

Les équations fondamentales de la mécanique quantique

P. A. M. Dirac¹

1. Introduction

Il est bien connu que les faits expérimentaux de la physique atomique nécessitent de partir d'une théorie classique de l'électrodynamique pour décrire les phénomènes atomiques. Ce point de départ prend la forme, dans la théorie de Bohr, de suppositions particulières sur l'existence d'états stationnaires d'un atome, états dans lesquels il ne rayonne pas, et de certaines règles, appelées les conditions quantiques, qui fixent les états stationnaires et les fréquences des radiations émises durant les transitions entre états. Ces suppositions sont assez étranges à la théorie classique, mais elles ont eu du succès dans l'interprétation d'un domaine restreint des phénomènes atomiques. La seule manière dont la théorie classique est utilisée alors, c'est d'abord en faisant une première supposition que les lois classiques sont vérifiées pour la description du mouvement dans les états stationnaires, et ensuite en faisant une seconde supposition, appelée principe de correspondance, que la théorie classique donne les bons résultats dans le cas limite, lorsque l'action par cycle du système est grande comparée à la constante de Planck h , ainsi que dans certains autres cas particuliers.

Dans un article récent ², Heisenberg a avancé une nouvelle théorie qui suggère que ce ne sont pas les équations de la mécanique classique, qui en aucune manière ne sont en faute, mais plutôt les opérations mathématiques par lesquels les résultats physiques sont déduits d'elles, qu'il faut modifier. *Toute* l'information fournie par la théorie classique peut ainsi être utilisée dans la nouvelle théorie.

2. Algèbre quantique

Considérons un système dynamique non dégénéré de périodicités multiples à u degrés de liberté, défini par des équations reliant les coordonnées et les coefficients différentiels en fonction du temps. On peut résoudre le problème dans la théorie classique de la façon suivante. Supposons que chacune des coordonnées x puisse être développée sous la forme d'une série de Fourier multiple selon le temps, t , ainsi,

$$x = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_u} x(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_u) \exp i(\alpha_1 \omega_1 + \alpha_2 \omega_2 + \dots + \alpha_u \omega_u)t = \sum_{\alpha} x_{\alpha} \exp i(\alpha \omega)t,$$

disons, pour être bref. Substituons ces valeurs dans les équations du mouvement, et rendons égaux les coefficients des deux côtés pour chaque terme harmonique. Les équations obtenues de cette manière (qu'on appellera les équations A) détermineront chacune des amplitudes x_{α} et fréquences $(\alpha \omega)$, (les fréquences étant mesurées en radians par unité de temps). La solution ne sera pas unique. Il y aura une infinité u -pliée de solutions, qui peuvent être étiquetées en prenant pour amplitudes

Traduction : Denise Vella-Chemla, janvier 2025.

¹Reçu le 7 novembre 1925.

Note de l'éditeur. Cet article a été publié comme Proc. Roy. Soc. A 109 (1926) 642-653. À ce moment-là, le Professeur Dirac était étudiant senior de Recherche de 1851 au Lycée St. John, à Cambridge. L'article a été communiqué par R. H. Fowler, F.R.S.

²Heisenberg, Zs. 1. Phys. 33 (1925) 879.

et fréquences des fonctions de u constantes $\kappa_1 \dots \kappa_u$. Chaque x_α et $(\alpha\omega)$ est maintenant une fonction de deux ensembles de nombres, les α et les κ , et peut s'écrire $x_{\alpha\kappa}, (\alpha\omega)_\kappa$.

Dans la solution quantique du problème, selon Heisenberg, on continue de supposer que chaque coordonnée peut être représentée par des composantes harmoniques de la forme $\exp i\omega t$, l'amplitude et la fréquence de chacune de ces composantes dépendant de deux ensembles de nombres $n_1 \dots n_u$ et $m_1 \dots m_u$, dans ce cas tous entiers, et s'écrivant $x(nm), \omega(nm)$. Les différences $n_r - m_r$ correspondent aux précédents α_r , mais ni les n ni n'importe quelle fonction des n et des m ne joue le rôle des précédents κ pour exprimer à quelle solution chaque composante harmonique particulière appartient. On ne peut pas, par exemple, prendre ensemble toutes les composantes pour lesquelles n a un ensemble de valeurs données, et dire que celles-ci par elles-mêmes forment une solution complète des équations du mouvement. Les solutions quantiques sont toutes corrélées entre elles, et doivent être considérées comme un tout. L'effet de cela, mathématiquement, est que, alors que dans la théorie classique, chacune des équations A est une relation entre des amplitudes et des fréquences ayant un ensemble particulier de κ , les amplitudes et les fréquences intervenant dans une équation A quantique n'ont pas un ensemble particulier de valeurs pour les n , ou pour n'importe quelle fonction des n et des m , mais ont leurs n et leurs m reliés d'une manière particulière, qui apparaîtra ultérieurement.

Dans la théorie classique, on a cette relation évidente

$$(\alpha\omega)_\kappa + (\beta\omega)_\kappa = (\alpha + \beta, \omega)_\kappa.$$

En suivant Heisenberg, on suppose que la relation quantique de la théorie quantique est

$$\omega(n, n - \alpha) + \omega(n - \alpha, n - \alpha - \beta) = \omega(n, n - \alpha - \beta)$$

ou

$$(1) \quad \omega(nm) + \omega(mk) = \omega(nk)$$

Cela signifie que $\omega(nm)$ est de la forme $\Omega(n) - \Omega(m)$, les Ω étant des niveaux de fréquence. Dans la théorie de Bohr, il y aurait $2\pi/h$ fois les niveaux d'énergie, mais nous n'avons pas besoin de supposer cela.

Dans la théorie classique, on peut multiplier deux composantes harmoniques reliées au même ensemble de κ , comme suit :

$$[a_{\alpha\kappa} \exp i(\alpha\omega)_\kappa t][b_{\beta\kappa} \exp i(\beta\omega)_\kappa t] = (ab)_{\alpha+\beta, \kappa} \exp i(\alpha + \beta, \omega)_\kappa t$$

où

$$(ab)_{\alpha+\beta, \kappa} = a_{\alpha\kappa} b_{\beta\kappa}.$$

D'une manière correspondant à celle-ci, dans la théorie quantique, on peut multiplier une composante (nm) et une composante (mk)

$$[a(nm) \exp i\omega(nm)t][b(mk) \exp i\omega(mk)t] = ab(nk) \exp i\omega(nk)t$$

où

$$ab(nk) = a(nm)b(mk)$$

On est ainsi amené à considérer le produit des amplitudes d'une composante (nm) et d'une composante (mk) comme une amplitude (nk) . Ceci, avec la règle que seulement les amplitudes reliées à la même paire d'ensembles de nombres peuvent être ajoutées dans une équation A, remplace la règle classique que toutes les amplitudes apparaissant dans une équation A ont le même ensemble de κ .

Nous sommes maintenant en mesure d'effectuer les opérations algébriques ordinaires sur les variables quantiques. La somme de x et y est déterminée par les équations

$$(2) \quad \{x + y\}(nm) = x(nm) + y(nm)$$

et le produit par

$$xy(nm) = \sum_k x(nk)y(km)$$

similaire au produit classique

$$(xy)_{\alpha\kappa} = \sum_r x_{r\kappa}y_{\alpha-r,\kappa}.$$

Une différence importante advient maintenant entre les deux algèbres. En général

$$xy(nm) \neq yx(nm)$$

et la multiplication quantique n'est pas commutative, bien que, comme on le vérifie aisément, elle est associative et distributive. On appellera produit de Heisenberg de x et y la quantité de composantes $xy(nm)$ définie par (2), et on l'écrira simplement xy . À chaque fois que deux quantités apparaissent multipliées l'une par l'autre, on doit les comprendre comme multipliées par le produit de Heisenberg. La multiplication ordinaire est, bien sûr, impliquée dans les produits des amplitudes et des fréquences et dans celle des autres quantités qui sont reliées à des ensembles de n lorsque cela est explicitement énoncé.

La réciproque d'une quantité quantique x peut être définie par l'une ou l'autre des relations

$$(3) \quad 1/x \cdot x = 1 \quad \text{ou} \quad x \cdot 1/x = 1.$$

Ces deux équations sont équivalentes, puisque si on multiplie les deux côtés de la première par x à gauche et si on la divise par x à droite, on obtient la seconde. De façon similaire, la racine carrée de x peut être définie par

$$(4) \quad \sqrt{x} \cdot \sqrt{x} = x.$$

Le fait qu'il devrait toujours y avoir des solutions à (3) et (4) n'est pas évident. En particulier, on devrait introduire des sous-harmoniques, i.e. des nouveaux niveaux intermédiaires de fréquences, pour exprimer \sqrt{x} . On peut éviter ces difficultés en rationalisant et en multipliant chaque équation avant de l'interpréter dans la théorie quantique et d'obtenir les équations A à partir d'elle.

Nous sommes maintenant en mesure de traiter chacune des équations du mouvement du système dans la théorie quantique, si l'on est capable de décider de l'ordre correct des quantités dans chacun des produits. Toute équation déduisible des équations du mouvement par des processus algébriques n'impliquant pas l'échange des facteurs d'un produit, et par différentiation et intégration par rapport à t , peut également être prise en compte par la théorie quantique. En particulier, l'équation de l'énergie doit donc être laissée de côté.

Les équations du mouvement ne suffisent pas à résoudre le problème quantique. Dans la théorie classique, les équations du mouvement ne déterminent pas les $x_{\alpha\kappa}$, $(\alpha\omega)_{\kappa}$ comme des fonctions des κ à moins que l'on ne suppose quelque chose à propos des κ qui permette de les définir. On pourrait, si on le souhaitait, compléter la solution en choisissant les κ de telle façon que $\partial E/\partial\kappa_r = \omega_r/2\pi$, où E est l'énergie du système, ce qui rendrait les κ_r égaux aux variables d'action J_r . Il doit y avoir des équations correspondant de la théorie quantique, et elles constituent les conditions quantiques.

3. Différentiation quantique

Jusqu'à présent, la seule différentiation qu'on a considérée dans la théorie quantique est celle par rapport au temps t . On va maintenant déterminer la forme de l'opération quantique la plus générale d/dv qui satisfait les lois et

$$(I) \quad \frac{d}{dv}(x + y) = \frac{d}{dv}(x) + \frac{d}{dv}(y)$$

et

$$(II) \quad \frac{d}{dv}(xy) = \frac{d}{dv}x \cdot y + x \frac{d}{dv}(y)$$

(Notons que l'ordre de x et y est préservé dans la dernière équation).

La première de ces lois nécessite que les amplitudes des composantes de dx/dv soient des fonctions linéaires de celles des x , i.e.,

$$(5) \quad dx/dv(nm) = \sum_{nm} a(nm; n'm')x(n'm').$$

Il y a un coefficient $a(nm; n'm')$ pour chacun des quatre ensembles de valeurs entières pour les n , les m , les n' et les m' . La seconde loi impose des conditions sur les a . Substituons pour les coefficients différentiels dans II leurs valeurs selon (5) et rendons les composantes (nm) égales des deux côtés. Le résultat est

$$\sum_{n'm'k} a(nm; n'm')x(n'k)y(km') = \sum_{kn'k'} a(nk; n'k')x(n'k')y(km) + \sum_{kk'm} x(nk)a(km; k'm')y(k'm').$$

Cela doit être vrai pour toutes les valeurs des amplitudes de x et y , de telle façon que nous pouvons rendre égaux les coefficients of $x(n'k)y(k'm')$ des deux côtés. En utilisant le symbole δ_{mn} pour avoir comme valeur 1 quand $m = n$ (i.e., quand chaque $m_r = n_r$) et zéro quand $m \neq n$, on obtient

$$\delta_{kk'}a(nm; n'm') = \delta_{mm'}a(nk'; n'k) + \delta_{nn'}a(km; k'm').$$

Pour aller plus avant, on doit considérer les cas différents d'égalité et d'inégalité entre les kk' , les mm' et les nn' .

Prenons d'abord le cas où $k = k'$, $m \neq m'$, $n \neq n'$. Cela donne

$$a(nm; n'm') = 0$$

Par conséquent, tous les $a(nm; n'm')$ s'évanouissent, exceptés ceux pour lesquels soit $n = n'$ soit $m = m'$ (soit les deux). Les cas $k \neq k', m = m', n \neq n'$ et $k \neq k', m \neq m', n = n'$ ne nous donnent rien de plus. Maintenant prenons le cas $k = k', m = m', n \neq n'$. Cela donne

$$a(nm; n'm) = a(nk; n'k).$$

Par conséquent, $a(nm; n'm)$ est indépendant de m pourvu que $n \neq n'$. De façon similaire, le cas $k = k', m \neq m', n = n'$ nous dit que $a(nm; nm')$ est indépendant de n pourvu que $m \neq m'$. Le cas $k \neq k', m = m', n = n'$ donne maintenant

$$a(nk'; nk) + a(km; k'm) = 0$$

On peut ajouter ces résultats en posant

$$(6) \quad a(nk'; nk) = a(kk') = -a(km; k'm)$$

si $k \neq k'$. Les deux symboles en indices $a(kk')$ dépendent, bien sûr, seulement des deux ensembles d'entiers k et k' . Le seul cas restant est $k = k', m = m', n = n'$ qui donne

$$a(nm; nm) = a(nk; nk) + a(km; km)$$

Cela signifie qu'on peut poser

$$(7) \quad a(nm; nm) = a(mm) - a(nn)$$

L'équation (7) complète l'équation (6) en définissant $a(kk')$ quand $k = k'$. L'équation (5) se réduit maintenant à

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dv}(nm) &= \sum_{m' \neq m} a(nm; nm')x(nm') + \sum_{n' \neq n} a(nm; n'm)x(n'm) + a(nm; nm)x(nm) \\ &= \sum_{m' \neq m} a(m'm)x(nm') - \sum_{n' \neq n} na(nn')x(n'm) + \{a(mm) - a(nn)\}x(nm) \\ &= \sum_k \{x(nk)a(km) - a(nk)x(km)\}. \end{aligned}$$

Par conséquent

$$(8) \quad dx/dv = xa - ax$$

Ainsi, l'opération la plus générale qui satisfait les lois I et II qu'on peut effectuer sur une variable quantique est celle de prendre la différence de ses produits de Heisenberg avec une autre variable

quantique. On voit facilement qu'on ne peut pas en général changer l'ordre des différentiations, i.e.,

$$\frac{d^2x}{du\,dv} \neq \frac{d^2x}{dv\,du}$$

Comme exemple de différentiation quantique, on peut prendre le cas dans lequel (a) est une constante, de telle façon que $a(nm) = 0$, excepté lorsque $n = m$. On obtient

$$dx/dv(nm) = x(nm)a(mm) - a(nn)x(nm)$$

En particulier, si $a(mm) = \Omega(m)$, le niveau de fréquence précédemment introduit, on a

$$dx/dv(nm) = i\omega(nm)x(nm)$$

et notre différentiation par rapport à v devient une différentiation ordinaire par rapport à t .

4. Les conditions quantiques

Nous allons maintenant considérer à quelle expression $(xy - yx)$ correspond dans la théorie classique. Pour faire cela, supposons que $x(n, n - \alpha)$ varie seulement lentement en fonction des n , les n étant de grands nombres et les α étant de petits nombres, de telle manière qu'on peut poser

$$x(n, n - \alpha) = x_{\alpha\kappa}$$

où $\kappa_r = n_r h$ ou $(n_r + \alpha_r)h$, ces conditions étant pratiquement équivalentes. On a maintenant

$$\begin{aligned} & x(n, n - \alpha)y(n - \alpha, n - \alpha - \beta) - y(n, n - \beta)x(n - \beta, n - \alpha - \beta) \\ &= \{x(n, n - \alpha) - x(n - \beta, n - \beta - \alpha)\}y(n - \alpha, n - \alpha - \beta) \\ (9) \quad & - \{y(n, n - \beta) - y(n - \alpha, n - \alpha - \beta)\}x(n - \beta, n - \alpha - \beta) \\ &= h \sum_r \left\{ \beta_r \frac{\partial x_{\alpha\kappa}}{\partial \kappa_r} y_{\beta\kappa} - \alpha_r \frac{\partial y_{\beta\kappa}}{\partial \kappa_r} x_{\alpha\kappa} \right\}. \end{aligned}$$

Maintenant

$$2\pi i \beta_r y_\beta \exp i(\beta\omega)t = \frac{\partial}{\partial w_r} \{y_\beta \exp i(\beta\omega)t\},$$

où les w_r sont les variables angulaires, égales $\omega_r t / 2\pi$. Par conséquent, la composante (nm) de $(xy - yx)$ correspond dans la théorie classique à

$$\begin{aligned} & \frac{ih}{2\pi} \sum_{\alpha+\beta=n-m} \sum_r \left\{ \frac{\partial}{\partial \kappa_r} \{x_\alpha \exp i(\alpha\omega)t\} \frac{\partial}{\partial w_r} \{y_\beta \exp i(\beta\omega)t\} \right. \\ & \quad \left. - \frac{\partial}{\partial \kappa_r} \{y_\beta \exp i(\beta\omega)t\} \frac{\partial}{\partial w_r} \{x_\alpha \exp i(\alpha\omega)t\} \right\} \end{aligned}$$

ou $(xy - yx)$ lui-même correspond à

$$-\frac{i\hbar}{2\pi} \sum_r \left\{ \frac{\partial x}{\partial \kappa_r} \frac{\partial y}{\partial} w_r - \frac{\partial y}{\partial \kappa_r} \frac{\partial x}{\partial w_r} \right\}.$$

si on rend les κ_r égaux aux variables d'action J_r , ceci devient $i\hbar/2\pi$ fois l'expression du crochet de Poisson (ou de Jacobi)

$$[x, y] = \sum_r \left\{ \frac{\partial x}{\partial w_r} \frac{\partial y}{\partial J_r} - \frac{\partial y}{\partial w_r} \frac{\partial x}{\partial J_r} \right\} = \sum_r \left\{ \frac{\partial x}{\partial q_r} \frac{\partial y}{\partial p_r} - \frac{\partial y}{\partial q_r} \frac{\partial x}{\partial p_r} \right\}.$$

où les p et les q sont n'importe quel ensemble de variables canoniques du système.

Les expressions des crochets de Poisson élémentaires pour plusieurs combinaisons des p et des q sont

$$(10) \quad [q_r, q_s] = 0, \quad [p_r, p_s] = 0$$

$$[q_r, p_s] = \delta_{rs} = 0 \quad (r \neq s)$$

$$= 1 \quad (r = s)$$

Les expressions générales des crochets vérifient les lois I et II qui maintenant s'écrivent

$$\text{IA} \quad [x, z] + [y, z] = [x + y, z],$$

$$\text{IIA} \quad [xy, z] = [x, z]y + x[y, z].$$

Au moyen de ces lois, avec $[x, y] = -[y, x]$, si x et y sont des fonctions algébriques des p_r et des q_r , $[x, y]$ peut s'exprimer en fonction des $[q_r, q_s]$, $[p_r, p_s]$ et $[q_r, p_s]$, et donc il peut être évalué, sans utiliser la commutativité de la multiplication (excepté si on l'utilise implicitement en raison de la preuve de IIA qui la nécessite). L'expression du crochet $[x, y]$ a ainsi la signification de la théorie quantique lorsque x et y sont des variables quantiques, si on prend les expressions élémentaires du crochet comme elles sont données par (10).

On fait la supposition fondamentale que *la différence entre les produits de Heisenberg et deux quantités quantiques est égale à $i\hbar/2\pi$ fois l'expression de leur crochet de Poisson*. Cela s'écrit symboliquement,

$$(11) \quad xy - yx = i\hbar/2\pi \cdot [x, y].$$

On a vu que cela est équivalent, dans le cas limite de la théorie classique, à prendre les quantités arbitraires κ_r , qui étiquettent une solution, égales aux J_r et il semble raisonnable de prendre (11) comme constituant les conditions quantiques générales.

Il n'est pas évident que toute l'information fournie par l'équation (11) est consistante. Grâce au fait que les quantités des deux côtés de (11) satisfont les mêmes lois I et II ou IA et IIA, les seules conditions indépendantes données par (11) sont celles pour lesquelles x et y sont des p ou des q , notamment

$$\begin{aligned}
& q_r q_s - q_s q_r = 0 \\
(12) \quad & p_r p_s - p_s p_r = 0 \\
& q_r p_s - p_s q_r = \delta_{rs} i\hbar / 2\pi.
\end{aligned}$$

Si les seules bases pour croire que les équations (12) étaient consistantes entre elles et avec les équations du mouvement étaient qu'on sait qu'elles sont consistantes à la limite, lorsque $h \rightarrow 0$, l'évidence ne serait pas très forte, puisqu'on peut déduire d'elles l'inconsistance de $h = 0$ qui ne serait pas une inconsistance à la limite. Il y a une évidence beaucoup plus forte que celle-ci, pourtant, due au fait que les opérations classiques obéissent à la même loi que les opérations quantiques, de telle façon que, si on applique les opérations quantiques, on peut obtenir une inconsistance et que si on applique les opérations classiques, on peut obtenir une inconsistance également. Si une série d'opérations classiques amène à l'équation $0 = 0$, la série d'opérations quantiques correspondantes amène à l'équation $0 = 0$ et non pas à l'équation $h = 0$ puisqu'il n'y a pas moyen d'obtenir une quantité qui ne s'évanouit pas par une opération quantique avec des variables quantiques, telle que l'opération classique correspondante avec les variables correspondantes classiques donne une quantité qui ne s'évanouit pas. La possibilité mentionnée ci-dessus de déduire par des opérations quantiques l'inconsistance $h = 0$ ne peut par conséquent pas advenir. *La correspondance entre les théories classique et quantique ne réside pas tant dans l'accord à la limite, lorsque $h \rightarrow 0$, que dans le fait que les opérations mathématiques dans les deux théories obéissent dans de nombreux cas aux mêmes lois.*

Pour un système à un degré de liberté, si on prend $p = m\dot{q}$, la seule condition quantique est

$$2\pi m(q\dot{q} - \dot{q}q) = i\hbar.$$

En rendant la partie constante du côté gauche égale à $i\hbar$, on obtient

$$4\pi m \sum_k q(nk)q(kn)\omega(kn) = \hbar.$$

Ceci est équivalent à la condition quantique de Heisenberg³. En rendant les composantes restantes du côté gauche égales à 0, on obtient des relations supplémentaires qui ne sont pas fournies par la théorie d'Heisenberg.

Les conditions quantiques (12) éliminent, dans de nombreux cas, les difficultés concernant l'ordre dans lequel les quantités intervenant dans les produits doivent être considérées, dans les équations du mouvement. L'ordre n'a pas d'importance, excepté lorsqu'un p_r et un q_r sont multipliés ensemble, et cela n'advient jamais dans un système qui peut être décrit par une fonction d'énergie potentielle qui dépend seulement des q , et une fonction d'énergie qui dépend seulement des p .

On peut remarquer que la quantité de théorie classique qui apparaît dans la théorie de Kramers et Heisenberg de diffusion par les atomes⁴ a des composantes qui sont de la forme (8) (avec $\kappa_r = J_r$)

³Heisenberg, loc. cit. équation (16).

⁴Kramers et Heisenberg, Zs. f. Phys. 31 (1925) 681, équation (18).

et qui sont interprétées dans la théorie quantique d'une façon qui est en accord avec la théorie présente. Aucune expression classique faisant intervenir des coefficients différentiels ne peut être interprétée dans la théorie quantique à moins qu'elle ne puisse être mise sous cette forme.

5. Propriétés des expressions contenant des crochets de Poisson quantiques

Dans cette section, on déduira certains résultats qui sont indépendants de la supposition des conditions quantiques (11) et (12).

Les expressions du crochet de Poisson satisfont, dans la théorie classique, l'identité

$$(13) \quad [x, y, z] \equiv [[x, y], z] + [[y, z], x] + [[z, x], y] = 0$$

Dans la théorie quantique, ce résultat est vrai de façon évidente lorsque x, y et z sont des p ou des q . On déduit également, de IA et IIA

$$[x_1 + x_2, y, z] = [x_1, y, z] + [x_2, y, z]$$

et

$$[x_1, x_2, y, z] = x_1[x_2, y, z] + [x_1, y, z]x_2$$

Par conséquent, le résultat doit toujours être vrai dans la théorie quantique quand x, y et z sont exprimables de n'importe quelle manière comme des sommes et des produits de p et de q , de telle façon qu'il doit en général être vrai. Notons que cette identité correspondant à (13) quand les expressions du crochet de Poisson sont remplacées par les différences des produits de Heisenberg ($xy - yx$) est vraie de façon triviale, de telle façon qu'il n'y a pas d'inconsistance avec l'équation (11).

Si H est la fonction de l'hamiltonien du système, les équations du mouvement peuvent s'écrire classiquement

$$\dot{p}_r = [p_r, H] \quad \dot{q}_r = [q_r, H].$$

Ces équations seront vraies dans la théorie quantique pour des systèmes pour lesquels les ordres des facteurs des produits intervenant dans les équations du mouvement sont indifférents. Ils peuvent être pris comme vrais pour des systèmes pour lesquels ces ordres sont importants si on peut décider des ordres des facteurs dans H . Il découle des lois IA et IIA que

$$(14) \quad \dot{x} = [x, H]$$

dans la théorie quantique pour tout x .

Si A est une intégrale des équations du mouvement dans la théorie quantique alors

$$[A, H] = 0$$

Les variables d'action J_r doivent, bien sûr, satisfaire cette condition. Si A_1 et A_2 sont deux telles intégrales, alors, par une simple application de (13), il découle que, comme dans la théorie classique,

$$[A_1, A_2] = \text{const.}$$

Les conditions de la théorie classique qu'un ensemble de P_r, Q_r doit être canonique sont

$$[Q_r, Q_s] = 0 \quad [P_r, P_s] = 0, \quad [Q_r, P_s] = \delta_{rs},$$

Ces équations peuvent être reprises dans la théorie quantique comme conditions pour que les variables quantiques P_r, Q_r soient canoniques.

Dans la théorie classique, on peut introduire l'ensemble des variables canoniques x_i, η_r , reliées aux variables uniformisantes J_r, w_r , par

$$\xi_r = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} J_r^{\frac{1}{2}} \exp 2\pi i w_r, \quad \eta_r = -i(2\pi)^{-\frac{1}{2}} J_r^{\frac{1}{2}} \exp -2\pi i w_r.$$

Vraisemblablement, il y aura un ensemble de variables canoniques dans la théorie quantique, chacune contenant seulement une sorte de composante, de telle façon que $\xi_r(nm) = 0$ excepté quand $m_r = n_r - 1$ et $m_s = n_s (s \neq r)$, et $\eta_r(nm) = 0$ excepté quand $m_r = n_r + 1$ et $m_s = n_s (s \neq r)$. On peut considérer l'existence de telles variables comme la condition pour que le système soit multiplement périodique dans la théorie quantique. Les composantes des produits de Heisenberg de ξ_r et η_r satisfont la relation

$$(15) \quad \xi_r \eta_r(nn) = \xi_r(nm) \eta_r(mn) = \eta_r(mn) \xi_r(nm) = \eta_r \xi_r(mm)$$

où les m sont reliés aux n par les formules $m_r = n_r - 1, m_s = n_s (s \neq r)$.

Les ξ et les η classiques satisfont $\xi_r \eta_r = -(i/2\pi) J_r$. Cette relation n'est pas nécessairement vérifiée par les ξ et les η quantiques. La relation quantique peut, par exemple, être $\eta_r \xi_r = -(i/2\pi) J_r$ et $\frac{1}{2}(\xi_r \eta_r + \eta_r \xi_r) = -(i/2\pi) J_r$. Une recherche détaillée d'un système dynamique particulier est nécessaire pour décider de ce qu'il en est. Dans le cas où la dernière relation est vraie, on peut introduire l'ensemble des variables canoniques ξ'_r, η'_r , défini par

$$\xi'_r = (\xi_r + i\eta_r)/\sqrt{2}, \quad \eta'_r = (i\xi_r + \eta_r)/\sqrt{2},$$

et alors on aura

$$J_r = \pi(\xi_r'^2 + \eta_r'^2).$$

C'est ce qui arrive effectivement dans le cas de l'oscillateur harmonique. En général, J_r n'est même pas nécessairement une fonction rationnelle des ξ_r et des η_r , un exemple de cela étant le rotateur rigide considéré par Heisenberg.

6. Les états stationnaires

Une quantité C , qui ne varie pas avec le temps, a tous ses composantes (nm) nulles, exceptées celles pour lesquelles $n = m$. Il devient alors pratique de supposer que chaque ensemble de n est associé à un état défini de l'atome, comme dans la théorie de Bohr, de telle façon que chaque $C(nm)$ appartienne à un certain état précisément de la même manière que toute quantité dans la théorie classique appartient à une certaine configuration. Les composantes d'une quantité quantique variable sont si intriquées, pourtant, qu'il est impossible d'associer la somme de certaines d'entre elles à un état donné.

Une relation entre des quantités quantiques se réduit, quand toutes les quantités sont constantes, à une relation entre les $C(nn)$ appartenant à un état stationnaire défini n . Cette relation sera la même que la relation de la théorie classique, en supposant que les lois de la théorie classique sont vérifiées par la description des états stationnaires ; en particulier, l'énergie sera la même fonction des J que celle de la théorie classique. On a ici une justification de la supposition de Bohr de la nature mécanique des états stationnaires. On devrait noter, pourtant, que les quantités variables associées à un état stationnaire dans la théorie de Bohr, les amplitudes et les fréquences du mouvement orbital, n'ont pas de sens physique et n'ont pas d'importance mathématique.

Si on applique l'équation fondamentale (11) aux quantités x et H , on obtient, grâce à (14),

$$x(nm)H(mm) - H(nn)x(nm) = ih/2\pi \cdot \dot{x}(nm) = -h/2\pi \cdot \omega(nm)x(nm),$$

ou

$$H(nn) - H(mm) = h/2\pi \cdot \omega(nm).$$

C'est juste la relation de Bohr reliant les fréquences aux différences d'énergie.

La condition quantique (11) appliquée aux variables canoniques introduites précédemment ξ_r, η_r donne

$$\xi_r \eta_r(nn) - \eta_r \xi_r(nn) = ih/2\pi \cdot [\xi_r, \eta_r] = ih/2\pi.$$

Cette équation combinée avec (15) montre que

$$\xi_r \eta_r(nn) = -n_r ih/2\pi + \text{const.}$$

On sait en physique qu'un atome a un état normal dans lequel il ne rayonne pas. Cela est pris en compte dans la théorie par la supposition d'Heisenberg que toutes les amplitudes $C(nm)$ ayant un n_r ou un m_r négatif s'évanouissent, ou plutôt n'existent pas, si on prend l'état normal comme celui pour lequel tous les n_r sont nuls. Cela rend $\xi_r \eta_r(nn) = 0$ quand $n_r = 0$ du fait de l'équation (15). Par conséquent, en général

$$\xi_r \eta_r(nn) = -n_r ih/2\pi.$$

Si $\xi_r \eta_r = -(i/2\pi)J_r$, alors $J_r = n_r h$. Ceci est juste la règle ordinaire pour la quantification des états stationnaires, de telle façon que dans ce cas, les fréquences du système sont les mêmes que celles données par la théorie de Bohr. Si $\frac{1}{2}(\xi_r \eta_r + \eta_r \xi_r) = -(i/2\pi)J_r$ alors $J_r = (n_r + \frac{1}{2})h$. Par conséquent, en général dans ce cas, les demi-nombres quantiques doivent être utilisés pour donner les fréquences correctes dans la théorie de Bohr ⁵

Jusqu'à présent, nous avons seulement considéré des systèmes multi-périodiques. Il ne semble pas y avoir de raison, pourtant, pour que les équations fondamentales (11) et (12) ne s'appliquent pas de la même manière à des systèmes non-périodiques, dans lesquels aucune des particules les constituant ne va à l'infini, comme dans un atome en général. On ne devrait pas s'attendre à pouvoir classer les états stationnaires d'un tel système, excepté peut-être si ce sont ceux de mouvements périodiques prononcés, et donc on devrait assigner un seul nombre n à chaque état stationnaire selon un plan arbitraire. Nos variables quantiques auront toujours des composantes harmoniques,

⁵Dans le cas particulier de l'oscillateur de Planck, puisque l'énergie est une fonction linéaire de J , la fréquence devrait être correcte dans n'importe quel cas.

chacune reliée à deux n , et la multiplication de Heisenberg devrait être effectuée exactement de la même façon que précédemment. Il ne devrait donc y avoir aucune ambiguïté dans l'interprétation des équations (12) ou dans les équations du mouvement.

Je voudrais exprimer mes remerciements à M. R. H. Fowler, Membre de la Société royale, pour de nombreuses suggestions très pertinentes lors de l'écriture de cet article.