

COLLECTION DE PHYSIQUE MATHÉMATIQUE
FASCICULE V

LA
MÉCANIQUE ONDULATOIRE
DES
SYSTÈMES DE CORPUSCULES

OUVRAGES DE LA MÊME COLLECTION

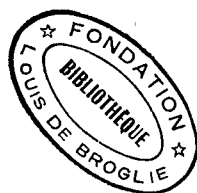
Déjà parus :

- FASC. 1. — **BROGLIE (Louis de)**, Docteur ès sciences. — **Ondes et mouvements**. Un volume in-8 (25-16) de 133 pages.
- FASC. 2. — **CHAZY (Jean)**, Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris. — **La théorie de la relativité et la mécanique céleste**, tome I. Un volume in-8 (25-16) de 261 pages.
- FASC. 3. — **CHAZY (Jean)**. — **La théorie de la relativité et la mécanique céleste**, tome II. Un volume in-8 (25-16) de 258 pages.
- FASC. 4. — **VOLTERRA (V.)**. — **Conférences sur quelques questions de mécanique et de physique mathématique**.
- I. — *Rotation des corps dans lesquels existent des mouvements internes*. Un volume in-8 (25-16) de 84 pages.
-

COLLECTION DE PHYSIQUE MATHÉMATIQUE

DIRECTEUR : ÉMILE BOREL

FASCICULE V



LA

MÉCANIQUE ONDULATOIRE

DES

SYSTÈMES DE CORPUSCULES

PAR

Louis de BROGLIE

Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Deuxième Édition



ASSOCIATION DE GESTION
DE LA (401)
FONDATION LOUIS DE BROGLIE
23, Quai de Conti, 75006 PARIS

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1930

UNIVERSITY OF MONTREAL
A137
BIBLIOTHEQUE DE LA FACULTE DE
SCIENCE 1205 AV. MONTELEONE
MONTREAL, QUEBEC H3T 1J4

Copyright by Gauthier-Villars, 1949.
Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés
pour tous pays.

PRÉFACE

Dans cet Ouvrage, nous nous proposons de donner un tableau d'ensemble de la Mécanique ondulatoire des corpuscules matériels, telle qu'elle se présente actuellement, quand on laisse de côté les effets de Relativité. Comme dans d'autres livres, nous avons principalement développé la Mécanique ondulatoire du corpuscule unique placé dans un champ donné qui est l'analogue de la Mécanique classique du point matériel, nous avons au contraire voulu dans le présent exposé nous placer dès le début dans le cas général de la Mécanique ondulatoire des ensembles de corpuscules en interaction qui est l'analogue de la Mécanique classique des systèmes de points matériels et qui contient naturellement la Mécanique ondulatoire du corpuscule unique comme cas particulier.

Dans l'exposé des principes généraux de la Mécanique ondulatoire des systèmes, nous avons cru devoir insister assez longuement sur la question des intégrales premières ou « constantes du mouvement » dont l'intérêt est considérable. Nous avons cru aussi devoir consacrer un chapitre à la théorie du centre de gravité en Mécanique ondulatoire, théorie qui, dans beaucoup d'Ouvrages, est passée sous silence ou seulement effleurée.

Une étude complète des méthodes de perturbation qui

jouent un si grand rôle dans la nouvelle Mécanique nous aurait entraîné trop loin. Nous nous sommes contenté d'en faire une esquisse nous permettant d'établir les formules dont nous avons besoin pour les développements ultérieurs.

Dans les trois derniers chapitres, nous avons étudié les systèmes contenant des particules de même nature physique. Pour étudier ces systèmes, la Mécanique ondulatoire a été amenée à introduire des principes nouveaux dont il est plus facile de donner un énoncé mathématique précis que de comprendre le sens physique profond. Tel est le mystérieux et fondamental principe d'exclusion dû à M. Pauli.


La validité de ces principes ne fait aucun doute, car une grande partie des succès de la Mécanique ondulatoire, succès dont nous avons donné quelques exemples, est due à leur mise en œuvre.

Parmi les questions qui sont traitées dans le dernier chapitre, quelques-unes concernent le noyau des atomes. On est ainsi amené aux confins de cette « Physique du Noyau » qui, à l'heure actuelle, se place au premier plan des préoccupations des physiciens : nos connaissances expérimentales commencent à y être nombreuses, mais nos interprétations théoriques y sont encore partielles et mal assurées. Nous n'avons pas cru devoir en aborder ici l'étude⁽¹⁾.

Nous espérons que ce livre donnera à ses lecteurs une idée d'ensemble du vaste édifice que constitue aujourd'hui la Mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules.

LOUIS DE BROGLIE.

(¹) On trouvera cette étude dans le livre suivant de l'auteur : *De la Mécanique ondulatoire à la théorie du Noyau*. Paris, Hermann, 1943.



LA

MÉCANIQUE ONDULATOIRE

DES

SYSTÈMES DE CORPUSCULES

CHAPITRE I.

RAPPEL DE RÉSULTATS CLASSIQUES DE LA MÉCANIQUE RATIONNELLE.

1. La Dynamique classique des systèmes de points matériels. —
Nous voulons commencer par donner un aperçu sommaire des grandes lignes de la Dynamique des systèmes de points matériels. Nous considérerons pour cela un ensemble de N points matériels ou corpuscules. Chacun de ces points matériels est caractérisé par sa masse. En Mécanique classique, il importe peu que les points matériels du système soient de même nature et aient par suite la même masse ou qu'ils soient de nature différente et aient par suite, en général, des masses différentes.

La Dynamique classique détermine le mouvement des N points matériels du système en appliquant à chacun d'eux l'équation fondamentale de Newton

$$(1) \quad \vec{F} = m \vec{\gamma}$$

et en supposant, bien entendu, que, pour repérer la configuration de l'ensemble des points matériels, on a choisi un système de référence galiléen (c'est-à-dire au repos ou en mouvement rectiligne et uniforme par rapport à l'ensemble des étoiles fixes). Ceci

donne pour chacun des N corpuscules trois équations différentielles

$$(2) \quad m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = X_i, \quad m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2} = Y_i, \quad m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} = Z_i,$$

et le problème consiste à trouver l'ensemble des $3N$ fonctions $x_i(t)$, $y_i(t)$ et $z_i(t)$ de la variable « temps » qui satisfont aux $3N$ équations (2) et qui correspondent à des positions et des vitesses initiales données des N particules.

Les équations (2) étant du second ordre par rapport au temps, il faut se donner les valeurs $x_i(0)$, $y_i(0)$, $z_i(0)$, $\left(\frac{dx_i}{dt}\right)_0$, $\left(\frac{dy_i}{dt}\right)_0$ et $\left(\frac{dz_i}{dt}\right)_0$ des coordonnées et des composantes de vitesse à un instant initial pris pour origine des temps afin que la solution soit déterminée d'une façon univoque. Le fait que la donnée des positions et des vitesses initiales détermine entièrement l'évolution du système quand les forces $(X_i Y_i Z_i)$ sont connues, constitue le « déterminisme mécanique » de la Dynamique classique.

Maintenant, pour préciser le problème ainsi posé, il faut étudier les formes possibles des fonctions X_i , Y_i , Z_i qui donnent les composantes des forces agissant à chaque instant sur les N constituants du système. *A priori*, on pourrait prendre pour ces grandeurs des fonctions quelconques de l'ensemble des $3N$ coordonnées $x_1 \dots x_N$ des N points matériels et du temps. Mais des considérations physiques simples permettent de diminuer cette généralité excessive qui serait gênante. Du point de vue physique, on peut supposer que chaque point matériel est soumis à deux catégories de forces :

1° les forces extérieures qui peuvent s'exercer sur le système; pour chacun des N points matériels, la force de cette nature qui agit sur lui est une certaine fonction vectorielle de ses coordonnées $x_i y_i z_i$ et du temps;

2° les forces d'interaction, d'actions mutuelles, des N points matériels les uns sur les autres; il est naturel d'admettre que, pour chaque point matériel, ces forces s'expriment par des fonctions vectorielles dépendant de la distance de ce point aux autres points matériels, chacune de ces forces étant ainsi une fonction *symétrique* des positions de deux des points matériels.

Ces premières hypothèses très naturelles du point de vue physique étant admises, nous en introduisons ici une troisième qui est plus particulière et qu'on n'introduit pas d'une façon générale dans les exposés classiques : nous admettrons que toutes les forces dérivent d'un potentiel. Non seulement cette hypothèse ne s'impose pas, mais il y a des cas physiques bien connus où elle n'est pas vérifiée, celui par exemple de points matériels chargés électriquement qui exercent en raison de leur mouvement des actions magnétiques les uns sur les autres. Nous admettons néanmoins cette hypothèse parce que nous n'aurons pas à étudier dans cet exposé de cas où elle n'est pas valable.

Avec les trois hypothèses que nous venons de faire, on voit que pour tout point matériel du système, par exemple, pour le $i^{\text{ème}}$, les forces appliquées dérivent d'une fonction potentiel de la forme suivante :

$$(3) \quad U_i(x_1, \dots, z_N; t) = \mathcal{V}_i(x_i, y_i, z_i, t) + \sum_j \mathcal{V}_{ij}(r_{ij}),$$

r_{ij} étant la distance du $i^{\text{ème}}$ point matériel au $j^{\text{ème}}$ et \mathcal{V}_{ii} étant nul par définition. Le premier terme du second membre de (3) est le potentiel de la force extérieure agissant sur le $i^{\text{ème}}$ corpuscule, tandis que le second terme est le potentiel des forces d'actions mutuelles. Comme on le voit, le temps ne peut intervenir explicitement dans l'expression du potentiel que par intermédiaire des forces extérieures.

Il nous faut encore ici introduire une hypothèse supplémentaire qui est bien connue en Mécanique rationnelle sous le nom de « principe de l'égalité de l'action et de la réaction ». Avec notre système de postulats, ce principe a pour expression mathématique l'égalité

$$(4) \quad \mathcal{V}_{ij}(r_{ij}) = \mathcal{V}_{ji}(r_{ij}).$$

Elle signifie que la force exercée par le $i^{\text{ème}}$ point matériel sur le $j^{\text{ème}}$ point matériel est égale à la force exercée par le $j^{\text{ème}}$ point matériel sur le $i^{\text{ème}}$ point matériel.

Avec tout cet ensemble d'hypothèses, on peut écrire les équations

tions (1) sous la forme

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = - \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial x_i} - \sum_j \frac{\partial \mathcal{V}_{ij}}{\partial x_i}, \\ m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2} = - \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial y_i} - \sum_j \frac{\partial \mathcal{V}_{ij}}{\partial y_i} \\ m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} = - \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial z_i} - \sum_j \frac{\partial \mathcal{V}_{ij}}{\partial z_i}, \end{array} \right. \quad (i = 1, 2, \dots, N),$$

et il va nous être maintenant facile de tirer de ces équations les théorèmes classiques de conservation. Ce sont des théorèmes qui fournissent des intégrales premières des équations du mouvement, c'est-à-dire des expressions ne contenant que des dérivées premières par rapport au temps qui restent constantes en vertu des équations du mouvement.

Par exemple, pour trouver la conservation de l'énergie, on multipliera les équations relatives au $i^{\text{ème}}$ corpuscule par $\frac{dx_i}{dt}$, $\frac{dy_i}{dt}$ et $\frac{dz_i}{dt}$ respectivement, on ajoutera et l'on sommera sur i . En remarquant que l'on a

$$(6) \quad \sum_i \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} = \frac{d\mathcal{V}_i}{dt} - \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial t}, \quad \sum_{ij} \frac{\partial \mathcal{V}_{ij}}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \sum_{ij} \mathcal{V}_{ij},$$

on obtient facilement

$$(7) \quad \frac{d}{dt} \left[\sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \sum_i \mathcal{V}_i + \sum_{ij} \frac{1}{2} \mathcal{V}_{ij} \right] = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial \mathcal{V}_{ij}}{\partial t}.$$

Si le potentiel est indépendant du temps (cas du champ extérieur statique, ou *a fortiori* nul), on a

$$(8) \quad \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \sum_i \mathcal{V}_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathcal{V}_{ij} = \text{const.}$$

ou encore

$$(9) \quad T + U = \text{const.},$$

T désignant l'énergie cinétique $\sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2$ du système et U l'énergie

potentielle $U = \sum_i \mathcal{V}_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathcal{V}_{ij}$. L'énergie potentielle comprend donc la somme des \mathcal{V}_i individuels et la *demi-somme* des \mathcal{V}_{ij} d'interactions, c'est-à-dire que chaque terme d'interaction figure une seule fois dans l'énergie potentielle.

Les \mathcal{V}_{ij} ne peuvent être attribués ni au $i^{\text{ième}}$, ni au $j^{\text{ième}}$ corpuscule : il y a comme une mise en commun d'une partie de l'énergie qui est caractéristique des systèmes de points matériels en interaction.

Le théorème de la conservation de l'impulsion est tout aussi facile à démontrer.

En sommant sur i la première équation (5), on obtient

$$(10) \quad \sum_i m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(\sum_i m_i \frac{dx_i}{dt} \right) = \sum_i \left(- \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial x_i} \right),$$

car $\sum \frac{\partial \mathcal{V}_{ij}}{\partial x_i} = 0$ en vertu du principe de l'égalité entre l'action et la réaction.

Si donc la somme des forces extérieures dans la direction des x est nulle, on a

$$(11) \quad \sum_i m_i \frac{dx_i}{dt} = \text{const.}$$

Il y a conservation de la composante x de l'impulsion totale du système. De même pour les composantes y et z . Il en résulte que si les forces extérieures appliquées au système ont une somme géométrique nulle, l'impulsion totale du système est constante.

A la conservation de l'impulsion, se rattache étroitement l'utilité de la notion de centre de gravité. Par définition, le centre de gravité d'un système de points matériels est le point géométrique dont les coordonnées sont les moyennes pondérées des coordonnées correspondantes des constituants du système, les masses servant de facteurs de poids. On a donc pour les coordonnées du centre de gravité les définitions

$$(12) \quad X = \frac{\sum_i m_i x_i}{\sum_i m_i}, \quad Y = \frac{\sum_i m_i y_i}{\sum_i m_i}, \quad Z = \frac{\sum_i m_i z_i}{\sum_i m_i}.$$

Ce qui rend cette notion de centre de gravité utile pour l'application du théorème de la conservation de l'impulsion, c'est que l'impulsion totale du système est égale à l'impulsion d'un point matériel fictif dont la masse serait égale à la masse totale du système et qui coïnciderait constamment avec son centre de gravité. C'est ce que montre immédiatement les équations

$$(13) \quad \left(\sum_i m_i \right) \frac{dX}{dt} = \sum_i m_i \frac{dx_i}{dt}, \quad \dots,$$

conséquences évidentes de (12).

Si l'on désigne alors par M la masse totale $\sum_i m_i$ du système et par \vec{F} la somme géométrique des forces extérieures agissant sur le système (la somme géométrique des forces intérieures étant d'ailleurs nulle d'après le principe de l'action et de la réaction), les équations (10) peuvent s'écrire

$$(14) \quad \frac{d}{dt} \left(M \frac{dX}{dt} \right) = F_x \quad \text{ou vectoriellement} \quad \frac{d}{dt} M \vec{V} = \vec{F},$$

\vec{V} étant la vitesse du centre de gravité. Ainsi le système se meut de telle sorte que son centre de gravité se déplace comme un point matériel de masse M qui serait soumis à la résultante de toutes les forces extérieures. Si la composante x de \vec{F} est nulle, la composante x de l'impulsion du centre de gravité est constante : le mouvement du centre de gravité le long de l'axe x est donc alors rectiligne est uniforme. De même pour les directions y et z . Donc si $\vec{F} \equiv 0$, l'impulsion du centre de gravité est constante, son mouvement est rectiligne et uniforme dans l'espace. Il en résulte qu'un système isolé (c'est-à-dire un système qui, par hypothèse, n'est soumis à aucune force extérieure) peut être étudié à l'aide des équations (2) de Newton dans un système de référence lié rigidement au centre de gravité, puisque ce système, en raison du mouvement rectiligne et uniforme du centre de gravité, se trouve être un système galiléen. Même dans le cas général où les forces extérieures ne sont pas nulles, il est souvent utile de décomposer le mouvement du système en mouvement du centre de gravité et

mouvement autour du centre de gravité. Le premier est défini par l'équation (14) : si les forces extérieures varient très peu dans le domaine occupé par le système, ce mouvement du centre de gravité pourra être déterminé sans se préoccuper du mouvement autour du centre de gravité. L'étude du mouvement autour du centre de gravité pourra être abordée ensuite, mais elle est en général compliquée par l'intervention de forces d'inertie, centrifuges ou centrifuges composées, dues au mouvement non uniforme du centre de gravité. La séparation du mouvement du centre de gravité et du mouvement autour du centre de gravité est d'ailleurs facilitée par les théorèmes dits de Kœnig dont nous parlerons tout à l'heure.

Disons enfin un mot de la conservation du moment d'impulsion. A partir des équations (2) de Newton, on obtient facilement

$$(15) \quad \sum_i \left(y_i m_i \frac{dx_i}{dt} - x_i m_i \frac{dy_i}{dt} \right) \\ = \frac{d}{dt} \sum_i m_i \left(y_i \frac{dx_i}{dt} - x_i \frac{dy_i}{dt} \right) = \sum_i (y_i F_{xi} - x_i F_{yi}).$$

Les forces intérieures, étant deux à deux égales et opposées, ont un moment total nul par rapport à l'origine. En désignant par \vec{L} le moment total des forces extérieures par rapport à l'origine, on aura donc

$$(16) \quad \frac{d}{dt} \left[\sum_i m_i \left(y_i \frac{dx_i}{dt} - x_i \frac{dy_i}{dt} \right) \right] = L_x, \quad \dots$$

Si donc une des composantes de \vec{L} est nulle, la composante correspondante du moment d'impulsion est constante. Si $\vec{L} \equiv 0$, le moment d'impulsion est constant.

2. Théorèmes de Kœnig. — Nous allons nous arrêter un instant sur les théorèmes de Kœnig qui aident à séparer le mouvement du centre de gravité du mouvement autour du centre de gravité, et dont nous retrouverons l'analogie en Mécanique ondulatoire.

L'impulsion totale d'un système se réduit, nous l'avons vu, à

celle de son centre de gravité supposé doué de la masse totale. Il n'en est pas de même de l'énergie cinétique totale du système, ni de son moment d'impulsion total. Cependant, il est possible de décomposer ces quantités en deux parties, dont l'une est rattachée au mouvement du centre de gravité, tandis que l'autre est rattachée au mouvement du système autour de son centre de gravité. C'est là l'objet des théorèmes de Kœnig.

Voici d'abord le théorème de Kœnig relatif à l'énergie cinétique totale. Cette énergie est égale à

$$(17) \quad T = \sum_i \frac{1}{2} m_i \left[\left(\frac{dx_i}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy_i}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz_i}{dt} \right)^2 \right].$$

Or, en introduisant les coordonnées du centre de gravité, nous pouvons poser

$$(18) \quad x_i = X + \xi_i, \quad y_i = Y + \eta_i, \quad z_i = Z + \zeta_i,$$

ξ_i , η_i et ζ_i étant les coordonnées relatives du $i^{\text{ème}}$ point matériel par rapport au centre de gravité. En multipliant les équations précédentes par m_i et en sommant sur i , on obtient, d'après la définition des coordonnées du centre de gravité,

$$(19) \quad \sum_i m_i \xi_i = 0, \quad \sum_i m_i \eta_i = 0, \quad \sum_i m_i \zeta_i = 0,$$

d'où l'on tire évidemment,

$$(20) \quad \sum_i m_i \frac{d\xi_i}{dt} = 0, \quad \sum_i m_i \frac{d\eta_i}{dt} = 0, \quad \sum_i m_i \frac{d\zeta_i}{dt} = 0.$$

Or, on a

$$(21) \quad \frac{dx_i}{dt} = \frac{dX}{dt} + \frac{d\xi_i}{dt}, \quad \dots,$$

et, par suite,

$$(22) \quad \begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_i m_i \left[\left(\frac{dX}{dt} + \frac{d\xi_i}{dt} \right)^2 + \dots \right] \\ &= \frac{1}{2} M V^2 + \sum_i m_i \left(\frac{dX}{dt} \frac{d\xi_i}{dt} + \frac{dY}{dt} \frac{d\eta_i}{dt} + \frac{dZ}{dt} \frac{d\zeta_i}{dt} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_i m_i \left[\left(\frac{d\xi_i}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\eta_i}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\zeta_i}{dt} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

Le second terme est nul en vertu de (20), et il reste

$$(23) \quad T = \frac{1}{2} M V^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^{(r)2},$$

$v_i^{(r)}$ étant la vitesse du $i^{\text{ème}}$ point matériel dans un système de référence ayant son origine au centre de gravité et ses axes parallèles aux axes galiléens avec lesquels on fait le calcul, ce système de référence n'étant pas lui-même en général galiléen. Ainsi, la force vive totale d'un système est la somme de la force vive du centre de gravité et de la force vive dans le mouvement autour du centre de gravité. C'est là le premier théorème de Kœnig.

Le second théorème est relatif au moment d'impulsion et se démontre de même.

On a, par exemple, pour la composante x du moment d'impulsion total \vec{M} du système,

$$\begin{aligned} (24) \quad M_x &= \sum_i m_i \left(y_i \frac{dz_i}{dt} - z_i \frac{dy_i}{dt} \right) \\ &= \sum_i m_i \left[(Y + r_i) \left(\frac{dZ}{dt} + \frac{dz_i}{dt} \right) - (Z + z_i) \left(\frac{dY}{dt} + \frac{d\eta_i}{dt} \right) \right] \\ &= M \left(Y \frac{dZ}{dt} - Z \frac{dY}{dt} \right) + \sum_i m_i \left(\eta_i \frac{dz_i}{dt} - z_i \frac{d\eta_i}{dt} \right), \end{aligned}$$

compte tenu de (19) et (20). On a des formules analogues pour M_y et M_z . Donc le moment total d'impulsion du système est la somme géométrique du moment d'impulsion du centre de gravité et du moment d'impulsion du système dans son mouvement autour du centre de gravité (c'est-à-dire dans un système d'axes ayant constamment leur origine au centre de gravité et parallèles aux axes fixes). C'est là le second théorème de Kœnig.

3. Principe d'action stationnaire de Hamilton. Équations de Lagrange. — Toute la dynamique des systèmes de points matériels peut être ramenée à un principe d'action stationnaire. Pour énoncer ce principe, on commence par définir une « fonction de Lagrange » pour le système, c'est-à-dire une fonction de la position des points matériels, de leurs vitesses et éventuellement du

temps, donnée par

$$(25) \quad \mathcal{L}(x_1, \dots, z_N; t) = T - U(x_1, \dots, z_N; t),$$

T étant toujours l'énergie cinétique du système et U son énergie potentielle égale à $\sum_i \mathcal{V}_i + \sum_{ij} \frac{1}{2} \mathcal{V}_{ij}$. Il est facile de constater que les équations newtoniennes précédemment utilisées peuvent être écrites sous la forme

$$(26) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i} \dots \quad \left(i = 1, 2, \dots, N; \dot{x}_i = \frac{dx_i}{dt} \right).$$

Or, ces équations expriment précisément, comme il est bien connu, que l'intégrale $\int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L}(x_1 \dots z_N, t) dt$, prise le long de la courbe définie par les équations (26), est stationnaire, c'est-à-dire a une variation du premier ordre nulle, quand on fait varier infiniment peu la courbe d'intégration en laissant fixes les extrémités ainsi que les limites t_0 et t_1 de l'intégrale.

On peut préciser ceci en introduisant « l'espace de configuration » du système dont nous aurons à nous servir en Mécanique ondulatoire. L'ensemble des $3N$ coordonnées des N points matériels du système $x_1 \dots z_N$, peut, en effet, nous servir à constituer un espace euclidien à $3N$ dimensions dans lequel ces $3N$ coordonnées définissent $3N$ axes de coordonnées mutuellement perpendiculaires. Un point de cet espace correspond à une certaine valeur de chacune des $3N$ coordonnées $x_1 \dots z_N$, et par suite, à une certaine « configuration » du système. L'état instantané du système peut donc toujours être représenté par un point figuratif dans l'espace de configuration. Au cours du temps, le point figuratif décrit une courbe ou trajectoire dans l'espace de configuration : cette trajectoire est définie par les $3N$ fonctions du temps $x_1(t), \dots, z_N(t)$. Supposons alors que le point est figuratif soit à un instant t_0 en un point A de l'espace de configuration et qu'à un instant postérieur t_1 , il se trouve en un autre point B de l'espace de configuration. Dans l'intervalle de temps $t_0 \rightarrow t_1$, le point figuratif s'est donc rendu de A en B en suivant une certaine courbe C correspondant à certaines formes de fonctions

$$x_1(t), \dots, z_N(t).$$

L'intégrale $\int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L} dt$ prise le long de la courbe C est une intégrale curviligne bien définie. Le principe d'action stationnaire ou principe d'Hamilton affirme alors que le mouvement réel qui amène le système de la configuration représentée par A à l'instant t_0 à la configuration représentée par B à l'instant t_1 , correspond à une courbe C telle que l'intégrale $\int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L} dt$ prise le long de C ne varie pas au premier ordre quand on fait varier infiniment peu la forme de la courbe C sans faire varier les instants t_0 et t_1 , ni les configurations A et B.

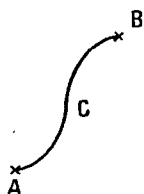


Fig. 1.

Le principe d'action stationnaire et les équations de Lagrange qui en sont l'expression ont une signification intrinsèque invariante. Si, au lieu de définir la configuration du système à l'aide des $3N$ variables $x_1 \dots x_N$, nous la définissons par $3N$ variables $q_1 \dots q_N$ telles que $x_1 \dots x_N$ s'expriment univoquement à l'aide des q_i et inversement, on aura comme expression du principe de l'action stationnaire

$$(27) \quad \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L}(q_1, \dots, q_N; t) dt = 0,$$

la variation étant définie comme nous l'avons vu, et l'on en tirera

$$(28) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \dots, 3N).$$

Il arrive fréquemment dans les problèmes de Mécanique rationnelle que le mouvement des points matériels composant le système soit soumis à des liaisons. Dans le cas le plus simple (liaisons holo-

nomes indépendantes du temps), ces liaisons peuvent se représenter par des équations liant entre elles certaines des $3N$ coordonnées des N points matériels, et représentant dans l'espace de configuration des surfaces sur lesquelles le point figuratif est assujéti à se déplacer. Physiquement, on doit considérer les coordonnées des points matériels comme pouvant en principe varier librement, mais dès que leurs valeurs cessent de vérifier les équations exprimant les liaisons, il s'exerce sur ces points matériels des forces très intenses qui tendent à faire reprendre à leurs coordonnées des valeurs satisfaisant aux équations de liaison. Parlant le langage de l'espace de configuration, on peut dire que, dès que le point figuratif du système s'écarte d'une des surfaces représentant les liaisons, il se produit dans le système des forces intenses qui tendent à ramener le point figuratif sur cette surface. Il est donc naturel de schématiser la liaison en disant que les coordonnées ne peuvent prendre que des valeurs en accord avec les équations de liaison. Le problème mathématique se trouve ainsi simplifié par une réduction du nombre des variables indépendantes. Il suffit pour caractériser la configuration du système de connaître les valeurs de n variables q_1, \dots, q_n avec $n < 3N$, et l'on peut écrire encore les équations du mouvement sous la forme lagrangienne :

$$(29) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \quad \left(i = 1, 2, \dots, n; \dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} \right).$$

Toutefois, il est bon de retenir que c'est là une schématisation correspondant à des forces de liaison infiniment grandes et qu'en réalité celles-ci ne peuvent être qu'extrêmement grandes. Cette remarque a une certaine importance pour comprendre le rôle des liaisons en Mécanique ondulatoire.

Nous n'insisterons pas ici sur les questions assez délicates qui peuvent se présenter quand on considère des liaisons dépendant du temps et surtout des liaisons non holonomes. Ce genre de questions ne se présente pratiquement pas en Mécanique ondulatoire, où pour cette raison on ne paraît pas les avoir approfondies.

4. Équations d'Hamilton. Principe de moindre action de Maupertuis. — À côté des équations de Lagrange dont nous venons de parler, la Mécanique analytique classique utilise fréquemment les

équations d'Hamilton. Pour écrire les équations d'Hamilton, on doit introduire la notion de « variables canoniques ». Si la configuration du système est définie à chaque instant par les valeurs de n coordonnées q_1, \dots, q_n , on peut définir les « moments de Lagrange conjugués de ces coordonnées » par les relations

$$(30) \quad p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

$\mathcal{L}(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n, t)$ étant la fonction de Lagrange du problème, qui s'obtient à partir de la définition (25) en exprimant T et U à l'aide des q_i et des \dot{q}_i . Les équations (29) de Lagrange prennent alors la forme

$$(31) \quad \frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Avec ces notations, l'énergie du système peut s'écrire

$$(32) \quad E = \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}.$$

En effet, U ne dépend pas des vitesses et T est une fonction quadratique homogène des \dot{q}_i , du moins pour les systèmes à liaisons indépendantes du temps auxquels nous nous bornons ici. On a alors, d'après le théorème d'Euler,

$$(33) \quad 2T = \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \sum_i p_i \dot{q}_i$$

et, par suite,

$$(34) \quad \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} = 2T - (T - U) = T + U = E.$$

D'ailleurs, le théorème de la conservation de l'énergie se démontre aisément à partir de (32), car on a

$$(35) \quad \frac{dE}{dt} = \sum_i p_i \frac{d\dot{q}_i}{dt} + \sum_i \dot{q}_i \frac{dp_i}{dt} - \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \dot{q}_i - \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}.$$

D'après la définition des p_i le premier terme détruit le quatrième et d'après les équations de Lagrange le second détruit le troisième.

\mathcal{L} ne pouvant dépendre explicitement du temps que par U , il reste

$$(36) \quad \frac{dE}{dt} = - \frac{dU}{dt},$$

et si les forces extérieures sont constantes ou nulles, $E = \text{const.}$

La nouvelle définition (32) de E nous permet d'écrire

$$(37) \quad \mathcal{L} dt = \sum_i p_i dq_i - E dt.$$

Considérons alors un espace de configuration-temps obtenu en adjoignant à l'espace de configuration une dimension représentant le temps. Soit P le point de cet espace qui représente l'instant t_0 et l'état du système à cet instant, et soit Q le point qui représente l'instant t_1 et l'état du système à cet instant t_1 .

L'intégrale d'action d'Hamilton s'écrit maintenant

$$(38) \quad \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L} dt = \int_P^Q \left(\sum_i p_i dq_i - E dt \right).$$

Le principe d'action stationnaire affirme, nous l'avons vu, que cette intégrale curviligne prise de P à Q le long de la courbe de l'espace de configuration-temps qui représente le mouvement réel, est stationnaire : on a

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L} dt = \int_{t_0}^{t_1} \delta \mathcal{L} dt = 0.$$

Le principe de l'action stationnaire d'Hamilton étant ainsi énoncé, on peut passer dans le cas important des champs extérieurs constants ou nuls (qui comprend le cas des systèmes pratiquement isolés) au principe de moindre action de Maupertuis.

Pour opérer ce passage, il convient de démontrer d'abord une formule qui généralise un peu celle d'Hamilton et qui est valable dans le cas général. Cette formule est souvent appelée « le principe de l'action variée ». Pour la trouver, considérons l'intégrale d'Hamilton $\int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L} dt$ et supposons que l'on fasse varier très légèrement non seulement le mouvement entre l'état initial et l'état final (ou si l'on veut la forme de la courbe qui joint les points P et Q de

l'espace de configuration-temps), mais aussi les valeurs du temps et des coordonnées, qui caractérisent l'état initial et l'état final (ou si l'on préfère les points P et Q eux-mêmes). On a alors

$$(39) \quad \delta \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L} dt = \int_{t_0}^{t_1} \delta \mathcal{L} dt + \left[\sum_i p_i dq_i - E \delta t \right]_0^1.$$

L'intégrale du second membre représente la variation due à la variation du mouvement : elle est nulle en vertu du principe d'Hamilton. Le crochet du second membre donne la variation d'intégrale d'action due aux variations des valeurs des q_i et du temps aux deux extrémités de la ligne d'intégration, c'est-à-dire aux déplacements infinitésimaux des points P et Q dans l'espace de configuration-temps. On obtient ainsi la formule exprimant le principe de l'action variée, savoir

$$(40) \quad \boxed{\delta \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L} dt = \left[\sum_i p_i \delta q_i - E \delta t \right]_0^1.}$$

Revenons maintenant à l'espace de configuration sans le temps. On peut y considérer l'intégrale

$$(41) \quad S_1 = \int_A^B \sum_i p_i dq_i,$$

dite « intégrale d'action de Maupertuis ». Elle est prise du point A représentant la configuration initiale au point B représentant la configuration finale le long de la courbe qui figure le mouvement (voir *fig. 1*). Dans le cas où les actions extérieures sont constantes ou nulles, l'énergie E du système est une constante et l'intégrale S_1 est indépendante du temps. Si l'on pose

$$(42) \quad -S = \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L} dt = \int_P^Q \left(\sum_i p_i dq_i - E dt \right) = S_1 - \int_{t_0}^{t_1} E dt,$$

on a

$$(43) \quad -\delta S = \delta S_1 - \int_{t_0}^{t_1} \delta E dt - (E \delta t)_0^1,$$

d'où, par comparaison avec la formule (40) de l'action variée,

$$(44) \quad \delta S_1 = \left(\sum_i p_i \delta q_i \right)_0^1 + \int_{t_0}^{t_1} \delta E dt.$$

Donc si nous maintenons fixes dans la variation les configurations extrêmes (c'est-à-dire les points A et B) et si nous nous astreignons également dans cette variation à ne pas faire varier l'énergie E, nous aurons

$$(45) \quad \delta S_1 = 0.$$

L'intégrale S_1 ou action de Maupertuis est donc stationnaire pour les variations qui ne modifient ni les configurations extrêmes, ni l'énergie totale du système. C'est là le « principe de la moindre action » applicable seulement, rappelons-le, aux systèmes conservatifs.

Dans le cas de N points matériels sans liaisons, les p_i en coordonnées rectangulaires sont les composantes des quantités de mouvement, et l'on a

$$(46) \quad S_1 = \sum_i p_i dq_i = \sum_k^N m_k (v_{x_k} dx_k + v_{y_k} dy_k + v_{z_k} dz_k).$$

Arrivons maintenant aux équations d'Hamilton. Elles se présentent quand on prend comme variables dynamiques non plus les q_i et les \dot{q}_i , mais les q_i et les p_i . Les équations (30) permettent en effet d'exprimer les \dot{q}_i à l'aide des q_i et des p_i et éventuellement du temps sous la forme

$$(47) \quad \dot{q}_i = f_i(q, p, t) \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

L'énergie E doit alors être considérée comme une fonction des $2n$ variables canoniques q_1, \dots, p_n et du temps exprimée par la « fonction hamiltonienne »

$$(48) \quad H(q_i, p_i, t) = \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i, t),$$

où à droite les \dot{q}_i sont exprimées en fonction des q , des p et de t . On a donc

$$(49) \quad \frac{\partial H}{\partial p_k} = \dot{q}_k + \sum_i p_i \frac{\partial f_i}{\partial p_k} - \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial f_i}{\partial p_k} = \frac{dq_k}{dt}$$

et

$$(50) \quad \frac{\partial H}{\partial q_k} = \sum_i p_i \frac{\partial f_i}{\partial q_k} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} - \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial f_i}{\partial q_k} = - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} = - \frac{dp_k}{dt}.$$

On a donc le système des équations d'Hamilton

$$(51) \quad \boxed{\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \frac{dp_k}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_k}} \quad (k = 1, 2, \dots, n).$$

On en tire aisément

$$(52) \quad \frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \sum \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} \right) = \frac{\partial H}{\partial t},$$

d'où encore la conservation de l'énergie quand les actions extérieures sont constantes ou nulles.

5. Théorie de Jacobi. Analogie optique. — On démontre dans les traités de Mécanique rationnelle un important théorème dû à Jacobi qu'on peut énoncer comme il suit :

« Prenons l'expression hamiltonienne de l'énergie en fonction des variables canoniques q_i et p_i et du temps, puis remplaçons-y les p_i par les dérivées $-\frac{\partial S}{\partial q_i}$ d'une fonction S ; enfin posons

$$(53) \quad H\left(q_i, -\frac{\partial S}{\partial q_i}, t\right) = \frac{\partial S}{\partial t}.$$

Si nous parvenons à trouver une intégrale complète de cette équation aux dérivées partielles, c'est-à-dire une solution de cette équation dépendant de n constantes arbitraires non additives $\alpha_1, \dots, \alpha_n$, nous obtiendrons un des mouvements possibles en écrivant

$$(54) \quad p_i = -\frac{\partial S}{\partial q_i}, \quad \frac{\partial S}{\partial z_i} = \beta_i \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

où les β_i sont n nouvelles constantes.

Les n premières équations nous donneront les moments de Lagrange correspondant dans ce mouvement au passage du point figuratif au point q_1, \dots, q_n de l'espace de configuration. Les n équations du second système nous donneront n relations entre les q_i et le temps qui détermineront entièrement le mouvement du système au cours du temps ».

Sans donner la démonstration de ce théorème, nous voulons en montrer la signification. Le mouvement du système dont la confi-

guration est caractérisée par les n variables q_1, \dots, q_n obéit aux n équations du second ordre de Lagrange ou aux $2n$ équations du premier ordre d'Hamilton et dépend de $2n$ constantes arbitraires. Le théorème de Jacobi permet de diviser ces $2n$ constantes en deux groupes de n constantes, les α_i et les β_i . Si l'on se donne les valeurs des constantes α_i du premier groupe, il reste les n constantes β_i arbitraires, c'est-à-dire qu'à des valeurs données des α_i correspondent ∞^n mouvements possibles. Chaque intégrale complète de l'équation (53) de Jacobi, quand on y a fixé les valeurs des n constantes α_i , correspond donc encore à ∞^n mouvements différents caractérisés chacun par un jeu de valeurs des β_i . Le théorème de Jacobi fournit ainsi une manière de classer les divers mouvements possibles de façon à les grouper en mouvements correspondants associés à une même intégrale particulière de l'équation (53) obtenue en particularisant dans l'intégrale complète la valeur des constantes α_i .

Dans le cas important où les champs extérieurs ne dépendent pas du temps, on peut trouver des intégrales premières de la forme

$$(55) \quad S = Et - S_1(q_i),$$

S_1 ne dépendant plus que des q_i et non du temps. L'équation de Jacobi prend alors la forme

$$(56) \quad H\left(q_i, \frac{\partial S_1}{\partial q_i}\right) = E.$$

Si l'on parvient à trouver une intégrale complète de cette équation aux dérivées partielles dépendant de la constante E et de $n-1$ autres constantes arbitraires non additives $\alpha_1, \dots, \alpha_{n-1}$, soit $S_1(q_1, \dots, q_n, E, \alpha_1, \dots, \alpha_{n-1})$, on obtiendra un des mouvements possibles du système en posant

$$(57) \quad \left\{ \begin{array}{l} p_i = \frac{\partial S_1}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n); \quad \frac{\partial S_1}{\partial x_i} = \beta_i \quad (i = 2, \dots, n-1); \\ \frac{\partial S_1}{\partial E} = t - t_0. \end{array} \right.$$

Les $n-1$ équations $\frac{\partial S_1}{\partial x_i} = \beta_i$ déterminent la trajectoire du point figuratif dans l'espace de configuration et l'équation $\frac{\partial S_1}{\partial E} = t - t_0$

détermine le mouvement du point figuratif sur sa trajectoire. Il y a ainsi séparation entre l'étude de la trajectoire du point figuratif et celle de son mouvement, circonstance qui caractérise le cas des champs extérieurs constants.

Nous allons maintenant nous borner jusqu'à nouvel ordre au cas où il n'y a pas de liaisons. On supposera alors que les q_i sont les $3N$ coordonnées x_i, \dots, z_N des N points matériels du système. Avec un champ extérieur constant (ou nul), on a alors l'équation de Jacobi

$$(58) \quad \sum_1^N \frac{1}{2m_i} \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial z_i} \right)^2 \right] + U(x_1, \dots, z_N) = E.$$

Il va nous être commode de remplacer ici l'espace de configuration par un « espace de configuration pondéré » défini à l'aide des $3N$ variables

$$(59) \quad u_i = \sqrt{m_i} x_i, \quad v_i = \sqrt{m_i} y_i, \quad w_i = \sqrt{m_i} z_i \quad (i = 1, 2, \dots, N).$$

On a alors

$$(60) \quad \frac{1}{2} \sum_i \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial u_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial v_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_i} \right)^2 \right] + U(u_i, v_i, w_i) = E.$$

Les équations $\frac{\partial S_1}{\partial q_i} = p_i$ deviennent $\frac{\partial S_1}{\partial u_i} = \frac{du_i}{dt}, \dots$. La vitesse du point figuratif dans l'espace de configuration pondéré est donc dirigée suivant la normale à la surface $S_1 = \text{const.}$ passant au point qu'il occupe. Si donc on trace l'ensemble des surfaces $S_1 = \text{const.}$ correspondant à des valeurs fixes des constantes $E, \alpha_1, \dots, \alpha_{n-1}$ et l'ensemble des trajectoires correspondantes dans l'espace de configuration pondéré, on voit que ces surfaces et ces courbes sont disposées comme les surfaces d'ondes et les rayons dans une propagation d'ondes de l'optique géométrique. Le principe de la moindre action de Maupertuis (qui est ici valable) correspond exactement au principe de Fermat. Il y a là une analogie entre la dynamique classique et l'optique géométrique qui avait été aperçue, il y a un siècle, par Hamilton et que nous devons maintenant étudier.

Une propagation d'ondes dans l'espace des u_i, v_i, w_i est par

définition déterminée par l'équation de propagation

$$(61) \quad \frac{1}{V_u^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \sum \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial u_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial w_i^2} \right);$$

V_u peut être appelée la « vitesse de propagation », elle est variable d'un point à un autre, mais indépendante du temps. Il faut d'ailleurs remarquer qu'en raison de la définition des u_i , v_i , w_i , V_u n'a pas les dimensions physiques d'une vitesse. On obtiendra des ondes monochromatiques en posant

$$(62) \quad \Psi(u_i, v_i, w_i; t) = a(u_i, v_i, w_i) e^{2\pi i[\nu t - \varphi_1(u_i, v_i, w_i)]}.$$

L'optique géométrique de cette propagation d'ondes s'obtient en supposant que la fonction a varie assez lentement dans l'espace des u_i, v_i, w_i , pour qu'on puisse négliger les dérivées de a devant celles de φ_1 et les dérivées secondes de φ_1 devant ses dérivées premières. En substituant la forme (62) de l'onde monochromatique dans l'équation (61), on obtient aisément alors

$$(63) \quad \sum \left[\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial u_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial v_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial w_i} \right)^2 \right] = \frac{\nu^2}{V_u^2} = \frac{1}{\lambda_u^2},$$

en désignant par λ_u la longueur d'onde locale dans l'espace de configuration pondéré, longueur d'onde qui d'ailleurs n'a pas ici les dimensions physiques d'une longueur. L'équation (63) est l'équation de l'optique géométrique dans l'espace de configuration pondéré, et l'on peut montrer qu'elle est valable chaque fois que V varie assez lentement dans l'espace des u_i, v_i, w_i . Une intégrale complète de l'équation (63), c'est-à-dire une solution de cette équation dépendant de la constante ν et de $n-1$ autres constantes arbitraires non additives, $\varphi_1(u_1, \dots, u_n, \nu, \alpha_1, \dots, \alpha_{n-1})$ déterminera une propagation d'ondes (à l'approximation de l'optique géométrique) dans l'espace de configuration pondéré. Les surfaces $\varphi_1 = \text{const.}$ sont les surfaces d'ondes de cette propagation et leurs courbes orthogonales en sont les rayons. Ces rayons sont déterminés par le principe de Fermat

$$(64) \quad \delta \int_A^B \frac{dl}{V_u} = 0 \quad \left[dl^2 = \sum_i (du_i^2 + dv_i^2 + dw_i^2) \right].$$

Pour assimiler la Dynamique des systèmes représentée dans l'espace des u_i, v_i, w_i à une optique géométrique, il faut comparer l'équation (63) à l'équation (60) de Jacobi. On voit que pour identifier ces deux équations, il suffit de poser

$$(65) \quad S_1 = k\tau_1, \quad \frac{k^2 v^2}{V_u^2} = \frac{k^2}{\lambda_u^2} = 2(E - U).$$

k étant une constante actuellement indéterminée. Si nous désignons par φ la phase $v t - \varphi_1$ de l'onde (62), comme nous avons $S = E t - S_1$, il est naturel, ayant posé la première équation (65), de poser plus généralement

$$(66) \quad S = k\tau, \quad \text{d'où} \quad E = k v.$$

On a alors, d'après la seconde équation (65),

$$(67) \quad \frac{1}{V_u} = \frac{\sqrt{2(E - U)}}{E},$$

équation qui établit une relation entre V_u et U en chaque point de l'espace des u_i, v_i, w_i . En prenant comme espace de référence l'espace de configuration pondéré avec $U \equiv 0$, on peut caractériser chaque champ de force par un indice de réfraction

$$(68) \quad n = \frac{(V_u)_{U=0}}{V_u(U)} = \frac{\sqrt{2(E - U)}}{E} \frac{E}{\sqrt{2}E} = \sqrt{1 - \frac{U}{E}},$$

qui sera en général variable d'un point à un autre de l'espace u, v, w . La longueur d'onde sera

$$(69) \quad \lambda_u = \frac{V_u}{v} = \frac{k V_u}{E} = \frac{k}{\sqrt{2(E - U)}}.$$

Les surfaces $S_1 = \text{const.}$ sont les surfaces d'onde de cette propagation. Les rayons, courbes orthogonales de ces surfaces, représentent les trajectoires possibles du point figuratif correspondant à l'intégrale complète considérée S_1 de l'équation de Jacobi. La forme de ces rayons est donnée par le principe de Fermat qui nous apprend que le rayon passant par deux points A et B de l'espace des u, v, w est tel que l'intégrale

$\int_A^B \frac{dl}{V_u}$ soit stationnaire pour toute variation infiniment petite de la

forme du rayon respectant la fixité des points A et B et la valeur de la fréquence ν . Or, on a

$$(70) \quad \frac{1}{V_u} = \frac{1}{E} \sqrt{2(E-U)} = \frac{1}{E} \sqrt{\sum_i m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)} \\ = \frac{1}{E} \sqrt{\sum_i (\dot{u}_i^2 + \dot{v}_i^2 + \dot{w}_i^2)}.$$

Or, ν étant fixe, E l'est aussi et si nous désignons par \vec{v} la vitesse du point figuratif dans l'espace de configuration pondéré, on aura $\frac{1}{V_u} = \text{const. } \vec{v}$ et par suite

$$(71) \quad \int_A^B \frac{dl}{V_u} \sim \int_A^B \vec{v} dl = \int_A^B \left(\sum_i \dot{u}_i du_i + \dot{v}_i dv_i + \dot{w}_i dw_i \right) \\ = \int_A^B \sum_i m_i (\dot{x}_i dx_i + \dot{y}_i dy_i + \dot{z}_i dz_i).$$

Le principe de Fermat est donc équivalent au principe de Maupertuis $\delta \int_A^B dS_1 = 0$.

Nous terminerons l'étude de cette analogie dynamico-optique par la considération des groupes d'ondes et de la vitesse de groupe. Nous pouvons considérer dans l'espace des u, v, w un groupe d'ondes formé par la superposition d'ondes monochromatiques correspondant à un très petit intervalle de fréquence $\Delta\nu$, soit

$$(72) \quad \Psi(u_i, v_i, w_i; t) = \int_{\Delta\nu} a(\nu) e^{2\pi i[\nu t - \varphi_i(\nu; u, v, w)]} \nu d\nu.$$

Soit ν_0 la fréquence qui occupe le milieu de l'intervalle $\Delta\nu$. Nous pouvons écrire

$$(73) \quad \Psi = \int_{-\frac{\Delta\nu}{2}}^{+\frac{\Delta\nu}{2}} a(\varepsilon) e^{2\pi i[(\nu_0 + \varepsilon)t - \varphi_i(\nu_0 + \varepsilon; u, v, w)]} d\varepsilon.$$

Or, dans tout l'intervalle très petit $\Delta\nu$, on peut poser

$$\varphi_i(\nu_0 + \varepsilon) = \varphi_i(\nu_0) + \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial \nu} \right)_{\nu_0} \varepsilon.$$

D'où

$$(74) \quad \Psi \cong \int_{-\frac{\Delta\nu}{2}}^{+\frac{\Delta\nu}{2}} \alpha(\varepsilon) e^{2\pi i \varepsilon \left[t - \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \nu} \right)_{\nu_0} \right]} d\varepsilon \cdot e^{2\pi i [\nu_0 t - \varphi_1(\nu_0, \dots)]}.$$

On peut donc considérer le groupe d'ondes comme une onde monochromatique de fréquence ν_0 dont l'amplitude ne serait pas constante, mais serait donnée à chaque instant et à chaque point par l'intégrale de la dernière formule. Or cette intégrale définie est évidemment une certaine fonction de la variable $t - \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \nu} \right)_{\nu_0}$ qui dépend du temps et des variables u_i, v_i, w_i contenues dans φ_i . Désignons par dl une longueur infinitésimale prise le long d'un des rayons de l'onde monochromatique de fréquence ν_0 . En nous déplaçant le long de ce rayon de la longueur dl dans le temps dt , nous suivrons une valeur déterminée de l'amplitude du groupe d'ondes si nous avons la relation

$$(75) \quad dt = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \nu \partial t} \right)_{\nu_0} dl,$$

c'est-à-dire si nous nous déplaçons avec une vitesse \mathfrak{V} telle que

$$(76) \quad \frac{1}{\mathfrak{V}} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \nu \partial t} \right)_{\nu_0}.$$

C'est la célèbre formule de lord Rayleigh donnant la « vitesse du groupe ». Maintenant, l'équation (63) de l'optique géométrique nous donne, puisque l'élément dl du rayon est orthogonal à la surface $\varphi_1 = \text{const.}$,

$$(77) \quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = \frac{\nu}{V_u}.$$

Donc par (76) et (67)

$$(78) \quad \frac{1}{\mathfrak{V}} = \left[\frac{\partial}{\partial \nu} \left(\frac{\nu}{V_u} \right) \right]_{\nu=\nu_0} = \left[\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{E}{V_u} \right) \right]_{E=k\nu_0} = \left[\frac{1}{\sqrt{2(E-U)}} \right]_{E=k\nu_0}.$$

Pour l'énergie $E = k\nu_0$ correspond à la fréquence centrale du groupe, la quantité $\sqrt{2(E-U)}$ est égale à $\sqrt{2T} = |\vec{v}|$, \vec{v} étant la vitesse du point figuratif dans l'espace u, v, w correspondant à l'énergie $k\nu_0$. On a donc

$$(79) \quad \mathfrak{V} = |\vec{v}|.$$

D'où le théorème: « La vitesse du groupe d'ondes dans l'espace de configuration pondéré est égale à la vitesse du point figuratif correspondant à l'onde centrale du groupe d'ondes. »

6. Extension de l'analogie optique au cas où il existe des liaisons.

— Nous avons développé l'analogie optique dans le cas où les points matériels du système ne sont soumis à aucune liaison. Étudions maintenant le cas plus général des liaisons holonomes indépendantes du temps en développant des formules qui contiennent comme cas particulier celui étudié directement plus haut de l'absence de liaisons.

Nous savons que, si la configuration d'un système à liaisons holonomes, indépendantes du temps, est entièrement définie par n variables q_1, \dots, q_n , l'énergie cinétique est une fonction homogène du second degré des vitesses \dot{q} . On a donc

$$(80) \quad 2T = \sum_{kl}^n m_{kl} \dot{q}_k \dot{q}_l,$$

où l'on suppose (ce qui est toujours possible) $m_{kl} = m_{lk}$. Les m sont des fonctions des q_i seulement et non des \dot{q}_i . On trouve

$$(81) \quad \begin{cases} \mathcal{E} = T - U = \frac{1}{2} \sum_{kl}^n m_{kl} \dot{q}_k \dot{q}_l - U, \\ E = \frac{1}{2} \sum_{kl}^n m_{kl} \dot{q}_k \dot{q}_l + U. \end{cases}$$

Par la définition des moments de Lagrange, nous avons

$$(82) \quad p_i = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \dot{q}_i} = \sum_k^n m_{ki} \dot{q}_k \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Désignons par \mathfrak{M} le déterminant des m_{kl} que nous supposerons différent de zéro et par M_{kl} le mineur de ce déterminant relatif à l'élément m_{kl} . Nous pouvons résoudre les équations (82) par rapport aux \dot{q} sous la forme

$$(83) \quad \dot{q}_i = \sum_k^n \frac{M_{ki}}{\mathfrak{M}} p_k \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

ou en introduisant la notation

$$(84) \quad m^{ki} = \frac{M_{ki}}{\partial \bar{U}},$$

$$(85) \quad \dot{q}_i = \sum_k^n m^{ki} p_k.$$

Portons cette expression des \dot{q}_i dans l'expression de T. Nous obtenons, en tenant compte de propriétés bien connues des déterminants,

$$(86) \quad T = \frac{1}{2} \sum_{klnr} m_{kl} m^{kn} p_n m^{lr} p_r = \frac{1}{2} \sum_{lr} m^{lr} p_l p_r.$$

La fonction hamiltonienne du système donnant son énergie en fonction des p_i et des q_i est donc

$$(87) \quad H(q_i, p_i, t) = \frac{1}{2} \sum_{lr} m^{lr} p_l p_r + U(q_i, t),$$

et l'équation de Jacobi prend ici la forme

$$(88) \quad \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum m^{lr} \frac{\partial S}{\partial q^l} \frac{\partial S}{\partial q^r} + U(q_i) = E.$$

Si les actions extérieures sont indépendantes du temps, on peut employer l'équation de Jacobi raccourcie

$$(89) \quad \frac{1}{2} \sum m^{lr} \frac{\partial S_l}{\partial q^l} \frac{\partial S_l}{\partial q^r} + U(q_i) = E.$$

Si maintenant dans ce cas général nous voulons assimiler la théorie de Jacobi à une théorie de propagation d'ondes, il nous faut former un espace de configuration avec les n variables q_1, \dots, q_n , mais de plus il faut attribuer à cet espace une métrique riemannienne définie par un ds^2 de la forme $\sum_{ij} g_{ij} dq_i dq_j$. Cette métrique doit

être choisie en relation avec la forme de l'expression de T en fonction des \dot{q} , c'est-à-dire définie à l'aide des m_{kl} . De plus, dans le cas de l'absence de liaison où les q_i sont les $3n$ coordonnées des N points matériels du système, on doit retomber sur l'espace de configuration pondéré avec sa métrique euclidienne. On y

parvient aisément en posant

$$(90) \quad ds^2 = \sum_{i,j}^n m_{ij} dq_i dq_j,$$

de sorte que l'on a pour un mouvement donné du point figuratif

$$(91) \quad {}_2T = \left(\frac{ds}{dt} \right)^2, \quad \frac{ds}{dt} = \sqrt{{}_2T}.$$

La vitesse \vec{v} du point figuratif dans notre espace de configuration doué de la métrique (90) est égale à $\sqrt{{}_2T}$, résultat déjà rencontré dans le cas particulier traité au paragraphe précédent.

Il est bien connu que dans un espace dont l'élément métrique est

$$ds^2 = \sum g_{ij} dq_i dq_j,$$

l'élément de volume correspondant aux variations dq_1, \dots, dq_n des coordonnées est

$$(92) \quad d\tau = \sqrt{|g|} dq_1 \dots dq_n,$$

g étant le déterminant des g_{ij} . Dans notre espace de configuration nous aurons donc

$$(93) \quad d\tau = \sqrt{|\mathfrak{M}|} dq_1 \dots dq_n \quad (\mathfrak{M} = |m_{ij}|).$$

Pour étudier la propagation d'une onde dans l'espace de configuration que nous avons défini, il faut connaître la forme du Laplacien dans un espace riemannien où le ds^2 a la forme (90). Ce Laplacien est le suivant

$$(94) \quad \Delta = \frac{1}{\sqrt{|\mathfrak{M}|}} \sum_{ik} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{|\mathfrak{M}|} m^{ik} \frac{\partial}{\partial q_k} \right) \quad \left(m^{ik} = \frac{\mathbf{M}_{ik}}{\mathfrak{M}} \right).$$

Je ne donnerai pas la démonstration de cette formule qui se trouve dans tous les livres sur le Calcul tensoriel ⁽¹⁾. L'équation des

⁽¹⁾ Nous donnerons plus loin incidemment une justification de cette formule. Voir note p. 43.

ondes dans l'espace de configuration sera donc

$$(95) \quad \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \frac{1}{\sqrt{|\mathfrak{M}|}} \sum_{ik} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{|\mathfrak{M}|} m^{ik} \frac{\partial}{\partial q_k} \right) \Psi,$$

où V est la vitesse de propagation, fonction du point considéré de l'espace de configuration et éventuellement du temps. Si nous considérons toujours le cas des champs extérieurs constants, l'analogie ondulatoire sera le cas où V est indépendant du temps et l'équation de propagation admettra des solutions monochromatiques de la forme

$$(96) \quad \Psi(q_i, t) = \alpha(q_i) e^{2\pi i[\nu t - \varphi_i(q_i)]} = \alpha(q_i) e^{2\pi i\varphi_i(q_i, t)}.$$

Lorsque V ne varie pas trop rapidement dans l'espace de configuration, on pourra considérer α comme sensiblement constant et négliger les $\frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial q_i^2}$ devant les $\frac{\partial \varphi_i}{\partial q_i}$ (approximation de l'optique géométrique). Nous supposons aussi ici que les $\frac{\partial \varphi_i}{\partial q_i}$ sont beaucoup plus grands que les $\frac{\partial m_{ik}}{\partial q_i}$, c'est-à-dire que la phase de l'onde varie beaucoup plus rapidement que les éléments de la métrique. On obtiendra dans ces conditions, en substituant (96) dans (95), l'équation de l'optique géométrique

$$(97) \quad \sum_{ik} m^{ik} \frac{\partial \varphi_i}{\partial q_i} \frac{\partial \varphi_k}{\partial q_k} = \frac{\nu^2}{V^2}.$$

Si l'on parvient alors à trouver une intégrale complète de cette équation dépendant de la constante ν et de $n-1$ autres constantes non additives arbitraires, on aura défini une propagation d'ondes à l'approximation de l'optique géométrique dans l'espace de configuration. Les rayons de cette propagation d'ondes sont par définition les courbes orthogonales de surfaces $\varphi_i = \text{const.}$ Ces rayons seront déterminés par le principe de Fermat suivant lequel le rayon passant par les points A et B est tel que l'intégrale $\int_A^B \frac{ds}{V}$ prise le long du rayon soit stationnaire pour toute variation de la forme du rayon qui n'affecte ni la valeur de la fréquence ν , ni la position des points extrêmes A et B.

Comparons maintenant ces propagations d'ondes avec les mou-

vements possibles du système groupés suivant la théorie de Jacobi. Nous avons trouvé, en supposant U et H indépendants du temps,

$$(98) \quad H(q_i, p_i) = \sum_{ik} \frac{1}{2} m^{ik} p_i p_k + U(q_i)$$

et nous en avons tiré l'équation de Jacobi

$$(99) \quad \sum_{ik} m^{ik} \frac{\partial S_1}{\partial q_i} \frac{\partial S_1}{\partial q_k} = 2(E - U).$$

Pour identifier cette équation avec l'équation (97), nous poserons

$$(100) \quad S = k\varphi, \quad S_1 = k\varphi_1, \quad E = k\nu, \quad \frac{k^2\nu^2}{V^2} = \frac{k^2}{\lambda^2} = 2(E - U),$$

k étant la même constante que précédemment (page 66). Il vient encore

$$(101) \quad \frac{1}{V} = \frac{\sqrt{2(E - U)}}{E}, \quad n = \sqrt{1 - \frac{U}{E}}, \quad \lambda = \frac{k}{\sqrt{2(E - U)}};$$

S_1 correspond donc à une propagation d'ondes dans l'espace de configuration. Les surfaces $S_1 = \text{const.}$ sont les surfaces d'onde : les rayons sont les courbes orthogonales.

Nous voulons montrer que ces rayons coïncident avec les trajectoires du point figuratif. Les composantes (contrevariantes) d'un petit élément de trajectoire en un point de l'espace de configuration sont évidemment proportionnelles aux valeurs des \dot{q}_i en ce point. Il nous faut donc montrer que le vecteur dont les composantes sont $\dot{q}_i = \sum_k m^{ik} p_k$ est orthogonal à la surface $S_1 = \text{const.}$

Or, dans l'espace où le ds^2 a la forme (90), deux vecteurs, dont les composantes (contrevariantes) sont $a_1, \dots, a_n, a'_1, \dots, a'_n$, sont orthogonaux quand on a

$$(102) \quad \sum_{ik} m_{ik} a_i a'_k = 0.$$

Prenons pour vecteur a_1, \dots, a_n un vecteur de longueur infinitésimale sur la surface $S_1 = \text{const.}$ passant au point considéré et pour vecteur a' le vecteur de composantes $a'_k = \dot{q}_k$. Nous voulons

démontrer la relation

$$(103) \quad \sum_{ik} m_{ik} a_i \dot{q}_k = \sum_{ik} m_{ik} a_i \sum_j m^{kj} p_j = 0.$$

Mais, d'après leur définition, les m obéissent à la relation

$$(104) \quad \sum_k m_{ik} m^{kj} = \delta_{ij},$$

δ_{ij} étant le symbole bien connu de Kronecker égal à 1 si $i = j$ et à 0 si $i \neq j$.

La formule (103) à démontrer se réduit donc à

$$(105) \quad \sum_i a_i p_i = \sum_i \frac{\partial S_1}{\partial q_i} a_i = 0.$$

Elle est évidemment vérifiée d'après la définition des a_i . Les trajectoires du point figuratif dans l'espace de configuration coïncident donc bien avec les rayons de la propagation d'ondes associée.

Le principe de Fermat $\delta \int_A^B \frac{ds}{V}$, transcrit en notation dynamique, donne en vertu de (101) et de (91)

$$(106) \quad \delta \int_A^B \sqrt{2(E - U)} ds = \delta \int_A^B 2T dt = 0.$$

On obtient ainsi une forme bien connue du principe de Maupertuis et l'on peut écrire aussi

$$(107) \quad \delta \int_A^B dS_1 = \delta \int_A^B \sum_k p_k dq_k = 0.$$

Reste encore à étudier la question de la vitesse de groupe. Elle est toujours définie par la formule (76), où ν_0 est la fréquence centrale du groupe. Comme les $\frac{\partial z_1}{\partial q_i}$ sont les composantes covariantes de $\text{grad } \varphi_1 = \frac{\partial \varphi_1}{\partial l}$, l'équation de l'optique géométrique (97) peut s'écrire

$$(108) \quad \frac{\partial z_1}{\partial l} = \frac{\nu}{V},$$

et l'on a

$$(109) \quad \frac{1}{\mathfrak{V}^2} = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{v}{V} \right) \right]_{v_0} = \left[\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{E}{V} \right) \right]_{E=k v_0} = \frac{1}{\sqrt{2(E_0 - U)}} = \frac{1}{\sqrt{2T_0}},$$

T_0 étant l'énergie cinétique correspondant à l'onde centrale du groupe. Or la formule (80) montre que $2T$ est le carré du vecteur dont les composantes contrevariantes sont les \dot{q}_i , c'est-à-dire du vecteur « vitesse » du point figuratif dans l'espace de configuration.

Si \vec{v} désigne cette vitesse, on a donc finalement

$$(110) \quad \mathfrak{V} = \sqrt{2T_0} = \left| \vec{v} \right|.$$

Nous retrouvons bien ainsi le théorème : « La vitesse de groupe d'un groupe d'ondes dans l'espace de configuration avec la métrique (90) est égale à la vitesse du point figuratif dans le mouvement correspondant à l'onde centrale du groupe ».

CHAPITRE II.

LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE.

1. Passage de la Mécanique classique à la Mécanique ondulatoire. — Les considérations développées à la fin du chapitre précédent nous mettent à même d'opérer rapidement le passage de la Mécanique classique à la Mécanique ondulatoire. On peut en effet passer de la Mécanique classique des systèmes de points matériels à la Mécanique ondulatoire des ensembles de corpuscules en introduisant simplement les deux hypothèses suivantes :

1° La constante k que nous avons introduite précédemment sans en préciser la valeur doit être prise égale à la constante h des quanta de Planck.

2° On doit prendre comme base rigoureuse de la Mécanique des ensembles de corpuscules une équation de propagation dans l'espace de configuration qui admette l'équation classique de Jacobi comme équation approximative de l'optique géométrique, de telle sorte que, si pour cette propagation dans l'espace de configuration les conditions d'application de l'optique géométrique sont satisfaites, on rejoigne la Mécanique classique.

Nous ne reprendrons pas ici en détail toutes les raisons qui ont conduit à introduire ces hypothèses ⁽¹⁾. Pour justifier la première, nous nous bornerons à remarquer qu'elle conduit à remplacer la relation $E = k\nu$ précédemment posée par la relation

$$(1) \quad E = h\nu,$$

⁽¹⁾ Sur ce point, on pourra consulter le livre de l'auteur, *Introduction à l'étude de la Mécanique ondulatoire*, Paris, Hermann, 1930.

qui exprime la liaison fondamentale de la théorie des quanta entre l'énergie et la fréquence. La seconde hypothèse appelle quelques remarques. Il semblerait naturel, en s'inspirant des développements que nous avons faits au cours du chapitre précédent, de prendre comme base de la nouvelle Mécanique une équation de propagation qui soit à la fois du second ordre par rapport aux variables de configuration et par rapport au temps. Mais un examen plus approfondi de la question montre qu'une équation du second ordre ne peut convenir que dans une théorie relativiste, et comme dans ce volume nous voulons développer la Mécanique ondulatoire en dehors des considérations de relativité, c'est-à-dire en nous en tenant à l'approximation Newtonienne valable pour les vitesses faibles par rapport à celle de la lumière, nous admettrons que l'équation doit être du premier ordre par rapport au temps tout en étant du second ordre par rapport aux variables de configuration. Ceci est d'ailleurs nécessaire si l'on admet, comme nous serons amenés à le faire, que la seule donnée de la forme de l'onde Ψ à un instant initial t_0 doit suffire à déterminer toute l'évolution ultérieure de la fonction d'ordre Ψ .

Ces diverses hypothèses étant admises, nous allons maintenant étudier la forme générale de l'équation de propagation de la Mécanique ondulatoire sans insister sur les raisons qui ont peu à peu amené à adopter cette forme.

2. Équation fondamentale de la Mécanique ondulatoire. — Soit un système de corpuseules à liaisons holonomes indépendantes du temps dont la configuration peut être définie du point de vue classique par la donnée de n variables q_1, \dots, q_n et dont l'énergie cinétique définie classiquement a pour expression

$$(2) \quad 2T = \sum_{ik} m_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k;$$

l'équation de propagation de la Mécanique ondulatoire dans l'espace de configuration où la métrique est définie par

$$(3) \quad ds^2 = \sum_{ik} m_{ik} dq_i dq_k = 2T dt^2,$$

doit s'écrire

$$(4) \quad \frac{1}{\sqrt{|\partial \mathcal{R}|}} \sum_{ik} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{|\partial \mathcal{R}|} m^{ik} \frac{\partial \Psi}{\partial q_k} \right) - \frac{8\pi^2}{h^2} U(q_i, t) \Psi = \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

où $U(q_i, t)$ est l'énergie potentielle du système. Le premier terme de cette équation est, nous le savons déjà, l'expression du Laplacien de Ψ dans l'espace de configuration.

Pour que l'équation (4) soit acceptable, il faut qu'elle nous redonne l'équation de Jacobi pour la phase φ d'une onde de la forme $\Psi = ae^{2\pi i \varphi}$ dont l'amplitude a peut être considérée comme très lentement variable par rapport aux variations de φ et où les dérivées secondes de φ sont négligeables devant les dérivées premières (hypothèses de l'optique géométrique), hypothèses que nous compléterons comme précédemment en supposant que les variations des m_{ik} sont, elles aussi, faibles par rapport à celles de φ . On obtient alors aisément par substitution dans (4) l'équation approximative

$$(5) \quad \frac{1}{2} \sum_{ik} m^{ik} \frac{\partial \varphi}{\partial q_i} \frac{\partial \varphi}{\partial q_k} + \frac{U}{h^2} = \frac{1}{h} \frac{\partial \varphi}{\partial t}.$$

En multipliant par h^2 et en posant $S = h\varphi$, on retrouve l'équation de Jacobi

$$(6) \quad \sum_{ik} \frac{1}{2} m^{ik} \frac{\partial S}{\partial q_i} \frac{\partial S}{\partial q_k} + U = \frac{\partial S}{\partial t}.$$

Dans le cas très important des champs extérieurs indépendants du temps, on peut considérer les solutions monochromatiques

$$(7) \quad \Psi = \alpha(q_i) e^{2\pi i [\varphi t - \varphi_1(q_i)]}.$$

L'équation de propagation s'écrit alors

$$(8) \quad \frac{1}{\sqrt{|\partial \mathcal{R}|}} \sum_{ik} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{|\partial \mathcal{R}|} m^{ik} \frac{\partial \Psi}{\partial q_k} \right) \Psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - U) \Psi = 0.$$

C'est en particulier l'équation de propagation des systèmes isolés. Il est d'ailleurs facile de vérifier en tenant compte de (7) que l'équation (8) est équivalente aux équations (95) et (101) du chapitre précédent. Si l'approximation de l'optique géométrique définie plus haut est valable, l'équation (8) conduit à l'équation

de l'optique géométrique

$$(9) \quad \sum_{ik} m^{ik} \frac{\partial \varphi_1}{\partial q_i} \frac{\partial \varphi_1}{\partial q_k} = \frac{2}{h^2} [E - U(q_i)],$$

ou, en posant $S_1 = h \varphi_1$,

$$(10) \quad \sum_{ik} m^{ik} \frac{\partial S_1}{\partial q_i} \frac{\partial S_1}{\partial q_k} = 2[E - U(q_i)],$$

on retrouve donc bien l'équation de Jacobi. L'équation (8) est donc acceptable et sa validité a été prouvée par l'ensemble très considérable de ses vérifications.

Remarquons ici qu'en passant de l'équation rigoureuse de propagation à l'équation approximative de l'optique géométrique, les termes que nous avons négligés sont des termes indépendants de h ou contenant $\frac{1}{h}$ en facteur, les termes conservés étant en $\frac{1}{h^2}$. Il en résulte que l'équation (5) de l'optique géométrique finirait toujours par devenir valable, si h tendait vers zéro. Autrement dit si h était infiniment petit, l'approximation représentée par la Mécanique classique serait toujours suffisante. C'est la valeur finie de la constante h de Planck qui limite le champ d'application de la Mécanique classique et oblige à employer la Mécanique ondulatoire chaque fois que la valeur de h ne peut pas être considérée comme infiniment petite par rapport aux grandeurs mises en jeu. Comme la constante h a une valeur extrêmement petite par rapport aux unités à notre échelle (elle vaut en effet $6,55 \cdot 10^{-27}$ erg-seconde), c'est seulement aux très petites échelles de l'ordre atomique que la Mécanique classique cesse de représenter une bonne approximation.

Voyons maintenant quelle forme prend l'équation de propagation (4) pour un système formé de N corpuscules non soumis à des liaisons. On peut alors prendre pour variables de configuration q_i les $3N$ coordonnées des N corpuscules du système. L'énergie cinétique a alors pour expression classique

$$(11) \quad T = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)$$

et dans nos formules générales, on doit poser

$$(12) \quad \begin{cases} m_{kl} = 0 & \text{pour } k \neq l, \\ m_{3i-2, 3i-2} = m_{3i-1, 3i-1} = m_{3i, 3i} = m_i & (i = 1, 2, \dots, N). \end{cases}$$

Le ds^2 de l'espace de configuration a la forme suivante

$$(13) \quad ds^2 = \sum_i^N m_i (dx_i^2 + dy_i^2 + dz_i^2).$$

On peut lui donner la forme euclidienne

$$(14) \quad ds^2 = \sum_i^N (du_i^2 + dv_i^2 + dw_i^2)$$

en posant

$$(15) \quad u_i = \sqrt{m_i} x_i, \quad v_i = \sqrt{m_i} y_i, \quad w_i = \sqrt{m_i} z_i.$$

Nous retrouvons ainsi l'espace de configuration pondéré précédemment employé. D'autre part on trouve aisément

$$(16) \quad \begin{cases} \mathfrak{M} = |m_{kl}| = \prod_i^N m_i^3, & m^{kl} = 0 \quad \text{pour } k \neq l; \\ m^{3i-2, 3i-2} = m^{3i-1, 3i-1} = m^{3i, 3i} = \frac{1}{m_i} & (i = 1, 2, \dots, N). \end{cases}$$

L'équation (4) de propagation s'écrit donc explicitement, dans ce cas,

$$(17) \quad \sum_i^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \Psi - \frac{8\pi^2}{h^2} U \Psi = \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Elle admet comme équation de l'optique géométrique l'équation de Jacobi

$$(18) \quad \sum_i^N \frac{1}{2m_i} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z_i} \right)^2 \right] + U = \frac{\partial S}{\partial t}.$$

A partir de ces équations on retrouverait aisément à l'approximation de l'optique géométrique la relation entre les intégrales complètes de l'équation de Jacobi et les surfaces d'onde, entre les trajectoires dynamiques et les rayons, entre le principe de

Maupertuis et le principe de Fermat, etc., ainsi que le théorème sur l'égalité entre la vitesse de groupe des ondes Ψ et la vitesse corpusculaire.

3. Procédé automatique pour former l'équation d'ondes. Cas des corpuscules indépendants. — Nous nous bornerons maintenant au cas des systèmes sans liaisons. Il existe alors une manière automatique simple d'obtenir l'équation de propagation de la Mécanique ondulatoire pour un problème donné. Elle consiste à écrire d'abord l'expression hamiltonienne classique de l'énergie pour ce problème, soit

$$(19) \quad E = H(q_i, p_i, t) = \sum_i^N \frac{1}{2m_i} [p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2] + U(q_i, t),$$

puis à y remplacer les p_{x_i} , p_{y_i} , p_{z_i} par les opérateurs

$$(20) \quad (p_{x_i})_{op} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad (p_{y_i})_{op} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y_i}, \quad (p_{z_i})_{op} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z_i}.$$

On obtient ainsi un « opérateur hamiltonien » $H\left(q_i, \frac{-h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_i}, t\right)$ et l'on forme l'équation de propagation en écrivant simplement

$$(21) \quad H(\Psi) = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

$H(\Psi)$ désignant le résultat de l'opération H appliquée à la fonction Ψ . La forme de l'équation (21) paraît d'ailleurs assez naturelle, car la théorie de la Relativité nous a habitués à considérer l'énergie E comme reliée au temps t de la même façon que les p_{x_i} , p_{y_i} et p_{z_i} sont reliées aux coordonnées x_i, y_i, z_i , *mais avec une différence de signe*. Il est donc naturel de compléter (20) en posant

$$(22) \quad E_{op} = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t},$$

et l'équation classique $E = H$ nous conduit alors tout de suite à (21). Néanmoins, ce genre de raisonnement ne doit être manié qu'avec prudence dans les théories quantiques pour des raisons sur lesquelles nous n'insisterons pas ici (caractère privilégié du temps dans les théories quantiques).

Remarquons en passant que, pour former l'équation de Jacobi en Mécanique classique, on part aussi de l'expression hamiltonnienne de l'énergie et l'on y remplace les $p_{x_i} p_{y_i} p_{z_i}$ par les $-\frac{\partial S}{\partial x_i}$, $-\frac{\partial S}{\partial y_i}$, $-\frac{\partial S}{\partial z_i}$, et E par $\frac{\partial S}{\partial t}$. L'équation de propagation de la Mécanique ondulatoire s'obtient par une autre opération effectuée sur la même expression.

Il est facile de vérifier qu'en écrivant explicitement l'équation (21) en se servant de (19) et de (20), on retombe bien sur l'équation (17).

Mais il faut bien noter que le procédé automatique qui fournit ainsi l'équation de propagation, exacte dans le cas où les q_i sont les 3N coordonnées rectangulaires d'un système de N corpuscules, donnerait un résultat inexact si on l'appliquait brutalement pour des q_i quelconques et notamment pour les systèmes assujettis à des liaisons. En ce cas, en effet, la fonction hamiltonienne a la forme (87) du Chapitre I et, en appliquant brutalement le procédé automatique indiqué plus haut, on obtiendrait l'équation

$$(23) \quad \sum_{i,k} m^{ik} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial q_i \partial q_k} - \frac{8\pi^2}{h^2} U \Psi = \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

laquelle en général diffère de (4) parce que m et les m^{ik} sont en général fonctions des q_i .

Comme exemple d'application des formes précédentes, on peut prendre le cas, évidemment très particulier, d'un système contenant un seul corpuscule non soumis à des liaisons. En prenant pour q_i les trois coordonnées du corpuscule, on trouve l'équation de propagation

$$(24) \quad \frac{1}{m} \Delta \Psi - \frac{8\pi^2}{h^2} U(x, y, z; t) \Psi = \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

qui est l'équation bien connue de la Mécanique ondulatoire du corpuscule unique dans un champ donné. On peut d'ailleurs vérifier sur ce cas particulier que l'application du procédé automatique pour la formation de l'équation des ondes donnerait un résultat inexact si l'on employait des coordonnées sphériques r, θ, φ au lieu de coordonnées rectangulaires pour repérer le corpus-

cule. On trouverait alors, en effet,

$$(25) \quad \frac{1}{m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{8\pi^2}{h} U \Psi = \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

équation qui diffère de l'équation exacte parce que la parenthèse n'est pas égale au $\Delta \Psi$ en coordonnées sphériques : il y manque un terme $\frac{2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r}$ et un terme $\frac{\cot \theta}{r^2} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}$. Le vrai principe pour la formation de l'équation de propagation, c'est donc que les coordonnées d'espace doivent y figurer dans l'opérateur laplacien. Il se trouve qu'en coordonnées rectangulaires le procédé automatique qui a été indiqué donne bien le Laplacien, mais il n'en est pas de même en coordonnées curvilignes quelconques.

Nous allons maintenant considérer un système formé de N corpuscules non soumis à des liaisons et de plus sans interactions. Ces corpuscules peuvent d'ailleurs être soumis à des champs extérieurs (que nous supposons toujours dériver d'un potentiel). Soit $\mathcal{V}_i(x_i, y_i, z_i, t)$ l'énergie potentielle du $i^{\text{ème}}$ corpuscule. On peut alors évidemment considérer chacun des N corpuscules isolément, puisque l'absence d'interactions fait que ces corpuscules s'ignorent mutuellement. On a donc N équations de propagation individuelles du type (24)

$$(26) \quad \frac{1}{m_i} \Delta_i \Psi_i - \frac{8\pi^2}{h^2} \mathcal{V}_i \Psi_i = \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \Psi_i}{\partial t} \quad [\Psi_i = \Psi_i(x_i, y_i, z_i, t)],$$

où Δ_i est le Laplacien des coordonnées du $i^{\text{ème}}$ corpuscule. Mais il est non moins évident que l'on peut aussi considérer les N corpuscules comme formant un système et écrire pour ce système l'équation de propagation

$$(27) \quad \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \Delta_i \Psi - \frac{8\pi^2}{h^2} \sum_{i=1}^N \mathcal{V}_i \Psi = \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

où $\Psi(x_1, \dots, x_N, t)$ est la fonction d'ondes du système.

Ceci étant, nous pouvons énoncer le théorème suivant : Si Ψ_1, \dots, Ψ_N sont des solutions des équations d'ondes individuelles (26) des N corpuscules, leur produit $\Psi = \prod_{i=1}^N \Psi_i$ est solu-

tion de l'équation (27) du système. L'exactitude de ce théorème se vérifie immédiatement.

Nous rappellerons bientôt qu'une équation du type (26) admet une série de « fonctions propres » $\Psi_i^{(1)} \dots, \Psi_i^{(r)} \dots$, telle que toute fonction continue uniforme et de carré sommable des variables $x_i y_i z_i$ soit développable suivant les $\Psi_i^{(r)}$ par une formule du type $\Psi_i = \sum_r a_r \Psi_i^{(r)}$. Autrement dit les $\Psi_i^{(r)}$ forment un système complet de fonctions de base pour les fonctions de $x_i y_i z_i$. Il en résulte facilement que la fonction Ψ du système [solution de l'équation (27)] qui doit, nous le verrons, être continue, uniforme et de carré sommable, peut se développer sous la forme

$$(27 \text{ bis}) \quad \Psi = \sum_{r_1 \dots r_N} a_{r_1 \dots r_N} \Psi_1^{(r_1)} \Psi_2^{(r_2)} \dots \Psi_N^{(r_N)},$$

de sorte que toute solution de l'équation (27) du système est formée par une somme de fonctions du type $\prod_i \Psi_i^{(r_i)}$, c'est-à-dire par une somme de solutions du type considéré plus haut. On peut donc ramener la solution de l'équation (27) du système à celles des équations individuelles (26) des N corpuscules puisque, connaissant tous les $\Psi_i^{(r_i)}$, on a comme solution générale de (27) la forme (27 bis), les a étant des constantes arbitraires.

Néanmoins, il serait tout à fait inexact de dire que toute solution de l'équation (27) du système est le produit de fonctions d'ondes individuelles des N corpuscules, car la solution générale (27 bis) est une somme de tels produits qui ne se réduit pas, en général, à un seul de ces produits. Il y a là un point important sur lequel nous aurons à revenir un peu plus loin quand nous aurons introduit l'interprétation probabiliste de la Mécanique ondulatoire.

4. L'interprétation physique de la nouvelle Mécanique. — Précisons à nouveau comment la Mécanique ondulatoire se raccorde avec la Mécanique classique. Reprenons le cas général d'un système avec interactions et liaisons. Nous savons que la vitesse de groupe de l'onde Ψ est égale, quand l'approximation de l'optique géométrique est valable, à la vitesse du point figuratif dans

l'espace de configuration défini classiquement. Nous pouvons considérer dans l'espace de configuration un groupe d'ondes Ψ de très petites dimensions. Un tel groupe d'ondes devra cependant toujours avoir des dimensions grandes par rapport à la longueur d'onde centrale du groupe, de façon que les ondes du groupe puissent se détruire par interférences aux limites du domaine qu'il occupe. Mais pour les corpuscules de la Physique atomique, les longueurs d'onde se trouvent être toujours très petites par rapport à ce que nous pouvons directement mesurer : elles sont infiniment petites pour l'échelle macroscopique. Il en résulte que, pour représenter les phénomènes macroscopiques, on pourra supposer les groupes d'ondes pratiquement ponctuels dans l'espace de configuration. Pour l'étude macroscopique d'un système de corpuscules, il sera donc permis de considérer dans l'espace de configuration un groupe d'ondes quasi ponctuel se déplaçant avec la vitesse de groupe. Mais comme la vitesse du groupe est égale à la vitesse classique du point figuratif, la représentation donnée dans ce cas par la Mécanique ondulatoire se confond pratiquement avec celle de la Mécanique classique.

Naturellement, il en est tout différemment pour les phénomènes microscopiques atomiques : on ne peut plus y considérer les longueurs d'onde comme infiniment petites, ni les groupes d'ondes comme ponctuels et, là où la Mécanique classique nous montrait un point figuratif bien localisé dans l'espace de configuration, la Mécanique ondulatoire nous montre un groupe d'ondes étendu et de dimensions finies dans cet espace. Ici donc les deux Mécaniques divergent et c'est la Mécanique ondulatoire qui doit être considérée comme exacte. Mais quels renseignements nous fournit-elle sur l'évolution dynamique du système ? C'est ce que nous devons examiner.

Nous avons obtenu une équation générale de propagation pour un système de corpuscules. Nous supposons que des observations ou des mesures nous aient permis d'attribuer une certaine forme à l'onde Ψ du système à un certain instant initial t_0 ; soit $\Psi(q_1, \dots, q_N, t_0)$ cette forme. L'équation de propagation étant du premier ordre par rapport au temps nous donne alors toute l'évolution de la fonction Ψ à partir de l'instant t_0 , c'est-à-dire que si nous savons l'intégrer, nous pouvons obtenir $\Psi(q_1, \dots, q_N, t)$. Il

s'agit de savoir ce que nous pouvons tirer de la connaissance de cette fonction. Le développement de la Mécanique ondulatoire a montré qu'on ne pouvait pas espérer tirer de cette connaissance une description de la structure des corpuscules ou du système, mais seulement une représentation statistique du résultat des mesures faites sur un système. Nous allons aborder l'étude de cette interprétation de la Mécanique ondulatoire en énonçant deux grands principes qui nous seront constamment utiles : le principe de localisation (ou des interférences) et le principe de décomposition spectrale (ou principe de Born).

3. Principe de localisation (ou des interférences). — En Mécanique ondulatoire, on ne peut plus localiser en général les corpuscules d'une façon exacte. On ne peut plus dire : tel corpuscule occupe telle position à tel instant. On peut dire seulement : si l'on fait une observation pour déterminer la position d'un corpuscule, il y a telle probabilité qu'on le trouve dans tel élément de volume $d\tau$. Dans le cas d'un corpuscule unique de fonction d'onde $\Psi(x, y, z, t)$, la probabilité de trouver le corpuscule dans l'élément de volume $dx dy dz$ est d'après la Mécanique ondulatoire ⁽¹⁾, égale à $|\Psi|^2 dx dy dz$. Dans le cas des systèmes de corpuscules, tandis qu'en Mécanique classique on peut attribuer à chaque instant une configuration bien déterminée au système et par suite représenter cette configuration par un point figuratif bien défini dans l'espace de configuration, en Mécanique ondulatoire il en est tout autrement : la position des corpuscules n'étant en général plus bien déterminée, il y a une incertitude sur la position exacte du point figuratif, incertitude qui est symbolisée par l'extension finie de l'onde Ψ . On doit donc pouvoir définir une probabilité pour qu'une observation permette de localiser le point figuratif dans un élément de volume $d\tau$ de l'espace de configuration, et naturellement dans le cas où le système est formé d'un seul corpuscule, cette probabilité doit se réduire à $|\Psi|^2 dx dy dz$.

Pour trouver la probabilité de localisation du point figuratif qui puisse convenir, nous devons nous souvenir que la probabilité

⁽¹⁾ Voir, par exemple, L. DE BROGLIE, *Introduction à l'étude de la Mécanique ondulatoire*. Hermann, Paris, 1930, Chap. VIII.

totale d'une position quelconque de ce point figuratif dans l'espace de configuration doit toujours être et rester égale à l'unité. Si donc $\rho d\tau$ désigne la probabilité de présence du point figuratif dans l'élément $d\tau$, la fonction $\rho(q_i, t)$ peut être considérée comme étant la densité d'un fluide fictif dont la quantité totale doit se conserver au cours du temps, puisqu'on doit avoir constamment $\int \rho d\tau = 1$, l'intégrale étant étendue à tout l'espace de configuration. Si l'on a trouvé une fonction $\rho(q_i, t)$ satisfaisant à une équation de continuité au sens de l'hydrodynamique, en multipliant cette fonction par une constante convenable on pourra s'arranger pour que $\int \rho d\tau$ soit égal à 1 et le ρ ainsi obtenu pourra jouer le rôle de probabilité de localisation. Or notre ρ doit évidemment s'exprimer à l'aide de la fonction d'onde Ψ , puisque nous ne disposons que de cette grandeur pour décrire le système. Bref, nous devons chercher une expression formée à l'aide du Ψ et satisfaisant à une équation de continuité dans l'espace de configuration.

Mais d'abord quelle est la forme générale de l'équation de continuité dans l'espace de configuration? Pour le voir supposons tracées dans cet espace les surfaces $q_i = \text{const.}$ correspondant à des valeurs infiniment voisines. Nous divisons ainsi l'espace de configuration en petites cellules. L'une de ces cellules sera par exemple définie par

$$q_i = c_i, \quad q_i + dq_i = c_i + dc_i \quad (i = 1, 2, \dots),$$

avec des valeurs données des c_i et des dq_i . Considérons une certaine variable q_k . Si un fluide de densité $\rho(q_i, t)$ remplit l'espace de configuration, le flux de ce fluide pendant le temps dt à travers la paroi de la cellule considérée correspondant à $q_k = c_k$, est égale à la quantité de fluide contenue dans un cylindre infinitésimal ayant cette paroi pour base et $\dot{q}_k dt$ pour hauteur, le flux est donc égal à

$$(28) \quad \sigma_k = \rho \sqrt{\mathcal{M}} dq_1 \dots dq_{k-1} dq_{k+1} \dots dq_n \cdot \dot{q}_k dt.$$

A travers la paroi opposée $q_k = c_k + dq_k$, le flux est

$$(29) \quad \sigma_k + \frac{\partial \sigma_k}{\partial q_k} dq_k = \sigma_k + \frac{\partial}{\partial q_k} (\sqrt{\mathcal{M}} \rho \dot{q}_k) dq_1 \dots dq_n dt.$$

La différence entre le flux entrant et le flux sortant pour ce couple de parois est donc

$$(30) \quad -\frac{\partial \sigma_k}{\partial q_k} dq_k = -\frac{\partial}{\partial q_k} (\sqrt{\partial \mathfrak{N}} \varphi q_k) dq_1 \dots dq_n dt.$$

Si l'on considère tous les autres couples de parois de la cellule correspondant aux autres q_i , on obtient au total pour l'excès du fluide entrant sur le fluide sortant

$$(31) \quad -\sum \frac{\partial \sigma_k}{\partial q_k} dq_k = -\sum \frac{\partial}{\partial q_k} (\sqrt{\partial \mathfrak{N}} \varphi q_k) dq_1 \dots dq_n dt.$$

Pour qu'il y ait conservation du fluide, ceci doit être égal à l'augmentation pendant le temps dt de la quantité de fluide contenue dans l'élément $d\tau$, soit à

$$(32) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} dt d\tau = \frac{\partial \varphi}{\partial t} \sqrt{\partial \mathfrak{N}} dq_1 \dots dq_n dt.$$

D'où

$$(33) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{\sqrt{\partial \mathfrak{N}}} \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} (\sqrt{\partial \mathfrak{N}} \varphi q_k) = 0.$$

C'est l'équation de continuité cherchée qu'on peut aussi écrire

$$(34) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \text{Div} \left(\overrightarrow{\varphi \dot{q}} \right) = 0;$$

$\text{div} \left(\overrightarrow{\varphi \dot{q}} \right) = \frac{1}{\sqrt{\partial \mathfrak{N}}} \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} (\sqrt{\partial \mathfrak{N}} \varphi \dot{q}_k)$ étant la divergence généralisée du vecteur $\left(\overrightarrow{\varphi \dot{q}} \right)$ dans l'espace de configuration ⁽¹⁾.

Nous avons donc à chercher une expression formée à l'aide du Ψ et satisfaisant à l'équation (33). Or la fonction Ψ , qui est une solution de l'équation (4), est une grandeur essentiellement complexe ayant un module $|\Psi|$ et un argument que nous pouvons

(1) Remarquons en passant que cette définition générale de la divergence nous donne

$$\Delta \varphi = \text{div grad } \varphi = \frac{1}{\sqrt{\partial \mathfrak{N}}} \sum \frac{\partial}{\partial q_k} \left(\sqrt{\partial \mathfrak{N}} m^{kj} \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \right),$$

ce qui justifie la forme générale du Laplacien admise précédemment.

écrire $\frac{2\pi\Phi(q_i, t)}{h}$, de sorte que $\Psi = |\Psi| e^{\frac{2\pi i}{h}\Phi}$. En substituant cette forme du Ψ dans l'équation (4) et en séparant dans l'équation obtenue le réel et l'imaginaire pur, on obtient deux équations. Écrivons seulement celle qui vient des termes purement imaginaires

$$(35) \quad \sum_{ik} m^{ik} \frac{\partial |\Psi|}{\partial q_k} \frac{\partial \Phi}{\partial q_k} + \frac{1}{2} \frac{|\Psi|}{\sqrt{\mathcal{M}}} \sum_{ik} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{\mathcal{M}} m^{ik} \frac{\partial \Phi}{\partial q_k} \right) = \frac{\partial |\Psi|}{\partial t},$$

si nous posons $\rho = |\Psi|^2$, nous en tirons aisément, après multiplication par $|\Psi|$,

$$(36) \quad \begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}}} \sum_{ik} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\rho \sqrt{\mathcal{M}} m^{ik} \frac{\partial \Phi}{\partial q_k} \right) \\ = \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}}} \sum_i \frac{\partial}{\partial q_i} \left[\sqrt{\mathcal{M}} (\rho \text{ grad } \Phi)_i \right] = 0 \end{aligned}$$

ou

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} (-\rho \text{ grad } \Phi) = 0,$$

c'est l'équation de continuité du fluide fictif, si nous lui attribuons en chaque point une vitesse égale à $-\text{grad } \Phi$; la constante de $\int \rho \, d\tau$ en résulte.

En résumé, en définissant dans l'espace de configuration un fluide fictif dont la densité et le mouvement sont donnés par

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} \rho &= |\Psi|^2 = \Psi \Psi^*, \\ \rho \dot{q}_i &= - \sum_k m^{ik} \frac{\partial \Phi}{\partial q_k} = \sum_k m^{ik} \left(\frac{h}{2\pi i} \right) \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi^*}{\partial q_k} - \Psi \frac{\partial \Psi}{\partial q_k} \right), \end{aligned} \right.$$

où Ψ^* est la quantité complexe conjuguée de Ψ , on obtient un fluide qui se conserve et par suite on peut prendre $\rho = |\Psi|^2$ comme probabilité de localisation du point figuratif, à condition de multiplier Ψ par une constante telle que $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$, c'est-à-dire à condition de *normer* la fonction d'onde Ψ .

Nous parvenons ainsi au principe de localisation (ou des interférences) dont voici l'énoncé : *la fonction d'onde $\Psi(q_i, t)$ étant normée à l'unité, l'expression $|\Psi|^2 d\tau$ représente la probabilité*

(à l'instant t) pour qu'une observation permette de localiser le point figuratif du système dans l'élément de volume $d\tau$ de l'espace de configuration.

En appliquant cet énoncé général au cas très particulier d'un système formé d'un seul corpuscule non soumis à des liaisons, on trouve bien que la probabilité de localisation du corpuscule dans un élément de volume $dx dy dz$ de l'espace physique est donnée par $|\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz$, comme nous l'avions annoncé.

Appliquons maintenant le principe général à un système formé de N corpuscules non soumis à des liaisons et sans actions mutuelles, ces corpuscules pouvant être soumis à des champs extérieurs. Nous avons vu plus haut qu'en ce cas, si les fonctions

$$\Psi_1(x_1, y_1, z_1; t) \dots, \Psi_N(x_N, y_N, z_N; t)$$

sont des solutions des N équations d'ondes individuelles des N corpuscules, la fonction

$$\Psi(x_1, \dots, x_N; t) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(x_i, y_i, z_i; t)$$

est solution de l'équation de propagation du système entier. D'après notre principe de localisation, la probabilité de présence du point figuratif du système à l'instant t dans l'élément de volume $d\tau = dx_1 \dots dz_N$ est

$$(38) \quad |\Psi|^2 dx_1 \dots dz_N = \prod_{i=1}^N |\Psi_i(x_i, y_i, z_i; t)|^2 dx_i dy_i dz_i.$$

Il est donc égal au produit des probabilités de présence respectives du premier corpuscule dans l'élément de volume $dx_1 dy_1 dz_1$ de l'espace physique, du deuxième corpuscule dans l'élément de volume $dx_2 dy_2 dz_2 \dots$, ces probabilités étant calculées en appliquant le principe de localisation à chaque corpuscule considéré individuellement. Ceci est une conséquence nécessaire de l'indépendance des corpuscules dans le cas envisagé et du théorème des probabilités composées. Si ce résultat ne se vérifiait pas, le principe de localisation adopté serait inacceptable.

Il faut bien remarquer que la solution générale de l'équation du système pour N corpuscules indépendants a la forme (27 bis) et qu'avec cette forme générale (quand elle ne se réduit pas excep-

tionnellement à un seul de ces termes) la quantité $|\Psi|^2 dx_1 \dots dz_N$ n'est plus un produit de termes se rapportant chacun à un seul des corpuscules. N'y a-t-il pas là une difficulté? Non et voici pourquoi. Si les corpuscules sont *constamment* indépendants, on pourra à un moment donné déterminer les formes de leurs fonctions d'onde individuelles Ψ_1, \dots, Ψ_N et les équations d'ondes individuelles (26) détermineront entièrement l'évolution de ces fonctions d'onde à partir de leurs formes initiales connues. La fonction $\Psi = \prod_i \Psi_i$ sera constamment solution de l'équation

d'ondes du système et le théorème des probabilités composées sera vérifié comme nous l'avons vu plus haut. Les solutions de la forme générale (27 bis) (avec plus d'un terme dans la somme) ne peuvent se présenter que si, à un moment donné, il y a eu des interactions. Dans ce cas, comme les interactions sont soumises à certaines lois (par exemple, nous le verrons, aux lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion), il y aura après la fin des interactions plusieurs états possibles du système, mais dans chacun de ces états possibles, les états individuels des divers corpuscules ne seront plus indépendants. Si, par exemple, dans l'état initial avant l'interaction, on a deux corpuscules d'énergies E_1^0 et E_2^0 , après l'interaction, on aura des états possibles pour ces corpuscules ayant des énergies E_1 et E_2 telles que $E_1 + E_2 = E_1^0 + E_2^0$, et si l'on trouve alors par une mesure que l'un des corpuscules a l'énergie E_1 , on sera sûr par là même que l'autre corpuscule a l'énergie $E_1^0 + E_2^0 - E_1$. C'est ce qu'exprime une fonction d'onde de la forme générale (27 bis) qui veut dire que si l'on trouve le premier corpuscule dans l'état représenté par $\Psi_1^{(r_1)}$, on trouvera le $n^{\text{ième}}$ corpuscule dans l'état $\Psi_n^{(r_n)}$ qui figure dans le même terme de la somme \sum_{r_1, \dots, r_N} . Les solutions générales (27 bis)

ne peuvent donc se présenter que quand il y a eu des interactions et que ces interactions ont créé des liaisons nécessaires entre les états individuels ultérieurs des constituants du système. Ces états ultérieurs n'étant alors plus indépendants, il n'y a plus de raisons pour que le théorème des probabilités composées soit vérifié.

On voit donc ainsi que, même dans le cas des corpuscules sans actions mutuelles, l'équation de propagation du système est, pour ainsi dire, plus riche de contenu que l'ensemble des équations

individuelles des corpuscules. Elle admet (et ceci est évidemment nécessaire) des solutions qui représentent tous les mouvements indépendants possibles des N corpuscules : ce sont les solutions

de la forme $\prod_{i=1}^N \Psi_i$. Mais elle admet en plus des solutions de la

forme $\sum_r a_r \prod_{i=1}^N \Psi_i^{(r)}$ qui représente le cas où, par suite d'interac-

tions antérieures, les états individuels des constituants du système ne sont plus indépendants. Ces interactions antérieures peuvent être d'ailleurs soit des interactions des N corpuscules du système entre eux, soit des interactions de ces corpuscules avec d'autres corpuscules extérieurs au système et constituant par exemple un appareil de mesure.

6. Principe de décomposition spectrale (ou principe de Born). —

Considérons un système isolé ou soumis à des actions extérieures indépendantes du temps. Je rappelle qu'une équation aux dérivées partielles du type de l'équation (8) de propagation ici valable admet un ensemble d'un nombre infini de solutions $\Psi_i(q_1, \dots, q_n, t)$ qui sont continues, uniformes et de carré sommable. Ce sont les *fonctions propres* de cette équation. En général, chaque fonction propre correspond à une certaine valeur de la constante E qui figure dans l'équation. Les valeurs de la constante E qui correspondent à des fonctions propres sont appelées les *valeurs propres* E_1, \dots, E_n, \dots , de l'équation (8). Les valeurs propres peuvent former une suite discontinue (spectre de raies) ou une suite continue (spectre continu) ou encore une suite continue suivie d'une suite discontinue. Si à une valeur propre E_i correspond une seule fonction propre Ψ_i , E_i est une valeur propre simple ou non dégénérée. Si plusieurs fonctions propres $\Psi_i^{(1)}, \dots, \Psi_i^{(p)}$ correspondent à une même valeur propre E_i , cette valeur propre est dite multiple ou dégénérée.

On démontre aisément que deux fonctions propres appartenant à deux valeurs propres distinctes sont orthogonales, c'est-à-dire que

$$(39) \quad \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 0 \quad \text{pour } E_i \neq E_j,$$

où l'intégrale est étendue à tout l'espace de configuration et où l'astérisque indique la quantité complexe conjuguée. Pour le démontrer, il suffit d'écrire

$$(40) \quad \Delta_n \Psi_i + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_i - U) \Psi_i = 0,$$

où Δ_n est le Laplacien dans l'espace de configuration, puis

$$(41) \quad \Delta_n \Psi_j^* + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_j^* - U) \Psi_j^* = 0,$$

d'où l'on tire facilement

$$(42) \quad \int (\Psi_j^* \Delta_n \Psi_i - \Psi_i \Delta_n \Psi_j^*) d\tau = - \frac{8\pi^2}{h^2} (E_i - E_j^*) \int \Psi_j^* \Psi_i d\tau.$$

Or, d'après une formule bien connue de Green, formule qui se généralise aisément à l'espace à n dimensions, la première intégrale est égale à une intégrale de surface prise sur une surface rejetée à l'infini dans l'espace de configuration et, comme les fonctions propres étant de carré sommable doivent être nulles sur cette surface, cette intégrale de surface est nulle. Le second membre de (42) est donc nul, que i soit égal ou différent de j . Donc pour $i = j$, on a $E_i = E_i^*$ et l'on voit d'abord que les valeurs propres sont toutes réelles. Puis pour $i \neq j$, on trouve la formule (39) exprimant que Ψ_i et Ψ_j sont orthogonales.

Toutefois le raisonnement précédent est en défaut si pour $i \neq j$, $E_i = E_j$, c'est-à-dire si les fonctions propres Ψ_i et Ψ_j correspondent à une même valeur propre multiple.

Dans le cas des valeurs propres multiples, les fonctions propres linéairement indépendantes ne sont pas nécessairement orthogonales entre elles. Mais en ce cas il y a une certaine indétermination des fonctions propres, car si $\Psi_i^{(1)}, \dots, \Psi_i^{(p)}$ sont p fonctions propres linéairement indépendantes de l'équation (40), toute combinaison linéaire de ces p fonctions est évidemment aussi solution de (40) et peut être choisie pour fonction propre. On démontre aisément que cette indétermination suffit pour que l'on puisse choisir, pour la valeur propre E_i , p fonctions propres linéairement indépendantes qui soient orthogonales entre elles. Ainsi, en choisissant judicieusement les fonctions propres correspondant aux valeurs propres multiples s'il y en a, on peut toujours supposer

que l'ensemble de toutes les fonctions propres de (8) forme un système orthogonal.

Les Ψ_i ne sont évidemment déterminées qu'à une constante complexe arbitraire près (en raison du caractère linéaire des équations d'ondes). On peut donc toujours choisir le module de cette constante de façon que l'on ait

$$(43) \quad \int |\Psi_i|^2 d\tau = 1.$$

Les Ψ_i sont dits alors normés à l'unité et nous supposons toujours qu'il en est ainsi. La normalisation de Ψ_i y laisse d'ailleurs encore arbitraire un facteur $e^{i\alpha}$ de module 1, car elle ne détermine pas l'argument de la constante arbitraire.

On peut résumer les formules (39) et (43) par la formule unique

$$(44) \quad \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \delta_{ij},$$

δ_{ij} étant le symbole de Kronecker. On dit souvent qu'en vertu de (44) le système des fonctions Ψ_i est un système orthonormal.

Enfin, le système des Ψ_i est un système « complet », c'est-à-dire que sous des conditions très générales, une fonction quelconque $f(q_1, \dots, q_n)$ est développable à l'aide de l'ensemble des fonctions propres Ψ_i sous la forme

$$(45) \quad f(q_1, \dots, q_n) = \sum_i c_i \Psi_i(q_1, \dots, q_n).$$

En particulier, je dis que la fonction d'onde du système, solution de l'équation (4), est développable sous la forme

$$(46) \quad \Psi(q_1, \dots, q_n; t) = \sum_i c_i \Psi_i(q_1, \dots, q_n) e^{\frac{2\pi i}{h} E_i t}.$$

En effet, à l'instant initial $t = 0$, la forme $\Psi(q_1, \dots, q_n; 0)$ est développable sous la forme

$$(47) \quad \Psi(q_1, \dots, q_n, 0) = \sum_i c_i \Psi_i(q_1, \dots, q_n),$$

avec des valeurs bien déterminées des c_i , à cause du caractère

complet du système des Ψ_i . Maintenant, chaque fonction $\Psi_i(q_1, \dots, q_n) e^{\frac{2\pi i}{h} E_i t}$ est solution de l'équation des ondes. Donc $\Psi_i = \sum c_i \Psi_i(q_1, \dots, q_n) e^{\frac{2\pi i}{h} E_i t}$ est aussi solution, puisque l'équation est linéaire. Or, pour $t = 0$, cette solution prend la forme initiale donnée $\Psi(q_1, \dots, q_n; 0)$. Puisque l'équation détermine entièrement l'évolution de l'onde à partir de sa forme initiale, $\Psi(q_1, \dots, q_n; t)$ est bien la solution dont la forme initiale est $\Psi(q_1, \dots, q_n; 0)$. Le théorème est ainsi démontré.

On peut d'ailleurs comprendre le facteur $e^{\frac{2\pi i}{h} E_i t}$ dans la fonction propre Ψ_i puisque, même normée, celle-ci n'est déterminée qu'à un facteur $e^{i\alpha}$ près.

Ceci posé, le principe de décomposition spectrale peut s'énoncer de la manière suivante : « Étant donné un système de corpuscules isolé ou soumis à des actions extérieures indépendantes du temps dont la fonction d'onde Ψ a le développement (46), la probabilité pour qu'une observation ou une mesure conduise à attribuer à ce système l'énergie E_i est $|c_i|^2$. »

Ce principe de Born est acceptable puisque, $\Psi(q_1, \dots, q_n, t)$ étant toujours supposée normée, on a

$$\begin{aligned}
 (48) \quad 1 &= \int |\Psi|^2 d\tau = \int \sum_k c_k^* \Psi_k^* e^{-\frac{2\pi i}{h} E_k t} \sum_j c_j \Psi_j e^{\frac{2\pi i}{h} E_j t} d\tau \\
 &= \sum_{kj} c_k^* c_j e^{\frac{2\pi i}{h} (E_j - E_k) t} \int \Psi_k^* \Psi_j d\tau \\
 &= \sum_{kj} c_k^* c_j e^{\frac{2\pi i}{h} (E_j - E_k) t} \delta_{kj},
 \end{aligned}$$

d'après (44), ce qui donne

$$(49) \quad \sum_k |c_k|^2 = 1.$$

Si l'on a un spectre continu, les sommes sont à remplacer par des intégrales et certaines précautions sont à prendre pour la définition des normalisations et des orthogonalités. Je n'insiste pas sur ces sujets assez délicats. D'après le principe que nous

venons d'introduire, seuls les états dont l'énergie est l'un des E_i sont physiquement réalisables. De là la notion de quantification des systèmes corpusculaires et celle d'états stationnaires introduite pour la première fois par Bohr dans sa théorie de l'atome d'hydrogène.

Par des raisonnements qu'on trouvera développés dans d'autres exposés ⁽¹⁾, on peut montrer que les principes de localisation et de décomposition spectrale entraînent comme conséquence l'impossibilité de mesurer simultanément avec une précision absolue une coordonnée q et le moment de Lagrange correspondant p . Ces quantités, lorsqu'on les déduit de mesures effectuées simultanément, sont toujours affectées d'incertitudes Δq et Δp telles que l'on ait

$$(50) \quad \Delta q \Delta p \geq h.$$

Ce sont les célèbres relations d'incertitude dues à M. Heisenberg, sur lesquelles nous n'insisterons pas ici.

7. Les matrices de la Mécanique ondulatoire. — Nous allons maintenant introduire la définition des matrices de la Mécanique ondulatoire. En mécanique ondulatoire, on est amené à faire correspondre à toute grandeur mécanique un opérateur linéaire et hermitique. Un opérateur A est linéaire si l'on a

$$(51) \quad A(f + g) = A(f) + A(g), \quad A(cf) = cA(f).$$

Un opérateur A est hermitique (ou hermitien) dans un domaine D si l'on a

$$(52) \quad \int_D f^* A(g) d\tau = \int_D g A^*(f^*) d\tau,$$

f et g étant deux fonctions finies, uniformes et continues dans D et nulles à la limite de D choisies arbitrairement. Remarquons que si l'opérateur A est hermitique, l'opérateur A^n l'est aussi, comme on le vérifie facilement.

Voyons maintenant quels sont les opérateurs linéaires et hermi-

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, Chap. XI.

tiques que la Mécanique ondulatoire fait correspondre aux grandeurs mécaniques. D'abord aux coordonnées x, y, z d'un corpuscule, on fait correspondre respectivement les opérateurs x, y, z , c'est-à-dire « multiplication par x , par y ou par z ». Puis, aux composantes $p_x p_y p_z$ de l'impulsion d'un corpuscule, on fait correspondre respectivement les opérateurs $-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$, $-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}$ et $-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$. Pour tout système où les q_i sont les coordonnées cartésiennes rectangulaires des corpuscules constitutants, on obtiendra sans ambiguïté l'opérateur correspondant à une grandeur mécanique en formant l'expression classique de cette grandeur à l'aide des q_i et des p_i , puis en remplaçant les q_i et les p_i respectivement par les opérateurs q_i et $-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_i}$. C'est d'ailleurs précisément ainsi que nous avons formé précédemment l'opérateur hamiltonien correspondant à la grandeur « énergie du système ». Nous avons du reste constaté dans ce cas particulier que le bon opérateur hamiltonien n'est sûrement obtenu que si les q_i sont les coordonnées cartésiennes rectangulaires des corpuscules du système. Si l'on emploie volontairement des coordonnées non rectangulaires, ou bien si l'existence de liaisons oblige à prendre des coordonnées généralisées q_i , le procédé qui consiste à prendre l'expression classique d'une fonction des q_i et des p_i et à y remplacer brutalement le q_i et le p_i par les opérateurs q_i et $-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_i}$ ne fournit pas nécessairement d'une façon exacte l'opérateur associé par la Mécanique ondulatoire à la grandeur considérée. Il faut en réalité chercher quel est l'opérateur qui généralise avec les q_i employées l'opérateur correspondant au cas cartésien. Ainsi pour l'énergie, l'opérateur hamiltonien s'exprime dans le cas cartésien par l'opérateur laplacien (augmenté du terme d'énergie potentielle): en coordonnée q_i quelconque, on doit prendre, nous l'avons vu, l'opérateur qui généralise le laplacien dans l'espace des q_i . Pratiquement nous ne rencontrerons pas de difficultés pour former les opérateurs correspondant aux grandeurs mécaniques.

Soit donc A un opérateur linéaire et hermitique correspondant à une certaine grandeur mécanique et soient $\Psi_1, \dots, \Psi_i, \dots$ les fonctions propres de l'opérateur H correspondant au problème

considéré. Nous pouvons envisager les grandeurs de la forme

$$(53) \quad a_{ik} = \int \Psi_i^* A(\Psi_k) d\tau$$

pour toutes les valeurs de i et de k et former avec ces quantités un tableau carré (les i numérotant les lignes et les k les colonnes). Nous dirons que ce tableau est la « matrice » correspondant à la grandeur mécanique A et que a_{ik} est l'élément d'indices ik de cette matrice.

Il est facile de trouver une interprétation des a_{ik} . La fonction $A(\Psi_k)$ obtenue en appliquant à Ψ_k l'opération A étant développée suivant le système complet des Ψ_i , on a un développement de la forme

$$(54) \quad A(\Psi_k) = \sum_j a_{jk} \Psi_j.$$

Les coefficients a_{jk} de ce développement s'obtiennent en multipliant (54) par Ψ_i et en intégrant dans tout l'espace de configuration. En tenant compte de (44), on trouve ainsi pour a_{ik} la valeur (53). Nous voyons ainsi que l'élément de matrice a_{ik} est le coefficient de Ψ_i dans le développement de la fonction $A(\Psi_k)$ suivant les fonctions propres de l'opérateur hamiltonien.

Les matrices définies par (53) sont hermitiennes (ou hermitiques), c'est-à-dire que

$$(55) \quad a_{ik} = a_{ki}^*.$$

Les termes symétriques par rapport à la diagonale dans le tableau des a_{ik} sont complexes conjugués et en particulier les termes placés sur la diagonale (ou termes diagonaux) sont réels. La formule (55) se déduit immédiatement de la définition (53) et de la relation (52) qui définit l'hermiticité de l'opérateur A .

Il est facile de voir que les matrices de la Mécanique ondulatoire jouissent des propriétés bien connues des matrices algébriques. Ces propriétés sont essentiellement exprimées par les deux lois d'addition et de multiplication

$$(56) \quad \left\{ \begin{array}{l} a. \quad (a+b)_{ik} = a_{ik} + b_{ik}, \\ b. \quad (ab)_{ik} = \sum_l a_{il} b_{lk}. \end{array} \right.$$

CHAPITRE III.

PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE
DES SYSTÈMES.
INTÉGRALES PREMIÈRES ET THÉORÈMES DE CONSERVATION.

1. **Énoncé général des principes de la Mécanique ondulatoire.** — Les principes de la Mécanique ondulatoire peuvent se présenter sous une forme très générale que je vais indiquer rapidement.

Nous avons vu qu'à toute grandeur mécanique mesurable on pouvait faire correspondre un opérateur linéaire et hermitique et nous avons indiqué la manière de construire cet opérateur. Soit donc A l'opérateur linéaire et hermitique correspondant à une certaine grandeur dans un problème déterminé. Les valeurs propres de cet opérateur sont par définition les valeurs de la constante α , telles que l'équation

$$(1) \quad A(\varphi) = \alpha\varphi$$

admette au moins une solution continue, uniforme et de carré sommable. Les solutions de (1) correspondant aux valeurs propres sont les fonctions propres de A . En généralisant une démonstration donnée au chapitre précédent, on montre aisément qu'en vertu de l'hermiticité de A , ses valeurs propres sont réelles et que les fonctions propres correspondant à des valeurs propres distinctes sont orthogonales. Les fonctions propres qui correspondent à une valeur propre multiple peuvent être supposées orthogonales si l'on choisit convenablement les fonctions propres linéairement indépendantes relatives à cette valeur propre multiple en profitant de l'indétermination qui existe pour le choix de ces fonctions propres. De plus, nous supposerons toujours que les fonctions propres φ_i de l'opérateur A ont été normées par la condition

$$(2) \quad \int |\varphi_i|^2 d\tau = 1.$$

Enfin, l'ensemble des fonctions propres φ_i forme un système complet, du moins pour les fonctions qui dépendent des variables q figurant dans A et par suite dans les φ_i , c'est-à-dire que l'on a, sous des conditions très générales,

$$(3) \quad f(q_1, \dots, q_n) = \sum_k a_k \varphi_k(q_1, \dots, q_n).$$

Toutes ces propriétés sont celles que nous avons déjà rencontrées dans le cas où l'opérateur A est l'opérateur hamiltonien H et se démontrent comme dans ce cas.

Ceci posé, on peut énoncer les deux principes généraux de la Mécanique ondulatoire sous la forme suivante :

« Étant donné un système de corpuscules dont la fonction d'onde est $\Psi(q_1, \dots, q_n; t)$ et une grandeur mécanique relative à ce système qui correspond à l'opérateur A de valeurs propres α_i et de fonctions propres φ_i , on peut affirmer que :

« 1° *Premier principe ou principe de quantification.* — Toute mesure exacte de la grandeur A fournira l'une des valeurs $\alpha_1, \dots, \alpha_i, \dots$

« 2° *Second principe ou principe de décomposition spectrale généralisée.* — Si le développement de la fonction Ψ du système suivant les fonctions propres φ_i de l'opérateur A est

$$\Psi(q_1, \dots, q_n; t) = \sum_k a_k(t) \varphi_k(q_1, \dots, q_n),$$

la probabilité pour qu'une mesure exacte de A faite à l'instant t fournisse les valeurs α_k est égale à $|a_k|^2$.

« Si les valeurs propres α_i forment un spectre continu, on doit modifier l'énoncé précédent en disant :

$$\Psi(q_1, \dots, q_n; t) = \int a(\alpha, t) \psi(\alpha; q_1, \dots, q_n) d\alpha$$

étant le développement de la fonction d'onde suivant les fonctions propres $\psi(\alpha, q_1, \dots, q_n)$, la probabilité pour qu'une mesure de A faite à l'instant t donne une valeur propre de A comprise dans l'intervalle $\alpha \rightarrow \alpha + d\alpha$ est égale à $|a(\alpha, t)|^2 d\alpha$.

« Enfin, si l'opérateur A ne contient que certaines des coordonnées q_i , disons q'_1, \dots , et non les autres q''_1, \dots , φ_k dépend seulement des q'_i et le développement de Ψ est de la forme

$$\Psi(q_1, \dots, q_n; t) = \sum_k a_k(q''_1, \dots, t) \varphi_k(q'_1, \dots).$$

Alors la probabilité de la valeur propre α_k doit être prise égale à $\int |a_k|^2 dq''_1, \dots$ »

Tel est l'énoncé général des principes de la Mécanique ondulatoire. Il est d'abord aisé de vérifier que le second principe conduit toujours à un accord avec le théorème des probabilités totales, c'est-à-dire que la somme des probabilités de toutes les hypothèses possibles est égale à 1. Nous laissons au lecteur le soin de faire cette vérification, que nous avons déjà précédemment effectuée dans le cas de l'opérateur hamiltonien et qui s'appuie uniquement sur le caractère ortho-normal des fonctions propres.

Appliqués au cas de l'opérateur hamiltonien H , les deux principes précédents montrent : 1° que la mesure exacte de l'énergie d'un système fournit toujours l'une des valeurs propres de l'opérateur H , ce qui constitue l'essence de la quantification des systèmes en Mécanique ondulatoire; 2° que si la fonction d'onde du système se développe suivant les fonctions propres de l'opérateur H sous la forme $\Psi = \sum c_k \Psi_k$, la probabilité pour qu'une

mesure exacte de l'énergie fournisse la valeur E_k est égale à $|c_k|^2$. Ceci est précisément le principe de Born étudié précédemment.

On peut aussi montrer que le principe de localisation n'est qu'un autre cas particulier des deux principes généraux énoncés plus haut. Nous n'insisterons pas ici sur cette démonstration.

Il est maintenant facile de définir la valeur moyenne d'une grandeur mécanique. Considérons \mathcal{N} systèmes identiques dont l'état est décrit par la même fonction d'onde $\Psi(q_1, \dots, q_n, t)$, le développement de Ψ suivant les fonctions propres de l'opérateur A correspondant à la grandeur mécanique considérée étant

$$\Psi(q_1, \dots, q_n; t) = \sum_k c_k \varphi_k(q_1, \dots, q_n).$$

Supposons qu'à un instant t déterminé on effectue sur chacun des \mathcal{N} systèmes une mesure exacte de la grandeur A . D'après le premier principe, on doit obtenir pour chaque système une des valeurs propres α_k de A , et d'après le deuxième principe on doit obtenir au total $\mathcal{N} |c_k|^2$ fois la valeur α_k , $\mathcal{N} |c_2|^2$ fois la valeur α_2 , etc. La moyenne des valeurs obtenues pour la grandeur A est donc

$$(4) \quad \bar{A} = \sum_k \alpha_k |c_k|^2,$$

car, Ψ étant normée, $\sum_k |c_k|^2 = 1$. Il est aisé de démontrer que la formule (4) est équivalente à la suivante :

$$(5) \quad \bar{A} = \int \Psi^* A(\Psi) d\tau,$$

où l'intégrale est étendue à tout l'espace de configuration. En effet

$$\begin{aligned} (6) \quad \int \Psi A(\Psi) d\tau &= \int \sum_k c_k^* \varphi_k^* A \left(\sum_i c_i \varphi_i \right) d\tau \\ &= \sum_{ik} c_k^* c_i \int \varphi_k^* A(\varphi_i) d\tau \\ &= \sum_{ik} c_k^* c_i z_i \int \varphi_k^* \varphi_i d\tau \\ &= \sum_{ik} c_k^* c_i \delta_{ik} z_i \\ &= \sum_k |c_k|^2 \alpha_k. \end{aligned}$$

La quantité \bar{A} définie par (5) peut donc être considérée comme la valeur moyenne de la grandeur A pour un système dont l'état est décrit par la fonction d'onde ψ . C'est en somme la valeur moyenne probable du résultat de la mesure de la grandeur A effectuée sur le système dans l'état envisagé.

De cette définition de la valeur moyenne, nous pouvons déduire un corollaire important. Supposons qu'un système soit connu comme étant dans l'état stationnaire d'énergie E_i : sa fonction d'onde Ψ est donc égale à la $i^{\text{ème}}$ fonction propre Ψ_i de l'opérateur H (en supposant les valeurs propres non dégénérées). Alors,

on a

$$(7) \quad \bar{A} = \int \Psi_i^* A(\Psi_i) d\tau = a_{ii},$$

a_{ii} désignant comme précédemment le $i^{\text{ème}}$ terme diagonal de la matrice de la Mécanique ondulatoire qui correspond à l'opérateur A . D'où l'énoncé suivant qui donne un sens physique aux termes diagonaux des matrices de la Mécanique ondulatoire : « Le terme diagonal d'indices ii de la matrice correspondant à l'opérateur A est égal à la valeur moyenne de la grandeur A quand on sait que le système considéré est dans l'état stationnaire d'énergie E_i . »

2. Intégrales premières (ou constantes du mouvement). — En Mécanique classique, une intégrale première pour un problème donné est une fonction des variables canoniques q_i et p_i (et éventuellement du temps) qui reste constante au cours du mouvement en vertu même des équations de la dynamique, c'est-à-dire à cause de la manière dont les q_i et les p_i varient au cours du temps.

En Mécanique ondulatoire, on ne peut pas adopter une telle définition parce que, les q_i et les p_i n'ayant pas en général une valeur bien déterminée à chaque instant, il en est de même d'une fonction de ces variables. Néanmoins, on peut chercher à définir des grandeurs jouant le rôle d'intégrales premières en Mécanique ondulatoire. Nous avons vu qu'en général une grandeur mécanique n'a pas en Mécanique ondulatoire une valeur bien déterminée à chaque instant, mais il peut cependant arriver que l'état du système soit tel qu'une certaine grandeur A ait sûrement une valeur déterminée. C'est ce qui arrivera si le développement du Ψ du système suivant les fonctions propres de A pour l'état considéré, contient un seul terme (ou du moins seulement des termes correspondant à une seule valeur propre si les valeurs propres sont multiples). On a alors

$$(8) \quad \Psi = c_i \varphi_i \quad \text{avec} \quad |c_i|^2 = 1 \quad \left(\text{ou} \quad \Psi = \sum_p c_i^{(p)} \varphi_i^{(p)} \quad \text{avec} \quad \sum_p |c_i^{(p)}|^2 = 1 \right).$$

On dit que cet état est un « cas pur » pour la grandeur mécanique envisagée. Supposons alors qu'à un instant initial t_0 , l'état

du système soit un « cas pur » pour la grandeur A correspondant à n'importe quelle valeur propre α_i de A . Si, en vertu même de la loi d'évolution du Ψ (c'est-à-dire de l'équation de propagation du système) nous avons à tout instant ultérieur le même cas pur, on pourra dire que la grandeur A ayant au début une quelconque de ses valeurs possibles α_i conservera toujours cette même valeur au cours du temps. On pourra alors dire tout naturellement que A est une intégrale première (ou une constante du mouvement) pour le problème considéré.

Une première condition évidente pour qu'une grandeur A soit une intégrale première au sens de la Mécanique ondulatoire est que ses valeurs propres α_i soient indépendantes du temps, sans quoi les valeurs α_i de A possibles au temps t_0 ne seraient en général plus des valeurs possibles à une époque ultérieure. Seules peuvent être intégrales premières les grandeurs mécaniques dont l'opérateur a toutes ses valeurs propres constantes, c'est-à-dire soit les opérateurs A indépendants du temps (cas très fréquent), soit les opérateurs A dépendants du temps, mais tels que

$$A(t)\varphi_i = \alpha_i \varphi_i,$$

avec les α_i constantes.

Pour éviter de petites complications, nous allons raisonner sur des opérateurs A à valeurs propres constantes que nous supposons non dégénérées. Pour que A soit intégrale première, il faut et il suffit que $\Psi = c_i \varphi_i$ soit solution de l'équation de propagation, avec c_i constant, pour tous les φ_i ; car alors un cas pur initial se maintiendra indéfiniment. Or, on a

$$(9) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{2\pi i}{h} H(\Psi),$$

H étant l'hamiltonien du système. Appliquons aux deux membres de (9) l'opérateur A ; il vient

$$(10) \quad A \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} A(\Psi) - \frac{\partial A}{\partial t} \Psi = \frac{2\pi i}{h} A H(\Psi).$$

Pour que l'équation de propagation soit vérifiée par $\Psi = c_i \varphi_i$, c_i étant une constante et φ_i l'une quelconque des fonctions propres

de A , on doit avoir

$$(11) \quad \frac{\partial}{\partial t} A(\varphi_i) = \left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} AH \right) \varphi_i.$$

Or, par définition, on a $A\varphi_i = \alpha_i \varphi_i$ et, puisque α_i est constant par hypothèse et que φ_i satisfait à l'équation de propagation, on a

$$(12) \quad \frac{\partial}{\partial t} A(\varphi_i) = \alpha_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = \alpha_i \frac{2\pi i}{h} H(\varphi_i).$$

Donc,

$$(13) \quad \frac{\partial}{\partial t} A(\varphi_i) = \frac{2\pi i}{h} H(\alpha_i \varphi_i) = \frac{2\pi i}{h} H A(\varphi_i),$$

d'où enfin, d'après (11),

$$(14) \quad \left[\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} (AH - HA) \right] \varphi_i = 0.$$

équation qui doit être valable pour toutes les fonctions propres de A . Ces fonctions propres formant un système complet, il en résulte que l'opérateur entre crochets appliqué à une fonction quelconque des q_i donnera zéro. Cet opérateur est donc équivalent à « multiplication par 0 » et nous pouvons écrire

$$(15) \quad \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} (AH - HA) \equiv 0.$$

La condition pour que A soit intégrale est donc identique à la condition pour que la matrice A soit indépendante du temps [voir formule (65) du chapitre précédent]. Si l'opérateur A ne contient pas le temps (cas usuel), cette condition se réduit à

$$(16) \quad AH \equiv HA.$$

Une grandeur est intégrale première quand son opérateur A est indépendant du temps et commute avec l'opérateur hamiltonien du problème considéré.

Notre raisonnement suppose l'opérateur A complet, mais on peut l'étendre au cas où il est incomplet.

3. Exemples d'intégrales premières. Théorèmes de conservation. — Il est maintenant facile de retrouver des théorèmes de

conservation analogues à ceux de la Mécanique classique et fournissant des exemples d'intégrales premières.

a. Conservation de l'énergie. — A l'énergie d'un système correspond un opérateur hamiltonien H . En faisant $A = H$ dans l'équation (15), on trouve comme condition pour que H soit intégrale première

$$(17) \quad \frac{\partial H}{\partial t} \equiv 0.$$

Mais l'opérateur H ne peut contenir explicitement le temps que par les termes représentant les actions extérieures subies par le système. Si les actions extérieures sont indépendantes du temps, *a fortiori* si elles sont nulles (système isolé), on a $\frac{\partial H}{\partial t} \equiv 0$ et l'énergie est intégrale première. Tel est le théorème de la conservation de l'énergie en Mécanique ondulatoire. L'équation de propagation admet alors les solutions de la forme $a_k(q_1, \dots, q_n) e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t}$ qui correspondent à une valeur déterminée et permanente de l'énergie du système, en conformité avec notre définition générale des intégrales premières.

b. Conservation de l'impulsion. — Supposons que nous ayons affaire à un système de N corpuscules non soumis à des liaisons. Nous prenons comme coordonnées q_i les $3N$ coordonnées x_1, \dots, z_N des N corpuscules. Supposons que les forces extérieures, s'il y en a, aient une résultante nulle dans la direction de l'axe des x et considérons l'opérateur

$$(18) \quad P_x = p_{x_1} + \dots + p_{x_N}, \quad \text{avec} \quad p_{x_k} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k}.$$

Cet opérateur appliqué à la somme des $\mathcal{V}_i(x_i, y_i, z_i, t)$ donne zéro, d'après l'hypothèse faite sur les forces extérieures. Appliqué à un terme d'interaction $\mathcal{V}_{ij}(r_{ij})$, il donne aussi zéro parce que \mathcal{V}_{ij} ne dépend que de la combinaison $x_i - x_j$. Donc P_x commute avec H et, comme il ne contient pas t explicitement, il est intégrale première. D'où le théorème analogue à un théorème de Mécanique classique : « Si les forces extérieures agissant sur un système admettent une résultante dont la composante suivant une

certaine direction est constamment nulle, la composante dans cette direction de l'impulsion totale du système est une intégrale première. » C'est le théorème de la conservation de l'impulsion en Mécanique ondulatoire.

Si le système est isolé, toutes les composantes des forces extérieures sont nulles et les trois quantités P_x , P_y et P_z sont intégrales premières.

Dans notre étude de la Mécanique classique, nous avons vu que la conservation de l'impulsion était intimement liée à la notion de centre de gravité. Nous aurons plus loin à nous demander si la notion du centre de gravité peut encore être utilisée en Mécanique ondulatoire et comment elle se rattache alors à la conservation de l'impulsion.

c. Conservation du moment d'impulsion. — Envisageons un système de N corpuscules sans liaisons et supposons que le potentiel des forces extérieures soit indépendant de l'orientation du système autour d'une certaine direction oz de l'espace. En d'autres termes, les corpuscules du système étant repérés par des coordonnées cylindriques r_i , φ_i , z_i autour de l'axe oz , supposons que $\mathcal{V}_i(r_i, z_i; t)$ soit indépendant de φ_i . Les termes d'interaction sont alors de la forme $\mathcal{V}_{ij}(\sqrt{r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos(\varphi_i - \varphi_j)} + (z_i - z_j)^2)$ et par suite ne dépendant que des différences $\varphi_i - \varphi_j$. L'opérateur correspondant au moment d'impulsion total du système autour de oz a pour expression

$$(19) \quad M_z = -\frac{h}{2\pi i} \sum_k \left(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right) = -\frac{h}{2\pi i} \sum_k \frac{\partial}{\partial \varphi_k},$$

comme on le voit aisément en tenant compte des relations $r_k = \sqrt{x_k^2 + y_k^2}$ et $\varphi_k = \arctg \frac{y_k}{x_k}$. Or $\sum_k \frac{\partial}{\partial \varphi_k}$ appliqué aux \mathcal{V}_i donne

zéro puisque, par hypothèse, les \mathcal{V}_i ne dépendent pas des φ_i et appliqué aux \mathcal{V}_{ij} donne aussi zéro puisque les \mathcal{V}_{ij} ne dépendent que des différences $\varphi_i - \varphi_j$. Donc, M_z commute avec la partie potentielle de l'opérateur H et par suite avec H tout entier. On a donc

$$(20) \quad M_z H \equiv H M_z,$$

et, comme M_z ne dépend pas explicitement du temps, il est intégrale première. Donc, si le potentiel des forces extérieures a la symétrie cylindrique autour de la direction oz (ou ce qui revient au même si les forces extérieures ont un moment nul par rapport à oz), la composante z du moment d'impulsion du système est une intégrale première. C'est le théorème de la conservation du moment d'impulsion en Mécanique ondulatoire.

Si le système est isolé, les forces extérieures sont nulles et les trois quantités M_x , M_y , M_z sont intégrales premières, ainsi que la quantité « carré de la longueur du moment d'impulsion » correspondant à l'opérateur

$$(21) \quad M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2.$$

4. Autre définition des intégrales premières. — On peut donner une autre définition des intégrales premières en disant : une grandeur A est intégrale première si, Ψ étant une solution de l'équation d'ondes du problème considéré, $A(\Psi)$ en est une autre solution. En effet, on a par hypothèse

$$(22) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{2\pi i}{h} H(\Psi),$$

d'où

$$(23) \quad A \frac{\partial \Psi}{\partial t} \equiv \frac{\partial}{\partial t} A(\Psi) - \frac{\partial A}{\partial t}(\Psi) = \frac{2\pi i}{h} A H(\Psi),$$

dont on tire

$$(24) \quad \frac{\partial}{\partial t} A(\Psi) = \left[\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} A H \right] \Psi.$$

Pour que $A(\Psi)$ soit aussi solution de l'équation de propagation, il faut que le premier membre de (24) soit égal à $\frac{2\pi i}{h} H A(\Psi)$ et alors on a

$$(25) \quad \left[\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} (A H - H A) \right] \Psi = 0.$$

Ceci devant avoir lieu quelle que soit la solution de l'équation d'ondes, il faut que l'opérateur entre crochet soit nul. L'équivalence de notre nouvelle définition des intégrales premières avec la précédente est ainsi démontrée.

En particulier si H et A sont indépendants du temps et si Ψ_i

est une fonction propre de H correspondant à la valeur propre E_i , $A(\Psi_i)$ est une fonction propre de H pour la même valeur propre E_i . En effet, par hypothèse, on a

$$(26) \quad H(\Psi_i) = E_i \Psi_i \quad \text{et} \quad A H(\Psi_i) = E_i A(\Psi_i).$$

Pour que $A(\Psi_i)$ soit fonction propre de H pour la valeur propre E_i , il faut que $HA(\Psi_i) = E_i A(\Psi_i)$. La condition nécessaire et suffisante pour qu'il en soit ainsi est

$$(27) \quad A H(\Psi_i) = H A(\Psi_i).$$

Cette condition (27) devant être vérifiée pour tous les Ψ_i qui forment un système complet, il en résulte que A et H commutent, ce qui est bien la condition pour que A soit une constante du mouvement.

Énonçons maintenant un théorème important :

THÉORÈME. — Si A est une intégrale première, $A^n = \underbrace{A \dots A}_n$ l'est également.

Remarquons d'abord que si l'opérateur A est hermitique, A^n l'est également. Supposons le théorème vrai jusqu'à la valeur n et montrons qu'il est encore vrai pour $n + 1$. Par hypothèse, nous avons

$$(28) \quad \frac{\partial A^n}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} (A^n H - H A^n) = 0,$$

d'où

$$\begin{aligned} (29) \quad \frac{\partial A^{n+1}}{\partial t} &= A \frac{\partial A^n}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial t} A^n \\ &= -\frac{2\pi i}{h} [A(A^n H - H A^n) + (A H - H A) A^n] \\ &= -\frac{2\pi i}{h} [A^{n+1} H - H A^{n+1}]. \end{aligned}$$

C. Q. F. D.

Passons à un autre théorème :

THÉORÈME. — Si Ψ est une solution normée de l'équation de propagation pour un problème déterminé et si A est une intégrale première de ce problème, la fonction $(1 + i\varepsilon A)\Psi$, où ε est une constante réelle infiniment petite, est aussi une solution normée (au second ordre près).

En effet, par hypothèse,

$$(30) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{2\pi i}{h} H(\Psi).$$

D'autre part, on a

$$(31) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (1 + i\varepsilon \Lambda) \Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial t} + i\varepsilon \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \Psi + i\varepsilon \Lambda \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \\ H(1 + i\varepsilon \Lambda) \Psi = H(\Psi) + i\varepsilon H \Lambda \Psi; \end{cases}$$

d'où compte tenu de (30),

$$(32) \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{2\pi i}{h} H \right) (1 + i\varepsilon \Lambda) \Psi = i\varepsilon \left[\frac{\partial \Lambda}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} (\Lambda H - H \Lambda) \right] \Psi = 0.$$

La fonction $(1 + i\varepsilon \Lambda) \Psi$ est donc bien solution de l'équation de propagation. Il reste à prouver qu'elle est normée (au second ordre près) si Ψ est normée. Or, on a,

$$(33) \quad \begin{aligned} & \int (1 + i\varepsilon \Lambda)^* \Psi^* (1 + i\varepsilon \Lambda) \Psi \, d\tau \\ &= \int \Psi^* \Psi \, d\tau + i\varepsilon \left[- \int \Lambda^* (\Psi^*) \Psi \, d\tau + \int \Psi^* \Lambda (\Psi) \, d\tau \right] + \varepsilon^2 \dots \end{aligned}$$

Le crochet du second membre est nul à cause de l'hermiticité de Λ . Ce second membre est donc bien égal à 1 au second ordre en ε près et le théorème est démontré.

Ainsi l'opération $(1 + i\varepsilon \Lambda)$ représente une transformation infinitésimale qui fait passer d'une solution normée à une autre solution normée. La connaissance d'une intégrale première fournit donc un moyen de passer d'une solution à une solution infiniment voisine : c'est là une propriété que possèdent déjà les intégrales premières en Mécanique classique.

Il est aisé d'obtenir une transformation finie qui se réduit au premier ordre en ε à la transformation infinitésimale $1 + i\varepsilon \Lambda$. Il suffit de considérer l'opérateur

$$(34) \quad 1 + is \Lambda + \frac{(is)^2}{2!} \Lambda^2 + \frac{(is)^3}{3!} \Lambda^3 + \dots + \frac{(is)^n}{n!} \Lambda^n + \dots$$

défini comme une série d'opérateurs. On peut le représenter symboliquement par $e^{is\Lambda}$ et il est fonction de la variable s . Pour $s = 0$, il est égal à 1 et pour $s = \varepsilon$ infiniment petit, il se réduit bien à $1 + i\varepsilon \Lambda$ au premier ordre en ε . On vérifie immédiatement que

$e^{is\Lambda}\Psi$ est solution de l'équation de propagation. En effet, cette fonction est une somme de termes proportionnels aux $A^n(\Psi)$ et, puisque Λ est par hypothèse intégrale première, A^n l'est aussi et $A^n(\Psi)$ est donc solution de l'équation de propagation, d'après notre deuxième définition des constantes du mouvement,

Ainsi la connaissance d'une intégrale première fournit, quand on connaît une solution Ψ de l'équation des ondes, une infinité d'autres solutions de la forme $e^{is\Lambda}\Psi$ où s peut prendre n'importe quelle valeur réelle. Toutes ses solutions sont normées si Ψ est normée : ceci résulte d'un théorème général de la théorie des opérateurs et matrices d'après lequel si Λ est un opérateur hermitien, $e^{is\Lambda}$ est un opérateur « unitaire » qui conserve les normes, mais on peut aussi le vérifier en écrivant la suite de relations (où l'on tient compte de l'hermiticité de A^n)

$$\begin{aligned} (35) \quad \int (e^{is\Lambda}\Psi)^*(e^{is\Lambda}\Psi) d\tau &= \sum \int \frac{(-is)^n}{n!} \Lambda^n \Psi^* e^{is\Lambda} \Psi d\tau \\ &= \sum \int \Psi^* \frac{(-is)^n}{n!} \Lambda^n e^{is\Lambda} \Psi d\tau \\ &= \int \Psi^* e^{-is\Lambda} e^{is\Lambda} \Psi d\tau = \int \Psi^* \Psi d\tau = 1. \end{aligned}$$

Il est intéressant d'appliquer le théorème auquel nous venons de parvenir au cas particulier des systèmes dont l'hamiltonien ne dépend pas du temps. Nous avons alors des solutions de la forme

$$\Psi_i = \alpha_i(q_1, \dots, q_n) e^{\frac{2\pi i}{h} E_i t},$$

et d'autre part, l'énergie est intégrale première. Nous aurons donc aussi, d'après notre théorème, des solutions de la forme

$$(36) \quad \Psi = e^{isH} \alpha_i(q_1, \dots, q_n) e^{\frac{2\pi i}{h} E_i t} = e^{\frac{2\pi i}{h} sH} \alpha_i e^{\frac{2\pi i}{h} E_i t},$$

en remplaçant dans la dernière écriture s par $\frac{2\pi}{h}s$, ce qui ne change rien d'essentiel. Il est alors facile de voir en remplaçant l'opérateur $e^{\frac{2\pi i}{h}sH}$ par son développement en série que les solutions (36) peuvent s'écrire aussi

$$(37) \quad \Psi = \alpha_i(q_1, \dots, q_n) e^{\frac{2\pi i}{h} E_i (t+s)},$$

où t est la variable temps et s la valeur particulière du paramètre de la transformation. Nous obtenons donc des solutions qui se déduisent de l'une d'entre elles par un simple changement de l'origine du temps, c'est-à-dire par un simple décalage de la phase. Mais, étant donnés les rôles tout à fait symétriques des lettres t et s dans l'expression (37), on peut permuter les rôles de ces deux lettres et l'on en conclut que, si $\Psi_i(q_1, \dots, q_n; 0)$ est la valeur de la $i^{\text{ème}}$ fonction propre de l'hamiltonien du système à l'instant 0, sa valeur à l'instant t est

$$(38) \quad \Psi_i(q_1, \dots, q_n; t) = e^{\frac{2\pi i}{h} H t} \Psi_i(q_1, \dots, q_n; 0),$$

On le vérifie d'ailleurs aisément par un raisonnement direct. De plus, comme tout Ψ est de la forme $\sum_i c_i \Psi_i$ et que tous nos opérateurs sont linéaires, on en déduit facilement que, si

$$\Psi(q_1, \dots, q_n; 0) = \sum_i c_i \Psi_i(q_1, \dots, q_n; 0)$$

est la forme de l'onde Ψ à l'instant 0, sa forme à l'instant t est donnée par

$$(39) \quad \Psi(q_1, \dots, q_n; t) = e^{\frac{2\pi i}{h} H t} \Psi(q_1, \dots, q_n; 0).$$

Cette formule fournit, au moins théoriquement, l'expression générale de la solution de l'équation des ondes Ψ , qui prend une forme donnée à un instant initial donné.

5. Intégrales premières et déplacements d'ensemble du système.

— Il existe un lien étroit entre l'existence des intégrales premières et l'effet des déplacements d'ensemble du système considéré. Envisageons par exemple un système soumis à des forces qui ne dépendent aucunement d'une des coordonnées x . Cela veut dire que, si l'on déplace le système en bloc le long de l'axe des x d'une quantité quelconque Δx , le problème mécanique ne sera nullement modifié. Choisissons un certain système d'axes cartésiens : soit $\Psi(x_1, \dots, x_n; t)$ une solution de l'équation d'ondes du système (supposé sans liaisons) dans sa première position; après le dépla-

cement d'ensemble Δx , on devra avoir la solution

$$\Psi(x_1 + \Delta x, y_1, z_1, \dots, x_N + \Delta x, y_N, z_N; t).$$

Donc,

$$\frac{\Psi(x_1 + \Delta x, y_1, z_1, \dots, x_N + \Delta x, y_N, z_N, t) - \Psi(x_1, \dots, z_N; t)}{\Delta x}$$

doit aussi être solution de l'équation de propagation. Si Δx est infiniment petit, cette dernière fonction est égale à

$$\sum_k \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} = -\frac{2\pi i}{h} P_X(\Psi),$$

P_X étant l'opérateur défini par (18). Donc, si Ψ est solution, $P_X(\Psi)$ l'est aussi. P_X est donc alors une intégrale première et nous retrouvons le théorème de la conservation de l'impulsion.

Supposons maintenant que nous ayons un système soumis à des forces qui ne dépendent pas de l'orientation du système autour d'un axe Oz , de sorte que, si nous faisons tourner notre système en bloc d'un angle $\Delta\varphi$ autour de Oz , le problème mécanique n'est pas modifié. Repérons la position des corpuscules du système par des coordonnées cylindriques r_i, φ_i, z_i autour de Oz . Alors, si $\Psi(r_1, \dots, z_N, t)$ est une solution de l'équation de propagation pour la première position du système,

$$\Psi(r_1, \varphi_1 + \Delta\varphi, z_1, \dots, r_N, \varphi_N + \Delta\varphi, z_N; t)$$

doit aussi être solution dans le même système de référence et la quantité

$$\frac{\Psi(r_1, \varphi_1 + \Delta\varphi, z_1, \dots, r_N, \varphi_N + \Delta\varphi, z_N; t) - \Psi(r_1, \dots, z_N; t)}{\Delta\varphi}$$

est encore une solution. Si $\Delta\varphi$ est infiniment petit, cette dernière solution est égale à

$$\sum_k \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi_k} = -\frac{2\pi i}{h} M_z(\Psi),$$

L'opérateur M_z étant celui qui a été défini par (19). Donc, si Ψ est une solution $M_z(\Psi)$ en est une autre et par suite M_z est une intégrale première. Nous retrouvons ainsi la conservation du moment d'impulsion.

En particulier, s'il n'y a pas de forces extérieures, les trois grandeurs M_x , M_y , M_z sont intégrales premières : une rotation quelconque du système autour de l'origine ne changera pas le problème mécanique et si $\Psi(x_1, \dots, z_N; t)$ est solution dans un certain système d'axes de coordonnées rectangulaires, cette même forme de solution sera encore valable après une rotation quelconque du système autour de l'origine; autrement dit on obtiendra une solution dans le nouveau système de référence en remplaçant dans $\Psi(x_1, \dots, z_N, t)$ les anciennes variables par les nouvelles.

On peut encore appliquer les mêmes idées à la variable temps. Il se peut, en effet, que les forces extérieures ne dépendent pas du temps; c'est le cas que nous avons déjà maintes fois étudié. Alors, si l'on se déplace le long du temps d'une quantité quelconque Δt , le problème mécanique n'est pas modifié et, si $\Psi(q_1, \dots, q_n, t)$ est une solution, une autre solution est fournie par $\Psi(q_1, \dots, q_n, t + \Delta t)$ ainsi que par $\frac{\Psi(q_1, \dots, q_n, t + \Delta t) - \Psi(q_1, \dots, q_n, t)}{\Delta t}$. Pour Δt infiniment petit, on voit donc que $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ est solution. Or, Ψ étant une solution, $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ est égal à $\frac{2\pi i}{h} H(\Psi)$; donc $H(\Psi)$ doit être solution quand Ψ est solution et par suite H est intégrale première. Nous retrouvons ainsi la conservation de l'énergie.

Présentons encore une remarque finale. Soit un système admettant M_x , M_y et M_z comme intégrales premières et soit Ψ une solution de l'équation d'onde qui soit fonction propre de M_x , M_y et M_z pour la valeur propre 0. On obtient de nouvelles solutions pour les transformations infinitésimales $(1 + i\varepsilon M_x)\Psi$, $(1 + i\varepsilon M_y)\Psi$ et $(1 + i\varepsilon M_z)\Psi$ correspondant à des rotations infiniment petites autour des trois axes de coordonnées. Ces transformations ne changent pas la valeur de Ψ , puisque $M_x(\Psi) = 0, \dots$. Donc une solution Ψ , qui est fonction propre des opérateurs M_x , M_y et M_z pour la valeur propre zéro, possède la symétrie sphérique puisqu'elle n'est pas modifiée par une rotation quelconque autour de l'origine. La fonction d'onde représentant l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est un exemple de cette proposition.

CHAPITRE IV.

LA THÉORIE DU CENTRE DE GRAVITÉ EN MÉCANIQUE ONDULATOIRE ⁽¹⁾.

1. Définition du centre de gravité. — Nous avons rappelé l'importance que présente la notion de centre de gravité en Mécanique classique et le lien étroit qui unit cette notion au théorème de l'impulsion. Nous avons à examiner si ces circonstances se retrouvent en Mécanique ondulatoire. Nous rencontrons alors dès l'abord la difficulté suivante : la définition ancienne du centre de gravité par les équations

$$(1) \quad X = \frac{\sum_1^N m_i x_i}{m}, \quad Y = \frac{\sum_1^N m_i y_i}{m}, \quad Z = \frac{\sum_1^N m_i z_i}{m},$$

avec

$$m = \sum_1^N m_i,$$

n'a plus ici un sens bien net, puisque les corpuscules du système ne sont plus à chaque instant bien localisés et que leurs coordonnées x_i , y_i , z_i n'ont pas à chaque instant une valeur bien déterminée. Mais cependant les x_i , y_i , z_i figurent dans les équations de la Mécanique ondulatoire ; elles y figurent comme des sortes de « variables aléatoires » représentant les localisations possibles des corpuscules. Il est donc naturel de conserver les équations (1) comme définissant les variables aléatoires représentant les localisations possibles du centre de gravité.

(1) Plusieurs des résultats exposés dans ce chapitre sont dus à M. Jean-Louis Destouches.

En adoptant ce point de vue, on est amené tout naturellement à passer des variables x_1, \dots, z_N aux variables $X, Y, Z, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, \dots, \xi_N, \eta_N, \zeta_N$ définies par les relations (1) et par les relations suivantes :

$$(2) \quad \xi_i = x_i - X, \quad \eta_i = y_i - Y, \quad \zeta_i = z_i - Z \quad (i = 1, 2, \dots, N).$$

Les ξ_1, \dots, ξ_N sont donc les coordonnées des N corpuscules du système dans leur mouvement relatif autour du centre de gravité, ces coordonnées ayant aussi un sens aléatoire. Par suite de leur définition même, ces $3N$ quantités sont liées par les trois relations

$$(3) \quad A \equiv \sum_i^N m_i \xi_i = 0, \quad B \equiv \sum_i^N m_i \eta_i = 0, \quad C \equiv \sum_i^N m_i \zeta_i = 0.$$

Si donc on considère un espace formé par les $3N + 3$ coordonnées rectangulaires $X, Y, Z, \xi_1, \dots, \xi_N$, le point figuratif du système dans cet espace se trouvera toujours sur la multiplicité linéaire à $3N$ dimensions définie par les équations (3), le reste de cet espace n'ayant pas de sens physique.

Pour montrer que le centre de gravité ainsi défini possède la même propriété essentielle que le centre de gravité classique, nous considérerons une fonction quelconque $\varphi(x_1, \dots, z_N)$ des coordonnées des N corpuscules du système (φ peut être la fonction d'onde Ψ) et nous écrirons sa différentielle totale par rapport à x_1, \dots, z_N

$$(4) \quad d\varphi = \sum_{x,y,z} \sum_i^N \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} dx_i,$$

où S indique une permutation circulaire sur les lettres x, y, z . D'après (2), ceci nous donne

$$(5) \quad d\varphi = \sum_{\substack{X,Y,Z \\ \xi,\eta,\zeta}} \sum_i^N \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} (dX + d\xi_i).$$

Mais, à cause des relations (3), les $d\xi_i, d\eta_i, d\zeta_i$ ne sont pas indépendants et l'on peut exprimer trois d'entre eux, mettons $d\xi_N, d\eta_N$

et $d\zeta_N$, en fonction des autres. On trouve ainsi

$$(6) \quad d\varphi = \sum_{\substack{X,Y,Z, \\ \xi,\eta,\zeta}}^N \left[\sum_1^N \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} dX + \sum_1^{N-1} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} - \frac{m_i}{m_N} \frac{\partial \varphi}{\partial x_N} \right) d\xi_i \right].$$

Comme, au second membre de (6), les différentielles sont maintenant indépendantes, on a

$$(7) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial X} = \sum_1^N \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial Y} = \sum_1^N \frac{\partial \varphi}{\partial y_i}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial Z} = \sum_1^N \frac{\partial \varphi}{\partial z_i},$$

et, la fonction φ étant quelconque, nous pouvons écrire les relations entre opérateurs

$$(8) \quad \frac{\partial}{\partial X} = \sum_1^N \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad \frac{\partial}{\partial Y} = \sum_1^N \frac{\partial}{\partial y_i}, \quad \frac{\partial}{\partial Z} = \sum_1^N \frac{\partial}{\partial z_i}.$$

Posons alors

$$(9) \quad P_X = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial X}, \quad P_Y = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Y}, \quad P_Z = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Z}.$$

Ce sont là les opérateurs correspondant aux composantes de l'impulsion du centre de gravité. En comparant (8) à (9), on obtient

$$(10) \quad P_X = \sum_1^N p_{xv}, \quad P_Y = \sum_1^N p_{yv}, \quad P_Z = \sum_1^N p_{zv}$$

et nous voyons que P_X , P_Y et P_Z sont identiques aux opérateurs de même nom introduits au chapitre précédent, formule (18). On peut donc bien dire aussi en Mécanique ondulatoire que la quantité de mouvement totale du système est égale à la quantité de mouvement du centre de gravité.

Si le système est isolé, les trois grandeurs P_X , P_Y , P_Z sont, nous l'avons vu, des intégrales premières. Si les forces extérieures n'ont pas de composantes le long de Ox , P_X est intégrale première, etc.

Par contre, nous ne pouvons pas dire jusqu'ici que le centre de gravité d'un système isolé se meut d'un mouvement rectiligne et uniforme, car le centre de gravité n'est défini jusqu'à maintenant que comme un point aléatoire dont la position instantanée, et par

suite le mouvement, n'est pas bien déterminée. Nous verrons cependant plus loin que la « position moyenne » du centre de gravité est alors animée d'un mouvement rectiligne et uniforme. De même, nous ne pouvons plus dire ici que la quantité de mouvement totale du système dans son mouvement autour de son centre de gravité est nulle, théorème qui, en Mécanique classique, se déduit immédiatement des relations (3) par une simple dérivation par rapport au temps. Ici nous n'avons pas nécessairement

$$\sum_1^N \frac{\partial}{\partial \xi_i} = 0, \quad \dots$$

Nous ne retrouverons un résultat analogue au résultat classique qu'en nous plaçant plus loin au point de vue des valeurs moyennes.

2. Théorème de Kœnig relatif à l'énergie. — Nous allons maintenant chercher à écrire l'équation de propagation en employant au lieu des variables x_1, \dots, z_N les variables $X, Y, Z, \xi_1, \dots, \xi_N$. Pour cela, nous pouvons utiliser un théorème qui est l'extension à la Mécanique ondulatoire du théorème classique de Kœnig relatif à l'énergie cinétique.

THÉORÈME. — *Pour écrire la partie cinétique de l'opérateur hamiltonien d'un système, il suffit d'ajouter l'hamiltonien cinétique relatif au mouvement du centre de gravité et l'hamiltonien relatif au mouvement du système autour de son centre de gravité.*

Une première manière de démontrer ce théorème consiste à considérer les relations (3) comme exprimant des liaisons entre les $3N + 3$ variables X, \dots, ξ_N . On a classiquement

$$\begin{aligned} 2T &= \sum_1^N m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \\ &= \sum_1^N m_i [(\dot{X} + \xi_i)^2 + (\dot{Y} + \eta_i)^2 + (\dot{Z} + \zeta_i)^2] \\ &= m(\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + \sum_1^N m_i (\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2) + 2(\dot{X}\dot{A} + \dot{Y}\dot{B} + \dot{Z}\dot{C}). \end{aligned}$$

La dernière parenthèse étant nulle en vertu des équations (3), nous retrouvons l'expression classique du théorème de Kœnig; elle nous fournit pour l'expression du ds^2 dans notre espace de configuration de la Mécanique ondulatoire

$$ds^2 = m(dX^2 + dY^2 + dZ^2) + \sum_i^N m_i(d\xi_i^2 + d\eta_i^2 + d\zeta_i^2).$$

Le laplacien généralisé dans cet espace de configuration est donc

$$(11) \quad \Delta = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) + \sum_i^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i^2} \right),$$

ce qui nous conduit aisément à

$$(12) \quad H_{\text{cin.}} = \frac{1}{2m} (P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2) + \sum_i^N \frac{1}{2m_i} (p_{\xi_i}^2 + p_{\eta_i}^2 + p_{\zeta_i}^2),$$

avec les notations toutes naturelles

$$(13) \quad p_{\xi_i} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \xi_i}, \quad p_{\eta_i} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \eta_i}, \quad p_{\zeta_i} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \zeta_i}.$$

Le théorème annoncé est exprimé par (12).

Mais nous voulons développer une autre manière plus détaillée et plus instructive de faire cette démonstration. Nous partons toujours des formules (1), (2), (3). Si nous désignons par $\varphi(X, Y, Z, \xi_1, \dots, \xi_N; t)$ la fonction obtenue en substituant dans l'expression $\Psi(x_1, \dots, x_N; t)$ de la fonction d'onde du système les valeurs des x_1, \dots, x_N en fonction des X, \dots, ξ_N , on trouve aisément

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} &= \left[\frac{m_i}{m} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial \xi_i} - \frac{m_i}{m} \left(\sum_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} \right) \right] \varphi, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i^2} &= \left[\frac{m_i^2}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - 2 \frac{m_i^2}{m^2} \left(\sum_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} \right) \frac{\partial}{\partial X} \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{m_i}{m} \frac{\partial}{\partial \xi_i} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{m_i^2}{m^2} \left(\sum_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} - 2 \frac{m_i}{m} \frac{\partial}{\partial \xi_i} \left(\sum_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} \right) \right] \varphi, \end{aligned} \right.$$

d'où l'on tire

$$(15) \quad \sum_i^n \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i^2} = \left[\frac{1}{m} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \sum_i^n \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} - \frac{1}{m} \left(\sum_k^n \frac{\partial}{\partial \xi_k} \right)^2 \right] \varphi.$$

L'équation d'ondes du système qui était avec les variables x_1, \dots, z_N

$$(16) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[\sum_i^N \frac{1}{2m_i} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + U(x_1, \dots, z_N; t) \right] \Psi$$

devient donc avec les nouvelles variables

$$(17) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \underset{\substack{X, Y, Z \\ \xi_i, \eta_i, \zeta_i}}{S} \left[\frac{1}{2m} P_X^2 + \sum_i^N \frac{1}{2m_i} p_{\xi_i}^2 - \frac{1}{2m} \left(\sum_i^N \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right)^2 + U \right] \varphi.$$

On obtient ainsi une équation de propagation dans l'espace à $3N + 3$ dimensions des variables X, \dots, ξ_N dont les solutions n'ont, d'après (3), de sens physique que sur la multiplicité (Σ) définie par

$$(18) \quad (\Sigma) \quad A = B = C = 0.$$

On peut alors se demander comment, étant partis de définitions qui impliquent les relations (18), nous avons pu obtenir une équation de propagation valable pour toutes les valeurs des ξ_i , η_i , ζ_i même en dehors de (Σ) . Cela vient de ce que, si nous avons posé, au lieu de (2),

$$(2') \quad \xi_i = x_i - X + a, \quad \eta_i = y_i - Y + b, \quad \zeta_i = z_i - Z + c,$$

a, b, c étant des constantes quelconques, notre raisonnement précédent n'aurait été aucunement modifié, les constantes a, b, c disparaissant lors des dérivations. Or, avec les définitions (2'), on aurait

$$(3') \quad A = \sum_i m_i \xi_i = a, \quad B = \sum_i m_i \eta_i = b, \quad C = \sum_i m_i \zeta_i = c,$$

et, en donnant successivement à a, b, c toutes les valeurs possibles, la multiplicité (Σ) balaierait tout l'espace des ξ_i, η_i, ζ_i . On comprend ainsi pourquoi les relations (3) entre coordonnées sont plus

restrictives que l'équation de propagation obtenue à partir de ces relations par des dérivations.

Nous venons d'obtenir une équation de propagation (17) valable dans l'espace à $3N + 3$ dimensions X, \dots, ξ_N , dont les solutions n'ont de sens physique que sur la multiplicité (Σ) . Profitant de cette dernière circonstance, nous pouvons faire disparaître dans l'équation (17) le terme en $\frac{1}{2m} \left(\sum_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right)^2 \varphi$, de façon à retomber sur le théorème de Kœnig. A cet effet, nous introduirons les nouvelles variables

$$(19) \quad u_i = \xi_i - \frac{A}{m} = \xi_i - \frac{\sum_1^N m_i \xi_i}{m}, \quad v_i = \eta_i - \frac{B}{m}, \quad w_i = \zeta_i - \frac{C}{m},$$

immédiatement calculables en fonction des ξ, η, ζ , puis les moments conjugués

$$(20) \quad p_{u_i} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial u_i}, \quad p_{v_i} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial v_i}, \quad p_{w_i} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial w_i}.$$

Considérons la fonction $\Phi(X, Y, Z, \xi_1, \dots, \xi_N; t)$ obtenue en remplaçant dans l'expression de φ les variables ξ_1, \dots, ξ_N par les variables u_1, \dots, u_N respectivement, de telle sorte que

$$(21) \quad \Phi(X, Y, Z; \xi_1, \dots, \xi_N; t) = \varphi(X, Y, Z; u_1, \dots, u_N; t),$$

u_1, \dots, u_N étant remplacées dans φ par leurs expressions (19). Sur la multiplicité (Σ) , A, B, C étant nuls, u_i, v_i et w_i coïncident respectivement avec ξ_i, η_i et ζ_i et Φ coïncide avec φ .

Or, on a

$$(22) \quad \begin{cases} p_{\xi_i} \Phi = p_{u_i} \varphi - \frac{m_i}{m} \left(\sum_k^N p_{u_k} \right) \varphi, \\ p_{\xi_i}^2 \Phi = p_{u_i}^2 \varphi - \frac{2m_i}{m} p_{u_i} \left(\sum_k^N p_{u_k} \right) \varphi + \frac{m_i^2}{m^2} \left(\sum_k^N p_{u_k} \right)^2 \varphi, \end{cases}$$

d'où

$$(23) \quad \sum_i^N \frac{1}{2m_i} p_{\xi_i}^2 \Phi = \sum_i^N \frac{1}{2m_i} p_{u_i}^2 \varphi - \frac{1}{2m} \left(\sum_i^N p_{u_i} \right)^2 \varphi,$$

On a donc

$$\begin{aligned}
 (24) \quad & \left[\sum_{\substack{x, y, z \\ \xi, \eta, \zeta}} \left(\frac{1}{2m} P_X^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} p_{\xi_i}^2 \right) + U \right] \Phi(X, Y, Z; \xi_1, \dots, \xi_N; t) \\
 &= \left[\sum_{\substack{x, y, z \\ u, v, w}} \left(\frac{1}{2m} P_X^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} p_{u_i}^2 \right) - \frac{1}{2m} \left(\sum_{k=1}^N p_{u_k} \right)^2 + U \right] \\
 &\quad \times \varphi(X, Y, Z; u_1, \dots, u_N; t).
 \end{aligned}$$

Si l'on compare cette équation avec l'équation (17), on voit, en tenant compte de (21), que le second membre de (24) est égal à

$$\begin{aligned}
 (25) \quad & \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \varphi(X, Y, Z; u_1, \dots, u_N; t) \\
 &= \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Phi(X, Y, Z; \xi_1, \dots, \xi_N; t).
 \end{aligned}$$

L'équation (24) peut donc s'écrire

$$(26) \quad \left[\sum_{\substack{x, y, z \\ \xi, \eta, \zeta}} \left(\frac{1}{2m} P_X^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} p_{\xi_i}^2 \right) + U \right] \Phi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Phi}{\partial t}.$$

Comme la fonction Φ coïncide avec φ sur la multiplicité (Σ) , on peut considérer l'équation (26) comme l'équation d'ondes du système. Le théorème de Kœnig énoncé plus haut résulte alors de la forme du premier membre de (26).

En résumé, nous pouvons profiter du fait que la fonction d'onde dans l'espace X, \dots, ξ_N n'a de sens que sur (Σ) , pour écrire l'équation d'ondes sous la forme qui correspond au théorème de Kœnig. Cela revient à choisir parmi l'infinité des fonctions d'onde qui ont même valeur sur (Σ) la fonction d'onde Φ . Cette fonction Φ jouit de la propriété exprimée par les relations

$$(27) \quad \sum_{i=1}^N \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} = 0, \quad \sum_{i=1}^N \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_i} = 0, \quad \sum_{i=1}^N \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta_i} = 0,$$

propriété dont φ par exemple ne jouit pas. On voit, en effet,

aisément que

$$(28) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_i} = \frac{\partial \Psi}{\partial x_i}, \quad \sum_1^N \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_i} = \sum_1^N \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \neq 0,$$

tandis que l'on a

$$(29) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} = \sum_1^N \frac{\partial \varphi}{\partial u_k} \frac{\partial u_k}{\partial \xi_i} = \sum_1^N \frac{\partial \varphi}{\partial u_k} \left(\delta_{ik} - \frac{m_i}{m} \right) = \frac{\partial \varphi}{\partial u_i} - \frac{m_i}{m} \sum_1^N \frac{\partial \varphi}{\partial u_k},$$

d'où résulte immédiatement la première relation (27), les deux autres se démontrant de même. Ainsi, en Mécanique ondulatoire,

on n'a pas la relation opératorielle $\sum_1^N p_{\xi_i} \equiv 0$, qui correspondrait à la relation numérique classique $\sum_1^N p_{\xi_i} = 0$; mais, néanmoins, si

l'on choisit pour fonction d'onde la fonction Φ , l'opérateur $\sum p_{\xi_i}$ appliqué à cette fonction donne zéro.

3. Exemple simple. — Pour illustrer les considérations développées dans le dernier paragraphe, nous allons étudier un exemple très simple où les représentations sont possibles dans l'espace à trois dimensions. C'est celui de deux corpuscules sans interactions assujettis à se déplacer sur une droite Ox . Il y a alors deux coordonnées q_i : les abscisses x_1 et x_2 des deux corpuscules. On a, pour l'abscisse du centre de gravité :

$$(30) \quad X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m} \quad (m = m_1 + m_2),$$

puis pour les abscisses des deux corpuscules, par rapport au centre de gravité,

$$(31) \quad \begin{cases} \xi_1 = x_1 - X = \left(1 - \frac{m_1}{m}\right) x_1 - \frac{m_2}{m} x_2, \\ \xi_2 = x_2 - X = \left(1 - \frac{m_2}{m}\right) x_2 - \frac{m_1}{m} x_1, \end{cases}$$

avec la relation

$$(32) \quad m_1 \xi_1 + m_2 \xi_2 \equiv \Lambda = 0.$$

On peut représenter l'espace ξ_1, ξ_2, X dans notre espace à trois dimensions.

Dans cet espace, la fonction d'onde n'a de signification que dans le plan (Σ) défini par la relation (32).

Écrivons l'équation de propagation du système, avec les variables x_1 et x_2

$$(33) \quad \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} = \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Nous avons comme solution de (33) le produit des ondes planes

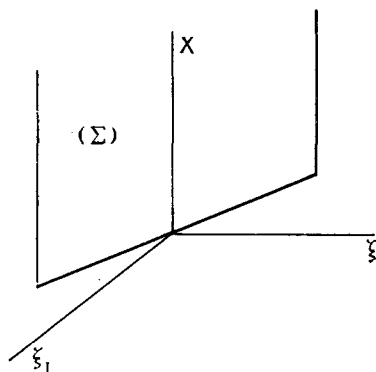


Fig. 2.

représentant le mouvement rectiligne et uniforme des deux corpuscules, c'est-à-dire

$$(34) \quad \Psi = A_0 e^{\frac{2\pi i}{h} \left[\left(\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \right) t - p_1 x_1 - p_2 x_2 \right]},$$

et toute solution de (33) est une combinaison linéaire de solution de la forme (34).

Passons maintenant aux variables X, ξ_1, ξ_2 . L'équation de propagation devient, comme nous l'avons vu plus haut,

$$(35) \quad \frac{1}{m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial X^2} + \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi_2^2} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial}{\partial \xi_1} + \frac{\partial}{\partial \xi_2} \right)^2 \varphi = \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \varphi}{\partial t}.$$

La relation (34) devient

$$(36) \quad \varphi = A_0 e^{\frac{2\pi i}{h} \left[\left(\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \right) t - (p_1 + p_2) X - p_1 \xi_1 - p_2 \xi_2 \right]},$$

et il est bien facile de voir qu'elle satisfait à (35), et cela à cause du terme $-\frac{1}{m} \left(\frac{\partial}{\partial \xi_1} + \frac{\partial}{\partial \xi_2} \right)^2$.

Pour obtenir notre fonction $\Phi(X, \xi_1, \xi_2, t)$, nous devons remplacer dans l'expression de φ , ξ_1 et ξ_2 respectivement par $\xi_1 - \frac{\Lambda}{m}$ et $\xi_2 - \frac{\Lambda}{m}$. D'où

$$(37) \quad \Phi(X, \xi_1, \xi_2, t) = A_0 e^{\frac{2\pi i}{h} \left[\left(\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \right) t - (p_1 + p_2) X + (p_1 + p_2) \frac{\Lambda}{m} - p_1 \xi_1 - p_2 \xi_2 \right]},$$

et, d'après notre raisonnement général, (37) est solution de

$$(38) \quad \frac{1}{m} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X^2} + \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi_2^2} = \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \Phi}{\partial t}.$$

C'est d'ailleurs ce que l'on vérifie facilement.

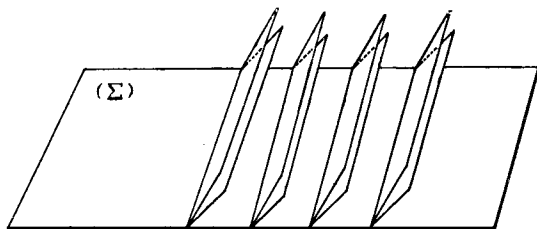


Fig. 3.

On voit ainsi que Φ ne vérifie l'équation (38) fournie par le théorème de Kœnig qu'en raison de la présence du terme en $\frac{\Lambda}{m}$ dans l'exposant de l'exponentielle (37). Mais, comme les fonctions d'ondes n'ont de sens physique que sur le plan $\Lambda = 0$, cela n'a pas d'importance et l'on peut employer Φ à la place de φ . Si l'on représente le plan (Σ) d'équation $\Lambda = 0$ et la série des plans d'ondes des solutions φ et Φ , on voit que l'on obtient les plans d'ondes Φ en faisant tourner d'un même angle tous les plans d'ondes de φ autour de leur intersection avec le plan (Σ) .

Mais ce passage des plans d'ondes de φ à ceux de Φ , ne modifiant pas les intersections de ces plans avec (Σ) , ne modifie pas les valeurs de la fonction d'onde dans le plan (Σ) ; or, ce sont ces valeurs seules qui ont un sens physique.

Comme toute solution de l'équation d'ondes peut être représentée par une superposition d'ondes planes monochromatiques, on voit qu'une solution quelconque pourra être représentée dans le plan (Σ) , aussi bien par une solution Φ que par une solution φ .

4. Théorème de Kœnig relatif au moment d'impulsion. — Nous venons de démontrer l'analogue du théorème de Kœnig pour l'énergie cinétique. Existe-t-il aussi en Mécanique ondulatoire l'analogue du second théorème de Kœnig relatif au moment de quantité de mouvement? Nous allons montrer qu'il y en a un.

En effet, soit M_z le moment d'impulsion total du système autour d'un axe Oz . L'opérateur correspondant est, nous le savons,

$$(39) \quad M_z = -\frac{h}{2\pi i} \sum_k^N \left(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right).$$

Introduisons les variables $X, Y, Z, \xi_1, \dots, \xi_N$. Nous aurons

$$(40) \quad M_z = -\frac{h}{2\pi i} \sum_k^N \left[(X + \xi_k) \frac{\partial}{\partial y_k} - (Y + \tau_k) \frac{\partial}{\partial z_k} \right],$$

d'où, en tenant compte de la première relation (14) et de la relation analogue en y

$$(41) \quad M_z = -\frac{h}{2\pi i} \sum_k^N \left\{ (X + \xi_k) \left[\frac{m_k}{m} \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial}{\partial \tau_k} - \frac{m_k}{m} \left(\sum_i \frac{\partial}{\partial \tau_i} \right) \right] \right. \\ \left. - (Y + \tau_k) \left[\frac{m_k}{m} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial \xi_k} - \frac{m_k}{m} \left(\sum_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right) \right] \right\},$$

puis, en simplifiant et en tenant compte de (3)

$$(42) \quad M_z = -\frac{h}{2\pi i} \left[X \frac{\partial}{\partial Y} - Y \frac{\partial}{\partial X} + \sum_k^N \left(\xi_k \frac{\partial}{\partial \tau_k} - \tau_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} \right) \right].$$

On a naturellement des formules analogues en M_x et M_y et l'on peut énoncer le théorème.

THÉORÈME. — *On peut former l'opérateur correspondant à l'une des composantes rectangulaires du moment d'impulsion*

total d'un système en ajoutant l'opérateur correspondant au moment d'impulsion du centre de gravité et l'opérateur correspondant au moment d'impulsion dans le mouvement autour du centre de gravité.

Ce théorème est l'analogie du second théorème de Kœnig.

5. Point de vue des valeurs moyennes. — Nous allons maintenant nous placer non plus au point de vue des opérateurs, mais à celui des valeurs moyennes.

La formule donnant la dérivée d'un élément de matrice

$$(43) \quad \dot{a}_{ik} = \int \Psi_i^* \left[\frac{\partial \Lambda}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} (\Lambda H - H \Lambda) \right] \Psi_k d\tau$$

[où l'intégrale est prise sur la multiplicité (Σ) définie par $\Lambda = B = C = 0$] montre que

$$(44) \quad \frac{d\bar{\Lambda}}{dt} = \int \Psi^* \left[\frac{\partial \Lambda}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} (\Lambda H - H \Lambda) \right] \Psi d\tau,$$

comme on le voit immédiatement en remplaçant Ψ et Ψ^* par leurs développements suivant les Ψ_i .

Si alors nous considérons l'opérateur X , qui correspond à la coordonnée X du centre de gravité, on a

$$(45) \quad \frac{d\bar{X}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} \int \Psi^* (XH - HX) \Psi d\tau.$$

Or, comme on peut poser

$$H = \frac{1}{2m} P_X^2 + \dots + \dots - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \dots,$$

où les termes non écrits commutent avec X , on a

$$(46) \quad XH - HX = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(X \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\partial^2}{\partial X^2} X \right) = \frac{h^2}{4\pi^2 m} \frac{\partial}{\partial X},$$

d'où

$$(47) \quad \frac{d\bar{X}}{dt} = \frac{1}{m} \int \Psi^* \left(-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial X} \right) \Psi d\tau = \int \Psi^* \frac{P_X}{m} \Psi d\tau.$$

Si P_x est une intégrale première (résultante des forces extérieures nulle dans la direction des x), l'intégrale du second membre de (47) est une constante V_x et l'on a

$$(48) \quad \bar{X} = V_x t + X_0.$$

Donc alors la partie moyenne du centre de gravité est animée le long de l'axe Ox d'un mouvement rectiligne uniforme.

Si les forces extérieures sont nulles, P_x , P_y et P_z sont nulles et la position moyenne du centre de gravité est animée dans l'espace d'un mouvement rectiligne uniforme.

Il est facile de voir qu'en se plaçant au point de vue des valeurs moyennes, nous avons une relation $\overline{\sum p_{\xi_i}} = 0$ analogue à la relation classique $\sum p_{\xi_i} = 0$, alors que nous n'avons pas $\sum p_{\xi_i} = 0$ si les p_{ξ_i} sont les opérateurs de la Mécanique ondulatoire. On a

$$(49) \quad \overline{\frac{d}{dt} \sum_i^N m_i \xi_i} = \sum_i^N m_i \frac{d}{dt} \bar{\xi}_i = \sum_i^N m_i \frac{2\pi i}{h} \int \Psi^* [\xi_i H - H \xi_i] \Psi d\tau.$$

Or H , d'après le théorème de Kœnig, ne contient comme terme ne commutant pas avec ξ_i que $\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2}$ et l'on trouve, comme en (46),

$$(50) \quad \xi_i H - H \xi_i = \frac{h^2}{4\pi^2 m_i} \frac{\partial}{\partial \xi_i},$$

d'où

$$(51) \quad \begin{aligned} \overline{\frac{d}{dt} \sum_i^N m_i \xi_i} &= \sum_i^N m_i \int \Psi^* \frac{1}{m_i} \left(-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right) \Psi d\tau \\ &= \int \Psi^* \left(\sum_i^N p_{\xi_i} \right) \Psi d\tau. \end{aligned}$$

Or en vertu de (3) $\sum_i m_i \bar{\xi}_i = 0$ constamment, et par suite

$$(52) \quad \overline{\sum_i m_i \xi_i} = \int \Psi^* \left(\sum_i m_i \xi_i \right) \Psi d\tau = 0.$$

Le premier membre de (51) est donc nul et il doit en être de même

du dernier membre, ce qui s'écrit

$$(53) \quad \sum_i^N p_{zi} = 0.$$

C'est le résultat annoncé.

6. Séparation du mouvement du centre de gravité et du mouvement autour du centre de gravité. — En Mécanique classique, on a le théorème suivant lequel le mouvement du centre de gravité s'effectue comme celui d'un point matériel de masse $M = \sum_i^N m_i$ qui serait soumis à la résultante générale F des forces extérieures

$$(54) \quad M \frac{d^2 \vec{G}}{dt^2} = \vec{F}.$$

Dans un assez grand nombre de cas, ce théorème permet de séparer le mouvement du centre de gravité du mouvement relatif autour du centre de gravité. Néanmoins ce cas doit déjà ici en principe être considéré comme exceptionnel, car, si l'on se donne les champs extérieurs agissants, les forces et par suite la résultante des forces dépendent de la configuration du système autour de son centre de gravité, de sorte que le calcul du mouvement du centre de gravité par la formule (54) ne peut pas se faire indépendamment de l'étude du mouvement relatif. Mais, en pratique, il arrive souvent que les champs extérieurs peuvent être considérés comme sensiblement constants en grandeur et direction dans la région de l'espace occupé par le système et que l'on puisse pour cette raison calculer la résultante des forces extérieures sans connaître la position des points matériels du système autour du centre de gravité. C'est, par exemple, le cas pour les corps pesants de petites dimensions dans le champ de gravitation à la surface de la Terre; c'est aussi le cas, du moins approximativement, pour les planètes dans le champ de gravitation du Soleil. De même un système de points matériels électrisés (tel que l'atome de Bohr conçu classiquement) dont on connaît la charge électrique totale, s'il est placé dans un champ électrique uniforme (ou du moins ne variant pas sensiblement sur des longueurs de l'ordre des dimensions du système) sera

soumis à des forces dont la résultante est connue d'avance, car elle est égale au produit de la charge électrique totale par la valeur supposée uniforme du champ électrique dans la région qu'il occupe. On voit ainsi comment il est souvent possible de séparer le mouvement du centre de gravité du mouvement autour du centre de gravité.

Voyons maintenant comment la question se présente en Mécanique ondulatoire. Nous savons que l'énergie potentielle U d'un système est de la forme

$$(55) \quad U(x, \dots, z_N; t) = \sum_1^N \mathfrak{V}_i(x_i, y_i, z_i; t) + \sum_{i,j}^{i \neq j} \mathfrak{V}_{ij}(r_{ij}),$$

où la première somme du second membre représente l'action individuelle des champs extérieurs sur les corpuscules du système et la seconde représente les interactions des corpuscules entre eux, qui sont uniquement fonctions des distances entre les corpuscules.

En introduisant comme précédemment les variables $X, Y, Z, \xi_1, \dots, \xi_N$, nous voyons que l'énergie potentielle prend la forme suivante

$$(56) \quad U(X, \dots, \xi_N; t) = \sum_1^N \mathfrak{V}_i(X + \xi_i, Y + \eta_i, Z + \zeta_i; t) + \sum_{i,j}^{i \neq j} \mathfrak{V}_{ij}(\xi_i - \xi_j, \eta_i - \eta_j, \zeta_i - \zeta_j).$$

Dès lors, le théorème de Kœnig du paragraphe 2 nous donne

$$(57) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} (P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2) + \sum_1^N \frac{1}{2m_i} (p_{\xi_i}^2 + p_{\eta_i}^2 + p_{\zeta_i}^2) + \sum_1^N \mathfrak{V}_i(X + \xi_i, Y + \eta_i, Z + \zeta_i; t) + \sum_{i,j}^{i \neq j} \mathfrak{V}_{ij}(\xi_i - \xi_j, \eta_i - \eta_j, \zeta_i - \zeta_j) \right] \Psi.$$

Dans le cas général, la séparation du mouvement du centre de gravité et du mouvement autour du centre de gravité sera impossible, parce que, dans l'expression des \mathfrak{V}_i , les variables X, Y, Z sont mêlées aux variables relatives ξ_i, η_i, ζ_i . Mais il peut arriver que nous ayons affaire à un système dont les éléments sont très rassemblés autour du centre de gravité; alors la fonction Ψ ne sera différente de zéro que pour des valeurs très petites des coordonnées relatives ξ_i, η_i, ζ_i , et il pourra arriver que les \mathfrak{V}_i soient sensiblement constantes dans le domaine de variation des ξ_i, η_i, ζ_i , pour lequel Ψ est différent de zéro. On pourra alors poser

$$(58) \quad \Psi = \Psi_g(X, Y, Z, t) \Psi_r(\xi_1, \dots, \xi_N, t),$$

en prenant pour Ψ_g et Ψ_r des solutions des équations

$$(59) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{1}{2m} (P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2) + \sum_1^N \mathfrak{V}_i(X, Y, Z) \right] \Psi_g(X, Y, Z; t) = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi_g}{\partial t}, \\ & \left[\sum_1^N \frac{1}{2m_i} (p_{\xi_i}^2 + p_{\eta_i}^2 + p_{\zeta_i}^2) + \sum_{i,j}^{i \neq j} \mathfrak{V}_{ij}(\xi_i - \xi_j, \eta_i - \eta_j, \zeta_i - \zeta_j) \right] \\ & \quad \times \Psi_r(\xi_1, \dots, \xi_N; t) = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi_r}{\partial t}, \end{aligned} \right.$$

car, en multipliant la première par Ψ_r et la seconde par Ψ_g et en ajoutant, le produit $\Psi = \Psi_g \Psi_r$ se trouve satisfaire à l'équation de propagation du système. De plus, l'ensemble des Ψ_g fournissant un système complet de fonctions de X, Y, Z et l'ensemble des Ψ_r un système complet de fonctions de ξ_1, \dots, ξ_N , toute solution Ψ de l'équation des ondes du système sera la somme de produits de la forme $\Psi_g \Psi_r$.

Dans le cas où les actions extérieures ne dépendent pas du temps, on aura des solutions monochromatiques de la forme

$$(60) \quad \Psi_g = a_g(X, Y, Z) e^{\frac{2\pi i}{h} E_g t}, \quad \Psi_r = a_r(\xi_1, \dots, \xi_N) e^{\frac{2\pi i}{h} E_r t},$$

et par suite, pour le système entier, on aura des relations de la forme

$$(61) \quad \Psi = a_g(X, Y, Z) a_r(\xi_1, \dots, \xi_N) e^{\frac{2\pi i}{h} E t} \quad (E = E_g + E_r).$$

Dans le cas plus particulier encore où les actions extérieures sont

nulles (système isolé), on a, pour Ψ_g , l'équation ⁽¹⁾

$$(62) \quad \frac{1}{2m} (P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2) \Psi_g = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi_g}{\partial t},$$

qui admet pour solutions les ondes planes monochromatiques

$$(63) \quad \Psi_g = a e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \left[\frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2m} t - P_X X - P_Y Y - P_Z Z \right]}$$

représentant les mouvements rectilignes et uniformes du centre de gravité dont les quantités de mouvement sont P_X , P_Y , P_Z et l'énergie

$$E_g = \frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2m}.$$

On a alors pour le système des solutions de la forme

$$(64) \quad \Psi = a_r(\xi_1, \dots, \xi_N) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_g + E_r) t - \frac{2\pi i}{\hbar} (P_X X + P_Y Y + P_Z Z)}.$$

On voit donc qu'ici, comme en Mécanique classique, le centre de gravité d'un système isolé est susceptible d'un mouvement rectiligne et uniforme, avec cette addition particulière à la Mécanique ondulatoire que l'on peut avoir une « superposition » de mouvements rectilignes et uniformes du centre de gravité correspondant à une solution de la forme générale

$$(65) \quad \Psi = \sum_{P_X, P_Y, P_Z} a_r(\xi_1, \dots, \xi_N) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} [E_g + E_r] t - P_X X - P_Y Y - P_Z Z}.$$

Nous allons rencontrer ici une circonstance analogue à celle que nous avons précédemment signalée dans le cas d'un système sans interactions. Désignons par $\alpha_r^{(1)}, \dots, \alpha_r^{(n)}, \dots$, les fonctions propres de l'équation du mouvement relatif. La solution la plus générale de l'équation d'ondes du système pourra s'écrire

$$(66) \quad \Psi = \sum_{n, P_X, P_Y, P_Z} c_n(\vec{P}) \alpha_r^{(n)}(\xi_1, \dots, \xi_N) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} [E_g + E_r] t - P_X X - P_Y Y - P_Z Z}$$

avec $E_g = \frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2m}$ et cette solution (66) ne peut pas en

(1) Où P_X , P_Y , P_Z sont les opérateurs (9).

général se mettre sous la forme du produit d'une fonction des coordonnées relatives par une fonction des coordonnées du centre de gravité. Cependant, si le système n'a jamais été soumis à aucune action extérieure ayant pour effet de lier momentanément le mouvement du centre de gravité au mouvement relatif autour de ce centre [par suite de l'existence de termes d'énergie potentielle de la forme $\mathcal{V}_i(X + \xi_i, Y + \eta_i, Z + \zeta_i)$] l'onde Ψ sera nécessairement de la forme $\Psi_g(X, Y, Z) \Psi_r(\xi_1, \dots, \xi_N)$. Une solution de la forme générale (66) ne peut se présenter que si le système a été antérieurement soumis à des actions extérieures liant le mouvement du centre de gravité au mouvement relatif autour du centre de gravité, de telle sorte qu'ensuite ces deux mouvements ne soient plus indépendants.

Dans le cas où la solution est de la forme $\Psi_r \Psi_g$, on doit normer la fonction d'onde en posant

$$(67) \quad \int |\Psi|^2 dX dY dZ d\xi_1 \dots d\xi_N = 1,$$

l'intégration étant faite sur la multiplicité (Σ) définie par les équations (3). Mais, comme Ψ_g et Ψ_r dépendent de variables différentes, on peut supposer qu'on les a normées par les conditions

$$(68) \quad \int |\Psi_g|^2 dX dY dZ = 1, \quad \int_{(\Sigma)} |\Psi_r|^2 d\xi_1 \dots d\xi_N = 1.$$

La quantité $|\Psi|^2 dX \dots d\xi_N$ étant la probabilité pour qu'une expérience conduise à attribuer au centre de gravité une certaine position (dans l'élément $dX dY dZ$) et au système une certaine configuration autour de cette position, si l'on ne s'intéresse qu'à la position du centre de gravité et non à la configuration du système autour de ce centre, on pourra dire que

$$(69) \quad \left[\int_{(\Sigma)} |\Psi|^2 d\xi_1 \dots d\xi_N \right] dX dY dZ$$

est la probabilité de présence du centre de gravité dans l'élément de volume $dX dY dZ$. Cette expression est égale à

$$(70) \quad |\Psi_g|^2 dX dY dZ \int_{(\Sigma)} |\Psi_r|^2 d\xi_1 \dots d\xi_N = |\Psi_g|^2 dX dY dZ,$$

d'après (68). La fonction Ψ_g permet donc de décrire le mouvement du centre de gravité de la même manière que la fonction Ψ d'un corpuscule décrit le mouvement de ce corpuscule. Nous retrouvons là la même idée qu'en Mécanique classique. En d'autres termes, quand le mouvement du centre de gravité et le mouvement relatif du système autour de ce centre peuvent être « séparés » l'un de l'autre, le mouvement du centre de gravité peut être représenté comme étant celui d'un corpuscule fictif de masse m égale à la masse totale du système pour lequel il existe une fonction d'onde dont le carré du module donne la probabilité de localisation en chaque point.

Cette circonstance ne semble pas se retrouver quand on cherche à constituer une Mécanique ondulatoire *relativiste* des systèmes. Même quand il est possible de définir sans difficultés le centre de gravité, il ne paraît pas possible de trouver une fonction d'onde jouissant de la propriété fondamentale que le carré de son module donne la probabilité de localisation du centre de gravité en chaque point. C'est là une circonstance qui semble devoir jouer un grand rôle en théorie du photon, mais c'est un sujet que nous ne pouvons aborder ici.

7. Mouvement d'un système de deux corpuscules par rapport à des axes de référence de directions fixes liés à un des corpuscules du système. — Il est souvent commode, en Mécanique classique, d'étudier le mouvement d'un système de deux points matériels isolés en se servant, comme référentiel, d'axes de directions fixes (par rapport à l'ensemble des étoiles) dont l'origine coïncide toujours avec l'un des points matériels. Dans ce système de référence qui, en général, n'est pas Galiléen, car le point matériel pris pour origine est en général accéléré, les équations gardent une forme simple. C'est ce que montre le théorème bien connu suivant :

« Si l'on repère le mouvement d'un système de deux points matériels isolé à l'aide d'axes de directions fixes dont l'origine coïncide constamment avec l'un des points matériels, le mouvement de l'autre point matériel est donné par l'équation classique $F = \mu \gamma$ (comme si les axes de référence étaient Galiléens), mais à condition d'attribuer à ce second point matériel non pas sa masse

réelle m_2 , mais une masse réduite définie par la formule

$$(71) \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{ou} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

m_1 étant la vraie masse du point matériel choisi comme origine ».

La démonstration de ce théorème est très simple. Les équations du mouvement dans un système Galiléen sont, en n'écrivant que ce qui concerne l'axe des x ,

$$(72) \quad m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = (F_{12})_x, \quad m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = (F_{21})_x,$$

avec $(F_{12})_x = -(F_{21})_x$, d'après le principe d'égalité entre l'action et la réaction. En prenant des axes de directions fixes dont l'origine coïncide constamment avec le point matériel numéroté 1 et en désignant par u , v , w les coordonnées du deuxième point matériel dans ce système, on a

$$(73) \quad \frac{d^2}{dt^2}(u) = \frac{d^2}{dt^2}(x_2 - x_1) = \frac{1}{m_2}(F_{21})_x - \frac{1}{m_1}(F_{12})_x = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)(F_{21})_x$$

ou, d'après la définition (71),

$$(74) \quad \mu \frac{d^2 u}{dt^2} = (F_{21})_x$$

et deux équations analogues en v et en w . Le théorème est donc démontré.

On sait que M. Bohr s'est servi de ce théorème dans sa théorie quantique primitive de l'atome pour expliquer la variation de la constante de Rydberg, quand on passe par exemple de l'hydrogène à l'hélium ionisé. Dans cette théorie, en effet, on emploie, conformément aux méthodes de l'ancienne théorie des quanta, les équations de la Mécanique classique, que l'on complète un peu artificiellement par des conditions de quanta. Si l'on considère un atome d'hydrogène formé d'un proton de masse M et d'un électron de masse m et si l'on considère le proton comme restant immobile à cause de sa grande masse ($M = 1850 m$ environ), on trouve par la théorie de Bohr la formule fondamentale suivante, pour les énergies des états quantifiés de l'atome H, e étant la charge de l'électron

$$(75) \quad E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

et les différences de ces énergies quantifiées, divisées par la constante h de Planck donnent les fréquences des raies de l'hydrogène, conformément à la « règle des fréquences » énoncée par M. Bohr

$$(76) \quad \nu_{nn'} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (n' > n).$$

En rapprochant cette loi de la loi expérimentale de Balmer donnant les fréquences des raies de l'hydrogène atomique, savoir

$$(77) \quad \nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (n' > n),$$

où n et n' sont entiers et où R est la constante de Rydberg, on voit que la théorie de Bohr permet d'interpréter la loi de Balmer si l'on a numériquement

$$(78) \quad R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3},$$

et cette relation est en effet très approximativement vérifiée. Cette vérification fut le premier grand succès de la théorie de Bohr.

Si l'on refait le même calcul pour un atome d'hélium ionisé formé d'un noyau d'hélium de masse quadruple et de charge double de celles du noyau H, on trouve, pour les énergies des états stationnaires quantifiés,

$$(79) \quad E_n = - \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \times 4 \quad (n = 1, 2, \dots);$$

d'où

$$(80) \quad \nu_{nn'} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \times 4 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = 4R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (n' > n).$$

Les résultats expérimentaux de la spectroscopie permettent, à l'aide de cette formule, de calculer la constante R . Or, on trouve ainsi une valeur un peu plus grande que celle qui convient pour le spectre de l'hydrogène : on a, en effet,

$$R_H = 1,096\,78 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad R_{He} = 1,097\,22 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1},$$

d'où

$$(81) \quad \frac{R_{He}}{R_H} = 1,004, \quad \frac{R_{He} - R_H}{R_H} = 4 \cdot 10^{-4}.$$

Cette différence entre R_H et R_{He} s'explique très bien, comme l'a

montré M. Bohr, si l'on tient compte du mouvement du noyau. Si l'on tient compte de ce mouvement, on peut en effet refaire tous les calculs précédents dans un système d'axes liés au noyau, mais à condition d'attribuer à l'électron la masse réduite μ fournie par l'application de la formule (71)

$$(82) \quad \mu = \frac{mM}{m+M},$$

M étant la masse du noyau. On aura alors

$$(83) \quad E_n = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2}, \quad \nu_{nn'} = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right),$$

ce qui donne

$$(84) \quad R = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3}.$$

On trouve aisément

$$(85) \quad \mu_H = \frac{mM_H}{m+M_H} \cong m \left(1 - \frac{m}{M_H} \right), \quad \mu_{He} = \frac{mM_{He}}{m+M_{He}} \cong m \left(1 - \frac{m}{M_{He}} \right),$$

puis

$$(86) \quad \begin{cases} \frac{R_{He}}{R_H} = \frac{\mu_{He}}{\mu_H} \cong \frac{1 - \frac{m}{M_{He}}}{1 - \frac{m}{M_H}} \cong 1 + m \left(\frac{1}{M_H} - \frac{1}{M_{He}} \right) = 1 + \frac{3}{4} \frac{m}{M_H}, \\ \frac{R_{He} - R_H}{R_H} \cong \frac{3}{4} \frac{m}{M_H} = \frac{3}{4} \times \frac{1}{1850} \cong 4.10^{-4}. \end{cases}$$

L'accord est bon et la variation de la constante de Rydberg, quand on passe de H à He, est ainsi expliquée.

Nous avons maintenant à nous demander si l'on peut transposer les considérations précédentes en Mécanique ondulatoire. La réponse est affirmative, comme nous allons le voir en démontrant le théorème suivant de Mécanique ondulatoire.

« Si le mouvement d'un système isolé formé de deux particules est repéré à l'aide d'axes de référence de directions fixes dont l'origine est liée à la première particule, le mouvement de la seconde particule par rapport à ce système de référence non Galiléen est décrit par la même équation d'ondes que si le système de référence était Galiléen et si la seconde particule possédait la masse réduite définie par (71). »

En effet, le système considéré étant par hypothèse isolé, nous pouvons séparer le mouvement du centre de gravité du mouvement relatif autour de ce centre et l'équation d'ondes pour le mouvement autour du centre de gravité sera, d'après le théorème de Kœnig,

$$(87) \quad \left[\sum_{\xi, \eta, \zeta} \left(\frac{1}{2m_1} p_{\xi_1}^2 + \frac{1}{2m_2} p_{\xi_2}^2 \right) + U(\xi_1 - \xi_2, \eta_1 - \eta_2, \zeta_1 - \zeta_2) \right] \Psi = \frac{2\pi i}{h} \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Introduisons notre système de référence lié au premier corpuscule; les coordonnées du second corpuscule sont alors

$$(88) \quad u = \xi_2 - \xi_1, \quad v = \eta_2 - \eta_1, \quad w = \zeta_2 - \zeta_1,$$

et si $\Psi(u, v, w, t)$ est la fonction d'onde dans le mouvement relatif dans ce système de référence, on aura

$$(89) \quad \begin{cases} \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_1} = \frac{\partial \Psi}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial \xi_1} = \frac{\partial \Psi}{\partial u}, & \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_2} = \frac{\partial \Psi}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial \xi_2} = -\frac{\partial \Psi}{\partial u}, \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi_1^2} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial u^2}, & \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi_2^2} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial u^2}, \end{cases}$$

et des relations analogues pour les dérivées relatives aux variables η et ζ .

L'équation de propagation devient donc

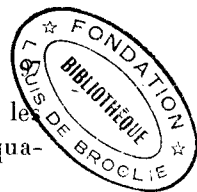
$$(90) \quad \begin{cases} \sum_{u, v, w} \left(\frac{1}{2m_1} + \frac{1}{2m_2} \right) p_u^2(\Psi) + U(u, v, w) \Psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \\ \left(p_u = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial u} \right) \end{cases}$$

ou, en introduisant la masse réduite (γ),

$$(91) \quad \sum_{u, v, w} \frac{1}{2\mu} p_u^2(\Psi) + U(u, v, w) \Psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

C'est bien l'équation d'ondes du second corpuscule supposé doué de la masse μ dans un système Galiléen. Le théorème énoncé plus haut est ainsi démontré.

Ce théorème permet de retrouver immédiatement le résultat de Bohr sur les variations de la constante de Rydberg. Si l'on considère en Mécanique ondulatoire un atome contenant un noyau et un électron et si le noyau est supposé fixe et portant la charge



positive Ne (e étant la charge de l'électron en valeur absolue), les états stationnaires de cet atome sont les valeurs propres de l'équation

$$(92) \quad \sum_{x,y,z} \frac{1}{2m} p_x^2 \Psi - \frac{Ne^2}{r} \Psi = E\Psi,$$

où $p_x = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ et où $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ est la distance de l'électron au noyau. M. Schrödinger a le premier calculé ces valeurs propres, qui sont

$$(93) \quad E_n = -\frac{2\pi^2 m N^2 e^4}{n^2 h^2} \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Si l'on fait $N = 1$, on a le cas de l'hydrogène; si l'on fait $N = 2$, on a le cas de l'hélium ionisé. On retombe donc exactement sur le résultat primitif de Bohr avec la valeur (78) de la constante de Rydberg. Pour expliquer la différence entre les valeurs expérimentales de R pour l'hydrogène et l'hélium ionisé, il est donc toujours nécessaire de tenir compte du mouvement du noyau, ce que l'on fera en utilisant le théorème précédent. Dans le système d'axes de directions fixes liés au noyau, l'équation d'onde sera

$$(94) \quad \sum_{u,v,w} \frac{1}{2\mu} p_u^2 (\Psi) + U(\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}) \Psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

μ étant la masse réduite. Cette équation étant la même que (92), avec un changement de nom des variables et avec substitution de μ à m , on trouve ainsi la valeur (84) de R , d'où l'on déduit comme précédemment (85) et (86), c'est-à-dire que l'on retrouve en Mécanique ondulatoire l'interprétation des variations de la constante de Rydberg proposée par M. Bohr dans le cadre de l'ancienne théorie des quanta.

CHAPITRE V.

EXEMPLES DE PROBLÈMES EN MÉCANIQUE ONDULATOIRE DES SYSTÈMES.

1. Choc d'un corpuscule contre un rotateur (Fermi). — La Mécanique ondulatoire des systèmes décrit donc, autant que décrire se peut en Mécanique ondulatoire, l'évolution d'un système dans le cadre de son espace de configuration. L'espace de configuration étant en général à plus de trois dimensions, il est, la plupart du temps, impossible de se représenter l'évolution de l'onde Ψ dans ce continuum. Il n'en est que plus instructif d'étudier en détail un cas où l'espace de configuration n'a que trois dimensions. C'est ce qu'a fait, il y a plusieurs années déjà, M. Fermi, dans le cas du choc d'un corpuscule contre un rotateur plan. Nous allons exposer cette étude.

Par définition, on appelle « rotateur plan » un point matériel de masse M assujéti à se déplacer dans un plan xOy en restant à une distance fixe R d'un point O que nous prenons comme origine des coordonnées rectangulaires dans ce plan. Le rotateur est caractérisé au point de vue mécanique par son moment d'inertie $J = MR^2$. Nous supposons qu'un corpuscule de masse m , dont le mouvement initial s'effectue suivant la droite du plan xOy faisant l'angle χ avec l'axe Ox , vienne passer au voisinage du rotateur, de telle façon qu'une interaction, un choc au sens large du mot, ait lieu entre les deux. Nous désignerons par x et y les coordonnées du corpuscule, par θ l'angle polaire définissant la position du rotateur, par $U(x, y, \theta)$ la fonction potentielle représentant l'action mutuelle des deux constituants du système. La fonction U sera supposée n'être différente de zéro que pour les valeurs très petites de x et de y et présenter par rapport à θ la période 2π .

Ceci posé, le problème à résoudre est le suivant : sachant qu'au

début de son mouvement, le corpuscule, dont la masse est m , a un mouvement rectiligne et uniforme dans la direction du plan xOy qui fait l'angle χ avec Ox , déterminer les divers résultats possibles du choc entre le corpuscule et le rotateur.

La force vive $2T$ calculée à la façon classique est

$$(1) \quad 2T = m(x^2 + y^2) + J\theta^2.$$

Il est donc tout indiqué de former un espace de configuration à l'aide des variables

$$(2) \quad \xi = \sqrt{m}x, \quad \eta = \sqrt{m}y, \quad \zeta = \sqrt{J}\theta,$$

car alors la force vive devient

$$(3) \quad 2T = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2.$$

On a donc

$$(4) \quad m_{ii} = 1, \quad m_{ik} = 0 \quad (i \neq k), \quad |m_{ik}| = 1.$$

L'équation de propagation des ondes dans cet espace de configuration euclidien est donc simplement

$$(5) \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \zeta^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} [E - U(\xi, \eta, \zeta)] \Psi = 0.$$

La fonction $U(\xi, \eta, \zeta)$ est nulle dès que ξ et η ne sont pas tous deux très petits et présente la période $2\pi\sqrt{J}$ en ζ .

La fréquence de l'onde Ψ étant $\nu = \frac{E}{h}$, nous pouvons écrire

$$(6) \quad \frac{8\pi^2}{h^2} E \Psi = -\frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}, \quad \text{avec} \quad V = \sqrt{\frac{E}{2}},$$

et, par suite, l'équation (5) peut se mettre sous la forme

$$(7) \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \zeta^2} - \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \frac{8\pi^2}{h^2} U(\xi, \eta, \zeta) \Psi.$$

En raison du fait que U n'est différent de zéro qu'au voisinage immédiat de l'axe des ζ et qu'il est périodique en ζ avec la période $2\pi\sqrt{J}$, tout se passe comme si l'axe des ζ jouait dans l'espace de configuration à trois dimensions ξ, η, ζ le rôle d'un réseau à une dimension de période spatiale $2\pi\sqrt{J}$, susceptible de diffuser l'onde

Ψ incidente. Cette remarque très ingénieuse de M. Fermi va nous permettre de calculer la diffusion subie par l'onde Ψ incidente quand elle passe près de $O\zeta$.

Avant tout, nous devons trouver la forme de l'onde Ψ incidente dans l'hypothèse adoptée. Remarquons d'abord que l'onde Ψ_1 , qui représente le corpuscule incident dans son mouvement initial, est

$$(8) \quad \begin{aligned} \Psi_1 &= a_1 e^{\frac{2\pi i}{h} [E_1 t - mv c s \chi x - mv \sin \chi y]} \\ &= a_1 e^{\frac{2\pi i}{h} [E_1 t - \sqrt{2} E_1 c s \chi \xi - \sqrt{2} E_1 \sin \chi \eta]} \end{aligned}$$

E_1 étant l'énergie du corpuscule incident; car, en passant des variables x et y aux variables ξ et η , on a

$$mv x = \sqrt{m} v \xi = \sqrt{2 E_1} \xi,$$

et de même pour $mv y$.

Soit maintenant ω_0 la vitesse angulaire initiale du rotateur. L'onde $\Psi_2(0)$ du rotateur est

$$(9) \quad \Psi_2 = a_2 e^{\frac{2\pi i}{h} [E_2 t - J \omega_0 \theta]} = a_2 e^{\frac{2\pi i}{h} [E_2 t - \sqrt{2} E_2 \zeta]},$$

où $E_2 = \frac{1}{2} J \omega_0^2$ est l'énergie initiale du rotateur. On a tenu compte de $J \omega_0 \theta = \sqrt{2} E_2 \zeta$. Pour justifier (9), il suffit de remarquer que Ψ_2 est solution de l'équation

$$(10) \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \zeta^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} E \Psi = 0$$

pour $E = E_2$, cette équation représentant le mouvement à énergie constante du rotateur isolé. Mais Ψ_2 doit être une fonction uniforme de ζ , c'est-à-dire reprendre la même valeur quand ζ augmente de $2\pi\sqrt{J}$. Ceci exige que

$$(11) \quad \frac{2\pi}{h} \sqrt{2 E_2} \cdot 2\pi \sqrt{J} = n \cdot 2\pi \quad (n \text{ entier})$$

ou

$$(12) \quad E_2 = \frac{1}{2} J \omega_0^2 = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 J} \quad (n = 1, 2, \dots).$$

C'est la formule bien connue donnant la quantification du rotateur. La vitesse angulaire initiale ω_0 du rotateur doit satisfaire

l'équation précédente; autrement dit, l'état initial du rotateur est nécessairement quantifié.

Nous obtiendrons maintenant la forme initiale de l'onde Ψ du système rotateur-corpuscule, en faisant le produit de Ψ_2 , par Ψ_1 ,

$$(13) \quad \Psi(\xi, \eta, \zeta; t) = a_1 a_2 e^{\frac{2\pi i}{h} [(E_1 + E_2)t - \sqrt{2E_1} \zeta \cos \chi - \eta \sin \chi - \sqrt{2E_2} \zeta]}$$

Posons alors

$$(14) \quad \cos z = \sqrt{\frac{E_2}{E_1 + E_2}}, \quad \sin z = \sqrt{\frac{E_1}{E_1 + E_2}}, \quad \lambda = \frac{V}{\nu} = \frac{h}{\sqrt{2(E_1 + E_2)}}.$$

L'expression de l'onde incidente devient ainsi

$$(15) \quad \Psi = a e^{\frac{2\pi i}{h} \left[\frac{E_1 + E_2}{h} t - \frac{\xi \cos \chi \sin z + \eta \sin \chi \sin z - \zeta \cos z}{\lambda} \right]},$$

où $\frac{E_1 + E_2}{h} = \nu$ est la fréquence de l'onde Ψ . Cette onde (15) représente dans l'espace de configuration une onde plane de fréquence ν et de longueur d'onde λ , dont la normale fait l'angle z avec $O\xi$.

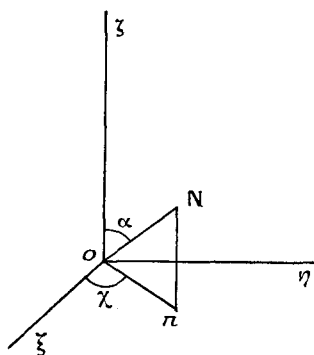


Fig. 4.

$$\widehat{\xi O N} = \alpha$$

$$\widehat{\xi O n} = \chi$$

On peut alors, d'après la remarque de M. Fermi, considérer l'interaction entre le rotateur et le corpuscule comme produisant une diffusion de l'onde Ψ dans l'espace de configuration et les directions de diffusion privilégiée sont données par la relation

d'accord de phase correspondant à l'existence d'un réseau de périodicité $2\pi\sqrt{J}$ le long de l'axe $O\zeta$, savoir

$$(16) \quad 2\pi\sqrt{J}(\cos\alpha' - \cos\alpha) = k\lambda \quad (k \text{ entier}),$$

comme cela se lit aisément sur la figure suivante :

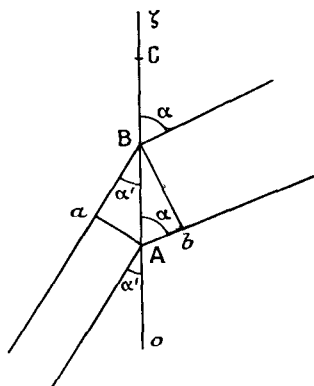


Fig. 5.

$$\begin{aligned} \overline{OA} &= \overline{AB} = \overline{BC} = 2\pi\sqrt{J} \\ |\overline{aB} - \overline{bA}| &= AB(\cos\alpha' - \cos\alpha) \end{aligned}$$

Après l'interaction, l'onde Ψ aura donc la forme

$$(17) \quad \Psi = \sum_{\alpha', \chi'} c(\alpha', \chi') e^{\frac{2\pi i}{h} \left[\frac{E_1 + E_2}{h} t - \frac{\xi \cos \chi' \sin \alpha' - \eta \sin \chi' \sin \alpha' - \zeta \cos \alpha'}{h} \right]},$$

l'angle χ' pouvant prendre toutes les valeurs et l'angle α' les valeurs définies par l'équation (16).

En revenant aux variables x, y, θ et en remplaçant λ par sa valeur, on peut remplacer (17) par

$$(18) \quad \Psi = \sum_{\alpha', \chi'} c(\alpha', \chi') e^{\frac{2\pi i}{h} \left[(E_1 + E_2) t - \sqrt{\frac{2m}{h}} (E_1 + E_2) (c \cdot s \chi' \sin \alpha' x + \sin \chi' \sin \alpha' y) + \sqrt{2J} (E_1 + E_2) \cos \alpha' \theta \right]}.$$

La fréquence $\nu = \frac{E_1 + E_2}{h}$ de l'onde n'est pas modifiée par la diffusion, ce qui exprime ondulatoirement la conservation de l'énergie. Si l'on détermine par une expérience les états de mouvement

du corpuscule et du rotateur après l'interaction, on trouvera nécessairement, d'après les principes de la Mécanique ondulatoire, des états de mouvement représentés par l'une des ondes planes monochromatiques de la somme \sum en (18). Or, l'une de ces ondes planes représente un mouvement du corpuscule d'énergie E'_1 et de quantité de mouvement $\sqrt{2mE'_1}$ égale à $\sqrt{2m(E_1 + E_2)} \sin \alpha'$; ce mouvement a donc une énergie $E'_1 = (E_1 + E_2) \sin^2 \alpha'$ et il s'effectue dans la direction du plan xOy défini par l'angle χ' avec l'axe Ox . La même onde plane correspond à un mouvement du rotateur d'énergie E'_2 et de quantité de mouvement $\sqrt{2JE'_2}$ égale à $\sqrt{2J(E_1 + E_2)} \cos \alpha'$; ce mouvement du rotateur correspond donc à une énergie $E'_2 = (E_1 + E_2) \cos^2 \alpha'$. On vérifie de suite la conservation de l'énergie

$$(19) \quad E'_1 + E'_2 = (E_1 + E_2) (\sin^2 \alpha' + \cos^2 \alpha') = E_1 + E_2.$$

De plus, des équations (16) et (14), on tire aisément

$$(20) \quad \cos \alpha' = \cos \alpha + \frac{1}{2\pi\sqrt{J}} k \frac{h}{\sqrt{2(E_1 + E_2)}}.$$

Or, d'après (14) et (12),

$$(21) \quad \cos \alpha = \sqrt{\frac{E_2}{E_1 + E_2}} = \frac{1}{\sqrt{E_1 + E_2}} \frac{nh}{2\pi\sqrt{2J}},$$

d'où

$$(22) \quad \sqrt{E_1 + E_2} \cos \alpha' = \frac{(n + k)h}{2\pi\sqrt{2J}},$$

et finalement

$$(23) \quad E'_2 = (E_1 + E_2) \cos^2 \alpha' = \frac{(n + k)^2 h^2}{8\pi^2 J} \quad (n, k \text{ entiers}).$$

Si donc on détermine exactement par une expérience les états de mouvement après le choc, on trouvera toujours que l'effet du choc a été de faire passer le rotateur de l'état quantifié final caractérisé par le nombre entier n à un état quantifié final caractérisé par un nombre entier $n + k$, de sorte que pour le rotateur on reste toujours dans le domaine des états quantifiés. Trois cas peuvent d'ailleurs se présenter :

1° $k = 0$. — Le corpuscule et le rotateur conservent alors leurs

énergies initiales. Le choc a lieu sans échange d'énergie : il est élastique.

2° $k > 0$. — Le corpuscule cède de l'énergie au rotateur, qui passe dans un état d'énergie plus grande que celle de l'état initial. Le choc est un « choc inélastique de première espèce ».

3° $k < 0$. — Le rotateur passe de son état quantifié initial à un état quantifié de moindre énergie en cédant de l'énergie au corpuscule. Depuis un travail important de MM. Klein et Rosseland, on dit qu'il y a alors « choc inélastique de seconde espèce ».

On retrouve ainsi tous les résultats déjà prévus par l'ancienne théorie des quanta qui sont en accord avec les faits.

Nous trouvons ainsi un exemple d'un fait précédemment étudié. L'onde initiale (13) et l'onde finale (17) sont toutes deux solutions de l'équation sans terme d'interaction ($U = 0$)

$$(24) \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \zeta^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} E \Psi = 0,$$

mais l'onde initiale est le produit d'une onde plane du corpuscule par une fonction propre du rotateur, tandis que l'onde finale est une somme de tels produits. Cette forme de l'onde finale correspond au fait que, si l'on détermine l'état de mouvement du corpuscule après le choc et si on lui trouve la valeur E'_1 , l'énergie du rotateur est par là même connue et égale à $E_1 + E_2 - E'_1$, de telle sorte que les états finaux du corpuscule et du rotateur ne sont pas indépendants, l'interaction soumise au principe de la conservation de l'énergie ayant établi une relation entre eux.

On peut encore remarquer que le choc étudié n'a pas lieu avec conservation de la quantité de mouvement, car cette conservation exigerait que l'on ait dans le cas élastique $\chi' = \chi$ et $\alpha' = \alpha$. Cela vient de ce que nous avons supposé le rotateur fixe dans le plan xOy ; nous avons donc admis implicitement l'existence d'une force de liaison qui empêche le rotateur de prendre un mouvement d'ensemble lors de l'impact du corpuscule. Il ne peut donc pas y avoir conservation de l'impulsion. Si l'on voulait tenir compte du recul du rotateur, il faudrait deux nouvelles coordonnées pour représenter la position, maintenant variable, du centre du rotateur dans le plan xOy et l'on n'aurait plus un espace de configuration à trois dimensions.

2. **Nécessité d'employer l'espace de configuration.** — L'emploi obligatoire de l'espace de configuration pour traiter les propagations d'ondes de la Mécanique ondulatoire, est quelque chose d'étrange pour celui qui était habitué à l'emploi des méthodes de la Physique classique. Il est cependant absolument certain qu'on ne peut l'éviter et qu'il est impossible par exemple de traiter un problème de choc en cherchant à attacher à chaque corpuscule une onde individuelle se propageant dans l'espace ordinaire à trois dimensions. M. Darwin en a donné un très instructif exemple que nous allons résumer ⁽¹⁾.

Soit un écran plan percé d'une ouverture en A. Sur cette ouverture, on place un film très mince d'une substance homogène dont les atomes ont une masse m et l'on fait tomber normalement sur l'écran un flot de particules de masse M et de vitesse V .

On suppose que les atomes m et M sont susceptibles d'exercer des forces les uns sur les autres à très petite distance, c'est-à-dire de se choquer. Décrivons d'abord le phénomène observable en nous servant des images de la Physique classique. Lors du choc entre un atome incident M et un atome m au repos dans le film, les deux atomes sont projetés vers le haut avec conservation de l'énergie et de l'impulsion. Il en résulte que, si M est projeté sur une certaine direction AB , m est projeté sur une direction bien déterminée AC et les vitesses des deux particules sont bien déterminées. On a donc, après le choc, deux particules dont les mouvements sont liés : c'est là ce que M. Darwin appelle une « paire cohérente » de particules. Supposons alors qu'à l'aide d'un miroir M , nous réfléchissons les atomes M venant de A le long de AB vers le point C de la trajectoire des atomes m qui viennent directement de A le long de AC (*fig. 6*).

Nous disposons un deuxième écran percé d'un trou en C et derrière cet écran, nous observons l'arrivée des atomes sur un écran à scintillations. En général, nous observerons sur l'écran à scintillations l'arrivée le long de AB d'atomes M qui marqueront leur point d'impact en M et le long de AC l'arrivée d'atomes m qui marqueront leur point d'impact en m . Mais dans le cas très

⁽¹⁾ *Collision probleme in Wave Mechanics (Proc. Roy. Soc., 1929, t. 124, p. 375).*

particulier où, les atomes M après la collision en A ayant une vitesse supérieure à celle des atomes m , le temps mis par les atomes M pour suivre le trajet brisé ABC se trouve être le même que le temps mis par les atomes m pour aller directement de A en C , les atomes M et m qui auront eu une première collision en A en auront une seconde en C , en sorte que l'écran à scintillations pourra recevoir des atomes ailleurs qu'en M et en m . Donc, pour une certaine position du miroir B , il peut se produire un phénomène tout différent de celui qu'on observe pour les autres positions. Voilà ce que nous apprend la représentation corpusculaire classique.

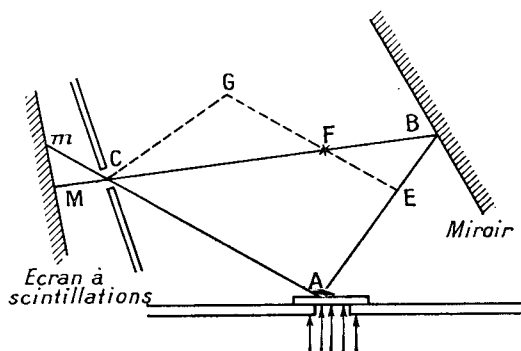


Fig. 6.

Voyons maintenant comment on peut décrire le même phénomène en introduisant des ondes. L'idée la plus simple serait d'associer à chacun des atomes M et m après leur choc une onde se propageant sphériquement à partir de A . Le fait qu'un phénomène particulier se produit pour une certaine position du miroir B serait alors à interpréter comme une interférence se produisant en C entre l'onde de M venant de A par réflexion en B et l'onde de m venant directement de A . Mais une semblable interprétation est totalement impossible. En effet, une telle interférence supposerait qu'il y ait une différence de phase privilégiée en C pour les deux ondes qui s'y croisent. Or, nous pourrions placer deux miroirs en E et en F de façon que l'onde liée à l'atome M arrive en C après deux réflexions en E et F en y ayant la même phase que précédemment : il suffirait que la différence $EBF - EF$ des trajets dans les deux cas soit égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde de

l'onde M. Les conditions d'interférence en C seraient restées les mêmes, et cependant il est certain que les chocs en C ne se produiraient plus, car les atomes M arriveraient en C avant les atomes m . Au contraire, si l'on plaçait un miroir en E et l'autre en G, de façon que le parcours AEGC soit égal au parcours ABC, il y aurait toujours des chocs observables en C, tandis que les conditions d'interférence en C se trouveraient complètement modifiées, puisque les ondes s'y croiseraient sous un angle différent de celui réalisé dans l'expérience originelle (avec miroir en B). Enfin, au point de vue des intensités, il y aurait aussi un désaccord, car il est évident au point de vue corpusculaire que la probabilité d'un choc en C doit être en raison inverse du carré de \overline{AC} , tandis qu'une interférence en C donnerait une intensité proportionnelle au produit des intensités des ondes interférentes, soit à la quatrième puissance de $\frac{1}{\overline{AC}}$.

Bref, on ne peut expliquer le résultats des chocs en considérant des ondes individuellement associées à chaque particule. Mais cela ne veut pas dire qu'on ne peut pas en Mécanique ondulatoire, expliquer les chocs qui se produisent en C, mais seulement qu'on ne peut représenter l'évolution des ondes dans l'espace à trois dimensions. On doit en réalité associer au système des deux particules M et m une onde unique dans son espace de configuration à six dimensions. Dans le mémoire cité, M. Darwin a fait le calcul de cette onde Ψ du système, calcul que nous ne reproduirons pas parce qu'il est long et compliqué. Il a montré ainsi qu'il est possible de représenter le fait de la deuxième collision en C pour une certaine position du miroir B par les propriétés de l'onde Ψ dans l'espace de configuration à six dimensions, alors que cela n'était pas possible à l'aide de la propagation de deux ondes dans l'espace à trois dimensions. Ainsi se trouve illustrée par un exemple la nécessité d'employer l'espace de configuration dans les problèmes de Mécanique ondulatoire des systèmes.

3. Les trajectoires visibles de particules dans les chambres de Wilson. — L'emploi de l'espace de configuration permet aussi de rendre compte de phénomènes qui autrement seraient impossibles à interpréter en Mécanique ondulatoire. Telle est l'existence des trajectoires rectilignes de particules visibles dans les chambres

à expansion de Wilson. Les calculs pour ce cas ont été faits par M. Heisenberg : nous allons les reproduire ici.

Le phénomène à expliquer est en somme le suivant. Soient deux molécules d'un gaz situées en A et B et une particule de grande énergie (beaucoup plus grande que l'énergie d'ionisation des molécules) qui arrive sur ces molécules. Il faut expliquer pourquoi la molécule B n'a de chance d'être ionisée, quand la molécule A l'a été, que si A et B sont sensiblement en ligne droite avec la direction d'incidence de la particule ionisante, tandis que l'ionisation de B n'a pas de chances de se produire après celle de A si B n'est pas du tout dans le prolongement de la direction d'incidence à partir de A.

Pour traiter le problème, nous devons regarder la particule incidente et les deux molécules A et B comme formant un seul système. Nous supposons les molécules A et B trop lourdes pour être mises en mouvement par impact et trop éloignées l'une de l'autre pour agir directement l'une sur l'autre. Il y a seulement interaction entre la particule incidente d'une part et chacune des molécules A et B d'autre part.

L'état interne de chacune des deux molécules est représenté par un ensemble de coordonnées q que nous désignerons par q_A et q_B . Les coordonnées de la particule incidente sont x, y, z ; sa masse est m . L'Hamiltonien de la particule incidente est

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta;$$

ceux des molécules A et B considérées isolément sont $H_A^{(0)}(q_A)$ et $H_B^{(0)}(q_B)$. Les termes d'interaction entre la particule incidente et les molécules A et B respectivement sont de la forme $\lambda H_A^{(1)}(x, y, z, q_A)$ et $\lambda H_B^{(1)}(x, y, z, q_B)$, λ étant un paramètre très petit introduit pour indiquer que les termes de perturbation dus à l'interaction sont très petits devant les termes correspondant aux états non perturbés en l'absence d'interactions. Finalement, dans l'espace de configuration formé à l'aide de x, y, z , des q_A et des q_B , on a l'équation de propagation

$$(25) \quad \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + H_A^{(0)}(q_A) + H_B^{(0)}(q_B) + \lambda H_A^{(1)}(x, y, z; q_A) + \lambda H_B^{(1)}(x, y, z; q_B) - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi = 0.$$

On peut essayer de développer Ψ suivant les puissances du petit paramètre λ en posant

$$(26) \quad \Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots + \lambda^n \Psi_n + \dots$$

En substituant (26) dans (25) et en égalant à zéro les facteurs de chaque puissance de λ , on trouve la suite d'équations

$$(27) \quad \begin{cases} \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + H_A^{(0)}(q_A) + H_B^{(0)}(q_B) - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi_0 = 0, \\ \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + H_A^{(0)}(q_A) + H_B^{(0)}(q_B) - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi_1 = -(H_A^{(1)} + H_B^{(1)}) \Psi_0, \\ \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + H_A^{(0)}(q_A) + H_B^{(0)}(q_B) - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi_2 = -(H_A^{(1)} + H_B^{(1)}) \Psi_1, \\ \dots \end{cases}$$

La première équation correspond au mouvement sans interaction entre la particule et les molécules. Les fonctions propres ont la forme suivante :

$$(28) \quad \Psi_0 = e^{\frac{2\pi i}{h} E_{n_A, n_B} t} e^{-\frac{2\pi i}{h} (p_x x + p_y y + p_z z)} \varphi_{n_A}(q_A) \varphi_{n_B}(q_B),$$

φ_{n_A} et φ_{n_B} étant des fonctions propres pour les molécules non perturbées. Les fonctions Ψ_1, Ψ_2, \dots peuvent être développées suivant le système des fonctions $\varphi_{n_A} \varphi_{n_B}$, système complet par rapport aux variables q_A et q_B . Nous avons ainsi

$$(29) \quad \Psi_1 = \sum_{n_A, n_B} \varphi_{n_A, n_B}^{(1)}(x, y, z) \varphi_{n_A}(q_A) \varphi_{n_B}(q_B).$$

De plus, on peut, comme d'habitude, définir les éléments de matrice correspondant aux termes d'énergie de perturbation par les formules

$$(30) \quad \begin{cases} H_A^{(1)} \varphi_{n_A}(q_A) = \sum_{m_A} h_{n_A, m_A}^{(1)}(x, y, z) \varphi_{m_A}(q_A), \\ H_B^{(1)} \varphi_{n_B}(q_B) = \sum_{m_B} h_{n_B, m_B}^{(1)}(x, y, z) \varphi_{m_B}(q_B). \end{cases}$$

Comme état non perturbé nous considérons celui où la particule a un mouvement rectiligne et uniforme d'impulsion $\vec{p}^{(0)}$ et où les molécules A et B sont respectivement dans les états stationnaires

définis par les valeurs $n_A = n_A^{(0)}$ et $n_B = n_B^{(0)}$. On a, comme énergie de cet état non perturbé,

$$\begin{aligned} (31) \quad E_{n_A^{(0)}, n_B^{(0)}} &= E_0^{(0)} = E_{p_0} + E_{n_A^{(0)}} + E_{n_B^{(0)}} \\ &= \frac{1}{2m} (p_x^{(0)2} + p_y^{(0)2} + p_z^{(0)2}) + E_{n_A^{(0)}} + E_{n_B^{(0)}}. \end{aligned}$$

En substituant (29) dans la seconde équation (27), on obtient

$$\begin{aligned} (32) \quad & \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + E_{n_A^{(0)}} + E_{n_B^{(0)}} - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right] v_{n_A, n_B}^{(1)}(x, y, z; t) \\ &= - \left[h_{n_A^{(0)}, n_A}^{(1)}(x, y, z) \delta_{n_B^{(0)}, n_B} + h_{n_B^{(0)}, n_B}^{(1)} \delta_{n_A^{(0)}, n_A} \right] \\ & \quad \times e^{\frac{2\pi i}{h} [E_0^{(0)} t - p_x^{(0)} x - p_y^{(0)} y - p_z^{(0)} z]}. \end{aligned}$$

Pour pouvoir éliminer le facteur en t , nous devons poser

$$(33) \quad v_{n_A, n_B}^{(1)}(x, y, z; t) = W_{n_A, n_B}^{(1)}(x, y, z) e^{\frac{2\pi i}{h} E_0^{(0)} t},$$

et il restera alors facilement

$$\begin{aligned} (34) \quad & \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta - \left(E_{n_A^{(0)}} - E_{n_A^{(0)}} + E_{n_B^{(0)}} - E_{n_B^{(0)}} + \frac{1}{2m} p_0^2 \right) \right] W_{n_A, n_B}^{(1)}(x, y, z) \\ &= - \left[h_{n_A^{(0)}, n_A}^{(1)}(x, y, z) \delta_{n_B^{(0)}, n_B} + h_{n_B^{(0)}, n_B}^{(1)}(x, y, z) \delta_{n_A^{(0)}, n_A} \right] \\ & \quad \times e^{-\frac{2\pi i}{h} (p_x^{(0)} x - p_y^{(0)} y - p_z^{(0)} z)}. \end{aligned}$$

Le second membre de l'équation (34) peut être interprété comme représentant les sources de l'onde $W_{n_A, n_B}^{(1)}$. Si ces sources sont partout nulles, $W_{n_A, n_B}^{(1)}$ sera nulle. Or, d'après sa définition, $|W_{n_A, n_B}^{(1)}(x, y, z)|^2$ représente la probabilité pour que le corpuscule incident se trouve en x, y, z , la molécule A ayant l'état n_A et la molécule B l'état n_B . On voit donc que cette probabilité est nulle si l'on a à la fois $n_A \neq n_A^{(0)}$ et $n_B \neq n_B^{(0)}$, à cause de la présence des facteurs δ dans le second membre de (34). Ainsi, en première approximation, la probabilité de l'excitation simultanée de A et de B est nulle. Ceci se comprend très aisément, puisque les probabilités d'excitation de chacune de ces molécules sont considérées d'après les hypothèses de départ comme du premier ordre de petitesse : l'excitation simultanée des deux molécules est alors naturellement du second ordre de petitesse. C'est donc seulement

en passant aux perturbations du second ordre que nous trouverons le phénomène de l'excitation *simultanée* des deux molécules qui nous intéresse.

Avant d'aborder la seconde approximation, il convient d'étudier les propriétés des fonctions $W^{(1)}$, solution de l'équation (34). Or, cette équation peut s'écrire

$$(35) \quad \Delta W_{n_A, n_B}^{(1)} + \frac{4\pi^2}{\Lambda^2} W_{n_A, n_B}^{(1)} = F(x, y, z),$$

à condition de poser

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} \Lambda &= \frac{h}{\sqrt{2m}} \sqrt{\frac{1}{E_{n_A}^{(0)} + E_{n_B}^{(0)} - E_{n_A}^{(0)} - E_{n_B}^{(0)} + \frac{1}{2m} p_0^2}}, \\ F(x, y, z) &= \text{const.} \left[h_{n_A}^{(1)}, n_A \delta_{n_B}^{(0)}, n_B + h_{n_B}^{(1)}, n_B \delta_{n_A}^{(0)}, n_A \right] \\ &\quad \times e^{-\frac{2\pi i}{h} (p_x^{(0)} x + p_y^{(0)} y + p_z^{(0)} z)}. \end{aligned} \right.$$

La fonction F joue dans (35) le rôle d'une fonction de répartition de sources. Or, d'après l'hypothèse que la particule incidente possède une énergie beaucoup plus grande que l'énergie d'ionisation des molécules A et B , on a

$$(37) \quad \frac{1}{2m} p^{(0)2} \geq E_{n_A}^{(0)} - E_{n_A}^{(0)} + E_{n_B}^{(0)} - E_{n_B}^{(0)}$$

et, par suite, sensiblement

$$(38) \quad \Lambda \cong \frac{h}{p^0} = \text{longueur d'onde de la particule incidente.}$$

A cause du facteur exponentiel figurant dans F , la répartition des sources varie périodiquement dans la direction d'incidence avec une période spatiale sensiblement égale à Λ . Il en résulte que $W^{(1)}$ ne sera différent de zéro que dans les directions qui sont à peu près dans le prolongement de la direction d'incidence. F n'est différent de zéro que pour $n_A = n_A^{(0)}$ ou pour $n_B = n_B^{(0)}$. Dans le cas $n_A = n_A^{(0)}$, $n_B \neq n_B^{(0)}$, la fonction F se réduit à

$$h_{n_A}^{(1)}, n_A e^{-\frac{2\pi i}{h} (\vec{p}^{(0)}, \vec{r})}$$

et d'après sa définition même $h_{n_B}^{(1)}, n_B$ n'est différent de zéro qu'à

l'intérieur de la molécule B. Nous avons donc dans ce cas un $W_{n_A^{(0)}, n_B}^{(1)}$ qui ne diffère de zéro qu'à l'intérieur d'un canal presque cylindrique dont l'axe est parallèle à $\vec{p}^{(0)}$ et qui s'appuie sur le contour de la molécule B.

De même, dans le cas $n_B = n_B^{(0)}$, $n_A \neq n_A^{(0)}$, nous trouvons un $W_{n_A, n_B^{(0)}}^{(1)}$ qui ne diffère de zéro qu'à l'intérieur d'un canal presque cylindrique d'axe parallèle à \vec{p}_0 qui s'appuie sur le contour de la molécule A. Précisons que ces résultats ne sont valables qu'en raison de l'hypothèse exprimée par (37).

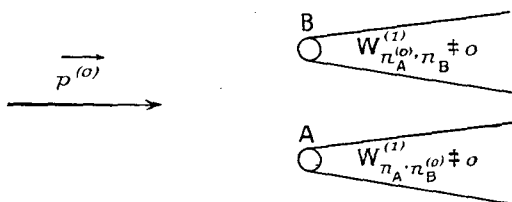


Fig. 7

Commençons maintenant le calcul des perturbations du deuxième ordre en partant de la troisième équation (27). Nous poserons

$$(39) \quad \begin{cases} \Psi^{(1)} = \sum_{n_A, n_B} W_{n_A, n_B}^{(1)} e^{\frac{2\pi i}{h} E_0^{(0)} t} \varphi_{n_A}(q_A) \varphi_{n_B}(q_B), \\ \Psi^{(2)} = \sum_{n_A, n_B} W_{n_A, n_B}^{(2)} e^{\frac{2\pi i}{h} E_0^{(0)} t} \varphi_{n_A}(q_A) \varphi_{n_B}(q_B). \end{cases}$$

En substituant ces expressions dans la troisième équation (27) et en égalant les coefficients des fonctions $\varphi_{n_A} \varphi_{n_B}$, on trouve

$$(40) \quad \begin{aligned} & \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta - \left(E_{n_A^{(0)}}^{(0)} - E_{n_A}^{(0)} + E_{n_B^{(0)}}^{(0)} - E_{n_B}^{(0)} + \frac{1}{2m} |p^{(0)}|^2 \right) \right] W_{n_A, n_B}^{(2)}(x, y, z) \\ &= - \sum_{m_A, m_B} W_{m_A, m_B}^{(1)}(x, y, z) [h_{m_A, n_A}^{(1)}(x, y, z) \delta_{m_B, n_B} + h_{m_B, n_B}^{(1)}(x, y, z) \delta_{m_A, n_A}] \\ &= - \sum_{m_A} W_{m_A, n_A}^{(1)}(x, y, z) h_{m_A, n_A}^{(1)}(x, y, z) - \sum_{m_B} W_{n_A, m_B}^{(1)}(x, y, z) h_{m_B, n_B}^{(1)}(x, y, z). \end{aligned}$$

Pour qu'il y ait en deuxième approximation possibilité d'excitations simultanées des deux molécules, il faut que $W_{n_A, n_B}^{(2)}$ soit

différent de zéro pour $n_A \neq n_A^{(0)}$ et $n_B \neq n_B^{(0)}$. D'après les propriétés des $W^{(1)}$, on voit alors que pour $n_A \neq n_A^{(0)}$ et $n_B \neq n_B^{(0)}$, le dernier membre de (40) se réduit à

$$-W_{n_A^{(0)}, n_B}^{(1)}(x, y, z) h_{n_A^{(0)}, n_A}^{(1)}(x, y, z) - W_{n_A, n_B^{(0)}}^{(1)}(x, y, z) h_{n_B^{(0)}, n_B}^{(1)}(x, y, z),$$

car chacune des deux sommes a un seul terme non nul. Pour que $W^{(2)}$ soit non nul, il faut donc que, soit $W_{n_A^{(0)}, n_B}^{(1)}$ et $h_{n_A^{(0)}, n_A}^{(1)}$, soit $W_{n_A, n_B^{(0)}}^{(1)}$ et $h_{n_B^{(0)}, n_B}^{(1)}$ soient simultanément différents de zéro dans une même région de l'espace. Or, $h_{n_A^{(0)}, n_A}^{(1)}$ n'est différent de zéro qu'à l'intérieur de la molécule A et $h_{n_B^{(0)}, n_B}^{(1)}$ ne l'est qu'à l'intérieur de la molécule B.

Pour que $W^{(2)}$ soit différent de zéro, il faut donc ou que la molécule B soit située dans le canal qui s'appuie sur le contour de la molécule A ou que la molécule A soit située dans le canal qui s'appuie sur le contour de la molécule B; autrement dit, on doit être dans l'un des deux cas de figure suivants.

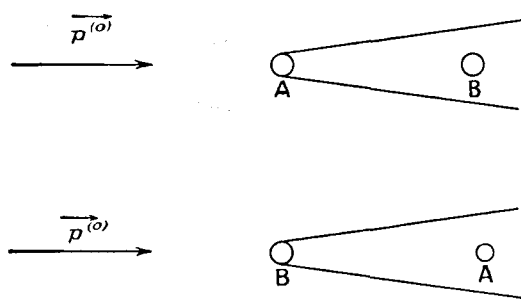


Fig. 8.

Dans un cas comme dans l'autre, les deux molécules A et B se trouvent sensiblement en ligne droite avec la direction du mouvement de la particule incidente : c'est bien là le résultat que l'on cherchait.

Si l'on a une file de molécules A, B, C, D, ..., on voit, en répétant le même calcul pour chaque paire, qu'il ne peut y avoir ionisation de toutes les molécules A, B, C, D, ..., que si elles sont toutes à peu près en ligne droite avec la direction de la particule incidente. Ainsi se trouve interprétée l'apparition des trajectoires rectilignes dans les chambres de Wilson.

Naturellement, les relations d'incertitude sont en accord avec la théorie précédente, parce que plus les dimensions des molécules A et B sont petites, plus les « canaux » sont coniques et plus leurs angles d'ouverture sont grands, comme l'indique la figure ci-dessous.

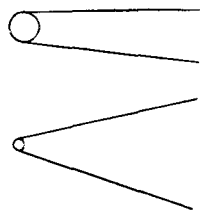


Fig. 9.

Plus l'ionisation d'une des molécules permet de localiser exactement la particule incidente, plus la direction exacte de l'impulsion de la particule après l'ionisation est incertaine.



CHAPITRE VI.

APERÇU SUR LES MÉTHODES DE PERTURBATIONS EN MÉCANIQUE ONDULATOIRE.

1. **Généralités.** — Il arrive fréquemment en Mécanique ondulatoire que l'on ne sait point résoudre exactement un problème. On peut alors souvent employer une méthode approximative de perturbations et dans le problème que nous venons de traiter à la fin du précédent chapitre, nous avons justement rencontré un exemple de ces méthodes de perturbations. Les méthodes de perturbations employées en Mécanique ondulatoire consistent essentiellement à couper en deux l'Hamiltonien du problème de façon à distinguer, quand cela est possible naturellement, une partie principale ou Hamiltonien non perturbé qui ne dépend pas du temps et définit un problème d'états stationnaires dont on connaît exactement les solutions et une partie accessoire beaucoup plus petite ou terme de perturbation dont l'intervention provoque de petits écarts par rapport aux solutions connues de l'Hamiltonien non perturbé. En considérant les termes de perturbations comme très petits du premier ordre, on obtient une série d'approximations successives donnant des corrections du 1^{er}, du 2^e, ..., du $n^{\text{ième}}$ ordre. Nous en avons vu un exemple dans le problème traité plus haut. La question de la convergence des approximations successives a naturellement une grande importance pour le développement logique de la méthode. Cette question n'est pas encore, semble-t-il, élucidée aujourd'hui dans toute sa généralité, mais il est certain que même dans le cas où la convergence ne paraît pas exister, les premières approximations peuvent donner des résultats exacts. Nous n'avons pas l'intention de faire dans ce volume une étude approfondie des méthodes de perturbations en Mécanique

ondulatoire. Nous voulons nous contenter d'exposer un certain nombre de résultats qui nous seront utiles dans la suite.

Il y a essentiellement deux méthodes de perturbations en Mécanique ondulatoire. L'une d'elles, la méthode de MM. Schrödinger et Born, est applicable au cas où le terme perturbateur dans l'Hamiltonien est indépendant du temps (perturbation permanente). La méthode consiste à chercher les états stationnaires de l'Hamiltonien perturbé en supposant par continuité que ces états sont très voisins de ceux supposés connus de l'Hamiltonien non perturbé : on les déterminera en calculant les petites corrections qu'il faut apporter aux états stationnaires non perturbés pour tenir compte de l'existence de la perturbation. On obtient ainsi des résultats indépendants de l'instant considéré : énergie des états stationnaires en présence de la perturbation, nombre de particules déviées dans une certaine direction, etc.

La seconde méthode de perturbations, la méthode de variation des constantes due à M. Dirac, est plus générale, car elle s'applique à des perturbations variables avec le temps : elle permet d'étudier des phénomènes non permanents tels par exemple que le régime transitoire d'établissement qui suit immédiatement le début d'une perturbation ensuite permanente. Elle doit être employée pour le calcul des probabilités de transition, d'émission, d'absorption, etc., qui ne peuvent être définies qu'en considérant des états variables avec le temps.

La méthode de variation des constantes consiste essentiellement à prendre comme système de fonctions de base les fonctions propres d'Hamiltonien non perturbé, à exprimer la fonction Ψ du système à chaque instant à l'aide d'un développement suivant ces fonctions de base et à étudier comment varient les coefficients de ce développement en fonction du temps.

2. La méthode de perturbations de Born-Schrödinger. — Nous ne donnerons ici qu'un aperçu très rapide de cette méthode. Soient $H^{(0)}$ l'Hamiltonien, indépendant du temps, du système non perturbé, V le terme perturbateur également indépendant du temps et supposé très petit du premier ordre. Nous supposerons que $H^{(0)}$ possède un spectre discontinu et n'a pas de valeurs propres dégénérées. L'étude des cas où $H^{(0)}$ a des valeurs propres

dégénérées doit être considérée à part. Les valeurs propres de l'Hamiltonien perturbé $H = H^{(0)} + V$ sont les E_i tels que

$$(1) \quad (H^{(0)} + V)\Psi_i = E_i \Psi_i,$$

Ψ_i étant finie, uniforme et continue ⁽¹⁾. La perturbation étant faible, il est justifié de considérer que les Ψ_i et les E_i sont voisins respectivement des $\Psi_i^{(0)}$ et des $E_i^{(0)}$, fonctions et valeurs propres de l'Hamiltonien non perturbé $H^{(0)}$. On peut donc poser

$$(2) \quad \begin{cases} \Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} + \dots, \\ E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + \dots, \end{cases}$$

chaque terme étant par rapport au précédent de l'ordre de petitesse du terme perturbateur. En substituant (2) dans (1) et en égalant les termes du même ordre de grandeur, il vient

$$(3) \quad \begin{cases} (a) & H^{(0)}\Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\Psi_i^{(0)}, \\ (b) & (H^{(0)} - E_i^{(0)})\Psi_i^{(1)} + V\Psi_i^{(0)} = E_i^{(1)}\Psi_i^{(0)}, \\ (c) & (H^{(0)} - E_i^{(0)})\Psi_i^{(2)} + V\Psi_i^{(1)} = E_i^{(2)}\Psi_i^{(0)} + E_i^{(1)}\Psi_i^{(1)} \\ & \dots \dots \dots \end{cases}$$

Cette suite d'équations définit les approximations successives. La première montre que $\Psi_i^{(0)}$ est la $i^{\text{ème}}$ fonction propre de l'Hamiltonien non perturbé, comme cela doit être d'après nos hypothèses. C'est l'approximation zéro.

En multipliant l'équation (3) (b) par $\Psi_i^{(0)*}$ et en intégrant dans tout l'espace de configuration, nous obtenons

$$(4) \quad \int \Psi_i^{(0)*} E_i^{(1)} \Psi_i^{(0)} d\tau = \int \Psi_i^{(0)*} V \Psi_i^{(0)} d\tau = \int \Psi_i^{(0)*} (H^{(0)} - E_i^{(0)}) \Psi_i^{(1)} d\tau.$$

La dernière intégrale est nulle car, en raison de l'hermiticité de $H^{(0)}$, elle peut s'écrire

$$\int \Psi_i^{(1)} (H^{(0)*} - E_i^{(0)}) \Psi_i^{(0)*} d\tau,$$

et ceci est nul en vertu de la conjuguée de (3) (a). D'où

$$(5) \quad E_i^{(1)} = \int \Psi_i^{(0)*} V \Psi_i^{(0)} d\tau = V_{ii}^{(0)},$$

(1) Dans ce paragraphe et dans le suivant, nous désignons par Ψ_k la $k^{\text{ème}}$ fonction propre de l'énergie débarrassée du facteur exponentiel $e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t}$.

$V_{ii}^{(0)}$ étant le $i^{\text{ème}}$ élément diagonal de la matrice correspondant à V dans le système des $\Psi_k^{(0)}$. On retrouve ainsi un résultat bien connu de la Mécanique classique d'après lequel la perturbation de l'énergie en première approximation est égale à la moyenne de la valeur du potentiel perturbateur calculé pour l'état non perturbé.

Nous avons pu calculer la perturbation de l'énergie au premier ordre sans être obligés de connaître la perturbation correspondante de la fonction propre. Mais nous ne pourrions calculer la perturbation du deuxième ordre de l'énergie que si nous connaissons la perturbation du premier ordre de la fonction propre. Cette circonstance se retrouverait à tous les stades du calcul de perturbation, c'est-à-dire que pour calculer la perturbation du $n^{\text{ème}}$ ordre de l'énergie, il nous faudrait connaître la perturbation du $(n-1)^{\text{ème}}$ ordre de la fonction propre.

Pour calculer $\Psi_i^{(1)}$, nous nous servirons de l'équation (3) (b), mais nous ferons la remarque que si $\Psi_i^{(1)}$ est une certaine solution de (3) (b), nous en obtiendrons une infinité en ajoutant à $\Psi_i^{(1)}$ un terme de la forme $\alpha \Psi_i^{(0)}$, où α est une constante complexe quelconque. Nous nous servirons de ce fait pour imposer à la fonction propre de première approximation $\Psi_i^{(0)}$, + $\Psi_i^{(1)}$ d'être normée, ce qui s'exprime au premier ordre par la relation

$$(6) \quad \int (\Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)})^* (\Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)}) d\tau \\ \cong \int |\Psi_i^{(0)}|^2 d\tau + \left(\int \Psi_i^{(1)*} \Psi_i^{(0)} d\tau + \text{conj.} \right) = 1.$$

Comme $\Psi_i^{(0)}$ est normée par hypothèse, nous imposons ainsi à $\Psi_i^{(1)}$ la condition

$$(7) \quad \int \Psi_i^{(1)*} \Psi_i^{(0)} d\tau = 0,$$

c'est-à-dire que nous admettons pour $\Psi_i^{(1)}$ un développement suivant les $\Psi_k^{(0)}$ de la forme

$$(8) \quad \Psi_i^{(1)} = \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} \Psi_k^{(0)}$$

sans terme $k=i$. Eu substituant alors (8) dans (3) (b), nous obtenons

$$(9) \quad \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} (E_k^{(0)} - E_i^{(0)}) \Psi_k^{(0)} = (E_i^{(1)} - V) \Psi_i^{(0)}.$$

Multiplions par $\Psi_i^{(0)*}$ ($j \neq i$) et intégrons dans tout l'espace de configuration. Il vient

$$(10) \quad c_{ij}^{(1)} = \frac{\int \Psi_j^{(0)*} V \Psi_i^{(0)} d\tau}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} = \frac{V_{ji}^{(0)}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (i \neq j),$$

d'où

$$(11) \quad \Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \sum_{k \neq i} \frac{V_{ki}^{(0)} \Psi_k^{(0)}}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$

Telle est l'expression de la perturbation du premier ordre par la $i^{\text{ème}}$ fonction propre de l'Hamiltonien. L'ayant obtenue, il est facile de calculer la perturbation du deuxième ordre pour l'énergie. Il suffit de multiplier (3) (c) par $\Psi_i^{(0)*}$ et d'intégrer dans tout l'espace de configuration. Le premier terme obtenu s'annule à cause de l'hermiticité de $H^{(0)}$, le dernier à cause de l'hypothèse faite sur $\Psi_i^{(0)}$. Il reste

$$(12) \quad E_i^{(2)} = \int \Psi_i^{(0)*} V \Psi_i^{(1)} d\tau = \sum_{k \neq i} \int \frac{\Psi_i^{(0)*} V V_{ki}^{(0)} \Psi_k^{(0)}}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} d\tau = \sum_{k \neq i} \frac{|V_{ki}^{(0)}|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}};$$

d'où en deuxième approximation,

$$(13) \quad E_i = E_i^{(0)} + V_{ii}^{(0)} + \sum_{k \neq i} \frac{|V_{ki}^{(0)}|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$

Nous ne continuerons pas au delà la série des approximations.

Tel est le processus simple de ces calculs d'approximations successives quand l'Hamiltonien non perturbé admet un spectre discret et non dégénéré. Si les valeurs propres sont multiples, il se présente une complication, car les fonctions propres correspondant à une valeur propre dégénérée ne sont alors déterminées qu'à une transposition linéaire près. Les fonctions propres perturbées sont respectivement voisines de certaines fonctions propres non perturbées, mais il faut commencer par déterminer quel est le système des fonctions propres non perturbées vers lequel tendent les fonctions perturbées quand la perturbation tend vers zéro. La méthode se présente alors sous un aspect un peu plus compliqué. Il en est de même quand l'Hamiltonien non perturbé, tout en ayant un spectre discret, a des valeurs propres si rapprochées que la

moindre perturbation produit des variations de ces valeurs propres, qui sont de l'ordre de leurs distances : il est évident qu'on ne peut plus alors considérer isolément les perturbations des diverses valeurs propres. Nous ne nous étendrons pas sur ces diverses complications, dont l'étude détaillée exige des développements assez longs. Le cas des valeurs propres dégénérées sera d'ailleurs traité plus loin par la méthode de variation des constantes.

3. Méthode de variation des constantes. — Dans la méthode de variation des constantes, nous supposons toujours que nous avons un Hamiltonien $H^{(0)}$ indépendant du temps correspondant aux états non perturbés du système considéré. Mais ce système est soumis à des actions perturbatrices représentées dans l'Hamiltonien total H du système par un terme perturbateur qui, ici, peut dépendre du temps. Nous avons donc, pour le système, l'équation d'ondes

$$(14) \quad [H^{(0)} + V(t)]\Psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Naturellement, à tout instant t , la fonction d'onde Ψ du système peut être développée suivant les fonctions propres $\Psi_k^{(0)}$ de l'opérateur $H^{(0)}$ sous la forme

$$(15) \quad \Psi(t) = \sum_k c_k(t) \Psi_k^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} E_k^{(0)} t}$$

avec

$$(16) \quad c_k(t) = \int \Psi_k^{(0)*} \Psi(t) dt e^{-\frac{2\pi i}{h} E_k^{(0)} t}.$$

On suppose toujours la fonction propre normée, ce qui entraîne $\sum_k |c_k|^2 = 1$ à tout instant. En substituant le développement (15) dans (14), on obtient

$$(17) \quad \begin{aligned} & \sum_k c_k(t) (H^{(0)} + V) \Psi_k^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} E_k^{(0)} t} \\ &= \sum_k \left[c_k(t) E_k^{(0)} \Psi_k^{(0)} + \Psi_k^{(0)} \frac{h}{2\pi i} \frac{dc_k}{dt} \right] e^{\frac{2\pi i}{h} E_k^{(0)} t}. \end{aligned}$$

Comme par définition $\Psi_k^{(0)}$ est une fonction propre de $H^{(0)}$, on peut barrer le premier terme de chaque somme et il reste

$$(18) \quad \sum_k \frac{\partial c_k}{\partial t} \Psi_k^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} E_k^{(0)} t} = \frac{2\pi i}{h} \sum_k c_k(t) V \Psi_k^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} E_k^{(0)} t}.$$

Multiplions par $\Psi_j^{(0)*}$ et intégrons dans l'espace de configuration. Nous obtenons

$$(19) \quad \frac{\partial c_j}{\partial t} = \frac{2\pi i}{h} \sum_k V_{jk}^{(0)}(t) c_k(t) e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k^{(0)} - E_j^{(0)}) t}$$

avec

$$(20) \quad V_{jk}^{(0)}(t) = \int \Psi_j^{(0)*} V(t) \Psi_k^{(0)} d\tau.$$

Pour $V \equiv 0$, les c_j sont constants et dans le développement on a une superposition avec coefficients constants des fonctions propres de $H^{(0)}$. Si $V \neq 0$, les c_k varient avec le temps; d'où le nom de méthode de variation des constantes.

L'équation (19) est rigoureuse, mais en général on ne sait pas la résoudre exactement. Un procédé approximatif qui permet de trouver une solution approximative valable pendant un certain temps est le suivant. Supposons que pour $t = 0$, on se donne $c_k = c_k^{(0)}$ pour tout k , ce qui revient à se donner $\Psi(0)$. Si la perturbation qui s'exerce sur le système à partir du temps $t = 0$ est assez faible pour qu'on puisse considérer les variations des c_k comme restant très petites pendant un certain temps, on pourra obtenir une solution approximative des équations (10) valable pendant un certain temps en remplaçant dans le second membre de ces équations les c_k par les $c_k^{(0)}$.

En particulier, appliquons cette méthode approximative au cas où V est indépendant du temps. Il en est alors de même des éléments de matrice $V_{ij}^{(0)}$. En supposant que $E_j^{(0)}$ soit une valeur propre non dégénérée de $H^{(0)}$, l'intégration approximative donnera

$$(21) \quad c_j(t) = c_j^{(0)} + V_{jj}^{(0)} \frac{2\pi i}{h} c_j^{(0)} t + \sum_{k \neq j} V_{jk}^{(0)} c_k^{(0)} \frac{e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k^{(0)} - E_j^{(0)}) t} - 1}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}.$$

Le terme en t constitue une « perturbation séculaire », au sens qu'on donne à ce mot en Mécanique céleste; le dernier terme

constitue une perturbation périodique. Comme les $V_{jk}^{(0)}$ sont petits, les amplitudes des perturbations périodiques sont faibles et ce sont surtout les perturbations séculaires qui comptent. On peut donc en première approximation ne tenir compte que de la perturbation séculaire et faire l'intégration de l'équation approchée

$$(22) \quad \frac{dc_j}{dt} = \frac{2\pi i}{h} V_{jj}^{(0)} c_j,$$

obtenue en ne gardant que le terme $k=j$ dans le second membre de (19), intégration qui donne

$$(23) \quad c_j = a_j e^{\frac{2\pi i}{h} V_{jj}^{(0)} t},$$

et par suite

$$(24) \quad \Psi = \sum_j a_j \Psi_j^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_j^{(0)} + V_{jj}^{(0)}) t}.$$

Mais dans cette expression, les a_j ne sont pas rigoureusement des constantes, à cause de l'approximation faite en négligeant les termes périodiques au second membre de (19).

On peut tenir compte de la variation des a_j en écrivant

$$(25) \quad \frac{da_j}{dt} = \frac{2\pi i}{h} \sum_{k \neq j} V_{jk}^{(0)} a_k e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k + V_{kk}^{(0)} - E_j - V_{jj}^{(0)}) t}.$$

En désignant par $a_j^{(0)}$ la valeur moyenne de a_j on a pour solution approximative de (25)

$$(26) \quad a_j = a_j^{(0)} + \sum_{k \neq j} \frac{V_{jk}^{(0)} a_k^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k^{(0)} + V_{kk}^{(0)} - E_j^{(0)} - V_{jj}^{(0)}) t}}{E_k^{(0)} + V_{kk}^{(0)} - (E_j^{(0)} + V_{jj}^{(0)})}.$$

En substituant (26) dans l'expression (24) de Ψ , on trouve

$$(27) \quad \begin{aligned} \Psi &= \sum_j a_j^{(0)} \Psi_j^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_j^{(0)} + V_{jj}^{(0)}) t} \\ &+ \sum_j \Psi_j^{(0)} \sum_{k \neq j} \frac{V_{jk}^{(0)} a_k^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k^{(0)} + V_{kk}^{(0)}) t}}{E_k^{(0)} + V_{kk}^{(0)} - (E_j^{(0)} + V_{jj}^{(0)})} \\ &= \sum_j a_j^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_j^{(0)} + V_{jj}^{(0)}) t} \left[\Psi_j^{(0)} + \sum_{k \neq j} \frac{V_{kj}^{(0)} \Psi_k^{(0)}}{E_j^{(0)} + V_{jj}^{(0)} - E_k^{(0)} - V_{kk}^{(0)}} \right]. \end{aligned}$$

La seconde expression s'obtient de la première par permutation du rôle des indices j et k dans la seconde somme. En négligeant les corrections du second ordre, (27) s'écrit

$$(28) \quad \Psi = \sum_j \alpha_j^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_j^{(0)} + V_j^{(0)}) t} \left(\Psi_j^{(0)} + \sum_{k \neq j} \frac{V_{kj}^{(0)} \Psi_k^{(0)}}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} \right).$$

Nous voyons sur cette expression qu'au premier ordre, la perturbation sur la valeur propre $E_j^{(0)}$ est égale à $V_{jj}^{(0)}$, et la perturbation sur la fonction propre $\Psi_j^{(0)}$ est égale à $\sum_{k \neq j} \frac{V_{kj}^{(0)} \Psi_k^{(0)}}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}}$. Ce sont les résultats obtenus précédemment par la première méthode d'approximation. On pourrait poursuivre.

4. Cas des valeurs propres multiples. — Nous allons maintenant supposer que l'Hamiltonien non perturbé $H^{(0)}$ a des valeurs propres dégénérées. Soit $E_k^{(0)}$ une valeur propre dégénérée de $H^{(0)}$ à laquelle correspondent p fonctions propres linéairement indépendantes (valeur propre d'ordre p). Nous supposons que $\Psi_{k_1}^{(0)}, \dots, \Psi_{k_p}^{(0)}$ forment un système orthonormal de fonctions propres linéairement indépendantes correspondant à la valeur propre $E_k^{(0)}$. Nous savons qu'il y a une infinité de manières de choisir ce système car, si nous le soumettons à une transformation linéaire unitaire (c'est-à-dire qui conserve normalisation et orthogonalité), nous obtenons un autre système de p fonctions propres orthonormales et linéairement indépendantes relatives à la valeur propre $E_k^{(0)}$.

Nous pouvons écrire le développement de Ψ en mettant à part ce qui concerne la valeur propre $E_k^{(0)}$ sous la forme

$$(29) \quad \Psi = \sum_{i=1}^p c_{k_i}(t) \Psi_{k_i}^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t} + \sum_{l \neq k} c_l(t) \Psi_l^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} E_l t}.$$

Comme précédemment, on obtient

$$(30) \quad \frac{dc_{k_i}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} \left[\sum_{j=1}^p V_{k_i k_j}^{(0)} c_{k_j}(t) + \sum_{l \neq k} V_{k_i l}^{(0)} c_l(t) e^{\frac{2\pi i}{h} (E_l^{(0)} - E_k^{(0)}) t} \right].$$

Si l'on se borne aux perturbations séculaires, qui sont les plus

importantes, on aura l'équation approximative

$$(31) \quad \frac{dc_{ki}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} \sum_j V_{kik_j}^{(0)} c_{kj}(t) \quad (i = 1, 2, \dots, p).$$

Dans (30) et (31), on a, bien entendu,

$$(32) \quad V_{kik_j}^{(0)} = \int \Psi_{k_i}^{(0)*} V \Psi_{k_j}^{(0)} d\tau.$$

Nous allons chercher à quelles conditions la perturbation de première approximation $E_{k_i}^{(1)}$ de l'énergie correspondant à la fonction propre $\Psi_{k_i}^{(0)}$ a une valeur constante bien déterminée, quel que soit i . Pour cela, d'après ce que nous avons vu plus haut, il faut que l'on ait à l'approximation des équations (31)

$$(33) \quad c_{ki}(t) = a_{ki} e^{\frac{2\pi i}{h} E_{k_i}^{(1)} t} \quad (i = 1, 2, \dots, p).$$

d'où, en substituant dans les équations (31),

$$(34) \quad E_{k_i}^{(1)} c_{ki}(t) = \sum_j^p V_{kik_j}^{(0)} c_{kj}(t) \quad (i = 1, 2, \dots, p).$$

Ces équations ne peuvent être vérifiées à tout instant que si l'on a

$$(35) \quad V_{kik_j}^{(0)} = 0 \quad \text{pour } k_i \neq k_j; \quad E_{k_i}^{(1)} = V_{k_ik_i}^{(0)}.$$

Ces conditions sont toujours suffisantes.

Or, les conditions $V_{k_ik_j}^{(0)} = 0$ pour $k_i \neq k_j$ signifient qu'il faut choisir parmi les systèmes possibles de fonctions propres orthonormales $\Psi_{k_j}^{(0)}$ un système tel que la matrice $V^{(0)}$ soit diagonale. Une étude plus approfondie, que je laisse de côté, montre que l'on peut toujours trouver un jeu de fonctions propres orthonormées $\Psi_{k_j}^{(0)}$ tel que ces conditions soient réalisées. On dit que ces fonctions sont « adaptées » à la perturbation représentée par le terme V . Naturellement elles varient avec la nature de la perturbation. Le jeu des fonctions $\Psi_{k_j}^{(0)}$ adapté à la perturbation V est unique si les $E_{k_j}^{(1)}$ sont tous différents. On dit alors que la perturbation V lève entièrement la dégénérescence de la valeur propre $E_k^{(0)}$ car elle transforme les p valeurs propres confondues avec $E_k^{(0)}$ en p valeurs propres distinctes $E_{k_j} = E_k^{(0)} + E_{k_j}^{(1)}$ (en première approximation). Si au

contraire tous les $E_{k_j}^{(1)}$ ne sont pas distincts, la perturbation V ne lève certainement pas entièrement la dégénérescence de la valeur propre $E_k^{(0)}$ et le choix des $\Psi_{k_j}^{(0)}$ n'est pas alors déterminé univoquement par les conditions $V_{k_i k_j}^{(0)} = 0$.

On voit donc qu'il est possible de choisir un jeu de fonctions propres orthonormales $\Psi_{k_j}^{(0)}$ (avec $j = 1, 2, \dots, p$), relatives à la valeur propre $E_k^{(0)}$, de telle façon que la valeur propre de l'énergie en première approximation ait, pour chaque fonction propre $\Psi_{k_j}^{(0)}$, la même valeur

$$(36) \quad E_{k_j}^{(1)} = V_{k_j k_j}^{(0)} = \int \Psi_{k_j}^{(0)*} V \Psi_{k_j}^{(0)} d\tau$$

que si $E_k^{(0)}$ n'était pas dégénérée et si $\Psi_{k_j}^{(0)}$ était la fonction propre correspondante. Le choix convenable des $\Psi_{k_j}^{(0)}$ permet donc de résoudre le problème comme dans le cas de non-dégénérescence.

On voit aussi que si l'on connaît un ensemble complet de fonctions propres normées, orthogonales et linéairement indépendantes, $\Psi_{k_j}^{(0)}$ correspondant à la valeur propre dégénérée $E_k^{(0)}$ d'un système non perturbé, pour voir si cet ensemble de $\Psi_{k_j}^{(0)}$ est adapté à une perturbation V , on peut vérifier si les conditions

$$(37) \quad \int \Psi_{k_i}^{(0)*} V \Psi_{k_j}^{(0)} d\tau = 0 \quad (k_i \neq k_j)$$

sont exactes. S'il en est bien ainsi, les $\Psi_{k_j}^{(0)}$ pourront servir de fonctions propres d'approximation zéro dans le calcul de perturbations. Nous aurons à nous servir de ce résultat dans l'étude des dégénérescences produites par l'identité de nature de deux ou plusieurs corpuscules constituant du système.

Faisons encore une remarque. Soit $E_k^{(0)}$ une valeur propre dégénérée de l'Hamiltonien non perturbé du système. Supposons pour simplifier que ce soit une valeur double correspondant à deux fonctions propres linéairement indépendantes. Soient $\Psi_{k_1}^{(0)}$ et $\Psi_{k_2}^{(0)}$ deux telles fonctions. L'onde Ψ a pour développement

$$(38) \quad \Psi = a_1 \Psi_{k_1}^{(0)} + a_2 \Psi_{k_2}^{(0)} + \dots$$

Si l'on applique au système une perturbation qui lève la dégénérescence, il y a deux fonctions $\Psi_{k_1}^{(0)'}$ et $\Psi_{k_2}^{(0)'}$ qui sont fonctions propres, orthonormales et linéairement indépendantes, qui sont

adaptées à la perturbation V et que nous supposons ne pas coïncider avec $\Psi_{k_1}^{(0)}$ et $\Psi_{k_2}^{(0)}$. On a

$$(39) \quad \Psi_{k_1}^{(0)} = b_{11} \Psi_{k_1}^{(0)'} + b_{12} \Psi_{k_2}^{(0)'}, \quad \Psi_{k_2}^{(0)} = b_{21} \Psi_{k_1}^{(0)'} + b_{22} \Psi_{k_2}^{(0)'},$$

où par hypothèse b_{12} et b_{21} sont différents de zéro. On a donc, d'après (38),

$$(40) \quad \Psi = c_1 \Psi_{k_1}^{(0)'} + c_2 \Psi_{k_2}^{(0)'} + \dots,$$

avec

$$(41) \quad c_1 = a_1 b_{11} + a_2 b_{21}, \quad c_2 = a_1 b_{12} + a_2 b_{22}.$$

Les b sont constants, les a et c variables par suite de la perturbation. La théorie précédente nous apprend que

$$(42) \quad c_1 = c_1^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} E_{k_1}^{(1)} t}, \quad c_2 = c_2^{(0)} e^{\frac{2\pi i}{h} E_{k_2}^{(1)} t} \quad (E_{k_1}^{(1)} \neq E_{k_2}^{(1)}).$$

Les a sont des fonctions linéaires des c comme on le voit en résolvant par rapport aux a les équations (41) dont le déterminant ne peut être nul, sans quoi $\Psi_{k_1}^{(0)}$ et $\Psi_{k_2}^{(0)}$ ne seraient pas linéairement indépendantes. On a donc

$$(43) \quad a_1 = d_{11} e^{\frac{2\pi i}{h} E_{k_1}^{(1)} t} + d_{12} e^{\frac{2\pi i}{h} E_{k_2}^{(1)} t}, \quad a_2 = d_{21} e^{\frac{2\pi i}{h} E_{k_1}^{(1)} t} + d_{22} e^{\frac{2\pi i}{h} E_{k_2}^{(1)} t},$$

où d_{12} et d_{21} sont différents de zéro parce que b_{12} et b_{21} le sont.

La probabilité de trouver le système dans l'état $\Psi_{k_1}^{(0)}$ est donc

$$(44) \quad |a_1|^2 = |d_{11}|^2 + |d_{12}|^2 + \left(2 d_{11} d_{12} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_{k_2}^{(1)} - E_{k_1}^{(1)}) t} + \text{quantité conj.} \right).$$

Puisque $d_{12} \neq 0$, elle est donc périodique avec la fréquence

$$(45) \quad \nu_{k_1 k_2} = \frac{1}{h} (E_{k_2}^{(1)} - E_{k_1}^{(1)}).$$

De même, on voit que la probabilité $|a_2|^2$ de trouver le système dans l'état $\Psi_{k_2}^{(0)}$ est périodique avec la fréquence (45).

Donc, les probabilités de trouver le système dans des états stationnaires qui ne sont pas états adaptés à la perturbation V fluctuent avec une fréquence égale au quotient par h de la différence des perturbations du premier ordre de l'énergie.

Comme exemple concret, considérons deux corpuscules de nature différente (par conséquent susceptibles d'être distingués l'un de l'autre) sans actions mutuelles. Ces corpuscules sont soumis à des actions extérieures : ils peuvent par exemple faire partie d'édifices atomiques distincts. Soient $E_{l_i}^{(0)}, \dots, E_{l_i}^{(0)}, \dots$ les valeurs propres des états stationnaires du premier corpuscule, $\Psi_{l_i}^{(0)}, \dots, \Psi_{l_i}^{(0)}, \dots$ les fonctions propres correspondantes. Pour le second, on a $E_{m_i}^{(0)}, \dots, E_{m_i}^{(0)}, \dots$ et $\Psi_{m_i}^{(0)}, \dots, \Psi_{m_i}^{(0)}, \dots$. S'il arrive que l'on ait

$$(46) \quad E_{l_i}^{(0)} + E_{m_j}^{(0)} = E_{l_i'}^{(0)} + E_{m_j'}^{(0)} = E_k^{(0)},$$

$E_k^{(0)}$ est une valeur propre double du système formé par les deux corpuscules à laquelle correspondent les deux fonctions propres linéairement indépendantes $\Psi_{l_i}^{(0)} \Psi_{m_j}^{(0)}$ et $\Psi_{l_i'}^{(0)} \Psi_{m_j'}^{(0)}$, la première fonction propre représentant l'état du système où le premier corpuscule est dans l'état l_i et le second dans l'état m_j et la seconde fonction propre représentant l'état du système où le corpuscule est dans l'état l_i' et le second dans l'état m_j' . La fonction d'onde Ψ du système a un développement de la forme

$$(47) \quad \Psi = \dots + a_{ij} \Psi_{l_i}^{(0)} \Psi_{m_j}^{(0)} + a_{i'j'} \Psi_{l_i'}^{(0)} \Psi_{m_j'}^{(0)} + \dots,$$

$|a_{ij}|$ est la probabilité (constante) de trouver le premier corpuscule dans l'état l_i et le second dans l'état m_j ; $|a_{i'j'}|^2$ est la probabilité de trouver le premier corpuscule dans l'état l_i' et le second dans l'état m_j' . Ces faits sont constatables puisque, par hypothèse, on peut distinguer les deux corpuscules.

Supposons maintenant qu'une légère interaction, représentée par un petit terme perturbateur V dans l'Hamiltonien du système, existe entre les deux corpuscules. Alors à la valeur propre double $E_k^{(0)}$ correspondront deux fonctions propres adaptées à la perturbation V , qui seront des combinaisons linéaires de $\Psi_{l_i} \Psi_{m_j}$ et de $\Psi_{l_i'} \Psi_{m_j'}$ et auxquelles correspondent pour l'énergie des perturbations du premier ordre $E_{k_1}^{(1)}$ et $E_{k_2}^{(1)}$. Le Ψ du système sera alors de la forme

$$(48) \quad \Psi = \dots + c_{ij}(t) \Psi_{l_i}^{(0)} \Psi_{m_j}^{(0)} + c_{i'j'}(t) \Psi_{l_i'}^{(0)} \Psi_{m_j'}^{(0)} + \dots,$$

où c_{ij} et $c_{i'j'}$ sont des combinaisons linéaires de $e^{\frac{2\pi i}{h} E_{k_1}^{(1)} t}$ et

de $e^{\frac{2\pi i}{h} E_{k_2}^{(1)} t}$; d'où il résulte que les probabilités des états $l_i m_j$ et $l_{i'} m_{j'}$ fluctuent avec la fréquence $\frac{E_{k_2}^{(1)} - E_{k_1}^{(1)}}{h}$. On peut dire que les deux corpuscules passent alternativement des états l_i et m_j aux états $l_{i'}$ et $m_{j'}$ en échangeant leurs énergies avec conservation de l'énergie totale. Les états $l_i m_j$ et $l_{i'} m_{j'}$ du système sont en résonance, et ce phénomène d'échange d'énergie est comparable à celui que l'on étudie en Mécanique classique dans le problème du double pendule (pendules sympathiques).

CHAPITRE VII.

ÉTUDE DES SYSTÈMES CONTENANT DES PARTICULES DE NATURE IDENTIQUE. CAS DES PARTICULES DÉNUÉES DE SPIN.

1. **Généralités.** — Jusqu'ici nous avons supposé implicitement que les systèmes dont nous faisons l'étude étaient composés de particules que l'on pouvait expérimentalement distinguer les unes des autres par leurs propriétés physiques. Nous allons maintenant nous occuper des systèmes où deux ou plusieurs particules ont une nature physique identique et ne peuvent être distinguées les unes des autres que par une localisation différente dans l'espace. Nous allons alors voir apparaître des circonstances entièrement nouvelles et tout à fait caractéristiques de la nouvelle Mécanique.

L'idée essentielle qui s'est montrée nécessaire pour l'étude de ces systèmes, c'est que, les particules de même nature étant impossibles à distinguer, les phénomènes physiques observables doivent rester exactement les mêmes quand on permute les rôles joués dans le système par deux quelconques d'entre elles. Comme la fonction d'onde Ψ a pour mission en Mécanique ondulatoire de nous donner une liste des phénomènes observables possibles, il en résulte que les fonctions Ψ d'un système où figurent des particules doivent être construites de manière à traduire l'impossibilité de distinguer deux de ces particules.

Pour aborder l'étude de cette question assez délicate, nous commencerons par examiner le cas extrêmement simple d'un système formé de deux particules de nature identique sans interactions.

2. **Cas d'un système de deux particules de même nature sans interactions.** — Nous considérons un système formé par deux particules de même nature physique n'agissant pas l'une sur

l'autre, mais pouvant être soumises à un champ extérieur qui agit naturellement de la même façon sur les deux particules, puisqu'elles ont les mêmes propriétés physiques. Nous savons former l'équation d'onde de ce système qui est

$$(1) \quad \frac{1}{2m} [p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2 + p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2] \Psi + \mathcal{V}(x_1, y_1, z_1) \Psi + \mathcal{V}(x_2, y_2, z_2) \Psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

m étant la masse de chacune des deux particules, p_{x_1}, \dots, p_{z_2} les opérateurs bien connus. Les particules étant indépendantes, nous pouvons considérer leurs ondes individuelles dans l'espace à trois dimensions. Soit $\Psi_A(x_1, y_1, z_1; t)$ une solution de l'équation des ondes pour la première particule, solution qui à chaque instant n'est différente de zéro que dans un certain domaine A de l'espace. Soit $\Psi_B(x_2, y_2, z_2; t)$ une solution de l'équation des ondes pour la seconde particule, solution qui à chaque instant n'est différente de zéro que dans un domaine B. Au cours du temps, les domaines A et B se déplacent et il peut arriver qu'ils se recouvrent partiellement ou totalement. Nous supposons qu'au temps $t=0$, les domaines A et B sont complètement séparés.

Nous pouvons prendre comme solution de l'équation (1) du système

$$(2) \quad \Psi(x_1, \dots, z_2; t) = \Psi_A(x_1, y_1, z_1; t) \Psi_B(x_2, y_2, z_2; t);$$

solution qui exprime que pour $t=0$ la particule 1 est quelque part dans le domaine A correspondant à cet instant 0 et la particule 2 quelque part dans le domaine B correspondant à cet instant 0. Mais, à cause de l'indiscernabilité des particules, la solution

$$(3) \quad \Psi(x_1, \dots, z_2; t) = \Psi_A(x_2, y_2, z_2; t) \Psi_B(x_1, y_1, z_1; t)$$

représente tout aussi bien le même état de chose puisque, par hypothèse, la seule chose que nous puissions vérifier, c'est qu'il y a une particule dans A et l'autre dans B à l'instant $t=0$, sans que nous puissions effectivement attribuer un numéro à chacune d'elles.

Nous pouvons d'ailleurs tout aussi bien prendre comme solution

de (1) une combinaison linéaire des solutions (1) et (2) de la forme

$$(4) \quad \Psi(x_1, \dots, z_2; t) = c\Psi_A(x_1, y_1, z_1; t)\Psi_B(x_2, y_2, z_2; t) \\ + d\Psi_A(x_2, y_2, z_2; t)\Psi_B(x_1, y_1, z_1; t).$$

Mais nous pouvons préciser davantage, si nous admettons que la quantité $|\Psi(x_1, \dots, z_2; t)|^2$ qui est observable ne doit pas changer lorsqu'on permute le rôle des deux particules, puisque cette permutation ne doit pas avoir de conséquences observables. En écrivant explicitement cette condition, on voit aisément qu'elle ne peut être satisfaite qu'en posant

$$(5) \quad |c| = |d|, \quad c^*d = d^*c.$$

La seconde de ces équations nous montre que c et d ont même argument et, comme les fonctions Ψ ne sont jamais déterminées qu'à un facteur $e^{i\alpha}$ près, on peut prendre cet argument égal à 0. c et d sont alors tous deux réels et la première équation (5) donne

$$(6) \quad c = \pm d.$$

La solution (4) prend alors la forme

$$(7) \quad \Psi(x_1, \dots, z_2; t) = c[\Psi_A(x_1, y_1, z_1; t)\Psi_B(x_2, y_2, z_2; t) \\ \pm \Psi_A(x_2, y_2, z_2; t)\Psi_B(x_1, y_1, z_1; t)].$$

Le facteur réel c sera déterminé par la condition de normalisation

$$(8) \quad \int \dots \int |\Psi|^2 dx_1 \dots dz_2 = 1.$$

Or, en écrivant cette condition pour l'instant $t = 0$ (nous savons qu'elle subsiste ensuite), on trouve, en tenant compte de ce que le produit $\Psi_A(x, y, z; t)\Psi_B(x, y, z; t)$ est partout nul à cet instant,

$$(9) \quad 2c^2 = 1 \quad \text{ou} \quad c = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

En définitive, on obtient pour la fonction d'onde normée du système

$$(10) \quad \Psi(x_1, \dots, z_2; t) = \frac{\left\{ \begin{array}{l} \Psi_A(x_1, y_1, z_1; t)\Psi_B(x_2, y_2, z_2; t) \\ \pm \Psi_A(x_2, y_2, z_2; t)\Psi_B(x_1, y_1, z_1; t) \end{array} \right\}}{\sqrt{2}}.$$

On peut donc dire que Ψ est nécessairement soit symétrique, soit antisymétrique par rapport aux deux particules, c'est-à-dire que cette fonction doit ou ne pas changer du tout ou changer seulement de signe quand on permute le rôle des deux particules ⁽¹⁾. Mais laquelle de ces deux possibilités devons-nous choisir ? Nous verrons plus loin que cela dépend de la nature physique des particules : il existe des lois naturelles qui nous obligent pour tel ou tel type de particules à choisir soit la solution symétrique, soit la solution antisymétrique. D'ailleurs pour les particules douées de spin, il y aura lieu, pour faire ce choix, de tenir compte du spin.

Nous voici donc arrivés à la conclusion que pour un système formé par deux particules de même nature sans interaction nous devons toujours prendre une fonction d'onde soit symétrique, soit antisymétrique suivant la nature physique des particules. Nous voulons examiner de plus près ce que signifie ce résultat. Supposons que, si nous traitons le problème en considérant isolément le corpuscule 1 partant de l'état $\Psi_A(x_1, y_1, z_1; 0)$ et le corpuscule 2 partant de l'état $\Psi_B(x_2, y_2, z_2; 0)$, nous trouvions que les domaines mobiles A et B balaient au cours du temps des volumes (que nous représenterons hachurés), sans qu'il y ait jamais entre eux empiètement même partiel.

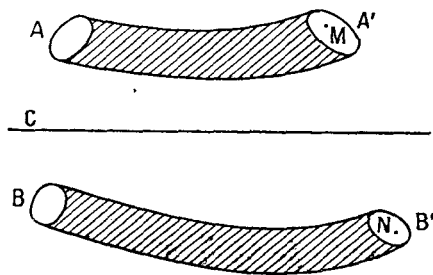


Fig. 10.

Si, à l'instant t , A étant venu en A' et B en B', on parvient à localiser une des particules en M et l'autre en N on pourra affirmer

(1) On peut d'ailleurs démontrer aisément que si la fonction Ψ est soit symétrique soit antisymétrique, non seulement la grandeur $|\Psi|^2$ mais toutes les autres grandeurs *observables* sont insensibles à une permutation du rôle des deux particules.

que la particule trouvée en M est celle qui se trouvait quelque part dans A à l'instant initial et que la particule trouvée en N est celle qui se trouvait quelque part dans B à l'instant initial. Dans les conceptions classiques, nous pouvons constamment distinguer les deux particules de même nature physique, parce que nous pouvons toujours, du moins en principe, suivre constamment leurs localisations successives exactes dans l'espace. Ici, bien que les localisations ne soient plus, en général, précises, le fait que les zones de localisation possible des deux particules n'empiètent jamais nous permet encore de les suivre et de les distinguer. Aussi, dans ce cas, peut-on soit utiliser les équations individuelles et les ondes individuelles des deux particules, soit envisager l'onde du système en prenant la forme dissymétrique $\Psi_A(x_1, y_1, z_1; t) \Psi_B(x_2, y_2, z_2; t)$. En particulier, ceci serait évidemment licite s'il existait une cloison C infranchissable pour les particules et les séparant entièrement l'une de l'autre.

Mais, quand il n'existe pas de cloison telle que C, il arrivera souvent (ce sera même le cas général) qu'au cours du temps les zones de localisation des deux particules viendront à empiéter l'une sur l'autre comme sur la figure suivante.

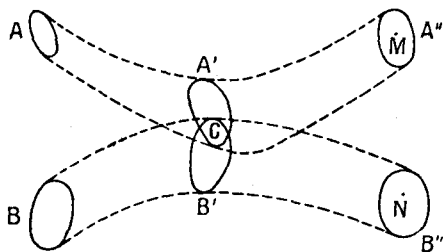


Fig. 11.

Quand A vient en A' et B en B', il y a une région C de l'espace où l'une et l'autre particules peuvent se trouver. Si alors nous parvenons plus tard à localiser l'une des particules en M et l'autre en N, nous ne pouvons plus affirmer que celle qui a été trouvée en M se trouvait à l'instant initial dans A et que celle qui a été localisée en N se trouvait initialement dans B. En effet, les particules ont pu bifurquer en C. Nous pouvons ici seulement affirmer que, deux particules de même nature se trouvant initialement

en A et B, on en retrouve deux en M et en N à la fin sans pouvoir suivre leur personnalité dans l'intervalle. Pour tenir compte de cette impossibilité, nous devons alors obligatoirement considérer l'équation d'ondes du système et ses solutions de la forme (10) (symétriques ou antisymétriques suivant la nature des particules).

Comme l'empiètement des zones de localisation possible peut toujours se produire dans le cas général (où il n'y a pas de cloison C), c'est donc toujours dans l'espace de configuration que nous devons poser le problème, avec emploi obligatoire des solutions symétriques ou antisymétriques. En particulier, cela est toujours nécessaire pour des particules de même nature engagées dans les liens d'un système atomique ou moléculaire, où elles occupent en quelque sorte le même volume de l'espace.

Nous avons ici déjà une importante différence avec le cas des particules de natures physiques différentes. En effet, pour des particules de natures différentes sans aucune interaction, nous pouvons considérer les particules isolément, l'emploi de l'espace de configuration étant toujours facultatif. Au contraire pour des particules de même nature, à cause de l'impossibilité de suivre leurs individualités quand leurs zones de localisation empiètent ou ont empiété, l'emploi de l'espace de configuration et des solutions symétriques ou antisymétriques est toujours obligatoire dans le cas général. Néanmoins dans le cas où les particules sont sans interaction, on pourrait encore admettre que la particule localisée en M était celle qui primitivement était dans A et que la particule localisée en N était celle qui primitivement était dans B (*fig. 11*), mais ceci devient tout à fait impossible s'il y a des interactions, cas dont nous allons maintenant nous occuper.

3. Système formé de deux particules de même nature interagissantes. — Au paragraphe précédent, nous avons supposé que nos deux particules de même nature n'exerçaient pas l'une sur l'autre d'interaction. Si, au contraire, elles sont susceptibles d'exercer l'une sur l'autre une interaction fonction de leur distance, il pourra y avoir entre elles des phénomènes de choc au sens large du mot et, en ce cas, si l'on part d'une forme initiale de la fonction Ψ qui soit symétrique ou antisymétrique par rapport aux deux particules, on aura, après le choc une forme beaucoup plus compliquée du Ψ

qui traduira tous les résultats possibles du choc. Mais il existe un théorème général dont nous donnerons la démonstration un peu plus loin d'après lequel, si la fonction d'onde Ψ est initialement symétrique, elle reste symétrique après l'interaction et, si cette fonction est initialement antisymétrique, elle est encore antisymétrique après l'interaction : en d'autres termes, l'évolution du système définie par son équation d'ondes respecte le caractère initial de symétrie ou d'antisymétrie de la fonction d'onde. C'est ce théorème qui permet de considérer la symétrie ou l'antisymétrie des fonctions d'onde comme une propriété caractéristique et permanente liée à la nature physique des particules.

Étudions maintenant de plus près l'effet de l'interaction entre les deux particules de même nature. Supposons d'abord que nous puissions négliger en première approximation l'interaction des deux particules et que ces deux particules se trouvant alors soumises uniquement à un même champ extérieur aient une suite d'états stationnaires possibles, suite qui est la même pour chacune des particules en raison de leur identité. Soient Ψ_1, Ψ_2, \dots les fonctions propres, E_1, E_2, \dots les valeurs propres pour l'une et l'autre particule. On peut réaliser pour le système des deux particules un état d'énergie globale $E_i + E_k$ de deux façons différentes, soit en supposant la première particule dans l'état E_i et la seconde dans l'état E_k , soit en supposant la première particule dans l'état E_k , et la seconde dans l'état E_i . L'état global du système est représenté dans le premier cas par la fonction d'onde $\Psi = \Psi_i(1) \Psi_k(2)$ où 1 et 2 représentent respectivement x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 ; le second cas correspond au contraire à la fonction d'onde $\Psi_i(2) \Psi_k(1)$. Donc, à la valeur propre $E_i + E_k$ du système correspondent les deux fonctions propres linéairement indépendantes $\Psi_i(1) \Psi_k(2)$ et $\Psi_i(2) \Psi_k(1)$. Il y a donc une dégénérescence d'un type particulier due uniquement à l'identité de nature des deux particules, à la possibilité de les échanger sans rien changer : on lui donne le nom de « dégénérescence d'échange ». Notons que les deux fonctions d'onde $\Psi_i(1) \Psi_k(2)$ et $\Psi_i(2) \Psi_k(1)$ sont normées et orthogonales puisque tous les Ψ_i le sont.

Maintenant nous devons tenir compte dans l'Hamiltonien du système d'un terme d'interaction entre les deux particules : nous supposons toujours que ce terme d'interaction ne dépend que

de la distance des deux particules, c'est-à-dire est une fonction symétrique de ces particules. Nous allons chercher à appliquer la méthode de perturbations exposée au chapitre précédent.

Nous devons nous demander tout d'abord quelles sont les deux combinaisons linéaires des fonctions $\Psi_i(1)\Psi_k(2)$ et $\Psi_i(2)\Psi_k(1)$ que nous devons prendre comme approximations d'ordre zéro dans notre calcul de perturbation. Nous pouvons voir aisément que ce sont les deux combinaisons $\Psi_i(1)\Psi_k(2) \pm \Psi_i(2)\Psi_k(1)$ qui nous sont déjà familières. D'après l'équation (37) du chapitre précédent, il suffit de prouver que l'on a

$$(11) \quad \int [\Psi_i(1)\Psi_k(2) \pm \Psi_i(2)\Psi_k(1)]^* V [\Psi_i(1)\Psi_k(2) \mp \Psi_i(2)\Psi_k(1)] d\tau = 0,$$

V étant l'énergie d'interaction fonction seulement de la distance r_{12} des deux particules, car alors la matrice V à 2 lignes et 2 colonnes correspondant aux fonctions propres de la valeur propre $E_i + E_k$ sera diagonale. Or, la formule (11) est facile à vérifier. Prenons par exemple les signes supérieurs. Le premier et le deuxième facteur sous le signe d'intégration sont alors symétriques, tandis que le troisième est antisymétrique. Donc, si nous permutons dans l'intégrale les indices 1 et 2, celle-ci doit changer de signe; mais permuter les indices 1 et 2 dans l'intégrale revient seulement à changer le nom des variables d'intégration, ce qui ne peut pas modifier la valeur de l'intégrale. Par cette permutation l'intégrale doit donc à la fois changer et ne pas changer de signe, et ceci n'est possible que si elle est nulle. On démontrerait de même que la formule (11) est vérifiée quand on y prend les signes inférieurs.

Les deux fonctions propres normées à l'approximation zéro adaptée à la perturbation due à l'interaction des deux particules sont donc

$$(12) \quad \begin{cases} \Psi_+ = \frac{\Psi_i(1)\Psi_k(2) + \Psi_i(2)\Psi_k(1)}{\sqrt{2}}, \\ \Psi_- = \frac{\Psi_i(1)\Psi_k(2) - \Psi_i(2)\Psi_k(1)}{\sqrt{2}}. \end{cases}$$

Les perturbations au premier ordre de l'énergie correspondant à

ces deux états sont, d'une part

$$\begin{aligned}
 (13) \quad E_+^{(1)} &= \int \Psi_+^* V \Psi_+ d\tau \\
 &= \int \frac{|\Psi_i(1)|^2 |\Psi_k(2)|^2 + |\Psi_i(2)|^2 |\Psi_k(1)|^2}{2} V d\tau \\
 &\quad + \int \frac{\Psi_i^*(1) \Psi_k^*(2) \Psi_i(2) \Psi_k(1) + \text{quantité conjuguée}}{2} V d\tau,
 \end{aligned}$$

ou encore en posant

$$\begin{aligned}
 (14) \quad C &= \frac{1}{2} \int [|\Psi_i(1)|^2 |\Psi_k(2)|^2 + |\Psi_i(2)|^2 |\Psi_k(1)|^2] V d\tau \\
 &= \int |\Psi_i(1)|^2 |\Psi_k(2)|^2 V d\tau
 \end{aligned}$$

et

$$(15) \quad A = \mathcal{R} \int \Psi_i^*(1) \Psi_k^*(2) V \Psi_i(2) \Psi_k(1) d\tau,$$

$$(16) \quad E_+^{(1)} = C + A,$$

et, d'autre part,

$$\begin{aligned}
 (17) \quad E_-^{(1)} &= \int \Psi_-^* V \Psi_- d\tau \\
 &= \int \frac{|\Psi_i(1)|^2 |\Psi_k(2)|^2 + |\Psi_i(2)|^2 |\Psi_k(1)|^2}{2} V d\tau \\
 &\quad - \int \frac{\Psi_i^*(1) \Psi_k(2) V \Psi_i(2) \Psi_k(1) + \text{quantité conjuguée}}{2} V d\tau
 \end{aligned}$$

ou

$$(18) \quad E_-^{(1)} = C - A.$$

Le terme C est celui qui existerait seul s'il n'y avait pas de dégénérescence d'échange. Le terme A, caractéristique de cette dégénérescence, est nommé le terme d'énergie d'échange : il est lié à l'échange possible des deux corpuscules comme cela se voit sur sa définition (15). Si les deux formes, symétrique et antisymétrique, de la fonction d'onde étaient toutes deux admissibles pour une même particule (et nous verrons que cela a effectivement lieu pour les particules à spin si l'on définit la symétrie comme nous l'avons fait jusqu'ici, c'est-à-dire sans tenir compte des spins), une démonstration faite à la fin du chapitre précédent nous montrerait que la probabilité de trouver la première particule dans l'état E_i par exemple, et la seconde dans l'état E_k (l'énergie total étant $E_i + E_k$)

fluctue avec la fréquence $\frac{1}{h}(E_+^{(1)} - E_-^{(1)}) = \frac{2A}{h}$, fréquence double de celle qui correspond par la relation de Planck à l'énergie d'échange A. Toutefois, ici cette interprétation est d'ordre purement analytique, puisqu'il est expérimentalement impossible d'affirmer si c'est la première particule qui est trouvée dans l'état E_i et la seconde dans l'état E_k : autrement dit, les fluctuations d'échange sont inobservables à cause de l'indiscernabilité des particules.

L'existence de l'énergie d'échange est extrêmement importante car elle montre que la possibilité d'échange du rôle de deux particules de même nature se traduit par une modification des valeurs propres, c'est-à-dire par des phénomènes parfaitement observables. Nous verrons que la stabilité de la molécule d'hydrogène (et plus généralement des molécules homopolaires) repose sur l'existence de l'énergie d'échange.

Il y a une remarque importante à faire au sujet de l'énergie d'échange. Si les fonctions $\Psi_i(xyz)$ et $\Psi_k(xyz)$ de l'approximation d'ordre zéro sont telles que pour aucun point xyz elles ne soient toutes deux différentes de zéro, l'intégrale A est évidemment nulle. Ceci vient dire que l'énergie d'échange est nulle si pour les états $\Psi_i(1)\Psi_k(2)$ et $\Psi_i(2)\Psi_k(1)$ ou les combinaisons linéaires de ces états, il n'y a aucun point de l'espace où les deux particules puissent se trouver à la fois. L'énergie d'échange n'est donc différente de zéro que s'il y a empiètement des zones de localisation possible pour les deux particules. Comme l'impossibilité de suivre l'individualité de chaque particule, l'existence de l'énergie d'échange est donc liée à cet empiètement.

Considérons par exemple deux centres de force identiques fixes N et N' autour de chacun desquels gravite une particule (P et P'). P et P' sont supposées de même nature. Soit C une cloison imperméable aux particules P et P' placée entre N et N' (*fig. 12*). Alors P peut posséder des états stationnaires autour de N et P' autour de N' sans qu'il puisse y avoir empiètement des ondes Ψ stationnaires correspondantes, ni par suite des zones de localisation possible. S'il y a une interaction entre P et P', les perturbations du premier ordre en énergie $E_+^{(1)}$ et $E_-^{(1)}$ sont égales toutes deux à C puisque l'énergie d'échange A est nulle. Dans ce

cas l'interaction ne lève donc pas la dégénérescence d'échange et rien ne nous oblige à prendre comme fonction d'onde $\Psi_i(1)\Psi_k(2) \pm \Psi_i(2)\Psi_k(1)$ plutôt que les fonctions d'onde dissymétriques telles que $\Psi_i(1)\Psi_k(2)$, ce qui veut dire que l'on peut ici traiter le problème en conservant l'individualité des particules, puisque la particule qui est à droite de C au début reste forcément à droite de C et inversement. L'énergie d'échange disparaît donc quand il y a possibilité de suivre l'individualité des particules. De ce qui précède, résulte que, pour qu'il soit *nécessaire* d'abandonner l'individualité des particules et d'employer uniquement les fonctions d'onde symétriques ou antisymétriques, il faut qu'il y ait à la fois *interaction et empiètement des régions de présence possible*, c'est-à-dire que l'énergie d'échange A soit différente de zéro.

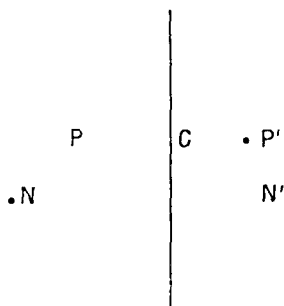


Fig. 12.

Si l'on parvient à tirer un jour complètement au clair cette notion assez mystérieuse d'énergie d'échange, il faudra, pour le faire, certainement tenir compte de la remarque précédente.

Toutes les considérations que nous venons d'exposer concernent le cas très particulier d'un système de deux particules de nature physique identique. Elles ont l'intérêt de nous avoir clairement montré tout un ensemble de circonstances nouvelles qui se présentent en raison de l'identité de nature des deux particules et de l'impossibilité de suivre constamment leur individualité, du moins quand il y a empiètement de leurs zones de localisation possible. Nous allons maintenant étudier le cas général d'un système contenant un nombre quelconque de particules de même nature et montrer que l'on retrouve toujours les mêmes circonstances que

dans le cas de deux particules. Chemin faisant, nous ferons certaines démonstrations générales qui justifieront quelques affirmations contenues dans l'exposé précédent.

4. Systèmes contenant un nombre quelconque N de particules identiques. — Nous allons maintenant considérer un système contenant N particules de même nature physique. Naturellement dans ce système peuvent aussi se trouver d'autres particules de nature différente, mais nous ne préciserons rien sur ces autres particules, dont la présence ne modifierait aucunement les raisonnements que nous allons faire, et nous écrirons la fonction d'onde Ψ sous la forme $\Psi(x_1 \dots x_N, t)$ sans même inscrire les coordonnées des autres particules, s'il y en a, car cela ne ferait qu'allonger inutilement l'écriture. Nous emploierons généralement une notation abrégée en écrivant $\Psi(1, 2, \dots, N, t)$, où 1 représente l'ensemble des coordonnées x_1, y_1, z_1 , etc.

Nous dirons qu'une fonction des $3N$ coordonnées de N particules de même nature est symétrique par rapport à toutes ces particules si, quand on permute le rôle de deux quelconques d'entre elles, la fonction ne change pas, c'est-à-dire si l'on a $f(1, \dots, i, \dots, k, \dots, N) = f(1, \dots, k, \dots, i, \dots, N)$ pour tout i et tout k . De même, nous dirons qu'une fonction des $3N$ coordonnées de N particules semblables est antisymétrique par rapport à toutes ces particules si, quand on permute le rôle de deux quelconques des particules, la fonction garde sa valeur absolue en changeant de signe, c'est-à-dire si l'on a

$$f(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots, N) = -f(1, \dots, k, \dots, i, \dots, N)$$

pour tout i et tout k .

L'opérateur Hamiltonien du système peut être considéré comme une certaine fonction des $3N$ coordonnées des N particules. Il se compose, nous le savons, de trois parties : 1° la partie cinétique qui est ici

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2),$$

où m est la masse commune des N particules de natures iden-

tiques et où

$$p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2 = -\frac{h^2}{4\pi^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right);$$

2° la partie venant de l'énergie potentielle due au champ extérieur, s'il en existe. Comme l'action du champ extérieur sur des particules identiques est la même, cette partie potentielle de l'Hamiltonien est de la forme

$$\sum_i^N \mathfrak{V}(x_i, y_i, z_i),$$

\mathfrak{V} étant la même fonction dans tous les termes de la somme;

3° les termes d'interaction qui sont de la forme

$$\sum_{i \neq j} \mathfrak{V}_{ij}(r_{ij}) = \sum_{i \neq j} \mathfrak{V}'(r_{ij}),$$

\mathfrak{V}' étant la même fonction dans tous les termes de la somme. Au total, on a donc

$$(19) \quad H = \frac{1}{2m} \sum_i^N (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + \sum_i \mathfrak{V}(x_i, y_i, z_i) + \sum_{i \neq j} \mathfrak{V}'(r_{ij}).$$

Il est alors évident que si nous permutons deux quelconques des particules de même nature, c'est-à-dire deux quelconques des indices i et k dans les sommes Σ , H n'est pas modifié. L'opérateur Hamiltonien est donc symétrique par rapport aux N particules, car on a $H(1, \dots, i, \dots, k, \dots, N) = H(1, \dots, k, \dots, i, \dots, N)$ pour tout i et tout k . Cette symétrie de l'Hamiltonien est à la base de toute la théorie qui va suivre.

Soit maintenant $\Psi(1, 2, \dots, N)$ une certaine solution de l'équation d'ondes du système (où nous avons omis la variable t). Cette fonction satisfait par définition à l'équation

$$(20) \quad \frac{\partial}{\partial t} \Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{2\pi i}{h} H(1, 2, \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N).$$

Permutons d'une manière quelconque le rôle des N particules : nous passerons ainsi de la fonction $\Psi(1, 2, \dots, N)$ à une fonction $\Psi(i, k, \dots)$ dans laquelle les arguments $1, 2, \dots, N$ représentant chacun l'ensemble des trois coordonnées d'une particule

sont rangés dans un ordre différent. Nous pouvons représenter cette nouvelle fonction par le symbole $P\Psi(1, 2, \dots, N)$, P symbolisant une certaine permutation opérée sur les nombres 1, 2, ..., N . La symétrie de l'Hamiltonien nous permet alors de démontrer l'important théorème suivant :

THÉORÈME. — *Si $\Psi(1, 2, \dots, N)$ est une solution de l'équation d'ondes du système, la fonction $P\Psi(1, 2, \dots, N)$ en est également solution, quelle que soit la permutation P .*

En effet, si dans l'équation (20) nous opérons la permutation P sur les variables 1, ..., N , nous obtiendrons encore une équation vérifiée, puisque nous aurons tout simplement changé le nom des variables. Cette équation est

$$(21) \quad \frac{\partial}{\partial t} P\Psi(1, \dots, N) = \frac{2\pi i}{h} PH\Psi(1, \dots, N),$$

la permutation du second membre s'appliquant à chacun des facteurs H et Ψ . A cause de la symétrie de H , on a

$$PH(1, \dots, N) = H(1, \dots, N),$$

d'où

$$(22) \quad \frac{\partial}{\partial t} P\Psi(1, \dots, N) = \frac{2\pi i}{h} HP\Psi(1, \dots, N).$$

On en conclut en passant qu'en vertu de la symétrie de H , on peut poser la relation entre opérateur

$$(23) \quad PH \equiv HP.$$

C'est cette relation (23) que M. Dirac traduit en disant que « les permutations sont des constantes du mouvement ». En effet, (23) montre que les permutations P satisfont à la définition des intégrales premières.

L'équation (22) exprime que $P\Psi(1, \dots, N)$ est solution de l'équation des ondes, ce qui démontre le théorème énoncé.

En particulier, si $\Psi(1, \dots, N)$ est une certaine fonction propre Ψ_j du système supposé isolé, on a

$$(24) \quad H(1, \dots, N) \Psi_j(1, \dots, N) = E_j \Psi_j(1, \dots, N)$$

et, d'après le théorème qui vient d'être démontré, on a aussi,

quelle que soit P ,

$$(25) \quad H(1, \dots, N) P \Psi_j(1, \dots, N) = E_j P \Psi_j(1, \dots, N).$$

Donc $P \Psi_j(1, \dots, N)$ est aussi fonction propre pour la même valeur propre E_j , quelle que soit P .

Si aucune valeur propre de H n'était dégénérée, on en conclurait que Ψ_j est soit symétrique, soit antisymétrique; car si E_j est une valeur propre simple, on a une seule fonction propre correspondante et, par suite, $P \Psi_j(1, \dots, N)$ doit être proportionnelle à $\Psi_j(1, \dots, N)$. On a donc, A étant une constante,

$$(26) \quad P \Psi(1, \dots, N) = A \Psi(1, \dots, N).$$

Comme H est un opérateur réel, ses fonctions propres pour une valeur propre simple peuvent être supposées réelles (car on peut prendre égal à 1 le facteur e^{iz} que la normalisation laisse arbitraire). Alors, Ψ_j étant réel, $P \Psi_j$ l'est évidemment aussi et il en est de même de A . Mais nous avons

$$(27) \quad \int |\Psi_j|^2 dx_1 \dots dz_N = \int |P \Psi_j|^2 dx_1 \dots dz_N,$$

car la valeur d'une intégrale définie ne dépend pas du nom que l'on donne aux variables. En remplaçant dans (27) $P \Psi$ par sa valeur (26), on trouve (A étant réel) $A^2 = 1$ et, par suite,

$$(28) \quad A = \pm 1,$$

d'où, par (26),

$$(29) \quad P \Psi_j(1, \dots, N) = \pm \Psi_j(1, \dots, N).$$

Si l'on prend pour la permutation P celle qui correspond au simple échange des particules i et k , on voit que *pour* E_j *non dégénéré*, Ψ_j est nécessairement soit symétrique, soit antisymétrique pour l'échange des particules i et k . Il en résulte aisément que Ψ_j est alors symétrique ou antisymétrique par rapport à l'ensemble des particules de même nature du système. En effet, pour permuer les deux particules l et m , nous pouvons d'abord permuer l et i d'une part, k et m d'autre part, puis permuer i et k et enfin permuer à nouveau i et l d'une part, k et m d'autre part suivant le schéma

$$\begin{aligned} & \dots i \dots k \dots l \dots m \dots \rightarrow \dots l \dots m \dots i \dots k \dots \rightarrow \\ & \rightarrow \dots l \dots m \dots k \dots i \dots \rightarrow \dots i \dots k \dots m \dots l \dots \end{aligned}$$

De ces cinq permutations successives ainsi effectuées pour arriver à permuter l avec m , deux sont des échanges simples de i et de l et deux des échanges simples de k et de m . Or, d'après ce qui fut démontré plus haut, chacun de ces échanges simples a pour effet de multiplier Ψ_j par ± 1 , de sorte qu'au total ces quatre échanges simples ne modifient pas Ψ_j . Finalement on voit que l'échange de l et de m produit sur Ψ_j le même effet que l'échange de i et de k . Comme i, k, l, m sont quelconques, on voit que Ψ_j est nécessairement soit symétrique, soit antisymétrique pour tout échange des particules de même nature.

En résumé, *si les valeurs propres de H étaient toutes simples*, toute fonction propre serait soit symétrique, soit antisymétrique. Mais, à l'approximation zéro, quand on néglige les interactions entre particules, il y a toujours des valeurs propres multiples dues à la dégénérescence d'échange. Le résultat précédent n'est donc pas immédiatement applicable en général à cause des dégénérescences. Il est cependant valable dans le cas, précédemment étudié, d'un système formé de *deux* particules de même nature. En effet, dans ce cas, l'interaction entre les particules lève en général la dégénérescence d'échange. Les valeurs propres doubles se dédoublent sous l'action de la perturbation comme nous l'avons vu dans le dernier paragraphe, et les fonctions propres correspondant à ces valeurs propres dédoublées sont soit symétriques, soit antisymétriques en vertu des raisonnements précédents. Si nous faisons tendre vers zéro l'interaction des particules d'une façon continue, les fonctions propres conservent leurs caractères de symétrie ou d'antisymétrie et à la limite, quand les valeurs propres dédoublées viennent se confondre, les fonctions propres viennent se raccorder avec les fonctions propres de l'approximation zéro qui doivent donc être aussi soit symétriques, soit antisymétriques. Nous avons vu que les fonctions propres de l'approximation zéro adaptées à la perturbation créée par l'interaction sont :

$$\Psi_A(1) \Psi_B(2) \pm \Psi_B(1) \Psi_A(2).$$

Nous trouvons donc finalement le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Pour les systèmes contenant deux particules de même nature physique, toutes les fonctions propres sont soit*

symétriques, soit antisymétriques par rapport à ces deux particules (à condition de choisir convenablement les fonctions propres correspondant aux valeurs propres dégénérées).

Ce théorème ne s'étend pas au cas de $N > 2$, car alors l'interaction entre les particules ne lève jamais complètement la dégénérescence d'échange et le mode de raisonnement indiqué plus haut n'est plus valable. Dans ce cas général de $N > 2$, les fonctions propres symétriques et antisymétriques réunies ne forment plus un système « complet », nous le montrerons plus loin sur un exemple simple. En général, une fonction d'onde quelconque $\Psi(1, \dots, N)$ non seulement n'est ni symétrique, ni antisymétrique, mais n'est même pas développable en une somme de fonctions propres symétriques augmentée d'une somme de fonctions propres antisymétriques.

Néanmoins, on peut encore énoncer le résultat suivant : « pour un système de particules contenant plus de deux particules de même nature, il existe toute une suite de fonctions propres symétriques et toute une suite de fonctions propres antisymétriques par rapport à ces particules ».

En effet, soient E_j une valeur propre et $\Psi_j(1, 2, \dots, N)$ une fonction propre correspondante telle que

$$(30) \quad H(1, \dots, N) \Psi_j(1, \dots, N) = E_j \Psi_j(1, \dots, N).$$

Nous savons que toute fonction $P \Psi_j(1, \dots, N)$ est aussi fonction propre pour la valeur propre E_j : il en est donc de même de toute combinaison linéaire des $P \Psi_j(1, \dots, N)$ en comprenant dans les P la permutation identique $P = 1$, telle que

$$1 \Psi(1, \dots, N) = \Psi(1, \dots, N).$$

En particulier, on a une solution de la forme

$$(31) \quad \Psi^p = \sum_P P \Psi_j(1, \dots, N),$$

la sommation étant faite sur toutes les permutations P possibles, y compris la permutation identique. Cette fonction propre est visiblement symétrique, car elle contient toutes les variables $1, \dots, N$ symétriquement. On a donc ainsi, pour l'ensemble des valeurs

propres E_1, \dots, E_j, \dots un ensemble de fonctions propres symétriques $\Psi_1^{(s)}, \dots, \Psi_j^{(s)}, \dots$.

De même, on peut trouver de la façon suivante une fonction propre antisymétrique correspondant à la valeur propre E_j . On sait que les permutations de N objets, qui sont en nombre $N!$ se divisent en deux catégories contenant chacune $\frac{N!}{2}$ permutations, savoir : 1° les *permutations paires*, qui s'obtiennent en faisant un nombre pair d'échanges simples dans la suite $1, \dots, N$, la permutation identique étant rangée par définition dans cette catégorie (ce qui revient à ranger zéro parmi les nombres pairs); 2° les *permutations impaires*, qui s'obtiennent en faisant un nombre impair d'échanges simples dans la suite $1, \dots, N$. Formons alors la fonction propre

$$(32) \quad \Psi_j^{(a)} = \sum_P \pm P \Psi_j(1, \dots, N),$$

où les permutations paires sont affectées du signe $+$ et les permutations impaires du signe $-$. Il est facile de voir que $\Psi_j^{(a)}$ est antisymétrique, car si l'on échange le rôle de deux particules, l'ensemble des permutations P se change en lui-même, mais les permutations qui étaient paires deviennent impaires et inversement. La fonction obtenue à partir de $\Psi_j^{(a)}(1, \dots, N)$ par échange de deux particules aura la même expression que $\Psi_j^{(a)}$, mais avec le signe $+$ pour les permutations impaires et le signe $-$ pour les permutations paires : elle sera égale et de signe contraire, c'est-à-dire que l'on aura

$$(33) \quad \Psi_j^{(a)}(1 \dots i \dots k \dots N) = -\Psi_j^{(a)}(1 \dots k \dots i \dots N).$$

$\Psi_j^{(a)}$ est donc bien antisymétrique et, pour l'ensemble des valeurs propres E_1, \dots, E_j, \dots , nous avons bien un ensemble de fonctions propres antisymétriques $\Psi_1^{(a)}, \dots, \Psi_j^{(a)}, \dots$.

Comme exemple simple de ce qui précède, prenons le cas de $N=3$. Soit $\Psi_j(1,2,3)$ une fonction propre correspondant à une valeur propre E_j . Pour les trois objets $1, 2, 3$, nous avons $3! = 6$ permutations différentes dont 3 sont paires,

$$1, 2, 3; \quad 3, 1, 2; \quad 2, 3, 1;$$

et trois sont impaires,

$$1, 3, 2; \quad 2, 1, 3; \quad 3, 2, 1.$$

Nous avons donc, d'après les résultats démontrés, six fonctions propres correspondant à la valeur propre E_j , savoir

$$(34) \quad \begin{cases} \Psi_j(1, 2, 3); & \Psi_j(3, 1, 2); & \Psi_j(2, 3, 1); \\ \Psi_j(1, 3, 2); & \Psi_j(2, 1, 3); & \Psi_j(3, 2, 1). \end{cases}$$

Ces six fonctions (34) ne sont pas toujours linéairement indépendantes, mais nous avons toujours une combinaison linéaire qui est symétrique, savoir :

$$(35) \quad \Psi_j^{(s)}(1, 2, 3) = \Psi_j(1, 2, 3) + \Psi_j(3, 1, 2) + \Psi_j(2, 3, 1) \\ + \Psi_j(1, 3, 2) + \Psi_j(2, 1, 3) + \Psi_j(3, 2, 1)$$

et une combinaison linéaire antisymétrique, savoir :

$$(36) \quad \Psi_j^{(a)}(1, 2, 3) = \Psi_j(1, 2, 3) + \Psi_j(3, 1, 2) + \Psi_j(2, 3, 1) \\ - \Psi_j(1, 3, 2) - \Psi_j(2, 1, 3) - \Psi_j(3, 2, 1).$$

Mais, en général, on ne peut pas exprimer toutes les fonctions propres (34) à l'aide des deux seules combinaisons $\Psi_j^{(s)}$ et $\Psi_j^{(a)}$. L'ensemble des fonctions $\Psi_j^{(s)}$, même augmenté de l'ensemble des $\Psi_j^{(a)}$, ne forme donc pas un système complet de fonctions propres et une fonction d'onde Ψ quelconque, qui peut se développer suivant l'ensemble des fonctions propres de la forme (34), ne peut pas en général s'exprimer comme une somme de fonctions $\Psi_j^{(s)}$ augmentée d'une somme de fonctions $\Psi_j^{(a)}$. Cela n'est toujours possible que pour $N = 2$.

Nous pouvons maintenant préciser la forme des fonctions propres symétriques et antisymétriques dans le cas de N particules en interaction faible, si nous nous en tenons à l'approximation d'ordre zéro. Soient donc N particules dont nous négligeons l'interaction. Chacune de ces N particules de même nature placées dans le même champ extérieur sont susceptibles d'états stationnaires, que nous supposons non dégénérés correspondant à des valeurs propres $E_\alpha, E_\beta, E_\gamma, \dots$, avec des fonctions propres $\Psi_\alpha, \Psi_\beta, \Psi_\gamma, \dots$. Le système des N particules aura une valeur propre

$$(37) \quad E_j = \overbrace{E_\alpha + E_\beta + E_\gamma + \dots}^{N \text{ termes}},$$

qui pourra être réalisée par $N!$ répartitions des énergies individuelles E_α, E_β, \dots , entre les particules et à laquelle correspondront $N!$ fonctions propres en général linéairement indépendantes

$$\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2)\dots\Psi_\lambda(N), \quad \Psi_\alpha(2)\Psi_\beta(1)\dots\Psi_\lambda(N), \quad \dots$$

On obtiendra une solution symétrique en faisant la somme de ces fonctions propres. Quant à la solution antisymétrique, elle s'obtiendra en formant la combinaison

$$\sum_P \pm P \Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2)\dots\Psi_\lambda(N).$$

Or, on peut remarquer que cette combinaison peut s'écrire sous la forme d'un déterminant

$$(38) \quad \Psi_j^{(a)}(1, \dots, N) = \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(1) & \Psi_\alpha(2) & \dots & \Psi_\alpha(N) \\ \Psi_\beta(1) & \Psi_\beta(2) & \dots & \Psi_\beta(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_\lambda(1) & \Psi_\lambda(2) & \dots & \Psi_\lambda(N) \end{vmatrix},$$

car l'alternance des signes dans les termes du déterminant correspond exactement à la combinaison à former. Sur l'expression (38), on voit immédiatement que si deux ou plusieurs des états stationnaires $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ sont les mêmes, $\Psi_j^{(a)}$ est nul, car le déterminant a alors deux ou plusieurs lignes identiques. Tout état stationnaire possible devant correspondre à une fonction Ψ non nulle, nous parvenons à la conclusion suivante, dont nous verrons plus loin toute l'importance : « Dans un système contenant des particules de même nature, il ne peut exister d'état antisymétrique dans lequel deux ou plusieurs de ces particules sont dans le même état individuel ».

Remarquons en passant que, dans le cas de deux particules, nous avons trouvé des fonctions propres antisymétriques de la forme

$$\Psi_i(1)\Psi_k(2) - \Psi_i(2)\Psi_k(1),$$

qui sont bien égales aux déterminants

$$\begin{vmatrix} \Psi_i(1) & \Psi_i(2) \\ \Psi_k(1) & \Psi_k(2) \end{vmatrix}.$$

§. Théorème fondamental. Démonstration et conséquences. —

Nous sommes parvenus à cette conclusion que, pour un système de particules de natures identiques, tout au moins dans le cas général où N est supérieur à 2, il existe bien une suite de fonctions propres symétriques et une suite de fonctions propres antisymétriques, mais que l'ensemble de ces suites ne forme pas un système complet permettant d'exprimer n'importe quel Ψ . Dès lors, il pourrait sembler qu'il n'est pas légitime de fixer son attention uniquement sur les fonctions propres symétriques et antisymétriques, puisqu'elles ne permettent pas à elles seules d'exprimer un état quelconque du système. Mais il existe un théorème fondamental suivant lequel les états symétriques d'une part, les états antisymétriques d'autre part, jouissent de propriétés très particulières, permettant de leur attribuer une importance spéciale. Ce théorème est le suivant :

THÉORÈME. — *Si la fonction d'onde d'un système contenant des particules de même nature physique est initialement symétrique par rapport à toutes ces particules, elle reste ensuite symétrique; si elle est initialement antisymétrique, elle reste antisymétrique. Autrement dit, le caractère initial de symétrie ou d'antisymétrie de la fonction d'onde est respecté par l'évolution du système.*

Ce théorème fondamental résulte, comme les précédents, de la symétrie de l'Hamiltonien par rapport aux particules de même nature présentes dans le système. En effet, l'équation des ondes du système est

$$(39) \quad \frac{\partial}{\partial t} \Psi(1, 2, \dots, N; t) = \frac{2\pi i}{h} H(1, 2, \dots, N; t) \Psi(1, \dots, N; t).$$

Supposons qu'à l'instant initial t_0 , Ψ soit symétrique. H et $\Psi(t_0)$ étant symétriques, $H\Psi(t_0)$ l'est aussi et par suite, d'après (39), $\left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}\right)_{t=t_0}$ également. Or à l'instant $t_0 + dt$, on a, au premier ordre,

$$(40) \quad \Psi(t_0 + dt) = \Psi(t_0) + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}\right)_{t=t_0} dt.$$

Donc $\Psi(t_0)$ et $\left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}\right)_{t=t_0}$ étant symétriques, $\Psi(t_0 + dt)$ l'est aussi

En partant de l'instant $t_0 + dt$, on démontrera alors de la même façon que $\Psi(t_0 + 2dt)$ est symétrique et par récurrence que $\Psi(t_0 + n dt)$ l'est aussi. Finalement, on voit que, $\Psi(t_0)$ étant symétrique par hypothèse, à un instant ultérieur quelconque t , $\Psi(t)$ l'est aussi.

Si $\Psi(t_0)$ est antisymétrique, $\Pi\Psi(t_0)$ l'est aussi et il en est de même de $\left(\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right)_{t=t_0}$, d'après (39). On en conclut comme précédemment que $\Psi(t_0 + dt)$ est antisymétrique et l'on voit par récurrence que, $\Psi(t_0)$ étant antisymétrique par hypothèse, à un instant ultérieur quelconque t , $\Psi(t)$ le sera aussi. Le théorème fondamental se trouve ainsi démontré.

On peut déduire de ce théorème qu'un système parti d'un état symétrique ne peut passer qu'à d'autres états symétriques et qu'un système parti d'un état antisymétrique ne peut passer qu'à d'autres états antisymétriques. En effet, si le système est initialement dans un certain état stationnaire symétrique, sa fonction d'onde Ψ coïncidera à l'instant initial avec une certaine fonction propre symétrique. A un instant ultérieur t quelconque, la fonction Ψ étant restée symétrique d'après le théorème fondamental, son développement suivant les fonctions propres du système ne contiendra que les fonctions propres symétriques. Comme les coefficients de ce développement donnent (par le carré de leur module) les probabilités des états possibles du système à l'instant t , on voit que le système ne peut passer de l'état symétrique initial qu'à un autre état symétrique. On démontrerait de même que, si l'état initial était antisymétrique, le système ne peut passer qu'à d'autres états antisymétriques. La transition d'un état stationnaire à un autre correspondant à une « combinaison » au sens du principe de combinaison de Ritz, on peut dire que les états symétriques ne peuvent se « combiner » qu'avec des états symétriques, et les états antisymétriques qu'avec des états antisymétriques.

Ainsi, bien que dans le cas général, les fonctions propres d'un système contenant des particules de même nature ne soient ni symétriques, ni antisymétriques et que par suite une fonction d'onde Ψ quelconque du système ne puisse se développer suivant un système complet de telles fonctions, néanmoins il existe un ensemble de fonctions propres symétriques et un ensemble de

fonctions propres antisymétriques et chacun de ces deux ensembles forme une sorte de système fermé possédant son autonomie, en ce sens qu'une fonction d'onde Ψ initialement représentable par un développement où ne figurent que des fonctions propres symétriques reste toujours représentable par un tel développement et qu'une fonction Ψ initialement représentable par un développement où ne figurent que des fonctions propres antisymétriques reste toujours exprimable de cette façon. Nous voyons donc que si, à un instant donné, pour un certain type physique de particules, toutes les fonctions d'onde Ψ se trouvaient être symétriques (ou antisymétriques), elles se trouveraient toujours par la suite être toutes symétriques (ou antisymétriques). Ainsi, il est permis de supposer que, pour chaque type de particule, nous ne puissions rencontrer, par suite d'une loi de la nature, que des fonctions d'onde symétriques ou bien que des fonctions d'onde antisymétriques. En adoptant cette hypothèse, on introduit naturellement un principe nouveau, qui est tout à fait étranger aux postulats sur lesquels nous avons fait reposer jusqu'ici la nouvelle Mécanique. Ce principe n'est aucunement une conséquence des lois générales de la Mécanique ondulatoire, mais les théorèmes précédents montrent qu'il est compatible avec elles. C'est naturellement à l'expérience qu'il appartient de nous dire si l'introduction de ce principe nouveau est justifiée.

Or, il résulte clairement des résultats expérimentaux que, pour chaque type de particule, les fonctions d'onde sont toujours soit symétriques, soit antisymétriques. Ainsi les photons, les particules α et un certain nombre de noyaux atomiques n'ont que des états symétriques, alors que les électrons, les protons et d'autres noyaux atomiques n'ont que des états antisymétriques. Il en résulte de grandes différences entre les propriétés statistiques des deux catégories de particules. Pour les particules à états symétriques, rien ne s'oppose à ce qu'un nombre quelconque des particules se trouvent dans le même état individuel; on devra donc développer les propriétés statistiques des ensembles de telles particules en tenant compte de l'impossibilité de les discerner l'une de l'autre, mais sans imposer aucune restriction au nombre des particules qui peuvent se trouver dans le même état individuel; on aboutit ainsi à la statistique de Bose-Einstein qui est valable

par exemple pour les photons et conduit à la loi de Planck pour le rayonnement noir. Pour les particules à fonctions d'onde antisymétriques, il faut tenir compte du fait signalé plus haut que deux de ces particules ne peuvent se trouver dans le même état individuel; on devra donc alors développer la statistique non seulement en tenant compte de l'impossibilité de discerner les particules, mais aussi en limitant à une le nombre des particules qui peuvent se trouver dans chaque état individuel: on obtient ainsi la statistique dite de Fermi-Dirac qui, appliquée aux électrons, conduit notamment à expliquer les propriétés des électrons de conductibilité dans les métaux ⁽¹⁾.

Chaque catégorie physique de particules est donc caractérisée par le fait d'avoir toujours des fonctions d'onde symétriques ou des fonctions d'onde antisymétriques, et nous venons d'indiquer « en gros » comment les particules réelles se partagent entre les deux types. Mais en réalité, pour énoncer correctement d'une façon générale les propriétés de symétrie ou d'antisymétrie des fonctions d'onde, il est nécessaire de faire intervenir un élément qui n'est pas contenu dans les équations de la Mécanique ondulatoire (telles que nous les avons écrites) et dont nous n'avons tenu aucun compte jusqu'ici: le « spin ». Pour arriver à une définition correcte de la symétrie et de l'antisymétrie des fonctions propres de l'électron et énoncer d'une manière précise le « principe d'exclusion de Pauli » qui traduit cette antisymétrie, il est absolument nécessaire de définir le spin et d'en tenir compte dans la spécification des états stationnaires. C'est ce que nous devons examiner maintenant, les considérations développées dans le présent chapitre n'étant valables rigoureusement que pour des particules dénuées de spin.

⁽¹⁾ Voir, par exemple, LÉON BRILLOUIN, *Les statistiques quantiques* (Collection des Conférences-Rapports), Presses Universitaires, t. 2.

CHAPITRE VIII.

ÉTUDE DES SYSTÈMES CONTENANT DES PARTICULES DE MÊME NATURE.

CAS DES PARTICULES DOUÉES DE SPIN.

1. Introduction du Spin. — L'étude des propriétés des particules matérielles, et en particulier celle des électrons, a amené les physiciens à reconnaître que les propriétés d'une particule matérielle n'étaient pas en général entièrement caractérisées par la valeur de sa masse et celle de sa charge électrique. Il faut y adjoindre un troisième élément, le « Spin », ou « moment de rotation propre » de la particule auquel est d'ailleurs lié un « moment magnétique propre ». En se servant des images classiques, on peut dire qu'il faut se figurer une particule telle qu'un électron non pas comme analogue à un globule d'électricité sans mouvement interne, mais plutôt comme analogue à un globule animé d'un mouvement d'ensemble autour de l'un de ses diamètres, rotation qui cause l'apparition d'un mouvement cinétique et d'un moment magnétique étroitement liés l'un à l'autre. Naturellement, cette représentation classique ne doit pas être prise à la lettre dans la théorie quantique : il faut la transposer comme toutes les autres représentations classiques.

Nous ne rappelons pas ici en détail toutes les raisons qui ont conduit à admettre l'existence du spin, telles que la complexité des structures fines des raies spectrales que ni la théorie quantique, ni la Mécanique ondulatoire ne peuvent expliquer, telles encore que la complication des effets Zeeman dits anormaux, telles enfin que la constatation des anomalies gyromagnétiques ⁽¹⁾. L'examen de tous ces faits auparavant inexplicables ont conduit

⁽¹⁾ Sur ces questions, on peut consulter le livre de l'auteur : *L'électron magnétique*, Hermann, Paris, 1934.

dès 1925 MM. Uhlenbeck et Goudsmit à admettre l'existence pour l'électron d'un moment cinétique et d'un moment magnétique propres. Pour pouvoir interpréter à l'aide de cette hypothèse les structures fines spectrales, les effets Zeeman anormaux et les anomalies gyromagnétiques, ils ont été conduits à supposer que, m et e étant la masse et la charge de l'électron, le moment magnétique propre avait pour l'électron la valeur quantique normale $\frac{eh}{4\pi mc}$ (ou magnéton de Bohr), tandis que le moment cinétique avait pour valeur $\frac{h}{4\pi}$, c'est-à-dire la moitié de l'unité quantique habituelle de moment cinétique $\frac{h}{2\pi}$. MM. Uhlenbeck et Goudsmit ont développé leur théorie dans le cadre semi-classique de l'ancienne théorie des quanta. Ensuite ces théories ont été étendues par MM. Thomas, Frenkel, etc. Mais déjà à cette époque l'ancienne théorie des quanta faisait place à la Mécanique ondulatoire et il y avait lieu de chercher à introduire le spin en Mécanique ondulatoire. La chose ne se fit pas sans quelques difficultés. M. Pauli est parvenu d'abord à une Mécanique ondulatoire de l'électron avec spin qui, bien que très intéressante, était encore incomplète et non relativiste. Guidé par cette tentative, M. Dirac a pu développer sa très remarquable Mécanique ondulatoire relativiste de l'électron à spin. Cette théorie permet de donner une définition du spin qui est en accord avec les idées générales de la nouvelle Mécanique et de plus d'exprimer d'une manière exacte comment le spin intervient dans la spécification des états de l'électron. Nous ne pouvons développer ici cette théorie de Dirac qui, d'ailleurs, ne s'applique qu'à l'électron. Nous allons exposer une théorie générale un peu schématique qui, sans préciser exactement l'intervention de spin dans les fonctions d'onde, permet néanmoins de tenir compte de son existence dans la définition des états symétriques et antisymétriques.

2. Représentation du spin en Mécanique ondulatoire des systèmes. — En Mécanique ondulatoire, le spin de l'électron doit être défini de la façon suivante : c'est un moment de rotation propre de l'électron qui, évalué autour d'une direction quelconque Oz ne peut avoir que l'une des valeurs $+\frac{h}{4\pi}$ et $-\frac{h}{4\pi}$.

L'état de l'électron est un cas pur pour le spin suivant Oz si dans cet état la composante Oz du spin a certainement soit la valeur $+\frac{h}{4\pi}$, soit la valeur $-\frac{h}{4\pi}$. Un état stationnaire de l'électron sera donc représenté par une fonction $\Psi_j(x, y, z; \sigma)$, où σ représente le spin et a l'une des deux valeurs $\pm \frac{h}{4\pi}$, fonction qui satisfait à l'équation

$$(1) \quad H(x, y, z; \sigma) \Psi_j = E_j \Psi_j,$$

$H(x, y, z; \sigma)$ étant l'Hamiltonien qui peut dépendre du spin σ . Les théories de Pauli et de Dirac dont nous avons parlé au dernier paragraphe, rentrent dans ce schéma général.

Plus généralement ⁽¹⁾, une particule douée de spin possédera une composante z de spin qui sera toujours un multiple entier de $\pm \frac{h}{4\pi}$. Un cas pur pour le spin sera réalisé pour les états tels que $\sigma = \pm n \frac{h}{4\pi}$, n étant un nombre entier pouvant prendre un certain nombre de valeurs. Un état stationnaire de la particule sera représenté par une fonction propre $\Psi_j(x, y, z; \sigma)$, où σ aura l'une des valeurs $\pm n \frac{h}{4\pi}$ et qui sera solution de (1).

Enfin, un système contenant N particules de même nature physique pour lesquelles on a $\sigma = \pm n \frac{h}{4\pi}$ avec certaines valeurs entières possibles de n aura des états stationnaires représentés par des fonctions propres de la forme $\Psi(x_1, y_1, z_1; \sigma_1; x_2, y_2, z_2; \sigma_2; \dots)$ que nous représenterons simplement par $\Psi(1, 2, \dots, N)$ en convenant pour l'instant de désigner par 1 l'ensemble des coordonnées d'espace et *du spin* de la première particule, par 2 l'ensemble des coordonnées d'espace et *du spin* de la seconde particule, etc. Dans Ψ_j , chacun des σ_i a l'une des valeurs $\pm n \frac{h}{4\pi}$ et l'on a

$$(2) \quad H(1, 2, \dots, N) \Psi_j = E_j \Psi_j,$$

H étant un opérateur s'exprimant à l'aide des coordonnées et des spins des N particules. Nous supposerons toujours que les inter-

⁽¹⁾ Sur la théorie générale du spin, on pourra consulter le livre de l'auteur, *Théorie générale des particules à spin*, Paris, Gauthier-Villars, 1943.

actions entre les N particules sont symétriques pour toutes ces particules, c'est-à-dire que les termes d'énergie potentielle figurant dans H ne changent pas quand on permute à la fois les coordonnées et les spins de deux particules.

On voit alors aisément que, si Ψ_j est une fonction propre de H correspondant à la valeur propre E_j , la fonction $P \Psi_j$, où P correspond à une permutation quelconque des N particules, est aussi une fonction propre pour la valeur propre E_j . On en conclut comme au dernier chapitre qu'il existe toute une suite de fonctions propres symétriques de la forme

$$(3) \quad \Psi_j^{(s)} = \sum_P P \Psi_j(1, 2, \dots, N),$$

la somme \sum_P portant sur toutes les permutations possibles des nombres $1, \dots, N$, y compris la permutation identique et qu'il existe aussi toute une suite de fonctions propres antisymétriques de la forme

$$(4) \quad \Psi_j^{(a)} = \sum_P \pm P \Psi_j(1, 2, \dots, N),$$

où la somme \sum_P s'étend à toutes les permutations y compris la permutation identique et où l'on prend pour chaque terme le signe $+$ ou le signe $-$ suivant que la permutation correspondante est paire ou impaire. A ces fonctions propres symétriques et antisymétriques, correspondent par définition des états symétriques et antisymétriques, mais un état stationnaire quelconque n'est en général ni symétrique, ni antisymétrique, ni même représentable comme une superposition d'états symétriques et d'états antisymétriques.

Dans le cas où l'on peut négliger, du moins en première approximation, les interactions entre les particules, les fonctions $\Psi_j^{(a)}$ sont ici encore exprimables sous la forme d'un déterminant

$$(5) \quad \Psi_j^{(a)} = \begin{vmatrix} \Psi_{\alpha}(1) & \Psi_{\alpha}(2) & \dots & \Psi_{\alpha}(N) \\ \Psi_{\beta}(1) & \Psi_{\beta}(2) & \dots & \Psi_{\beta}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{\lambda}(1) & \Psi_{\lambda}(2) & \dots & \Psi_{\lambda}(N) \end{vmatrix},$$

$\Psi_\alpha, \Psi_\beta, \dots, \Psi_\lambda$ étant les fonctions propres (compte tenu du spin) relatives aux états stationnaires individuels supposés non dégénérés et l'on voit encore sur l'expression (5) qu'il ne peut y avoir d'état antisymétrique où deux particules sont dans le même état individuel ($\Psi_f^{(n)}$ est nul si deux des $\alpha, \beta, \dots \lambda$ sont égaux).

On peut ici encore démontrer que les états symétriques d'une part, les états antisymétriques d'autre part, forment deux groupes autonomes. On part de l'hypothèse que l'équation d'ondes est de la forme

$$(6) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{h}{2\pi i} H \Psi,$$

H étant un opérateur Hamiltonien portant sur les coordonnées et sur les spins (dont la forme exacte n'est d'ailleurs pas connue aujourd'hui dans toute sa généralité). On démontrera alors facilement en s'appuyant sur la symétrie de l'opérateur H qu'une fonction Ψ primitivement symétrique reste toujours symétrique et qu'une fonction Ψ primitivement antisymétrique reste antisymétrique, la symétrie et l'antisymétrie étant, bien entendu, maintenant toujours définies en tenant compte du spin. On en conclut que les états symétriques ne peuvent se « combiner » qu'avec d'autres états symétriques et que les états antisymétriques ne peuvent se combiner qu'avec des états antisymétriques. Ces théorèmes nous autorisent à introduire un principe nouveau d'après lequel, pour les particules douées de spin, seuls sont réalisés soit les états symétriques, soit les états antisymétriques suivant la nature des particules considérées. Nous retrouvons ainsi le principe déjà introduit précédemment, mais avec cette importante modification que, pour l'énoncer d'une façon satisfaisante dans le cas des particules douées de spin, nous avons dû faire intervenir le spin dans la définition de la symétrie et de l'antisymétrie des fonctions d'onde.

Comme nous l'avons dit déjà, les électrons, les protons et certains noyaux d'atomes sont des particules à états exclusivement antisymétriques; les photons, les particules α et certains autres noyaux d'atomes sont des particules à états exclusivement symétriques. La raison pour laquelle tel ou tel genre de particules est du type symétrique ou au contraire du type antisymétrique semble

bien provenir de la constitution même de la particule, c'est-à-dire de la façon dont elle est formée par l'assemblage des corpuscules élémentaires (électrons, protons, neutrons, éventuellement neutrinos). La discussion complète de cette question ne pourrait se faire qu'en étudiant de près la constitution probable des divers noyaux d'atomes. Cette discussion nous entraînerait hors du cadre de cet Ouvrage, et d'ailleurs elle serait loin de pouvoir conduire aujourd'hui à des résultats certains. Néanmoins une idée générale paraît se dégager de nos connaissances actuelles : « Les corpuscules élémentaires seraient tous doués (comme l'électron) du spin $\pm \frac{h}{4\pi}$ et posséderaient exclusivement des états antisymétriques ; les particules complexes seraient à états symétriques ou à états antisymétriques suivant qu'elles seraient formées d'un nombre pair ou d'un nombre impair de corpuscules élémentaires ». Cette conclusion avait paru d'abord confirmée par le fait que les noyaux atomiques dont la charge électrique est un multiple pair de celle du proton suivent la statistique de Bose-Einstein, tandis que les noyaux atomiques dont la charge est un multiple impair de celle du proton suivent la statistique de Fermi-Dirac. Si, en effet, N_p désigne le nombre de protons contenus dans un noyau et N_e le nombre des électrons, et si e désigne la charge positive élémentaire (charge du proton), la charge totale du noyau considéré est évidemment

$$(7) \quad Ze = (N_p - N_e)e,$$

où Z est le « nombre atomique ». Si Z est pair, N_p et N_e sont soit tous deux pairs, soit tous deux impairs et $N_p + N_e$ est pair ; si Z est impair, N_p et N_e sont l'un pair et l'autre impair, et $N_p + N_e$ est impair. Les noyaux à Z pair contiennent donc un nombre total pair d'électrons et de protons, tandis que les noyaux à Z impair contiennent un nombre total impair d'électrons et de protons. Ensuite on s'aperçut que la règle reliant la nature de la statistique à la parité de Z n'était pas sans exception, ce qui constituait une difficulté. Aujourd'hui on peut lever cette difficulté en tenant compte de la présence des neutrons dans la structure des noyaux. Nous reviendrons plus tard sur ces questions ⁽¹⁾, mais pour l'ins-

(¹) Voir Chap. IX, à la fin du paragraphe 6.

tant nous admettrons que la symétrie ou l'antisymétrie des états d'un noyau est liée à la parité ou à l'imparité du nombre de corpuscules élémentaires qu'il contient.

Nous allons d'ailleurs justifier théoriquement la règle que nous venons d'admettre en démontrant le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Si une particule complexe est formée d'un nombre impair de corpuscules élémentaires à états antisymétriques, elle est elle-même à états antisymétriques. Si une particule complexe est formée d'un nombre pair de corpuscules élémentaires à états antisymétriques, elle est à états symétriques.*

Soient en effet deux particules identiques formées chacune par N corpuscules élémentaires à états antisymétriques. La fonction d'onde du système constitué par l'ensemble des deux particules sera $\Psi(1, 2, \dots, N; 1', 2', \dots, N')$, où les nombres $1, 2, \dots, N$ désignent les coordonnées et les spins des corpuscules constituant la première particule, tandis que les nombres $1', 2', \dots, N'$ désignent les coordonnées et les spins des corpuscules constituant la seconde particule. Les corpuscules 1 et $1'$, 2 et $2'$, \dots , N et N' respectivement sont de même nature, puisque les deux particules ont la même constitution. Maintenant, si nous permutons successivement 1 et $1'$, 2 et $2'$, \dots , N et N' , chacune de ces permutations simples change le signe de Ψ , puisque 1 et $1'$, 2 et $2'$, \dots sont des paires de corpuscules de nature identique à états antisymétriques. On a donc

$$(8) \quad \Psi(1, 2, \dots, N; 1', 2', \dots, N') = (-1)^N \Psi(1', 2', \dots, N'; 1, 2, \dots, N).$$

Nous voyons alors que, si N est pair, la permutation des deux particules $(1, 2, \dots, N)$ et $(1', 2', \dots, N')$ ne change pas la fonction d'onde du système et que, si N est impair, cette permutation change le signe de la fonction d'onde.

Il en résulte immédiatement que les particules envisagées, formées de N corpuscules élémentaires, quand elles figurent à plusieurs dans un même système, ont toujours une fonction d'onde antisymétrique si elles contiennent chacune un nombre impair de corpuscules et une fonction d'onde symétrique si

elles en contiennent un nombre pair. Le théorème est ainsi démontré ⁽¹⁾.

3. Cas particulier des électrons. Principe d'exclusion de Pauli.

— Nous allons maintenant fixer notre attention sur le cas très important des électrons. Dans l'état actuel de nos connaissances, nous devons considérer les électrons comme des corpuscules élémentaires possédant le spin $\pm \frac{h}{4\pi}$. Les considérations générales exposées plus haut nous conduisent donc à admettre que les systèmes formés d'électrons ne peuvent posséder que des états antisymétriques. Il en résulte, nous l'avons vu, que, quand dans un système formé d'électrons on peut attribuer au moins approximativement des états aux divers électrons, il ne pourra jamais y avoir deux électrons dans le même état.

Bien entendu, cet énoncé n'est valable que si l'on comprend le spin dans la spécification des états de l'électron. Sous cette forme, la nature antisymétrique des états électroniques conduit au « principe d'exclusion » dû à M. Pauli. Nous allons d'abord indiquer comment ce principe trouve sa justification expérimentale dans l'étude de la répartition des électrons dans l'atome.

Dans les atomes, les électrons se répartissent en un certain nombre de groupes que l'on nomme par ordre d'énergies de liaison décroissantes : électrons K, électrons L, électrons M, etc. D'après le schéma atomique de Bohr, l'arrachement par une cause extérieure d'un de ces électrons crée une « place libre » sur le niveau d'énergie où il était placé et met ainsi l'atome en état d'émettre une des raies de la série Röntgen correspondante. Si, par exemple, un électron L est arraché de l'atome par une cause extérieure, un électron atomique plus périphérique (M, N, ...) peut, d'après les idées de Bohr, venir prendre la place de l'électron arraché en perdant de l'énergie et l'énergie qu'il perd dans ce processus de transition est rayonnée sous forme d'un quantum d'énergie radiante dont la fréquence est celle d'une raie de la série L. Les diverses raies de la série L correspondent aux diverses transitions possibles

⁽¹⁾ On trouvera une démonstration plus approfondie de ce théorème dans l'ouvrage déjà cité : *De la Mécanique ondulatoire à la théorie du Noyau*, t. I, p. 90 et suiv.

des électrons périphériques vers la place inoccupée. Or, l'expérience prouve qu'à l'exception de la série K, toutes les séries Röntgen sont complexes, c'est-à-dire que leurs raies se répartissent en sous-séries. On est ainsi nécessairement amené à penser que les groupes d'électrons atomiques désignés par L, M, ..., se divisent en sous-groupes correspondant à des niveaux d'énergie voisins, mais un peu différents. On dit souvent que les électrons d'un même groupe forment une « couche » et l'on parle des électrons de la couche K, de la couche L, etc. En employant ce langage, on peut dire que la « couche » K est simple, mais que la « couche » L se subdivise en trois « niveaux » L_I , L_{II} et L_{III} , la « couche » M en cinq « niveaux » M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} , M_V , etc.

Pour pouvoir comprendre la structure et la stabilité de l'édifice des électrons dans l'atome, il est alors nécessaire d'admettre une sorte de « saturation » des niveaux et par suite des couches, c'est-à-dire d'admettre que pour chaque niveau il y a un nombre maximum d'électrons pouvant y trouver place. Si cela n'était pas, en effet, tous les électrons devraient dans l'état normal de l'atome se trouver sur le niveau de moindre énergie conformément au principe de Boltzmann : or, il n'en est certainement pas ainsi, comme le prouvent par exemple l'existence des propriétés périodiques des éléments le long de la série de Mendeleeff et l'étude des spectres Röntgen. La saturation des niveaux étant au contraire admise, on voit que, quand on passe d'un élément au suivant dans la liste de Mendeleeff, un électron supplémentaire vient s'ajouter à la structure de l'atome et ce nouveau venu doit se placer sur le niveau de plus faible énergie où il y a encore une place libre. En suivant ainsi pas à pas la complication progressive de l'édifice atomique à travers les quatre-vingt-douze éléments de la série de Mendeleeff, on doit pouvoir interpréter les variations pour l'ensemble des éléments de toutes les propriétés chimiques, optiques, Röntgen et même magnétiques. C'est ce que M. Bohr a très bien vu. Mais comme l'étude théorique *a priori* de la complication progressive des édifices atomiques au moyen de la Mécanique quantifiée est impossible, il a suivi, ainsi que ses imitateurs, la voie inverse : partant des données expérimentales sur les propriétés chimiques, optiques, Röntgen ou magnétiques des éléments, ils ont cherché comment les niveaux et les couches devaient successivement se

remplir d'électrons, au fur et à mesure que l'édifice atomique se complique, de façon à rendre compte des propriétés des divers éléments ⁽¹⁾.

Les efforts faits en ce sens, notamment par MM. Bohr, Stoner et Main Smith, ont abouti à préciser la répartition des électrons entre couches et niveaux et à fixer par suite le maximum d'électrons que chaque niveau peut porter.

Le dépouillement des spectres de rayons X a montré que l'on peut caractériser chaque niveau électronique dans l'atome par trois nombres n , l et j .

Le premier, le nombre quantique total n , peut prendre toutes les valeurs entières de $n = 1$ à $n = \infty$. Pour un n donné, l peut prendre les valeurs $0, 1, \dots, n - 1$; le nombre l est le nombre quantique azimutal que la théorie interprète comme mesurant en unités $\frac{h}{2\pi}$ le moment cinétique orbital de l'électron dans l'état considéré. Enfin, le nombre quantique j (ancien nombre quantique interne de Sommerfeld) peut, pour une valeur donnée de l , prendre les deux valeurs $l + \frac{1}{2}$ et $l - \frac{1}{2}$. La théorie permet aujourd'hui de l'interpréter comme donnant en unité $\frac{h}{2\pi}$ le moment cinétique total de l'électron, compte tenu de son spin, dans l'état considéré; en effet, ce moment total s'obtient en ajoutant au moment orbital l le moment propre de spin égal à $\pm \frac{1}{2}$. Notons que pour $l = 0$, j toujours positif n'a que la valeur $\frac{1}{2}$.

Le nombre quantique total n caractérise la « couche ». Ainsi pour la couche K : $n = 1$, pour la couche L : $n = 2$, pour la couche M : $n = 3$, etc. Les nombres quantiques l et j caractérisent les divers niveaux à l'intérieur des couches.

Pour la couche K ($n = 1$), on ne peut avoir que $l = 0$ et $j = \frac{1}{2}$; il y a donc un seul niveau K. Pour la couche L ($n = 2$), on peut avoir $l = 0$ et $j = \frac{1}{2}$, ou $l = 1$, $j = \frac{1}{2}$ ou encore $l = 1$, $j = \frac{3}{2}$; il y

⁽¹⁾ Voir notamment N. BOHR, *Les spectres et la structure de l'atome*, Hermann, Paris, 1923.

a donc trois niveaux L, savoir :

$$L_I \left(n = 1, l = 0, j = \frac{1}{2} \right);$$

$$L_{II} \left(n = 1, l = 1, j = \frac{1}{2} \right);$$

$$L_{III} \left(n = 1, l = 1, j = \frac{3}{2} \right).$$

De même, pour la couche M ($n = 3$), on trouve cinq niveaux, savoir :

$$M_I \left(n = 3, l = 0, j = \frac{1}{2} \right);$$

$$M_{II} \left(n = 3, l = 1, j = \frac{1}{2} \right);$$

$$M_{III} \left(n = 3, l = 1, j = \frac{3}{2} \right);$$

$$M_{IV} \left(n = 3, l = 2, j = \frac{3}{2} \right);$$

$$M_V \left(n = 3, l = 2, j = \frac{5}{2} \right);$$

On voit facilement que, d'une façon générale, pour une couche définie par le nombre entier n , il y a $1 + 2(n-1) = 2n-1$ niveaux différents, puisque le cas $l=0$ donne un seul niveau, tandis que les cas $l=1, \dots, n-1$ donnent chacun deux niveaux.

Maintenant se pose la question capitale : « Puisqu'il existe une saturation des niveaux, quel est le nombre maximum d'électrons que peut porter chaque niveau ? ». A cette question, les travaux de Bohr, Stoner, Main Smith, etc., ont permis d'apporter avec certitude la réponse suivante : « Le nombre maximum d'électrons qui peuvent trouver place sur le niveau d'énergie caractérisé par les trois nombres quantiques n, l, j est égal à $2j+1$ ». C'est là la *règle de Stoner*.

Or on savait, avant la découverte de la règle de Stoner, que la couche de nombre quantique total n porte $2n^2$ électrons (2 électrons K, 8 L, 18 M, etc.). Il est facile de vérifier que ce résultat est bien en accord avec la règle de Stoner, car d'après celle-ci le nombre total d'électrons sur la couche de nombre quantique total n

doit être

$$\begin{aligned}
 & 2 + \sum_{l=1}^{l=n-1} \left[2 \left(l + \frac{1}{2} \right) + 1 + 2 \left(l - \frac{1}{2} \right) + 1 \right] \\
 & = 2 + \sum_{l=1}^{l=n-1} (4l + 2) = 2 + \frac{4n(n-1)}{2} + 2(n-1) = 2n^2.
 \end{aligned}$$

Appliquée aux différents niveaux, la règle de Stoner aboutit au tableau suivant pour la répartition des électrons dans un atome donné :

Couches.	Niveaux.	Nombre d'électrons par niveau ($2j+1$).	Nombre total d'électrons par couche ($2n^2$).
K ($n=1$)	K $\left(1, 0, \frac{1}{2} \right)$	2	2
L ($n=2$)	L _I $\left(2, 0, \frac{1}{2} \right)$	2	8
	L _{II} $\left(2, 1, \frac{1}{2} \right)$	2	
	L _{III} $\left(2, 1, \frac{3}{2} \right)$	4	
M ($n=3$)	M _I $\left(3, 0, \frac{1}{2} \right)$	2	18
	M _{II} $\left(3, 1, \frac{1}{2} \right)$	2	
	M _{III} $\left(3, 1, \frac{3}{2} \right)$	4	
	M _{IV} $\left(3, 2, \frac{3}{2} \right)$	4	
	M _V $\left(3, 2, \frac{5}{2} \right)$	6	

Nous n'insisterons pas ici sur la manière dont, en étudiant le développement progressif du système des niveaux au cours de la série des éléments, on parvient à faire correspondre les étapes de ce développement avec les particularités chimiques, optiques ou magnétiques des éléments. Ce qu'il s'agit pour nous d'interpréter, c'est la règle de Stoner. Nous allons voir qu'elle s'explique par le principe de Pauli.

Considérons un atome et supposons qu'on puisse envisager isolément les divers électrons de cet atome. Soit $E(n, l, j)$ l'énergie quantifiée d'un de ces électrons définis par les trois nombres quantiques n, l, j . On peut facilement se rendre compte que la valeur propre $E(n, l, j)$ est dégénérée. Si, en effet, nous soumettons l'atome considéré à l'action d'un champ magnétique faible, la théorie quantique de l'effet Zeeman (que nous ne développerons pas ici) montre que la valeur propre $E(n, l, j)$ se décompose en $2j + 1$ valeurs propres distinctes

$$(9) \quad \begin{cases} E_n(n, l, j) = E(n, l, j) + m \frac{geH}{4\pi m_0 c} \\ (m = -j, -j+1, \dots, j-1, j); \end{cases}$$

g est le facteur de Landé, m_0 désignant ici la masse de l'électron. La formule (9) montre que la décomposition Zeeman est due à l'orientation quantifiée de l'atome par rapport à la direction du champ magnétique; le nombre quantique m , ou nombre quantique magnétique, mesure en unité $\frac{h}{2\pi}$ le moment cinétique total (spin compris) de l'électron dans la direction du champ magnétique H . Cette projection peut varier par valeurs demi-entières de $-j$ à $+j$, les valeurs extrêmes correspondant aux cas où le moment cinétique total est soit antiparallèle, soit parallèle à la direction du champ H . Ce qui nous intéresse ici, c'est de constater que le niveau d'énergie $E(n, l, j)$ est $2j + 1$ dégénéré et que, si la dégénérescence se trouve levée par exemple par l'action du champ magnétique extérieur H , on obtient $2j + 1$ valeurs propres distinctes, chacune caractérisée par quatre nombres quantiques n, l, j, m , tels que

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, \dots, \infty; & l &= 0, 1, \dots, n-1; & j &= l \pm \frac{1}{2}; \\ & & m &= -j, \dots, +j. \end{aligned}$$

Pour retrouver la règle de Stoner, il suffit d'admettre le principe d'exclusion de Pauli énoncé sous la forme suivante :

Principe d'exclusion. — Sur chaque niveau simple caractérisé par les quatre nombres quantiques n, l, j, m , il ne peut y avoir qu'un seul électron.

Si, en effet, on suppose l'atome plongé dans un champ magné-

tique qui lève la dégénérescence, les $2j + 1$ niveaux correspondant à une valeur déterminée des nombres n , l et j et aux $2j + 1$ valeurs possibles de m sont distincts et portent chacun un électron au maximum. Si le champ extérieur tend vers zéro, les $2j + 1$ niveaux distincts viennent se confondre en un seul niveau dégénéré d'énergie $E(n, l, j)$ qui porte $2j + 1$ électrons au maximum. On retrouve donc bien la règle de Stoner pour les atomes dans leur état non perturbé, et cette règle peut être considérée comme une conséquence du principe d'exclusion.

On peut énoncer le principe de Pauli en disant que la présence d'un électron sur un niveau non dégénéré *exclut* la présence de tout autre électron sur ce même niveau : d'où le nom donné au principe.

Remarquons que dans le cas du niveau K, on a

$$n = 1, \quad l = 0, \quad j = \frac{1}{2}, \quad m = \pm \frac{1}{2}.$$

Il y a deux électrons sur le niveau K, parce qu'il y a deux orientations possibles du spin.

4. Application du principe d'exclusion à un gaz d'électrons. — Nous venons de voir que le principe d'exclusion de Pauli pour les électrons est nécessaire pour expliquer l'édification et la stabilité des édifices atomiques. On peut dire que la structure de la série de Mendeleeff et tout l'ensemble des propriétés chimiques, optiques, Röntgen et magnétiques des éléments sont garants de l'exactitude de ce principe. Une autre preuve en sa faveur a été apportée par le succès de la nouvelle théorie électronique des métaux : elle a en effet montré la nécessité d'attribuer aux assemblées d'électrons la statistique de Fermi-Dirac, qui dérive du principe d'exclusion ou, ce qui revient au même, du fait que les électrons sont des corpuscules à fonctions d'onde antisymétriques. Pour préciser ce point, nous devons d'abord dire quelques mots de l'application du principe de Pauli à un gaz d'électrons.

Pour cela, considérons en premier lieu le cas schématique simple d'électrons assujettis à se mouvoir sur un axe Ox dans l'espace compris entre deux parois réfléchissantes P et P' normales à Ox .

Ces électrons possèdent (en dehors des chocs) des mouvements rectilignes et uniformes qu'on peut représenter par des ondes planes monochromatiques se propageant le long de Ox entre P et P' dans un sens ou dans l'autre. Comme la fonction d'onde Ψ correspondant à l'une de ces ondes doit être continue et qu'elle

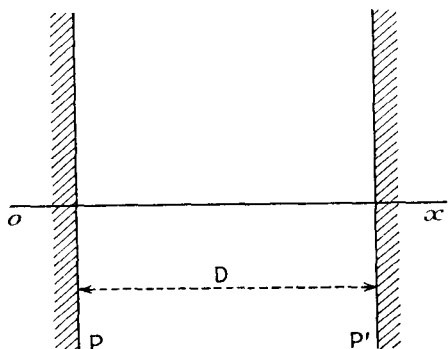


Fig. 13.

doit être nulle dans l'intérieur des parois P et P' , où par hypothèse les électrons ne peuvent pas pénétrer, il faut qu'elle devienne nulle à la surface de la paroi. Les états stationnaires des électrons considérés seront donc représentés par des ondes stationnaires dues à la superposition d'ondes planes se propageant en sens inverse le long de Ox et telles que la fonction d'onde soit nulle sur P et sur P' . Ceci n'est possible que pour les ondes stationnaires dont la longueur d'onde λ est reliée à la distance D des plans P et P' par la relation $D = n \frac{\lambda}{2}$, où n est un nombre entier.

La relation $\lambda = \frac{2D}{n}$ fournit donc la suite des états stationnaires possibles pour les électrons. Soit Ψ_n la fonction d'onde correspondant à l'état stationnaire défini par le nombre n . Pour pouvoir appliquer le principe d'exclusion, il est nécessaire, nous le savons, d'introduire le spin. Par rapport à une certaine direction de référence, Ox , par exemple, le spin a deux valeurs possibles $\pm \frac{h}{4\pi}$.

Donc à une fonction d'onde stationnaire Ψ_n correspondant à un des états stationnaires possibles défini sans tenir compte du spin, correspondent deux états stationnaires possibles définis en tenant

compte du spin. Dans chacun de ces états stationnaires définis en tenant compte du spin, le principe de Pauli nous apprend qu'il ne peut y avoir qu'un électron au maximum. Donc à chaque fonction d'onde stationnaire Ψ_n , ne peuvent correspondre que *deux* électrons au maximum.

Si maintenant nous considérons le cas le plus général d'un gaz d'électrons enfermé dans un récipient de forme quelconque à parois parfaitement réfléchissantes, les états stationnaires seront également définis par les ondes stationnaires qui peuvent s'établir dans le récipient et qui ont des nœuds sur les parois. Un calcul bien connu, développé par M. Jeans dans le cas d'une enceinte parallélépipédique et ensuite par M. Weyl pour des formes plus générales de l'enceinte, montre que le nombre des ondes stationnaires qui peuvent s'établir dans une enceinte de volume \mathcal{V} est ⁽¹⁾

$$(10) \quad n(\nu) d\nu = \frac{4\pi\nu^2 d\nu}{V^2 U} \mathcal{V},$$

V et U étant respectivement la vitesse de phase et la vitesse de groupe correspondant à la fréquence ν . Le nombre des états stationnaires, *spin compris*, qui sont possibles pour les électrons dans l'enceinte considérée, est donc

$$(11) \quad \mathcal{N}(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{V^2 U} \mathcal{V}.$$

En appliquant alors les méthodes générales de la Mécanique ondulatoire, compte tenu du principe d'exclusion, c'est-à-dire du fait qu'il ne peut y avoir plus d'un électron sur chaque état stationnaire défini avec intervention du spin, on arrive pour les électrons aux formules de la statistique de Fermi-Dirac.

Comme nous l'avons déjà dit, la validité de la statistique de Fermi-Dirac pour les électrons a permis d'améliorer beaucoup la théorie électronique des métaux. La théorie électronique des métaux, fondée par Drude et développée par Lorentz, admettait en effet que les propriétés conductrices des métaux s'expliquent par la présence dans les métaux d'électrons libres qui, s'étant affranchis

(1) Voir LÉON BRILLOUIN, *loc. cit.*, Chap. II.

des liens atomiques, s'y trouvaient former une sorte de gaz. En admettant qu'il y avait environ un électron libre par atome, on avait pu retrouver ainsi certaines propriétés caractéristiques des métaux, en particulier la loi de Wiedemann-Franz sur le rapport des conductibilités électriques et thermiques. Mais toute cette théorie se heurtait à une grosse difficulté en ce qui concernait les chaleurs spécifiques. Car, si l'on appliquait le théorème classique de l'équipartition de l'énergie aux atomes du métal, on trouvait un résultat généralement satisfaisant, mais il fallait négliger la présence des électrons libres, sans quoi on trouvait une chaleur spécifique beaucoup trop grande. Ainsi pour expliquer les propriétés de conductibilité des métaux, il fallait admettre l'existence dans les métaux d'un grand nombre d'électrons libres (environ 1 par atome), et pour expliquer la valeur des chaleurs spécifiques, il fallait supposer qu'il n'y avait pas d'électrons libres dans les métaux. Cette contradiction a été levée le jour où M. Sommerfeld a repris cette théorie des métaux en appliquant aux électrons libres la statistique de Fermi-Dirac au lieu de la statistique classique. En effet, avec la statistique de Fermi-Dirac, le théorème de l'équipartition de l'énergie n'est plus vrai d'une façon générale pour un gaz de particules soumis à cette statistique : il n'est plus vrai que pour des valeurs suffisamment petites par rapport à l'unité de la

quantité $\frac{N h^3}{(2\pi m k T)^2}$ dite « paramètre de dégénérescence », où N est

le nombre d'électrons par centimètre cube, h la constante de Planck, k celle de Boltzmann bien connue en Thermodynamique statistique, m la masse des particules, T la température absolue. Or si l'on admet, conformément à l'indication fournie par les valeurs des conductibilités électriques des métaux, qu'il y a dans un métal à peu près autant d'électrons que d'atomes, on obtient pour les températures usuelles, en raison de la très faible valeur de la masse de l'électron, une valeur du paramètre de dégénérescence très grande par rapport à l'unité, de l'ordre de 2500. On voit alors que le gaz des électrons libres dans un métal est dans un état tout à fait inconnu de l'ancienne théorie statistique des gaz, état où le théorème de l'équipartition de l'énergie n'est plus du tout applicable. En particulier, les électrons dans cet état ne doivent pas contribuer d'une façon sensible à la chaleur spécifique du métal :

toute la chaleur spécifique provient donc des atomes et l'on comprend pourquoi, quand on voulait appliquer le théorème de l'équipartition, on ne pouvait obtenir des résultats satisfaisants qu'en négligeant la présence des électrons. Le développement de la nouvelle théorie des métaux a montré qu'elle constituait un progrès très net par rapport à l'ancienne. De ce côté aussi, le principe d'exclusion a donc reçu une confirmation importante.

Nous allons maintenant avoir à étudier, comme autre confirmation du principe de Pauli, la très intéressante interprétation du spectre de l'hélium due à M. Heisenberg. Cette interprétation apporte, nous le verrons, une preuve très frappante et très directe du fait que les électrons sont des corpuscules à fonctions d'onde antisymétriques et, par suite, du principe de Pauli qui en découle. Comme préliminaire indispensable à l'exposé de la théorie d'Heisenberg, il nous faut d'abord étudier la manière dont on peut représenter d'une façon approchée les états de spin d'un système de deux électrons.

5. Représentation approchée des états de spin pour un système de deux électrons. — Nous allons envisager un système formé de deux électrons seulement et chercher à représenter approximativement les états de spin de ces deux électrons. Il serait aisé de généraliser les résultats obtenus pour le cas de N électrons : cela n'entraînerait que des complications d'écriture sans introduire d'idées vraiment nouvelles et nous pouvons nous contenter du cas $N = 2$ qui nous suffira pour l'étude du spectre de l'hélium.

Nous avons écrit l'équation d'ondes d'un système de particules avec spin sous une forme (6) qui, pour $N = 2$, devient

$$(12) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}(1, 2, t) = H(1, 2) \Psi(1, 2, t),$$

où 1 et 2 représentent l'ensemble des coordonnées et *du spin* du premier et du deuxième électron respectivement et où $H(1, 2)$ est l'opérateur hamiltonien opérant à la fois sur les coordonnées et les spins des deux électrons.

Revenant maintenant à une notation antérieure, nous allons désigner par 1 et 2 l'ensemble des coordonnées d'espace du premier et du second corpuscule respectivement *sans les spins* et nous

désignons les deux spins par σ_1 et σ_2 . Alors l'équation d'onde (12) s'écrira

$$(13) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(1, 2, \sigma_1, \sigma_2, t) = H(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) \Psi(1, 2, \sigma_1, \sigma_2, t).$$

Dans H figurent les termes cinétiques relatifs aux deux électrons, les termes potentiels traduisant l'existence des champs extérieurs s'il y en a et ceux qui expriment l'interaction coulombienne entre les deux électrons, enfin des termes dépendant du spin et traduisant notamment les interactions entre les électrons qui peuvent résulter de l'existence des moments magnétiques propres ⁽¹⁾. Les termes du spin ne jouent en général dans les conditions usuelles (c'est-à-dire notamment quand les corrections de relativité sont négligeables) qu'un rôle secondaire par rapport aux autres termes de H : autrement dit, les écarts par rapport à la Mécanique ondulatoire sans spin sont généralement faibles. Nous obtenons une bonne première approximation en négligeant dans H les termes dépendant des spins. On doit alors supposer que les fonctions d'onde $\Psi(1, 2, \sigma_1, \sigma_2, t)$ sont de la forme

$$(14) \quad \Psi(1, 2, \sigma_1, \sigma_2, t) = \varphi(\sigma_1, \sigma_2) \Psi(1, 2, t),$$

$\Psi(1, 2, t)$ étant une solution de l'équation habituelle de la Mécanique ondulatoire où l'on néglige les spins, c'est-à-dire de l'équation d'ondes

$$(15) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi(1, 2, t)}{\partial t} = H(1, 2) \Psi(1, 2, t),$$

$H(1, 2)$ étant l'Hamiltonien sans termes de spins. L'hypothèse exprimée par (14) est d'ailleurs confirmée par une étude plus approfondie faite à l'aide des théories de Pauli et de Dirac sur l'électron doué de spin.

Nous ne pouvons pas préciser ici la forme exacte de la fonction $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$, mais nous savons que σ_1 et σ_2 n'ont chacune que deux valeurs possibles : savoir $+\frac{h}{4\pi}$ que nous désignerons par a et $-\frac{h}{4\pi}$ que nous désignerons par b . Si donc $\Psi_f(1, 2)$ est une fonc-

(1) Nous désignerons les interactions entre les moments magnétiques propres des électrons par le nom d'*interactions du spin*.

tion propre de l'équation

$$(16) \quad H(1, 2) \Psi(1, 2) = E \Psi(1, 2);$$

pour la valeur propre E_j , nous obtiendrons comme fonctions propres du système des électrons pour cette valeur propre *en tenant compte du spin* les quatre fonctions

$$(17) \quad \begin{cases} \varphi(a, a) \Psi_j(1, 2); & \varphi(a, b) \Psi_j(1, 2); \\ \varphi(b, a) \Psi_j(1, 2); & \varphi(b, b) \Psi_j(1, 2). \end{cases}$$

Comme, d'après un résultat précédemment démontré, on obtient à partir de toute solution une autre solution en permutant le rôle des deux corpuscules, on aura également comme fonctions propres pour la valeur E_j :

$$(18) \quad \begin{cases} \varphi(a, a) \Psi_j(2, 1); & \varphi(b, a) \Psi_j(2, 1); \\ \varphi(a, b) \Psi_j(2, 1); & \varphi(b, b) \Psi_j(2, 1). \end{cases}$$

On a naturellement à interpréter toutes ces solutions (17) et (18) en disant par exemple que la fonction $\varphi(a, b) \Psi_j(1, 2)$ correspond au cas où l'état de deux électrons est représenté quant aux coordonnées d'espace par $\Psi_j(1, 2)$, le spin du premier étant $\frac{h}{4\pi}$ et celui du second $-\frac{h}{4\pi}$, etc.

A l'aide des huit solutions (17) et (18), nous pouvons former quatre solutions symétriques et quatre solutions antisymétriques que l'on obtiendra en formant à partir des solutions (17) les combinaisons

$$\sum_P P \Psi(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) \quad \text{et} \quad \sum_P \pm P \Psi(1, 2, \sigma_1, \sigma_2),$$

avec deux P seulement : la permutation identique et l'échange des deux électrons.

On trouve ainsi huit fonctions d'onde :

$$(19) \quad \begin{cases} \varphi(a, a) [\Psi_j(1, 2) \pm \Psi_j(2, 1)]; \\ \varphi(b, b) [\Psi_j(1, 2) \pm \Psi_j(2, 1)]; \\ \varphi(a, b) \Psi_j(1, 2) \pm \varphi(b, a) \Psi_j(2, 1); \\ \varphi(b, a) \Psi_j(1, 2) \pm \varphi(a, b) \Psi_j(2, 1). \end{cases}$$

Les signes $+$ correspondent aux fonctions propres symétriques, les

signes — aux fonctions propres antisymétriques. On peut naturellement remplacer certaines des fonctions propres (19) par certaines de leurs combinaisons linéaires. Ainsi nous pouvons remplacer les fonctions propres des deux dernières lignes par leur somme et leur différence. Il vient ainsi les huit fonctions :

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi(a, a) [\Psi_j(1, 2) \pm \Psi_j(2, 1)]; \\ \varphi(b, b) [\Psi_j(1, 2) \pm \Psi_j(2, 1)]; \\ [\varphi(a, b) + \varphi(b, a)] [\Psi_j(1, 2) \pm \Psi_j(2, 1)]; \\ [\varphi(b, b) - \varphi(b, a)] [\Psi_j(1, 2) \pm \Psi_j(2, 1)]. \end{array} \right.$$

Pour classer ces huit fonctions linéairement indépendantes, nous poserons :

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi_j^{(s)}(1, 2) = \Psi_j(1, 2) + \Psi_j(2, 1), \\ \Psi_j^{(a)}(1, 2) = \Psi_j(1, 2) - \Psi_j(2, 1). \end{array} \right.$$

Nous aurons alors d'abord quatre fonctions propres $\Psi_j(1, 2, \sigma_1, \sigma_2)$, qui seront symétriques par rapport à l'ensemble des coordonnées et des spins des deux électrons; ce sont :

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi_j^{(s1)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi(a, a) \Psi_j^{(s)}(1, 2); \\ \Psi_j^{(s2)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi(b, b) \Psi_j^{(s)}(1, 2); \\ \Psi_j^{(s3)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = [\varphi(a, b) + \varphi(b, a)] \Psi_j^{(s)}(1, 2); \\ \Psi_j^{(s4)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = [\varphi(a, b) - \varphi(b, a)] \Psi_j^{(s)}(1, 2). \end{array} \right.$$

Les trois premières de ces fonctions propres sont le produit d'une fonction symétrique des spins par une fonction symétrique des coordonnées, tandis que la quatrième est le produit d'une fonction antisymétrique des spins par une fonction antisymétrique des coordonnées.

Nous avons ensuite quatre fonctions propres antisymétriques par rapport à l'ensemble des coordonnées et des spins qui sont :

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi_j^{(a1)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi(a, a) \Psi_j^{(a)}(1, 2); \\ \Psi_j^{(a2)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi(b, b) \Psi_j^{(a)}(1, 2); \\ \Psi_j^{(a3)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = [\varphi(a, b) + \varphi(b, a)] \Psi_j^{(a)}(1, 2); \\ \Psi_j^{(a4)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = [\varphi(a, b) - \varphi(b, a)] \Psi_j^{(a)}(1, 2); \end{array} \right.$$

Les trois premières sont le produit d'une fonction symétrique

des spins par une fonction antisymétrique des coordonnées; la quatrième est le produit d'une fonction antisymétrique des spins par une fonction symétrique des coordonnées.

Nous avons vu que, par suite de la symétrie toujours postulée de l'opérateur H par rapport aux coordonnées et aux spins, les états symétriques et les états antisymétriques forment deux ensembles totalement indépendants, et nous savons que cela nous autorise à supposer que pour chaque type de particules un des deux ensembles seulement se présente dans la nature. Pour les électrons, le principe d'exclusion de Pauli nous apprend que seuls les états antisymétriques représentés par les fonctions propres (23) ont une réalité physique.

Les états réellement existants pour notre système de deux électrons sont donc décrits par l'ensemble des fonctions propres $\Psi_j^{(a)}$ correspondant à toutes les valeurs propres E_j . Ces fonctions propres $\Psi_j^{(a)}$ se divisent en deux catégories : les fonctions des types $\Psi_j^{(a_1)}$, $\Psi_j^{(a_2)}$ et $\Psi_j^{(a_3)}$ sont antisymétriques par rapport aux coordonnées d'espace et seront nommées « fonctions propres antisymétriques d'espace »; les fonctions du type $\Psi_j^{(a_4)}$ sont symétriques par rapport aux coordonnées d'espace et seront nommées « fonctions propres symétriques d'espace ». Il est bien entendu qu'elles sont toutes antisymétriques par rapport aux coordonnées d'espace et aux spins. Les fonctions propres symétriques d'espace sont au nombre de 3 sur 4.

Or, si nous négligeons complètement les termes de spin, l'équation d'ondes (15), où H est symétrique en 1 et 2, nous montre, nous l'avons vu, que les états symétriques d'espace d'une part et les états antisymétriques d'espace d'autre part ne se combinent pas. Donc dans l'ensemble des états réellement existants du système des deux électrons (états qui sont tous antisymétriques par rapport aux coordonnées et aux spins), il faut distinguer deux catégories d'états, les états symétriques d'espace et les états antisymétriques d'espace, qui ne se combinent pas en première approximation, quand on néglige les interactions dues aux spins. Maintenant, les interactions dues aux spins, bien que généralement faibles, existent cependant et, à cause de ces interactions, les transitions d'un état symétrique d'espace vers un état antisymétrique d'espace ou inversement ne sont pas complètement exclues,

car l'Hamiltonien complet $H(1, 2, \sigma_1, \sigma_2)$ n'est pas tout à fait symétrique pour les permutations qui échangent les coordonnées d'espace 1 et 2 sans échanger les coordonnées de spin σ_1 et σ_2 . Il en résulte que toutes les raies spectrales intenses émises par un ensemble de système à deux électrons correspondent aux passages soit d'un état symétrique d'espace à un autre état symétrique d'espace, soit d'un état antisymétrique d'espace à un autre état antisymétrique d'espace. Mais il doit aussi exister dans ce spectre des raies très faibles correspondant aux passages très rares d'un état symétrique d'espace à un état antisymétrique d'espace ou inversement.

Nous savons maintenant tout ce qui nous est nécessaire pour aborder l'étude théorique du spectre de l'hélium.

6. — **Théorie du spectre de l'hélium (Heisenberg).** — Voyons tout d'abord ce que l'expérience nous apprend au sujet du spectre de l'hélium.

Un fait fondamental, c'est que le spectre de l'hélium se compose, du moins en première approximation, c'est-à-dire en négligeant quelques raies très faibles, de deux catégories de raies complètement distinctes formant comme deux spectres juxtaposés qu'on nomme « spectre de l'orthohélium » et « spectre du parhélium ». Ce qui permet de dire que ces deux spectres sont complètement distincts, c'est que si l'on dresse la liste des niveaux (ou des termes spectraux) du parhélium et de l'orthohélium, il n'y a (si l'on néglige quelques raies très faibles) aucune combinaison entre les niveaux du parhélium et ceux de l'orthohélium. Tout se passe donc en première approximation comme si le gaz hélium était formé par un mélange de deux gaz, le parhélium et l'orthohélium, à propriétés physiques et chimiques identiques, mais de spectres différents; on a même cru pendant un certain temps qu'il en était réellement ainsi. Or non seulement on n'a pas pu séparer ces deux héliums, mais on a eu de plus en plus la certitude que les *mêmes* atomes d'hélium pouvaient suivant les circonstances émettre les raies de l'orthohélium ou celles du parhélium. Enfin une étude plus détaillée des raies de l'hélium a montré l'existence de raies très faibles provenant de la combinaison d'un niveau du parhélium avec un niveau de l'orthohélium, ce qui prouve indubi-

tablement que ces niveaux peuvent exister pour un même atome. Mais alors s'est posée la question de comprendre pourquoi les deux spectres du parhélium et de l'orthohélium sont presque totalement séparés. Il y avait là une circonstance mystérieuse que seule la Mécanique ondulatoire a pu expliquer.

Si l'on emploie des spectroscopes à pouvoir séparateur pas trop grand, les raies du parhélium et de l'orthohélium paraissent toutes simples et, si l'on calcule les niveaux d'énergie pour le parhélium et pour l'orthohélium, on trouve que ces niveaux se correspondent deux à deux (à une exception près), le niveau de l'orthohélium étant un peu plus profond, d'énergie un peu moindre, que le niveau homologue du parhélium. On a donc un schéma tel que celui indiqué par les traits pleins de la figure suivante.

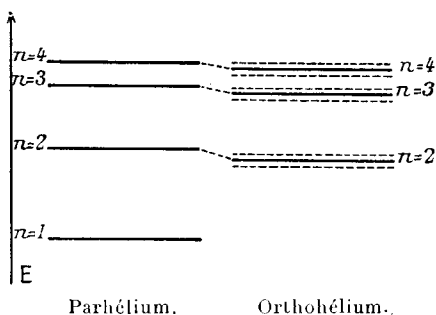


Fig. 14.

Un fait très remarquable visible sur le schéma précédent est que le niveau le plus profond (marqué $n=1$) dans le spectre du parhélium est le seul à ne pas avoir d'homologue dans le spectre de l'orthohélium.

Une étude plus détaillée du spectre de l'hélium, faite avec des appareils de plus grand pouvoir séparateur, montre que, tandis que les niveaux du parhélium sont bien réellement simples, ceux de l'orthohélium sont en réalité triples, c'est-à-dire que chacun des niveaux primitivement indiqués en traits pleins sur notre schéma est en réalité flanqué de deux autres niveaux extrêmement voisins (indiqués en pointillé sur la figure 14). Ainsi, tandis que le spectre du parhélium est un spectre de singulets, celui de l'orthohélium est en réalité un spectre de triplets (et serait même un spectre de

nonuplets si l'on pouvait mettre en évidence le caractère triple des niveaux de départ et d'arrivée pour chaque raie).

Enfin, comme nous l'avons déjà indiqué, les procédés spectroscopiques sensibles décèlent l'existence de raies faibles dues au passage d'un niveau de l'orthohélium à un niveau du parhélium ou inversement.

Tel est l'ensemble des faits expérimentaux relatifs aux spectres de l'hélium. Voyons maintenant comment la Mécanique ondulatoire permet de les interpréter.

D'après la conception générale actuelle des atomes, nous devons nous représenter l'atome d'hélium comme formé d'un noyau, dont la charge positive est égale au double de la charge élémentaire e du proton, et de deux électrons satellites. Si donc nous négligeons la réaction des électrons sur le noyau (qui est très faible, la masse du noyau d'hélium valant 4 fois celle du proton, soit environ 7400 fois celle de l'électron), nous avons pour le système atome d'hélium l'équation d'ondes suivante :

$$(24) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(1, 2, \sigma_1, \sigma_2, t) \\ = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} + H^{(1)}(\sigma_1, \sigma_2, 1, 2) \right] \Psi(1, 2, \sigma_1, \sigma_2, t),$$

x_1, y_1, z_1 étant les coordonnées du premier électron, x_2, y_2, z_2 celles du second, r_1 la distance $\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}$ du premier électron au noyau supposé placé à l'origine des coordonnées, r_2 la distance $\sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}$ du second électron au noyau, r_{12} la distance $\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$ des deux électrons, $H^{(1)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2)$ la partie de l'Hamiltonien opérant sur le spin dont nous ne précisons pas la forme ici.

Nous allons tout d'abord supposer négligeable dans (24) le terme $H^{(1)}\Psi$ et faire complètement abstraction des spins. Nous avons alors

$$(25) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(1, 2, t) \\ = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Psi(1, 2, t).$$

Nous pouvons maintenant employer la méthode connue d'approximations successives en commençant, à l'approximation zéro, par négliger l'interaction entre les électrons, c'est-à-dire le terme en $\frac{e^2}{r_{12}}$. Il nous est alors permis de considérer chacun des deux électrons isolément dans le champs coulombien du noyau de charge $2e$. Nous trouverons par chaque électron une série d'états stationnaires définis par des valeurs propres E_1, \dots, E_n, \dots , et des fonctions propres $\Psi_1, \dots, \Psi_n, \dots$. Ces valeurs propres et ces fonctions propres sont d'ailleurs connues, car, avec cette seule différence que la charge du noyau est double, nous avons affaire ici au problème de l'atome d'hydrogène, problème complètement résolu. Chaque état stationnaire est défini par trois nombres quantiques (n, l, j) , mais nous pouvons numérotter les états à l'aide d'un seul indice de façon que $E_1 < E_2 < E_3, \dots$. L'énergie E_1 est alors celle de l'état K d'énergie minimum. Pour le système formé par deux électrons, nous aurons les états stationnaires d'énergie $E_{nm} = E_n + E_m$ avec le système complet de fonctions propres $\Psi_n(1)\Psi_m(2)$ où figurent toutes les combinaisons des nombres entiers m et n tous deux compris entre 1 et $+\infty$.

Nous savons que le niveau K d'énergie minimum peut toujours porter deux électrons (à cause des deux valeurs possibles du spin). Dans l'état normal d'énergie minimum pour l'atome d'hélium, les deux électrons seront donc sur le niveau K. D'après les idées de Bohr, l'atome d'hélium pourra émettre une raie de son spectre lorsqu'une excitation ayant porté un des électrons sur un niveau d'énergie $E_n > E_1$, cet électron reviendra ensuite sur le niveau d'énergie $E_m < E_n$ par une transition accompagnée par le rayonnement de la raie spectrale de fréquence $\frac{E_n - E_m}{h}$. Les états stationnaires de l'atome d'hélium qui vont intervenir pour le calcul des fréquences présentes dans son spectre seront donc ceux où l'un des électrons est sur le niveau K alors que l'autre électron est sur l'un quelconque des niveaux d'énergie supérieure. Évidemment il pourrait arriver qu'une forte excitation de l'atome écarte simultanément les deux électrons du niveau K : les raies émises à la suite de cette double excitation auraient des fréquences déterminées par les énergies des états stationnaires de l'atome He où les deux électrons se trouveraient sur des niveaux dont l'énergie

est supérieure à celle du niveau K. Mais la probabilité de telles excitations doubles de l'atome est très faible dans les conditions usuelles d'excitation et les raies normalement observées dans le spectre d'arc de l'hélium correspondent à une excitation simple où seul un des électrons est écarté du niveau K. Pour cette raison nous nous bornerons à ce cas.

Les états stationnaires que nous avons à étudier sont donc les états d'énergie $E_{1n} = E_1 + E_n$ avec $n \geq 1$ auxquels correspondent par suite de la dégénérescence d'échange les fonctions propres $\Psi_1(1)\Psi_n(2)$ et $\Psi_1(2)\Psi_n(1)$.

Si maintenant nous voulons aller plus loin et tenir compte de l'interaction entre les deux électrons, c'est-à-dire du terme perturbateur $\frac{e^2}{r_{12}}$ dans l'équation (25), nous devons pour calculer la perturbation du premier ordre de l'énergie partir des fonctions propres d'approximation zéro qui sont « adaptées » à la perturbation. Nous avons vu précédemment ⁽¹⁾ que ces fonctions propres sont les deux combinaisons par addition et soustraction des fonctions $\Psi_1(1)\Psi_n(2)$ et $\Psi_1(2)\Psi_n(1)$, soit (à la constante de normalisation près)

$$(26) \quad \begin{cases} \Psi_{1,n}^{(s)}(1, 2) = \Psi_1(1)\Psi_n(2) + \Psi_1(2)\Psi_n(1), \\ \Psi_{1,n}^{(a)}(1, 2) = \Psi_1(1)\Psi_n(2) - \Psi_1(2)\Psi_n(1). \end{cases}$$

A l'état symétrique représenté par $\Psi_{1,n}^{(s)}$ correspond une énergie perturbée égale en première approximation à

$$(27) \quad E_{1,n}^{(s)} = E_{1,n} + C + A = E_1 + E_n + C + A.$$

A l'état antisymétrique représenté par $\Psi_{1,n}^{(a)}$ correspond une énergie perturbée égale en première approximation à

$$(28) \quad E_{1,n}^{(a)} = E_{1,n} + C - A = E_1 + E_n + C - A,$$

les constantes C et A ayant les valeurs suivantes :

$$(29) \quad \begin{aligned} C &= \frac{1}{2} \int [|\Psi_1(1)|^2 |\Psi_n(2)|^2 + |\Psi_1(2)|^2 |\Psi_n(1)|^2] \frac{e^2}{r_{12}} d\tau \\ &= \int |\Psi_1(1)|^2 |\Psi_n(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dx_1 \dots dz_2 \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Se reporter au Chap. VII, § 3.

et

$$(30) \quad A = \mathcal{R} \left[\int \Psi_1^*(1) \Psi_n^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_1(2) \Psi_n(1) dx_1 \dots dz_2 \right],$$

où \mathcal{R} désigne la partie réelle. C'est l'intégrale d'échange correspondant au potentiel d'interaction $\frac{e^2}{r_{12}}$.

Comme $\frac{e^2}{r_{12}}$ est positif, on voit aisément que A est aussi positif. Donc les états symétriques et antisymétriques se correspondent deux à deux, l'énergie d'un état antisymétrique étant légèrement inférieure (de la quantité $2A$) à l'énergie de l'état symétrique homologue. D'autre part, les théorèmes précédemment démontrés nous permettent d'affirmer qu'à l'approximation à laquelle nous nous tenons en ignorant complètement les spins, il n'y pas de combinaisons entre états symétriques et les états antisymétriques. Il doit donc y avoir à cette approximation deux ensembles de raies, deux spectres, complètement distincts correspondant l'un aux états symétriques $\Psi_{1,n}^{(s)}(1, 2)$, l'autre aux états antisymétriques $\Psi_{1,n}^{(a)}(1, 2)$.

Si maintenant nous comparons ces résultats aux faits expérimentaux, l'accord qualitatif est tout à fait frappant. Nous sommes immédiatement amenés à penser que l'un des spectres du parhélium ou de l'orthohélium correspond aux états symétriques $\Psi_{1,n}^{(s)}(1, 2)$ et l'autre aux états antisymétriques $\Psi_{1,n}^{(a)}(1, 2)$. Doit-on attribuer au parhélium les états symétriques et à l'orthohélium les états antisymétriques ou inversement? La réponse est immédiate, car d'une part les états symétriques et antisymétriques se correspondent deux à deux, l'état antisymétrique ayant toujours une énergie un peu plus faible que son homologue, et d'autre part les niveaux du parhélium et de l'orthohélium se correspondent aussi deux à deux, chaque niveau de l'orthohélium ayant une énergie un peu plus faible que son homologue du parhélium. Dès lors nous pouvons dire avec certitude : les états symétriques correspondent au spectre du parhélium et les états antisymétriques au spectre de l'orthohélium.

Cette conclusion est corroborée d'une façon remarquable par le fait suivant : si dans l'expression (26) de $\Psi_{1,n}^{(s)}(1, 2)$ nous faisons $n = 1$, nous obtenons un $\Psi_{1,1}^{(s)}(1, 2)$ qui n'est pas nul, tandis que si dans l'expression (26) de $\Psi_{1,n}^{(a)}(1, 2)$ nous faisons $n = 1$,

nous obtenons $\Psi_{1,1}^{(a)}(1, 2) \equiv 0$. Donc à $n = 1$ correspond un état symétrique, mais pas d'état antisymétrique. Il doit donc y avoir dans le spectre du parhélium un niveau d'énergie minimum *qui n'a pas d'homologue dans le spectre de l'orthohélium*. Nous avons vu que c'est bien là un fait très caractéristique révélé par l'étude du spectre de l'hélium.

Ainsi la théorie approximative développée plus haut, théorie qui ne tient aucun compte de l'existence du spin, parvient à expliquer plusieurs faits fondamentaux : existence des deux spectre séparés de l'orthohélium et du parhélium, correspondance deux à deux des niveaux de ces deux spectres, valeur légèrement plus faible de l'énergie de chaque niveau de l'orthohélium comparée à celle du niveau homologue du parhélium, enfin absence très singulière au premier abord d'un homologue dans le spectre de l'orthohélium pour le niveau fondamental du parhélium.

A la théorie précédente, on pourrait être tenté d'objecter que, l'électron étant un corpuscule à états antisymétriques, les états correspondant au spectre du parhélium ne devraient pas exister du tout.

Ce serait une erreur puisque l'antisymétrie des états de l'électron doit être définie en tenant compte du spin, ce que nous n'avons pas encore fait. Les fonctions $\Psi_{1,n}^{(s)}(1, 2)$ et $\Psi_{1,n}^{(a)}(1, 2)$ utilisées plus haut sont des fonctions « symétriques et antisymétriques d'espace » au sens qui a été donné précédemment à cette locution.

Pour compléter notre théorie, il est maintenant indispensable de tenir compte du spin.

L'étude préliminaire que nous avons faite au paragraphe précédent de la représentation approchée du spin pour un système à deux électrons nous apprend que, si nous négligeons les interactions dues aux spins, les fonctions propres symétriques et antisymétriques correspondant à l'approximation zéro pour la valeur propre $E_{1,n}$ sont les suivantes :

$$(31) \quad \begin{cases} \Psi_{1,n}^{(s_1)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi(a, a) \Psi_{1,n}^{(s)}(1, 2); \\ \Psi_{1,n}^{(s_2)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi(b, b) \Psi_{1,n}^{(s)}(1, 2); \\ \Psi_{1,n}^{(s_3)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = [\varphi(a, b) + \varphi(b, a)] \Psi_{1,n}^{(s)}(1, 2); \\ \Psi_{1,n}^{(s_4)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = [\varphi(a, b) - \varphi(b, a)] \Psi_{1,n}^{(a)}(1, 2) \end{cases}$$

et

$$(32) \quad \begin{cases} \Psi_{1,n}^{(a_1)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi(a, a) \Psi_{1,n}^{(a)}(1, 2); \\ \Psi_{1,n}^{(a_2)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi(b, b) \Psi_{1,n}^{(a)}(1, 2); \\ \Psi_{1,n}^{(a_3)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = [\varphi(a, b) + \varphi(b, a)] \Psi_{1,n}^{(a)}(1, 2); \\ \Psi_{1,n}^{(a_4)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = [\varphi(a, b) - \varphi(b, a)] \Psi_{1,n}^{(s)}(1, 2). \end{cases}$$

Ayant ainsi tenu compte du spin, nous pouvons maintenant introduire le principe d'exclusion, c'est-à-dire le fait que les électrons sont des corpuscules à fonctions d'onde antisymétriques. Nous devons donc considérer que les fonctions (31) symétriques par rapport à l'ensemble des coordonnées et des spins ne correspondent pas à des états physiquement existants et nous ne devons retenir que les fonctions d'onde (32) antisymétriques par rapport à l'ensemble des coordonnées et des spins.

Or nous savons que les trois fonctions propres $\Psi_{1,n}^{(a_1)}$, $\Psi_{1,n}^{(a_2)}$ et $\Psi_{1,n}^{(a_3)}$ sont antisymétriques pour les coordonnées d'espaces et symétriques pour les spins, tandis que $\Psi_{1,n}^{(a_4)}$ est au contraire symétrique pour les coordonnées d'espace et antisymétrique pour les spins. Comme les niveaux du parhélium correspondent aux fonctions propres symétriques d'espace et les niveaux de l'orthohélium aux fonctions propres antisymétriques d'espace, nous voyons que, si l'on tient compte des spins, les niveaux simples prévus par la théorie sans spin doivent correspondre à une seule fonction propre pour le parhélium et à trois fonctions propres pour l'orthohélium. Autrement dit, si l'on tient compte de l'existence des spins, tout en négligeant les interactions qui leur sont dues, les valeurs propres du parhélium sont simples tandis que celles de l'orthohélium sont dégénérées, plus précisément triples.

Maintenant si l'on veut tenir compte des interactions dues aux spins (ce que d'ailleurs on ne sait pas faire rigoureusement), on devra faire un calcul de perturbation en partant des fonctions (32) comme fonctions propres d'approximation d'ordre zéro et en tenant compte de l'interaction Coulombienne en $\frac{e^2}{r_{12}}$ et des interactions de spins. Pour les niveaux du parhélium, on obtiendra ainsi au lieu de la valeur $E_1 + E_n + C + A$ donnée par la théorie sans spin une valeur de la forme $E_1 + E_n + C + A + \varepsilon$, le terme ε provenant des interactions dues aux spins. De même pour les niveaux de l'ortho-

hélium, on obtiendra à la place de la valeur $E_1 + E_n + C - A$ donnée par la théorie sans spin trois valeurs voisines :

$$E_1 + E_n + C - A + \varepsilon_1, \quad E_1 + E_n + C - A + \varepsilon_2 \quad \text{et} \quad E_1 + E_n + C - A + \varepsilon_3,$$

où ε_1 , ε_2 et ε_3 sont de petites corrections dépendant des interactions dues aux spins et généralement inégales : ces trois énergies voisines correspondent respectivement aux trois états $\Psi_{1,n}^{(a_1)}$, $\Psi_{1,n}^{(a_2)}$ et $\Psi_{1,n}^{(a_3)}$ dont l'interaction de spin a levé la dégénérescence. Tandis que les niveaux du parhélium restent simples, même en tenant compte de toutes les interactions, ceux de l'orthohélium sont au contraire triples et doivent présenter précisément la structure révélée par l'expérience et indiquée sur la figure 14. Donc, le fait que le spectre du parhélium est un spectre de singulets et celui de l'orthohélium un spectre de triplets peut être considéré comme une preuve directe de la nature antisymétrique des fonctions propres des électrons.

Il est intéressant de voir ce que nous aurions obtenu si nous avions supposé que l'électron est un corpuscule à états symétriques. Alors nous aurions rejeté les fonctions propres (32) comme ne correspondant pas à des états réels et nous aurions au contraire conservé les fonctions propres (31). Mais sur les quatre fonctions propres (31) correspondant à la valeur propre $E_1 + E_n$ de l'approximation zéro, les trois premières sont symétriques à la fois par rapport aux coordonnées et aux spins, tandis que la quatrième est antisymétrique à la fois par rapport aux coordonnées et aux spins. Il en résulte que, si l'électron était un corpuscule à fonctions d'onde symétriques, ce seraient les niveaux du parhélium qui seraient triples, ceux de l'orthohélium étant simples. Cette structure n'est pas celle qu'on observe réellement : ce sont les niveaux de l'orthohélium qui sont triples, de sorte que la nature antisymétrique des fonctions propres de l'électron est en quelque sorte inscrite dans la structure fine du spectre de l'hélium.

Enfin, si nous tenons compte des interactions de spin, il n'y a plus de raison pour que les combinaisons entre états symétriques d'espaces et états antisymétriques d'espace soient prohibées d'une façon absolue : les transitions correspondantes sont relativement rares à cause de la faiblesse des interactions de spin, mais elles

peuvent exister. Dans le spectre de l'hélium, ceci doit se traduire par l'existence de raies faibles correspondant au passage d'un niveau du parhélium à un niveau de l'orthohélium ou inversement. Nous savons que ces raies faibles existent effectivement.

Telle est sous sa forme qualitative la belle théorie du spectre de l'hélium due à M. Heisenberg. Il est possible de la développer sous une forme plus quantitative. Le calcul des intégrales C et A est en effet, possible puisque les fonctions propres des électrons considérés isolément à l'approximation zéro sont connues. Plus délicat est le calcul des structures fines dues aux interactions de spin parce qu'on ne sait évaluer ces interactions que d'une façon approchée. Nous ne développerons pas ces calculs dont les résultats quantitatifs sont en accord satisfaisant avec les données expérimentales sur le spectre de l'hélium.

CHAPITRE IX.

APPLICATIONS ET COMPLÉMENTS.

1. La Mécanique ondulatoire et la théorie de la valence homopolaire. — Les édifices moléculaires présentant une grande stabilité, on est amené pour en expliquer la formation à admettre l'existence de « forces » au sens le plus général du mot qui maintiennent les divers atomes de la molécule dans l'association moléculaire. Telle est l'idée primitive que l'on s'est faite de l'équilibre des atomes dans une molécule. Mais cette conception soulève de grosses difficultés à divers points de vue. D'abord on ne voit pas clairement dans tous les cas quelle peut être l'origine des forces assurant la liaison moléculaire. Il existe des cas nombreux où l'on peut considérer les atomes de la molécule comme ayant cédé ou au contraire capturé des électrons à leurs voisins, de telle sorte que les différents atomes de la molécule sont transformés en « ions » exerçant autour d'eux un champ Coulombien. Tel est par exemple le cas de la molécule NaCl où l'on peut admettre que l'atome Na a cédé son électron extérieur de valence à l'atome Cl qui complète ainsi sa ceinture périphérique d'électrons : la molécule NaCl serait donc formée en réalité de l'ion Na^+ et de l'ion Cl^- et la stabilité de la molécule NaCl serait alors interprétée, du moins sous une forme qualitative, par l'existence d'une attraction Coulombienne des deux ions de signes contraires qui, pour de très petites distances des noyaux, serait contrebalancée par la répulsion des nuages électroniques. Malheureusement, ce genre de liaisons dites « liaisons hétéropolaires » n'est pas le seul existant. Il existe aussi des molécules pour lesquelles on ne peut pas admettre que les atomes y sont à l'état d'ions. Telles sont, par exemple, les molécules biatomiques de la plupart des corps simples à l'état gazeux (O_2 , N_2 , etc.). La plus simple de toutes, la molé-

cule d'hydrogène H^2 , ne peut être considérée comme formée d'un ion H^+ et d'un ion H^- en raison de l'identité des propriétés des deux atomes H qui la constituent. Ce genre de liaisons moléculaires, les « liaisons homopolaires », ne paraît donc pas explicable par l'action des forces Coulombiennes et, comme les forces gravifiques sont ici beaucoup trop faibles pour pouvoir intervenir, on ne voit pas quelles sont les forces qui peuvent assurer la stabilité de la molécule.

D'autre part, les combinaisons moléculaires sont soumises à des règles particulières que la Chimie est parvenue à représenter par l'introduction de la notion de valence. Dans la mesure où la notion de valence est applicable, un atome de valence n se comporte comme s'il portait n crochets susceptibles d'être accrochés à des crochets portés par des atomes voisins. Chaque crochet ne pourrait se lier ainsi qu'à un seul autre crochet voisin. Un atome dont les crochets se sont accrochés à des crochets appartenant à des atomes voisins n'est plus susceptible de se lier à aucun autre atome. Dans cette image, chaque crochet correspond à ce que les chimistes nomment une « valence » et le phénomène dont nous venons de parler est la saturation des valences. Or, ce phénomène de la saturation des valences, qui est une des bases essentielles de la Chimie théorique, est tout à fait impossible à expliquer par l'hypothèse que la liaison moléculaire est due à des forces du type classique, Coulombiennes par exemple, s'exerçant entre les atomes; car, si plusieurs forces du type classique s'exercent en même temps, elles se composent suivant la loi du parallélogramme et ne peuvent jamais donner lieu à des phénomènes de saturation permettant d'expliquer la saturation des valences. On voit donc, en définitive, que les liaisons moléculaires doivent être en général d'une nature tout à fait différente de celle qu'on peut imaginer à l'aide des forces du type classique.

L'explication de la véritable nature des liaisons moléculaires paraît aujourd'hui fournie par la Mécanique ondulatoire. Elle a, en effet, montré que la liaison moléculaire est liée au phénomène de l'échange entre électrons d'atomes différents, que l'énergie de liaison chimique est en grande partie une énergie d'échange, qu'elle n'a pas d'analogue classique et ne correspond pas à des forces du type classique obéissant à la règle du parallélogramme.

L'étude complète de la question de la formation des molécules, faite à l'aide des méthodes de la Mécanique ondulatoire des systèmes d'électrons, a conduit à expliquer le lien moléculaire par la formation de paires d'électrons à spins antiparallèles. Dans la structure normale d'un atome, la plupart des électrons sont, en effet, groupés par paires ayant des spins antiparallèles : ainsi, sur le niveau K, nous savons qu'il y a seulement deux électrons dont les spins doivent être antiparallèles pour satisfaire au principe de Pauli. Mais dans la structure périphérique de l'atome, où il y a en général des niveaux non saturés, peuvent se trouver des électrons ne faisant pas partie d'une paire à spins antiparallèles. On a donné à ces électrons le nom quelque peu humoristique d'électrons « célibataires ». Quand deux molécules possédant chacune des électrons célibataires se trouvent au voisinage l'une de l'autre, il peut se former avec ces électrons des paires à spins antiparallèles, et à chacune de ces formations de paires correspond une énergie d'échange (négative) qui joue le rôle d'une énergie de liaison. Tout atome est donc susceptible de se lier à autant d'électrons célibataires appartenant à d'autres atomes qu'il aura lui-même d'électrons célibataires. La valence d'un atome est donc égale au nombre de ses électrons célibataires. Dans l'atome d'un gaz rare, tous les électrons forment des paires, il n'y a pas d'électrons célibataire et la valence est zéro ; dans un atome d'alcalin, tous les électrons forment des paires, sauf un, le plus périphérique, et la valence est un, etc. Le fait fondamental est que, quand un certain électron célibataire d'un atome a formé une paire avec un électron célibataire d'un autre atome, la possibilité de liaison moléculaire qui existait pour le premier atome en raison de la présence de son électron a disparu : la valence est saturée. Ainsi se trouve expliquée ce mystérieux caractère de « saturabilité » des valences qu'aucune image classique ne parvenait à interpréter.

La théorie générale de la valence qui exige la considération de systèmes contenant un nombre quelconque d'électrons est naturellement très compliquée au point de vue analytique. Les faits qu'elle doit parvenir à représenter sont d'ailleurs extrêmement nombreux et extrêmement complexes : beaucoup de corps sont polyvalents et pour les molécules compliquées, notamment pour celles de la Chimie organique, il y a un grand nombre de propriétés

qui sont plus ou moins exactement représentées par les formules développées et par la stéréochimie et dont une théorie complète devrait rendre compte.

Nous ne pouvons aborder dans son ensemble cette théorie quantique des liaisons moléculaires. Le lecteur qui voudrait en connaître les résultats peut se reporter à l'Ouvrage de M. Heitler, « *Quantentheorie und chemische homeöpolare Bindung* (Akademische verlagsgesellschaft, Leipzig).

Nous nous contentons d'étudier ici le cas le plus simple : celui de la molécule d'hydrogène. C'est d'ailleurs ce cas qui, traité en premier lieu par MM. Heitler et London, a servi de point de départ à la théorie quantique générale des liaisons chimiques. L'atome H n'ayant qu'un seul électron, celui-ci est nécessairement célibataire et, si deux atomes d'hydrogène se trouvent voisins, il peut s'établir un lien moléculaire entre eux correspondant à la formation d'une molécule H_2 si les deux électrons célibataires en présence se combinent pour former une paire à spins antiparallèles. C'est ce que le calcul va pouvoir nous montrer assez facilement.

2. Théorie de la molécule d'hydrogène (Heitler et London). — Nous allons considérer deux atomes d'hydrogène dont les noyaux, désignés respectivement par les lettres a et b , sont situés à la distance R l'une de l'autre. Les deux électrons de masse m de ces atomes d'hydrogène sont désignés respectivement par 1 et 2; x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 sont leurs coordonnées et

$$r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

est leur distance; r_{a1} est la distance de l'électron 1 au noyau a , r_{a2} la distance de l'électron 2 au noyau a , r_{b1} la distance de l'électron 1 au noyau b et r_{b2} la distance de l'électron 2 au noyau b .

Ceci posé, l'équation d'ondes pour le système formé par les deux atomes d'hydrogène, système contenant les deux noyaux a et b et les deux électrons 1 et 2, est la suivante :

$$(1) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right] \Psi.$$

Si Ψ est une fonction propre correspondant à la valeur propre E de l'énergie, cette fonction satisfera donc à l'équation

$$(2) \left\{ \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[E - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right] \right\} \Psi = 0.$$

Cette équation ne peut pas être étudiée par la méthode ordinaire des perturbations parce qu'on ne peut pas diviser l'Hamiltonien en un Hamiltonien non perturbé et un petit terme perturbateur. Néanmoins, nous allons voir qu'on peut appliquer à la résolution de l'équation précédente une méthode d'approximation très semblable à la méthode générale des perturbations et qui conduit à des formules très analogues.

Pour appliquer cette méthode, nous considérerons d'abord les deux atomes d'hydrogène séparément en négligeant complètement leurs interactions [c'est-à-dire les termes en $\frac{e^2}{R}$, $\frac{e^2}{r_{12}}$, $\frac{e^2}{r_{a2}}$, $\frac{e^2}{r_{b1}}$ des équations (1) et (2)]. Alors l'atome formé du noyau a et de l'électron 1 aura un état normal d'énergie minimum défini par la fonction propre $u_a(1)$ telle que

$$(3) \quad \Delta_1 u_a(1) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_0 - \frac{e^2}{r_{a1}} \right) u_a(1) = 0,$$

E_0 étant la plus petite valeur propre. De même l'atome formé du noyau b et de l'électron 2 aura un état d'énergie minimum représenté par la fonction $u_b(2)$ satisfaisant à l'équation

$$(4) \quad \Delta_2 u_b(2) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_0 - \frac{e^2}{r_{b2}} \right) u_b(2) = 0.$$

Les fonctions propres $u_a(1)$ et $u_b(2)$ sont représentées autour des noyaux a et b respectivement par la fonction bien connue qui donne l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, soit à une constante de normalisation près par $e^{-\frac{r}{a_0}}$ où $a_0 = \frac{h^2}{4\pi m e^2}$ est le rayon de l'anneau K dans la théorie primitive de Bohr.

Si maintenant nous envisageons le système formé par nos deux atomes d'hydrogène sans interactions, nous voyons que nous avons pour ce système la valeur propre minimum $2E_0$ correspondant à la fonction propre $u_a(1) u_b(2)$. Par suite de l'identité

des deux électrons, nous avons aussi pour la même valeur propre $2E_0$ la fonction propre $u_a(2) u_b(1)$: c'est toujours là la dégénérescence d'échange.

Nous savons que, pour traiter un problème de perturbation, nous devons prendre comme fonction propre d'approximation zéro la fonction propre symétrique

$$(5) \quad \Psi_0^{(s)}(1, 2) = u_a(1) u_b(2) + u_a(2) u_b(1)$$

et la fonction propre antisymétrique

$$(6) \quad \Psi_0^{(a)}(1, 2) = u_a(1) u_b(2) - u_a(2) u_b(1).$$

Nous savons aussi que, si nous introduisons le spin et le principe de Pauli, il y a trois fonctions propres antisymétriques par rapport aux coordonnées et aux spins correspondant à $\Psi_0^{(a)}(1, 2)$, savoir

$$(7) \quad \begin{cases} \Psi_0^{(a1)}(1, 2) = \varphi(a, \alpha) \Psi_0^{(a)}(1, 2), \\ \Psi_0^{(a2)}(1, 2) = \varphi(b, b) \Psi_0^{(a)}(1, 2), \\ \Psi_0^{(a3)}(1, 2) = [\varphi(a, b) + \varphi(b, a)] \Psi_0^{(a)}(1, 2), \end{cases}$$

et qu'il y a une fonction propre antisymétrique par rapport aux coordonnées et aux spins correspondant à $\Psi_0^{(s)}(1, 2)$, savoir

$$(8) \quad \Psi_0^{(a1)}(1, 2) = [\varphi(a, b) - \varphi(b, a)] \Psi_0^{(s)}(1, 2).$$

Comme nous le verrons mieux dans un prochain paragraphe, les solutions (7) correspondent au cas où les deux électrons ont leurs spins parallèles ($\uparrow \uparrow$), tandis que la solution (8) correspond au cas où les spins des deux électrons sont antiparallèles ($\downarrow \uparrow$). Comme nous n'allons pas introduire explicitement le spin dans ce qui va suivre, nous retiendrons seulement que $\Psi_0^{(a)}(1, 2)$ représente un état triple, c'est-à-dire trois états confondus en l'absence d'interactions de spin, où les spins des électrons sont parallèles, tandis que $\Psi_0^{(s)}(1, 2)$ représente un état simple où les spins des deux électrons sont antiparallèles.

En supposant que la distance R des 2 noyaux a et b est donnée, nous allons maintenant chercher à résoudre approximativement l'équation complète du système où figurent les termes d'interaction $\frac{e^2}{R}$, $\frac{e^2}{r_{12}}$, $\frac{e^2}{r_{a2}}$, $\frac{e^2}{r_{b1}}$ jusqu'ici négligés.

Nous admettrons que les fonctions $\Psi_0^{(s)}(1, 2)$ et $\Psi_0^{(a)}(1, 2)$ peuvent nous servir de fonctions propres d'approximation zéro dans ce calcul. Ceci serait vrai pour R tendant vers l'infini d'après la théorie habituelle des perturbations, mais ce n'est pas évident ici. Le succès justifiera cette hypothèse.

Pour R fini, les fonctions propres $u_a(1) u_b(2)$ et $u_a(2) u_b(1)$ ne sont pas rigoureusement orthogonales comme elles le seraient pour R infini. L'intégrale

$$(9) \quad \int \dots \int u_a(1) u_b(2) u_a(2) u_b(1) dx_1 \dots dz_2 = \Delta(R)$$

est une fonction de R non nulle (tendant seulement vers 0 quand R tend vers l'infini). Pour normer à l'unité des fonctions propres $\Psi_0^{(s)}$ et $\Psi_0^{(a)}$, il faut alors les affecter respectivement des facteurs $\frac{1}{\sqrt{2(1+\Delta)}}$ et $\frac{1}{\sqrt{2(1-\Delta)}}$, car on a, u_a et u_b étant réels,

$$(10) \quad \begin{aligned} & \int \dots \int |u_a(1) u_b(2) \pm u_a(2) u_b(1)|^2 dx_1 \dots dz_2 \\ &= \int \dots \int [|u_a(1)|^2 |u_b(2)|^2 + |u_b(1)|^2 |u_a(2)|^2 \\ & \quad \pm 2u_a(1)u_b(2)u_b(1)u_a(2)] dx_1 \dots dz_2 = 2(1 \pm \Delta). \end{aligned}$$

Finalement, on a donc pour les fonctions $\Psi_0^{(s)}$ et $\Psi_0^{(a)}$ normées, les expressions

$$(11) \quad \begin{cases} \Psi_0^{(s)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\Delta)}} [u_a(1) u_b(2) + u_a(2) u_b(1)], \\ \Psi_0^{(a)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-\Delta)}} [u_a(1) u_b(2) - u_a(2) u_b(1)]. \end{cases}$$

Remarquons que pratiquement Δ est toujours une quantité très petite de sorte que $u_a(1) u_b(2)$ et $u_a(2) u_b(1)$ sont presque orthogonales.

Ayant ainsi adopté les fonctions $\Psi_0^{(s)}$ et $\Psi_0^{(a)}$ comme fonctions propres d'approximation zéro correspondant à la valeur propre $2E_0$, nous allons chercher deux fonctions $\Psi^{(s)}$ et $\Psi^{(a)}$ respectivement très voisines de $\Psi_0^{(s)}$ et de $\Psi_0^{(a)}$ et satisfaisant à l'équation (2) pour des valeurs de E très voisines de $2E_0$.

Nous poserons donc

$$(12) \quad \Psi^{(s)} = \Psi_0^{(s)} + w_s, \quad \Psi^{(a)} = \Psi_0^{(a)} + w_a, \quad E^{(s)} = 2E_0 + \varepsilon_s, \quad E^{(a)} = 2E_0 + \varepsilon_a,$$

les w et les ε étant considérées comme des quantités très petites du premier ordre. En définissant l'opérateur L par

$$(13) \quad L \equiv \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[2E_0 - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right],$$

on obtient, en substituant (11) dans (2) et en négligeant les termes du second ordre, les équations

$$(14) \quad \sqrt{2(1+\Delta)} L(w_s) = \left(\varepsilon_s - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) [u_a(1)u_b(2) + u_a(2)u_b(1)] \\ + \left(\frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} \right) u_a(1)u_b(2) \\ + \left(\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right) u_a(2)u_b(1)$$

et

$$(15) \quad \sqrt{2(1-\Delta)} L(w_a) = \left(\varepsilon_a - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) [u_a(1)u_b(2) - u_a(2)u_b(1)] \\ + \left(\frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} \right) u_a(1)u_b(2) \\ - \left(\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right) u_a(2)u_b(1).$$

Les seconds membres de ces équations peuvent être considérés comme très petits quand R est suffisamment grand; en effet, les termes $\left(\frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} \right) u_a(1)u_b(2)$ par exemple sont alors très petits parce que la fonction $u_a(1)u_b(2)$ n'a de valeurs sensibles que quand l'électron 1 est près du noyau a et l'électron 2 près du noyau b et en ce cas $\frac{1}{r_{a2}}$ et $\frac{1}{r_{b1}}$ sont très petits.

Si nous laissons de côté les seconds membres dans les équations (14) et (15), nous obtiendrions des équations homogènes admettant pour solutions deux fonctions différant très peu de $\Psi_0^{(s)}$ et de $\Psi_0^{(a)}$ respectivement. Pour que les équations (14) et (15) admettent des solutions, il est donc nécessaire d'après un théorème connu que leurs seconds membres soient orthogonaux à ces deux

fonctions. On peut donc écrire au second près (après division par $\frac{1}{\sqrt{2(1 \pm \Delta)}}$) les deux conditions nécessaires :

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int \left[\left(\varepsilon_s - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \Psi_0^{(s)} + \left(\frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} \right) \frac{u_a(1) u_b(2)}{\sqrt{2(1+\Delta)}} \right. \\ \quad \left. + \left(\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \frac{u_a(2) u_b(1)}{\sqrt{2(1+\Delta)}} \right] \Psi_0^{(s)*} d\tau = 0, \\ \int \left[\left(\varepsilon_a - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \Psi_0^{(a)} + \left(\frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} \right) \frac{u_a(1) u_b(2)}{\sqrt{2(1+\Delta)}} \right. \\ \quad \left. - \left(\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \frac{u_a(2) u_b(1)}{\sqrt{2(1-\Delta)}} \right] \Psi_0^{(a)*} d\tau = 0. \end{array} \right.$$

Ces équations conduisent tout de suite par un calcul tout à fait analogue à celui que nous avons fait en introduisant l'énergie d'échange aux formules

$$(17) \quad \varepsilon_s = \frac{C + A}{1 + \Delta}; \quad \varepsilon_a = \frac{C - A}{1 - \Delta}$$

avec

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} C = e^2 \int \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right] |u_a(1)|^2 |u_b(2)|^2 d\tau, \\ A = e^2 \mathcal{R} \int \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right] [u_a(1) u_b(2)]^* u_a(2) u_b(1) d\tau. \end{array} \right.$$

Les formules (18) sont obtenues en remarquant qu'une intégrale définie ne change pas de valeur quand on y change seulement le nom des variables d'intégration.

Le résultat obtenu est tout à fait semblable à celui qu'on obtient dans la théorie ordinaire des perturbations. Le terme C représente le potentiel électrostatique d'interaction correspondant à la distribution moyenne d'électricité définie par le $|\Psi|^2$. L'intégrale A est l'énergie d'échange. La seule différence avec le cas de la théorie usuelle des perturbations est l'apparition du terme Δ tenant à la non-orthogonalité des fonctions propres prises comme fonctions d'approximation zéro. Encore ce fait n'a-t-il guère d'importance réelle, car, Δ étant pratiquement très petit devant l'unité, on peut pour calculer les corrections du premier ordre ε_s et ε_a négliger les termes Δ qui donneraient des corrections du second ordre et poser

simplement :

$$(19) \quad \varepsilon_s = C + A, \quad \varepsilon_a = C - A.$$

Comme les intégrales C et A , ε_s et ε_a sont naturellement des fonctions de la distance R des noyaux a et b .

D'après (19), il y a donc pour chaque distance R deux valeurs possibles (en négligeant les multiplicités dues au spin) de l'énergie du système. Le calcul des intégrales C et A permet de suivre la variation de ces énergies $2E_0 + \varepsilon_s(R)$ et $2E_0 + \varepsilon_a(R)$ en fonction de R . Or ce calcul montre que C est positif ou négatif, mais que A est négatif : contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'hélium, l'énergie d'échange est ici négative. Il en résulte que c'est l'état antisymétrique d'espace, d'énergie $2E_0 + C - A$, qui a l'énergie la plus grande. Pour tracer la courbe représentant les variations de ε_s et de ε_a en fonction de R , on peut d'abord tracer la courbe représentant $C(R)$ qui a la forme indiquée ci-dessous :

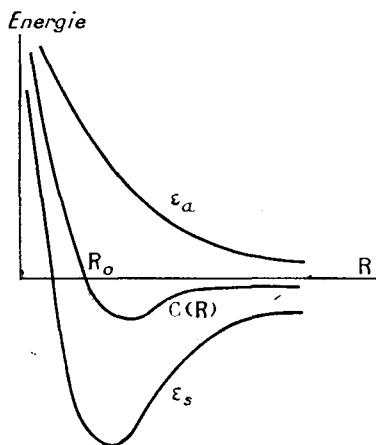


Fig. 15.

Pour de grandes distances R , cette courbe tend vers l'axe des abscisses parce qu'alors les interactions dont $C(R)$ est la moyenne tendent vers zéro. R diminuant, l'interaction commence à devenir sensible et, comme les interactions entre chaque électron et l'autre noyau l'emportent, l'énergie potentielle $C(R)$ est d'abord négative ; mais quand la distance R diminue encore, les interactions

répulsives entre les deux noyaux d'une part, les deux électrons d'autre part, l'emportent et l'énergie potentielle devient positive. Pour R tendant vers zéro, l'énergie potentielle positive de répulsion tend vers l'infini, ce qu'on peut considérer comme l'expression de l'impénétrabilité des deux noyaux.

Pour construire les courbes représentant $\varepsilon_s(R)$ et $\varepsilon_a(R)$, il faut pour tout point de la courbe $C(R)$ porter sur une parallèle à l'axe des ordonnées dans un sens et dans l'autre une longueur égale à $|A(R)|$. Le point d'ordonnée $C(R) + |A(R)| = C(R) - A(R)$ donne $\varepsilon_a(R)$; le point d'ordonnée $C(R) - |A(R)| = C(R) + A(R)$ donne $\varepsilon_s(R)$. Il se trouve alors que $|A(R)|$ augmentant quand R décroît, $\varepsilon_a(R)$ est une courbe monotone décroissante, l'augmentation de $|A(R)|$ compensant la diminution de $C(R)$ avant son minimum. Au contraire la courbe donnant $\varepsilon_s(R)$ présente un minimum dû à ce que, malgré l'augmentation de $|A(R)|$ quand R décroît, la croissance rapide de $C(R)$ près de l'axe des ordonnées entraîne une croissance de $\varepsilon_s = C - |A|$ quand R tend vers zéro.

On obtient ainsi des courbes ayant les allures représentées sur la figure 15. Il existe une certaine valeur R_0 de R pour laquelle $\varepsilon_s(R)$ est minimum. La distance R_0 des noyaux a et b correspondra donc à un état d'équilibre stable du système des deux atomes dans l'état d'énergie $2E_0 + \varepsilon_s$ tandis qu'il n'existera aucun état d'équilibre stable dans l'état d'énergie $2E_0 + \varepsilon_a$. Mais l'état symétrique d'espace d'énergie $2E_0 + \varepsilon_s$ est, nous le savons, antisymétrique par rapport aux spins des deux électrons. Dans cet état, les deux électrons des deux atomes d'hydrogène forment donc une paire à spins antiparallèles ($\uparrow \downarrow$). Nous voyons ainsi que la formation de la molécule homopolaire H_2 correspond à l'organisation des deux électrons célibataires des deux atomes H en une paire à spins antiparallèles.

La théorie permet d'ailleurs, grâce au calcul numérique de ε_s et de ε_a , de calculer la valeur R_0 de la distance des noyaux a et b dans la molécule stable H_2 et la valeur de l'énergie de dissociation de cette molécule. R_0 et l'énergie de dissociation sont en effet précisément l'abscisse et l'ordonnée du minimum de la courbe $\varepsilon_s(R)$.

On trouve ainsi, d'après Heitler, pour R_0 la valeur $1,6\alpha_0$ (avec $\alpha_0 = \frac{h^2}{4\pi m e^2} =$ rayon de l'anneau K de l'atome H dans la théorie

primitive de Bohr) et pour le travail de dissociation $3,2$ électron-volts alors que l'expérience donne $R_0 = 1,5 a_0$ et travail de dissociation $= 4,38$ électron-volts. L'accord est qualitatif sans être excellent. De même à l'aide de la forme de la courbe $\varepsilon_s(R)$ au voisinage de $R = R_0$, on peut déduire la fréquence d'oscillation des deux atomes H autour de leur position d'équilibre dans la molécule H_2 telle qu'elle se révèle dans les spectres de bandes : l'accord est aussi assez bon. Mais on peut obtenir des résultats numériques bien meilleurs en n'employant pas la méthode de perturbation développée plus haut, mais en cherchant à trouver directement les fonctions propres du système formé par la molécule H_2 . L'avantage de la méthode de perturbation, c'est de bien montrer pourquoi et de quelle façon la molécule stable H_2 peut se former.

Avec la molécule H_2 , nous venons de voir sur l'exemple le plus simple comment deux atomes ayant chacun un électron célibataire (atomes monovalents) peuvent former une molécule quand deux de leurs électrons se réunissent pour former une paire à spins antiparallèles. On peut aussi voir facilement qu'il ne peut pas se former de molécule entre un atome n'ayant pas d'électron célibataire (atome de valeur zéro) et un autre atome. Le cas le plus simple est celui d'un atome d'hélium dans l'état normal où les deux électrons K forment une paire à spins antiparallèles et un atome d'hydrogène. Un calcul analogue à celui que nous venons d'exposer montre qu'il n'existe qu'une sorte d'interaction entre un atome He normal et un atome H et que cette interaction est répulsive : en accord avec la théorie de la valence, on trouve donc qu'il ne peut pas se former de molécule HeH.

Notons enfin le fait suivant. Dans une molécule hétéropolaire, telle que la molécule NaCl formée de l'ion Na^+ et de l'ion Cl^- , les deux ions ont la même configuration électronique externe que l'atome d'un gaz rare comme l'hélium, en ce sens que leurs électrons périphériques sont tous répartis en paires à spins antiparallèles. Les deux ions ayant la valence zéro, les interactions d'échange entre eux sont répulsives comme elles le sont entre deux atomes He par exemple. Mais les ions ayant des charges égales et de signes contraires exercent aussi l'un sur l'autre une attraction Coulombienne, et c'est l'équilibre entre cette attraction

et la répulsion d'échange qui permet la formation de la molécule hétéropolaire. Cet exemple montre que, même pour les molécules hétéropolaires, les interactions quantiques d'échange interviennent d'une façon essentielle.

3. **L'intervention du spin dans la classification des états symétriques et antisymétriques** ⁽¹⁾. — Dans la Mécanique classique, le moment de quantité de mouvement d'un système est représenté par un vecteur \vec{M} de composantes rectangulaires M_x , M_y , M_z . Aucune restriction n'est imposée aux valeurs possibles de ces quantités.

Dans l'ancienne théorie des quanta, le moment de rotation d'un système est quantifié. D'abord sa longueur $|\vec{M}|$ doit être égale à un nombre entier de fois l'unité quantique de moment de rotation $\frac{h}{2\pi}$

$$(20) \quad |\vec{M}| = l \frac{h}{2\pi} \quad (l = 0, 1, 2, \dots).$$

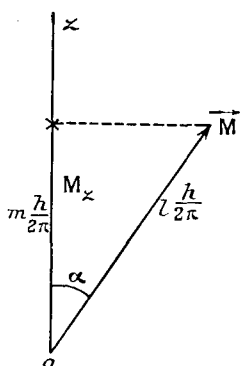
Ensuite, s'il y a une direction privilégiée Oz (par exemple : direction du champ magnétique extérieur dans l'effet Zeeman), la composante M_z doit avoir une valeur de la forme $M_z = m \frac{h}{2\pi}$, m étant un nombre entier compris entre $-l$ et $+l$. Ceci s'interprétait en disant qu'il y avait « quantification dans l'espace ». On se représentait le vecteur \vec{M} de longueur $l \frac{h}{2\pi}$ comme devant nécessairement prendre des orientations quantifiées autour de Oz de telle façon que l'angle \widehat{zOM} ait pour cosinus $\frac{m}{l}$ (*fig. 16*).

Ces idées, qui avaient conduit à des résultats satisfaisants dans l'étude d'un grand nombre de problèmes atomiques, n'étaient pas sans soulever des difficultés graves. S'il n'y avait pas de direction privilégiée (comme cela arrive dans l'effet Zeeman quand on fait tendre le champ extérieur vers zéro), comment devait-on exprimer la quantification dans l'espace ? On ne pouvait évidemment pas admettre que la composante de \vec{M} le long d'un axe quelconque

(1) Pour approfondir les questions traitées dans ce paragraphe, on pourra se reporter au livre de l'auteur : *Théorie générale des particules à spin*, Gauthier-Villars, 1943.

valait $m \frac{h}{2\pi}$; en particulier, on ne pouvait admettre, avec le modèle employé pour la représentation du moment cinétique, que M_x , M_y , M_z sont tous trois de la forme précédente.

La nouvelle Mécanique a levé ces difficultés en introduisant son mode tout à fait nouveau de représentation des grandeurs phy-



$$\cos \alpha = \cos \widehat{zOM} = \frac{m}{l}.$$

Fig. 16.

siques. A chacune des composantes rectangulaires du moment cinétique, elle fait correspondre l'un des opérateurs M_x , M_y , et M_z dont nous avons appris à former l'expression et au carré de la longueur du moment cinétique elle fait correspondre l'opérateur

$$(21) \quad M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2.$$

L'étude des opérateurs M^2 , M_x , M_y , M_z montre que l'opérateur M^2 a des valeurs propres de la forme $l(l+1) \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2$ avec $l = 0, 1, 2, \dots$, et que les opérateurs M_x , M_y , M_z ont des valeurs propres de la forme $m \frac{h}{2\pi}$ où m , pour l donné, peut prendre les valeurs $-l$, $-l+1, \dots, l-1, l$. On voit donc que la longueur de \vec{M} n'a plus des valeurs de la forme $l \frac{h}{2\pi}$, mais bien $\sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$. De plus, il n'y a plus ici contradiction parce qu'on ne peut plus parler que des valeurs possibles de M_x , M_y , M_z . Or ces trois grandeurs ne sont pas simultanément mesurables car les opérateurs correspon-

dants ne commutent pas et, par suite, on ne peut mesurer à la fois pour deux d'entre elles des valeurs $m \frac{h}{2\pi}$ et $m' \frac{h}{2\pi}$, de sorte qu'on ne sera jamais en contradiction avec le modèle vectoriel.

Passons maintenant à la représentation du spin d'un système. Le « spin » est une grandeur qui a la nature physique d'un moment cinétique, mais dont l'unité quantique est $\frac{h}{4\pi}$ au lieu de $\frac{h}{2\pi}$. Pour représenter le spin, raisonnons comme dans l'ancienne théorie des quanta. Soit un système contenant N électrons et admettons que les spins s'ajoutent algébriquement pour former le spin total, c'est-à-dire que chaque électron apporte la contribution $\pm \frac{h}{4\pi}$ au spin total. Nous aurons alors deux cas à distinguer : celui de N pair et celui de N impair. Si N est impair, la valeur absolue du spin total (ou longueur du vecteur spin résultant) est de la forme $S \frac{h}{2\pi}$ avec $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \frac{N}{2}$. Dans le cas où N est pair, la valeur absolue du spin total est $S \frac{h}{2\pi}$ avec $S = 0, 1, 2, \dots, \frac{N}{2}$. La projection du spin total sur un axe Oz de référence sera de la forme $m \frac{h}{2\pi}$ avec m variant par unités de $-S$ à $+S$ pour S donné. Donc, dans le cas de N pair, m sera un entier variant de $-S$ à $+S$; dans le cas de N impair, ce sera un demi-entier variant de $-S$ à $+S$. On peut représenter ceci à l'aide du modèle vectoriel classique suivant (*fig. 17*).

Naturellement cette représentation vectorielle du spin dans l'ancienne théorie des quanta y soulève les mêmes difficultés que la représentation analogue du moment cinétique ordinaire. La direction Oz pouvant être prise quelconque autour de O , on ne comprend pas comment la quantification de la position du vecteur \vec{s} par rapport à Oz est possible.

En Mécanique quantique, on représentera chaque composante rectangulaire du spin d'un système par un opérateur $\Sigma_x, \Sigma_y, \Sigma_z$ et au carré de la longueur du vecteur spin, on fera correspondre l'opérateur

$$(22) \quad \Sigma^2 = \Sigma_x^2 + \Sigma_y^2 + \Sigma_z^2.$$

Par analogie avec le moment cinétique ordinaire (orbital) et en

accord avec les propriétés du spin énoncées plus haut, nous admettons que l'opérateur Σ^2 a pour valeurs propres $S(S+1)\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2$ avec

$$S = 0, 1, 2, \dots, \frac{N}{2}, \quad \text{si } N \text{ est pair,}$$

$$S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \frac{N}{2}, \quad \text{si } N \text{ est impair.}$$

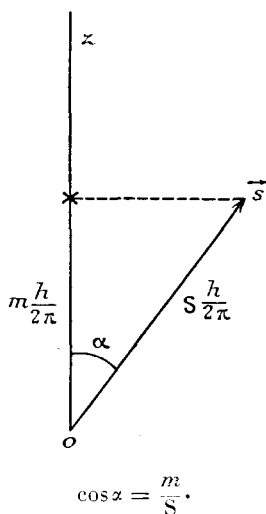


Fig. 17.

Nous admettons aussi que les opérateurs Σ_x , Σ_y , Σ_z ont les valeurs propres $m \frac{h}{2\pi}$, m pouvant varier par unités de $-S$ à $+S$. Les composantes Σ_x , Σ_y , Σ_z n'étant pas simultanément mesurables, les opérateurs correspondants ne doivent pas commuter et l'on peut faire les hypothèses précédentes sans être en opposition avec le modèle vectoriel entendu au sens quantique. Les théories qui permettent de préciser la représentation mathématique quantique du spin conduisent à des opérateurs Σ_x , Σ_y , Σ_z et Σ^2 jouissant effectivement des propriétés précédentes que nous admettons ici.

Considérons d'abord le cas $N=1$. Le nombre S a alors la

valeur unique $\frac{N}{2} = \frac{1}{2}$; Σ^2 a pour valeur propre unique

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 = \frac{3}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2.$$

Chacun des opérateurs Σ_x , Σ_y et Σ_z a les deux valeurs propres

$$\pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} = \pm \frac{h}{4\pi}$$

en accord avec ce que nous avons toujours admis pour le spin d'un électron.

Passons maintenant au cas de deux électrons, $N = 2$. Le nombre S a les valeurs possibles 0 et 1. Pour $S = 1$, l'opérateur Σ^2 a la valeur propre

$$1(1+1) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 = 2 \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2;$$

les opérateurs Σ_x , Σ_y , Σ_z ont alors les trois valeurs propres possibles $-\frac{h}{2\pi}$, 0, $+\frac{h}{2\pi}$. Pour $S = 0$, Σ^2 a la valeur propre 0; Σ_x , Σ_y et Σ_z ont alors la seule valeur propre 0. Si nous définissons les états de spin du système comme correspondant aux cas purs par rapport à Σ_z (comme nous l'avons toujours fait précédemment), nous voyons qu'à l'hypothèse $S = 1$, correspondent trois états avec $\Sigma_z = -\frac{h}{2\pi}$, 0, ou $+\frac{h}{2\pi}$ tandis qu'à l'hypothèse $S = 0$ correspond un seul état avec $\Sigma_z = 0$.

Or nous avons vu que l'on peut représenter les états de spin d'un système de deux électrons par les quatre fonctions :

$$\varphi(a, a), \quad \varphi(b, b), \quad \varphi(a, b) + \varphi(b, a), \quad \varphi(a, b) - \varphi(b, a).$$

La fonction $\varphi(a, a)$ représente le cas où les deux électrons ont pour spins, le long de Oz , $+\frac{h}{4\pi}$; $\varphi(b, b)$ représente le cas où les deux électrons ont pour spins, le long de Oz , $-\frac{h}{4\pi}$. Les fonctions $\varphi(a, b)$ et $\varphi(b, a)$ correspondent aux cas où les spins des deux électrons le long de Oz sont opposés.

Désignons par $\vec{\Sigma}^{(1)}$ l'opérateur de spin du premier électron, par $\vec{\Sigma}^{(2)}$ celui du second : l'opérateur « spin total » sera $\vec{\Sigma} = \vec{\Sigma}^{(1)} + \vec{\Sigma}^{(2)}$.

On doit évidemment avoir :

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Sigma_z^{(1)} \varphi(a, a) = \frac{h}{4\pi} \varphi(a, a); & \Sigma_z^{(2)} \varphi(a, a) = \frac{h}{4\pi} \varphi(a, a); \\ \Sigma_z^{(1)} \varphi(b, b) = -\frac{h}{4\pi} \varphi(b, b); & \Sigma_z^{(2)} \varphi(b, b) = -\frac{h}{4\pi} \varphi(b, b); \\ \Sigma_z^{(1)} \varphi(a, b) = \frac{h}{4\pi} \varphi(a, b); & \Sigma_z^{(2)} \varphi(a, b) = -\frac{h}{4\pi} \varphi(a, b); \\ \Sigma_z^{(1)} \varphi(b, a) = -\frac{h}{4\pi} \varphi(b, a); & \Sigma_z^{(2)} \varphi(b, a) = \frac{h}{4\pi} \varphi(b, a); \end{array} \right.$$

puis

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Sigma_z \varphi(a, a) = \frac{h}{2\pi} \varphi(a, a); & \Sigma_z \varphi(b, b) = -\frac{h}{2\pi} \varphi(b, b); \\ \Sigma_z \varphi(a, b) = 0 \varphi(a, b); & \Sigma_z \varphi(b, a) = 0 \varphi(b, a); \\ \Sigma_z [\varphi(a, b) \pm \varphi(b, a)] = 0 [\varphi(a, b) \pm \varphi(b, a)]. \end{array} \right.$$

Donc, nous avons quatre états dont deux correspondent à $\Sigma_z = 0$, un à $\Sigma_z = \frac{h}{2\pi}$ et un à $\Sigma_z = -\frac{h}{2\pi}$. D'après nos considérations générales, il faut donc que les deux derniers états et l'un des états $\Sigma_z = 0$ correspondent à $S = 1$, c'est-à-dire au cas de spins parallèles (cas $\uparrow\uparrow$), tandis que l'autre état $\Sigma_z = 0$ correspondra au cas $S = 0$, c'est-à-dire aux spins antiparallèles (cas $\uparrow\downarrow$).

Les théories qui permettent de préciser la forme des opérateurs Σ et des fonctions de spin permettent de calculer $\Sigma^2 \varphi$. On trouve ainsi :

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Sigma^2 \varphi(a, a) = 2 \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \varphi(a, a); & \Sigma^2 \varphi(b, b) = 2 \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \varphi(b, b); \\ \Sigma^2 [\varphi(a, b) + \varphi(b, a)] = 2 \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 [\varphi(a, b) + \varphi(b, a)]; & \\ \Sigma^2 [\varphi(a, b) - \varphi(b, a)] = 0 [\varphi(a, b) - \varphi(b, a)]. & \end{array} \right.$$

Ceci montre que les fonctions $\varphi(a, a)$, $\varphi(b, b)$ et $\varphi(a, b) + \varphi(b, a)$ correspondent à $S = 1$, tandis que $\varphi(a, b) - \varphi(b, a)$ correspond à $S = 0$.

Nous avons vu précédemment que les fonctions propres d'un système de deux électrons doivent être antisymétriques par rapport à l'ensemble des coordonnées d'espace et des spins (principe de Pauli). Nous avons vu également qu'en première approximation elles se présentaient sous la forme d'un produit d'une fonction φ

des spins par une fonction des coordonnées des deux électrons. Si cette dernière fonction est symétrique, la fonction des spins doit être antisymétrique et inversement. Puisque les fonctions symétriques des spins correspondent à $S = 1$ et les fonctions antisymétriques à $S = 0$, nous voyons que les fonctions propres du système qui sont symétriques d'espace correspondent à $S = 0$, tandis que les fonctions propres antisymétriques d'espace correspondent à $S = 1$. Reportons-nous alors à la théorie de la molécule H_2 donnée au paragraphe précédent : ce sont bien, nous le voyons, les états symétriques d'espace qui sont les seuls à correspondre au cas des spins antiparallèles (cas $\uparrow\downarrow$), et la possibilité de formation d'une molécule H_2 a bien pour condition nécessaire et suffisante l'antiparallélisme des spins des deux électrons.

4. Interactions apparentes dues à l'exclusion de Pauli. — Désignons maintenant par $\varphi^{(s_1)}$, $\varphi^{(s_2)}$ et $\varphi^{(s_3)}$ les trois fonctions symétriques des spins qui correspondent à $S = 1$, par $\varphi^{(a)}$ la fonction antisymétrique des spins correspondant à $S = 0$. D'après les résultats obtenus dans le cas d'un seul électron ($N = 1$), on doit avoir, pour un φ quelconque,

$$(26) \quad (\Sigma^{(1)})^2 \varphi = [(\Sigma_x^{(1)})^2 + (\Sigma_y^{(1)})^2 + (\Sigma_z^{(1)})^2] \varphi = \frac{3}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \varphi,$$

et de même

$$(27) \quad (\Sigma^{(2)})^2 \varphi = [(\Sigma_x^{(2)})^2 + (\Sigma_y^{(2)})^2 + (\Sigma_z^{(2)})^2] \varphi = \frac{3}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \varphi.$$

Or

$$(28) \quad \Sigma^2 \varphi = [(\Sigma_x^{(1)} + \Sigma_x^{(2)})^2 + (\Sigma_y^{(1)} + \Sigma_y^{(2)})^2 + (\Sigma_z^{(1)} + \Sigma_z^{(2)})^2] \varphi$$

par définition. D'où :

$$(29) \quad \Sigma^2 \varphi = (\Sigma^{(1)})^2 \varphi + (\Sigma^{(2)})^2 \varphi + 2 \overrightarrow{\Sigma^{(1)}} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(2)}} \varphi$$

avec

$$(30) \quad \overrightarrow{\Sigma^{(1)}} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(2)}} = \Sigma_x^{(1)} \Sigma_x^{(2)} + \Sigma_y^{(1)} \Sigma_y^{(2)} + \Sigma_z^{(1)} \Sigma_z^{(2)}.$$

Dans (30), l'ordre des facteurs est différent, car $\Sigma^{(1)}$ et $\Sigma^{(2)}$ opérant sur des variables de spin différentes commutent. De (28), (29) et (30), on tire

$$(31) \quad \overrightarrow{\Sigma^{(1)}} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(2)}} \varphi = \frac{1}{2} \Sigma^2 \varphi - \frac{3}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \varphi.$$

Si φ est l'un des trois $\varphi^{(s_i)}$, on a donc

$$(32) \quad \begin{aligned} \overrightarrow{\Sigma^{(1)}} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(2)}} \varphi^{(s_i)} &= \frac{1}{2} \Sigma^2 \varphi^{(s_i)} - \frac{3}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \varphi^{(s_i)} \\ &= \frac{1}{2} \cdot 2 \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \varphi^{(s_i)} - \frac{3}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \varphi^{(s_i)}, \end{aligned}$$

et finalement

$$(33) \quad \overrightarrow{\Sigma^{(1)}} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(2)}} \varphi^{(s_i)} = \frac{1}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \varphi^{(s_i)} \quad (i = 1, 2, 3).$$

Pour $\varphi^{(a)}$, on a, au contraire,

$$(34) \quad \overrightarrow{\Sigma^{(1)}} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(2)}} \varphi^{(a)} = \frac{1}{2} \Sigma^2 \varphi^{(a)} - \frac{3}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \varphi^{(a)} = \frac{1}{2} \cdot 0 - \frac{3}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \varphi^{(a)},$$

et finalement

$$(35) \quad \overrightarrow{\Sigma^{(1)}} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(2)}} \varphi^{(a)} = -\frac{3}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \varphi^{(a)}.$$

Les formules (33) et (35) vont nous permettre de considérer la différence d'énergie entre un état symétrique et l'état antisymétrique correspondant comme due à une sorte d'interaction entre les spins, même en négligeant les véritables interactions de spin, c'est-à-dire celles qui sont dues à l'existence des moments magnétiques propres.

Pour le voir rappelons quelques résultats pour un système de deux électrons. Soient $E_1^0, E_2^0, \dots, E_l^0, \dots, E_n^0, \dots$ les énergies des états stationnaires de chacun des deux électrons quand on néglige entièrement leurs interactions. Par suite de la dégénérescence d'échange, la valeur propre $E_l^0 + E_m^0$ pour le système est dégénérée et il lui correspond les deux fonctions propres $\Psi_{l(1)} \Psi_{m(2)}$ et $\Psi_{l(2)} \Psi_{m(1)}$, en commençant tout d'abord par ne pas parler des spins.

Si maintenant nous voulons tenir compte des interactions Coulombiennes existant entre les deux électrons, nous pouvons prendre comme point de départ d'un calcul de perturbation les fonctions propres d'approximation zéro.

$$(36) \quad \begin{cases} \Psi_{lm}^{(s)}(1, 2) = \Psi_{l(1)} \Psi_{m(2)} + \Psi_{m(1)} \Psi_{l(2)}, \\ \Psi_{lm}^{(a)}(1, 2) = \Psi_{l(1)} \Psi_{m(2)} - \Psi_{m(1)} \Psi_{l(2)}. \end{cases}$$

Ce sont les combinaisons symétriques et antisymétriques d'espace des fonctions propres $\Psi_l(1) \Psi_m(2)$ et $\Psi_l(2) \Psi_m(1)$.

Les valeurs des énergies correspondant en première approximation à l'état symétrique et à l'état antisymétrique respectivement sont $E_l^0 + E_m^0 + \varepsilon_s$ et $E_l^0 + E_m^0 + \varepsilon_a$ avec

$$(37) \quad \varepsilon_s = C + A, \quad \varepsilon_a = C - A,$$

où

$$(38) \quad \begin{cases} C = \int |\Psi_l(1)|^2 |\Psi_m(2)|^2 V d\tau, \\ A = \mathcal{R} \left[\int \Psi_l^*(1) \Psi_m^*(2) V \Psi_l(2) \Psi_m(1) d\tau \right], \end{cases}$$

V étant le potentiel d'interaction Coulombienne $\frac{e^2}{r_{12}}$.

Si, de plus, nous voulons tenir compte de l'existence du spin dans la définition des états du système, nous sommes amenés à introduire les quatre fonctions des spins

$$(39) \quad \begin{cases} \varphi^{(s_1)} = \varphi(a, a); & \varphi^{(s_2)} = \varphi(b, b); & \varphi^{(s_3)} = \varphi(a, b) + \varphi(b, a); \\ \varphi^{(a)} = \varphi(a, b) - \varphi(b, a). \end{cases}$$

En vertu du principe de Pauli, à la valeur propre d'approximation zéro $E_l^0 + E_m^0$ correspondent maintenant quatre fonctions propres d'approximation zéro, savoir :

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi_{lm}^{(a_1)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi^{(s_1)} \Psi_{lm}^{(a)}(1, 2) \\ \Psi_{lm}^{(a_2)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi^{(s_2)} \Psi_{lm}^{(a)}(1, 2) \\ \Psi_{lm}^{(a_3)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi^{(s_3)} \Psi_{lm}^{(a)}(1, 2) \\ \Psi_{lm}^{(a_4)}(1, 2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi^{(a)} \Psi_{lm}^{(s)}(1, 2) \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} E_l^0 + E_m^0 + \varepsilon_a, \\ \\ \\ E_l^0 + E_m^0 + \varepsilon_s, \end{array}$$

les trois premières fonctions étant symétriques de spin et antisymétriques d'espace et la quatrième étant antisymétrique de spin et symétrique d'espace.

Si nous continuons à négliger les interactions dues à l'existence du spin, ce que nous allons toujours faire dans la suite, l'interaction Coulombienne ne lèvera que partiellement la dégénérescence, les trois premières fonctions propres (40) correspondant à la même énergie perturbée de première approximation $E_l^0 + E_m^0 + \varepsilon_a$,

la dernière fonction propre (40) correspondant de même à $E_l^0 + E_m^0 + \varepsilon_s$. Ici on peut écrire, à la place des définitions (38),

$$(41) \quad \begin{cases} C = \int [\varphi \Psi_l(1) \Psi_m(2)]^* V [\varphi \Psi_l(1) \Psi_m(2)] d\tau, \\ A = \mathcal{R} \left[\int [\varphi \Psi_l(1) \Psi_m(2)]^* V [\varphi \Psi_l(2) \Psi_m(1)] d\tau \right] \end{cases}$$

avec $\varphi = \varphi^{(s_1)}, \varphi^{(s_2)}, \varphi^{(s_3)}$ ou $\varphi^{(a)}$ suivant l'état considéré. Mais les $\Psi^{(a_i)}$ de (40) étant normées, nous devons supposer que les quatre φ sont tels que $|\varphi|^2 = 1$ et, en somme, nos nouvelles définitions (41) sont identiques aux anciennes définitions (39).

Je dis maintenant que nous pouvons écrire la perturbation du premier ordre de l'énergie sous la forme suivante, valable pour les quatre $\Psi^{(a_i)}$ (1, 2, σ_1 , σ_2)

$$(42) \quad \varepsilon = C - \frac{1}{2} A - \frac{8\pi^2}{h^2} \mathcal{R} \left[\int [\varphi \Psi_l(1) \Psi_m(2)]^* V \Sigma^{(1)} \cdot \Sigma^{(2)} \varphi \Psi_l(2) \Psi_m(1) d\tau \right]$$

ou, ce qui revient au même,

$$(43) \quad \varepsilon = C - \frac{1}{2} A - \frac{8\pi^2}{h^2} A \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(1)}} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(2)}} \varphi,$$

où l'opérateur $\overrightarrow{\Sigma^{(1)}} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(2)}}$ est toujours défini par (30).

En effet, pour calculer la perturbation du premier ordre de l'énergie pour l'un des trois états antisymétriques d'espace, nous devons prendre pour φ l'un des trois $\varphi^{(s_i)}$ et alors, d'après (33), nous avons

$$(44) \quad \varphi^{(s_i)} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(1)}} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(2)}} \varphi^{(s_i)} = \frac{1}{4} \frac{h^2}{4\pi^2} |\varphi^{(s_i)}|^2 = \frac{1}{4} \frac{h^2}{4\pi^2}$$

et (43) nous donne

$$(45) \quad \varepsilon_a = C - \frac{1}{2} A - \frac{8\pi^2}{h^2} A \frac{1}{4} \frac{h^2}{4\pi^2} = C - A,$$

ce qui est bien en accord avec la seconde formule (37).

Pour calculer la perturbation du premier ordre de l'énergie pour un état symétrique d'espace, nous devons prendre $\varphi = \varphi^{(a)}$ et alors, d'après (35), nous avons

$$(46) \quad \varphi^{(a)} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(1)}} \cdot \overrightarrow{\Sigma^{(2)}} \varphi^{(a)} = \varphi^{(a)} \cdot \left(-\frac{3}{4} \frac{h^2}{4\pi^2} \right) \varphi^{(a)} = -\frac{3}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2$$

et, par suite, (43) nous donne ici

$$(47) \quad \varepsilon_s = C - \frac{1}{2} A - \frac{8\pi^2}{h^2} A \left(-\frac{3}{4} \frac{h^2}{4\pi^2} \right) = C + A.$$

Nous retrouvons bien ainsi la première formule (37).

La formule (42) étant ainsi justifiée, regardons bien cette formule : nous voyons qu'elle exprime la perturbation ε du premier ordre en fonction du produit scalaire des spins des deux électrons, c'est-à-dire en somme de leur angle. Ainsi, par suite de la manière dont le principe de Pauli lie les états symétriques d'espace aux états antisymétriques de spin et inversement et, bien que nous n'ayons tenu compte que des interactions Coulombiennes en négligeant entièrement les interactions dues à l'existence du spin (c'est-à-dire les interactions dues aux moments magnétiques propres), nous en arrivons à considérer la différence de valeur de ε_s et de ε_a comme traduisant une sorte d'interaction apparente entre les spins. Ces interactions apparentes, dont l'existence est due en réalité à l'intervention de l'exclusion au sens de Pauli, peuvent être appelées « interactions d'exclusion ». Suivant que la quantité A sera positive ou négative, ce sera soit l'état à spins antiparallèles ($\uparrow\downarrow$) correspondant à ε_s , soit l'état à spins parallèles ($\uparrow\uparrow$) correspondant à ε_a , qui sera stable.

Il faut noter que les véritables interactions de spin dues aux moments magnétiques propres des électrons et les interactions magnétiques provenant du mouvement orbital sont tout à fait négligeables devant les termes en $\vec{\Sigma}^{(1)} \cdot \vec{\Sigma}^{(2)}$ dans l'expression de ε . En d'autres termes, les pseudo-interactions magnétiques qui traduisent le principe de Pauli sont beaucoup plus intenses que les véritables interactions magnétiques.

Les considérations précédentes ne s'appliquent qu'au cas de deux électrons. On peut, au moins approximativement, en étendre les conclusions au cas d'un grand nombre d'électrons faisant partie soit d'un même atome, soit même par exemple des divers atomes d'un corps solide. On voit alors qu'il existe entre les divers atomes d'un corps solide des actions tendant à orienter les uns par rapport aux autres les moments magnétiques des divers atomes, et ces actions d'orientation qui dérivent des pseudo-interactions de spin exprimant le principe de Pauli sont beaucoup plus énergiques que

les actions d'orientation proprement magnétiques dont les anciennes théories pouvaient tenir compte. Or, l'on sait que M. Pierre Weiss, pour développer la théorie du ferromagnétisme, avait été amené à postuler l'existence d'actions mutuelles d'orientation des moments magnétiques entre les atomes d'une substance ferromagnétique. Malheureusement, à l'époque où M. Weiss développait sa théorie, on ne pouvait imaginer comme actions orientantes que les actions magnétiques ou électriques ordinaires et, si l'on calculait l'ordre de grandeur des actions de ce genre pouvant s'exercer entre les atomes d'une substance ferromagnétique, on trouvait des actions beaucoup trop petites pour pouvoir expliquer l'importance réelle des phénomènes ferromagnétiques. Mais, depuis lors l'introduction du principe de Pauli et des conséquences que nous venons d'en déduire a levé, du moins en principe, la grande difficulté ainsi rencontrée par la théorie de M. Weiss, car les forces d'orientation nécessaires au développement de sa théorie du ferromagnétisme peuvent aujourd'hui être interprétées par les pseudo-interactions entre spins qui sont la conséquence du principe de Pauli. C'est autour de cette idée directrice que M. Werner Heisenberg a développé sa belle théorie quantique du ferromagnétisme. Bien qu'un développement quantitatif exact de cette théorie soit très difficile, on peut dire qu'elle rend bien compte dans ses grandes lignes du phénomène du ferromagnétisme. Son étude sortirait naturellement du cadre du présent ouvrage.

5. Le spin des noyaux d'atomes. — Il est intéressant de compléter ce que nous venons de dire sur le spin des électrons par l'étude sommaire du spin des noyaux d'atomes. Quelle que soit la structure intime exacte des noyaux d'atomes, il est aujourd'hui certain qu'ils possèdent en général un moment de rotation propre, un spin, qui a une valeur de la forme $I \frac{h}{2\pi}$, I pouvant avoir suivant la nature du noyau considéré une des valeurs $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Par exemple, les noyaux He et O ont un spin égal à zéro, le noyau H ou proton a un spin $\frac{1}{2}$, le noyau N le spin 1 (en unités $\frac{h}{2\pi}$). La valeur du spin d'un noyau peut être déduite de l'étude du spectre de bandes d'une molécule formée de 2 atomes possédant

ce noyau : par exemple, le spin du noyau N pourra se déduire de l'étude du spectre de bandes de la molécule N². C'est ce que nous expliquerons plus loin.

Dans le cas de l'électron dont le spin a la valeur $\frac{h}{4\pi}$, à ce spin est associé un moment magnétique égal au magnéton de Bohr, soit à $\frac{eh}{4\pi mc} = \frac{e}{mc} \left(\frac{h}{4\pi} \right)$. Si pour les noyaux on admet que l'on obtient également le moment magnétique propre d'un noyau en multipliant la valeur de son spin par le rapport $\frac{\text{charge}}{\text{masse} \times c}$, on voit que les noyaux, en raison de leurs masses beaucoup plus élevées que celle de l'électron, auront un moment magnétique propre beaucoup plus petit que le magnéton de Bohr. La relation entre le spin et le moment magnétique ne paraît pas en réalité être toujours aussi simple : dans le cas du noyau H (proton) dont le spin est $\frac{h}{4\pi}$, l'expérience a indiqué que le moment magnétique propre est supérieur à celui qu'on calcule à partir de la règle précédente. Mais, quelle que soit l'origine de ces anomalies, il est certain que le moment magnétique des noyaux est de l'ordre de grandeur prévu, c'est-à-dire très inférieur au magnéton de Bohr. Le champ magnétique dû à ce moment magnétique propre est donc beaucoup plus faible que le champ correspondant pour l'électron. Or, ce sont ces champs magnétiques dus aux moments magnétiques propres qui constituent ce que nous avons appelé les « interactions de spin ». Ces interactions de spin sont donc beaucoup moins importantes entre noyaux qu'entre électrons, et il est bien plus souvent encore justifié de les négliger pour les noyaux que pour les électrons. Néanmoins, si faibles que soient les champs dus au magnétisme des noyaux, leur action suffit à provoquer certains dédoublements très fins dans les niveaux d'énergie des atomes et l'étude de ces structures « hyperfines » des spectres atomiques fournit des indications sur la valeur du moment magnétique propre des noyaux et par suite sur la valeur de leur spin, dans la mesure où l'on peut appliquer la relation précisée plus haut entre spin et moment magnétique propre.

L'extrême petitesse des champs magnétiques dus aux moments magnétiques propres des noyaux nous autorise, encore bien plus que pour les électrons, à faire en première approximation abstrac-

tion complète des interactions entre moments magnétiques propres pour l'étude des ensembles de noyaux. Pour un ensemble de noyaux, on pourra donc très légitimement considérer la fonction d'onde de cet ensemble comme le produit d'une fonction φ dépendant uniquement des spins et d'une fonction Ψ dépendant uniquement des coordonnées des noyaux; on pourra par suite poser

$$(48) \quad \begin{aligned} \Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N; \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N; t) \\ = \varphi(\sigma_1, \dots, \sigma_N) \Psi(x_1, \dots, z_N; t). \end{aligned}$$

Ceci posé, on doit s'attendre à trouver deux catégories de noyaux : pour les uns, un système formé de noyaux de même nature sera toujours représenté par une fonction symétrique au total, compte tenu des spins; pour les autres, un système formé de noyaux de même nature sera toujours représenté par une fonction d'onde antisymétrique au total, compte tenu des spins. Les premiers suivront la statistique de Bose-Einstein, les seconds la statistique de Fermi-Dirac. La possibilité de diviser les noyaux en deux catégories de ce genre repose toujours sur le fait que, les interactions entre noyaux étant représentées dans l'Hamiltonien du système par un terme symétrique, les états symétriques ne peuvent se combiner qu'entre eux et les états antisymétriques ne peuvent également se combiner qu'entre eux. Les fonctions d'onde des noyaux à états symétriques seront soit le produit d'une fonction symétrique des spins par une fonction symétrique d'espace, soit le produit d'une fonction antisymétrique des spins par une fonction antisymétrique d'espace. Au contraire, les fonctions d'onde des systèmes de noyaux à états antisymétriques seront soit le produit d'une fonction symétrique des spins par une fonction antisymétrique d'espace, soit le produit d'une fonction antisymétrique des spins par une fonction symétrique d'espace.

Comme les interactions dues au magnétisme propre sont très faibles, nous pouvons considérer, à un haut degré d'approximation, les états correspondant à une fonction $\Psi(x_1, \dots, z_N, t)$ comme coïncidant quel que soit l'état de spin et nous pouvons aussi considérer que les états symétriques *d'espace* ne se combinent qu'aux états symétriques d'espace et les états antisymétriques *d'espace* qu'aux états antisymétriques d'espace : nous avons vu en effet que cette affirmation est valable quand on peut négliger dans l'Hamiltonien

tonien les termes traduisant les interactions de spin, ce qui était déjà légitime en première approximation pour les électrons et l'est encore bien davantage pour les noyaux. A ce degré d'approximation, chaque état défini par une fonction d'onde d'espace $\Psi(x_1, \dots, z_N, t)$ est en général dégénéré et sa multiplicité est égale au nombre des fonctions de spin qui peuvent se combiner avec la fonction d'onde considérée. Dans le cas d'un système de 2 électrons, nous avons vu que les états symétriques d'espace sont simples [parce que la fonction d'onde correspondante ne peut se combiner qu'avec l'unique fonction de spin $\varphi(a, b) - \varphi(b, a)$] tandis que les états antisymétriques d'espace sont triples [parce que leur fonction d'onde peut se combiner avec les 3 fonctions de spin $\varphi(a, a)$, $\varphi(b, b)$ et $\varphi(a, b) + \varphi(b, a)$]. Nous allons reprendre ce problème pour deux noyaux de spin $I \frac{h}{2\pi}$. En faisant $I = \frac{1}{2}$ dans les résultats obtenus, nous devons retomber sur le cas de l'électron qui est aussi celui de noyaux comme le proton.

Soient deux noyaux ayant chacun le spin $I \frac{h}{2\pi}$. De combien d'états de spin indépendants ce système est-il susceptible? Tout d'abord, chaque noyau considéré isolément est susceptible de $2I + 1$ états de spin indépendants. En effet, l'état de spin doit se définir par la valeur de la composante du spin dans une certaine direction de référence Oz et cette valeur doit être de la forme $m \frac{h}{2\pi}$, m variant par unités de $-I$ à $+I$. Deux cas sont à distinguer : ou I est entier ou I est de la forme $\frac{2n+1}{2}$. Si I est entier, m peut prendre les valeurs positives 1, 2, ..., I et les valeurs négatives $-1, -2, \dots, -I$ ainsi que la valeur 0, soit bien en toute $2I + 1$ valeurs distinctes. Si I est de la forme $\frac{2n+1}{2}$, m peut prendre les valeurs $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, I$, soit $I + \frac{1}{2}$ valeurs positives, et les valeurs $-\frac{1}{2}, \dots, -I$, soit $I + \frac{1}{2}$ valeurs négatives : cela fait encore au total $2I + 1$ valeurs distinctes. Chaque noyau ayant ainsi $2I + 1$ états de spin indépendants, l'ensemble des deux noyaux aura $(2I + 1)^2$ états de spin indépendants, car tout état de spin d'un des noyaux peut se combiner avec tout état de spin de l'autre. Maintenant, sur ces $(2I + 1)^2$ états de spin indépendants

dont le système est susceptible il y en a évidemment $2I + 1$ qui sont obtenus en combinant un certain état de spin de l'un des noyaux avec le *même* état de spin de l'autre noyau et ces $2I + 1$ états de spin global sont évidemment symétriques. Ces états symétriques mis à part, il reste $(2I + 1)^2 - (2I + 1) = 2I(2I + 1)$ états de spin indépendants qui se divisent en deux groupes égaux d'états symétriques et antisymétriques. Finalement il y a donc au total $2I + 1 + I(2I + 1) = (I + 1)(2I + 1)$ états symétriques de spin et $I(2I + 1)$ états antisymétriques de spin.

Vérifions ce résultat pour le cas de l'électron, $I = \frac{1}{2}$. Chaque électron a deux états de spin possibles, ce qui est bien égal à $2I + 1$. Le système des deux électrons a $(2I + 1)^2 = 4$ états de spin possibles. Sur ces quatre états, il y en a $2I + 1 = 2$ qui sont obtenus en combinant un certain état de spin du premier électron avec le *même* état de spin du second électron : ce sont les états correspondant aux fonctions $\varphi(a, a)$ et $\varphi(b, b)$. Il reste

$$(2I + 1)^2 - (2I + 1) = 2I(2I + 1) = 2$$

états de spin dont l'un est symétrique et l'autre antisymétrique : ce sont les états correspondant respectivement aux fonctions $\varphi(a, b) + \varphi(b, a)$ et $\varphi(a, b) - \varphi(b, a)$. Finalement il y a au total $(I + 1)(2I + 1) = 3$ états symétriques de spin et $I(2I + 1) = 1$ état antisymétrique de spin. Ce sont bien les résultats que nous avons obtenus pour l'électron.

Le rapport ρ du nombre des états antisymétriques de spin au nombre des états symétriques de spin est donc

$$(49) \quad \rho = \frac{I}{I + 1} < 1.$$

Maintenant, les noyaux que nous considérons suivent soit la statistique de Fermi, soit celle de Bose. Supposons d'abord que nos noyaux suivent la statistique de Fermi : le système des deux noyaux n'a donc que des états antisymétriques au total, spin compris. Une fonction symétrique d'espace doit donc se combiner avec une fonction antisymétrique des spins et une fonction antisymétrique d'espace avec une fonction symétrique des spins. Donc les états correspondant à des fonctions symétriques d'espace sont $I(2I + 1)$ fois dégénérés, tandis que les états correspondant à des

fonctions antisymétriques d'espace le sont $(I+1)(2I+1)$ fois. D'où, pour le cas de la statistique de Fermi, la formule

$$(50) \quad \frac{\text{poids des états symétriques d'espace}}{\text{poids des états antisymétriques d'espace}} = \frac{I}{I+1} = \rho.$$

Pour des noyaux obéissant à la statistique de Bose, nous allons trouver le résultat inverse. Les fonctions d'onde devant alors être symétriques au total, spin compris, les fonctions d'onde symétriques d'espace doivent se combiner avec les fonctions d'onde symétriques de spin et les fonctions d'onde antisymétriques d'espace avec les fonctions antisymétriques de spin. Donc les états correspondant à des fonctions d'onde symétriques d'espace sont $(I+1)(2I+1)$ fois dégénérés et les états correspondant à des fonctions d'onde antisymétriques d'espace le sont $I(2I+1)$ fois. D'où pour le cas de la statistique de Bose, la formule

$$(51) \quad \frac{\text{poids des états antisymétriques d'espace}}{\text{poids des états symétriques d'espace}} = \frac{I}{I+1} = \rho.$$

Si $I=0$, il n'y a pas d'états symétriques d'espace dans le cas de la statistique de Fermi et, de plus, les états antisymétriques d'espace sont simples : dans le cas de la statistique de Bose, il n'y a pas d'états antisymétriques et les états symétriques d'espace sont simples. Ce dernier cas est celui de la molécule O_2 et de la molécule instable He_2 car les noyaux O et He ont un spin nul et obéissent à la statistique de Bose.

Si $I = \frac{1}{2}$, les poids sont 3 et 1 comme nous le savons par l'étude du cas de l'électron. Pour des noyaux à états antisymétriques, les niveaux symétriques sont uniques et les niveaux antisymétriques triples. C'est ce que nous avons trouvé pour l'électron dans la théorie du spectre de l'hélium et ce résultat est donc valable pour le proton. Notons qu'ici $\rho = \frac{1}{3}$.

Pour $I=1$, les poids seraient 3 et 6 et l'on aurait $\rho = \frac{1}{2}$, etc.

6. Application aux spectres de bandes. — Les raies des spectres de bande sont dues aux variations des états de rotation quantifiés des molécules, variations qui peuvent s'accompagner de variation

des états quantifiés d'oscillation des noyaux les uns par rapport aux autres et même de variations des états de l'ensemble des électrons entourant le noyau. Considérons alors une molécule formée de deux atomes de même nature H_2 , O_2 , N_2 , etc. Les fonctions propres en représentant les états stationnaires de cette molécule seront les unes symétriques, les autres antisymétriques par rapport aux coordonnées des deux noyaux. On aura des raies correspondant aux transitions entre états symétriques et des raies correspondant aux transitions entre états antisymétriques. Ces raies sont intercalées les unes entre les autres dans le spectre. Celles de la première catégorie ont, toutes choses égales d'ailleurs, une intensité proportionnelle au poids des états symétriques d'espace, soit $I(2I+1)$ ou $(I+1)(2I+1)$ suivant que les noyaux considérés obéissent à la statistique de Fermi ou à celle de Bose; les raies de la deuxième catégorie ont, toutes choses égales d'ailleurs, une intensité proportionnelle au poids des états antisymétriques, soit $(I+1)(2I+1)$ ou $I(2I+1)$ suivant que les noyaux obéissent à la statistique de Fermi ou à celle de Bose. De toutes façons, on aura donc dans les spectres des raies à intensités alternées, une raie faible étant toujours intercalée entre deux raies fortes comme le montre le schéma suivant :

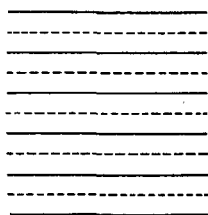


Fig. 18.

Si l'on peut mesurer le rapport de l'intensité d'une raie faible à celle d'une raie forte, ce nombre inférieur à l'unité sera dans tous les cas égal au rapport $\rho = \frac{I}{I+1}$ et l'on pourra (si I n'est pas trop grand) en déduire avec sécurité la valeur de I . En particulier, il peut arriver que les raies observées soient deux fois plus écartées que ne l'indiquerait la théorie sommaire des spectres de bandes :

cela signifie que les raies faibles manquent complètement, sont d'intensité nulle, et que l'on a $\rho = 0$, $I = 0$. Les noyaux de la molécule ont en ce cas un spin nul : c'est ce qui arrive pour O_2 et He_2 . Pour le proton H, on a $I = \frac{1}{2}$ comme pour l'électron.

On peut aller plus loin en s'appuyant sur la théorie quantique des spectres de bandes que nous ne pouvons développer ici. Cette théorie permet en effet de numérotter les raies d'un spectre de bandes et de dire quelles sont celles qui proviennent d'une transition entre états symétriques d'espace et celles qui sont dues à une transition entre états antisymétriques d'espace. On peut donc dire si ρ est égal au rapport $\frac{\text{poids des états symétriques d'espace}}{\text{poids des états antisymétriques d'espace}}$ ou au rapport inverse en comparant l'alternance d'intensité des raies avec leur numérotage théorique. On verra alors si les deux noyaux de la molécule étudiée obéissent à la statistique de Fermi ou à celle de Bose. Ainsi pour le noyau H de spin $I = \frac{1}{2}$, on trouve qu'il suit la statistique de Fermi, que c'est une particule à états antisymétriques.

Le proton est donc analogue à l'électron en ce qui concerne le spin et la statistique. Par contre, le noyau N de l'azote est à états symétriques et suit la statistique de Bose. Ce résultat créait une difficulté d'interprétation avant la découverte du neutron, car alors on supposait les noyaux formés de protons et d'électrons et le noyau N de masse atomique 14 et de nombre atomique 7 devait contenir 14 protons et 7 électrons, soit 21 constituants au total : il devait donc suivre la statistique de Fermi. La découverte des neutrons a permis de lever la difficulté en admettant que les noyaux sont formés de neutrons et de protons, les électrons n'apparaissant sortir du noyau que lorsqu'un neutron intranucléaire se transforme brusquement en proton : avec cette hypothèse, le noyau N doit être considéré comme formé de 7 protons et 7 neutrons, soit 14 constituants au total : il doit bien suivre la statistique de Bose.

Les molécules O_2 et He_2 (cette dernière instable) ont, nous l'avons vu, une raie sur deux d'intensité nulle dans leur spectre de bandes. On en déduit $I = 0$. L'interprétation théorique du spectre montre que les raies d'intensité non nulle doivent

correspondre aux combinaisons entre états symétriques d'espace. Il en résulte que les noyaux O et He suivent la statistique de Bose.

7. L'orthohydrogène et le parahydrogène. — Quand nous avons étudié le spectre de l'hélium, nous avons trouvé deux séries de niveaux pour l'atome He entre lesquelles les combinaisons étaient très rares. Ces deux séries de niveaux sont les niveaux du parhélium et ceux de l'orthohélium auxquels correspondent deux spectres presque complètement séparés. Seules quelques raies faibles correspondent à des transitions d'un niveau de l'orthohélium à un niveau du parhélium ou inversement. Rappelons que le schéma des niveaux est le suivant :

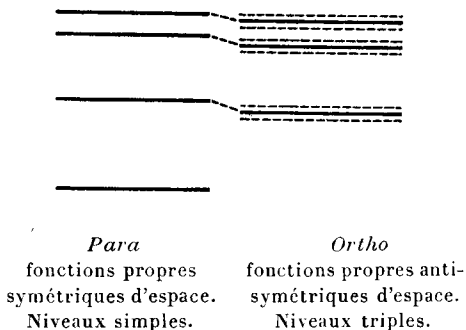


Fig. 19.

L'état fondamental de l'atome He est le niveau inférieur du parhélium, lequel n'a pas d'homologue dans l'orthohélium. Lorsque des atomes d'hélium sont soumis à des actions excitatrices extérieures (élévation de température, excitation électrique, etc.), un des électrons passe sur un niveau d'énergie supérieure à celle du niveau fondamental. Si cet électron excité se trouve ainsi porté sur un niveau du parhélium, il revient rapidement sur le niveau fondamental après émission d'une ou de plusieurs raies du spectre du parhélium. Si au contraire l'électron excité se trouve porté sur un niveau de l'orthohélium, il revient rapidement vers le niveau inférieur de l'orthohélium après émission d'une ou de plusieurs raies du spectre de l'orthohélium. Puis, peu à peu, par l'émission

des raies faibles mais cependant existantes qui permettent de passer des niveaux de l'orthohélium à ceux du parhélium, tous les atomes excités primitivement reviennent, du moins si on les maintient alors à très basse température, au niveau fondamental du parhélium.

Nous allons trouver des circonstances tout à fait analogues pour la molécule H_2 . Les deux noyaux H ayant même spin et même statistique que l'électron, on retrouve pour les deux noyaux de la molécule H_2 les mêmes circonstances que pour les deux électrons de l'atome He . Si l'on fixe son attention sur le rôle de ces deux noyaux dans la fonction d'onde de H_2 , on trouvera pour le spectre de rotation une série de niveaux simples du type para avec fonctions d'onde symétriques d'espace et une série de niveaux triples du type ortho avec fonctions d'onde antisymétriques d'espace. Les transitions entre un niveau ortho et un niveau para ou inversement sont dues, nous le savons, aux interactions de spin et celles-ci sont beaucoup plus faibles pour le proton que pour l'électron (à cause, nous l'avons vu, de la masse beaucoup plus grande du proton). Les spectres ortho et para sont donc beaucoup plus complètement séparés pour H_2 que pour He et l'on aura, pour H_2 plus encore que pour He , l'impression qu'il existe deux hydrogènes différents : le parahydrogène et l'orthohydrogène. Lorsqu'après une excitation suivie d'émissions de raies, des molécules H_2 seront revenues à l'état d'énergie minimum de l'orthohydrogène, cet état présentera un caractère métastable très prononcé, le retour à l'état fondamental du parahydrogène (qui correspond au minimum absolu de l'énergie) ne pouvant se faire que par une transition dont la probabilité est extrêmement faible. En maintenant l'hydrogène préalablement excité à une température extrêmement basse, où pratiquement la totalité des molécules H_2 devraient se trouver dans leur état d'énergie minimum, il faudra près d'une semaine pour qu'en fait toutes les molécules reviennent en cet état à cause de la très grande métastabilité du niveau inférieur de l'orthohydrogène.

L'existence des deux spectres moléculaires presque entièrement séparés du parahydrogène et de l'orthohydrogène se manifeste aussi d'une autre manière. Si nous excitons brutalement par action de la température des molécules H_2 , nous voyons apparaître le spectre

de rotation complet avec raies ortho et raies para, les premières étant, toutes choses égales d'ailleurs, 3 fois plus intenses que les secondes, car le poids des niveaux (triples) de l'orthohydrogène est 3 fois celui des niveaux (simples) du parahydrogène. Mais, si nous commençons par maintenir de l'hydrogène liquide à très basse température pendant un temps très long de façon à amener toutes ses molécules à l'état fondamental du parahydrogène, puis si nous portons l'hydrogène ainsi préparé dans un tube de Plücker, l'excitation électrique portera presque toujours les molécules H_2 de l'état fondamental du parahydrogène à un autre état à du parahydrogène à cause de la difficulté des transitions para \rightarrow ortho; l'on obtiendra donc d'abord uniquement les raies du parahydrogène, celles de l'orthohydrogène qui normalement sont trois fois plus intense étant absentes. Peu à peu cependant, ces raies apparaîtront quand des molécules H_2 ayant subi une transition para \rightarrow ortho seront en état de les émettre.

La difficulté du passage para \rightarrow ortho et inversement a pour effet que les équilibres thermodynamiques ne peuvent s'établir rapidement qu'entre molécules H_2 à l'état para d'une part et entre molécules H_2 à l'état ortho d'autre part. Il en résulte que dans les mesures faites rapidement à pas très basse température (mesures de chaleurs spécifiques de Dennison par exemple), l'hydrogène moléculaire ne se comporte pas comme un gaz unique, mais plutôt comme deux gaz différents mélangés dans la proportion de 1 à 3. Ceci explique bien les anomalies qui avaient été constatées dans les mesures de chaleur spécifique pour les molécules H_2 .

Tout comme le parhélium et l'orthohélium ne sont pas réellement des éléments distincts, mais simplement deux catégories d'états quantifiés du même atome He, de même le parahydrogène et l'orthohydrogène ne sont pas des corps distincts, mais simplement deux catégories de niveaux quantifiés de la même molécule H_2 . Il en est tout différemment de l'hydrogène lourd ou deutérium D dont le noyau (ou deuton) a une masse égale à 2, mais une charge unité, ce qui le rend isotope de l'hydrogène ordinaire. Le deutérium est vraiment un élément chimique différent de l'hydrogène.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
PRÉFACE.....	V

CHAPITRE I.

RAPPEL DE RÉSULTATS CLASSIQUES DE LA MÉCANIQUE RATIONNELLE.

1. La dynamique classique des systèmes de points matériels.....	1
2. Théorèmes de Kœnig.....	7
3. Principe d'action stationnaire d'Hamilton. Équation de Lagrange.....	9
4. Équations d'Hamilton. Principe de moindre action de Maupertuis.....	12
5. Théorie de Jacobi. Analogie optique.....	17
6. Extension de l'analogie optique au cas où il existe des liaisons.....	24

CHAPITRE II.

LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE.

1. Passage de la Mécanique classique à la Mécanique ondulatoire.....	31
2. Équation fondamentale de la Mécanique ondulatoire.....	32
3. Procédé automatique pour former l'équation d'ondes. Cas des corpuscules indépendants.....	36
4. L'interprétation physique de la nouvelle Mécanique.....	39
5. Principe de localisation (ou des interférences).....	41
6. Principe de décomposition spectrale (ou principe de Born).....	47
7. Les matrices de la Mécanique ondulatoire.....	51

CHAPITRE III.

PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE DES SYSTÈMES.

INTÉGRALES PREMIÈRES ET THÉORÈMES DE CONSERVATION.

1. Énoncé général des principes de la Mécanique ondulatoire.....	57
2. Intégrales premières (ou constantes du mouvement).....	61
3. Exemples d'intégrales premières. Théorèmes de conservation.....	63
4. Autre définition des intégrales premières.....	66
5. Intégrales premières et déplacements d'ensemble du système.....	70

CHAPITRE IV.

LA THÉORIE DU CENTRE DE GRAVITÉ EN MÉCANIQUE ONDULATOIRE.

	Pages.
1. Définition du centre de gravité.....	73
2. Théorème de Kœnig relatif à l'énergie.....	76
3. Exemple simple.....	81
4. Théorème de Kœnig relatif au moment d'impulsion.....	84
5. Point de vue des valeurs moyennes.....	85
6. Séparation du mouvement du centre de gravité et du mouvement autour du centre de gravité.....	87
7. Mouvement d'un système de deux corpuscules par rapport à des axes de référence de directions fixes liés à un des corpuscules du système....	92

CHAPITRE V.

EXEMPLES DE PROBLÈMES EN MÉCANIQUE ONDULATOIRE DES SYSTÈMES.

1. Choc d'un corpuscule contre un rotateur (Fermi).....	99
2. Nécessité d'employer l'espace de configuration.....	106
3. Les trajectoires visibles de particules dans les chambres de Wilson.....	108

CHAPITRE VI.

APERÇU SUR LES MÉTHODES DE PERTURBATION EN MÉCANIQUE ONDULATOIRE.

1. Généralités.....	117
2. La méthode de perturbations de Born-Schrödinger.....	118
3. Méthode de variation des constantes.....	122
4. Cas des valeurs propres multiples.....	125

CHAPITRE VII.

ÉTUDE DES SYSTÈMES CONTENANT DES PARTICULES DE NATURE IDENTIQUE.

CAS DES PARTICULES DÉNUÉES DE SPIN.

1. Généralités.....	131
2. Cas d'un système de deux particules de même nature sans interactions..	131
3. Système formé de deux particules de même nature interagissantes.....	136
4. Système contenant un nombre quelconque N de particules identiques...	141
5. Théorème fondamental. Démonstration et conséquences.....	150

CHAPITRE VIII.

ÉTUDE DES SYSTÈMES CONTENANT DES PARTICULES DE MÊME NATURE.

CAS DES PARTICULES DOUÉES DE SPIN.

1. Introduction du spin.....	155
2. Représentation du spin en Mécanique ondulatoire des systèmes.....	156
3. Cas particulier des électrons. Principe d'exclusion de Pauli.....	162

TABLE DES MATIÈRES.

223

	Pages.
4. Application du principe d'exclusion à un gaz d'électrons.....	168
5. Représentation approchée des états de spin pour un système de deux électrons.....	172
6. Théorie du spectre de l'hélium (Heisenberg).....	177

CHAPITRE IX.

APPLICATIONS ET COMPLÉMENTS.

1. La mécanique ondulatoire et la théorie de la valence homopolaire.....	187
2. Théorie de la molécule d'hydrogène (Heitler et London).....	190
3. L'intervention du spin dans la classification des états symétriques et antisymétriques.....	199
4. Interactions apparentes dues à l'exclusion de Pauli.....	205
5. Le spin des noyaux d'atomes.....	210
6. Application aux spectres de bandes.....	215
7. L'orthohydrogène et le parahydrogène.....	218
TABLE DES MATIÈRES.....	221

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

Quai des Grands-Augustins. 55.

122326

Dépôt légal imprimeur 1949, n° 520.

Dépôt légal éditeur 1949, n° 259.

Achevé d'imprimer le 10 octobre 1949.