

Sur la mécanique quantique M. Born, P. Jordan

L'approche théorique récemment publiée par Heisenberg est ici développée en une théorie systématique de la mécanique quantique (en premier lieu, pour les systèmes ayant un seul degré de liberté) à l'aide des méthodes mathématiques des matrices. Après un bref survol de ces dernières, les équations mécaniques du mouvement sont déduites d'un principe variationnel et on montre qu'utiliser la condition quantique de Heisenberg, le principe de conservation de l'énergie, et la condition de fréquence de Bohr découle des équations mécaniques. En utilisant l'exemple de l'oscillateur anharmonique, la question de l'unicité de la solution et de la signification des phases des vibrations partielles est étudiée. L'article conclut par une tentative d'incorporer les lois des champs électromagnétiques dans la nouvelle théorie.

Introduction

L'approche théorique de Heisenberg ¹, récemment publiée dans ce journal, dont le but est d'établir un nouveau formalisme cinématique et mécanique en conformité avec les contraintes de base de la théorie quantique, nous semble d'une signification d'une puissance considérable. Cette approche représente une tentative de rendre compte de nouveaux faits, en concevant un système nouveau et vraiment adéquat, plutôt que d'adapter les conceptions habituelles d'une façon plus ou moins artificielle et forcée. Le raisonnement physique qui a amené Heisenberg à ce développement a été si clairement décrit par lui que toute remarque supplémentaire paraît superflue. Mais, comme il l'indique lui-même, dans ses aspects formels et mathématiques, son approche est cependant dans ses étapes initiales. Les hypothèses de Heisenberg ont été appliquées seulement à des exemples simples, sans amener à une théorie généralisée. Ayant été dans une position nous permettant avantageusement de nous familiariser avec ces idées à travers toutes les étapes de leur formation, nous nous efforcerons (puisque ces recherches ont été conclues) de clarifier le contenu formel mathématique de l'approche de Heisenberg et nous présenterons ici quelques-uns de nos résultats. Ceux-ci indiquent qu'il est en fait possible, en commençant par les prémisses de base fournies par Heisenberg, de construire une théorie mathématique fermée de la mécanique quantique qui montre de proches analogies surprenantes avec la mécanique classique, mais qui en même temps préserve les fonctionnalités caractéristiques des phénomènes quantiques.

En cela, nous nous cantonnerons, comme Heisenberg, à des systèmes ayant *un seul degré de liberté* et nous les supposerons comme étant - d'un point de vue classique - *périodiques*. Dans la suite de cet article, nous nous intéresserons à la généralisation de la théorie mathématique à des systèmes ayant un nombre arbitraire de degrés de liberté, ainsi qu'à ceux présentant un mouvement apériodique. Une généralisation remarquable de l'approche de Heisenberg consiste à ne nous cantonner ni au traitement de la mécanique non-relativiste, ni aux calculs faisant intervenir des systèmes de coordonnées cartésiennes. La seule restriction que nous imposons sur le choix des coordonnées est de

Reçu le 27 septembre 1925.

Note de l'éditeur : Cet article a été publié comme Zs. f. Phys. 34 (1925) 858-888. La section 4 (p. 883-888) de l'article n'est pas reproduite ici.

Traduction : Denise Vella-Chemla, janvier 2025.

¹W. Heisenberg, Zs. f. Phys. 33 (1925) 879.

baser nos considérations sur des *coordonnées de libration*, qui en théorie classique sont des fonctions *périodiques* du temps. En admettant cela, dans certains exemples, il peut être plus raisonnable d'utiliser d'autres coordonnées : par exemple, dans le cas d'un corps tournant, d'introduire l'angle de rotation φ , qui devient une fonction linéaire du temps. Heisenberg aussi a procédé ainsi dans son traitement du rotateur ; pourtant, on n'a pas pu encore décider si l'approche appliquée là peut être justifiée du point de vue d'une mécanique quantique consistante.

La base mathématique du traitement de Heisenberg est la *loi de multiplication* de quantités de la théorie quantique, qui est dérivée d'une considération ingénieuse des arguments correspondant. Le développement de son formalisme, que nous donnons ici, est basé sur le fait que cette loi de multiplication n'est rien d'autre que la loi mathématique bien connue de la *multiplication des matrices*. Le tableau carré infini (d'indices discrets ou continus) qui apparaît au début de la prochaine section, qu'on appelle *matrice*, est une représentation d'une quantité physique qui est donnée dans la théorie classique comme une fonction du temps. La méthode mathématique de traitement inhérente à la nouvelle mécanique quantique est ici caractérisée par l'emploi de l'*analyse matricielle* à la place de l'analyse traditionnelle.

En utilisant cette méthode, nous avons essayé de traiter certains des problèmes les plus simples de la mécanique et de l'électrodynamique. Un *principe variationnel*, dérivé de considérations de correspondance, amène des *équations du mouvement* pour les fonctions de Hamilton les plus générales, qui présentent une forte analogie avec les équations canoniques classiques. La condition quantique, conjointe avec l'une des relations qui provient des équations du mouvement, permet d'utiliser une notation matricielle simple. À l'aide de cela, on peut prouver la validité générale de la *loi de conservation de l'énergie* et la *relation de fréquence de Bohr*, au sens conjecturé par Heisenberg : cette preuve n'a pas pu être menée à bien dans son entièreté par Heisenberg, même pour les exemples simples qu'il a considérés. Nous reviendrons ultérieurement avec plus de détails à l'un de ces exemples, pour dériver une base permettant de considérer la partie jouée par les phases des vibrations partielles dans la nouvelle théorie. Nous montrerons finalement que les lois basiques des champs électromagnétiques dans le vide peuvent facilement être incorporés à la nouvelle théorie et nous fournirons la signification de la supposition faite par Heisenberg que les carrés des valeurs absolues des éléments dans une représentation matricielle du moment électrique d'un atome fournissent une mesure des probabilités de transition.

CHAPITRE 1. CALCUL MATRICIEL

1. Opérations élémentaires. Fonctions

On considère des matrices carrées infinies ², que nous noterons en gras pour les distinguer des

²On peut trouver davantage de détails au sujet de l'algèbre matricielle, par exemple dans M. Bôcher, Einführung in die höhere Algebra (traduit de l'anglais par Hans Beck ; Teubner, Leipzig, 1910) §22-25 ; ainsi que dans R. Courant et D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik 1 (Springer, Berlin, 1924) Chapitre I.

quantités ordinaires,

$$\mathbf{a} = (a(nm)) = \begin{pmatrix} a(00) & a(01) & a(02) & \dots \\ a(10) & a(11) & a(12) & \dots \\ a(20) & a(21) & a(22) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

L'égalité de deux matrices est définie comme l'égalité des éléments matriciels individuels se correspondant :

$$\mathbf{a} = \mathbf{b} \text{ signifie } a(nm) = b(nm). \quad (1)$$

L'addition matricielle est définie comme l'addition des éléments se correspondant :

$$\mathbf{a} = \mathbf{b} + \mathbf{c} \text{ signifie } a(nm) = b(nm) + c(nm). \quad (2)$$

La multiplication matricielle est définie par les règles "lignes fois colonnes" familières de la théorie des matrices :

$$\mathbf{a} = \mathbf{bc} \text{ signifie } a(nm) = \sum_{k=0}^{\infty} b(nk)c(km). \quad (3)$$

L'élevation à la puissance est définie comme une multiplication répétée. La règle de l'associativité s'applique à la multiplication et la règle de distributivité s'applique à l'addition combinée à la multiplication :

$$(\mathbf{ab})\mathbf{c} = \mathbf{a}(\mathbf{bc}) \quad (4)$$

$$\mathbf{a}(\mathbf{b} + \mathbf{c}) = \mathbf{ab} + \mathbf{ac}. \quad (5)$$

Pourtant la règle de commutativité *n'est pas* vérifiée par la multiplication : il n'est pas vrai en général d'énoncer $\mathbf{ab} = \mathbf{ba}$. Si \mathbf{a} et \mathbf{b} satisfont cette relation, on dit qu'elles commutent.

La *matrice unité*, définie par,

$$\mathbf{1} = (\delta_{nm}), \begin{cases} \delta_{nm} = 0 & \text{pour } n \neq m, \\ \delta_{nn} = 1 \end{cases} \quad (6)$$

a la propriété suivante :

$$\mathbf{a1} = \mathbf{1a} = \mathbf{a}. \quad (6a)$$

La *matrice réciproque* de \mathbf{a} , qu'on écrit \mathbf{a}^{-1} , est définie par ³

$$\mathbf{a}^{-1}\mathbf{a} = \mathbf{aa}^{-1} = \mathbf{1}. \quad (7)$$

³Comme on le sait, \mathbf{a}^{-1} est définie de manière unique par (7) pour les matrices finies carrées quand le déterminant A de la matrice \mathbf{a} est non nul. Si $A = 0$, \mathbf{a} n'a pas de matrice réciproque.

Par *moyenne d'une matrice* \mathbf{a} , on désigne la matrice dont les éléments diagonaux sont les mêmes que ceux de \mathbf{a} alors que tous ses autres éléments sont nuls :

$$\bar{\mathbf{a}} = (\delta_{nm}a(nn)). \quad (8)$$

La somme de ces éléments diagonaux sera appelée la somme diagonale de la matrice \mathbf{a} et écrite $D(\mathbf{a})$; on a

$$D(\mathbf{a}) = \sum_n a(nn). \quad (9)$$

À partir de (3), il est facile de démontrer que si la *somme de la diagonale* d'un produit $\mathbf{y} = \mathbf{x}_1\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_m$ est finie, alors elle est inchangée par un réarrangement cyclique de ses facteurs :

$$D(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_m) = D(\mathbf{x}_r\mathbf{x}_{r+1} \dots \mathbf{x}_m\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_{r-1}). \quad (10)$$

Clairement, il suffit d'établir la validité de cette règle pour *deux* facteurs.

Si les éléments des matrices \mathbf{a} et \mathbf{b} sont des fonctions d'un paramètre t , alors

$$\frac{d}{dt} \sum_k a(nk)b(km) = \sum_k \{ \dot{a}(nk)b(km) + a(nk)\dot{b}(km) \},$$

ou bien, de la définition (3) :

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{ab}) = \dot{\mathbf{a}}\mathbf{b} + \mathbf{a}\dot{\mathbf{b}}. \quad (11)$$

Des applications répétées de (11) donnent

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_n) = \dot{\mathbf{x}}_1\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_n + \mathbf{x}_1\dot{\mathbf{x}}_2 \dots \mathbf{x}_n + \dots + \mathbf{x}_1\mathbf{x}_2 \dots \dot{\mathbf{x}}_n. \quad (11')$$

Des définitions (2) et (3), on peut définir des *fonctions* des matrices. Pour commencer, on considère comme fonction la plus générale de ce type, $\mathbf{f}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots \mathbf{x}_m)$, une fonction qui peut être formellement représentée comme une somme d'un nombre fini ou infini de produits de puissances des arguments \mathbf{x}_k , pondérés par des coefficients numériques.

Par les équations

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_1(\mathbf{y}_1, \dots \mathbf{y}_n; \mathbf{x}_1, \dots \mathbf{x}_n) &= 0, \\ \dots \dots \dots & \\ \mathbf{f}_n(\mathbf{y}_1, \dots \mathbf{y}_n; \mathbf{x}_1, \dots \mathbf{x}_n) &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

on peut alors également définir des fonctions $\mathbf{y}_l(\mathbf{x}_1, \dots \mathbf{x}_n)$; notamment, pour obtenir des fonctions \mathbf{y}_l ayant la forme ci-dessus et satisfaisant l'équation (12), les \mathbf{y}_l ont seulement besoin d'être définis

comme une série de produits de puissances décroissantes des \mathbf{x}_k et les coefficients peuvent être déterminés par des substitutions dans (12). On peut voir qu'on dérivera autant d'équations qu'il y a d'inconnues. Naturellement, le nombre d'équations et d'inconnues excède ce qui s'ensuivrait de l'application de la méthode des coefficients indéterminés dans l'analyse habituelle, qui intègre une multiplication *commutative*. Dans chacune des équations (12), en substituant la série pour les \mathbf{y}_l et en mettant ensemble les termes semblables, on obtient non seulement un terme somme $C'\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2$ mais également un terme $C''\mathbf{x}_2\mathbf{x}_1$ et on doit donc amener à la fois C' et C'' à s'évanouir (et non pas par exemple seulement $C' + C''$). Ceci, cependant, est rendu possible par le fait que dans le développement de chacun des \mathbf{y}_l , deux termes $\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2$ et $\mathbf{x}_2\mathbf{x}_1$ apparaissent, avec les deux coefficients adéquats.

2. Différenciation symbolique

À cette étape, on doit examiner en détail le processus de *différenciation* d'une fonction matricielle, qui sera ensuite utilisé fréquemment dans les calculs. On devrait au début noter que ce processus présente une similarité selon quelques points avec le processus de différenciation en analyse ordinaire. Par exemple, les règles de différenciation d'un produit, ou d'une fonction de fonctions, ne s'appliquent plus ici en général. Si toutes les matrices intervenant *commutent* entre elles, on peut alors appliquer toutes les règles de l'analyse ordinaire à cette différenciation.

Supposons que

$$\mathbf{y} = \prod_{m=1}^s \mathbf{x}_{l_m} = \mathbf{x}_{l_1}\mathbf{x}_{l_2} \dots \mathbf{x}_{l_s}. \quad (13)$$

On définit

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}_k} = \sum_{r=1}^{\beta} \delta_{l,k} \prod_{m=r+1}^s \mathbf{x}_{l_m} \prod_{m=1}^{m=r-1} \mathbf{x}_{l_m}, \quad \begin{cases} \delta_{jk} = 0 & \text{pour } j \neq k, \\ \delta_{kk} = 1. \end{cases} \quad (14)$$

Cette règle peut s'exprimer comme suit : dans le produit donné, on regarde tous les facteurs comme étant écrits *individuellement* (par exemple, non pas comme $\mathbf{x}_1^3\mathbf{x}_2^2$ mais comme $\mathbf{x}_1\mathbf{x}_1\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2\mathbf{x}_2$) ; on prend alors n'importe quel facteur \mathbf{x}_k et on construit le produit de tous les facteurs qui le suivent et le précédent (dans cette séquence), et la somme de toutes ces expressions dans le coefficient différentiel du produit par rapport à ce \mathbf{x}_k .

La procédure peut être illustrée par quelques exemples:

$$\begin{aligned} \mathbf{y} = \mathbf{x}^n & \quad \frac{d\mathbf{y}}{d\mathbf{x}} = n\mathbf{x}^{n-1} \\ \mathbf{y} = \mathbf{x}_1^n \mathbf{x}_2^m & \quad \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}_1} = \mathbf{x}_1^{n-1} \mathbf{x}_2^m + \mathbf{x}_1^{n-2} \mathbf{x}_2^m \mathbf{x}_1 + \dots + \mathbf{x}_2^m \mathbf{x}_1^{n-1}, \\ \mathbf{y} = \mathbf{x}_1^2 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_3 & \quad \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}_1} = \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_3 + \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_3 \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_3 \mathbf{x}_1^2 \mathbf{x}_2. \end{aligned}$$

Si l'on suppose de plus que

$$\frac{\partial(\mathbf{y}_1 + \mathbf{y}_2)}{\partial \mathbf{x}_k} = \frac{\partial \mathbf{y}_1}{\partial \mathbf{x}_k} + \frac{\partial \mathbf{y}_2}{\partial \mathbf{x}_k} \quad (15)$$

alors la dérivée $\partial \mathbf{y} / \partial \mathbf{x}$ est définie pour les fonctions analytiques plus générales \mathbf{y} .

Des définitions ci-dessus, et de celles de la somme de la diagonale (9), découle la relation

$$\frac{\partial D(\mathbf{y})}{\partial x_k(nm)} = \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}_k}(mn). \quad (16)$$

dans le côté droit de laquelle on trouve l'élément mn de la matrice $\partial \mathbf{y} / \partial \mathbf{x}_k$. Cette relation peut également être utilisée pour définir la dérivée $\partial \mathbf{y} / \partial \mathbf{x}_k$. Pour prouver (16), il suffit de façon évidente de considérer la fonction \mathbf{y} ayant la forme (13). De (14) et (3), il découle que

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}_k}(mn) = \sum_{r=1}^s \delta_{l,k} \sum_{\tau} \prod_{p=r+1}^s x_{l_p}(\tau_p \tau_{p+1}) \prod_{p=1}^{r-1} x_{l_p}(\tau_p \tau_{p+1}); \quad (17)$$

$$\tau_{r+1} = m, \quad \tau_{s+1} = \tau_1, \quad \tau_r = n$$

D'un autre côté, de (3) et (9), il s'ensuit que

$$\frac{\partial D(\mathbf{y})}{\partial x_k}(mn) = \sum_{r=1}^s \delta_{l,k} \sum_{\tau} \prod_{p=1}^{r-1} x_{l_p}(\tau_p \tau_{p+1}) \prod_{p=r+1}^s x_{l_p}(\tau_p \tau_{p+1}); \quad (17')$$

$$\tau_1 = \tau_{s+1}, \quad \tau_r = n, \quad \tau_{r+1} = m.$$

Comparer (17) et (17') amène à (16).

On remarque ici un fait qui aura plus tard son importance, et qui peut se déduire de la définition (14) : *les dérivées partielles d'un produit sont invariantes par réarrangement cyclique des facteurs*. À cause de (16), ceci peut également se déduire de (10).

Pour conclure cette section introductive, une description supplémentaire est dédiée aux fonctions $\mathbf{g}(\mathbf{p}\mathbf{q})$ de *deux* variables.

$$\mathbf{y} = \mathbf{p}^s \mathbf{q}^r \quad (18)$$

Car il découle de (14) que

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{p}} = \sum_{l=1}^{s-1} \mathbf{p}^{s-1-l} \mathbf{q}^r \mathbf{p}^l, \quad \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{q}} = \sum_{j=1}^{r-1} \mathbf{q}^{r-1-j} \mathbf{p}^s \mathbf{q}^j. \quad (18')$$

La fonction la plus générale $\mathbf{g}(\mathbf{p}\mathbf{q})$ à considérer doit être représentée en accord avec le § 1 par une combinaison linéaire de termes

$$\mathbf{z} = \prod_{j=1}^k (p^{s_j} q^{r_j}). \quad (19)$$

Avec cette abréviation

$$\mathbf{P}_l = \prod_{j=l+1}^k (\mathbf{p}^{s_j} \mathbf{q}^{r_j}) \prod_{j=1}^{l-1} (\mathbf{p}^{s_j} \mathbf{q}^{r_j}). \quad (20)$$

on peut écrire les dérivées ainsi

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial \mathbf{p}} &= \sum_{l=1}^k \sum_{m=0}^{s_l-1} \mathbf{p}^{s_l-1-m} \mathbf{q}_i^r \mathbf{P}_l \mathbf{p}^m, \\ \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial \mathbf{q}} &= \sum_{l=1}^k \sum_{m=0}^{r_l-1} \mathbf{q}^{r_l-1-m} \mathbf{P}_l \mathbf{p}^{s_l} \mathbf{q}^m. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

À partir de ces équations, on trouve une conséquence importante. On considère les matrices

$$\mathbf{d}_1 = \mathbf{q} \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{q}, \quad \mathbf{d}_2 = \mathbf{p} \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{p}. \quad (22)$$

De (21), on tire

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_1 &= \sum_{l=1}^k (\mathbf{q}^{r_l} \mathbf{P}_l \mathbf{p}^{s_l} - \mathbf{P}_l \mathbf{p}^{s_l} \mathbf{q}^{r_l}), \\ \mathbf{d}_2 &= \sum_{l=1}^k (\mathbf{p}^{s_l} \mathbf{q}^{r_l} \mathbf{P}_l - \mathbf{q}^{r_l} \mathbf{P}_l \mathbf{p}^{s_l}), \end{aligned}$$

et donc, on peut déduire que

$$\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2 = \sum_{l=1}^k (\mathbf{p}_l^s \mathbf{q}_l^r \mathbf{P}_l - \mathbf{P}_l \mathbf{p}^{s_l} \mathbf{q}^{r_l}).$$

Ici, le second membre de chaque terme annule le premier membre du suivant, et le premier et le dernier membre de l'égalité globale s'éliminent également, de telle façon qu'on a

$$\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2 = 0. \quad (23)$$

À cause du caractère linéaire de \mathbf{z} , cette relation est vérifiée non seulement par des expressions \mathbf{z} ayant la forme (19), mais également par des fonctions analytiques arbitraires $\mathbf{g}(\mathbf{p}\mathbf{q})$ ⁴.

Pour conclure ce bref survol de l'analyse matricielle, on établit la règle suivante : *toute équation matricielle*

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_r) = 0$$

reste valide si une seule et même permutation de toutes les lignes et de toutes les colonnes est effectuée dans toutes les matrices \mathbf{x}_j . À cette fin, il suffit de montrer que pour toute paire de matrices \mathbf{a} , \mathbf{b} qui sont transposées ainsi en \mathbf{a}' , \mathbf{b}' , les conditions d'invariance suivantes s'appliquent :

$$\mathbf{a}' + \mathbf{b}' = (\mathbf{a} + \mathbf{b})', \quad \mathbf{a}'\mathbf{b}' = (\mathbf{a}\mathbf{b})',$$

équation dans le côté droit de laquelle interviennent des matrices qui sont formées de $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ et $\mathbf{a}\mathbf{b}$ respectivement par un tel échange.

Nous exposons cette preuve en remplaçant la procédure de permutation par celle de la multiplication par une matrice adéquate⁵.

On écrit une permutation comme

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & \dots \\ k_0 & k_1 & k_2 & k_3 \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n \\ k_n \end{pmatrix},$$

et à cela, on assigne une matrice de permutation,

$$\mathbf{p} = (p(nm)) \quad p(nm) \begin{cases} 1 \text{ quand } m = k_n \\ 0 \text{ sinon.} \end{cases}$$

La matrice transposée de \mathbf{p} est

$$\tilde{\mathbf{p}} = (\tilde{p}(nm)), \quad \tilde{p}(nm) = \begin{cases} 1 \text{ quand } n = k_m \\ 0 \text{ sinon.} \end{cases}$$

En multipliant ces deux matrices, on a

$$\mathbf{p}\tilde{\mathbf{p}} = \left(\sum_k p(nk)\tilde{p}(km) \right) = (\delta_{nm}) = \mathbf{1},$$

⁴Plus généralement, pour des fonctions de r variables, on a

$$\sum_r \left(\mathbf{x}_r \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial \mathbf{x}_r} - \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial \mathbf{x}_r} \mathbf{x}_r \right) = 0.$$

⁵La méthode de preuve adoptée ici possède le mérite de révéler la forte connection des permutations avec une classe importante de transformations plus générales des matrices. La validité de la règle en question peut pourtant également être établie directement en remarquant que, dans les définitions de l'*égalité*, comme cela est fait également lors de l'*addition* ou de la *multiplication* de matrices, aucune utilisation n'a été faite des relations d'ordre entre les lignes ou les colonnes.

puisque les deux facteurs $p(nk)$ et $\tilde{p}(km)$ diffèrent simultanément de zéro seulement si $k = k_n = k_m$ i.e. quand $n = m$. Par conséquent, $\tilde{\mathbf{p}}$ est la réciproque de \mathbf{p} :

$$\tilde{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^{-1}.$$

Si maintenant \mathbf{a} est une matrice donnée, alors

$$\mathbf{p}\mathbf{a} = \left(\sum_k p(nk)a(km) \right) = (a(k_n, m))$$

est une matrice qui provient de la permutation $\begin{pmatrix} n \\ k_n \end{pmatrix}$ des lignes de \mathbf{a} , et de façon équivalente

$$\mathbf{a}\mathbf{p}^{-1} = \left(\sum_k a(nk)\tilde{p}(km) \right) = (a(n, k_m))$$

est une matrice provenant de la permutation des colonnes de \mathbf{a} . La même permutation appliquée à la fois aux lignes et aux colonnes de \mathbf{a} amène à la matrice

$$\mathbf{a}' = \mathbf{p}\mathbf{a}\mathbf{p}^{-1}$$

Par conséquent, en découlent directement les faits

$$\mathbf{a}' + \mathbf{b}' = \mathbf{p}(\mathbf{a} + \mathbf{b})\mathbf{p}^{-1} = (\mathbf{a} + \mathbf{b})',$$

$$\mathbf{a}'\mathbf{b}' = \mathbf{p}\mathbf{a}\mathbf{b}\mathbf{p}^{-1} = (\mathbf{a}\mathbf{b})',$$

ce qui prouve notre discussion initiale.

Il est ainsi apparent qu'à partir des équations matricielles, on ne peut jamais déterminer une quelconque séquence ou un quelconque ordre du rang des éléments des matrices.

De plus, il est évident qu'une règle beaucoup plus générale s'applique, notamment que toute matrice est invariante par rapport aux transformations du type

$$\mathbf{a}' = \mathbf{b}\mathbf{a}\mathbf{b}^{-1}.$$

où \mathbf{b} désigne une matrice *arbitraire*. Nous verrons ultérieurement que ceci ne s'applique pas nécessairement aux équations différentielles matricielles.

CHAPITRE 2. Dynamique

3. Les lois de base

Le système dynamique doit être décrit par la coordonnée spatiale \mathbf{q} et le moment \mathbf{p} , ceux-ci étant représentés par les matrices

$$\mathbf{q} = (q(nm)e^{2\pi i\nu(nm)t}), \quad \mathbf{p} = (p(nm)e^{2\pi i\nu(nm)t}). \quad (24)$$

Ici, $\nu(nm)$ représente les fréquences de la théorie quantique associées avec les transitions entre états décrites par les nombres quantiques n et m . Les matrices (24) doivent être hermitiennes, c'est-à-dire qu'en transposant les matrices, chaque élément doit aller sur sa valeur complexe conjuguée, une condition qui devrait s'appliquer à tout réel t . On a donc

$$q(nm)q(mn) = |q(nm)|^2 \quad (25)$$

et

$$\nu(nm) = -\nu(mn) \quad (26)$$

Si \mathbf{q} est une coordonnée *cartésienne*, alors l'expression (25) est une mesure des *probabilités*⁶ des transitions $n \rightleftharpoons m$.

De plus, il est nécessaire que

$$\nu(jk) + \nu(kl) + \nu(lj) = 0 \quad (27)$$

Ceci peut s'exprimer avec (26) de la façon suivante : il existe des quantités W_n telles que

$$h\nu(nm) = W_n - W_m \quad (28)$$

De cela, avec les équations (2), (3), il découle qu'une fonction $g(pq)$ prend à nouveau invariablement la forme

$$\mathbf{g} = (g(nm)e^{2\pi i\nu(nm)t}) \quad (29)$$

et la matrice $(g(nm))$ découle exactement du même processus appliqué aux matrices $(q(nm))$, $(p(nm))$, qui a été employé pour trouver \mathbf{g} à partir de \mathbf{q} , \mathbf{p} . Pour cette raison, on peut donc abandonner la représentation (24) en faveur de la notation plus concise

$$\mathbf{q} = (q(nm)), \quad \mathbf{p} = (p(nm)) \quad (30)$$

Pour la *dérivée temporelle* de la matrice $\mathbf{g} = (g(nm))$, rappelons-nous les égalités (24) ou (29), on obtient la matrice

$$\dot{\mathbf{g}} = 2\pi i(\nu(nm)g(nm)). \quad (31)$$

Si $\nu(nm) \neq 0$ quand $n \neq m$, une condition que nous souhaitons supposer, alors la formule $\dot{\mathbf{g}} = 0$ dénote que \mathbf{g} est une matrice diagonale avec $g(nm) = \delta_{nm}g(nn)$.

⁶Par rapport à cela, voir le §8.

Une équation différentielle matricielle $\dot{\mathbf{g}} = \mathbf{a}$ est invariante par rapport à ce processus dans lequel la même permutation est effectuée sur les lignes et les colonnes de toutes les matrices et aussi sur les nombres W_n . Pour réaliser cela, considérons la matrice diagonale

$$W = (\delta_{nm}W_n).$$

Alors

$$\mathbf{W}\mathbf{g} = \left(\sum_k \delta_{nk}W_n g(km)\right) = (W_n g(nm))$$

$$\mathbf{g}\mathbf{W} = \left(\sum_k g(nk)\delta_{km}W_k\right) = (W_m g(nm))$$

i.e. selon (31),

$$\dot{g} = \frac{2\pi i}{h}((W_n - W_m)g(nm)) = \frac{2\pi i}{h}(Wg - gW).$$

Si maintenant \mathbf{p} est une matrice de permutation, alors la transformée de \mathbf{W} ,

$$\mathbf{W}' = \mathbf{p}\mathbf{W}\mathbf{p}^{-1} = (\delta_{n_k m}W_{n_k})$$

est la matrice diagonale avec les W_n permutés le long de la diagonale. On a donc

$$\mathbf{p}\dot{\mathbf{g}}\mathbf{p}^{-1} = \frac{2i}{h}(\mathbf{W}'\mathbf{g}' - \mathbf{g}'\mathbf{W}') = \dot{\mathbf{g}}',$$

où $\mathbf{g}' = \mathbf{p}\mathbf{g}\mathbf{p}^{-1}$ et $\dot{\mathbf{g}}'$ dénote la dérivée temporelle de g' construite selon la règle (31) avec les W_n permutés.

Les lignes et les colonnes de $\dot{\mathbf{g}}$ subissent donc la même permutation que celles de g , et donc notre affirmation est justifiée.

On doit noter qu'une règle correspondante *ne s'applique pas* à des transformations arbitraires de la forme $\mathbf{a}' = \mathbf{b}\mathbf{a}\mathbf{b}^{-1}$ puisque dans ces cas, \mathbf{W}' n'est plus une matrice diagonale. Malgré cette difficulté, il semble qu'il faille mener une étude plus approfondie de ces transformations générales car elles offriraient la promesse d'un aperçu des connections intrinsèques plus profondes de cette nouvelle théorie : nous reviendrons ultérieurement sur ce point ⁷.

Dans le cas d'une fonction hamiltonienne ayant la forme

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + \mathbf{U}(\mathbf{q})$$

nous supposons, comme l'a fait Heisenberg, que les *équations du mouvement* sont juste de la même forme que dans la théorie classique, de telle façon qu'en utilisant la notation du § 2, on peut écrire :

$$\left. \begin{aligned} \dot{\mathbf{q}} &= \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}} = \frac{1}{m}\mathbf{p}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}}. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

⁷Cf. la poursuite de ce travail, qui sera publiée dans peu de temps.

On utilise maintenant des considérations de correspondance pour essayer d'élucider plus généralement les équations du mouvement appartenant à une fonction hamiltonienne arbitraire $\mathbf{H}(\mathbf{p}\mathbf{q})$. Ceci est nécessaire du point de vue de la mécanique relativiste et en particulier, pour le traitement du mouvement de l'électron sous l'influence d'un champ magnétique. Car dans ce dernier cas, la fonction \mathbf{H} ne peut plus continuer d'être représentée dans un système de coordonnées cartésiennes par la somme de deux fonctions dont l'une dépende seulement des moments et l'autre dépende seulement des coordonnées.

Classiquement, les équations du mouvement peuvent être déduites du principe d'action

$$\int_{t_0}^{t_1} L dt = \int_{t_0}^{t_1} \{\mathbf{p}\dot{\mathbf{q}} - H(\mathbf{p}\mathbf{q})\} dt = \text{extremum.} \quad (33)$$

Si l'on envisage maintenant un développement de Fourier de L substitué dans (33) et un intervalle de temps $t_1 - t_0$ pris suffisamment grand, on trouve que seul le terme constant de L fournit une contribution à l'intégrale. La forme qu'acquiert alors le principe d'action suggère la traduction suivante en mécanique quantique :

La somme diagonale $D(L) = \sum_k L(kk)$ doit être rendu extremum :

$$D(L)D(\mathbf{p}\dot{\mathbf{q}} - H(\mathbf{p}\mathbf{q})) = \text{extremum,} \quad (34)$$

notamment, par les choix adéquats de \mathbf{p} et \mathbf{q} , avec $\nu(nm)$ maintenu fixé.

Ainsi, en rendant les dérivées de $D(L)$ par rapport aux éléments de \mathbf{p} et \mathbf{q} égales à zéro, on obtient les équations du mouvement

$$2\pi i \nu(nm) q(nm) = \frac{\partial D(H)}{\partial p(mn)},$$

De (26), (31) et (16), on observe que ces équations du mouvement peuvent toujours s'écrire sous forme canonique

$$\left. \begin{aligned} \dot{\mathbf{q}} &= \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}}. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Pour la condition de quantification, Heisenberg a utilisé une relation proposée par Thomas ⁸ et Kuhn ⁹. L'équation

$$J = \oint p dq = \int_0^{1/\nu} p \dot{q} dt$$

⁸W. Thomas, Naturwiss. 13 (1925) 627.

⁹W. Kuhn, Zs. f. Phys. 33 (1925) 408.

de la théorie quantique “classique” peut, en introduisant les développements de Fourier de p et q ,

$$p = \sum_{r=-\infty}^{\infty} p_r e^{2\pi i \nu r t}, \quad q = \sum_{r=-\infty}^{\infty} q_r e^{2\pi i \nu r t},$$

être transformée en

$$1 = 2\pi i \sum_{r=-\infty}^{\infty} \tau \frac{\partial}{\partial J} (q_r p_{-r}). \quad (36)$$

Si alors on a $p = m\dot{q}$, on peut exprimer les p_r en fonction des q_r et ainsi, obtenir l'équation classique qui, si on la transforme en une équation aux différences selon le principe de correspondance, amène à la formule de Thomas et Kuhn. Puisqu'ici, on souhaite éviter la supposition que $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{q}}$, on est obligé de traduire l'équation (36) directement en une équation aux différences.

Les expressions suivantes devraient correspondre :

$$\sum_{r=-\infty}^{\infty} \tau \frac{\partial}{\partial J} (q_r p_{-r}) \quad \text{et}$$

$$\frac{1}{h} \sum_{r=-\infty}^{\infty} q(n + \tau, n) p(n, n + \tau) - q(n, n - \tau) p(n - \tau, n);$$

où dans l'expression du côté droit, les $q(nm), p(nm)$ qui ont un indice négatif doivent être rendus égaux à zéro. De cette manière, on obtient la condition de quantification correspondant à (36) comme étant

$$\sum_k (p(nk)q(kn) - q(nk)p(kn)) = \frac{k}{2\pi i}. \quad (37)$$

Ceci est un système d'un nombre infini d'équations, notamment une pour chaque valeur de n .

En particulier, pour $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{q}}$, cela amène

$$\sum_k \nu(kn) |q(nk)|^2 = \frac{h}{8\pi^2 m},$$

qui, comme on peut facilement le vérifier, est en accord avec la forme de Heisenberg de la condition de quantification, ou avec l'équation de Thomas-Kuhn. La formule (37) doit être regardée comme la généralisation appropriée de cette équation.

Accessoirement, on voit à partir de (37) que la somme diagonale $D(\mathbf{p}\mathbf{q})$ devient nécessairement infinie. Car sinon, on aurait $D(\mathbf{p}\mathbf{q}) - D(\mathbf{q}\mathbf{p}) = 0$ à partir de (10), alors que (37) amène à $D(\mathbf{p}\mathbf{q}) - D(\mathbf{q}\mathbf{p}) = \infty$. Donc les matrices considérées ne sont jamais finies ¹⁰.

¹⁰De plus, elles n'appartiennent pas à la classe des matrices infinies “bornées”, qui ont été jusqu'à présent presque uniquement étudiées par les mathématiciens.

4. Conséquences. Conservation de l'énergie et lois de fréquence

Le contenu des paragraphes précédents fournit les règles de base de la nouvelle mécanique quantique dans son entièreté. Toutes les autres lois de la mécanique quantique, dont la validité générale doit être vérifiée, doivent être *dérivables* de ces principes de base. Comme exemples de telles lois à prouver, la loi de la conservation de l'énergie et la condition de fréquence de Bohr sont à considérer en premier lieu. La loi de la conservation de l'énergie énonce que si \mathbf{H} est l'énergie, alors $\dot{\mathbf{H}} = 0$, ou bien \mathbf{H} est une *matrice diagonale*. Les éléments diagonaux $H(nn)$ de \mathbf{H} sont interprétés, selon Heisenberg, comme les *énergies des différents états du système* et la condition de fréquence de Bohr nécessite que

$$h\nu(nm) = H(nn) - H(mm),$$

$$W_n = H(nn) + \text{const.}$$

Considérons la quantité

$$\mathbf{d} = \mathbf{p}\mathbf{q} - \mathbf{q}\mathbf{p}.$$

De (11), (35), on trouve

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{d}} &= \dot{\mathbf{p}}\mathbf{q} + \mathbf{p}\dot{\mathbf{q}} - \dot{\mathbf{q}}\mathbf{p} - \mathbf{q}\dot{\mathbf{p}} \\ &= \mathbf{q} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}} - \partial \mathbf{H} \partial \mathbf{q} \mathbf{q} + \mathbf{p} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{p}. \end{aligned}$$

Par conséquent, de (22), (23), il découle que $\dot{\mathbf{d}} = 0$ et \mathbf{d} est une matrice diagonale. Les éléments de la diagonale de d sont, pourtant, juste spécifiés par la condition quantique (27). Pour résumer, on obtient l'équation

$$\mathbf{p}\mathbf{q} - \mathbf{q}\mathbf{p} = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}, \quad (38)$$

en introduisant la matrice unité $\mathbf{1}$ définie par (6). On appelle l'équation (38) la "condition quantique la plus forte" et elle sert de base à toutes les autres conclusions.

De la forme de cette équation, on déduit la chose suivante : si une équation (A) est dérivée à partir de (38), alors (A) reste valide si p est remplacé par q et si simultanément, h est remplacé par $-h$. Pour cette raison, il est nécessaire, par exemple, de ne dériver qu'une seule des deux équations suivantes à partir de (38), ce qui peut facilement se faire par induction

$$\mathbf{p}^n \mathbf{q} = \mathbf{q} \mathbf{p}^n + n \frac{h}{2\pi i} \mathbf{p}^{n-1}, \quad (39)$$

$$\mathbf{q}^n \mathbf{p} = \mathbf{p} \mathbf{q}^n - n \frac{h}{2\pi i} \mathbf{q}^{n-1}. \quad (39')$$

Nous allons maintenant prouver la conservation de l'énergie et les lois de fréquence, comme exprimées ci-dessus, dans un premier temps pour le cas

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1(p) + \mathbf{H}_2(q).$$

Des énoncés du § 1, il découle qu'on peut formellement remplacer $H_1(p)$ et $H_2(q)$ par des développements de puissances

$$\mathbf{H}_1 = \sum_s a_s \mathbf{p}^s, \quad \mathbf{H}_2 = \sum_s b_s \mathbf{q}^s.$$

Les formules (39) et (39') indiquent que

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{Hq} - \mathbf{qH} &= \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}}, \\ \mathbf{Hp} - \mathbf{pH} &= -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}}. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

La comparaison avec les équations du mouvement (35) amène

$$\left. \begin{aligned} \dot{\mathbf{q}} &= \frac{2\pi i}{h} (\mathbf{Hq} - \mathbf{qH}), \\ \dot{\mathbf{p}} &= \frac{2\pi i}{h} (\mathbf{Hp} - \mathbf{pH}). \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

En notant $\left| \begin{smallmatrix} \mathbf{H} \\ \mathbf{g} \end{smallmatrix} \right|$ la matrice $\mathbf{Hg} - \mathbf{gH}$ par souci de concision, on a

$$\left| \begin{smallmatrix} \mathbf{H} \\ \mathbf{ab} \end{smallmatrix} \right| = \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{H} \\ \mathbf{a} \end{smallmatrix} \right| \mathbf{b} + \mathbf{a} \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{H} \\ \mathbf{b} \end{smallmatrix} \right| \quad (42)$$

de quoi, généralement, pour $\mathbf{g} = \mathbf{g}(\mathbf{pq})$, on peut conclure que

$$\dot{\mathbf{g}} = \frac{2\pi i}{h} \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{H} \\ \mathbf{g} \end{smallmatrix} \right| = \frac{2\pi i}{h} (\mathbf{Hg} - \mathbf{gH}). \quad (43)$$

Pour établir ce résultat, on a seulement besoin de concevoir \mathbf{g} comme s'exprimant en fonction de \mathbf{p} , \mathbf{q} et de $\dot{\mathbf{p}}$, $\dot{\mathbf{q}}$ en s'aidant de (11), (11'), et $\left| \begin{smallmatrix} \mathbf{H} \\ \mathbf{g} \end{smallmatrix} \right|$ comme étant à évaluer au moyen de (42) en fonction de \mathbf{p} , \mathbf{q} et de $\left| \begin{smallmatrix} \mathbf{H} \\ \mathbf{p} \end{smallmatrix} \right|$, $\left| \begin{smallmatrix} \mathbf{H} \\ \mathbf{q} \end{smallmatrix} \right|$, en faisant suivre cela d'une application des relations (41). En particulier, si dans (43), on pose $\mathbf{g} = \mathbf{H}$, on obtient

$$\dot{\mathbf{H}} = 0. \quad (44)$$

Maintenant que nous avons vérifié la conservation de l'énergie et reconnu que la matrice \mathbf{H} doit être diagonale, l'équation (41) peut être mise sous la forme :

$$h\nu(nm)q(nm) = (H(nn) - H(mm))q(nm)$$

$$h\nu(nm)p(nm) = (H(nn) - H(mm))p(nm),$$

d'où découle la condition de fréquence.

Si maintenant, on prend en considération des fonctions de Hamilton plus générales $\mathbf{H}^* = \mathbf{H}^*(\mathbf{p}\mathbf{q})$, on voit facilement qu'en général, $\dot{\mathbf{H}}^*$ ne s'évanouit plus (des exemples tels que $\mathbf{H}^* = \mathbf{p}^2\mathbf{q}$ révèlent facilement cela). On peut cependant observer que la fonction de Hamilton $\mathbf{H} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}^2\mathbf{q} + \mathbf{q}\mathbf{p}^2)$ amène les mêmes équations du mouvement que H^* et qu'à nouveau, \dot{H} s'évanouit. Par conséquent, on peut exprimer la conservation de l'énergie et les lois de fréquence de la manière suivante : à chaque fonction $\mathbf{H}^* = \mathbf{H}^*(pq)$, on peut assigner une fonction $\mathbf{H} = \mathbf{H}(\mathbf{p}\mathbf{q})$ telle qu'en tant qu'hamiltoniens, \mathbf{H}^* et \mathbf{H} amènent les mêmes équations du mouvement, et que pour ces équations du mouvement, H joue le rôle d'une énergie qui est constante en fonction du temps et qui remplit complètement la condition de fréquence.

En gardant à l'esprit les considérations dont il vient d'être question, il suffit de montrer que la fonction \mathbf{H} à spécifier satisfait non seulement les conditions

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial \mathbf{H}^*}{\partial \mathbf{p}}, \quad \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}} = \frac{\partial \mathbf{H}^*}{\partial \mathbf{q}}, \quad (45)$$

mais qu'elle satisfait également les équations (40). À partir du § 1, la matrice \mathbf{H}^* doit être représentée formellement comme une somme de produits de puissances de \mathbf{p} et \mathbf{q} . À cause de la linéarité des équations (40), (45) en \mathbf{H} , \mathbf{H}^* , on doit simplement spécifier le terme somme commensurable dans \mathbf{H} comme contrepartie de chaque terme somme individuel dans \mathbf{H}^* . Ainsi, il est seulement nécessaire de considérer le cas

$$\mathbf{H}^* = \prod_{j=1}^k (\mathbf{p}^{s_j} \mathbf{q}^{r_j}). \quad (46)$$

Il découle des remarques du § 2 que les équations (45) peuvent être satisfaites en spécifiant que \mathbf{H} est une forme linéaire de ces produits de puissances de \mathbf{p} , \mathbf{q} qui proviennent de \mathbf{H}^* en échangeant cycliquement les facteurs ; ici, la somme des coefficients doit être fixée à l'unité. Il est moins facile de savoir comment ces coefficients doivent être choisis pour que les équations (40) puissent également être satisfaites. Il est possible qu'à ce stade, il suffise de disposer du cas $k = 1$ notamment

$$\mathbf{H}^* = \mathbf{p}^s \mathbf{q}^r. \quad (47)$$

La formule (39) peut être généralisée ¹¹ à

$$\mathbf{p}^m \mathbf{q}^n - \mathbf{q}^n \mathbf{p}^m = m \frac{h}{2\pi i} \sum_{l=0}^{n-1} \mathbf{q}^{n-1-l} \mathbf{p}^{m-1} \mathbf{q}^l. \quad (48)$$

Pour $n = 1$, cela revient à (39) ; en général, (48) découle du fait qu'à cause de (39), on a

$$\mathbf{p}^m \mathbf{q}^{n+1} - \mathbf{q}^{n+1} \mathbf{p}^m = (\mathbf{p}^m \mathbf{q}^n - \mathbf{q}^n \mathbf{p}^m) \mathbf{q} + m \frac{h}{2\pi i} \mathbf{q}^n \mathbf{p}^{m+1}.$$

La nouvelle formule

$$\mathbf{p}^m \mathbf{q}^n - \mathbf{q}^n \mathbf{p}^m = n \frac{h}{2\pi i} \sum_{j=0}^{m-1} \mathbf{p}^{m-1-j} \mathbf{q}^{n-1} \mathbf{p}^j \quad (48')$$

est obtenue en échangeant \mathbf{p} et \mathbf{q} et en inversant le signe de h . La comparaison avec (48) amène

$$\frac{1}{s+1} \sum_{l=0}^s \mathbf{p}^{s-l} \mathbf{q}^r \mathbf{p}^l = \frac{1}{r+1} \sum_{j=0}^r \mathbf{q}^{r-j} \mathbf{p}^s \mathbf{q}^j \quad (49)$$

On énonce maintenant : la matrice H appartenant à H^* telle que donnée par (47) est :

$$H = \frac{1}{s+1} \sum_{l=0}^s \mathbf{p}^{s-l} \mathbf{q}^r \mathbf{p}^l \quad (50)$$

On a seulement besoin de démontrer les équations (40) ; pour y parvenir, on rappelle les dérivées, (18') du § 2.

De (50), on obtient maintenant la relation

$$\mathbf{H}\mathbf{p} - \mathbf{p}\mathbf{H} = \frac{1}{s+1} (\mathbf{q}^r \mathbf{p}^{s+1} - \mathbf{p}^{s+1} \mathbf{q}^r),$$

et selon (48), celle-ci est équivalente à l'équation du bas des équations (40).

De plus, en utilisant (49), on trouve

$$\mathbf{H}\mathbf{q} - \mathbf{q}\mathbf{H} = \frac{1}{r+1} (\mathbf{p}^s \mathbf{q}^{r+1} - \mathbf{q}^{r+1} \mathbf{p}^s),$$

¹¹Une généralisation différente est fournie par les formules

$$\mathbf{p}^m \mathbf{q}^n = \sum_{j=0}^{m,n} j! \binom{m}{j} \binom{n}{j} \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^j \mathbf{q}^{n-j} \mathbf{p}^{m-j},$$

$$\mathbf{q}^n \mathbf{p}^m = \sum_{j=0}^{m,n} j! \binom{m}{j} \binom{n}{j} \left(\frac{-h}{2\pi i} \right)^j \mathbf{p}^{m-j} \mathbf{q}^{n-j},$$

où j va jusqu'au plus petit des deux entiers m, n .

et par (48'), ceci est équivalent à l'équation du haut des équations (40). Cela complète la preuve cherchée.

Alors qu'en mécanique classique, la conservation de l'énergie ($\dot{\mathbf{H}} = 0$) est directement apparente à partir des équations canoniques, la même loi de conservation de l'énergie en mécanique quantique, $\dot{\mathbf{H}} = 0$ est, comme on peut le voir, beaucoup plus profondément cachée sous la surface.

Que la prouvabilité de la conservation de l'énergie à partir des postulats supposés soit loin d'être triviale sera apprécié à sa juste valeur si, en suivant de plus près la méthode de preuve de la théorie classique, on essaie de prouver que \mathbf{H} est constant simplement en évaluant $\dot{\mathbf{H}}$. À cette fin, on doit d'abord exprimer $\dot{\mathbf{H}}$ comme une fonction de \mathbf{p} , \mathbf{q} et de $\dot{\mathbf{p}}$, $\dot{\mathbf{q}}$ à l'aide de (11), (11'), après quoi pour $\dot{\mathbf{p}}$ et $\dot{\mathbf{q}}$, les valeurs $-\partial\mathbf{H}/\partial\mathbf{q}$, $\partial\mathbf{H}/\partial\mathbf{p}$ doivent être introduites. Cela amène $\dot{\mathbf{H}}$ en fonction de \mathbf{p} et \mathbf{q} . L'équation (38) ou les formules notées dans la note de bas de page de l'équation (48), qui ont été dérivées de (38), permettent de convertir cette fonction en une somme de termes du type $\mathbf{a}\mathbf{p}^s\mathbf{q}^r$ et on doit alors démontrer que le coefficient a dans chacun de ces termes s'évanouit. Ce calcul pour le cas le plus général, comme on l'a considéré ci-dessus selon des voies différentes, devient si excessivement compliqué ¹² qu'il semble difficilement faisable. Le fait que néanmoins la conservation de l'énergie et les lois de fréquence puissent être démontrées dans un contexte si général nous semblerait fournir des bases solides pour espérer que cette nouvelle théorie englobe des lois physiques vraiment profondément enracinées.

En conclusion, nous ajoutons un résultat ici qui peut facilement être dérivé des formules de ce paragraphe, et qui est : *les équations (35), (37) peuvent être remplacées par les équations (38) et (44) (avec H représentant l'énergie) ; les fréquences doivent alors être dérivées de la condition de fréquence.*

Dans la suite de cet article, nous allons examiner les applications importantes que ce théorème permet.

CHAPITRE 3. ETUDE DE L'OSCILLATEUR ANHARMONIQUE

L'oscillateur anharmonique, pour lequel

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2}\mathbf{p}^2 + \frac{1}{2}\omega_0^2\mathbf{q}^2 + \frac{1}{3}\lambda\mathbf{q}^3 \quad (51)$$

a déjà été étudié en détail par Heisenberg. Cependant, son étude sera ici renouvelée avec l'objectif de déterminer la solution la plus générale des équations fondamentales dans ce cas. Si les équations de base de la théorie présente sont en effet complètes et ne nécessitent pas d'élément complémentaire, alors les valeurs absolues $|q(nm)|$, $|p(nm)|$ des éléments des matrices q et p doivent être déterminés *de manière unique* par ces équations, et donc il devient important de vérifier cela pour l'équation (51). D'un autre côté, on doit s'attendre à ce qu'une incertitude persiste par rapport aux phases

¹²Pour le cas où $\mathbf{H} = (1/2m)\mathbf{p}^2 + \mathbf{U}(\mathbf{q})$, elle peut être immédiatement menée en utilisant (39').

φ_{nm}, ψ_{nm} , dans les relations

$$q(nm) = |q(nm)|e^{i\varphi_{nm}},$$

$$p(nm) = |p(nm)|e^{i\varphi_{nm}}.$$

Dans la théorie statistique, par exemple dans la théorie des atomes quantifiés avec champs de rayonnement externe, il devient d'une importance fondamentale de connaître sûrement et précisément le degré de cette incertitude.

5. L'oscillateur harmonique

Le point de départ de nos considérations est la théorie de l'oscillateur harmonique ; pour λ petit, on peut regarder le mouvement tel qu'il est exprimée dans l'équation (51) comme une perturbation de l'oscillation harmonique normale d'énergie

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2}\mathbf{p}^2 + \frac{1}{2}\omega_0^2\mathbf{q}^2. \quad (52)$$

Même pour ce simple problème, il est nécessaire d'ajouter des éléments à l'analyse de Heisenberg. Cette dernière utilise des considérations de correspondance pour arriver à des déductions significatives, ainsi qu'à la forme de la solution : notamment, puisque classiquement, seulement une *unique* composante harmonique est présente, Heisenberg sélectionne une matrice qui représente les transitions entre des états adjacents seulement, et qui a donc la forme

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} 0 & q^{(01)} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ q^{(10)} & 0 & q^{(12)} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & q^{(21)} & 0 & q^{(23)} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (53)$$

Nous nous sommes efforcés de construire une théorie qui se suffise à elle-même, sans demander l'aide de la théorie classique sur la base du principe de correspondance. Nous chercherons donc si la forme de la matrice (53) ne peut pas elle-même être dérivée des formules de base ou, si cela s'avère impossible, quels postulats additionnels sont nécessaires.

De ce qui a été énoncé au § 3 en regardant l'invariance par rapport à la permutation des lignes et des colonnes, on peut voir clairement que la forme exacte de la matrice (53) ne peut jamais être déduite des équations fondamentales, puisque si les lignes et les colonnes sont sujettes à la même permutation, les équations canoniques et les conditions quantiques restent invariantes et par cela, on obtient une solution nouvelle et différente. Mais toutes ces solutions diffèrent naturellement seulement dans la notation, i.e. dans la manière dont les éléments sont numérotés. Nous cherchons à prouver qu'avec une renumérotation adéquate de ses éléments, la solution peut toujours être mise sous la forme (53). L'équation du mouvement

$$\ddot{\mathbf{q}} + \omega_0^2\mathbf{q} = 0 \quad (54)$$

est la suivante, pour les éléments :

$$(\nu^2(nm) - \nu_0^2)q(nm) = 0, \quad (55)$$

où

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0, \quad h\nu(nm) = W_n - W_m.$$

À partir de la condition quantique plus forte

$$\mathbf{pq} - \mathbf{qp} = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}, \quad (56)$$

il découle que pour chacun d'entre eux, il doit exister un correspondant n' tel que $q(nn') \neq 0$, puisque s'il y avait une valeur de n pour laquelle tous les $q(nn')$ étaient nuls, alors le $n^{\text{ième}}$ élément diagonal de $\mathbf{pq} - \mathbf{qp}$ serait nul, ce qui contredit la condition quantique. Par conséquent, l'équation (55) implique qu'il existe toujours un n' pour lequel

$$|W_n - W_{n'}| = h\nu_0.$$

Mais puisque nous avons supposé dans nos principes de base que lorsque $n \neq m$, les énergies sont toujours inégales ($W_n \neq W_m$), il en découle qu'au plus *deux* tels indices n' et n'' peuvent exister, car les $W_{n'}$, $W_{n''}$ correspondant sont solutions de l'équation quadratique

$$(W_n - x)^2 = h^2\nu_0^2;$$

et si en effet deux tels indices n' , n'' existent, il en découle que les fréquences correspondantes doivent être reliées de la façon suivante :

$$\nu(nn') = -\nu(nn''). \quad (57)$$

Maintenant, de (56), on obtient

$$\sum_k \nu(kn)|q(nk)|^2 = \nu(n'n)\{|q(nn')|^2 - |q(nn'')|^2\} = h/8\pi^2, \quad (58)$$

et l'énergie (52) qui en découle est

$$\begin{aligned} H(nm) &= \frac{1}{2} \times 4\pi^2 \sum_k \{-\nu(nk)\nu(km)q(nk)q(km) + \nu_0^2 q(nk)q(km)\} \\ &= 2\pi^2 \sum_k q(nk)q(km)\{\nu_0^2 - \nu(nk)v(km)\}. \end{aligned}$$

En particulier, pour $m = n$, on a

$$H(nn) = W_n = 4\pi^2\nu_0^2(|q(nn')|^2 + |q(nn'')|^2). \quad (59)$$

De plus, on peut maintenant distinguer trois cas possibles :

- (a) aucun n'' n'existe et on a $W_{n'} > W_n$;
- (b) aucun n'' n'existe et on a $W_{n'} < W_n$;
- (c) n'' existe.

Dans le cas (b), on considère maintenant n' à la place de n ; lui appartiennent au plus deux indices $(n')'$ et $(n')''$ et parmi eux deux, l'un doit être égal à n . On revient par cela à l'un des cas (a) ou (c) et on peut omettre de considérer le cas (b).

Dans le cas (a), $\nu(n'n) = +\nu_0$ et de (58), il découle que

$$\nu_0 |q(nn')|^2 = h/8\pi^2, \quad (60)$$

et donc de (59) que

$$W_n = H(nn) = 4\pi^2 \nu_0^2 |q(nn')|^2 = \frac{1}{2} \nu_0 h.$$

À cause de la supposition que $W_n \neq W_m$ pour $n \neq m$, il existe au plus un indice $n = n_0$ pour lequel le cas (a) s'applique.

Si un tel n_0 existe, on peut trouver une série de nombres $n_0, n_1, n_2, n_3, \dots$, tels que $(n_k)' = n_{k+1}$ et $W_{k+1} > W_k$. Alors, invariablement, $(n_{k+1})'' = n_k$. Par conséquent, pour $k > 0$, les équations (58) et (59) donnent

$$H(n_k n_k) = 4\pi^2 \nu_0^2 \{ |q(n_k, n_{k+1})|^2 + |q(n_k, n_{k-1})|^2 \}, \quad (61)$$

$$\frac{1}{2} h = 4\pi^2 \nu_0 \{ |(n_k, n_{k+1})|^2 - |q(n_k, n_{k-1})|^2 \}. \quad (62)$$

De (60) et (62), il découle que

$$|q(nk, n_{k+1})|^2 = \frac{h}{8\pi^2 \nu_0} (k+1). \quad (63)$$

et donc, de (61), que

$$W_{n_k} = H(n_k, n_k) = \nu_0 h \left(k + \frac{1}{2} \right). \quad (64)$$

Maintenant, nous avons encore à vérifier s'il est possible qu'il n'y ait aucune valeur de n pour laquelle le cas (a) s'applique. En commençant à partir d'un n_0 arbitraire, on peut alors construire $n'_0 = n$, et $n''_0 = n_{-1}$ et pour chacun de ces derniers, écrire $n'_1 = n_2$, $n''_1 = n_0$ et $n'_{-1} = n_0$, $n''_{-1} = n_{-2}$ etc. De cette façon, on obtient une série de nombres $, n_{-2}, n_{-1}, n_0, n_1, n_2, \dots$, et les équations (61), (62) sont vérifiées pour tout k entre $-\infty$ et $+\infty$. Mais ceci est impossible, puisque par (62), les quantités $x_k = |q(n_{k+1}, n_k)|^2$ forment une série de nombres équidistants, et puisqu'ils sont positifs, il doit y avoir un nombre inférieur à tous les autres. L'indice correspondant peut alors être

désigné comme étant n_0 et on revient alors au cas précédent donc ici aussi, les formules (63), (64) s'appliquent.

On peut également voir de plus que tout nombre n peut être contenu dans les nombres n_k , puisque sinon, on pourrait construire une nouvelle série (65) en procédant à partir de n , et dans ce cas aussi, cette formule (60) serait à nouveau vérifiée. Les termes du début de chacune des deux séries auraient alors la même valeur $W_n = H(nn)$, ce qui est impossible.

Cela prouve que les indices $0, 1, 2, 3, \dots$ peuvent être réarrangés en une nouvelle séquence $n_0, n_1, n_2, n_3, \dots$ telle que les formules (63), (64) s'appliquent : avec ces nouveaux indices, la solution prend alors la forme (53) de Heisenberg. Donc, celle-ci apparaît comme la “forme normale” de la solution générale. En vertu de (64), elle possède la propriété que

$$W_{n_{k+1}} > W_{n_k}. \quad (65)$$

Si, inversement, on suppose que $W_n = H(nn)$ devrait toujours croître en fonction de n , alors il en découle nécessairement que $n_k = k$; ce principe établit donc uniquement la forme normale de la solution. Mais par là, la notation seule devient fixée et le calcul est plus transparent : rien de nouveau n'est ajouté *physiquement*.

C'est ici que réside la grande différence entre la méthode présentée ici et les méthodes semi-classiques de détermination des états stationnaires, qui avaient été utilisées précédemment. Les orbites calculées classiquement se mélangent continuellement les unes dans les autres ; par conséquent, les orbites quantiques sélectionnées lors d'une étape ultérieure ont une séquence particulière dès le début. La nouvelle mécanique se présente comme une théorie principalement continue en ceci qu'ici, il n'est pas question d'une série d'états quantiques définis par le processus physique, mais plutôt de nombres quantiques qui ne sont en effet rien de plus que des indices qui permettent de distinguer ce qui peut être ordonné et normalisé selon un quelconque point de vue pratique quel qu'il soit (par exemple, selon l'énergie croissante W_n).

6. L'oscillateur anharmonique

Les équations du mouvement,

$$\ddot{\mathbf{q}} + \omega_0^2 \mathbf{q} + \lambda \mathbf{q}^2 = 0, \quad (66)$$

avec la condition quantique, amènent au système suivant d'équations pour les éléments :

$$\begin{aligned} (\omega_0^2 - \omega^2(nm))q(nm) + \lambda \sum_k q(nk)q(km) &= 0 \\ \sum_k \omega(nk)q(nk)q(kn) &= -h/4\pi. \end{aligned} \quad (67)$$

On introduit les développements en série

$$\begin{aligned}\omega(nm) &= \omega^0(nm) + \lambda\omega^{(1)}(nm) + \lambda^2\omega^{(2)}(nm) + \dots \\ q(nm) &= q_0(nm) + \lambda q^{(1)}(nm) + \lambda^2 q^{(2)}(nm) + \dots\end{aligned}\tag{68}$$

pour chercher la solution.

Quand $\lambda = 0$, on a le cas de l'oscillateur harmonique considéré dans la section précédente ; on écrit la solution (53) sous la forme

$$q^0(nm) = a_n \delta_{n,m-1} + \overline{a_m} \delta_{n-1,m},\tag{69}$$

où le symbole $\overline{}$ dénote la valeur conjuguée complexe. Si l'on construit le carré ou bien les puissances supérieures de la matrice $q^0 = (q^0(nm))$, on obtient des matrices de forme similaire, qui sont composées de sommes de termes

$$(\xi)_{nm}^{(p)} = \xi_n \delta_{n,m-p} + \overline{\xi_m} \delta_{n-p,m}.\tag{70}$$

Cela nous encourage à essayer une solution de la forme

$$\begin{aligned}q^0(nm) &= (a)_{nm}^{(1)}, \\ q^{(1)}(nm) &= (x)_{nm}^0 + (x')_{nm}^{(2)}, \\ q^{(2)}(nm) &= (y)_{nm}^{(1)} + (y')_{nm}^{(3)}, \\ &\dots\dots\dots\end{aligned}\tag{71}$$

les valeurs paires et impaires de l'indice n alternant. Si on insère cela effectivement dans les équations d'approximation

$$\lambda : \left\{ \begin{array}{l} (\omega_0^2 - \omega^0(nm)^2)q^{(1)}(nm) - 2\omega^0(nm)\omega^{(1)}(nm)q^0(nm) \\ \quad + \sum_k q^0(nk)q^0(km) = 0, \\ \sum_k \{ \omega^0(nk)(q^0(nk)q^{(1)}(kn) + q^{(1)}(nk)q^0(kn)) \\ \quad + \omega^{(1)}(nk)q^0(nk)q^0(kn) \} = 0, \end{array} \right.\tag{72}$$

$$\lambda^2 : \left\{ \begin{array}{l} (\omega_0^2 - \omega^0(nm)^2)q^{(2)}(nm) - 2\omega^0(nm)\omega^{(1)}(nm)q^{(1)}(nm) \\ \quad - (\omega^{(1)}(nm)^2 + 2\omega^0(nm)\omega^{(2)}(nm))q^0(nm) \\ \quad + \sum_k q^0(nk)q^{(1)}(km) + q^{(1)}(nk)q^0(km) = 0, \\ \\ \sum_k \{ \omega^0(nk)(q^0(nk)q^{(2)}(km) + q^{(1)}(nk)q^{(1)}(km) \\ \quad + q^{(2)}(nk)q^0(km)) + \omega^{(1)}(nk)(q^0(nk)q^{(1)}(km) \\ \quad + q^{(1)}(nk)q^0(km)) + \omega^{(2)}(nk)q^0(nk)q^0(km) \} = 0, \end{array} \right. \quad (73)$$

et si on note la règle de multiplication

$$\begin{aligned} \sum_k \Omega_{nkm} (\xi)_{nk}^{(p)} (\eta)_{km}^{(q)} &= \Omega_{n,n+p,n+p+q} \xi_n \eta_{n+p} \delta_{n,m-p-q} \\ &+ \Omega_{n,n+p,n+p-q} \xi_n \bar{\eta}_{n+p-q} \delta_{n,m-p+q} \\ &+ \Omega_{n,n-p,n-p+q} \bar{\xi}_{n-p} \eta_{n-p} \delta_{n,m+p-q} \\ &+ \Omega_{n,n-p,n-p-q} \bar{\xi}_{n-p} \bar{\eta}_{n-p-q} \delta_{n,m+p+q}, \end{aligned} \quad (74)$$

on voit, en rendant chacun des facteurs de $\delta_{n,m-s}$ comme valant individuellement zéro, que par la substitution (71), toutes les conditions peuvent en fait être satisfaites et que les termes plus élevés dans (71) s'évanouiront également.

En détail, le calcul amène aux faits suivants :

La première des équations (72) donne, après substitution des expressions (71),

$$\left. \begin{array}{l} 2\omega_0^2 x_n + |a_n|^2 + |a_{n-1}|^2 = 0, \\ -3\omega_0^2 x'_n + a_n a_{n+1} = 0, \\ \omega_{n,n-1}^{(1)} = 0 \end{array} \right\} \quad (75)$$

et la seconde équation est également satisfaite. On a donc

$$\left. \begin{array}{l} x_n = -\frac{|a_n|^2 + |a_{n-1}|^2}{2\omega_0^2} \\ x'_n = \frac{a_n a_{n+1}}{3\omega_0^2} \end{array} \right\} \quad (76)$$

La première des équations (73) amène

$$\left. \begin{aligned} 2\omega_0 a_n \omega_{n,n+1}^{(2)} + 2a_n x_{n+1} + 2a_n x_n + \bar{a}_{n-1} x'_{n-1} + \bar{a}_{n+1} x'_n &= 0, \\ -8\omega_0^2 y'_n + a_n x'_{n+1} + a_{n+2} x'_n &= 0, \\ \omega_{n,n-2}^{(1)} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

alors que la seconde équation n'est pas satisfaite quant à elle, mais elle fournit une relation à partir de laquelle y_n peut être déterminée :

$$a_n \bar{y}_n + \bar{a}_n y_n - a_{n-1} \bar{y}_{n-1} - \bar{a}_{n-1} y_{n-1} + 2|x'_n|^2 - 2|x'_{n-2}|^2 - \frac{\omega_{n,n+1}^{(2)}}{\omega_0} |a_n|^2 - \frac{\omega_{n,n-1}^{(2)}}{\omega_0} |a_{n-1}|^2 = 0. \quad (78)$$

La solution est :

$$\left. \begin{aligned} \omega_{n,n+1}^{(2)} &= \frac{1}{3\omega_0^3} (|a_{n+1}|^2 + |a_{n-1}|^2 + 3|a_n|^2), \\ y'_n &= \frac{1}{12\omega_0^4} a_n a_{n+1} a_{n+2}. \end{aligned} \right\} \quad (79)$$

De plus, si, à des fins de concision, on introduit

$$\eta_n = a_n \bar{y}_n + \bar{a}_n y_n, \quad (80)$$

alors les η sont déterminés par l'équation

$$\eta_n - \eta_{n-1} = \frac{1}{\omega_0^4} (|a_n|^4 - |a_{n-1}|^4 + \frac{1}{9} |a_n|^2 |a_{n+1}|^2 - \frac{1}{9} |a_{n-1}|^2 |a_{n-2}|^2). \quad (81)$$

Les expressions (76) et (79) montrent que les quantités x_n, x'_n, y'_n peuvent être exprimées par les solutions des approximations a_n à l'ordre 0. Donc, leurs phases sont déterminées par celles de l'oscillateur harmonique. Pour les quantités y_n , la situation semble différente, puisque, même si les η_n peuvent être déterminés de façon unique à partir de (81), les y_n ne peuvent pas être obtenus absolument à partir de (80). Il est probable que l'approximation de l'ordre plus grand suivant fournisse une équation auxiliaire permettant de déterminer les y_n . On doit laisser cette question ouverte ici mais l'on aimerait souligner son importance en tant que point de principe, en ce qui concerne la complétude de la théorie dans son ensemble. Toutes les questions statistiques dépendent finalement invariablement du fait de savoir si notre supposition, qu'il y ait *une* phase $q(nm)$ dans chaque ligne (ou dans chaque colonne) de la matrice qui reste indéterminée, est valide ou pas.

En conclusion, nous présentons les formules explicites qui sont obtenues en substituant la solution de l'oscillateur harmonique trouvée précédemment (§ 5). En forme normale, par (63), cela devient :

$$a_n = \sqrt{C(n+1)} e^{i\varphi_n}, \quad C = h/4\pi\omega_0 = h/8\pi^2\nu_0. \quad (82)$$

Par conséquent, en utilisant (76), (79), (81), on obtient

$$\left. \begin{aligned} x_n &= -\frac{C}{2\omega_0^2}(2n+1), \\ x'_n &= \frac{C}{3\omega_0^2}\sqrt{(n+1)(n+2)}e^{i(\varphi_n+\varphi_{n+1})} \\ y'_n &= \frac{\sqrt{C^3}}{12\omega_0^4}\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}e^{i(\varphi_n+\varphi_{n+1}+\varphi_{n+2})} \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

$$\left. \begin{aligned} \omega_{n,n-1}^{(1)} &= 0, & \omega_{n,n-2}^{(1)} &= 0, \\ \omega_{n,n-1}^{(2)} &= -\frac{5C}{3\omega_2^3}n; \end{aligned} \right\} \quad (84)$$

c'est à dire,

$$\begin{aligned} \eta_n - \eta_{n-1} &= \frac{11C^2}{9\omega_0^4}(2n+1), \\ \eta_n &= a_n\bar{y}_n + \bar{a}_ny_n = \frac{11C^2}{9\omega_0^4}(n+1)^2. \end{aligned}$$

Si on pose $y_n = |y_n|e^{i\varphi_n}$, alors

$$|y_n| \cos(\varphi_n - \psi_n) = \frac{\eta_n}{2|a_n|} = \frac{11\sqrt{C^3}}{18\omega_0^4}\sqrt{n+1}^3. \quad (85)$$

Dans cette approximation, y_n ne peut pas être précisé davantage que cela.

Pourtant, on aimerait écrire les équations finales quand on fait la supposition que $\psi_n = \varphi_n$. On obtient ceci (aux termes d'ordre supérieur au second ordre en fonction de λ près) :

$$\left. \begin{aligned} \omega(n, n-1) &= \omega_0 - \lambda^2 \frac{5C}{3\omega_0^3}n + \dots, \\ \omega(n, n-2) &= 2\omega_0 + \dots; \end{aligned} \right\} \quad (86)$$

$$\left. \begin{aligned}
q(n, n) &= -\lambda \frac{C}{\omega_0^2} (2n + 1) + \dots, \\
q(n, n - 1) &= \sqrt{Cn} e^{i\varphi_{n-1}} \left(1 + \lambda^2 \frac{11Cn}{18\omega_0^4} + \dots \right), \\
q(n, n - 2) &= \lambda \frac{C}{3\omega_0^2} \sqrt{n(n-1)} e^{i(\varphi_{n-1} + \varphi_{n-2})} + \dots, \\
q(n, n - 3) &= \lambda^2 \frac{\sqrt{C^3}}{12\omega_0^4} \sqrt{n(n-1)(n-2)} e^{i(\varphi_{n-1} + \varphi_{n-2} + \varphi_{n-3})} + \dots
\end{aligned} \right\} \quad (87)$$

On a également calculé l'énergie directement et déduit la formule suivante :

$$W_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) - \lambda^2 \frac{5C^2}{3\omega_0^2} \left(n(n+1) + \frac{17}{30} \right) + \dots \quad (88)$$

L'équation de fréquence est effectivement satisfaite, puisque, en utilisant (82), on a

$$\begin{aligned}
W_n - W_{n-1} &= h\nu_0 - \lambda^2 \frac{2C^2}{\omega_0^2} n + \dots = \frac{h}{2\pi} \omega(n, n-1), \\
W_n - W_{n-2} &= 2h\nu_0 + \dots = \frac{h}{2\pi} \omega(n, n-2).
\end{aligned}$$

Avec la formule (88), on peut observer que, déjà dans les termes d'ordre inférieur, il survient un écart à la théorie classique, qui peut être éliminé en introduisant un nombre quantique "demi-entier", $n' = n + 1/2$. Cela a déjà été remarqué par Heisenberg. Accessoirement, nos expressions $\omega(n, n-1)$, données par (86), sont *en parfait accord* avec les fréquences classiques, à tout point de vue. À titre de comparaison, on note l'énergie classique comme étant ¹³

$$W_n^{(cl)} = h\nu_0 n - \lambda^2 \frac{5C^2}{3\omega_0^2} n^2 + \dots,$$

et ainsi, la fréquence classique est :

$$\begin{aligned}
\omega_{cl} &= \frac{1}{h} \frac{\partial W_n^{(cl)}}{\partial n} = h\nu_0 - \lambda^2 \frac{5C^2}{3\omega_0^2} n + \dots \\
&= \omega_{qu}(n, n-1) = \frac{1}{h} (W_n^{(qu)} - W_{n-1}^{(qu)}).
\end{aligned}$$

Nous avons, finalement, vérifié que l'expression (88) peut également être dérivée de la formule de perturbation de Kramers-Born (à une constante additive près).

¹³Voir M. Born, *Atommechanik* (Berlin, 1925), Chapitre 4, § 42, p. 294 ; on doit poser $a = \frac{1}{3}$ dans la formule (6) pour obtenir un accord avec le traitement présent.