nombre arbitraire.

Si l'on substitue cela dans (17b), ch. 3, on trouve, suivant que  $k = n$  ou  $k \neq n$ ,

$$\begin{aligned} 0 &= y_n^0(-W^{(1)} + H^{(1)}(nn)), \\ x_k^{(1)}(W_n^0 - W_k^0) &= H^{(1)}(kn)y_n^0, \quad k \neq n, \end{aligned}$$

Ainsi la solution est

$$\begin{aligned} W^{(1)} &= H^{(1)}(nn); \quad x_{nn}^{(1)} = y_n^{(1)} \\ x_{kn}^{(1)} &= -\frac{H^{(1)}(kn)}{h\nu_0(kn)}y_n^0 \quad \text{pour } k \neq n, \end{aligned} \tag{19}$$

où à nouveau,  $y_n^{(1)}$  est un nombre arbitraire.

Donc, il découle similairement de (17c), ch. 3, que

$$\begin{aligned}
 W^{(2)} &= H^{(2)}(nn) - \frac{1}{h} \sum_l , \frac{H^{(1)}(nl)H^{(1)}(ln)}{\nu_0(ln)}, \\
 x_{nn}^{(2)} = y_n^{(2)} x_{kn}^{(2)} &= \left( \frac{1}{h^2} \sum_l , \frac{H^{(1)}(kl)H^{(1)}(ln)}{\nu_0(kn)\nu_0(ln)} - \frac{H^{(1)}(nn)H^{(1)}(kn)}{h^2\nu_0(kn)^2} - \frac{H^{(2)}(kn)}{h\nu_0(kn)} \right) y_n^0 - \frac{H^{(1)}(kn)}{h\nu_0(kn)} y_n^{(1)}.
 \end{aligned} \tag{20}$$

La solution de l'approximation du troisième ordre peut être déduite aussi facilement ; on ne cite que la valeur de l'énergie :

$$\begin{aligned}
 W^{(3)} &= H^{(3)}(nn) - \frac{1}{h} \sum_l , \frac{H^{(l)}(nl)H^{(2)}(ln) + H^{(2)}(nl)H^{(1)}(ln)}{\nu_0(ln)} \\
 &+ \frac{1}{h^2} \left( \sum_{kl} , \frac{H^{(1)}(nl)H^{(1)}(lk)H^{(l)}(kn)}{\nu_0(ln)\nu_0(kn)} - H^{(l)}(nn) \sum_l , \frac{H^{(l)}(nl)H^{(l)}(ln)}{\nu_0(ln)^2} \right).
 \end{aligned}$$

Les quantités  $y_n^{(0)}, y_n^{(1)}, \dots$ , qui dans le cas présent sont arbitraires, servent à normaliser la solution (elle est orthogonale à elle-même) ; la condition

$$\sum_k x_{kn} x_{kn}^* = 1$$

amène, pour

$$x_{kn} = x_{kn}^0 + \lambda x_{kn}^{(1)} + \lambda^2 x_{kn}^{(2)} + \dots,$$

les équations

$$\sum_k x_k n^0 x_{kn}^{*0} = 1$$

$$\sum_k (x_{kn}^0 x_{kn}^{*(1)} + x_{kn}^{(1)} x_{kn}^{*0}) = 0$$

.....

En substituant la solution qui vient d'être obtenue, il découle successivement que

$$|y_n^0|^2 = 1$$

$$y_n^0 y_n^{*(1)} + y_n^{*0} y_n^{(1)} = 0$$

.....

Si l'on pose maintenant

$$y_n^{(p)} = a_n^{(p)} e^{i\varphi_n^{(p)}}, \tag{21}$$



on obtient

$$a_n^0 = 1$$

$$2a_n^{(1)} \cos(\varphi_n^0 - \varphi_n^{(1)}) = 0$$

.....

$$2a_n^{(r)} \cos(\varphi_n^0 - \varphi_n^{(r)}) = F^{(r)}(a^{(r-1)}, \varphi^{(r-1)}, \dots).$$

Ainsi, les constantes de phase  $\varphi_n^0, \varphi_n^{(1)} \dots$  peuvent être choisies arbitrairement ; les  $a_n^0, a_n^{(1)}, \dots$  peuvent être évalués à la suite et déterminés de manière unique. Cela est en accord avec le résultat que nous avons obtenu précédemment (§ 3), notamment que les phases des termes diagonaux de  $\mathbf{S}$  restent indéterminées.

En substituant les valeurs  $a_n^0 = 1, \dots$  obtenues ci-dessus dans (21), ch. 3, et qu'on reporte dans (18), (19), (20), ch. 3, on voit que la "procédure de perturbation" menée précédemment amène juste la solution pour laquelle les phases  $\varphi_n^{(p)}$  s'évanouissent, i.e. celles pour lesquelles les termes diagonaux de  $\mathbf{S}$  sont réelles.

On s'intéresse maintenant au cas dans lequel le système de départ est dégénéré et dans lequel  $W_n^0$  est une valeur propre  $r$ -pliée. Cela signifie que l'éq. (17a), ch. 3, a la solution

$$W = W_n ; \quad x_{nn}^0 = y_{1,n}^0, \quad x_{n,n+1}^0 = y_{2,n}^0 \quad \dots$$

$$x_{n,n+r-1} = y_{r,n}, \tag{22}$$

$$x_{kn}^0 = 0 \quad \text{pour} \quad k \neq n, n+1, \dots, n+r-1.$$

Le côté gauche de (17b), ch. 3, s'évanouit alors pour

$$k = n, n+1, \dots, n+r-1 ;$$

cela amène ( $r$ ) équations :

$$W^{(l)} y_{kn}^0 - \sum_{l=1}^r H^{(l)}(n+k, n+l) y_{ln}^0 = 0 ; \quad k = 1, 2, \dots, r, \tag{23}$$

dont la matrice de coefficients est à nouveau de type hermitien.

En posant que le déterminant est nul, on obtient une équation séculaire du  $r^{\text{ième}}$  ordre pour  $W^{(1)}$  :

$$\det(W^{(1)} \delta_{kl} - H^{(l)}(n+k, n+l)) = 0, \tag{24}$$

dont les racines sont certainement réelles. À chaque racine correspondent une ou plusieurs solutions indépendantes des éqs. (24), ch. 3.

Si l'on sélectionne l'une de ces solutions, la procédure de perturbation peut se poursuivre : on n'ira pas plus loin ici, cependant.

Il suffit d'avoir reconnu que notre méthode algébrique est capable de gérer toutes les dégénérescences de multiplicité finie, i.e. qu'elle peut réduire le problème au processus de trouver les solutions d'équations algébriques. Si, par exemple, chaque valeur propre apparaît deux fois, de telle façon qu'à chacune des deux occurrences correspond une fréquence qui s'évanouit  $\nu_0(nm)$ , le problème de la perturbation amène à une équation quadratique :

$$\begin{vmatrix} W^{(1)} - H^{(1)}(n, n) & -H^{(1)}(n, n+1) \\ -H^{(1)}(n+1, n) & W^{(1)} - H^{(1)}(n+1, n+1) \end{vmatrix} = 0.$$

Ce cas s'obtient lorsque deux systèmes non dégénérés égaux au départ (dans lesquels toutes les fréquences dans chacun des systèmes respectifs doivent être différentes) sont couplés par une certaine force.

Plus loin, la relation d'orthogonalité

$$\sum_k x_{kn}^0 x_{kn}^{*0} = 1$$

a une signification intéressante dans le cas des systèmes dégénérés. À cause de (23), cette relation devient

$$\sum_{l=1}^r y_{ln}^0 y_{ln}^{*0} = 1$$

De là, il découle que, si  $m$  dénote n'importe quel nombre de la série  $n, n+1, \dots, n+r-1$  et  $k$  dénote n'importe quel nombre n'appartenant pas à cette série, les sommes

$$\sum_{m=n}^{n+r-1} p^0(mk) p^{*0}(mk),$$

$$\sum_{m=n}^{n+r-1} q^0(mk) q^{*0}(mk)$$

sont déterminées de manière unique, même pour les systèmes dégénérés, par exemple les sommes sont invariantes par rapport à ces transformations qui, par (19), ch. 2, permettent d'obtenir de nouvelles solutions toutes différentes  $\mathbf{p}', \mathbf{q}'$  à partir de certaines solutions  $\mathbf{p}, \mathbf{q}$  dans le cas d'une dégénérescence. Ce résultat fournit une représentation mathématique de ce qu'on appelle la stabilité spectroscopique, qui a joué un rôle important dans les théories plus récentes des intensités de la structure fine (cf. ch. 4).

### 3. Spectres continus

L'apparition simultanée de spectres continus et discrets comme solutions des mêmes équations du mouvement et les mêmes relations de commutation nous semblent représenter une caractéristique particulièrement significative de la nouvelle théorie. Malgré cette forte connexion entre les deux sortes de spectres, il n'y a cependant pas de différences caractéristiques, à la fois mathématiquement et physiquement, entre les spectres discret et continu, correspondant à la différence entre les séries de

Fourier et les intégrales de Fourier en théorie classique ; il nous semble donc souhaitable d'indiquer les grandes lignes du traitement des spectres continus ici. La théorie mathématique des spectres continus, qui intervient pour les formes infinies quadratiques, a été, en commençant à partir des recherches fondamentales de Hilbert, explicitement développée par Hellinger (loc. cit.) pour le cas des formes quadratiques bornées. Si nous nous permettons ici d'appliquer les résultats de Hellinger aux formes non bornées qui apparaissent dans notre cas, nous nous sentons justifiés à faire cela par le fait que les méthodes de Hellinger se conforment exactement, de façon évidente, au contenu physique du problème posé.

Examinons d'abord brièvement l'analogie classique de notre problème, notamment le mouvement aperiodique et son intégrale de Fourier. Alors que dans une série de Fourier, une certaine amplitude  $a(\nu)$  correspond toujours à une oscillation  $\exp(2\pi i\nu t)$ , dans le cas de l'intégrale de Fourier, on a une quantité de la forme  $\varphi(\nu)d\nu$  à la place de  $a(\nu)$ , où  $\varphi(\nu)$  pourrait en quelque sorte être considérée comme une amplitude de densité par intervalle de fréquence  $d\nu$ . De façon similaire et immédiatement évidente d'un point de vue physique, on peut toujours relier toutes les quantités telles que l'intensité, la polarisation, etc. à un intervalle de fréquence  $d\nu$  entre  $\nu$  et  $\nu + d\nu$ , mais jamais à une fréquence définie elle-même. Nous devons nous attendre à ce que des conditions assez similaires s'appliquent en mécanique quantique. Plutôt que des quantités  $q(kl)$ , nous aurons des quantités de la forme  $q(k, W)dW$  ou  $q(W, W')dWdW'$ , dépendant du fait que l'un des deux indices, ou bien les deux à la fois, appartiennent au domaine continu. En effet, à la place de l'énergie  $W$  elle-même, il devra y avoir une "énergie totale" par intervalle  $dW$ , puisque la probabilité qu'un atome ait une énergie absolument définie  $W$  dans le domaine continu est nulle. Pour élucider ces questions, nous allons dans la suite brièvement décrire la théorie mathématique de Hellinger.

Pour les formes infinies quadratiques, il peut arriver que la forme

$$\sum_{mn} (mn)x_m x_n^*$$

ne puisse pas être convertie dans l'expression  $\sum W_n y_n y_n^*$  par une substitution orthogonale. On peut alors supposer, par analogie avec les résultats pour les formes bornées, qu'une représentation avec un spectre continu existe,

$$\sum_{mn} H(mn)x_m x_n^* = \sum_n W_n y_n y_n^* + \int W(\varphi)y(\varphi)y^*(\varphi)d\varphi, \quad (25)$$

dans laquelle les variables originales sont reliées à de nouvelles variables  $y_n, y(\varphi)$  par une "transformation orthogonale" ; on doit seulement spécifier plus clairement ce que l'on entend ici par transformation orthogonale.

Si l'on considère à nouveau les équations linéaires (15), ch. 3,

$$Wx_k - \sum_l (kl)x_l = 0, \quad (26)$$

le cas à étudier dans lequel (26), ch. 3, contient une composante intégrale adviendra quand il n'y a pas seulement des valeurs discrètes  $W_n$ , pour lesquelles ces équations peuvent être résolues,

mais également un continuum de telles valeurs comprenant un ou plusieurs “segments” sur l’axe  $W$  (spectre continu). Pour n’importe quel point  $W$  de ce continuum, il existe une solution  $x_l(W)$  (ou plusieurs, que nous souhaitons exclure pour simplifier) ; pour deux telles  $W$ -valeurs,  $W'$  and  $W''$ , les équations

$$\begin{aligned} W'x_k(W') - \sum_l H(kl)x_l(W') &= 0, \\ W''x_k^*(W'') - \sum_l H^*(kl)x_l^*(W'') &= 0 \end{aligned} \tag{27}$$

sont obtenues, à partir desquelles, comme ci-dessus, on conclut que

$$(W' - W'') \sum_k x_k(W')x_k(W'') = 0. \tag{28}$$

Si l’on essaye d’imposer la condition de normalisation

$$\sum_k |x_k(W)|^2 = 1$$

au-dessus de ces relations d’orthogonalité, on observe que la fonction de deux variables

$$\sum_k x_k(W')x_k(W'')$$

devient très irrégulière, si elle existe tout du moins. La somme ci-dessus ne converge pas en fait, et par conséquent, ne représente pas une fonction.

Du coup, un type différent de normalisation est nécessaire. Avec Hellinger, on pose

$$\sum_k \left| \int x_k(W) dW \right|^2 = \varphi(W). \tag{29}$$

La série du côté gauche est en général convergente et elle représente une fonction monotone  $\varphi(W)$ , qui, à part certaines restrictions, peut être choisie arbitrairement, puisque les  $x_k(W)$  sont bien sûr déterminés seulement à un facteur près, qui est indépendant de  $k$ . Nous discuterons ultérieurement du sens physique de cette fonction  $\varphi(W)$ , par laquelle les solutions  $x_k(W)$  sont définies. Hellinger a appelé  $\varphi(W)$  la “fonction de base” et il a montré que les conditions d’orthogonalité peuvent être dérivées sous la forme suivante : si  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont deux intervalles quelconques du spectre continu et si  $\Delta_{12}$  est l’intervalle qui leur est commun (qui peut également être vide), alors

$$\sum_k \int_{\Delta_1} x_k(W') dW' \int_{\Delta_2} x_k(W'') dW'' = \int_{\Delta_{12}} d\varphi(W) = \varphi(W^{(2)}) - \varphi(W^{(1)}), \tag{30}$$

où  $W^{(1)}$ ,  $W^{(2)}$  sont les extrémités de  $\Delta_{12}$ . Par conséquent, s’il n’y a pas de chevauchement entre les intervalles  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ , on obtient zéro du côté droit.



où l'apostrophe dénote la différentiation,  $\varphi' = d\varphi/dW$ .

À l'aide de cette matrice, on doit transformer les variables  $x_k$  en de nouvelles variables,  $y_n y(\varphi) d\varphi$ . On pose :

$$\begin{aligned} y_n &= \sum_k x_{kn} \cdot x_k, \\ y(\varphi) d\varphi &= \sum_k x_k(W) dW \cdot x_k. \end{aligned} \tag{35}$$

Un simple calcul amène

$$\sum_n W_n y_n y_n^* + W(q) y(q) y^*(q) d\varphi = \sum_{kl} (kl) x_k x_l^*. \tag{36}$$

La transformation selon les axes principaux a ainsi été effectuée.

Cherchons maintenant quelle représentation des matrices de coordonnée et moment est obtenue à l'aide de cette transformation orthogonale, par exemple ce que les équations ci-dessous signifient,

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \mathbf{S} \mathbf{p}_0 \mathbf{S}^{-1}, \\ \mathbf{q} &= \mathbf{S} \mathbf{q}_0 \mathbf{S}^{-1}, \end{aligned} \tag{37}$$

ou, généralement, par

$$\mathbf{f}(\mathbf{p}\mathbf{q}) = \mathbf{S} \mathbf{f}(\mathbf{p}_0 \mathbf{q}_0) \mathbf{S}^{-1}. \tag{38}$$

On trouve, par exemple, quatre types d'éléments pour  $\mathbf{p}$  :

$$\begin{aligned} p(mn) &= \sum_{kl} x_{km}^* p^0(kl) x_{ln} \\ p(m, W) dW &= \sum_{kl} x_{km}^* p^0(kl) x_l(W) dW, \\ p(W, n) dW &= \sum_{kl} x_k^*(W) dW \cdot p^0(kl) x_{ln} \\ p(W', W'') dW' dW'' &= \sum_{kl} x_k^*(W') dW' p^0(kl) x_l(W'') dW''. \end{aligned} \tag{39}$$

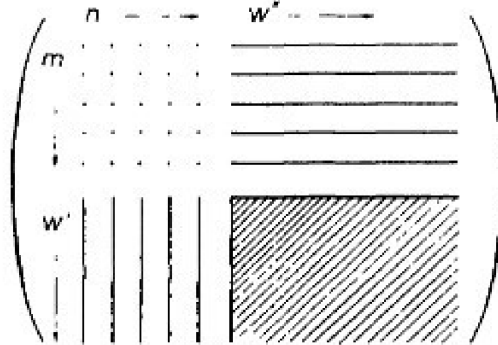
De manière similaire, plutôt que des amplitudes  $p(mn)$ , ce sont des “densités d'amplitude”  $p(mW) dW$  (relatives à un intervalle  $dW$ ) qui interviennent en général dans le cas d'un indice variant continument. Ceci est en accord avec les attentes précédemment énoncées. Il n'est pourtant pas nécessaire de prendre juste l'énergie comme indice variant continument. À la place de l'énergie,

on pourrait, par exemple, introduire la quantité  $\varphi(W)$ . Alors, à la place de  $p(mW)dW$ , on aurait  $p(mq)(dW/d\varphi)d\varphi$ . Finalement, dans le cas continu, l'énergie  $W_n$  est remplacée par la quantité  $W(\varphi)d\varphi$ . À la place de l'énergie de l'atome individuel, on obtient une sorte d'énergie totale par intervalle  $dW$ . Cela représente principalement le nombre d'atomes ayant une énergie comprise entre  $W$  et  $W + dW$ , ou la probabilité a priori que l'énergie de l'atome soit comprise entre  $W$  et  $W + dW$ . On observe ici plus clairement la différence entre les cas avec états stationnaires discrets d'un côté, et variété continue d'états de l'autre côté, et l'on peut voir une relation simple entre le problème des poids statistiques et la question de la normalisation de la solution de (27), ch. 3. Dans le cas d'états discrets, quand il n'y a pas de valeurs propres multiples, on fait la supposition physique simple que chaque état devrait avoir pour poids statistique 1. Ceci a été assuré par le fait que nous avons normalisé les  $x_{kn}$  sur la base de la contrainte

$$\sum_k x_{kn}x_{kn}^* = 1.$$

Dans le cas de variétés continues d'états, il n'était pas possible de fixer les probabilités a priori aussi simplement ; des recherches plus détaillées au sujet du problème en question sont nécessaires pour les déterminer, et donc il en est de même pour la fonction  $\varphi$ . Par conséquent, la connexion entre les probabilités de transition et les amplitudes de probabilités peut aussi présenter un aspect quelque peu plus compliqué, dans le cas des spectres continus par rapport aux spectres à raies discrètes.

Les matrices de  $\mathbf{p}, \mathbf{q}$  ou  $\mathbf{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  représentées par (40), ch. 3, et les formes correspondantes, peuvent dans le cas général être rendues plus claires par le schéma ci-dessous :



La signification physique de ce schéma est évidente à voir.

Il y a quatre types de "transitions" qui, dans une certaine mesure, fournissent des analogues simples aux "transitions" supposées jusque-là dans la théorie de l'atome d'hydrogène, par exemple (1) de l'ellipse à l'ellipse ; (2) de l'ellipse à l'hyperbole ; (3) de l'hyperbole à l'ellipse ; (4) de l'hyperbole à l'hyperbole.

On peut encore élever l'objection contre les formules (38) et (40), ch. 3, que manifestement dans certains exemples, les sommes infinies des côtés droits ne convergent pas, et par conséquent ne représentent pas une fonction, puisque bien sûr, en théorie classique également, la représentation d'une fonction  $\mathbf{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  par des intégrales de Fourier est parfois impossible, comme par exemple si les fonctions respectives  $\mathbf{f}$  augmentent linéairement avec le temps aux grandes valeurs du temps (ce

qui est en général le cas avec les coordonnées). À cette objection, on peut, pourtant, répliquer que les effets observables de l'atome (tels que la radiation, l'action exercée sur un autre atome, etc.) n'adviennent pas pour ce type de fonction, et par conséquent, que les sommes adéquates du même type que celles intervenant dans les formules (40), ch. 3, devraient en effet converger.

## CHAPITRE 4. APPLICATIONS PHYSIQUES DE LA THÉORIE

### 1. Lois de conservation du moment et du moment angulaire ; formules d'intensité et règles de sélection

En appliquant la théorie générale telle qu'elle a été établie dans les sections précédentes, on déduit maintenant les caractéristiques connues concernant la "quantification" du moment angulaire et quelques principes associés.

Nous deviendrons ainsi en même temps familiers de certains exemples caractéristiques dans lesquels intervient l'*intégration* des équations du mouvement en mécanique quantique. Les méthodes de perturbation dont il a été question précédemment peuvent, bien sûr, être appliquées successivement, seulement quand un ensemble d'exemples particulièrement simples, qui ont été choisis comme systèmes non perturbés  $\mathbf{H}_0$ , ont été intégrés d'une autre façon. Maintenant, les équations du mouvement en mécanique quantique, provenant de la décomposition des équations matricielles en composantes, présente comme difficulté particulière qu'à part l'exemple de l'oscillateur harmonique, un nombre infini d'inconnues interviennent dans chacune des équations séparément. Une technique fréquemment utilisée pour passer outre cette difficulté, dans ce qui suit, et ailleurs, comme elle semble pouvoir s'appliquer largement, consiste à utiliser la procédure suivante : par analogie avec la théorie classique, on cherche d'abord les intégrales des équations du mouvement, i.e. des fonctions  $\mathbf{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  qui, sur la base des équations du mouvement et des règles de commutation, sont constantes en fonction du temps et par conséquent, deviennent des matrices diagonales dans le cas des systèmes périodiques non dégénérés. Maintenant, si  $\varphi(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  est n'importe quelle fonction quelle qu'elle soit, la différence

$$\varphi \mathbf{A} - \mathbf{A} \varphi = \psi$$

peut être évaluée à l'aide des règles de commutation ; si  $\mathbf{A}$  est une matrice diagonale, un système d'équations en résulte, dont chacune ne contient qu'un nombre fini d'inconnues, notamment un seul élément des matrices  $\varphi$  and  $\psi$  (et deux termes diagonaux de  $\mathbf{A}$ ) dans chacun.

Si en coordonnées cartésiennes,  $\mathbf{H} = \mathbf{H}'(\mathbf{p}) + \mathbf{H}''(\mathbf{q})$ , ce qui inclut le cas de la mécanique relativiste, alors on peut voir immédiatement que les composantes du moment angulaire  $\mathfrak{M}$ , notamment

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_x &= \sum_{k=1}^{f/3} (\mathbf{p}_{ky} \mathbf{q}_{kz} - \mathbf{q}_{ky} \mathbf{p}_{kz}), \\ \mathbf{M}_y &= \sum_{k=1}^{f/3} (\mathbf{p}_{kz} \mathbf{q}_{kx} - \mathbf{q}_{kz} \mathbf{p}_{kx}), \\ \mathbf{M}_z &= \sum_{k=1}^{f/3} (\mathbf{p}_{kx} \mathbf{q}_{ky} - \mathbf{q}_{kx} \mathbf{p}_{ky}). \end{aligned} \tag{1}$$



deviennent constantes, sous les mêmes conditions générales qu'en théorie classique. Ceci est dû au fait qu'une somme,

$$\dot{\mathbf{M}}_z = \boldsymbol{\varphi}(\mathbf{q}) + \boldsymbol{\psi}(\mathbf{p}),$$

découle pour la dérivée de, disons,  $\mathbf{M}_z$  par rapport au temps, et puisque tous les  $\mathbf{p}$  commutent les uns avec les autres, comme le font tous les  $\mathbf{q}$ , les quantités  $\boldsymbol{\varphi}, \boldsymbol{\psi}$ , s'évanouissent sous les mêmes conditions qu'en théorie classique.

On peut appliquer les mêmes remarques au moment linéaire

$$\mathbf{p} = \sum_{k=1}^{f/3} \mathbf{p}_k ; \quad \text{i.e.} \quad \mathbf{p}_x = \sum_{k=1}^{f/3} \mathbf{p}_{kx} \dots, \quad (2)$$

qui, de la même façon, devient constant. Ainsi, le théorème du centre de masse est également vérifié, comme en théorie classique.

On note immédiatement ici une formule qui sera utilisée plus tard et qui peut être déduite des relations de commutation (3), ch. 2. On trouve

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_x \mathbf{M}_y - \mathbf{M}_y \mathbf{M}_x &= \sum_{kl} \{ (\mathbf{p}_{ky} \mathbf{q}_{kz} - \mathbf{q}_{ky} \mathbf{p}_{kz}) (\mathbf{p}_{lz} \mathbf{q}_{lx} - \mathbf{q}_{lz} \mathbf{p}_{lx}) - (\mathbf{p}_{kz} \mathbf{q}_{kx} - \mathbf{q}_{kz} \mathbf{p}_{kx}) (\mathbf{p}_{ly} \mathbf{q}_{lz} - \mathbf{q}_{ly} \mathbf{p}_{lz}) \} \\ &= \sum_{kl} \{ \mathbf{p}_{ky} \mathbf{q}_{lx} (\mathbf{q}_{kz} \mathbf{p}_{lz} - \mathbf{p}_{lz} \mathbf{q}_{kz}) + \mathbf{q}_{ky} \mathbf{p}_{lx} (\mathbf{p}_{kz} \mathbf{q}_{lz} - \mathbf{q}_{lz} \mathbf{p}_{kz}) \} \\ &= \frac{h}{2\pi i} \sum_k (\mathbf{p}_{kx} \mathbf{q}_{ky} - \mathbf{q}_{kx} \mathbf{p}_{ky}), \end{aligned}$$

c'est-à-dire

$$\mathbf{M}_x \mathbf{M}_y - \mathbf{M}_y \mathbf{M}_x = \varepsilon \mathbf{M}_z \quad (\text{où } \varepsilon = h/2\pi i). \quad (3)$$

Incidentement, on peut directement voir à partir de cette formule que le théorème de conservation du moment angulaire est invariablement respecté pour au plus un, ou, alternativement, pour tous les trois axes, comme en théorie classique.

Dans la suite, on va supposer qu'en traitant le problème auquel nous sommes confrontés par les méthodes développées dans le chapitre précédent, on est amené à obtenir des valeurs d'énergie *discrètes* (un spectre ponctuel). Si alors  $\dot{\mathbf{M}}_z = 0$  pour un système *non dégénéré* - cela sera par exemple le cas si les forces qui sont symétriques par rapport à l'axe des  $z$  agissent sur l'atome - alors  $\mathbf{M}_z$  doit devenir une *matrice diagonale* : les termes séparés de la diagonale doivent être regardés comme les moments angulaires de l'atome par rapport à l'axe des  $z$  pour les *états* individuels de l'atome. Pour l'étude des mouvements des électrons dans ce cas, on note d'abord que la relation

$$\mathbf{q}_{lz} \mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z \mathbf{q}_{lz} = 0 \quad (4)$$

découle de (1), ch. 4, et puisque  $\mathbf{M}_z(nm) = \delta_{nm}M_{zn}$ , cela signifie que

$$q_{lz}(nm)(M_{zn} - M_{zm}) = 0. \quad (5)$$

On voit que : *pour un saut quantique dans lequel il y a un changement du moment angulaire  $M_z$ , le “plan de vibration” de l’“onde sphérique” engendrée est perpendiculaire à l’axe des  $z$ .*

De plus, on a

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_{lx}\mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z\mathbf{q}_{lx} &= -\varepsilon\mathbf{q}_{ly}, \\ \mathbf{q}_{ly}\mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z\mathbf{q}_{ly} &= \varepsilon\mathbf{q}_{lx}, \end{aligned} \quad (6)$$

c’est-à-dire

$$\begin{aligned} q_{lx}(nm)(M_{zn} - M_{zm}) &= -\varepsilon q_{ly}(nm), \\ q_{ly}(nm)(M_{zn} - M_{zm}) &= \varepsilon q_{lx}(nm). \end{aligned} \quad (7)$$

*Ainsi, pour des sauts pour lesquels  $M_z$  ne change pas, la lumière émise est polarisée parallèlement à l’axe des  $z$ .*

De plus, de (7), ch. 4, il découle que

$$\{(M_{zn} - M_{zm})^2 - (h^2/4\pi^2)\}q_{l\eta}(nm) = 0; \quad \eta = x, y. \quad (8)$$

On conclut finalement : *pour tout saut quantique d’un  $M_{zn}$  de 0, ou de  $(\pm h)/2\pi$ , la lumière émise dans le dernier cas est polarisée circulairement, comme cela découle de (7), ch. 4.*

En accord avec les découvertes ci-dessus concernant les changements possibles dans  $M_z$ , la quantité  $M_{zn}$  peut être représentée sous la forme

$$M_{zn} = \frac{h}{2\pi}(n_1 + C), \quad n_1 = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

S’il y avait des états dont le moment angulaire n’appartenait pas à cet ensemble, il ne pourrait advenir ni transitions ni interactions quelles qu’elles soient entre eux et les états décrits par (9), ch. 4. L’équation (9), ch. 4, peut être prise comme motif pour séparer  $n$  en deux composantes, dont l’une est le nombre  $n_1$  introduit dans (9), ch. 4, alors que l’autre,  $n_2$ , compte les différents  $n$  de même  $n_1$ . Nos matrices deviennent alors des matrices à quatre dimensions, et les résultats que nous avons trouvés pour les mouvements des électrons peuvent se résumer ainsi :

$$q_{lz}(nm) = \delta_{n_1, m_1} q_{lz}(nm); \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
q_{lx}(nm) &= \delta_{1,|n_1-m_1|}q_{lx}(nm), \\
q_{ly}(nm) &= \delta_{1,|n_1-m_1|}q_{ly}(nm);
\end{aligned}
\tag{10'}$$

$$q_{lx}(n_1, n_2; n_1 \pm 1, m_2) \mp i q_{ly}(n_1, n_2; n_1 \pm 1, m_2) = 0. \tag{10''}$$

De plus, de (4) et (6), ch. 4, il découle que si l'on pose

$$\mathbf{q}_l^2 = \mathbf{q}_l^2 = \mathbf{q}_{lx}^2 + \mathbf{q}_{ly}^2 + \mathbf{q}_{lz}^2,$$

alors

$$\mathbf{q}_l^2 \mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z \mathbf{q}_l^2 = 0. \tag{11}$$

Cette relation signifie que  $\mathbf{q}_l^2$  est une matrice diagonale par rapport au “nombre quantique”  $n_1$ .

Les relations (4) à (7), ch. 4 et (10), (11), ch. 4, sont aussi respectées si, à la place des  $\mathbf{q}_{lx}, \mathbf{q}_{ly}, \mathbf{q}_{lz}$ , on insère  $\mathbf{p}_{lx}, \mathbf{p}_{ly}, \mathbf{p}_{lz}$ , ou alternativement  $\mathbf{M}_x, \mathbf{M}_y, \mathbf{M}_z$ . Ainsi, en particulier, on a :

$$\begin{aligned}
M_x(nm) &= \delta_{1,|n_1-m_1|}M_x(nm); & M_y(nm) &= \delta_{1,|n_1-m_1|}M_y(nm) \\
M_x(n_1, n_2; n_1 \pm 1, m_2) \pm i M_y(n_1, n_2; n_1 \pm 1, m_2) &= 0.
\end{aligned}
\tag{12}$$

De plus (cf. l'éq. (1), ch. 4),  $\mathfrak{M}^2 = \mathbf{M}^2 = \mathbf{M}_x^2 + \mathbf{M}_y^2 + \mathbf{M}_z^2$  est une matrice diagonale par rapport à  $n_1$  puisque

$$\mathbf{M}^2 \mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z \mathbf{M}^2 = 0. \tag{13}$$

Pour un système dans lequel les trois théorèmes de conservation du moment angulaire s'appliquent, les composantes constantes de  $\mathfrak{M}$  ne peuvent certainement pas être toutes des matrices diagonales, puisque sinon, les considérations ci-dessus pour que  $\mathbf{M}_z$  soit une matrice diagonale pourraient s'appliquer à chacune de ces composantes, ce qui amènerait à des divergences. Donc un tel système est nécessairement *dégénéré*.

On considère maintenant un système  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1 + \dots$  du type suivant : *les trois théorèmes de moment angulaire doivent s'appliquer pour  $\lambda = 0$ . Pour  $\lambda \neq 0$ , le système doit être non dégénéré ; l'invariance concernant  $\mathbf{M}_z$  est de rester non perturbé. L'énergie  $\mathbf{H}_0$  doit être indépendante de  $n_1$ . Les résultats que nous obtiendrons de cette recherche dans le cas  $\lambda \neq 0$  peut en partie s'appliquer au système dégénéré  $\mathbf{H}_0$ , notamment dans la mesure où *premièrement, ils sont indépendants de  $\lambda$ , et deuxièmement, ils sont indépendants de la direction distinguée  $z$ .**

La dégénérescence supposée du système pour  $\lambda = 0$  s'exprime par le fait que  $\dot{\mathbf{M}}_x, \dot{\mathbf{M}}_y, (d/dt)(\mathbf{M}^2)$  ne contient aucun terme du zéro-ième ordre en  $\lambda$ . Donc

$$\begin{aligned}\nu_0(nm)M_\eta(nm) &= 0, & \eta &= x, y ; \\ \nu_0(nm)M^2(nm) &= 0,\end{aligned}\tag{14}$$

Puisque  $\mathbf{W}_0$  est indépendant du nombre quantique  $n_1$  introduit précédemment,  $\nu_0(n_1, n_2; m_1, n_2) = 0$ , alors que  $\nu_0(n_1, n_2; m_1, m_2) \neq 0$  est invariablement non nul pour  $n_2 \neq m_2$ , il découle de (14), ch. 4, que

$$\begin{aligned}M_\eta^0(nm) &= \delta_{n_2 m_2} M_\eta^0(nm), \\ M^{0^2}(nm) &= \delta_{n_2 m_2} M^{0^2}(nm).\end{aligned}\tag{15}$$

Le carré du moment total  $(\mathbf{M}^0)^2$  est une matrice diagonale en conséquence de (13), (15), ch. 4. La double somme représentant un élément de la matrice  $\mathbf{M}_x^0, \mathbf{M}_y^0$  se réduit à une simple somme

$$\sum_{k_1 k_2} M_x^0(n_1 n_2; k_1 k_2) M_y^0(k_1 k_2; m_1 m_2) = \delta_{n_2 m_2} \sum_{k_1} M_x^0(n_1 n_2; k_1 n_2) M_x^0(k_1 m_2; m_1 n_2),\tag{16}$$

qui contient seulement un nombre fini de termes de sommation, à cause du nombre fini de  $n_1$  possibles lorsque  $n_2$  est fixé (les termes de

$$\mathbf{M}^{0^2} = \mathbf{M}_x^{0^2} + \mathbf{M}_y^{0^2} + \mathbf{M}_z^{0^2} \geq \mathbf{M}_z^2$$

ne dépendent pas de  $n_1$ ). Dans (3), ch. 4, appliquée à  $\mathbf{M}_x^0, \mathbf{M}_y^0, \mathbf{M}_z^0$ , on peut à n'importe quelle étape sommer les équations qui concernent un  $n_2$  donné pour  $n_1$  et obtenir <sup>22</sup>, pour  $n_2$  fixé :

$$\sum_{n_1} M_z(n_1 n_2; m_1 n_2) = \sum_{n_1} (n_1 + C) \frac{h}{2\pi} = 0.\tag{17}$$

En notant de plus que, par (12) et (16), ch. 4, la somme (17), ch. 4 s'évanouit pour toute séquence ininterrompue unique des  $n_1$ , il en découle qu'à  $n_2$  fixé, les valeurs possibles des  $n_1 + C$  forment une série ininterrompue et se répartissent symétriquement par rapport à zéro. Par conséquent, ce doit nécessairement être des nombres soit *entiers* soit *demi-entiers*, ces derniers étant des nombres de la série  $\dots, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ . Si pour le moment  $M_z$  par rapport à l'axe  $z$ , on introduit maintenant la notation habituellement utilisée dans la littérature, notamment  $m(h/2\pi)$  à la place de  $(n_1 + C)(h/2\pi)$ , ce résultat montre en conséquence que la règle de sélection  $m \rightarrow (m + 1, m, m - 1)$  s'applique à  $m$  et que  $m$  est soit "entier", soit "demi-entier".

Notre résultat démontre de plus que l'exclusion entre états individuels, telle qu'elle était nécessaire par exemple dans la théorie passée de l'atome d'hydrogène pour prévenir les collisions entre l'électron et le noyau, n'a plus de place dans la théorie proposée ici.

<sup>22</sup>En I, on a déjà noté que dans le cas d'une somme finie diagonale  $D(\mathbf{ab})$ , on a toujours  $D(\mathbf{ab}) = D(\mathbf{ba})$ .

On essaie maintenant de déduire de notre théorie le principe de sélection, pour le “nombre quantique du moment total”, ainsi que les intensités pour l’effet Zeeman, en s’inspirant de (5) et (8), ch. 4.

Rappelons-nous d’où découlent ces règles de sélection en théorie classique : là, il est seulement nécessaire d’introduire un système de coordonnées dont l’axe  $z$  coïncide avec la direction du moment angulaire total ; dans les nouvelles coordonnées, on peut déduire les mêmes résultats pour  $\mathfrak{M}$  que ceux précédemment obtenus pour  $M_z$ . En conséquence, appelons un système de coordonnées  $x', y', z'$ . La relation

$$z' = x \frac{M_x}{M} + y \frac{M_y}{M} + z \frac{M_z}{M}$$

doit être vérifiée pour que l’axe  $z'$  soit dans la direction du moment total. (Dans la suite, on supprimera à nouveau l’exposant <sup>0</sup> (pour simplifier) dans tous les moments et dans toutes les coordonnées : les calculs sont menés pour le cas limite  $\lambda = 0$ ). De plus, on peut ainsi les arranger de telle manière que l’axe  $x'$  soit dans le plan  $x, y$ . Tout est ainsi fixé, et on a

$$\begin{aligned} x' &= y \frac{M_x}{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}} - x \frac{M_y}{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}} \\ y' &= \frac{z(M_x^2 + M_y^2) - xM_zM_x - yM_zM_y}{M\sqrt{M_x^2 + M_y^2}} \end{aligned}$$

Maintenant essayons une procédure similaire en mécanique quantique. On introduit les trois quantités

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}_l &= \mathbf{q}_{lx}\mathbf{M}_x + \mathbf{q}_{ly}\mathbf{M}_y + \mathbf{q}_{lz}\mathbf{M}_z, \\ \mathbf{X}_l &= \mathbf{q}_{ly}\mathbf{M}_x - \mathbf{M}_y\mathbf{q}_{lx}, \\ \mathbf{Y}_l &= \mathbf{M}_x\mathbf{q}_{lz}\mathbf{M}_x + \mathbf{M}_y\mathbf{q}_{lz}\mathbf{M}_y - \mathbf{q}_{lx}\mathbf{M}_z\mathbf{M}_x - \mathbf{M}_y\mathbf{M}_z\mathbf{q}_{ly}. \end{aligned} \tag{18}$$

Pour dériver les règles de sélection souhaitées, on a à nouveau besoin de relations de commutation, qui découlent de (4) et (6), ch. 4 ( $\varepsilon = h/2\pi i$ ) :

$$\mathbf{q}_{lx}\mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2\mathbf{q}_{lx} = 2\varepsilon(\mathbf{q}_{lz}\mathbf{M}_y - \mathbf{M}_z\mathbf{q}_{ly}) \tag{19}$$

et des équations pour  $\mathbf{q}_{ly}, \mathbf{q}_{lz}$  qui en découlent par permutation cyclique. Il découle alors <sup>23</sup> de (3),

---

<sup>23</sup>Les première et troisième formules dans les éqs. (20), ch. 4, résultent d’un calcul assez simple. La seconde des éqs. (20), ch. 4, peut être déduite de la façon suivante : de (18), ch. 4,

$$\mathbf{Y}_l = \mathbf{M}_x\mathbf{q}_{lz}\mathbf{M}_x + \mathbf{M}_y\mathbf{q}_{ly}\mathbf{M}_y - \mathbf{q}_{lx}\mathbf{M}_z\mathbf{M}_x - \mathbf{M}_y\mathbf{M}_z\mathbf{q}_{ly},$$

et à cause de (6), ch. 4,

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_l &= \mathbf{q}_{lz}(\mathbf{M}_x^2 + \mathbf{M}_y^2) - \varepsilon\mathbf{q}_{ly}\mathbf{M}_x + \varepsilon\mathbf{M}_y\mathbf{q}_{lx} + \varepsilon^2\mathbf{q}_{lz} - \mathbf{q}_{lx}\mathbf{M}_z\mathbf{M}_x - \mathbf{M}_y\mathbf{M}_z\mathbf{q}_{ly} \\ &= \mathbf{q}_{lz}(\mathbf{M}^2 - \mathbf{M}_z^2) - \varepsilon\mathbf{X}_l + \varepsilon^2\mathbf{q}_{lz} - \mathbf{q}_{lx}\mathbf{M}_z\mathbf{M}_x - \mathbf{M}_y\mathbf{M}_z\mathbf{q}_{ly}. \end{aligned}$$

(4), (6) et (19), ch. 4, que

$$\begin{aligned}
\mathbf{X}_l \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2 \mathbf{X}_l &= -2\varepsilon \mathbf{Y}_l, \\
\mathbf{Y}_l \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2 \mathbf{Y}_l &= \varepsilon (\mathbf{X}_l \mathbf{M}^2 + \mathbf{M}^2 \mathbf{X}_l), \\
\mathbf{Z}_l \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2 \mathbf{Z}_l &= 0.
\end{aligned} \tag{20}$$

Ces équations sont complètement analogues aux relations (4) et (6), ch. 4, qui déterminent les règles de sélection pour  $\mathbf{M}_z$  ; puisque nous montrerons ultérieurement que les  $\mathbf{q}_{lx}, \mathbf{q}_{ly}, \mathbf{q}_{lz}$  peuvent vraiment s'exprimer comme des fonctions linéaires des  $\mathbf{X}_{l,l}$ , avec coefficients qui, pour  $\lambda = 0$ , sont constants par rapport au temps, on peut déterminer les règles de sélection pour  $\mathbf{M}$  directement, à partir de (20), ch. 4. Comme  $\mathbf{M}^2$  est une matrice diagonale, il découle de (20), ch. 4, que

$$\begin{aligned}
X_l(nm)(M_m^2 - M_n^2) &= -2\varepsilon Y_l(nm), \\
Y_l(nm)(M_m^2 - M_n^2) &= \varepsilon X_l(nm)(M_m^2 + M_n^2), \\
Z_l(nm)(M_m^2 - M_n^2) &= 0.
\end{aligned} \tag{21}$$

La dernière des éqs. (21), ch. 4, exprime qu'aucune vibration n'advient pour  $Z$ , qui pourrait entraîner un changement pour  $M^2$ . Il découle des deux premières équations que

$$X_l(nm) \left\{ (M_m^2 - M_n^2)^2 - \frac{h^2}{2\pi^2} (M_m^2 + M_n^2) \right\} = 0. \tag{22}$$

Dans l'évaluation de  $\mathbf{Y}_l \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2 \mathbf{Y}_l$ , on doit maintenant noter que  $\mathbf{M}^2$  commute avec  $\mathbf{M}_x, \mathbf{M}_y, \mathbf{M}_z$ . Par conséquent, pour la seconde partie de la formule pour  $\mathbf{Y}_l$  écrite ci-dessus, il découle que (cf. (19), ch. 4)

$$\begin{aligned}
&(\mathbf{q}_{lx} \mathbf{M}_z \mathbf{M}_x + \mathbf{M}_y \mathbf{M}_z \mathbf{q}_{ly}) \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2 (\mathbf{q}_{lx} \mathbf{M}_z \mathbf{M}_x + \mathbf{M}_y \mathbf{M}_z \mathbf{q}_{ly}) \\
&= 2\varepsilon (\mathbf{q}_{lz} \mathbf{M}_y \mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z \mathbf{q}_{ly} \mathbf{M}_z \mathbf{M}_x + \mathbf{M}_y \mathbf{M}_z \mathbf{q}_{lx} \mathbf{M}_z - \mathbf{M}_y \mathbf{M}_z \mathbf{M}_x \mathbf{q}_{lz}).
\end{aligned}$$

En notant que (eq. (19), ch. 4)  $\mathbf{q}_{lz} \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2 \mathbf{q}_{lz} = 2\varepsilon \mathbf{X}_l$ , il découle des relations de commutation que

$$\begin{aligned}
\mathbf{q}_{lz} \mathbf{M}_y \mathbf{M}_z \mathbf{M}_x - \mathbf{M}_y \mathbf{M}_z \mathbf{M}_x \mathbf{q}_{lz} &= \varepsilon (\mathbf{M}_y \mathbf{M}_z \mathbf{q}_{ly} \mathbf{q}_{lx} \mathbf{M}_z \mathbf{M}_x), \\
\mathbf{M}_y \mathbf{M}_z \mathbf{q}_{lx} - \mathbf{M}_z \mathbf{q}_{ly} \mathbf{M}_z \mathbf{M}_x &= -\mathbf{X}_l \cdot \mathbf{M}_z^2 - \varepsilon (\mathbf{M}_z \mathbf{q}_{ly} \mathbf{M}_y - \mathbf{q}_{lx} \mathbf{M}_x \mathbf{M}_z),
\end{aligned}$$

et finalement, on obtient la formule (20), ch. 4 souhaitée :

$$\begin{aligned}
\mathbf{Y}_l \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2 \mathbf{Y}_l &= 2\varepsilon \mathbf{X}_l (\mathbf{M}^2 - \mathbf{M}_z^2 + \varepsilon^2) - \varepsilon (\mathbf{X}_l \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2 \mathbf{X}_l) - 2\varepsilon^2 (\mathbf{q}_{lx} \mathbf{M}_x \mathbf{M}_z - \mathbf{q}_{lx} \mathbf{M}_z \mathbf{M}_x + \mathbf{M}_y \mathbf{M}_z \mathbf{q}_{ly} - \mathbf{M}_z \mathbf{M}_y \mathbf{q}_{ly}) \\
&= 2\varepsilon \mathbf{X}_l (\mathbf{M}^2 - \mathbf{M}_z^2 + \varepsilon^2) - \varepsilon (\mathbf{X}_l \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}^2 \mathbf{X}_l) + 2\varepsilon \mathbf{X}_l \mathbf{M}_z^2 - 2\varepsilon^3 \mathbf{X}_l \\
&= \varepsilon (\mathbf{X}_l \mathbf{M}^2 + \mathbf{M}^2 \mathbf{X}_l).
\end{aligned}$$

Si l'on pose maintenant  $M_m^2 = (h/2\pi)^2(a_m^2 - \frac{1}{4})$ , où  $a_m$  dénote n'importe quelle fonction des nombres quantiques, l'éq. (22), ch. 4 amène

$$X_l(nm)((a_n - a_m)^2 - 1)((a_n + a_m)^2 - 1) = 0,$$

ou, si  $X_l(nm)$  ne s'évanouit pas,

$$a_n = \pm a_m \pm 1 \quad (23)$$

Il n'y a aucun sacrifice de généralité à prendre  $a_m$  positif  $\geq \frac{1}{2}$  tout au long des calculs. Les  $a_m$  constituent alors une série de la forme  $C, 1 + C, 2 + C, \dots$  où  $C$  dénote une constante qui est  $\geq \frac{1}{2}$ . Poser  $a_m = j + \frac{1}{2}$  amène

$$M^2 = j(j+1)(h/2\pi)^2, \quad (24)$$

et la règle de sélection suivante est vérifiée par  $j$  :

$$j \rightarrow \begin{cases} j+1 \\ j \\ j-1 \end{cases}$$

Ce résultat nous rappelle formellement les valeurs de  $M^2$  qui interviennent dans la formule  $g$  de Landé.

Si pour  $M_z$ , on introduit à nouveau la valeur  $m(h/2\pi)$ , on trouve à partir de (12), ch. 4, et des relations

$$\mathbf{M}^2 = \mathbf{M}_x^2 + \mathbf{M}_y^2 + \mathbf{M}_z^2$$

et

$$(\mathbf{M}_x + i\mathbf{M}_y)(\mathbf{M}_x - i\mathbf{M}_y) = \mathbf{M}_x^2 + \mathbf{M}_y^2 - i\epsilon\mathbf{M}_z = \mathbf{M}^2 - \mathbf{M}_z^2 - i\epsilon\mathbf{M}_z$$

que

$$\begin{aligned} M_z(j, m-1; j, m) + iM_y(j, m-1; j, m) &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{i(j+1) - m(m-1)}, \\ M_x(j, m; j, m-1) - iM_y(j, m; j, m-1) &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \end{aligned} \quad (25)$$

Pour une valeur donnée de  $j$ , la valeur maximum  $m_{\max}$  de  $m$  est caractérisée par l'absence de sauts  $m_{\max} \rightarrow m_{\max} + 1$ , i.e. le côté droit de (24), ch. 4, par exemple, s'évanouit pour de tels sauts. Cela donne

$$j = m_{\max}.$$

*Donc  $j$  lui aussi ne peut être qu'“entier” ou “demi-entier”.*

Le calcul des formules d'intensité pour l'effet Zeeman, par exemple la dépendance qui lie  $\mathbf{q}_{lx}$ ,  $\mathbf{q}_{ly}$ ,  $\mathbf{q}_{lz}$  à  $m$ , apparaît maintenant très simple. De (18), ch. 4, on déduit les relations

$$\begin{aligned}\mathbf{q}_{lz} &= (\mathbf{Z}_l \mathbf{M}_z + \varepsilon \mathbf{X}_l + \mathbf{Y}_l) \mathbf{M}^{-2}, \\ \mathbf{q}_{lx} + i\mathbf{q}_{ly} &= [\mathbf{Z}_l - \mathbf{q}_{lx}(\mathbf{M}_z + i\varepsilon) + i\mathbf{X}_l](\mathbf{M}_x - i\mathbf{M}_y)^{-1} \\ \mathbf{q}_{lx} - i\mathbf{q}_{ly} &= [\mathbf{Z}_l - \mathbf{q}_{lx}(\mathbf{M}_z - i\varepsilon) - i\mathbf{X}_l](\mathbf{M}_x + i\mathbf{M}_y)^{-1};\end{aligned}\tag{26}$$

en résolvant pour  $\mathbf{q}_{lx}$ ,  $\mathbf{q}_{ly}$ ,  $\mathbf{q}_{lz}$ . Ces équations fournissent également la preuve précédemment proposée que  $\mathbf{q}_{lx}$ ,  $\mathbf{q}_{ly}$ ,  $\mathbf{q}_{lz}$  peuvent être représentés comme des fonctions linéaires des  $\mathbf{X}_l$ ,  $\mathbf{Y}_l$ ,  $\mathbf{Z}_l$  avec des coefficients qui, pour  $\lambda = 0$ , sont constants en fonction du temps. En même temps, les éqs. (26) ch. 4, incluent les formules d'intensité souhaitées. On peut le voir en notant d'abord que  $\mathbf{X}_l$ ,  $\mathbf{Y}_l$ ,  $\mathbf{Z}_l$ , sont des matrices diagonales par rapport à  $m$ , puisque

$$\begin{aligned}\mathbf{X}_l \mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z \mathbf{X}_l &= 0, \\ \mathbf{Y}_l \mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z \mathbf{Y}_l &= 0, \\ \mathbf{Z}_l \mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z \mathbf{Z}_l &= 0.\end{aligned}\tag{27}$$

La résolution de notre problème se scinde maintenant en deux parties, notamment la discussion des intensités pour les sauts  $j \rightarrow j$  et  $j \rightarrow j - 1$  (les sauts  $j \rightarrow j + 1$  ne fournissent alors rien de nouveau). On considère d'abord les transitions  $j \rightarrow j$ . Pour ces transitions, l'équation (20), ch. 4 montre que seuls les termes en  $Z_l$  sont présents. Appelons ces termes  $Z_l(j, m)$ . Alors, en posant  $M_z = m(h/2\pi)$  et en prenant note de (24), ch. 4, les éqs. (26), ch. 4 amènent :

$$\begin{aligned}q_{lz}(j, m) &= \frac{2\pi}{h} Z_l(j, m) \frac{m}{j(j+1)}, \\ (q_{lx} + iq_{ly})(j, m - 1; j, m) &= \frac{2\pi}{h} Z_l(j, m - 1) \sqrt{\frac{j(j+1) - m(m-1)}{j(j+1)}}, \\ (q_{lx} - iq_{ly})(j, m; j, m - 1) &= \frac{2\pi}{h} Z_l(j, m) \sqrt{\frac{j(j+1) - m(m-1)}{j(j+1)}}.\end{aligned}\tag{28}$$

Finalement, pour établir la dépendance des quantités  $Z_l(j, m)$  à  $m$ , on pourrait utiliser la relation

$$\mathbf{M}_x \mathbf{q}_{ly} - \mathbf{q}_{ly} \mathbf{M}_x = \varepsilon \mathbf{q}_{lz};\tag{29}$$

il s'avère dans notre cas que  $Z_l(j, m)$  ne dépend pas de  $m$ . Pour les transitions  $j \rightarrow j$ , on obtient donc :

$$\begin{aligned}q_{lz}(j, m) : (q_{lx} + iq_{ly})(j, m - 1; j, m) : (q_{lx} - iq_{ly})(j, m; j, m - 1) \\ = m : \sqrt{j(j+1)m(m-1)} : \sqrt{j(j+1)m(m-1)}.\end{aligned}\tag{30}$$



On traite les sauts  $j \rightarrow j - 1$  de manière analogue. Pour eux, selon (21), ch. 4, on a  $X_l(j, m; j - 1, m) = (\varepsilon/j)Y_l(j, m; j - 1, m)$ . Si, en utilisant (26), ch. 4, on exprime les intensités en fonction des  $X_l(j, m; j - 1, m)$ , on obtient :

$$\begin{aligned}
q_{lz}(j, m; j - 1, m) &= i \frac{2\pi}{h} X_l(j, m; j - 1, m) \frac{1}{j} \\
(q_{lx} + iq_{ly})(j, m - 1; j - 1, m) &= i \frac{2\pi}{h} X_l(j, m - 1; j - 1, m - 1) \frac{\sqrt{j - m}}{j\sqrt{j + m - 1}} \\
(q_{lx} - iq_{ly})(j, m; j - 1, m - 1) &= -i \frac{2\pi}{h} X_l(j, m; j - 1, m) \frac{\sqrt{j + m - 1}}{j\sqrt{j - m}}
\end{aligned} \tag{31}$$

En conclusion, pour établir la dépendance des  $X_l(j, m; j - 1, m)$  à  $m$ , on utilise à nouveau la relation (29), ch. 4, qui, par le biais d'un simple calcul, amène ici :

$$X_l(j, m; j - 1, m) = A(j, j - 1) \sqrt{j^2 - m^2}. \tag{32}$$

On trouve donc que

$$\begin{aligned}
q_{lz}(j, m; j - 1, m) : (q_{lx} + iq_{ly})(j, m - 1; j - 1, m) : (q_{lx} - iq_{ly})(j, m; j - 1, m - 1) \\
= \sqrt{j^2 - m^2} : \sqrt{(j - m)(j - m + 1)} : -\sqrt{(j + m)(j + m - 1)}
\end{aligned} \tag{33}$$

Les sauts  $j \rightarrow j + 1$  donnent essentiellement les mêmes intensités ; on trouve ici que

$$\begin{aligned}
q_{lz}(j, m; j + 1, m) : (q_{lx} + iq_{ly})(j, m; j + 1, m + 1) : (q_{lx} - iq_{ly})(j, m + 1; j + 1, m) \\
= \sqrt{(j + 1)^2 - m^2} : \sqrt{(j + m + 2)(j + m + 1)} : \sqrt{(j - m + 1)(j - m)}.
\end{aligned} \tag{34}$$

Les formules (30), (33), (34), ch. 4 sont en accord avec les formules d'intensité déduites de considérations de correspondance <sup>24</sup>.

Nous souhaitons simplement attirer l'attention sur une déduction simple à partir de (21), ch. 4 : *les sauts  $\Delta j = 0$  adviennent seulement dans la direction " $\mathbf{Z}_l$ ".* Si on considère le mouvement d'un électron *unique* autour d'un noyau, c'est-à-dire si on examine l'atome d'hydrogène, il découle directement de (1), ch. 4, que  $Z$  s'évanouit. Par conséquent, dans ce cas, les sauts  $\Delta j = 0$  ne se produisent jamais.

---

<sup>24</sup>S. Goudsmit and R. de L. Kronig, Naturwiss. 13 (1925) 90 ; H. Hönl, Zs. f. Phys. 32 (1925) 340.

## 2. L'effet Zeeman

Si l'on amène la force de Lorentz  $(e/c)[\mathbf{v} \cdot \mathfrak{H}]$  exercée par un champ magnétique sur un électron dans la mécanique quantique, il semble évident au premier abord que l'effet Zeeman normal en découle pour les atomes, puisque selon exactement les mêmes suppositions que celles introduites pour dériver le théorème de Larmor en théorie classique pour l'atome nucléaire - notamment, en négligeant les termes avec  $\mathfrak{H}^2$  - on peut déduire ce théorème ici. Il y a, cependant, une certaine différence entre la théorie classique et la mécanique quantique par rapport à la justification de l'élimination des termes dans lesquels  $\mathfrak{H}^2$  est concerné. Le fait de négliger  $\mathfrak{H}^2$  en théorie classique est certainement permis pour des orbites de petites dimensions et certainement *non autorisé* pour de très grandes orbites ou en effet, des orbites hyperboliques. En mécanique quantique, toutes ces orbites, qu'elles soient les plus intérieures ou les plus extérieures, sont si liées les unes aux autres du fait de la cinématique spécifique de la mécanique quantique, que la justification de l'élimination de la quantité  $\mathfrak{H}^2$  n'est pas immédiatement apparente. Les probabilités des transitions vers des électrons libres sont en effet considérables, même à partir de l'état de base.

Pour un oscillateur, on est ainsi certain de l'effet de Zeeman normal ; d'un autre côté, pour l'atome nucléaire, il ne semble pas complètement exclus que la liaison forte entre les orbites les plus intérieures et les orbites les plus extérieures n'amène pas à des résultats qui diffèrent de ceux d'un effet de Zeeman normal. Pourtant, nous devons souligner qu'un ensemble complet de raisons fortes semblent contrer la possibilité d'expliquer les effets de Zeeman anomal sur cette base. Plutôt, on pourrait peut-être espérer que l'hypothèse de Uhlenbeck et Goudsmit pourrait ultérieurement fournir une description quantitative des phénomènes qui ont été mentionnés ci-dessus.

## 3. Résonateurs harmoniques couplés. Statistiques des champs d'ondes

Un système d'oscillateurs harmoniques couplés est donné par

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^f \frac{\mathbf{P}_k^2}{m_k} + \mathbf{Q}(\mathbf{q}), \quad (35)$$

avec une forme quadratique  $\mathbf{Q}(\mathbf{q})$  des coordonnées (avec coefficients numériques) qui représente le système le plus simple concevable ayant plusieurs degrés de liberté. Comme cela a été établi dans le ch. 2 § 1, les règles de commutation restent invariantes selon des transformations orthogonales simultanées des coordonnées et moments. Alors, comme en théorie classique, le système (35), ch. 4, peut être transformé en un système d'oscillateurs *découplés*. En particulier, les vibrations d'un réseau cristallin peuvent être vues comme des *vibrations propres*, exactement comme en théorie classique. Chaque vibration propre individuelle doit être traitée comme un oscillateur linéaire simple selon la méthode qui a été précédemment exposée en détail, et la synthèse des différents oscillateurs découplés en un système unique doit être entreprise comme cela a été expliqué dans le ch. 2 § 1. La même méthode devra être employée également si on va jusqu'au cas limite d'un système avec une infinité de degrés de liberté et par exemple, lorsqu'on considère les vibrations d'un corps élastique idéalisé comme un continu ou, finalement, pour une cavité électromagnétique.

Dans la théorie quantique également, les vibrations d'une cavité électromagnétique ont constitué le sujet de nombreuses recherches détaillées, puisque d'un côté, le problème de l'oscillateur harmonique

représente le problème le plus simple qui peut être traité avec les méthodes utilisées jusque-là, et d'un autre côté, le résultat familier qui est que l'énergie d'une vibration propre devrait être un multiple entier de  $h\nu$  présente une similarité formelle avec les suppositions fondamentales de la théorie des quanta de lumière, de telle façon que l'on peut s'attendre à obtenir des éclaircissements au sujet de la nature des quanta de lumière par l'étude de la radiation du corps noir. Pour en être sûr, il est clair dès le début qu'attaquer le problème des quanta de lumière à partir du point de vue ci-dessus ne peut en aucun cas rendre compte de l'aspect le plus important de ce problème, notamment le phénomène de couplage d'atomes distants, car ce problème n'entre pas du tout dans la formulation de nos questions concernant les vibrations d'une cavité. Aussi forte que soit l'association postulée précédemment entre les vibrations propres d'une cavité et les quanta de lumière, on ne peut en déduire que toutes les statistiques concernant les vibrations propres de la cavité correspondent à des statistiques définies des quanta de lumière, et inversement.

Debye <sup>25</sup> a tenté de parvenir à une telle sorte de statistiques, en partant de la distribution d'un quantum individuel de lumière parmi les vibrations propres de la cavité. De cette façon, il a été capable de dériver la formule de Planck. Pourtant, un tel mélange entre l'onde théorique et les considérations sur les quanta de lumière nous semble profondément s'accorder avec la nature du problème. Nous pensons plutôt qu'il est consistant de séparer complètement l'aspect théorique ondulatoire du problème de la théorie des quanta de lumière, c'est-à-dire, de traiter les statistiques ondulatoires de la radiation du corps noir par les règles statistiques plus générales qui s'appliquent, par exemple, à la théorie quantique des systèmes atomiques. Les statistiques applicables aux quanta de lumière sont alors, comme nous le montrerons, les statistiques de Bose <sup>26</sup>. Cette découverte semble profondément non naturelle, puisque ces statistiques n'ont rien à voir avec l'hypothèse de corpuscules de lumière indépendants, mais il faut plutôt la regarder comme amenée par les statistiques des vibrations propres - ce qui montre simplement que des corpuscules de lumière statistiquement indépendants ne rentreraient pas correctement dans ce cas.

Pourtant, dans chaque tel traitement de la radiation de la cavité par la théorie quantique jusque là, on a rencontré une difficulté fondamentale qui est que bien qu'elle ait conduit à la loi de Planck de la radiation, la théorie n'a pas permis de retrouver la déviation correcte pour la moyenne des carrés d'énergie dans un élément de volume. On trouve ainsi qu'un traitement consistant des vibrations naturelles d'un système mécanique ou d'une cavité électromagnétique, en accord avec la théorie passée, amène à de plus sérieuses contradictions. Cela nous permet d'espérer que la cinématique modifiée, qui forme une caractéristique inhérente de la théorie proposée ici, devrait amener à la valeur correcte pour les fluctuations d'interférence, éliminant ainsi la contradiction ci-dessus, et ouvrant la possibilité d'établir un système consistant de statistiques de la radiation du corps noir.

Les états du système d'oscillateurs peuvent être caractérisés par des "nombres quantiques"  $n_1, n_2, n_3, \dots$  des oscillateurs individuels, de telle sorte que mise à part une constante additive, les énergies des états individuels sont données par

$$E_n = h \sum_k \nu_k n_k. \quad (36)$$

---

<sup>25</sup>P. Debye, Ann. d. Phys. 33 (1910) 1427 ; cf. aussi P. Ehrenfest, Phys. Zs. 7 (1906) 528.

<sup>26</sup>S. N. Bose, Zs. f. Phys. 26 (1924) 178.

La constante additive, appelée *énergie au point zéro* est

$$C = \frac{1}{2}h \sum_k \nu_k \quad (36')$$

(en particulier, pour le cas limite d'un nombre infini de degrés de liberté, elle serait infiniment grande). Dorénavant, appelons simplement la quantité  $E_n$  dans (36), ch. 4, l'*énergie thermique*. En accord avec ce qui a été énoncé dans la partie I, le même poids statistique doit être associé à chaque état du système caractérisé par un certain ensemble de valeurs  $n_1, n_2, n_3, \dots$ . Les conséquences de cela peuvent immédiatement être appréhendées, sur la base de la remarque suivante : si des ondes se propagent avec une vitesse de phase  $v$  dans une partie de l'espace isotropique  $s$ -dimensionnel  $V = l^s$ , le nombre de *vibrations propres* pour le domaine des fréquences  $d\nu$  est égal au nombre de "cellules" pour  $d\nu$  (au sens de Bose-Einstein), et cela en fait est vérifié par tout  $s$  arbitraire, et par conséquent, par exemple, également pour des *membranes vibrantes* ou des *cordes*. Cela découle du fait que, si l'on omet de considérer les propriétés de polarisation, etc., le nombre de vibrations propres pour le domaine  $d\nu$  est fourni par la solution au problème de connaître le nombre de façons dont on peut choisir un ensemble d'entiers positifs  $m_1, \dots, m_s$  tels que les  $\nu$  déterminés par la relation

$$\frac{2l}{v}\nu = \sqrt{m_1^2 + \dots + m_s^2}$$

tombent dans l'intervalle  $d\nu$ . Si  $K_s(a)$  est le volume d'une sphère  $s$ -dimensionnelle de rayon  $a$ , il y a  $(V/v^s)K_s(\nu)$  vibrations propres qui ont une fréquence moindre que  $\nu$ . D'un autre côté, le nombre de cellules pour le domaine  $d\nu$  peut être déterminé comme suit : les composantes de moment  $p_1, \dots, p_s$  du quantum satisfont l'équation

$$h\nu/v = \sqrt{p_1^2 + \dots + p_s^2},$$

et la taille des cellules est  $h^s$  dans l'espace des phases  $2s$ -dimensionnel. On peut voir à partir de cela que le nombre de cellules de fréquence inférieure à  $\nu$  est aussi égal à  $(V/v^s)K_s(\nu)$ .

Par conséquent, comme cela a été mentionné ci-dessus, on peut effectuer une correspondance terme à terme entre les cellules et les vibrations propres, de telle façon que les paires individuelles aient toujours même  $d\nu$ . Cette correspondance peut, incidemment, être choisie de telle façon que les *directions* d'une vibration propre et celles des quanta de lumière dans les cellules respectives tombent dans le même domaine angulaire infinitésimal. De (36), ch. 4, le nombre quantique d'un *oscillateur* doit être alors rendu égal au *nombre de quanta dans la cellule appropriée*. Tout système de statistiques des quanta de lumière amène les statistiques associées des vibrations naturelles et inversement. On peut voir que l'assertion énoncée ci-dessus concernant les poids des états du système d'oscillateurs se projette directement sur le postulat de base des statistiques de Bose-Einstein à cause de cette association. Les complexions également probables sont définies par une déclaration du nombre de quanta présents dans chaque cellule <sup>27</sup>.

Dans les statistiques de Debye, le nombre d'oscillateurs impliquant  $r$  quanta est (excepté pour un facteur qui dépend seulement de  $\nu$ ) égal à

$$\frac{1}{r}e^{-r(h\nu/kT)}, \quad (37)$$

---

<sup>27</sup>A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. (1925) p. 3. Nos considérations n'amènent naturellement aucun nouveau point de vue pour l'évaluation de l'hypothèse d'Einstein que cette forme de statistiques est également applicable à un gaz idéal.

et la loi de Planck découle de

$$\sum_{r=1}^{\infty} e^{-r(h\nu/kT)} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Il est insatisfaisant que l'éq. (37), ch. 4, ne soit satisfaite que pour  $r > 0$  et également, qu'elle ne donne pas le nombre d'oscillateurs ne faisant pas intervenir de quanta. À partir du nouveau point de vue, on doit remplacer (37), ch. 4, selon Bose <sup>28</sup>, par

$$(1 - e^{-h\nu/kT})e^{-r(h\nu/kT)}, \quad (38)$$

ce qui (pour utiliser la terminologie de la théorie des quanta de lumière) donne le nombre de "cellules  $r$ -pliées", et la formule de Planck résulte de

$$\sum_{r=0}^{\infty} r(1 - e^{h\nu/kT})e^{-r(h\nu/kT)} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Les statistiques des quanta de lumière correspondant aux statistiques de vibration de Debye sont représentées dans la théorie développée par Wolfke <sup>29</sup> et Bothe <sup>30</sup>. Pour sûr, ces auteurs ne parlent pas de cellules occupées  $r$ -pliées, mais ils désignent (37), ch. 4, comme le nombre de "molécules de quanta de lumière  $r$ -quantiques".

Comme on le sait, les défauts mentionnés ci-dessus de la théorie des ondes classique deviennent évidents dans l'étude des déviations d'énergie dans le champ de radiation comme suit : s'il y a communication entre un volume  $V$  et un très grand volume tel que les ondes ayant des fréquences dans un domaine inclus dans un petit intervalle de valeurs de  $\nu$  à  $\nu + d\nu$  peuvent passer sans entrave de l'une à l'autre, alors que pour toutes les autres ondes, les volumes restent non connexes, et si  $E$  est l'énergie des ondes de fréquence  $\nu$  dans  $V$ , alors selon Einstein, la déviation du carré moyen  $\overline{\Delta^2} = \overline{(E - \overline{E})^2}$  peut être calculée par une inversion du principe de Boltzmann. Si  $z_\nu d\nu$  est le nombre de vibrations propres (cellules) dans le domaine  $d\nu$  par unité de volume, de telle façon que

$$\overline{E} = \frac{z_\nu h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \cdot V, \quad (39)$$

alors, il en découle que

$$\overline{\Delta^2} = h\nu \overline{E} + \frac{\overline{E}^2}{z_\nu V}. \quad (40)$$

---

<sup>28</sup>Cette expression doit naturellement être supposée, par exemple également dans le cas d'ondes élastiques dans un continuum, ce qui nécessite une certaine modification des considérations de Schrödinger (Phys. Zs. 25 (1924) 89) concernant l'équilibre thermique entre les ondes lumineuses et les ondes sonores. Cette modification peut facilement être mise en œuvre en analogie avec le théorème de probabilité pour l'effet Compton, en supposant que la théorie des gaz d'Einstein est valide, comme cela a été remarqué précédemment (P. Jordan, Zs. f. Phys. 33 (1925) 649).

<sup>29</sup>M. Wolfke, Phys. Zs. 22 (1921) 375.

<sup>30</sup>W. Bothe, Zs. f. Phys. 20 (1923) 145 ; 23 (1924) 214.

Si, pourtant, on calcule la déviation de l'énergie à partir des *interférences* dans le champ d'onde, la théorie classique amène seulement le second terme de la sommation dans (40), ch. 4, comme cela a été explicitement montré par Lorentz <sup>31</sup>. Cette divergence naturelle existe également assez généralement pour de telles ondes que celles dans un réseau cristallin, ou dans un continuum élastique. Selon Ehrenfest <sup>32</sup>, ses origines sont à trouver dans le fait que dans le traitement d'Einstein, *l'additivité des entropies* de  $V$  et du grand volume étaient supposées. Pourtant, cette additivité des entropies s'applique, selon la théorie classique des vibrations naturelles, seulement dans la région où la loi de Rayleigh-Jeans est valide. Précisément, la non existence d'une indépendance statistique des éléments de volume dans le cas général est un résultat si non naturel de la théorie de la radiation de la cavité jusqu'à aujourd'hui, qu'on est obligé de conclure que cette théorie échoue même dans le problème simple de l'oscillateur harmonique.

On calcule maintenant la déviation du carré moyen  $\overline{\Delta^2}$  à partir des interférences en utilisant la mécanique quantique. Pour éviter des calculs compliqués qui n'ont pas d'incidence sur la nature du cas, on se base sur le cas le plus simple concevable, notamment celui d'une *corde vibrante* attachée à ses extrémités. Incidemment, tous les points essentiels du calcul peuvent immédiatement être repris dans des cas plus généraux. On cite d'abord l'approche classique.

Soit  $l$  la longueur de la corde et  $u(x, t)$  son déplacement latéral. En introduisant les coefficients de Fourier  $q_k(t)$ , tels qu'ils sont donnés par

$$u(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} q_k(t) \sin k \frac{\pi}{l} x, \quad (41)$$

ou

$$q_k(t) = \frac{2}{l} \int_0^l u(x, t) \sin k \frac{\pi}{l} x dx \quad (41')$$

comme coordonnées, l'énergie de la corde devient une somme de carrés. Notamment, pour des choix adéquats d'unités,

$$H = \frac{1}{2} \int_0^l \left\{ u^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right\} dx = \frac{l}{4} \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \dot{q}_k(t)^2 + \left( k \frac{\pi}{l} \right)^2 q_k(t)^2 \right\}. \quad (42)$$

Plus généralement, pour l'énergie  $E$  sur un segment  $(0, a)$  de la corde, on obtient

$$E = \frac{1}{2} \int_0^a \sum_{j,k=1}^{\infty} \left\{ \dot{q}_j \dot{q}_k \sin j \frac{\pi}{l} x \sin k \frac{\pi}{l} x + q_j q_k j k \left( \frac{\pi}{l} \right)^2 \cos j \frac{\pi}{l} x \cos k \frac{\pi}{l} x \right\} dx. \quad (43)$$

<sup>31</sup>H. A. Lorentz, Les Théories Statistiques en Thermodynamique (Leipzig, 1916), p. 59.

<sup>32</sup>P. Ehrenfest, Conférence au séminaire de Göttingen sur la structure de la matière, été 1925. Le contenu de cet exposé a été d'une grande aide pour nos considérations présentes. Traduit depuis sous la référence Zs. f. Phys. 34 (1925) 362.

Si dans (43), ch. 4, on ne prend que les termes avec  $j = k$ , on trouve exactement (sous l'hypothèse explicite que toutes les longueurs d'onde qui entrent en considération sont petites, comparativement à  $a$ ) la valeur  $(a/l)H$ . De cela, on voit que : la différence

$$\Delta = E - \bar{E},$$

où le symbole bar représente la moyenne des phases  $\varphi_k$  dans

$$q_k = a_k \cos(\omega_k t + \varphi_k); \quad \omega_k = k \frac{\pi}{l}, \quad (44)$$

peut se déduire de (43), ch. 4, en omettant les termes de la somme qui sont tels que  $j = k$ . Cette moyenne des phases est identique au temps moyen. En procédant à l'intégration, on trouve alors

$$\Delta = \frac{1}{4} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{\infty} \left\{ \dot{q}_j \dot{q}_k K_{jk} + jk q_j q_k \left( \frac{\pi}{l} \right)^2 K'_{jk} \right\}, \quad (45)$$

avec

$$\begin{aligned} K_{jk} &= \frac{\sin(j-k) \frac{\pi}{l} a}{(j-k) \frac{\pi}{l}} - \frac{\sin(j+k) \frac{\pi}{l} a}{(j+k) \frac{\pi}{l}} \\ &= \frac{\sin(\omega_j - \omega_k) a}{\omega_j - \omega_k} - \frac{\sin(\omega_j + \omega_k) a}{\omega_j + \omega_k} \\ K'_{jk} &= \frac{\sin(j-k) \frac{\pi}{l} a}{(j-k) \frac{\pi}{l}} + \frac{\sin(j+k) \frac{\pi}{l} a}{(j+k) \frac{\pi}{l}} \\ &= \frac{\sin(\omega_j - \omega_k) a}{\omega_j - \omega_k} + \frac{\sin(\omega_j + \omega_k) a}{\omega_j + \omega_k} \end{aligned} \quad (45')$$

En prenant en considération des calculs de mécanique quantique ultérieurs, on écrit la déviation de carré moyen  $\bar{\Delta}^2$  explicitement. Elle est égale à :

$$\Delta^2 = (\Delta_1 + \Delta_2)^2 = \Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2 \Delta_1 \quad (46)$$

avec

$$\Delta_1^2 + \Delta_2^2 = \frac{1}{16} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{\infty} \sum_{\substack{\nu,\chi=1 \\ \nu \neq \chi}}^{\infty} \left\{ \dot{q}_j \dot{q}_k \dot{q}_\nu \dot{q}_\chi K_{jk} K_{\nu\chi} + jk \nu \chi (\pi l)^4 q_j q_k q_\nu q_\chi K'_{jk} K'_{\nu\chi} \right\}; \quad (46')$$

$$\Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2 \Delta_1 = \frac{1}{16} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{\infty} \sum_{\substack{\nu,\chi=1 \\ \nu \neq \chi}}^{\infty} \frac{\pi^2}{l} \left\{ jk q_j q_k \dot{q}_\nu \dot{q}_\chi K_{jk} K_{\nu\chi} + \nu \chi \dot{q}_j \dot{q}_k q_\nu q_\chi K_{jk} K'_{\nu\chi} \right\} \quad (46'')$$

L'équation (44), ch. 4, implique  $\overline{\Delta_1 \Delta_2} + \overline{\Delta_2 \Delta_1} = 0$  et

$$\overline{\Delta^2} = \overline{\Delta_1^2} + \overline{\Delta_2^2} = \frac{1}{8} \sum_{j,k=1}^{\infty} \left\{ \overline{q_j^2 q_k^2} K_{jk}^2 + j^2 k^2 \left(\frac{\pi}{l}\right)^4 \overline{q_j^2 q_k^2} K_{jk}'^2 \right\}. \quad (47)$$

Si on laisse la longueur de la corde  $l$  devenir très grande, les  $\omega_k$  s'approchent de plus en plus, selon (44), ch. 4, de telle façon que la somme (47), ch. 4, se transforme en intégrale :

$$\overline{\Delta^2} = \overline{\Delta_1^2} + \overline{\Delta_2^2} = \frac{1}{8} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} d\omega_j d\omega_k \frac{l^2}{\pi^2} \left\{ \overline{q_j^2 q_k^2} K_{jk}^2 + j^2 k^2 \left(\frac{\pi}{l}\right)^4 \overline{q_j^2 q_k^2} K_{jk}'^2 \right\}. \quad (47')$$

Finalement, on suppose également que le "volume"  $a$  devient très grand et on utilise la relation

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{a} \int_{-\Omega}^{\Omega'} \frac{\sin^2 \omega \alpha}{\omega^2} f(\omega) d\omega \quad \text{pour} \quad \Omega, \Omega' > 0 \quad (48)$$

On voit alors que seuls les premiers termes de la somme  $(\sin(\omega_j - \omega_k)a)/(\omega_j - \omega_k)$  dans (45), ch. 4, fournissent une contribution appréciable, et on trouve pour (47'), ch. 4,

$$\overline{\Delta^2} = \frac{al}{8\pi} \int_0^{\infty} d\omega \{ (\overline{\dot{q}_\omega^2})^2 + (\omega^2 \overline{q_\omega^2})^2 \}. \quad (49)$$

D'un autre côté, par (42), ch. 4, l'énergie moyenne dans le volume  $a$  devient égale à

$$\overline{E} = \frac{a}{l} \cdot \frac{l}{4} \int_0^{\infty} d\omega \frac{l}{\pi} \cdot \{ \overline{\dot{q}_\omega^2} + \omega^2 \overline{q_\omega^2} \} = \frac{al}{4\pi} \int_0^{\infty} d\omega \{ \overline{\dot{q}_\omega^2} + \omega^2 \overline{q_\omega^2} \}. \quad (50)$$

Donc on a

$$\overline{\dot{q}_\omega^2} = \omega^2 \overline{q_\omega^2}, \quad (51)$$

une relation qui, comme nous devrions le rappeler, reste valide en théorie quantique aussi, selon le ch. 1. Pour obtenir les quantités  $\overline{\Delta^2}$ ,  $\overline{E}$  employées dans (39), (40), ch. 4, on doit simplement extraire les parties qui font référence à  $d\nu = d\omega/2\pi$  des équations (49), (50), ch. 4, et les diviser par  $d\nu$ . Avec  $v = a$ , on obtient alors

$$\overline{\Delta^2} = \frac{\overline{E^2}}{2v} \quad (52)$$

On voit à partir de (44), ch. 4, que dans notre cas  $z_v = 2$ , puisque

$$d\omega_k = 2\pi d\nu_k = \frac{\pi}{l} dk.$$



Par conséquent (52), ch. 4, donne en fait précisément le second terme dans (40), ch. 4.

En revenant à la mécanique quantique, on doit voir (41), (41'), (42), (43), ch. 4, comme des équations matricielles pour  $\mathbf{u}, \mathbf{H}, \mathbf{q}, \mathbf{E}$ . La quantité  $x$ , pourtant, reste un nombre, puisque si à la place de la corde continue, on considère une *série de points* élastique,  $x$  denoterait le *nombre* (multiplié par la constante du réseau) d'un point donné.

La matrice  $\mathbf{q}_k$  a  $2f$  dimensions si  $f$  est le nombre de vibrations propres, i.e. un nombre infini dans le cas d'une corde élastique. Chacune des composantes  $q_k(nm)$  de  $q_k$  s'évanouit, exceptées celles avec

$$\left. \begin{array}{l} n_j - m_j = 0 \text{ pour } j \neq k, \\ n_k - m_k = \pm 1 \end{array} \right\} \quad (53)$$

La moyenne de phase d'une matrice est la matrice diagonale qui a pour diagonale celle de la matrice considérée. De (53), ch. 4, des conclusions peuvent être déduites qui sont en partie similaires à celles qui ont été déduites de (44), ch. 4. Les considérations qui ont précédemment amené à (46), (46'), (46''), ch. 4, restent valides en théorie quantique. Les formules (47), (47'), ch. 4 concernant les matrices sont aussi vérifiées pour la matrice diagonale  $\overline{\Delta_1^2} + \overline{\Delta_2^2}$  et finalement, selon (52), ch. 4, si l'on dénote ces parties de  $\overline{\Delta^2}$  qui ont une certaine fréquence  $\nu$  comme  $\overline{\Delta^2}$ , on trouve

$$\overline{\Delta_1^2} + \overline{\Delta_2^2} = \frac{\overline{E^{*2}}}{2\nu} \quad (52')$$

La quantité  $E^*$  dans (52'), ch. 4, n'est plus, par (49), (50), (51), ch. 4, la moyenne de l'énergie *thermique*, mais plutôt la somme de celle-ci et de l'énergie *au point zéro* : des formules de l'oscillateur élémentaire, on a

$$\overline{E^*} = h\nu \cdot V + \overline{E}, \quad (54)$$

$$\overline{\Delta_1^2} + \overline{\Delta_2^2} = \frac{1}{2}(h\nu)^2 V + h\nu \overline{E} + \frac{\overline{E^2}}{2V},$$

puisque, pour  $d\nu$ , l'énergie au point zéro devient égale à

$$\frac{v}{l} \cdot \frac{h\nu}{2} \cdot l z_\nu d\nu = h\nu \cdot V d\nu. \quad (55)$$

On doit encore considérer  $\Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2 \Delta_1$ . En traitant cette quantité juste de la même façon que  $\overline{\Delta_1^2} + \overline{\Delta_2^2}$ , on obtient, en accord avec (49), ch. 4, l'expression :

$$\overline{\Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2 \Delta_1} = \frac{al^2}{8\pi} \int_0^\infty d\omega \cdot \omega^2 \{(\mathbf{q}_\omega \dot{\mathbf{q}}_\omega)^2 + (\dot{\mathbf{q}}_\omega \mathbf{q}_\omega)^2\}.$$

Pourtant, puisque la quantité  $\frac{1}{2}l$  doit être vue, à partir de (42), ch. 4, comme la masse des résonateurs, les règles de commutation nous donnent

$$-\mathbf{q}_j \dot{\mathbf{q}}_j(nn) = \dot{\mathbf{q}}_j \mathbf{q}_j(nn) = \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{l} \cdot \frac{h}{2\pi i} = \frac{h}{2l\pi i}.$$

Par conséquent, la partie  $\overline{\Delta_1\Delta_2 + \Delta_2\Delta_1}$  de  $\overline{\Delta_1\Delta_2 + \Delta_2\Delta_1}$  de fréquence  $d\nu$  est, après division par  $d\nu$ , égale à

$$\overline{\Delta_1\Delta_2 + \Delta_2\Delta_1} = -\frac{1}{2}(h\nu)^2V,$$

et, avec (54), ch. 4, on a en fait

$$\overline{\Delta^2} = h\nu\overline{E} + \frac{\overline{E}^2}{z_\nu V},$$

ce qui est en accord avec (40), ch. 4.

Si l'on garde à l'esprit que la question considérée ici est quelque peu éloignée des problèmes dont l'investigation a conduit au développement de la mécanique quantique, le résultat (55), ch. 4, peut être considéré comme particulièrement encourageant pour le développement ultérieur de la théorie.

Grâce aux découvertes d'Ehrenfest mentionnées ci-dessus, on pourrait s'épargner le calcul des écarts d'énergie impliquant des considérations d'interférence et, en même temps, acquérir l'assurance que même pour d'autres problèmes similaires, aucune contradiction n'est possible si l'additivité des entropies des éléments de volume pouvait être directement prouvée dans la mécanique quantique des champs d'ondes. Nos résultats ci-dessus nous amènent à nous attendre à ce que cette additivité soit généralement valable.

Les raisons qui ont conduit à l'apparition en (55), ch. 4, d'un terme qui n'est pas fourni par la théorie classique, sont évidemment étroitement liées aux raisons de l'apparition d'une énergie au point zéro. La différence fondamentale entre la théorie proposée ici et celle utilisée jusqu'à présent dans les deux cas réside dans la cinématique caractéristique et non dans une disparité des lois mécaniques. On pourrait en effet percevoir un des exemples les plus évidents de la différence entre la cinématique de la théorie quantique et la théorie utilisée jusque-là en examinant la formule (55), ch. 4, qui n'implique en réalité aucun principe mécanique.

Si la mécanique quantique proposée ici s'avérait correcte même dans ses caractéristiques essentielles, nous pourrions désigner assez généralement la chose suivante comme constituant l'avancée la plus importante de cette mécanique par rapport à la théorie passée : dans notre théorie, la cinématique et la mécanique ont été à nouveau rapprochées dans une relation aussi étroite que celle qui prévalait dans la théorie classique, et que les nouveaux points de vue fondamentaux, issus des postulats de base de la théorie quantique pour les concepts mécaniques ainsi que pour les concepts d'espace et de temps, trouvent une expression adéquate en cinématique tout comme en mécanique et dans la connexion liant la cinématique et la mécanique.