

Equation d'onde pour chaque particule d'un système déduite de l'équation de Louis de Broglie. Interprétation physique

H. PAYEN DE LA GARANDERIE

Laboratoire de Luminescence et d'Optique Quantique
Université de Poitiers (France)

RESUME. Parmi toutes les solutions de l'équation de Schrödinger il est possible de trouver des fonctions d'onde qui sont des solutions communes à un système d'équations d'onde. Chacune de ces équations d'onde est définie dans l'espace à trois dimensions et chacune est attachée à une particule du système considéré. Suivant une méthode différente de celle de Schrödinger, on écrit chacune de ces équations d'onde à partir d'une équation d'onde générale en utilisant la formule de L. de Broglie [3]. Chaque fonction d'onde ainsi définie dans l'espace à trois dimensions correspond à un mouvement donné de l'ensemble des particules. L'existence de telles fonctions d'onde et de telles équations d'onde était un souhait de L. de Broglie [4] et de J. Andrade e Silva [5]. On peut toujours conserver la notion de densité de probabilité de localisation au produit d'une de nos fonctions d'onde par sa quantité conjuguée. Le formalisme habituel de la mécanique quantique peut être conservé. Il y a divergence en ce qui concerne le moment cinétique de l'atome d'hydrogène entre les résultats de la mécanique quantique habituelle et ceux de la mécanique classique. Notre théorie permet toutefois d'adopter les résultats de la mécanique quantique et n'entraîne pas cette divergence, car elle ne fait pas intervenir la notion de moment cinétique.

ABSTRACT. Among all solutions of Schrödinger's equation, it is possible to find wave-functions which are solutions common to one system of wave equations. Each of these wave-functions is defined in three-dimensional space, and concerns one particle of the considered system. By using another method than Schrödinger's, each of these wave equations is derived from a single general wave equation by using L. de Broglie's formula [3]. Each wave-function, so defined in three-dimensional space, corresponds to one motion of the set of particles. The existence of such wave functions and equations was looked for by L. de Broglie [4], and J. Andrade e Silva [5]. The concept of

localization probability density may always be retained for the product of such a function by its complex conjugate, as well as usual quantum formalism. A divergence arises, concerning angular momentum of the Hydrogen atom, between quantum mechanics, and classical mechanics. The present theory nevertheless allows consideration of quantum mechanical results, and does not reveal this divergence, as it does not use the angular momentum concept.

I. Introduction

La mécanique quantique habituelle associe à un nombre quelconque de particules, atomes ou molécules, une équation d'onde dans l'espace de configuration qui est l'équation de Schrödinger.

Schrödinger a établi son équation d'onde pour l'atome d'hydrogène [1], en cherchant l'équation que doit vérifier une fonction ψ , pour que l'intégrale étendue à tout l'espace d'une expression dérivée de l'équation de Jacobi où ψ figure, soit extrémale.

Il a établi ensuite [2] un formalisme où les composantes p_x, p_y, p_z de la quantité de mouvement d'une particule sont, dans la définition de la mécanique classique, remplacées respectivement par les opérateurs $(h/2\pi i)\partial/\partial x, (h/2\pi i)\partial/\partial y, (h/2\pi i)\partial/\partial z$ que l'on applique à la fonction d'onde.

En écrivant l'équation des forces vives il a obtenu pour l'atome d'hydrogène d'abord, puis pour un système de particules, l'équation de Schrödinger dans l'espace de configuration.

Nous indiquerons ici une méthode qui permet d'écrire une équation d'onde, définie dans l'espace à trois dimensions, pour chaque particule d'un système. Les fonctions d'onde solutions d'une équation d'onde, sont aussi solutions de toutes les autres équations d'onde. Chaque fonction d'onde commune à toutes les particules du système correspond au même mouvement de l'ensemble des particules. Chacune des fonctions d'onde vérifie l'équation de Schrödinger. On décrit donc parmi l'ensemble des solutions de l'équation de Schrödinger, un ensemble important de solutions qui sont définies dans l'espace à trois dimensions.

Pour cela on écrit une équation d'onde sous la forme habituelle, puis on applique la formule de L. de Broglie [3] : $p = h/\lambda$. On obtient une équation d'onde pour chaque particule du système. On montre ensuite que les solutions de toutes ces équations d'onde sont identiques chaque

fonction d'onde correspondant au même mouvement de l'ensemble des particules.

La quantité de mouvement p d'une particule dépend des coordonnées de toutes les particules du système. Il en est de même des fonctions d'onde attachées à cette particule. Mais les variables figurant dans l'équation d'onde sont celles de la particule ; les coordonnées des autres particules jouent le rôle de paramètres. Les fonctions d'onde sont définies dans l'espace à trois dimensions.

La description d'un système en attachant une onde à chaque particule d'un système a été abordée par L. de Broglie [4] et par J. Andrade e Silva [5]. Ils ont cherché, pour décrire le mouvement des particules, à recourir à des ondes différentes attachées chacune à une particule dans un espace à trois dimensions. Andrade e Silva [5] donne les équations de ces ondes. Toutefois les solutions obtenues ne sont que des solutions approchées de l'équation de Schrödinger, contrairement aux nôtres qui sont des solutions exactes.

Dans notre théorie nous admettons que les fonctions d'onde sont de carrés sommables. Par suite toutes les trajectoires classiques ne sont pas possibles. Leur nombre est limité et il peut y avoir des phénomènes de diffraction. L'énergie du système ne peut prendre que certaines valeurs.

Notre théorie permet d'écrire l'équation de Schrödinger sans recourir au formalisme. Indirectement elle le justifie.

Il y a correspondance entre les grandeurs mécaniques en mécanique quantique et en mécanique classique, sauf dans le cas du moment cinétique de l'atome d'hydrogène. Mais notre théorie permet d'adopter les résultats de la mécanique quantique, car elle ne fait pas intervenir la notion de moment cinétique.

Enfin nous donnons l'exemple de l'atome d'hélium en appliquant la méthode des variations à notre équation d'onde pour un électron.

Pour résoudre nos équations d'onde, il faut résoudre en partie l'équation de Jacobi. On peut utiliser les méthodes de la mécanique céleste ou les méthodes des perturbations de la mécanique quantique habituelle.

II. Formule de L. de Broglie et équation d'onde.

Pour écrire une équation d'onde associée à chaque particule d'un système, on emploiera une méthode différente de celle de Schrödinger.

Celui-ci dans le cas de l'atome d'hydrogène a considéré la fonction $F(x, y, z)$ suivante [1] :

$$F(x, y, z) = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(W + \frac{e^2}{r}\right)\psi \quad (1)$$

et il cherche la fonction ψ qui rend extrémale l'intégrale

$$\int F(x, y, z) dx dy dz$$

étendue à tout l'espace. En mécanique classique on a : $\psi = \exp(2\pi i S/h)$, S étant la fonction de Jacobi et $F(x, y, z)$ est nul.

Schrödinger obtient ainsi l'équation d'onde de l'atome d'hydrogène :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(W + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0 \quad (2)$$

Pour généraliser à un nombre quelconque de particules, il considère l'équation des forces vives de tout le système :

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + V = W \quad (3)$$

V est l'énergie potentielle du système, m_i la masse de la particule i , W l'énergie mécanique du système. N est le nombre de particules.

Il remplace les quantités p_{x_i} , p_{y_i} , p_{z_i} [2] respectivement par les opérateurs $(h/2\pi i)\partial/\partial x_i$, $(h/2\pi i)\partial/\partial y_i$, $(h/2\pi i)\partial/\partial z_i$ et l'énergie W par l'opérateur $-(h/2\pi i)\partial/\partial t$.

On obtient ainsi l'équation de Schrödinger du système, ψ étant la fonction d'onde ; cette équation est :

$$-\frac{h^2}{4\pi^2} \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \Delta_i \psi\right) + V\psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (4)$$

Nous ne rejetons pas cette méthode, mais nous en indiquons une autre, associant à chaque particule du système une équation d'onde. On verra au paragraphe IV que les solutions de toutes ces équations d'onde sont identiques et qu'elles sont solutions de l'équation de Schrödinger (4).

On considère une équation d'onde sous la forme habituelle :

$$\Delta\psi_i - \frac{1}{u_i^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad (5)$$

ψ_i est la fonction d'onde associée à la particule i et u_i est la vitesse de phase de cette onde.

Si u_i ne dépend du temps, il existe comme solution des ondes monochromatiques. Si l'onde est monochromatique et si ν est sa fréquence, on peut écrire [6] :

$$\psi_i = \psi_i(x_i, y_i, z_i) e^{-2\pi i \nu t} \quad (6)$$

ψ_i est l'amplitude de l'onde qui ne dépend pas du temps.

Soit λ_i la longueur d'onde de l'onde monochromatique, on a :

$$\lambda_i = \frac{u_i}{\nu}$$

et $\psi_i(x_i, y_i, z_i)$ vérifie l'équation :

$$\Delta\psi_i + \frac{4\pi^2}{\lambda_i^2} \psi_i = 0 \quad (7)$$

λ_i ne dépend pas du temps et ψ_i également.

Cette équation d'onde a la forme habituelle des équations d'onde en acoustique et en électromagnétisme. On l'adopte comme équation d'onde de chaque particule que nous considérons.

On verra plus loin qu'il est possible d'associer à une particule une onde monochromatique, quand l'énergie du système a une valeur donnée, ce qui est le cas quand l'énergie potentielle ne dépend pas du temps.

On relie maintenant λ_i à la quantité de mouvement p_i de la particule, en utilisant la formule de L. de Broglie [3] :

$$p_i = \frac{h}{\lambda_i} \quad (8)$$

On obtient pour la particule i l'équation d'onde suivante :

$$\Delta\psi_i + \frac{4\pi^2}{h^2} p_i^2 \psi_i = 0 \quad (9)$$

Il y a autant d'équations d'onde que de particules dans le système. Mais nous verrons que les solutions de toutes ces équations d'onde sont identiques, chaque solution commune correspondant au même mouvement de l'ensemble des particules.

Les lois de la mécanique classique permettent de connaître toutes les valeurs possibles des quantités p_i^2 en chaque point de l'espace. On admet que ce sont ces valeurs qui doivent figurer dans l'équation (9).

Les valeurs trouvées pour les p_i^2 dépendent des coordonnées de toutes les particules du système. Il en est de même pour les ψ_i . Mais les variables sont les coordonnées de la particule considérée, les coordonnées des autres particules jouant le rôle de paramètres. Les ondes déterminées par les équations (9) sont définies dans un espace à trois dimensions.

III. Equation d'onde de chaque particule d'un système utilisant la fonction de Jacobi.

Les systèmes étudiés ici sont des atomes ou des molécules. L'équation de Jacobi de ces systèmes est :

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z_i} \right)^2 \right] + V = -\frac{\partial S}{\partial t} \quad (10)$$

N est le nombre total des particules du système. x_i, y_i, z_i, m_i sont respectivement les coordonnées et la masse de la particule i . S est la fonction de Jacobi, V l'énergie potentielle du système.

Si V ne dépend pas du temps et si le théorème des forces vives s'applique, l'on peut poser :

$$S(x_i, y_i, z_i, t) = -Wt + S_0(x_i, y_i, z_i) \quad (11)$$

L'on a :

$$\frac{\partial S}{\partial x_i} = \frac{\partial S_0}{\partial x_i} \quad , \quad \frac{\partial S}{\partial y_i} = \frac{\partial S_0}{\partial y_i} \quad , \quad \frac{\partial S}{\partial z_i} = \frac{\partial S_0}{\partial z_i} \quad , \quad \frac{\partial S}{\partial t} = -W$$

La fonction de Jacobi S_0 vérifie l'équation :

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left[\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial z_i} \right)^2 \right] + V = W \quad (12)$$

Cette équation est l'équation de Jacobi ne dépendant pas du temps.

Connaissant les fonctions de Jacobi S ou S_0 , on connaît le carré de la quantité de mouvement p_i^2 de la particule i en chaque point de l'espace. On a :

$$p_i^2 = \left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z_i}\right)^2 = \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial y_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial z_i}\right)^2 \quad (13)$$

S_0 doit être une intégrale complète de l'équation de Jacobi. Celle-ci dépend de $3N$ constantes d'intégration. Il y a donc $3N$ valeurs possibles pour les p_i^2 en chaque point de l'espace.

On admettra que l'on obtient une bonne expression pour l'équation d'onde (9), en remplaçant dans celle-ci p_i^2 par son expression donnée en (13). On obtient l'équation d'onde :

$$\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z_i^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial y_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial z_i}\right)^2 \right] \psi_i = 0 \quad (14)$$

Il convient toutefois d'employer ici la fonction S_0 qui ne dépend pas du temps, puisque ψ_i ne doit pas dépendre du temps.

On peut écrire une équation de la forme (14) pour chaque particule du système. On a donc obtenu un système d'équations d'onde pour décrire l'ensemble des particules du système.

Les solutions ψ_i de l'équation (14) sont a priori différentes, quand on change de particules. Nous verrons dans le paragraphe IV que ces solutions sont les mêmes pour chacune des équations d'onde (14).

Chaque fonction d'onde ψ_i est définie dans l'espace à trois dimensions. Les variables sont les coordonnées de la particule i . Les coordonnées des autres particules figurent dans les ψ_i , mais interviennent comme des paramètres.

Les fonctions d'onde ψ_i , solutions de (14) doivent être continues et admettre des dérivées premières et secondes continues.

Nous supposerons comme dans la mécanique habituelle, que les fonctions ψ_i sont de carrés sommables :

$$\int \psi_i \psi_i^* d\tau = 1 \quad (15)$$

l'intégrale étant étendue à tout l'espace de configuration.

On verra au paragraphe V que les fonctions ψ_i qui sont des solutions communes à toutes les équations d'onde (14) et relatives au même mouvement de l'ensemble des particules, sont aussi solutions de l'équation de Schrödinger.

La théorie que nous avons développée dans ce paragraphe et dans le paragraphe II est valable quand les ondes sont monochromatiques. Ces ondes peuvent exister quand l'énergie potentielle du système ne dépend pas du temps et que l'énergie a une valeur donnée. On verra au paragraphe VI comment écrire une équation d'onde quand celle-ci n'est pas monochromatique.

IV. Identité des fonctions d'onde de chaque particule du système.

Nous allons établir que les fonctions d'onde ψ_i solution de l'équation d'onde (14) de la particule i , sont aussi solutions des équations d'onde de toutes les autres particules du système, c'est-à-dire que l'ensemble des fonctions d'onde relatif à une particule quelconque du système est le même que l'ensemble des fonctions d'onde relatif à une autre particule et que les fonctions d'onde communes correspondent au même mouvement de l'ensemble des particules.

Pour en faire la démonstration on utilisera des propriétés des fonctions de plusieurs variables dérivables au moins deux fois par rapport à chacune des variables.

Si $F(x_i, y_i, z_i, x_j, y_j, z_j, \dots)$ est une fonction des $3N$ variables x_i, y_i, z_i avec $i = 1, 2, \dots, N$, si on permute respectivement x_i avec x_j, y_i avec y_j, z_i avec z_j , la fonction F devient une fonction $F'(x_i, y_i, z_i, x_j, y_j, z_j, \dots)$ et les dérivées $\partial F/\partial x_i, \partial F/\partial y_i, \partial F/\partial z_i$, avec les mêmes permutations deviennent respectivement égales à $\partial F'/\partial x_j, \partial F'/\partial y_j, \partial F'/\partial z_j$. De même, avec les mêmes permutations, les dérivées partielles $\partial^2 F/\partial x_i^2, \partial^2 F/\partial y_i^2, \partial^2 F/\partial z_i^2$ deviennent respectivement égales à $\partial^2 F'/\partial x_j^2, \partial^2 F'/\partial y_j^2$, et à $\partial^2 F'/\partial z_j^2$. Si l'on permute dans $\partial F/\partial x_k, \partial F/\partial y_k, \partial F/\partial z_k$ les indices i et j , on obtient respectivement les quantités $\partial F'/\partial x_k, \partial F'/\partial y_k, \partial F'/\partial z_k$. Avec cette permutation les quantités $\partial^2 F/\partial x_k^2, \partial^2 F/\partial y_k^2$ et $\partial^2 F/\partial z_k^2$ deviennent respectivement égales à $\partial^2 F'/\partial x_k^2, \partial^2 F'/\partial y_k^2, \partial^2 F'/\partial z_k^2$.

Ces propriétés sont vraies, même si la fonction F n'est pas symétrique ou antisymétrique par rapport aux x_i et x_j, y_i et y_j, z_i et z_j .

L'expression de l'énergie potentielle V d'un système, atome ou molécule, est de la forme :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2}{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}} \quad (16)$$

$Z_i e$ est la charge de la particule i . Pour l'électron $Z_i = -1$.

Si dans (16) on permute les indices i et j , la fonction V demeure inchangée.

Si l'on permute les indices i et j dans l'équation de Jacobi (10), la fonction de Jacobi S devient une fonction S' ; mais les $\partial S/\partial x_i$, $\partial S/\partial y_i$, $\partial S/\partial z_i$ deviennent respectivement égaux à $\partial S'/\partial x_j$, $\partial S'/\partial y_j$, $\partial S'/\partial z_j$, tandis que les $\partial S/\partial x_j$, $\partial S/\partial y_j$, $\partial S/\partial z_j$ se transforment respectivement en les $\partial S'/\partial x_i$, $\partial S'/\partial y_i$, $\partial S'/\partial z_i$. Avec cette permutation les $\partial S/\partial x_k$, $\partial S/\partial y_k$, $\partial S/\partial z_k$ deviennent respectivement égaux à $\partial S'/\partial x_k$, $\partial S'/\partial y_k$, $\partial S'/\partial z_k$. Par ailleurs $\partial S/\partial t$ se change en $\partial S'/\partial t$. S' est donc une fonction de Jacobi, car elle vérifie l'équation de Jacobi ; mais elle diffère de S , car les valeurs de $3N+1$ constantes d'intégration diffèrent de celles figurant dans S .

Lors de la permutation des indices i et j dans la fonction S , la quantité

$$p_i^2 = \frac{1}{2m_i} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z_i} \right)^2 \right]$$

devient la quantité

$$p_j^2 = \frac{1}{2m_j} \left[\left(\frac{\partial S'}{\partial x_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial S'}{\partial y_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial S'}{\partial z_j} \right)^2 \right]$$

qui est le carré d'une quantité de mouvement possible pour la particule j . Mais p_j^2 dérive d'une fonction de Jacobi S' différente de S d'où découle p_i^2 . p_i^2 et p_j^2 écrits ici ne se rapportent pas au même mouvement de l'ensemble des particules.

Nous allons montrer maintenant que la fonction d'onde ψ_i , associée à la particule i et solution de l'équation d'onde (14), est aussi une solution de l'équation d'onde associée à la particule j . De plus dans les deux équations d'onde les carrés des quantités de mouvement relatifs à chacune des deux particules se déduisent de la même fonction de Jacobi.

Soit ψ_i une fonction d'onde associée à la particule i . ψ_i est solution de l'équation d'onde (14) :

$$\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z_i^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial z_i} \right)^2 \right] \psi_i = 0 \quad (17)$$

1) Permutons les indices i et j dans l'expression de ψ_i . On obtient une fonction ψ'_j . Avec cette permutation les quantités $\partial^2 \psi_i / \partial x_i^2$, $\partial^2 \psi_i / \partial y_i^2$, $\partial^2 \psi_i / \partial z_i^2$ deviennent égales respectivement à $\partial^2 \psi_j / \partial x_j^2$, $\partial^2 \psi_j / \partial y_j^2$, $\partial^2 \psi_j / \partial z_j^2$.

Avec cette permutation la quantité $(\partial S_0 / \partial x_i)^2 + (\partial S_0 / \partial y_i)^2 + (\partial S_0 / \partial z_i)^2$ se transforme en $(\partial S'_0 / \partial x_j)^2 + (\partial S'_0 / \partial y_j)^2 + (\partial S'_0 / \partial z_j)^2$, S'_0 étant la fonction S_0 dans laquelle on a permuté les indices i et j ; S'_0 est aussi une fonction de Jacobi possible. Par suite ψ'_j est solution de l'équation :

$$\frac{\partial^2 \psi'_j}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2 \psi'_j}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2 \psi'_j}{\partial z_j^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{\partial S'_0}{\partial x_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial S'_0}{\partial y_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial S'_0}{\partial z_j} \right)^2 \right] \psi'_j = 0 \quad (18)$$

Cette équation a la forme d'une équation d'onde relative à la particule j , mais avec une fonction de Jacobi S'_0 différente de S_0 qui intervient dans l'équation d'onde (17).

2) Permutons maintenant dans la fonction d'onde ψ_i les indices j et k . ψ_i devient une fonction ψ'_i . Les dérivées partielles $\partial^2 \psi_i / \partial x_i^2$, $\partial^2 \psi_i / \partial y_i^2$, $\partial^2 \psi_i / \partial z_i^2$ deviennent respectivement les dérivées partielles $\partial^2 \psi'_i / \partial x_i^2$, $\partial^2 \psi'_i / \partial y_i^2$, $\partial^2 \psi'_i / \partial z_i^2$. La fonction de Jacobi S_0 , avec cette permutation, devient une fonction de Jacobi S''_0 . La quantité $(\partial S_0 / \partial x_i)^2 + (\partial S_0 / \partial y_i)^2 + (\partial S_0 / \partial z_i)^2$ devient égale à $(\partial S''_0 / \partial x_i)^2 + (\partial S''_0 / \partial y_i)^2 + (\partial S''_0 / \partial z_i)^2$.

Par suite la fonction ψ'_i est solution de l'équation d'onde :

$$\frac{\partial^2 \psi'_i}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi'_i}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi'_i}{\partial z_i^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{\partial S''_0}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S''_0}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S''_0}{\partial z_i} \right)^2 \right] \psi'_i = 0 \quad (19)$$

C'est une équation d'onde possible pour la particule i . ψ'_i est donc une fonction d'onde possible pour la particule i , mais avec une fonction de Jacobi S''_0 différente de S_0 et de S'_0 .

3) Si dans la fonction ψ'_i obtenue au paragraphe précédent, on permute les indices i et k , on obtient une fonction ψ'_k qui est une fonction d'onde

possible pour la particule k . En effet le raisonnement du paragraphe 1) montre qu'avec cette permutation, l'équation (19) prend la forme :

$$\frac{\partial^2 \psi'_k}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi'_k}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi'_k}{\partial z_k^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{\partial S'_0}{\partial x_k} \right)^2 + \left(\frac{\partial S'_0}{\partial y_k} \right)^2 + \left(\frac{\partial S'_0}{\partial z_k} \right)^2 \right] \psi'_k = 0 \quad (20)$$

Avec la permutation indiquée la fonction de Jacobi redevient la fonction de Jacobi S'_0 . En effet si dans S''_0 on permute les indices j et k , on revient à S_0 ; puis si dans S_0 on permute les indices i et j , on obtient S'_0 . Or permuter i et k revient à permuter d'abord k et j , puis j et i . En permutant i et k dans S''_0 on retrouve bien la fonction S'_0 . L'équation (20) est bien une équation d'onde possible pour la particule k .

4) Les fonctions d'onde ψ'_j , solutions de (18) et ψ'_k , solutions de (20) sont identiques. En effet ψ'_j provient de ψ_i en permutant les indices i et j . ψ'_k provient de ψ_i en permutant d'abord dans ψ_i les indices j et k , ce qui conduit à la fonction ψ'_i , puis en permutant dans ψ'_i les indices k et i . Finalement cela revient bien à permuter les indices i et j dans la fonction ψ_i . Par suite les fonctions ψ'_j et ψ'_k sont identiques.

Mais ψ'_j est solution de l'équation d'onde (18) relative à la particule j , tandis que ψ'_k est solution de l'équation d'onde (20) relative à la particule k . On a donc les deux équations d'onde :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi'_j}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2 \psi'_j}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2 \psi'_j}{\partial z_j^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{\partial S'_0}{\partial x_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial S'_0}{\partial y_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial S'_0}{\partial z_j} \right)^2 \right] \psi'_j &= 0 \\ \frac{\partial^2 \psi'_k}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi'_k}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi'_k}{\partial z_k^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{\partial S'_0}{\partial x_k} \right)^2 + \left(\frac{\partial S'_0}{\partial y_k} \right)^2 + \left(\frac{\partial S'_0}{\partial z_k} \right)^2 \right] \psi'_k &= 0 \end{aligned} \quad (21)$$

avec $\psi'_j \equiv \psi'_k$.

Dans les deux équations d'onde ce sont les mêmes fonctions de Jacobi S'_0 qui interviennent. Ces deux équations d'onde correspondent donc au même mouvement de l'ensemble des particules.

Or la fonction d'onde ψ_i de laquelle on est parti est une solution quelconque de l'équation d'onde (17) de la particule i . Par suite on peut dire qu'une fonction d'onde quelconque ψ'_j , solution de l'équation d'onde (18) de la particule j , est aussi solution de l'équation d'onde (20) de la particule k . D'autre part dans (18) et (20) figure la même fonction de Jacobi S'_0 ; les deux équations d'onde (18) et (20) correspondent donc au même mouvement de l'ensemble des particules.

Par ailleurs le choix des particules i , j et k que l'on a fait pour établir que les solutions des équations d'onde des particules j et k sont les mêmes, est arbitraire.

On peut donc dire que le système des équations d'onde des différentes particules d'un système, présente un ensemble de solutions qui est le même pour chaque équation d'onde. De plus chaque fonction d'onde commune obtenue correspond au même mouvement de l'ensemble des particules. Nous verrons au paragraphe V que ces fonctions d'onde communes vérifient l'équation de Schrödinger.

V. Fonction d'onde des particules d'un système et équation de Schrödinger.

Reprenons l'équation d'onde (17) de la particule i . Nous supposons cette équation d'onde écrite quand l'énergie potentielle du système de N particules envisagé ne dépend du temps. Supposons écrites toutes les équations d'onde des différentes particules du système. Soit ψ une fonction d'onde commune à chacune des particules du système. ψ vérifie l'équation :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial z_i} \right)^2 \right] \psi = 0 \quad (22)$$

Dans cette équation on peut faire varier i de 1 à N . ψ et S_0 sont dans tous les cas les mêmes fonctions.

Multiplions le premier membre de (22) par $1/2m_i$ et additionnons tous les premiers membres des équations (22), quand i varie de 1 à N . On obtient en multipliant par $-h^2/4\pi^2$:

$$-\frac{h^2}{4\pi^2} \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \Delta_i \psi \right) + \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left[\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial z_i} \right)^2 \right] \right\} \psi = 0 \quad (23)$$

On suppose l'énergie potentielle V du système ne pas dépendre du temps. En tenant compte de l'équation de Jacobi indépendante du temps (12), on peut écrire (23) sous la forme :

$$-\frac{h^2}{4\pi^2} \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) \right] + (W - V)\psi = 0 \quad (24)$$

Cette équation est l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Elle s'obtient à partir de l'équation de Schrödinger (4) dépendant du temps, en considérant une onde monochromatique

$$\Psi = \psi(x_i, y_i, z_i)e^{-2\pi i\nu t}$$

dont la fréquence est ν et en posant $|W| = h\nu$ [6].

Par suite les solutions ψ qui sont les mêmes pour toutes les équations d'onde (22) que nous avons écrites pour les différentes particules du système et qui correspondent au même mouvement de l'ensemble des particules (même fonction de Jacobi S_0 dans chaque équation d'onde), vérifient l'équation de Schrödinger (24).

Inversement il y a des solutions de l'équation de Schrödinger (24) qui ne vérifient pas le système d'équations d'onde (22). En effet chaque équation d'onde (22) est définie dans un espace à 3 dimensions, tandis que l'équation de Schrödinger est définie dans l'espace de configuration à $3N$ dimensions. Toutefois les solutions de nos équations d'onde (22) qui sont communes à toutes les équations d'onde, constituent un nombre important des solutions de l'équation de Schrödinger (24). Il faut remarquer notamment que la fonction de Jacobi S_0 qui intervient dans l'équation d'onde (22) dépend de $3N$ constantes d'intégration. Le nombre de solutions de (22) est donc très important.

La théorie développée dans ce paragraphe vaut quand les ondes sont monochromatiques et quand l'énergie potentielle du système ne dépend pas du temps. Nous l'étendrons au paragraphe VI au cas d'ondes non monochromatiques.

Notre théorie permet en quelque sorte d'établir l'équation de Schrödinger sans recourir aux postulats habituels. Mais l'emploi de ceux-ci se trouve indirectement justifié. Par ailleurs elle donne une méthode pour trouver des fonctions d'onde définies dans l'espace à trois dimensions, problème que se sont attachés à résoudre L. de Broglie [4] et J. Andrade e Silva [5].

VI. Equations d'onde des particules d'un système dépendant du temps.

Au paragraphe III nous avons écrit l'équation d'onde (14) relative à une particule, quand l'onde est monochromatique. Dans cette équation d'onde figure la fonction de Jacobi S_0 qui ne dépend pas du temps. De

même la fonction d'onde ψ_i qui est la même quel que soit i , ne dépend pas du temps.

L'équation (14) est une façon commode d'écrire l'équation d'onde (9).

On peut admettre qu'il existe une équation d'onde associée à une particule quelconque du système, atome ou molécule, et dépendant du temps. Cette équation d'onde sera toujours de la forme de l'équation (9), mais p_i^2 sera pris égal à

$$\frac{1}{2m_i} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z_i} \right)^2 \right]$$

où S est la fonction de Jacobi dépendant du temps et est solution de l'équation de Jacobi (10).

On prendra donc comme équation d'onde dépendant du temps et associée à la particule i , l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_i^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z_i} \right)^2 \right] \Psi = 0 \quad (25)$$

Dans cette équation S est la fonction de Jacobi dépendant du temps et est solution de l'équation de Jacobi (10).

Dans ce cas l'énergie potentielle V du système peut dépendre du temps et l'onde Ψ n'est pas monochromatique.

On a noté par Ψ les fonctions d'onde associée à la particule i ; mais les mêmes Ψ sont solutions de toutes les équations d'onde des différentes particules et chaque fois avec la même équation de Jacobi. Les raisonnements du paragraphe IV qui établissent l'identité des solutions des équations d'onde des différentes particules peuvent être refaits, quand la fonction de Jacobi dépend du temps. En effet ces raisonnements ne font pas intervenir le temps ; l'on permute seulement les indices des coordonnées des différentes particules et les fondements mathématiques indiqués au début du paragraphe IV sont toujours valables.

Nous allons voir à quelles conditions les fonctions d'onde Ψ , solutions des équations d'onde (25), satisfont l'équation de Schrödinger dépendant du temps (4).

Les mêmes fonctions d'onde Ψ étant solutions de toutes les équations d'onde (25) avec les mêmes fonctions S , quand i varie, on peut après avoir

multiplié le premier membre de (25) par $-h^2/4\pi^2 \times 1/2m_i$ et additionné tous ces premiers membres quand i varie de 1 à N , obtenir l'équation :

$$-\frac{h^2}{4\pi^2} \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_i^2} \right) \right] + V\Psi = -\frac{\partial S}{\partial t} \Psi \quad (26)$$

Comparons-la à l'équation de Schrödinger (4) :

$$-\frac{h^2}{4\pi^2} \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_i^2} \right) \right] + V\Psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (27)$$

Ces deux équations ne sont équivalentes que si l'on a :

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial t} \Psi \quad (28)$$

Quand les ondes sont monochromatiques et si l'on écrit [7] : $\Psi = \psi(x_i, y_i, z_i) e^{-2\pi i W/h t}$, l'équation (28) est satisfaite, puisque : $\partial S/\partial t = -W$ dans ce cas, W étant l'énergie mécanique du système.

Dans le cas où les ondes ne sont pas monochromatiques il est possible de trouver des solutions de (26) qui vérifient aussi (28) et dans ce cas l'équation de Schrödinger (27) est satisfaite. Il suffit pour cela de prendre pour Ψ une expression de la forme suivante :

$$\Psi = A(x_i, y_i, z_i) e^{2\pi i/h \varphi} \quad (29)$$

dans laquelle $A(x_i, y_i, z_i)$ ne dépend pas du temps, φ en dépendant ; par ailleurs on doit avoir $\partial \varphi/\partial t = \partial S/\partial t$. $A(x_i, y_i, z_i)$ peut être une fonction complexe des x_i, y_i, z_i , si l'on admet que c'est le cas de la fonction Ψ .

Les autres solutions de (26) et (27) ne sont pas identiques.

Remarquons que la condition $\partial \varphi/\partial t = \partial S/\partial t$ pour que les fonctions d'onde Ψ soient solutions des équations (26) et (27), est assez peu restrictive. Elle est satisfaite dans le cas des ondes monochromatiques. Elle conduit à : $\varphi(x_i, y_i, z_i, t) = S(x_i, y_i, z_i, t) + f(x_i, y_i, z_i)$ où $f(x_i, y_i, z_i)$ est une fonction arbitraire des coordonnées des particules.

VII. Vitesse de phase. Vitesse de groupe.

Dans la mécanique quantique habituelle on calcule la vitesse de groupe et on démontre [10] que la vitesse de groupe est égale à la vitesse

de la particule. Nous allons montrer qu'avec notre théorie on arrive au même résultat.

Si ν est la fréquence de l'onde monochromatique associée au mouvement de chaque particule d'un système, λ_i la longueur d'onde associée à la particule i si u_i est la vitesse de phase de cette onde, on a :

$$u_i = \lambda_i \nu \quad (30)$$

Si p_i est la quantité de mouvement de la particule i , on a en tenant compte de (8) :

$$u_i = \frac{h}{p_i} \times \nu = \frac{|W|}{p_i} \quad (31)$$

W étant l'énergie mécanique de l'ensemble des particules du système.

Soit U_i la vitesse de groupe du train d'onde attaché à la particule i . U_i peut être calculé par la formule de Lord Eayleygh [10] :

$$\frac{1}{U_i} = \frac{\partial(\frac{\nu}{u_i})}{\partial \nu} = \frac{\partial}{\partial \nu} \left(\frac{1}{\lambda_i} \right) = \frac{\partial p_i}{h \partial \nu} = \frac{\partial p_i}{\partial |W|} \quad (32)$$

On supposera que le théorème des forces vives s'applique. Si V est l'énergie potentielle du système, il s'écrit :

$$\sum_i \frac{1}{2m_i} p_i^2 + V = W \quad (33)$$

p_i se présente comme une fonction des quantités de mouvement des autres particules, des coordonnées de toutes les particules par l'intermédiaire de l'énergie potentielle V et aussi de l'énergie mécanique W . On peut calculer $\partial p_i / \partial |W|$; il vient :

$$\frac{1}{m_i} p_i \frac{\partial p_i}{\partial |W|} = 1 \quad \text{d'où} \quad \frac{\partial p_i}{\partial |W|} = \frac{m_i}{p_i} \quad (34)$$

$1/U_i$ donné par (32) est égal à m_i/p_i , c'est-à-dire $1/v_i$, v_i étant la vitesse de la particule. On a donc :

$$U_i = v_i \quad (35)$$

Comme dans la mécanique quantique habituelle la vitesse de groupe U_i de l'onde associée est égale à la vitesse v_i de la particule.

VIII. Exemple. Atome d'hélium.

Nous allons montrer ici que les méthodes usuelles d'approximations de la mécanique quantique habituelle peuvent s'appliquer pour résoudre nos équations d'onde et donner des résultats comparables à ceux que l'on obtient avec la mécanique quantique habituelle. Nous calculerons d'abord l'énergie de l'atome d'hélium à l'état fondamental par la méthode des variations, puis par les méthodes des perturbations du premier ordre et du second ordre.

1) Dans la mécanique quantique habituelle l'équation d'onde de l'atome d'hélium [8], quand on suppose le noyau immobile, est :

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} (\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi) + \left(W + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi = 0 \quad (36)$$

Dans le cas de l'atome d'hélium $Z = 2$; r_1 est la distance du premier électron au noyau, r_2 celle du deuxième électron au noyau, r_{12} celle des deux électrons. m est la masse de l'électron, W est l'énergie de l'atome d'hélium.

La méthode des variations [9] consiste à écrire une équation d'onde approchée, sous la forme suivante :

$$-\frac{1}{2} (\Delta_1 \varphi + \Delta_2 \varphi) - \left(\frac{Z'}{R_1} + \frac{Z'}{R_2} \right) \varphi = E_0 \varphi = 2Z'^2 E_{1S}(H) \varphi \quad (37)$$

Dans cette équation l'unité d'énergie est e^2/a_0 . a_0 est le rayon de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

On a :

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad , \quad r_1 = a_0 R_1 \quad , \quad r_2 = a_0 R_2 \quad , \quad r_{12} = a_0 R_{12}$$

$E_{1S}(H)$ est l'énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental. On a : $E_{1S}(H) = -e^2/2a_0$.

Dans la méthode des variations on fait varier Z' de façon que l'énergie $E = \int \int \varphi^* H \varphi d\tau_1 d\tau_2$ soit minimale, H étant l'opérateur hamiltonien de l'atome d'hélium. Avec les notations choisies ici on a :

$$H = -\frac{1}{2} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Z}{R_1} - \frac{Z}{R_2} + \frac{1}{R_{12}} \quad (38)$$

On trouve alors :

$$E = E_0 + \{-(Z - Z')[\int \int \frac{\varphi^2}{R_1} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\varphi^2}{R_2} d\tau_1 d\tau_2] + \int \int \frac{\varphi^2}{R_{12}} d\tau_1 d\tau_2\} \cdot \frac{e^2}{a_0} \quad (39)$$

On a : $E_0 = 2Z'^2 \cdot E_{1S}(H)$; φ est solution de (37). On a :

$$\varphi = \frac{Z'^3}{\pi} e^{-Z'(R_1+R_2)} \quad (40)$$

L'on trouve que :

$$\int \int \frac{\varphi^2}{R_1} d\tau_1 d\tau_2 = 16Z'^6 \int e^{-2Z'R_1} R_1 dR_1 \times \int e^{-2Z'R_2} R_2^2 dR_2 = Z' \quad (41)$$

L'intégrale $\int \int \varphi^2/R_2 d\tau_1 d\tau_2$ a la même valeur. La dernière intégrale de (39) vaut $5/8 \cdot Z'$. Par la suite on trouve :

$$E = E_0 - 2Z'(Z - Z') \frac{e^2}{a_0} + \frac{5}{8} Z' \frac{e^2}{a_0} = -2Z'^2 + 4ZZ' - \frac{5}{4} Z' E_{1S}(H) \quad (42)$$

La valeur de Z' qui rend minimale E est : $Z' = Z - 5/16$. On trouve alors : $E = 2(Z - 5/16)^2 \cdot E_{1S}(H) = -77,45eV$. La valeur expérimentale est $-78,98eV$. L'écart est de 2% environ.

Cette méthode peut être transposée en utilisant nos équations d'onde. On utilise les expressions approchées suivantes pour les carrés des quantités de mouvements p_1^2 et p_2^2 des deux électrons :

$$p_1^2 = 2m(E_{01} + \frac{Z'e^2}{r_1}) \quad , \quad p_2^2 = 2m(E_{02} + \frac{Z'e^2}{r_2}) \quad (43)$$

Cela revient à écrire les deux équations d'onde approchées suivantes pour les deux électrons :

$$\Delta_1 \varphi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_{01} + \frac{Z'e^2}{r_1}) \varphi = 0 \quad (44)$$

$$\Delta_2 \varphi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_{02} + \frac{Z'e^2}{r_2} \right) \varphi = 0 \quad (45)$$

φ est une fonction d'onde approchée de l'atome d'hélium. On peut prendre φ égal au produit $\varphi_1(x_1, y_1, z_1)x\varphi_2(x_2, y_2, z_2)$, φ_1 vérifiant (44) et φ_2 vérifiant (45). On a :

$$\varphi_1 = \sqrt{\frac{Z'^3}{\pi}} e^{-Z'R_1} \quad , \quad \varphi_2 = \sqrt{\frac{Z'^3}{\pi}} e^{-Z'R_2} \quad , \quad (46)$$

avec : $r_1 = a_0 R_1$ et $r_2 = a_0 R_2$.

L'énergie approchée de l'atome d'hélium tirée de ces relations est : $E_0 = E_{01} + E_{02}$. On a $E_{01} = E_{02} = Z'^2 \cdot E_{1S}(H)$, $E_{1S}(H)$ étant l'énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

On cherche une bonne valeur de l'énergie E de l'atome d'hélium, en déterminant Z' de façon que l'intégrale $E = \int \varphi^* H \varphi d\tau_1 d\tau_2$ soit minimale, H étant l'opérateur hamiltonien de l'atome d'hélium.

On mettra H sous la forme d'une somme de deux opérateurs $H_1 + H_2$, avec :

$$H_1 = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z}{R_1} + \frac{1}{2R_{12}} \quad , \quad H_2 = -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{R_2} + \frac{1}{2R_{12}} \quad (47)$$

L'unité d'énergie est e^2/a_0 .

Cela revient à écrire les deux équations d'onde suivantes :

$$-\frac{1}{2}\Delta_1 \psi + \left(-\frac{Z}{R_1} + \frac{1}{2R_{12}} \right) \psi = W_1 \psi \quad (48)$$

$$-\frac{1}{2}\Delta_2 \psi + \left(-\frac{Z}{R_2} + \frac{1}{2R_{12}} \right) \psi = W_2 \psi \quad (49)$$

Par suite de la symétrie de ces deux équations, on est amené à prendre : $W_1 = W_2$. Ces deux équations d'onde supposent que l'on ait pris pour p_1^2 et p_2^2 les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} p_1^2 &= 2m \left(W_1 + \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{e^2}{2r_{12}} \right) \\ p_2^2 &= 2m \left(W_2 + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{2r_{12}} \right) \end{aligned} \quad (50)$$

Les équations d'onde (48) et (49) sont équivalentes aux deux équations d'onde :

$$\Delta_1 \psi + \frac{4\pi^2}{h^2} p_1^2 = 0 \quad , \quad \Delta_2 \psi + \frac{4\pi^2}{h^2} p_2^2 = 0 \quad (51)$$

Les deux équations d'onde (50) montrent que l'équation de Jacobi peut être satisfaite, la fonction de Jacobi S_0 étant symétrique par rapport aux coordonnées des électrons. Dans ce cas les équations (48) et (49) ont les mêmes solutions ψ ; on peut les prendre symétriques par rapport aux coordonnées des électrons, l'antisymétrie des fonctions d'onde étant obtenue en considérant le spin des électrons. Ce résultat est fait en mécanique quantique habituelle [10]. On voit que les ψ ainsi déterminés sont solutions de l'équation de Schrödinger (36). L'énergie exacte de l'atome d'hélium est $W = W_1 + W_2$.

E sera minimale quand les deux intégrales : $E_1 = \int \varphi^* H_1 \varphi d\tau_1 d\tau_2$ et $E_2 = \int \varphi^* H_2 \varphi d\tau_1 d\tau_2$ seront minimales. On a :

$$\begin{aligned} E_1 &= Z'^2 E_{1S}(H) \\ &+ \frac{e^2}{a_0} \left\{ -(Z - Z') \left[16Z^2 \int_0^\infty e^{-2Z'R_1} R_1 dR_1 \int_0^\infty e^{-2Z'R_2} R_2^2 dR_2 \right] \right. \\ &\left. + 16Z'^2 \int \int \frac{e^{-Z'(R_1+R_2)} R_1^2 R_2^2 dR_1 dR_2}{2R_{12}} \right\} \end{aligned} \quad (52)$$

Le produit par $16Z'^2$ des deux intégrales en R_1 et R_2 est égale à Z' . Le dernier terme est égal à $5/16Z'$. Par suite on trouve :

$$E_1 = (-Z'^2 + 2ZZ' - \frac{5}{8}Z') E_{1S}(H) \quad (53)$$

On trouve pour E_2 la même valeur. La valeur approchée de l'énergie E de l'atome d'hélium est donc :

$$E = E_1 + E_2 = (-2Z'^2 + 4ZZ' - \frac{5}{4}Z') E_{1S}(H) \quad (54)$$

Cette formule est identique à la formule (42) donnée par la mécanique quantique habituelle.

Il est donc possible d'appliquer à nos équations d'onde la méthode des variations ; l'on retrouve le résultat de la mécanique quantique habituelle.

2) Nous allons appliquer maintenant à nos équations d'onde la méthode des perturbations du premier ordre [11].

Dans celle-ci on considère la quantité $H_1 = e^2/r_{12}$ qui figure dans l'équation de Schrödinger (36) comme une perturbation. Dès lors on obtient pour la valeur approchée de l'énergie de l'atome d'hélium à l'état fondamental la formule suivante :

$$E = E_0 + \int \psi_0^* H_1 \psi_0 d\tau_1 d\tau_2 \quad (55)$$

L'intégrale est étendue à tout l'espace de configuration. ψ_0 est la fonction d'onde que l'on obtient en négligeant dans l'équation (36) l'opérateur H_1 . On a :

$$\psi_0 = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(R_1+R_2)} \quad (56)$$

avec : $r_1 = a_0 R_1$, $r_2 = a_0 R_2$, $r_{12} = a_0 R_{12}$; $a_0 = h^2/4\pi^2 m e^2$.

On a : $E_0 = 2Z^2 E_{1S}(H)$, $E_{1S}(H)$ étant l'énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental, soit $-e^2/2a_0$.

La quantité :

$$E_1 = \int \psi_0^* H_1 \psi_0 d\tau_1 d\tau_2 = \frac{e^2}{a_0} \cdot \frac{Z^6}{\pi^2} \int \frac{e^{-2Z(R_1+R_2)}}{R_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (57)$$

est égale à $5/8 Z e^2/a_0$ comme cela a été indiqué au paragraphe 1).

On trouve alors :

$$E = E_0 + E_1 = (2Z^2 - \frac{5}{4}Z) E_{1S}(H) = -74,8 eV \quad (58)$$

L'écart avec la valeur expérimentale $78,98 eV$ est donc de $4,18 eV$, soit environ 5%.

Cette méthode peut être utilisée pour résoudre nos équations d'onde. Celles-ci ont la forme :

$$\Delta_1 \psi + \frac{4\pi^2}{h^2} p_1^2 \psi = 0 \quad (59)$$

$$\Delta_2 \psi + \frac{4\pi^2}{h^2} p_2^2 \psi = 0 \quad (60)$$

p_1^2 et p_2^2 sont les carrés des quantités de mouvement des deux électrons. Comme dans le paragraphe 1) on adopte pour p_1^2 et p_2^2 les expressions (50), avec $W_1 = W_2 = W/2$, W étant l'énergie de l'atome d'hélium.

On applique la méthode des perturbations en considérant la quantité $H'_1 = e^2/2r_{12}$ comme une perturbation dans les équations d'onde (59) et (60) dans lesquelles p_1^2 et p_2^2 sont remplacées par leurs expressions données par (50).

On trouve par exemple comme valeur approchée E^1 de W_1 la quantité :

$$E^1 = E^0 + \int \psi_0^* H'_1 \psi_0 d\tau_1 d\tau_2 \quad (61)$$

On a ici :

$$\psi_0 = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(R_1+R_2)} \quad \text{et} \quad E^0 = Z^2 E_{1S}(H)$$

D'après ce qui a été vu plus haut, l'intégrale est égale à $5/16Ze^2/a_0 = 5/8ZE_{1S}(H)$.

On peut remarquer que ψ_0 est solution de chacune des équations (59) et (60) dans laquelle on a enlevé le terme $e^2/2r_{12}$.

La valeur approchée E^2 de W_2 sera égale à E^1 . Par suite la valeur approchée E de l'énergie W de l'atome d'hélium sera :

$$E = E^1 + E^2 = 2\left(Z^2 - \frac{5}{8}Z\right) \cdot E_{1S}(H) \quad (62)$$

On retrouve la même quantité que celle donnée par (58), c'est-à-dire le même résultat que celui donné par la mécanique quantique habituelle.

3) Nous allons indiquer que la méthode des perturbations du deuxième ordre appliquée à nos équations d'onde, conduit au même résultat que celui de la mécanique quantique habituelle avec la même méthode.

La méthode des perturbations du deuxième ordre [12] dans la mécanique quantique habituelle amène à prendre pour valeur approchée E_n d'un niveau d'énergie de l'atome d'hélium, la quantité :

$$E_n = E_0 + E_1 + E_2 \quad (63)$$

Ici E_n est une valeur approchée du niveau fondamental. E_1 a la valeur calculée en (57) ; $E_0 = 2E_{1S}(H)$ et l'on a :

$$E_2 = \sum_m \frac{H_{om}^{(1)} H_{mo}^{(1)}}{E_0^0 - E_m^0} \quad (64)$$

On a :

$$H_{mo}^{(1)} = \int \psi_m^{0*} H_1 \psi_0^0 d\tau \quad (65)$$

H_1 est égal à e^2/r_{12} ; ψ_0^0 est la fonction $Z^3/\pi e^{-Z(R_1+R_2)}$. ψ_m^0 est égal au produit de deux fonctions propres de l'atome d'hydrogène dont une au moins n'est pas celle de l'état fondamental. $E_0^0 = 2Z^2 E_{1S}(H)$. E_m^0 est égale à la somme de deux valeurs de l'énergie de l'atome d'hydrogène dont l'une au moins n'est pas celle de l'état fondamental.

Cette méthode peut être appliquée à nos équations d'onde et conduit au même résultat.

Reprenons en effet nos équations d'onde (48) et (49). Elles ont des formes d'équations de Schrödinger. L'on peut considérer dans ces équations d'onde la quantité $e^2/2r_{12} = H'_1$ comme une perturbation. Avec nos équations d'onde on attribue deux énergies W_1 et W_2 égales à chaque électron, avec $W = W_1 + W_2$, W étant l'énergie de l'atome d'hélium. On peut déterminer une valeur approchée $E^1 = E_0^1 + E_1^1 + E_2^1$ à l'énergie W_1 , en considérant $H'_1 = e^2/2r_{12}$ comme une perturbation.

On a :

$$E_2^1 = \sum_m \frac{H'_{om(1)} H'_{mo(1)}}{E_0^0 - E_m^0} \quad (66)$$

On a :

$$H'_{mo(1)} = \int \psi_m^{0*} H'_1 \psi_0^0 d\tau = \frac{H_{mo}^{(1)}}{2}$$

ψ_0^0 et ψ_m^0 ont les mêmes valeurs que dans la mécanique quantique habituelle. Ici $E_0^0 = E_0^0$ et $E_m^0 = E_m^0$. Donc finalement $E_2^1 = E_2/2$.

Pareillement on trouve toujours $E_2^2 = E_2/2$ pour le deuxième électron.

Par ailleurs on trouve toujours $E_0^1 = E_0/2$ et $E_1^1 = E_1/2$.

Donc finalement on trouve :

$$E^1 = \frac{E_0 + E_1 + E_2}{2} = \frac{E}{2}$$

De même on trouvera : $E^2 = E/2$.

On retrouve pour la valeur approchée E de l'énergie de l'atome d'hélium la quantité donnée par la mécanique quantique habituelle, soit : $E = E^1 + E^2$.

Ces résultats ne sont pas étonnants puisque en mécanique quantique habituelle on cherche à séparer les variables et à se ramener à des fonctions d'onde relative à un seul électron. Avec notre méthode et les mêmes approximations on retrouve les mêmes équations d'onde approchées et les mêmes fonctions d'onde approchées attachées à un seul électron.

IX. Interprétation physique des équations d'onde.

1) Notre théorie a donc associé à chaque particule d'un système une équation d'onde. S'il y a N particules, nous avons écrit N équations d'onde de la forme (9) ou de la forme (14). Nous avons montré au paragraphe IV que les solutions d'une équation d'onde sont aussi les solutions de toutes les autres équations d'onde et qu'une solution commune à toutes ces équations d'onde est une fonction d'onde qui correspond au même mouvement de l'ensemble des particules. Ceci est vrai, car dans toutes les équations d'onde, à la même fonction d'onde ψ correspond la même fonction de Jacobi S .

Les fonctions d'onde ainsi définies le sont dans un espace à trois dimensions, contrairement aux solutions de l'équation de Schrödinger qui sont définies dans l'espace de configuration.

Dans nos équations d'onde (9) figure la quantité de mouvement de la particule considérée. A cause de la formule $p_i = h/\lambda_i$, l'équation (9) est équivalente à la relation (7) où figure la longueur d'onde λ_i de l'onde associée à la particule i . Nous réintroduisons donc des ondes dans les équations desquelles figurent une longueur d'onde. Décrire de telles ondes dans l'espace géométrique à trois dimensions était un souhait de L. de Broglie [4] et de J. Andrade e Silva [5].

Les fonctions d'onde qui sont des solutions communes à toutes nos équations d'onde sont, comme on l'a vu au paragraphe IV, solutions de l'équation de Schrödinger. Par contre il existe des solutions de l'équation de Schrödinger qui ne sont pas solutions de nos équations d'onde. Mais le nombre de solutions de l'équation de Schrödinger que l'on obtient en résolvant nos équations d'onde est important, même s'il n'en constitue qu'une partie.

Nos équations d'onde, même lorsqu'elles dépendent du temps, ne contiennent pas le nombre imaginaire $\sqrt{-1}$. Il est donc possible de trouver des fonctions d'onde qui soient réelles. Ceci était aussi un souhait de L. de Broglie [13].

2) Notre théorie permet d'établir l'équation de Schrödinger sans recourir aux postulats et au formalisme habituel en mécanique quantique. Mais elle justifie indirectement ces postulats.

En mécanique quantique habituelle les valeurs propres des opérateurs $\hbar/2\pi i \partial/\partial x_i$, $\hbar/2\pi i \partial/\partial y_i$, $\hbar/2\pi i \partial/\partial z_i$ seraient respectivement [14] les valeurs possibles des composantes p_{x_i} , p_{y_i} , p_{z_i} de la quantité de mouvement de la particule considérée.

Mais l'équation aux valeurs propres de l'opérateur carré de la quantité de mouvement $[p_i^2]$ est précisément l'équation d'onde (9) que nous avons écrit pour la particule i . La valeur propre de $[p_i^2]$ est le carré de la quantité de mouvement de la mécanique classique donné, par exemple, par la formule (13).

Pour ce qui est du moment cinétique notre théorie n'utilise pas cette grandeur. Il est donc possible d'adopter les résultats que donne le formalisme de la mécanique quantique habituelle.

Le plus souvent les conclusions de la mécanique quantique habituelle sont en accord avec les résultats de la mécanique classique, en ce qui concerne les moments cinétiques.

Ainsi les valeurs propres de l'opérateur carré du moment cinétique total L^2 et de la projection L_z de celui-ci sur un axe, donneraient en mécanique quantique les valeurs moyennes de ces grandeurs, quand celles-ci sont calculées à partir des équations de la mécanique classique. Cette hypothèse est satisfaite. Ainsi quand la valeur propre de L^2 est nulle, celle de L_z doit l'être aussi [15]. Mais dans ce cas il y a une symétrie sphérique. En mécanique classique, quand il y a symétrie sphérique pour les trajectoires et les positions des différentes particules, le moment cinétique moyen est nul, de même que la valeur moyenne de sa projection sur un axe.

La significativité des représentations en correspondance des grandeurs mécaniques en mécanique quantique et en mécanique classique est donc la même.

Pour l'atome d'hydrogène la correspondance des grandeurs mécaniques en mécanique quantique et en mécanique classique existe aussi, quand on admet que la mécanique quantique donne des valeurs moyennes.

Ainsi pour l'atome d'hydrogène à l'état fondamental la valeur propre du carré du moment cinétique et de sa projection sur un axe est nulle et l'on a une symétrie sphérique. Pour une symétrie sphérique

la mécanique classique donne aussi une valeur moyenne nulle pour le moment cinétique. Les résultats sont donc concordants.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène ils ne le sont plus, lorsque l'on admet [16] que les valeurs propres des opérateurs L^2 et L_z , du fait qu'ils commutent avec l'opérateur hamiltonien, sont des valeurs exactes et du carré du moment cinétique et de la projection de celui-ci sur un axe. Ces valeurs propres sont nulles dans le cas d'une symétrie sphérique. En mécanique classique la valeur exacte du carré du moment cinétique C est, dans le cas d'une orbite circulaire [17] :

$$C^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2} \quad (67)$$

n étant le nombre quantique principal de l'atome d'hydrogène, n étant égal ou supérieur à 1, C ne peut être nul.

Quand $n = 1$, on a : $C^2 = h^2/4\pi^2$, et la valeur propre de l'opérateur L^2 est nulle. Il y a donc désaccord.

Notre théorie ne permet pas de lever cette difficulté, car elle ne fait pas intervenir la notion de moment cinétique. Mais elle permet d'adopter les résultats de la mécanique quantique habituelle, puisque les fonctions d'onde que nous introduisons sont aussi solutions de l'équation de Schrödinger.

Les difficultés rencontrées pour le moment cinétique de l'atome d'hydrogène sont une conséquence du formalisme de la mécanique quantique habituelle et existent en dehors de notre théorie.

3) Comme la vitesse de groupe du train d'onde de probabilité de localisation a la grandeur de la vitesse observable de la particule, il est possible d'adopter pour la quantité $\rho = \psi\psi^*$ où ψ est une fonction d'onde solution de toutes les équations d'onde de toutes les particules, la notion de probabilité de localisation, comme le suggère la mécanique quantique habituelle.

4) La théorie de la double solution de L. de Broglie [18] permet de calculer l'amplitude et la phase de nos équations d'onde et d'écrire les équations donnant le flux de densité de localisation. On pose : $\psi = ae^{2\pi i/h}$ et $\rho = a^2$.

Les équations cherchées pour la particule i sont :

$$-\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\Delta_i a}{a} + (\overrightarrow{\text{grad}}_i \varphi)^2 = (\overrightarrow{\text{grad}}_i S)^2 \quad (68)$$

$$] \text{div}(\rho \overrightarrow{\text{grad}}_i \varphi) = 0$$

Puisque la fonction d'onde ψ est commune à toutes les particules, il en est de même de la phase φ et de l'amplitude a de l'onde. Comme dans la théorie développée par L. de Broglie [18], la phase φ est en général différente de la fonction de Jacobi S , puisque en général on n'a pas $\Delta a_i = 0$, comme en électromagnétisme. En fait φ diffère peu de S .

J. Andrade e Silva [19] a écrit les équations suivantes pour calculer l'amplitude a_i et la phase φ_i de l'onde ψ_i qu'il associe à la particule i :

$$\frac{\partial a_i^2}{\partial t} - \frac{1}{m_i} \operatorname{div}(a_i^2 \overrightarrow{\operatorname{grad}}_i \varphi_i) = 0 \quad (69)$$

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = \frac{1}{2m_i} (\overrightarrow{\operatorname{grad}}_i \varphi_i)^2 + V_{ik}(r_i - r_k, t) + V_{il}(r_i - r_l, t) + \dots + Q_i \quad (70)$$

Q_i est une fonction de toutes les amplitudes $a_1, a_2, \dots, a_i, \dots$ des ondes attachées à chaque particule. C'est le potentiel quantique de l'onde attachée à la particule i . Les a_i et les φ_i dépendent des coordonnées de toutes les particules.

Pour l'amplitude a de l'onde dans l'espace de configuration on a :

$$a = a_1 \times a_2 \times \dots \times a_i \times \dots \quad (71)$$

Pour la phase φ et l'amplitude a de l'onde dans l'espace de configuration, on aurait les équations :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \sum_j \frac{1}{2m_j} (\overrightarrow{\operatorname{grad}}_j \varphi)^2 + \sum_{i,j} V_{ij} + Q \quad (71)$$

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} - \sum_i \frac{1}{m_i} \operatorname{div}(a^2 \overrightarrow{\operatorname{grad}}_i \varphi) = 0 \quad (72)$$

Les fonctions d'onde relatives à chaque particule du système sont donc différentes dans la théorie de J. Andrade e Silva, contrairement à celles que nous introduisons dans notre théorie. De plus les fonctions d'onde de J. Andrade e Silva ne sont que des solutions approchées de l'équation de Schrödinger, alors que les nôtres en sont des solutions rigoureuses.

Par ailleurs nous trouvons pour l'onde associée à chaque particule une amplitude et une phase identiques quelle que soit la particule envisagée. Dans la théorie de J. Andrade e Silva les amplitudes et les phases des ondes associées sont différentes pour les diverses particules.

X. Conclusions.

Nous avons établi dans ce travail qu'il était possible d'associer à chaque particule d'un système une équation d'onde. Nous avons montré qu'une solution d'une de ces équations d'onde était aussi solution des équations d'onde de toutes les autres particules du système et que chaque fonction d'onde, commune à toutes les particules, correspondait au même mouvement de l'ensemble de celui-ci. Puis nous avons montré que ces solutions communes étaient solutions de l'équation de Schrödinger. Toutefois il existe des solutions de l'équation de Schrödinger qui ne sont pas solutions du système d'équations d'onde que nous avons écrit. Mais notre méthode permet de trouver un nombre important de solutions de l'équation de Schrödinger. Notre théorie est fondée sur l'application de la formule de L. de Broglie [3] : $p_i = h/\lambda_i$, p_i étant la quantité de mouvement de la particule i , λ_i la longueur d'onde de l'onde associée à cette particule.

Nous décrivons donc ainsi le mouvement d'ensemble d'un système de particules avec une onde définie dans l'espace à trois dimensions. L'équation de cette onde est l'équation (23) où i peut être quelconque. Les fonctions d'onde Ψ ainsi définies sont solutions de l'équation de Schrödinger.

Si l'on réécrit l'équation d'onde de la particule i :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_i^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} p_i^2 \Psi = 0$$

on voit que celle-ci est l'équation aux valeurs propres de l'opérateur $[p_i^2]$.

Notre théorie justifie donc indirectement les postulats de la mécanique quantique habituelle.

En ce qui concerne les composantes des quantités de mouvement, la signification en correspondance des grandeurs en mécanique quantique et en mécanique classique est la même.

Il y a le même accord pour le moment cinétique dans le cas d'un système de particules et en ce qui concerne les valeurs moyennes des grandeurs mécaniques.

Le cas de l'atome d'hydrogène présente des difficultés. Mais ces difficultés sont en partie levées, si l'on admet seulement que les valeurs propres des opérateurs projection sur un axe du moment cinétique ou du

carré de celui-ci donnent une valeur moyenne de la projection du moment cinétique sur un axe ou du carré de celui-ci.

Mais notre théorie, si elle ne résoud pas ce problème, ne l'introduit pas, car elle ne fait pas intervenir de moment cinétique. Cette difficulté est une conséquence des postulats de la mécanique quantique habituelle.

Il est possible avec notre théorie d'admettre tous les résultats de la mécanique quantique habituelle de préférence à ceux de la mécanique classique, car nos fonctions d'onde vérifient l'équation de Schrödinger. On peut admettre les notions de valeur moyenne de la mécanique quantique.

Notre théorie diffère de celle de J. Andrade e Silva [5] qui attache aussi une fonction d'onde à chaque particule du système dans l'espace à trois dimensions. Mais les différentes fonctions d'onde changent d'une particule à l'autre. Dans notre théorie les fonctions sont les mêmes pour toutes les particules.

Pour résoudre nos équations d'onde, il faut résoudre en partie l'équation de Jacobi et se ramener à la forme d'une équation de Schrödinger dans l'espace à trois dimensions. On utilise alors les méthodes d'approximations de la mécanique quantique habituelle. On peut aussi utiliser les méthodes de la mécanique céleste.

Références

- [1] E. Schrödinger, *Mémoires sur la mécanique quantique*, Félix Alcan, Ed. p. 2 (1933).
- [2] E. Schrödinger, Loc. Cit. p. 74, 75.
- [3] L. de Broglie, *Une tentative d'interprétation causale et non linéaire de la mécanique ondulatoire*, Gauthier Villars, Ed. p. 5 (1956).
- [4] L. de Broglie, Loc. Cit. p. 46, 60, 95, 134, 141 (1956).
- [5] J. Andrade e Silva, *Annales de l'Institut Henri Poincaré*, Tome XVI, Fasc. IV, p. 289-359 (1960).
- [6] H. Eyring, J. Walter, E. Kimbal *Quantum Chemistry*, John Wiley and Sons, Ed. p. 24 (1960).
- [7] Linus Pauling, E. Bright Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw Hill Book Company, Inc. p. 88 (1935).
- [8] H. Eyring, J. Walter, E. Kimbal, Loc. Cit. p. 101 (1960).
- [9] H. Eyring, J. Walter, E. Kimbal, Loc. Cit. p. 104-106 (1960).
- [10] Linus Pauling, E. Bright Wilson, Loc. Cit. p. 232 (1935).
- [11] H. Eyring, J. Walter, E. Kimbal, Loc. Cit. p. 102-104 (1960).
- [12] H. Eyring, J. Walter, E. Kimbal, Loc. Cit. p. 94-95 (1960).
- [13] L. de Broglie, Loc. Cit. p. 27 (1956).
- [14] L. de Broglie, *Théorie de la quantification dans la nouvelle mécanique*, Hermann et Cie, Ed. p. 163-164 (1932).

- [15] Linus Pauling, E. Bright Wilson, Loc. Cit. p. 238 (1935).
- [16] H. Eyring, J. Walter, E. Kimbal, Loc. Cit. p. 37 (1960).
- [17] P. Janssens, *Cours de mécanique rationnelle*, T. 2, Dunod, Ed. p. 95 (1968).
- [18] L. de Broglie, *Une tentative d'interprétation causale et non linéaire de la mécanique ondulatoire*, Gauthier Villars, Ed. p. 100 (1956).
- [19] J. Andrade e Silva, Loc. Cit. p. 328 et 330 (1960).

(Manuscrit reçu le 12 avril 1991)