

ANNALES DE L'I. H. P.

EDMOND BAUER

Introduction à la théorie des groupes et à ses applications en physique quantique

Annales de l'I. H. P., tome 4, n° 1 (1933), p. 1-170

[<http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1933__4_1_1_0>](http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1933__4_1_1_0)

© Gauthier-Villars, 1933, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'I. H. P. » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

Introduction à la théorie des groupes et à ses applications en physique quantique

PAR

EDMOND BAUER.

§ 1. — « Le concept de groupe préexiste dans notre esprit, au moins en puissance, a dit Henri POINCARÉ. Il s'impose à nous, non comme forme de notre sensibilité, mais comme forme de notre entendement ⁽¹⁾ ».

Lorsqu'on aborde un chapitre quelconque de la théorie des groupes, qu'il s'agisse des travaux de GALOIS, de FROBENIUS ou de LIE, l'on ne peut échapper à l'impression d'atteindre un domaine profond et central des mathématiques et de la logique. Cela est si vrai qu'il est impossible de faire ni physique, ni géométrie, sans se servir, de façon plus ou moins consciente, du concept de groupe.

E. WIGNER et J. V. NEUMANN, les premiers, l'utilisèrent explicitement en mécanique quantique ; il s'agissait d'étendre aux systèmes contenant un nombre quelconque de particules les résultats obtenus par HEISENBERG dans ses belles recherches sur l'atome d'hélium. Les échanges d'énergie et de position entre les électrons jouaient dans cette théorie un rôle essentiel. On comprit que la cause profonde de son succès, la cause unique, c'est que l'équation de SCHRÖDINGER reste invariante lorsque l'on substitue l'un à l'autre deux électrons, qu'elle « admet » le groupe des permutations entre particules identiques.

Ce fut l'origine d'une série de travaux remarquables, qui permirent

(1) H. POINCARÉ, *La Science et l'Hypothèse*, p. 90.

de mieux classer les spectres atomiques, d'aborder l'étude des molécules et des liaisons chimiques.

Depuis, un grand nombre des résultats ainsi découverts purent être retrouvés par d'autres méthodes moins abstraites, mais ces méthodes ne sont elles-mêmes que des applications implicites de la théorie des groupes, simplifiée grâce à l'intervention du principe de PAULI.

Un deuxième ensemble de recherches, dû surtout à E. WIGNER et H. WEYL, montra que le groupe des permutations n'est pas le seul qui joue un rôle en mécanique quantique. Si, comme l'a montré SCHRÖDINGER, l'équation des ondes dans un atome à un seul électron avec un champ de force central peut s'intégrer par la méthode de séparation des variables, c'est parce qu'elle reste invariante pour toute rotation autour du centre. Plus généralement, les cas de dégénérescence, où se présentent des niveaux multiples, sont presque toujours dus à l'intervention de certains groupes.

Nous pouvons ainsi ramener à un langage, à un corps de doctrine uniques, une foule de raisonnements épars dans la mécanique quantique habituelle. La théorie des groupes nous permet de séparer nettement, parmi les propriétés des systèmes atomiques et moléculaires, celles qui sont d'origine géométrique ou cinématique et celles qui sont d'ordre proprement dynamique, dépendant de la nature des actions entre particules, de la forme de l'énergie potentielle. Ces dernières seules exigent une solution complète de l'équation de Schrödinger. Pour les autres, il suffit généralement d'une étude préliminaire, où la théorie des groupes joue à peu près le même rôle qu'en cristallographie.

Enfin, la théorie des groupes est intimement liée à l'étude des « systèmes de nombres hypercomplexes », des « algèbres non commutatives » et à la représentation de ces algèbres par des systèmes de matrices. On sait qu'en théorie quantique, les grandeurs physiques s'offrent à nous comme des opérateurs non commutables, appartenant généralement à certains groupes et qu'il est commode de représenter par des matrices. On conçoit que, de ce point de vue encore, le langage mathématique précis, établi indépendamment de toute application physique, mais avec un souci profond de logique, ait apporté de la clarté.

Les pages qui suivent sont une simple introduction, dont le but

principal est de familiariser le lecteur avec quelques concepts nouveaux et de lui permettre d'aborder sans trop de peine la lecture des mémoires originaux, du livre capital de H. WEYL ou de celui de E. WIGNER ⁽¹⁾. Le premier chapitre est de pure géométrie, affine et unitaire. Il fixera notre langage et nous permettra de nous servir sans cesse d'images spatiales commodes ⁽²⁾.

CHAPITRE I

ESPACES VECTORIELS — GÉOMÉTRIE UNITAIRE

§ 2. ESPACES VECTORIELS OU AFFINES A n DIMENSIONS. — A. Leur définition est classique. Elle s'obtient en généralisant les propriétés de l'espace ordinaire, abstraction faite du concept de *mesure des longueurs*.

Rappelons qu'en géométrie affine, les vecteurs $\vec{x}, \vec{y} \dots$ sont des *symboles* définis seulement par certaines propriétés relatives aux opérations d'addition $\vec{x} + \vec{y}$ (commutative et associative), de soustraction $\vec{x} - \vec{y}$ et de multiplication par un nombre réel ou complexe (distributive et associative).

n vecteurs $\vec{e}_1, \vec{e}_2 \dots \vec{e}_n$ sont linéairement indépendants lorsque l'on ne peut satisfaire à l'équation

$$x_1 \vec{e}_1 + x_2 \vec{e}_2 + \dots + x_n \vec{e}_n = 0$$

sans que tous les nombres x_i soient nuls.

Un espace vectoriel à n dimensions est défini par n vecteurs de base $\vec{e}_1 \dots \vec{e}_n$ linéairement indépendants. Il est constitué, en somme, par l'ensemble des vecteurs que l'on obtient en formant toutes les combinaisons linéaires possibles de ces n vecteurs de base,

$$(I, I) \quad \vec{x} = \sum_{i=1}^n x_i \vec{e}_i.$$

(1) H. WEYL, *Gruppentheorie und Quantenmechanik* (Hirzel, 1931). E. WIGNER, *Gruppentheorie und ihre Anwendungen auf die Quantenmechanik der Atomspektren* (Vieveg, 1931).

(2) Pendant le cours de ces conférences m'est parvenu l'excellent ouvrage de VAN DER WAERDEN, *Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik*. Je m'en suis servi pour compléter et préciser certains points, notamment pour définir les groupes additifs avec opérateurs ; je lui ai emprunté l'exemple de réduction du groupe des permutations de trois objets.

I. ESPACES VECTORIELS

Dans l'espace habituel, $n = 3$, les $\vec{e}_i$ sont des *vecteurs-unité*, portés suivant trois directions quelconques (axes de coordonnées), les x_i , composantes du vecteur $\vec{x}$, sont réels. En théorie quantique, les grandeurs considérées sont généralement complexes ; on est donc conduit naturellement à prendre des x_i complexes.

B. *Changement de coordonnées.* — Soit R_n un espace vectoriel encadré par les n vecteurs de base $\vec{e}_i$; choisissons n autres vecteurs indépendants $\vec{e}'_k$. D'après (1, 1) les $\vec{e}'_k$ seront des combinaisons linéaires des $\vec{e}_i$ (comme tous les vecteurs de R_n). Nous aurons donc

$$(2, 1) \quad \vec{e}'_k = \sum_i \vec{e}_i s_{ik}$$

$S = \| s_{ik} \|$ est la *matrice de transformation*, à n lignes et colonnes.

Un vecteur *invariable* $\vec{x}$ aura, dans les deux systèmes, les coordonnées x_i et x'_i . (1, 1) et (2, 1) donnent :

$$\vec{x} = \sum_i x_i \vec{e}_i = \sum_k x'_k \vec{e}'_k = \sum_{ik} x'_k \vec{e}_i s_{ik}$$

d'où

$$(3, 1) \quad x_i = \sum_k s_{ik} x'_k.$$

C. *Application linéaire de l'espace R_n sur lui-même (transformation linéaire).* — Faisons correspondre à tout vecteur $\vec{x}$ de R_n un vecteur du même espace $\vec{y} = A\vec{x}$, défini, dans le même système de coordonnées, par ses composantes.

$$(4, 1) \quad y_i = \sum_k a_{ik} x_k ; \quad A\vec{x} = \sum_{ik} \vec{e}_i a_{ik} x_k$$

$A = \| a_{ik} \|$ est la *matrice d'application* ou de projection. Son degré est n (nombre de lignes et de colonnes).

Il existe une matrice de degré n qui fait correspondre au vecteur $\vec{x}$ le vecteur $\vec{x}$ lui-même, c'est-à-dire qui laisse en l'état l'espace

R_n . D'après (4, 1), tous ses éléments sont nuls sauf ceux de la diagonale principale, qui sont égaux à 1. C'est la *matrice unité*

$$1 = \|\delta_{ik}\|, \quad \delta_{ik} = 0 \ (i \neq k), \quad \delta_{ii} = 1.$$

On peut encore appliquer R_n sur un autre espace R_m , m pouvant être différent de n et, dans ce cas, la matrice A est rectangulaire.

L'application A de R_n sur lui-même transforme un vecteur primitivement confondu avec un des vecteurs de base $\vec{e}_k$ en $\vec{\eta}_k = A\vec{e}_k$ et, comme $\vec{e}_k$ a pour composantes δ_{lk} (1), on a d'après (1, 1)

$$(4a, 1) \quad \vec{\eta}_k = A\vec{e}_k = \sum_{il} \vec{e}_i a_{il} \delta_{lk} = \sum_i \vec{e}_i a_{ik}.$$

Notons l'identité des formes des équations (2, 1) et (4a, 1). Un changement de coordonnées est une sorte d'application réservée aux vecteurs de base seuls.

Les applications sont des opérations de transformation de l'espace à n dimensions, leurs symboles A sont des *opérateurs* agissant sur les vecteurs de cet espace pour les transformer en d'autres vecteurs. Ces opérateurs s'expriment analytiquement par des matrices de degré n . Le problème mathématique posé par la physique des quanta est la généralisation des propriétés de ces opérateurs au cas où n est infini.

D. *Composition des applications. Multiplication des matrices.* — Faisons deux applications successives de R_n sur lui-même, A d'abord, puis B :

$$\vec{z} = B\vec{y} = BA\vec{x} = C\vec{x}.$$

Dans cette équation, les opérations successives s'effectuent dans l'ordre obtenu en lisant de droite à gauche; cette règle sera toujours appliquée au calcul des opérateurs. (4, 1) nous donne

$$z_i = \sum_l b_{il} y_l = \sum_l b_{il} \left(\sum_k a_{lk} x_k \right) = \sum_k c_{ik} x_k$$

(1) On a évidemment

$$\vec{e}_i = \sum_k \delta_{ik} \vec{e}_k = \sum_k \vec{e}_k \delta_{ki}.$$

I. ESPACES VECTORIELS

c'est-à-dire

$$(5, 1) \quad C = BA = \| c_{ik} \| = \left\| \sum_l b_{il} a_{lk} \right\|$$

La matrice C s'obtient par la règle habituelle de multiplication des déterminants. On retrouve le même résultat lorsque les applications s'effectuent d'un espace à un autre, à condition que les nombres de dimensions s'y prêtent.

Il est commode de représenter un vecteur $\vec{x}$ par une matrice X, où toutes les composantes soient disposées en une seule colonne, la première par exemple, toutes les autres colonnes étant remplies par des zéros. On voit sans peine, d'après (4, 1) et (5, 1), que la formule $\vec{y} = A\vec{x}$ devient

$$(4b, 1) \quad Y = AX.$$

Toutes nos opérations se ramènent ainsi à des multiplications de matrices. En particulier, le changement de coordonnées (3, 1) devient

$$(3a, 1) \quad X = SX'.$$

E. *Matrice inverse.* — Pour que l'application A soit réversible, il faut que le déterminant $|A| = |a_{ik}|$ soit différent de zéro ; les équations (4, 1) sont alors résolubles en x_i et l'on a :

$$x_i = \sum_k a_{ik}^{-1} y_k \quad \text{ou bien} \quad X = A^{-1}Y = A^{-1}AX.$$

La matrice A^{-1} inverse de A est donc définie par

$$(6, 1) \quad AA^{-1} = A^{-1}A = \mathbf{1} = \| \delta_{ik} \parallel$$

c'est-à-dire

$$(6a, 1) \quad \sum_l a_{il}^{-1} a_{lk} = \sum_l a_{il} a_{lk}^{-1} = \delta_{ik}.$$

F. *Transformation d'une matrice d'application par changement de coordonnées.* — Soit $\vec{e}_i$ un premier système de vecteurs de base à l'aide duquel nous effectuons la transformation $\vec{x} \rightarrow \vec{y} = A\vec{x}$. Changeons

de base ; soient $\vec{e}_i'$ les nouveaux axes, $x_i' y_i'$ les nouvelles composantes des vecteurs $\vec{x}$ et $\vec{y}$, X' et Y' les matrices à une colonne qui les représentent. L'application A , c'est-à-dire la correspondance entre les deux vecteurs $\vec{x}$ et $\vec{y}$, s'exprime dans ce dernier système d'axes par une matrice A' telle que l'on ait

$$(4c, 1) \quad Y' = A'X'.$$

La forme de A' se calcule sans peine. Désignons par S le changement de coordonnées $\vec{e} \rightarrow \vec{e}'$, par S^{-1} son inverse $\vec{e}' \rightarrow \vec{e}$; nous avons : $X = SX'$; $X' = S^{-1}X$, c'est-à-dire $x_i' = \sum_k s_{ik}^{-1} x_k$. L'application

A' peut se faire de deux manières, soit directement, dans le système $\vec{e}'$, soit par voie détournée en passant des axes $\vec{e}'$ aux axes $\vec{e}$ par S^{-1} , puis effectuant dans ce système $\vec{e}$ l'application A et revenant enfin aux axes $\vec{e}'$ par S . Ces deux procédés sont équivalents. Le second est la suite des transformations

$Y' = S^{-1}Y$, $Y = AX$, $X = SX'$, soit au total $Y' = S^{-1}ASX' = A'X'$ c'est-à-dire

$$(7, 1) \quad A' = S^{-1}AS \quad \text{et} \quad A = SAS^{-1}.$$

Deux transformations A et A' reliées par une équation du type (7, 1), où S est une transformation quelconque possédant un inverse sont dites *équivalentes* : elles se ramènent l'une à l'autre par un changement d'axes.

§ 3. ESPACES EUCLIDIENS ET UNITAIRES. — A. — Les définitions précédentes suffisent à fixer les propriétés affines d'un espace vectoriel. Pour compléter l'analogie avec l'espace habituel, il est nécessaire de lui attribuer des propriétés *métriques* et pour cela il suffit de se donner en fonction des composantes d'un vecteur arbitraire une forme quadratique définie positive et invariante qui définisse le *carré de sa longueur* ou sa *norme*.

$$x^2 = \sum_{ik} g_{ik} x_i x_k. \quad (1)$$

(1) La même définition intervient en relativité (où les g_{ik} ne sont plus des constantes) ; cf. H. WEYL, *Temps, Espace, Matière*. §§ 2, 3, 4 et 11.

I. ESPACES VECTORIELS

Dans le domaine réel, cet espace est *euclidien* si, par un changement d'axes S , on peut réduire $\|g_{ik}\|$ à une matrice unité

$$S^{-1} \|g_{ik}\| S = \|\delta_{ik}\| \quad \text{c. a. d.} \quad x^2 = (\vec{x} \cdot \vec{x}) = \sum_{i=1}^n x_i^2.$$

En théorie quantique on a généralement affaire à des grandeurs complexes, mais la norme d'un vecteur arbitraire, invariant métrique fondamental, doit être nécessairement réelle, pour avoir un sens physique. L'espace est *unitaire* lorsque cet invariant peut, par un changement d'axes S , se mettre sous la forme

$$(8, 1) \quad x^2 = (\vec{x} \cdot \vec{x}) = \sum_{i=1}^n \bar{x}_i x_i$$

où $\bar{x}_i$ est le complexe conjugué de x_i .

Le système de coordonnées est alors unitaire. Dans un tel système, on définit de même le *produit scalaire* de deux vecteurs $\vec{y}$ et $\vec{x}$:

$$(8a, 1) \quad (\vec{x} \cdot \vec{y}) = \sum_i \bar{x}_i y_i = \overline{(\vec{y} \cdot \vec{x})}.$$

Ces équations montrent que les axes d'un système de coordonnées unitaire sont des *vecteurs-unité orthogonaux* : leur norme est égale à l'unité et leurs produits scalaires deux à deux sont nuls, car, les composantes e_{il} et e_{kl} de $\vec{e}_i$ et $\vec{e}_k$ étant respectivement δ_{il} et δ_{kl} , on a :

$$(8b, 1) \quad (\vec{e}_i \cdot \vec{e}_i) = 1 \quad (\vec{e}_i \cdot \vec{e}_k) = 0.$$

On vérifiera de même que la composante x_i est égale au produit scalaire du vecteur $\vec{x}$ et du vecteur unité $\vec{e}_i$.

$$(8c, 1) \quad x_i = (\vec{e}_i \cdot \vec{x}).$$

B. Transformation unitaire. — Considérée comme changement de coordonnées, c'est le passage d'un système unitaire $\vec{e}_i$ à un autre $\vec{e}'_i$. Soient x_i et x'_i les composantes d'un même vecteur arbitraire $\vec{x}$ dans les deux systèmes, on a

$$(\vec{x} \cdot \vec{x}) = \sum_i \bar{x}_i x_i = \sum_i \bar{x}'_i x'_i$$

§ 3.

FORMES HERMITIENNES

et en tenant compte de (3, 1)

$$\sum_i \bar{x}_i' x_i' = \sum_{ikl} \overline{s_{ik} x_k'} s_{il} x_l' = \sum_{kl} \bar{x}_k' x_l' \left(\sum_i \bar{s}_{ik} s_{il} \right)$$

c'est-à-dire

$$\sum_i \bar{s}_{ik} s_{il} = \delta_{kl}$$

ou d'après (6a, 1).

$$\bar{s}_{ik} = s_{ki}^{-1},$$

La *matrice adjointe* $\tilde{S}$ à S est la matrice transposée de l'imaginaire conjuguée, c'est-à-dire

$$\tilde{s}_{ik} = \bar{s}_{ki},$$

La condition à laquelle doivent satisfaire les transformations unitaires est donc

$$(9, 1) \quad \tilde{S} = S^{-1}, \quad \text{ou} \quad \tilde{S}S = 1.$$

Considérées comme applications de l'espace R_n sur lui-même, les transformations unitaires sont celles qui laissent invariantes les produits scalaires des vecteurs et conservent par conséquent leurs relations d'orthogonalité. Cette définition conduit encore à (9, 1).

C. *Formes bilinéaires et matrices hermitiennes.* — Considérons le produit scalaire

$$(10, 1) \quad (\vec{x} \cdot A \vec{y}) = \sum_{ik} \bar{x}_i a_{ik} y_k.$$

C'est une *forme bilinéaire* des variables x_i, y_k ⁽¹⁾.

Elle est *hermitienne* si l'application A peut agir indifféremment sur l'un ou l'autre vecteur, si l'on a

$$(11, 1) \quad (\vec{x} \cdot A \vec{y}) = (A \vec{x} \cdot \vec{y}),$$

(1) De par sa définition, une telle forme est invariante, c'est-à-dire ne change pas par une transformation *unitaire* des coordonnées. Si donc l'on considère les x_i comme les composantes covariantes et les $\bar{x}_i$ comme les contrevariantes, une matrice A est un *tenseur mixte du second ordre* dans l'espace unitaire.

c'est-à-dire

$$\sum_{ik} \bar{x}_i a_{ik} y_k = \sum_{ki} \bar{a}_{ki} \bar{x}_i y_k,$$

ou enfin

$$(IIA, I) \quad a_{ik} = \bar{a}_{ki}. \quad A = \tilde{A}.$$

On vérifiera sans peine que, si A est hermitien et à cette condition seulement, la *forme quadratique* $(A \vec{x} \cdot \vec{x})$ est réelle ; $(\vec{x} \cdot \vec{x})$ est toujours réel, de par sa définition (8, I) ; $(\vec{x} \cdot \vec{y})$ est hermitien.

§ 4. RÉDUCTION AUX AXES PRINCIPAUX. — Nous admettrons, sans préciser leur démonstration, les deux théorèmes suivants qui sont la généralisation des théorèmes sur l'équation en S et la réduction des formes quadratiques à une somme de carrés.

A. *Toute forme hermitienne* $(\vec{x} \cdot A \vec{x}) = \sum_{ik} a_{ik} \bar{x}_i x_k$, *peut, dans un espace unitaire, par un choix convenable d'axes orthogonaux, être ramenée à la forme*

$$(I2, I) \quad \sum \alpha_i \bar{x}_i x_i,$$

les α_i étant des nombres réels. Ou encore, ce qui revient évidemment au même : *Toute matrice hermitienne A peut, par une transformation unitaire, être mise sous forme diagonale*

$$(I3, I) \quad A' = S^{-1}AS = \begin{vmatrix} \alpha_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \alpha_2 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & \alpha_n \end{vmatrix} \quad \tilde{S}S = \mathbf{1}.$$

B. *Il en est de même d'une matrice unitaire.* — Rappelons les problèmes analogues en géométrie, en mécanique, en physique cristalline. Soit, par exemple, un diélectrique anisotrope : la répartition des constantes diélectriques entre les diverses directions de l'espace est représentée par une quadrique : l'ellipsoïde des pouvoirs inducteurs spécifiques. Ramener cet ellipsoïde à ses axes, c'est chercher les

« directions principales » du cristal, où le vecteur transformé $\vec{b}$, l'induction, est parallèle au vecteur primitif, le champ électrique $\vec{E}$. On sait que ces directions sont généralement au nombre de trois ⁽¹⁾ et qu'elles sont orthogonales. Il existe donc trois axes rectangulaires pour lesquels on a

$$b_i = \alpha_i E_i. \quad (i = 1, 2, 3)$$

les α_i sont les pouvoirs inducteurs principaux du milieu. De même, dans le cas général qui nous occupe actuellement, rechercher un système d'axes unitaires $\vec{e}_i'$, qui donne à la matrice A' , transformée de A , la forme diagonale (I3, 1) c'est tâcher de résoudre le problème suivant : trouver n directions $\vec{e}_1', \vec{e}_2' \dots \vec{e}_n'$ telles que tout vecteur $\vec{x}$ parallèle à l'une de ces directions $\vec{e}_i'$, soit transformé par A en vecteur $\vec{y}$ qui lui soit parallèle :

$$(I4, 1) \quad \vec{y} = A\vec{x} = \alpha \vec{x}.$$

où α est une constante.

En écrivant les « composantes » de cette équation vectorielle, on obtient n équations linéaires de la forme

$$(I4a, 1) \quad a_{i1}x_1 + \dots + (a_{ii} - \alpha)x_i + \dots + a_{in}x_n = 0, \quad i = 1, 2 \dots n,$$

qui ne sont compatibles entre elles que si la constante α est une racine de l'équation séculaire

$$(I5, 1) \quad \text{Dét } |A - \lambda I| = \begin{vmatrix} (a_{11} - \lambda) & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & (a_{22} - \lambda) & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & \dots & (a_{nn} - \lambda) \end{vmatrix} = 0.$$

Cette équation a généralement n racines $\lambda = \alpha_1, \dots, \alpha_n$, (distinctes ou non) auxquelles correspondent n directions d'axes $\vec{e}_i'$ données par les équations (I4a, 1). On connaît seulement la direction des vecteurs $\vec{x}$ car (I4a, 1) ne les détermine qu'à un facteur constant près.

(1) Sauf lorsque l'ellipsoïde des pouvoirs inducteurs est de révolution : deux des constantes diélectriques principales sont alors égales. Une seule direction principale est déterminée, normale à un plan où les axes peuvent être choisis arbitrairement. Il y a dégénérescence.

I. ESPACES VECTORIELS

Les α_i racines de (15, 1) sont les *valeurs propres* ou *constantes caractéristiques* de la matrice A. Elles sont réelles dans le cas hermitien ; leur valeur absolue est 1 dans le cas unitaire. Les $\vec{e}_i$ sont les *vecteurs propres* ou directions principales correspondantes ⁽¹⁾. Lorsque (15, 1) présente une racine multiple α d'ordre p ($\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_p = \alpha$), les vecteurs tels que $\vec{y} = A\vec{x} = \alpha\vec{x}$ forment un *sous-espace* à p dimensions où la direction des axes est indéterminée (voir la note 1, p. 11).

C. — *Pour que toutes les matrices d'un système hermitien ou unitaire puissent être réduites en même temps à leurs axes, il faut et il suffit qu'elles commutent entre elles.*

La condition est nécessaire. En effet soient A et B deux matrices. Par le changement d'axes S, je les ramène simultanément à la forme diagonale A' et B'. Elles sont alors évidemment commutables :

$$A'B' = B'A'. \text{ Donc } S^{-1}ASS^{-1}BS = S^{-1}ABS = S^{-1}BAS \text{ c. à d. } AB = BA.$$

Elle est suffisante : supposons $AB = BA$, faisons un changement de coordonnées tel que B soit diagonal :

$$B = \|\varrho_i\|$$

Nous avons

$$(AB)_{ik} = (BA)_{ik} \quad \text{soit} \quad a_{ik}(\varrho_i - \varrho_k) = 0$$

Si

$$\varrho_i \neq \varrho_k, \quad a_{ik} = 0,$$

Donc A est une *matrice à gradins*, dont tous les termes sont nuls, sauf ceux qui sont situés sur la diagonale principale, ou dans certains carrés ayant celle-ci pour diagonale et correspondant au cas où $\beta_i = \beta_k$.

(1) La démonstration de ces théorèmes se fait en choisissant une première racine α_1 de (15, 1), en déterminant le vecteur propre correspondant $\vec{e}_1$ et en le complétant par $(n - 1)$ vecteurs qui lui soient orthogonaux, pour former un système d'axes unitaires. Par suite des propriétés de symétrie des matrices hermitiennes et unitaires, les coefficients $a_{12} \dots a_{1n} \ a_{21} \dots a_{n1}$ sont tous nuls et la matrice A prend la forme

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}.$$

Ces carrés se rapportent chacun à un sous-espace de $\mathbf{R}$ où les axes de la matrice B sont indéterminés (il possède la symétrie circulaire, ou sphérique, ou hypersphérique). On peut y choisir ces axes de telle façon que A y soit également diagonal.

D. *Un changement de coordonnées ne change pas la forme de l'équation séculaire* (15, 1). — Faisons en effet le changement de coordonnées

$$S : A \rightarrow A' = S^{-1}AS \quad \mathbf{1} \rightarrow S^{-1}\mathbf{1}S = \mathbf{1},$$

La règle de multiplication des déterminants nous donne

$$\begin{aligned} (16, 1) \quad |S^{-1}AS - \lambda \mathbf{1}| &= |S^{-1}| \cdot |A - \lambda \mathbf{1}| \cdot |S| \\ &= |S^{-1}| \cdot |S| \cdot |A - \lambda \mathbf{1}| = |A - \lambda \mathbf{1}|. \end{aligned}$$

E. *Trace d'une matrice.* — Soit $A = \|a_{ik}\|$ une matrice, sa trace est la somme de ses éléments diagonaux,

$$(17, 1) \quad \text{Tr}A = \sum_{i=1}^n a_{ii},$$

Mais l'équation (15, 1) s'écrit :

$$\begin{aligned} &(-\lambda)^n + (-\lambda)^{n-1}(a_{11} + a_{22} + \dots + a_{nn}) + \dots \\ &= (-\lambda)^n + (-\lambda)^{n-1}\text{Tr}A + \dots \end{aligned}$$

Comme cette équation conserve sa forme lors d'un changement de coordonnées S , tous ses coefficients sont des invariants, en particulier le second :

$$(17a, 1) \quad \text{Tr}A = \text{invariant}$$

§ 5. ESPACE FONCTIONNEL. SUITES COMPLÈTES DE FONCTIONS ORTHOGONALES. — Les matrices de la théorie de BORN, HEISENBERG et JORDAN sont des matrices infinies. On peut les considérer comme des opérateurs appliquant sur lui-même un *espace à un nombre infini de dimensions*, espace étudié dès 1906 par HILBERT. D'autre part, toute fonction de variables continues et en particulier les fonctions d'ondes de la mécanique ondulatoire sont représentables par des vecteurs d'un *espace fonctionnel* dont le nombre de dimensions est également infini. Les opérateurs qui agissent sur les fonctions d'onde pour les

I. ESPACES VECTORIELS

transformer en d'autres fonctions, engendrent des applications de cet espace sur lui-même. Cette analogie, déjà mise en évidence par HILBERT, permet à SCHRÖDINGER, puis, plus complètement à DIRAC, de démontrer l'équivalence de la mécanique ondulatoire et de la mécanique des matrices.

Il existe entre les deux espaces auxquels il vient d'être fait allusion une différence qui paraît essentielle au premier abord : les matrices de Heisenberg opèrent dans un espace dont le nombre de dimensions est une infinité dénombrable ; au contraire, le nombre de dimensions de l'espace fonctionnel a la puissance du continu. On verra, dans un instant, que cette différence est plus apparente que réelle (C).

A. *Espace fonctionnel.* — Soit $\psi(x)$ une fonction d'une variable x . Le cas le plus simple est celui d'une fonction discontinue, dont la valeur est fixée seulement pour un certain nombre fini n de valeurs de la variable $x_1, x_2 \dots x_n$. Les n valeurs correspondantes de la fonction, $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_n$ ($\psi_i = \psi(x_i)$) peuvent être considérées comme les composantes d'un vecteur dans un espace à n dimensions. A chaque fonction définie pour les mêmes valeurs de x correspond un vecteur déterminé qui en est la représentation géométrique.

Habituellement, les fonctions qui nous intéressent dépendent de variables continues. Il faut donc passer à la limite : le nombre n des dimensions de l'espace fonctionnel est infini. On peut alors considérer la valeur ξ de la variable x comme un indice et dire que $\psi(\xi)$ est la composante d'un vecteur ψ suivant un axe caractérisé par l'indice ξ . Pour les fonctions de plusieurs variables, telles que $\psi(x, y, z)$ l'ensemble des trois nombres x, y, z constitue un indice unique et l'espace de ces fonctions jouit des mêmes propriétés que celui des fonctions d'une variable unique.

Dans la suite, nous raisonnerons surtout par analogie, en nous contentant de signaler parfois les difficultés mathématiques. Nous supposerons toujours réalisées les conditions de convergence.

B. *Produit scalaire ; norme.* — Dans l'espace à n dimensions, le produit scalaire de deux vecteurs $\vec{x}$ et $\vec{y}$ a été défini par

$$(8a, 1) \quad (\vec{x} \cdot \vec{y}) = \sum_{k=1}^n \bar{x}_k y_k.$$

Nous poserons de même, par analogie, dans le cas de deux fonctions d'une variable discontinue définies pour les valeurs $x_1, x_2 \dots x_n$ de la variable

$$(\psi, \varphi) = \sum_{k=1}^n \overline{\psi(x_k)} \varphi(x_k).$$

Si les fonctions $\varphi(x)$ et $\psi(x)$ sont définies dans un domaine continu D de la variable x , la seule généralisation possible est

$$(18, 1) \quad (\psi, \varphi) = \int_D \overline{\psi(x)} \varphi(x) dx.$$

Cette intégrale est le *produit scalaire des deux fonctions* $\psi(x)$ et $\varphi(x)$. En mécanique quantique, les fonctions d'onde dépendent des coordonnées des particules, $x_1, y_1, z_1, x_2 \dots z_p$, le domaine D est l'*espace des configurations* (total ou limité), dont nous désignerons un élément par $d\tau = dx_1, dy_1, dz_1, dx_2 \dots dz_p$ et nous aurons

$$(18a, 1) \quad (\psi, \varphi) = \int_D \overline{\psi} \varphi d\tau.$$

En particulier, la *norme* de la fonction ψ , qui correspond au carré de la longueur du vecteur représentatif, s'écrit

$$(19, 1) \quad (\psi, \psi) = \int_D \overline{\psi} \psi d\tau.$$

Nous admettrons que toutes les fonctions considérées font converger ces intégrales, quel que soit le domaine D, même infini. Ce sont des *fonctions de carrés sommables*.

C. *Séries de Fourier. Systèmes complets de fonctions orthogonales.* — Toute fonction $\psi(x)$ satisfaisant à certaines conditions assez larges de continuité à l'intérieur du domaine compris entre les valeurs $x = \pm \pi$ (si x est un angle, ce domaine est le cercle de rayon 1), se développe en série trigonométrique convergente, en série des *fonctions fondamentales de base* $\sin nx$ et $\cos nx$ ($n = 0, 1, \dots \infty$). C'est le théorème bien connu de FOURIER.

Il est commode de se servir de variables complexes. Les fonctions de base sont alors les exponentielles $e^{inx} = e(inx)$ où n prend toutes

I. ESPACES VECTORIELS

les valeurs entières comprises entre $-\infty$ et $+\infty$. La possibilité de ces développements en série est liée à deux propriétés essentielles des fonctions fondamentales :

1° Dans le domaine $-\pi, +\pi$, les fonctions de base, multipliées par un « facteur normalisant » convenable, qui se trouve être égal à $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$, sont *orthogonales et normales*, ce qui veut dire qu'elles satisfont aux équations bien connues et faciles à vérifier

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{inx}, \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{imx} \right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-inx} e^{imx} dx = \delta_{mn}.$$

2° Elles forment dans ce domaine un *système complet* ou *fermé*. Nous donnerons à cette proposition le sens suivant : elle exprime que nous pouvons développer dans le domaine considéré, en séries convergentes des fonctions de base ⁽¹⁾, toutes les fonctions qui nous intéressent, entre autres les fonctions continues qui possèdent un nombre suffisant de dérivées.

On sait que les développements de Fourier s'étendent sans peine à un nombre quelconque de variables. On sait aussi que les limites du domaine de validité des séries trigonométriques peuvent être modifiées par des changements de variables. Nous reviendrons dans un instant sur ce point.

Les fonctions sphériques, celles d'HERMITE, de LAGUERRE que l'on rencontre en théorie quantique, jouissent de propriétés analogues. Elles forment chacune dans leur domaine ($-1, +1$ pour les polynômes de LEGENDRE ; la surface de la sphère de rayon 1 pour les fonc-

(1) Les mathématiciens, pour des raisons de rigueur, donnent généralement une définition plus précise d'un système complet : un système de fonctions fondamentales ψ_k est complet lorsqu'on peut trouver, pour toute fonction continue $\psi(x)$, des coefficients β_k tels que

$$(21\ a, 1) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \int_D [\psi(x) - \sum_{k=1}^n \beta_k \psi_k(x)]^2 dx = 0,$$

[]² désignant le carré du module. Il s'agit donc d'approximation illimitée *en moyenne* dans le domaine D, ou de *convergence en moyenne*, sans qu'il soit nécessaire que la série $\sum_k \beta_k \psi_k$ soit conver-

gente. Les formules (22, 1) et (23, 1) résultent de cette définition générale comme de notre définition restreinte. Tous les calculs, y compris ceux de la théorie des perturbations (§ 13) peuvent se faire en se servant de la définition rigoureuse (21 a, 1). Nous avons préféré perdre un peu de généralité, mais simplifier les raisonnements.

tions sphériques; $-\infty, +\infty$ pour celles d'Hermite; $0 + \infty$ pour celles de Laguerre) une suite complète de fonctions orthogonales. On peut en imaginer d'autres à volonté.

C'est pourquoi nous considérerons de façon tout à fait générale une suite indéfinie de fonctions $\psi_1, \psi_2 \dots$ d'un certain nombre de variables et nous dirons qu'elle constitue un système complet de fonctions orthogonales et normales à l'intérieur d'un certain domaine D si les deux conditions suivantes sont réalisées :

$$(20, 1) \quad (\psi_i \psi_k) = \int \bar{\psi}_i \psi_k d\tau = \delta_{ik},$$

les intégrales étant étendues au domaine D ; toutes les fonctions continues ψ , qui interviennent dans les applications physiques, peuvent s'exprimer dans ce domaine par des développements en série de la forme

$$(21, 1) \quad \psi = \sum_k \beta_k \psi_k,$$

k étant un indice susceptible de prendre toutes les valeurs entières comprises entre 0 et ∞ ou encore $-\infty$ et $+\infty$ (dans le cas des séries d'exponentielles). Si l'on compare (21, 1) avec (1, 1) et (20, 1) avec (8b, 1), l'on voit que ces équations peuvent s'exprimer en langage géométrique :

Un système complet de fonctions orthogonales constitue un système d'axes unitaires qui encadre complètement l'espace fonctionnel. Les β_k ou *coefficients de Fourier* sont les *composantes du vecteur* ψ dans ce système. Ces axes unitaires constituent, de par leur définition même, une suite dénombrable. *Ils permettent donc de ramener les propriétés de l'espace fonctionnel à celles d'un espace à une infinité dénombrable de dimensions.*

Formons le produit scalaire de ψ_i et ψ , tenons compte de (20, 1), nous obtenons

$$(22, 1) \quad (\psi_i, \psi) = \sum_k \int \bar{\psi}_i \beta_k \psi_k d\tau = \beta_i$$

formule bien connue de Fourier qui permet de calculer les coefficients β_i . Elle exprime que β_i est la « projection orthogonale » de ψ

I. ESPACES VECTORIELS

sur l'axe ψ_i . On obtient de même la formule fondamentale de Parseval

$$(23, I) \quad (\psi, \psi) = \sum_{ik} \int \bar{\beta}_i \bar{\psi}_i \beta_k \psi_k d\tau = \sum_i \bar{\beta}_i \beta_i.$$

Si l'on peut démontrer que cette relation se vérifie pour une fonction continue arbitraire, on est certain que le système des ψ_i est complet. Le choix des fonctions orthogonales encadrant l'espace fonctionnel dépend essentiellement du problème étudié. Il est toujours possible d'une infinité de manières, que le domaine D soit fini ou infini; les différents systèmes complets se déduisant les uns des autres par des changements de coordonnées ou transformations unitaires (cf. § 3 B).

§ 6. OPÉRATEURS. — A. *Application de l'espace fonctionnel sur lui-même par un opérateur linéaire.* — Un opérateur est un symbole qui fait correspondre à toute fonction ψ une autre fonction ψ' , à tout vecteur de l'espace fonctionnel un autre vecteur. Ainsi, par exemple, l'opérateur x agissant sur $\psi(x)$ lui fait correspondre la fonction $\varphi(x) = x\psi(x)$; de même l'opérateur $\frac{d}{dx}$ agissant sur $\psi(x)$ nous donne

$$\psi'(x) = \frac{d}{dx} \psi(x).$$

Les opérateurs A qui nous intéressent en théorie quantique sont les *opérateurs linéaires* satisfaisant aux conditions suivantes :

1° α étant un nombre,

$$A(\alpha\psi) = \alpha A\psi.$$

2°

$$A(\varphi + \psi) = A\varphi + A\psi.$$

3° La fonction $A\psi$ est de carré sommable, comme ψ .

Par définition et par analogie avec l'espace habituel, une *application* de l'espace fonctionnel sur lui-même est la correspondance établie entre ses vecteurs par un opérateur linéaire.

Encadrons l'espace fonctionnel par une suite complète d'axes orthogonaux $\psi_1, \psi_2 \dots$. Soit ψ un de ses vecteurs, $\beta_1, \beta_2 \dots$ ses composantes. Son développement en série des fonctions orthogonales de base s'écrit

$$(2I, I) \quad \psi = \sum_k \beta_k \psi_k.$$

L'application A lui fait correspondre un vecteur

$$\psi' = A\psi$$

dont les composantes β'_i , dans le même système d'axes, s'expriment, si A est linéaire, en fonction linéaire (en séries à coefficients constants) des coefficients β_k

$$(24, 1) \quad \beta'_i = \sum_k a_{ik} \beta_k.$$

En effet

$$\psi' = A \sum_k \beta_k \psi_k = \sum_k \beta_k (A\psi_k)$$

$A\psi_k$, transformée de la fonction de base ψ_k par l'opérateur A, se développe elle-même en série des fonctions fondamentales $\psi_1, \psi_2 \dots$ avec des coefficients de Fourier a_{ik} :

$$(25, 1) \quad A\psi_k = \sum_i \psi_i a_{ik}.$$

D'où

$$\psi' = \sum_{i,k} (a_{ik} \beta_k) \psi_i = \sum_i \beta'_i \psi_i, \quad \text{c'est-à-dire (24,1)}$$

Les équations (25, 1), qui sont en nombre infini quand il s'agit de fonctions continues ($k = 1, 2, \dots$), sont particulièrement importantes. Elles définissent la matrice $\|a_{ik}\|$ représentant l'opérateur linéaire A dans le système d'axes ψ_i . Les matrices que nous sommes ainsi amenés à associer à chaque opérateur linéaire et que nous appellerons *matrices de Dirac* dépendent essentiellement des fonctions fondamentales de base. Leurs composantes s'obtiennent, d'après (25, 1), en formant les produits scalaires

$$(26, 1) \quad (\psi_i \cdot A\psi_k) = \int \bar{\psi}_i A\psi_k d\tau = \sum_j \int \bar{\psi}_i \psi_j a_{jk} d\tau = a_{ik}$$

(25, 1) et (26, 1) sont d'un usage constant en théorie quantique.

L'équation (25, 1) peut encore être considérée d'un autre point de vue, comme un « changement d'axes » (cf. 4a, 1 et 2, 1). En particulier, si nous encadrons l'espace fonctionnel par une autre suite

I. ESPACES VECTORIELS

complète de fonctions *orthogonales* φ_k , nous aurons, en les développant en série des fonctions ψ_i

$$(27, 1) \quad \varphi_k = \sum_i \psi_i u_{ik}.$$

Comme la matrice de transformation $U = \|u_{ik}\|$ conserve l'orthogonalité des fonctions de base, c'est une *matrice unitaire*; on vérifiera qu'elle satisfait à (9, 1).

Le raisonnement du § 1 F reste valable à condition de donner aux matrices infinies, qui interviennent ici, des propriétés convenables de convergence et l'on obtient pour expression de l'application A dans le système d'axes φ_k

$$(27a, 1) \quad A' = U^{-1}AU.$$

B. *Formes bilinéaires. Opérateurs hermitiens.* — Dans l'espace à n dimensions, le produit scalaire $(\vec{x}, \vec{Ay})$ est une forme bilinéaire des composantes des deux vecteurs $\vec{x}$ et $\vec{y}$ [cf. (10, 1)]. Effectuons de même le produit $(\psi, A\varphi)$, en supposant nos fonctions développées suivant (21, 1) :

$$\psi = \sum_k \rho_k \psi_k; \quad \varphi = \sum_l \gamma_l \psi_l.$$

Tenant compte de (25, 1), nous obtenons

$$(28, 1) \quad (\psi, A\varphi) = \int \bar{\psi} A\varphi d\tau = \sum_{ikl} \int \bar{\rho}_i \bar{\psi}_i \psi_l a_{lk} \gamma_k d\tau = \sum_{ik} \bar{\rho}_i a_{ik} \gamma_k,$$

qui est une forme bilinéaire (infinie) des coefficients de Fourier ou composantes des deux fonctions ψ et φ dans le système de base ψ_i .

Comme dans un espace à n dimensions, on définit un *opérateur hermitien* par la condition

$$(29, 1) \quad (\psi, A\varphi) = (A\psi, \varphi) = \sum_{kil} \int \bar{\psi}_k \bar{a}_{ki} \bar{\rho}_i \gamma_l \psi_l d\tau = \sum_{ik} \gamma_k \bar{a}_{ki} \rho_i.$$

D'où, d'après (28, 1),

$$(29a, 1) \quad \bar{a}_{ki} = a_{ih}.$$

La matrice correspondante est hermitienne.

§ 6. FONCTIONS ET VALEURS PROPRES D'UN OPÉRATEUR

C. *Réduction à ses axes principaux d'un opérateur hermitien A.* — Raisonnons encore par analogie avec l'espace à n dimensions : il s'agit de trouver, pour encadrer l'espace fonctionnel, un système de vecteurs de bases $\psi_1, \psi_2 \dots$ tels que, pour chacun d'entre eux, le vecteur $A\psi_i$ soit « parallèle à ψ_i » ou, plus précisément, que la fonction $A\psi_i$, transformée de ψ_i par l'opérateur A , soit égale à ψ_i multipliée par une constante :

$$(30, 1) \quad A\psi_i = \alpha_i \psi_i.$$

Les fonctions ainsi trouvées sont les *fonctions ou vecteurs propres* de l'opérateur A , les valeurs numériques α_i ses *constantes propres*.

La solution de ce problème, dans l'espace à un nombre fini de dimensions, est relativement simple, du moins en principe (§ 3) et se fait par des méthodes purement algébriques. Dans l'espace fonctionnel au contraire, apparaissent des complications et des difficultés considérables et je ne suis pas certain que les mathématiciens aient encore établi une discussion rigoureuse complète de l'équation (30, 1) ⁽¹⁾. Sa forme même est très variable, algébrique, différentielle ou intégrale suivant que l'opérateur A est algébrique, différentiel ou intégral. L'équation de Schrödinger (11, 2) en est un cas particulier : l'opérateur hamiltonien auquel elle se rapporte est un opérateur différentiel. Ce que nous avons appris de plus précis sur l'équation (30, 1), depuis les travaux de HILBERT, nous le devons à la discussion des problèmes physiques posés par la mécanique ondulatoire.

Deux cas se présentent suivant la nature de l'opérateur A et la forme du domaine D où sont renfermées les variables dont dépendent les fonctions ψ .

1° Le plus simple est celui où les solutions de l'équation (30, 1), qui sont de carré sommable, forment une suite dénombrable correspondant à une suite discontinue et dénombrable de valeurs de la constante $\alpha : \alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_i \dots$. A certaines constantes α_k peuvent correspondre plusieurs fonctions propres ψ_k , mais toujours en nombre fini. *Le spectre des valeurs propres et des fonctions propres est discontinu.*

Ce cas généralise de la façon la plus directe les résultats obtenus dans l'espace à n dimensions. Il se produit le plus souvent lorsque le

(1) On en trouvera une discussion très approfondie dans un ouvrage important qui vient de paraître : J. v. NEUMANN. — *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik* (Springer 1932).

I. ESPACES VECTORIELS

domaine D est fini, mais cette condition ne paraît ni nécessaire, ni suffisante. C'est ce que montre, par exemple, la théorie quantique de l'oscillateur linéaire dont les niveaux forment un spectre discontinu quelle que soit l'amplitude des oscillations.

On démontre, dans ce cas, que les fonctions propres ψ_i de l'opérateur A constituent une suite complète de fonctions orthogonales qui permet d'encadrer complètement l'espace fonctionnel ⁽¹⁾. Nous nous contenterons d'établir l'orthogonalité de deux fonctions propres ψ_i et ψ_k correspondant à deux valeurs propres différentes de l'opérateur hermitien A.

Nous avons

$$A\psi_i = \alpha_i\psi_i, \quad A\psi_k = \alpha_k\psi_k, \quad \alpha_i \neq \alpha_k.$$

$$\text{Comme } (A\psi_i, \psi_k) = (\psi_i, A\psi_k),$$

$$(\alpha_i - \alpha_k)(\psi_i, \psi_k) = 0, \quad \text{c'est-à-dire} \quad (\psi_i, \psi_k) = 0 \quad \text{C. Q. F. D.}$$

Lorsque plusieurs fonctions propres, ψ_1, ψ_2, ψ_3 , par exemple, appartiennent à une même valeur propre α , il y a *dégénérescence* : toute combinaison linéaire de ces trois fonctions est encore fonction propre appartenant à la valeur α et l'on peut toujours choisir trois combinaisons linéaires orthogonales entre elles.

Afin de pousser jusqu'au bout l'analogie que présente, dans le cas actuel, l'espace fonctionnel avec l'espace à n dimensions, nous considérerons une fonction ψ arbitraire ayant les composantes $\beta_1, \beta_2 \dots$ dans un système d'axes (de fonctions orthogonales) quelconque. Le produit scalaire $(\psi, A\psi)$ se présente d'après (28, 1) comme une forme quadratique des β_i .

$$(\psi, A\psi) = \sum_{ik} \bar{\beta}_i a_{ik} \beta_k.$$

Mais si les axes de base sont les fonctions propres de l'opérateur A (30, 1) remplace (25, 1) et nous obtenons

$$(31, 1) \quad (\psi, A\psi) = \sum_{ik} \int \bar{\beta}_i \psi_i \beta_k \alpha_k \psi_k d\tau = \sum_i \alpha_i \bar{\beta}_i \beta_i.$$

La forme quadratique $(\psi, A\psi)$ est ramenée « à une somme de carrés ».

(1) Voir par exemple HILBERT et COURANT, *Methoden der mathematischen Physik*, chap. V et VI.

2° Il arrive très souvent, en particulier lorsque le domaine D est infini, qu'au spectre discontinu de valeurs propres se juxtapose un spectre continu, ou encore que le premier disparaisse entièrement. La théorie des atomes à champ de force central nous fournit un exemple de ce cas : le spectre des niveaux d'énergie, discontinu jusqu'à une certaine limite (potentiel d'ionisation), devient ensuite continu. On n'a évidemment plus le droit d'appliquer sans précaution le langage établi ci-dessus, puisque le caractère essentiel des systèmes de fonctions orthogonales est de former un ensemble dénombrable.

Les développements en série de Fourier (21, 1) sont alors remplacés, au moins en partie, par des intégrales [cf. (32, 1) ci-dessous]. Ces intégrales peuvent être considérées comme limites de séries de fonctions orthogonales, ce qui permet de conserver un sens à cette expression dans le cas continu, du moins dans une certaine mesure. Il suffira de donner deux exemples.

Considérons d'abord les fonctions d'une seule variable x , définies dans un domaine quelconque D , fini ou infini, et l'opérateur « multiplication par x » : (30, 1) prend la forme

$$x\psi(x) = \alpha\psi(x),$$

équation qui doit se vérifier dans tout le domaine D . Il est évidemment impossible de construire analytiquement une fonction satisfaisant à cette condition ; mais nous imaginerons une fonction ψ_α qui s'annule en tout point sauf au point $x = \alpha$ et que nous pourrions considérer comme fonction propre de l'équation précédente. Pour qu'elle ait un sens, il faut, en outre, que sa norme ne soit pas nulle. Nous poserons celle-ci égale à l'unité, suivant l'usage en théorie quantique, c'est-à-dire

$$\int_D \bar{\psi}_\alpha \psi_\alpha dx = 1,$$

ce qui exige que ψ_α devienne infini au point $x = \alpha$.

Si l'on admet l'existence de telles fonctions, on constate que le spectre des valeurs et fonctions propres de l'opérateur x est continu dans le domaine D , car la valeur de α est arbitraire. Notre fonction $\psi_\alpha(x)$ se confond avec le symbole de DIRAC $\delta(x - \alpha)$. On peut former des expressions analytiques dont elle soit la limite.

I. ESPACES VECTORIELS

On a évidemment

$$\int_D \bar{\psi}_\alpha(x) \psi_\beta(x) dx = 0,$$

puisque l'une des fonctions est nulle là où l'autre diffère de zéro. On peut donc, dans une certaine mesure, qualifier les symboles $\psi_\alpha(x) = \delta(x - \alpha)$ de fonctions orthogonales et normales dépendant de l'indice continu α .

Le second exemple nous sera fourni par les intégrales de Fourier. Il nous sera utile au chapitre suivant. On sait que, pour étendre le domaine de validité des séries de Fourier à l'intervalle arbitraire $-a, +a$ (a réel), il suffit de faire le changement de variable $t = \frac{\pi x}{a}$. On obtient ainsi, pour des fonctions ψ définies dans ce domaine, c'est-à-dire présentant la période de $2a$ et satisfaisant à certaines conditions de continuité, les développements bien connus

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2a}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e(in \frac{\pi}{a} x), \quad c_n = \frac{1}{\sqrt{2a}} \int_{-a}^{+a} \psi(x) e(-in \frac{\pi}{a} x) dx \quad (n \text{ entier})$$

Les fonctions orthogonales de base sont les exponentielles

$$\frac{1}{\sqrt{2a}} e\left(i \frac{n\pi x}{a}\right);$$

elles forment une suite complète. Ce sont les fonctions propres de l'opérateur $\frac{1}{i} \frac{d}{dx}$, car on a

$$\frac{1}{i} \frac{d}{dx} e(in \frac{\pi}{a} x) = \frac{n\pi}{a} e(in \frac{\pi}{a} x).$$

Il faut que n soit entier pour que les fonctions considérées présentent la période $2a$. Le facteur normalisant $\frac{1}{\sqrt{2a}}$ décroît quand le domaine D s'étend. Lorsqu'on fait tendre a vers l'infini, il est commode de poser

$$\nu = \frac{n\pi}{a}, \quad \Delta \nu = \frac{\pi}{a},$$

$$\varrho_\nu = c_n \sqrt{\frac{a}{\pi}}, \quad \varrho_\nu \Delta \nu = c_n \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

On obtient

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} \rho_{\nu} \Delta_{\nu} e(i\nu x), \quad \rho_{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-a}^{+a} \psi(x) e(-i\nu x) dx,$$

et lorsque $a \rightarrow \infty$

$$(32, 1) \quad \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{\nu} e(i\nu x) d\nu, \quad \rho_{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e(-i\nu x) dx.$$

Ce sont les formules de Fourier où l'indice ν est une variable continue.

Le développement en série est remplacé par une intégrale.

Les analogues des formules (23, 1) et (31, 1) sont, comme on le vérifiera sans peine,

$$(\psi, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\psi} \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\rho}_{\nu} \rho_{\nu} d\nu$$

et

$$\left(\psi, \frac{1}{i} \frac{d\psi}{dx} \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\psi} \frac{1}{i} \frac{d\psi}{dx} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \nu \bar{\rho}_{\nu} \rho_{\nu} d\nu.$$

Le raisonnement qui précède n'est pas une démonstration, mais le passage à la limite se légitime aisément ⁽¹⁾. Nous voyons donc que les valeurs propres ν de l'opérateur $\frac{1}{i} \frac{d}{dx}$ forment un spectre continu dans l'intervalle $-\infty, +\infty$. Les fonctions propres correspondantes : $\lim_{\Delta\nu \rightarrow 0} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{2\pi}} e(i\nu x)$ présentent un facteur normalisant qui tend vers zéro quand le domaine D tend vers l'infini : à la limite, leur « amplitude » est nulle.

On remarquera dans les deux exemples étudiés quelles difficultés variées présente l'extension de la notion de fonction propre au cas des spectres continus.

C'est pourquoi, dans les problèmes physiques, il vaut mieux, quand cela est possible, se débarrasser du spectre continu par une limitation du domaine D. La théorie statistique du rayonnement fournit de ce procédé un exemple célèbre : depuis Lord RAYLEIGH et JEANS, on suppose la lumière enfermée dans une enceinte parallélépipédique à

(1) Voir les traités classiques d'analyse.

Tableau comparatif des propriétés de l'espace fonctionnel et d'un espace vectoriel à n dimensions

Vecteurs de base orthogonaux...	$\vec{e}_1, \vec{e}_2, \dots, \vec{e}_n.$	$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n \dots$
Composantes d'un vecteur (1, 1)	$\left\{ \begin{array}{l} \vec{x} = \sum_{i=1}^n \vec{x}_i \vec{e}_i, \\ \vec{y} = \sum_{i=1}^n \vec{y}_i \vec{e}_i, \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \psi = \sum_i \beta_i \psi_i, \\ \varphi = \sum_i \gamma_i \psi_i, \end{array} \right.$
Longueur ou norme d'un vecteur (8, 1)	$x^2 = (\vec{x} \cdot \vec{x}) = \sum_{i=1}^n \vec{x}_i \vec{x}_i,$	$(\psi \cdot \psi) = \int \bar{\psi} \psi d\tau = \sum_i \bar{\beta}_i \beta_i,$
Produit scalaire (8a, 1)	$(\vec{x} \cdot \vec{y}) = \sum_{i=1}^n \vec{x}_i \vec{y}_i,$	$(\psi \cdot \varphi) = \int \bar{\psi} \varphi d\tau = \sum_i \bar{\beta}_i \gamma_i,$
Expression d'une composante... (8c, 1)	$\vec{x}_i = (\vec{e}_i \cdot \vec{x}).$	$\beta_i = \int \bar{\psi}_i \psi d\tau = (\psi_i \cdot \psi).$
Opérateurs linéaires (applications et changements d'axes)..... (4, 1)	$\vec{y} = A \vec{x} = A \left(\sum_i \vec{x}_i \vec{e}_i \right) = \sum_{i,k} \vec{e}_i a_{ik} x_k,$ $\vec{y}_i = \sum_k a_{ik} x_k,$	$\psi' = A \psi = A \left(\sum_i \beta_i \psi_i \right) = \sum_{i,k} \psi_i a_{ik} \beta_k,$
(4a, 1)	$\vec{y}_k = A e_k = \sum_i \vec{e}_i a_{ik},$	$\beta'_i = \sum_k a_{ik} \beta_k,$
Formes bilinéaires..... (10, 1)	$(\vec{x} \cdot A \vec{y}) = \sum_{i,k} \vec{x}_i a_{ik} \vec{y}_k,$	$\psi'_k = A \psi_k = \sum_i \psi_i a_{ik}.$
Formes hermitiennes..... (11, 1)	$(\vec{x} \cdot A \vec{y}) = (A \vec{x} \cdot \vec{y}),$	$(\psi \cdot A \varphi) = \int \bar{\psi} A \varphi d\tau = \sum_i \bar{\beta}_i a_{ik} \gamma_k,$
(11a, 1)	$a_{ki} = a_{ik}.$	$(\psi \cdot A \varphi) = (A \psi \cdot \varphi),$
Réduction aux axes principaux. (14, 1)	$A \vec{x}_i = \alpha_i \vec{x}_i,$	$\bar{a}_{ki} = a_{ik},$
Valeurs propres. Vecteurs propres (12, 1)	$(\vec{x} \cdot A \vec{x}) = \sum_i \alpha_i \vec{x}_i \vec{x}_i.$	$A \psi_i = \alpha_i \psi_i,$ $(\psi \cdot A \psi) = \sum_i \alpha_i \bar{\beta}_i \beta_i.$

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

parois parfaitement réfléchissantes. L'amplitude ψ des ondes, qui s'annule aux limites, se développe alors en série de Fourier, sans qu'il soit jamais nécessaire de faire intervenir d'expression intégrale. Un procédé analogue a permis à PLANCK d'aborder la théorie de l'ionisation thermique des atomes.

Dans le cas général où se juxtapose un spectre continu au spectre discontinu de fonctions propres, ce dernier, bien qu'il comprenne un nombre infini de fonctions, ne forme pas un système complet : c'est l'ensemble des deux spectres qui se ferme sur lui-même. Nous admettrons que le développement d'une fonction arbitraire ⁽¹⁾ est alors la somme d'une série, correspondant au spectre discontinu et d'une intégrale provenant du spectre continu :

$$(33, 1) \quad \psi = \sum \beta_k \psi_k + \int \beta_\lambda \psi_\lambda d\lambda,$$

formule qui comprend comme cas particulier les séries et les intégrales de Fourier.

CHAPITRE II

LES PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

On peut essayer, avec DIRAC, de réduire à un nombre minimum d'axiomes simples les hypothèses qui sont à la base de la mécanique quantique. Mais la méthode rigoureuse de DIRAC, qui met en évidence, dès le premier contact, l'aspect paradoxal de la théorie, est d'un abord un peu rébarbatif. Dans un bref exposé, nous préférons sacrifier un peu de la rigueur, suivre de plus près l'ordre historique, nous servir autant que possible des images classiques ondulatoires et corpusculaires pour en extraire, à l'aide du principe de correspondance, le formalisme abstrait de la mécanique nouvelle ⁽²⁾.

(1) Du moins des fonctions qui se présentent dans les problèmes de physique.

(2) Dans une publication récente, *Théorie de la quantification dans la nouvelle mécanique* (Paris, Hermann, 1932), M. Louis de Broglie suit une méthode analogue. On consultera avec fruit son exposé très complet (Note ajoutée sur les épreuves).

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

§ 7. ONDES LUMINEUSES DANS LE VIDE. — Le mémoire d'EINSTEIN (1905) contient déjà l'essentiel, du moins en germe ⁽¹⁾. Il suffit d'en exprimer les conclusions dans le langage qui s'est forgé vingt ans plus tard, de préciser les rapports entre ondes et photons, pour aboutir aux principes actuels de la physique quantique.

A. *Point de vue ondulatoire classique.* — L'équation de propagation des ondes s'écrit :

$$(1, 2) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0.$$

En théorie électromagnétique, ψ représente l'une des composantes du potentiel, du champ électrique, ou du champ magnétique, c la vitesse de la lumière.

La solution la plus simple, qui se présente tout d'abord, est celle qui représente un train illimité d'ondes planes et monochromatiques

$$(2, 2) \quad \psi(x, y, z, t) = ae \left[-2\pi i \nu \left(t - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c} \right) \right]$$

où ν , α , β , γ sont respectivement la fréquence des ondes et les cosinus directeurs des rayons. La longueur d'onde λ et le nombre d'ondes par cm. ν' sont définis par

$$(3, 2) \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

et

$$(3a, 2) \quad \nu' = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

D'où, en introduisant le *vecteur onde* $\vec{\nu'}$ de grandeur $\frac{\nu}{c}$, de cosinus directeurs α , β , γ et le rayon vecteur $\vec{r}$ de composantes x , y , z .

$$(2a, 2) \quad \psi(x, y, z, t) = ae[+2\pi i(\nu'_x x + \nu'_y y + \nu'_z z - \nu t)] = ae[2\pi i(\vec{\nu'} \cdot \vec{r} - \nu t)].$$

où $\vec{\nu'} \cdot \vec{r}$ représente le produit scalaire des deux vecteurs.

Toute solution de l'équation de propagation, dans une enceinte

(1) A. EINSTEIN. — Ann. der Phys. 17 (1905) 132 : *Sur un point de vue heuristique relatif à la production et la transformation de la lumière.*

limitée ou dans l'espace total, peut s'obtenir par superposition de solutions simples (méthode des solutions particulières). La fonction

$$(4, 2) \quad \psi(x, y, z, t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} a_k e[2\pi i (\vec{\nu}_k' \cdot \vec{r} - \nu_k t)] \quad \text{avec} \quad \nu_k' = \frac{\nu_k}{c}$$

représente, sous forme de série ou d'intégrale de Fourier une perturbation électromagnétique quelconque, un *paquet d'ondes*, de distribution spectrale et spatiale arbitraire (à un instant t donné). Les séries interviennent dans une enceinte limitée, les intégrales dans l'espace infini (Chap. I, § 4 F). Mais en théorie classique la décomposition d'un « état lumineux » en intégrale ou en série de Fourier présente un caractère purement formel ⁽¹⁾.

Réunissons ensemble toutes les ondes de même fréquence ν_k , mais de directions différentes (4, 2), devient

$$(4a, 2) \quad \psi = \sum_{-\infty}^{+\infty} a_k(x, y, z) e(-2\pi i \nu_k t)$$

Les coefficients de (4, 2) et (4a, 2) sont généralement complexes, car les diverses composantes de la lumière présentent entre elles des différences de phase.

Nous savons que $\bar{a}_k a_k(x, y, z)$ est proportionnel à la densité de l'énergie, à l'intensité de la lumière de fréquence ν_k au point x, y, z .

D'autre part, si nous cherchons la valeur moyenne $\langle \bar{\psi} \psi \rangle$ de $\bar{\psi} \psi(x, y, z)$ pendant un temps très long par rapport aux périodes $\frac{1}{\nu_k}$, nous avons :

$$(5, 2) \quad \langle \bar{\psi} \psi(x, y, z) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \sum_{rs} \int_0^t \bar{a}_r a_s e[2\pi i (\nu_r - \nu_s)t] dt = \sum_r \bar{a}_r a_r(x, y, z).$$

$\langle \bar{\psi} \psi \rangle$ mesure l'intensité totale de la lumière au point x, y, z ; c'est la somme des intensités des diverses composantes.

(1) Cf. les discussions sur la nature de la lumière blanche (SCHUSTER, GOUY, Lord RAYLEIGH POINCARÉ, PLANCK).

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

Enfin, nous savons depuis H. POINCARÉ et MAX ABRAHAM, qu'une énergie E transporte une quantité de mouvement électromagnétique

$$(6, 2) \quad \vec{p} = \frac{E}{c} \vec{c^0}$$

où $\vec{c^0}$ est un vecteur unité de cosinus directeurs α, β, γ .

B. *Point de vue quantique.* — Les seuls phénomènes optiques observables sont des transferts d'énergie et d'impulsion de la lumière à la matière et inversement. Toutes les fois que l'expérience atteint un *phénomène élémentaire*, intéressant une seule particule matérielle, et non un effet moyen, elle constate qu'il est discontinu, qu'il se fait par *quanta* finis, qu'il peut s'interpréter comme l'émission, l'absorption ou la diffusion d'un *photon* portant une énergie déterminée

$$(7, 2) \quad E = h\nu$$

et la quantité de mouvement correspondante, d'après (6, 2) et (3a, 2),

$$(8, 2) \quad \vec{p} = \frac{h\nu}{c} \vec{c^0} = h \vec{\nu}$$

Un train d'ondes simples (2a, 2) peut donc se représenter par

$$(2b, 2) \quad \psi = ae \left[\frac{2\pi i}{h} (\vec{p} \cdot \vec{r} - Et) \right]$$

et l'on peut dire que cette formule représente un photon ou un nuage de photons, tous identiques, où E, ν et $\vec{p}$ sont parfaitement déterminés.

Une remarque s'impose : un train d'ondes du type (2b, 2) remplit uniformément tout l'espace. On ne peut l'enfermer dans une enceinte sans lui superposer des ondes réfléchies, pour lesquelles ν peut garder la même valeur, mais dont l'impulsion $\vec{p}$ est différente. S'il est seul, aucun point de l'espace ne se distingue des autres. Où se trouvent le ou les photons correspondants ? Nous sommes incapables de le dire à aucun moment : leur position est parfaitement indéterminée et cela est nécessaire afin que $\vec{p}$ soit parfaitement déterminé. Du point de vue mathématique on peut ajouter : la fonction $\psi(x, y, z, t)$ de (2b, 2)

n'est pas de carré sommable à moins de passer à la limite où $a \rightarrow 0$ (cf. chap. I, § 4 F), ce qui veut dire que, s'il s'agit d'un photon, nous n'avons aucune chance de le rencontrer en aucun point de l'espace.

Si donc nous voulons préciser davantage sa position, il nous faut détruire la régularité du train d'ondes en lui superposant d'autres ondes, de manière à former par interférence un paquet du type $(4, 2)$ ou $(4a, 2)$. Plus ce paquet sera étroit, moins la valeur de $\vec{p}$ sera déterminée. Pour une limitation dans l'espace il est inutile d'agir sur la fréquence ν , mais il est nécessaire d'introduire une incertitude sur la valeur de $\vec{p}$. On voit de même, en faisant intervenir le phénomène des battements, que, pour préciser la « coordonnée » temps t d'un photon, il faut introduire une incertitude sur la fréquence, c'est-à-dire sur l'énergie E . Ce raisonnement élémentaire démontre bien la nécessité d'une indétermination fondamentale en théorie quantique. Il démontre aussi que cette indétermination ou plutôt cette incertitude est liée au double aspect ondulatoire et corpusculaire des phénomènes et qu'elle exprime seulement, comme le dit N. BOHR, le caractère complémentaire de ces deux aspects.

Que représentent alors la fonction ψ , les coefficients a_r ? Comme nous ne savons pas exactement où se trouvent les photons, nous ne pouvons énoncer à leur sujet que des affirmations d'ordre statistique et la seule manière de garder à ces grandeurs un sens physique est de dire :

$\bar{a}_r a_r(x, y, z)$ mesure la densité moyenne des photons de l'espèce E_r au point x, y, z , $\bar{\psi} \psi$ la densité moyenne de tous les photons.

Si nous normalisons ces fonctions de manière que leur norme, étendue à tout le domaine D que nous étudions, soit égale à 1, $\bar{a}_r a_r$ et $\bar{\psi} \psi$ représentent des probabilités de présence et s'appliquent à un seul photon.

C. — Une fonction d'ondes ψ décrit donc ce que l'on appelait autrefois un état de l'éther, une distribution de lumière, à quoi nous garderons ⁽¹⁾ le nom d'état. Donnons-nous *a priori* une fonction ψ arbitraire, un état lumineux quelconque et cherchons à prévoir les résultats d'une expérience possible : à un instant et en un point don-

(1) Avec Dirac.

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

nés, nous exposons à la lumière une particule matérielle, un électron, par exemple ; quelles seront l'énergie et la quantité de mouvement communiquées par les ondes à cette particule ?

En théorie classique, le calcul est immédiat : nous connaissons ψ et, par conséquent, l'intensité des champs électrique et magnétique, d'où les forces appliquées à la particule ; une intégration nous fournit sa trajectoire.

Il n'en est pas de même en théorie quantique où les phénomènes sont discontinus. Il faut d'abord décomposer ψ en série ou en intégrale de Fourier, ce qui nous apprend quels genres de photons transportent nos ondes. Mais il nous est généralement impossible de calculer avec précision de quelle espèce sera celui qui rencontrera la particule, pour être diffusé ou absorbé par elle. Les coefficients de la série de Fourier nous fournissent seulement des probabilités. Nous n'aurons de certitude que dans un cas, lorsque tous les coefficients de la série (4, 2) seront nuls, sauf un, lorsque ψ sera de la forme simple (2b, 2), le coefficient a , normalisé, ayant un module égal à l'unité.

Alors et alors seulement l'énergie E sera calculable directement et sans ambiguïté à partir de ψ , par la formule

$$(9, 2) \quad -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = E \cdot \psi$$

et de même les composantes de l'impulsion par

$$(9a, 2) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi, \text{ etc...}$$

Donc, lorsque l'énergie est déterminée, elle satisfait à (9, 2) et nous apparaît comme formellement équivalente à l'opérateur $-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$ appliqué à la fonction ψ ; lorsque la quantité de mouvement est déterminée, elle nous apparaît comme formellement équivalente à l'opérateur $+\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ appliqué à la fonction ψ .

Quand ces grandeurs ne sont pas déterminées, quand ψ n'est pas de la forme simple (2b, 2), renoncerons-nous à parler d'énergie et d'impulsion des ondes ? Évidemment non, car la fonction d'onde nous fournit toujours certaines énergies, certaines valeurs de l'impulsion avec certaines probabilités. Il s'agit donc de trouver des symboles qui nous permettent de représenter dans tous les cas les grandeurs phy-

siques énergie et impulsion *de la forme la plus précise possible*, c'est-à-dire juste avec l'indétermination que nous impose la nature des choses.

La remarque faite à l'instant nous fournit immédiatement ces symboles. Posons

$$(10, 2) \quad H = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \text{ etc...}$$

H , *opérateur hermitien* ⁽¹⁾, représentera l'énergie, p_x , p_y et p_z les composantes de l'impulsion. Si l'on peut trouver une constante E et une fonction ψ vérifiant l'équation

$$(11, 2) \quad H\psi = E\psi,$$

ψ est *fonction propre*, E *valeur propre* de l'opérateur H : ψ décrit un état où l'énergie a la valeur déterminée E . De même, si l'on peut trouver une fonction φ et une constante p_x' telles que

$$(11a, 2) \quad p_x \varphi = p_x' \varphi,$$

φ est *fonction propre* de l'opérateur p_x et décrit un état où sa valeur est p_x' .

Quand les conditions précédentes ne sont pas réalisées, il est possible, par exemple en développant ψ en série des fonctions propres de l'hamiltonien H , de calculer tout ce que l'expérience peut nous apprendre sur l'énergie de la lumière : la valeur moyenne de l'énergie des photons et la répartition entre eux des différentes valeurs de E . C'est ce que nous verrons avec plus de précision au § 10, VI.

Le bref raisonnement qui précède peut, avec juste raison, sembler bien audacieux et un peu étrange. Mais il ne fait que résumer quelques années d'efforts. La mécanique quantique actuelle ne s'est pas précisée d'un coup ; elle s'est constituée par retouches et extensions successives. C'est surtout grâce aux travaux de SCHRÖDINGER, de DIRAC et de JORDAN qu'elle est parvenue à la définition suivante, qui généralise celles que nous venons de donner de l'énergie et de l'impulsion.

Une grandeur physique est un opérateur appliqué à une fonction d'ondes.

(1) Cf. § 10.

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

D. Une remarque importante met en évidence la fécondité de ce formalisme. Cherchons d'abord à quel opérateur correspond la grandeur physique p_x^2 , qui intervient, par exemple, dans l'expression de l'énergie cinétique. Si nous voulons nous servir de façon cohérente du symbolisme opérationnel, nous devons poser, comme dans (9a, 2) :

$$p_x^2 \psi = p_x(p_x \psi) = p_x \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = p_x \psi'$$

où $\psi' = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x}$ est une nouvelle fonction, un nouveau vecteur de l'espace hilbertien, sur lesquels agit à son tour l'opérateur $p_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$. Nous avons donc

$$\left. \begin{aligned} p_x^2 &= \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) = - \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ \text{et de même} \quad H^2 &= - \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \end{aligned} \right\} \quad (10a, 2)$$

Il en résulte que l'équation de propagation (1, 2) peut s'écrire, en divisant par $\frac{h^2}{4\pi^2}$.

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{H^2}{c^2}.$$

Nous retrouvons (6, 2) *sans faire appel à la théorie électromagnétique.*

On peut suivre une voie inverse : la comparaison de l'équation de propagation avec celle qui relie l'impulsion à l'énergie permet de justifier directement l'assimilation des grandeurs H , p_x , p_y et p_z à nos opérateurs différentiels.

§ 8. ONDES MATÉRIELLES. — Les idées précédentes s'appliquent aux particules matérielles. La généralisation si hardie de Louis de BROGLIE nous apparaît maintenant comme presque naturelle.

A. *Particule libre de faible vitesse.* — Si l'énergie potentielle est nulle, l'hamiltonien ou énergie H s'écrit

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

$\vec{p} = m\vec{v}$ étant l'impulsion de la particule.

Si nous remplaçons H , p_x , p_y , p_z par les opérateurs correspondants (10, 2), nous sommes conduits à associer à la particule une onde, dont « l'équation de propagation » est la transposition, dans le langage des opérateurs, de la relation précédente, c'est-à-dire (cf. (10a, 2).

$$(12, 2) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi = 0.$$

B. *Une particule dans un champ de forces.* — Soit $V(x, y, z)$ l'énergie potentielle. L'opérateur $-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$ s'identifie encore avec l'hamiltonien, l'équation de propagation s'écrit donc toujours d'après (10, 2).

$$(13, 2) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + H\psi = 0.$$

Mais H se présente maintenant sous la forme

$$(14, 2) \quad H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(x, y, z, t)$$

où $V(x, y, z, t)$ doit être considéré, aussi bien que p_x , p_y , p_z comme un opérateur appliqué à une fonction $\psi(x, y, z, t)$, opérateur très simple, dont l'action consiste uniquement en une multiplication algébrique par la fonction V . (14, 2) se traduit donc en :

$$(13a, 2) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi + V(x, y, z, t)\psi = 0$$

équation que SCHRÖDINGER établit le premier par une autre méthode, en approfondissant l'analogie entre les lois de propagation d'ondes et celles de la mécanique hamiltonienne.

Supposons que V ne dépende pas du temps : l'opérateur H (14, 2) fait alors intervenir uniquement les coordonnées spatiales, soit comme multiplicateurs — dans V — soit dans des dérivations. On sait que, dans ces conditions, il existe généralement une suite infinie de fonctions ψ_k (continue ou discontinue) pour lesquelles l'opération H se réduit à la multiplication par une constante réelle E_k , c'est-à-dire pour lesquelles on a :

$$(15, 2) \quad H\psi_k = E_k\psi_k.$$

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

Si nous arrivons à déterminer E_k , nous voyons immédiatement, en intégrant (13, 2), que ψ_k est fonction périodique du temps t de fréquence $\nu_k = \frac{E_k}{h}$. C'est pourquoi nous dirons qu'elle décrit un *état stationnaire* du système. Dans cet état, comme pour les ondes lumineuses, l'énergie H possède la valeur bien déterminée, le *niveau* E_k .

Pour obtenir les niveaux, en même temps que la manière dont les fonctions ψ_k dépendent des coordonnées spatiales x , y et z , on résout l'équation suivante, que l'on obtient en remplaçant dans (15, 2) H par sa valeur (14, 2) et en tenant compte de (10, 2) :

$$(16, 2) \quad \Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - V)\psi = 0.$$

Plus précisément on cherche les valeurs E_k de E pour lesquelles la fonction ψ_k satisfaisant à (16, 2) soit continue et bornée dans tout l'espace. Ces valeurs E_k sont les *valeurs propres* de l'opérateur H , ou de l'équation (16, 2), les fonctions $\psi_k(x, y, z)$ correspondantes sont les *fonctions propres*.

Nous obtenons donc au total :

$$(17, 2) \quad \psi_k(x, y, z, t) = \psi_k(x, y, z) e \left[-\frac{2\pi i}{h} E_k t \right].$$

C. *Cas d'un nombre quelconque de particules.* — Il suffit de généraliser : V est de la forme $V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3 \dots t)$; Δ doit être remplacé par

$$\Delta_1 + \Delta_2 + \dots = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \dots + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \dots + \dots$$

On obtient, au lieu de (13a, 2)

$$(13b, 2) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \sum_k \frac{h^2}{8\pi^2 m_k} \Delta_k \psi + V(x_1, y_1, z_1, x_2 \dots t) \psi = 0$$

et comme généralisation de (16, 2)

$$(16a, 2) \quad \sum_k \frac{h^2}{8\pi^2 m_k} \Delta_k \psi + (E - V) \psi = 0.$$

Dans ce cas et le précédent les fonctions propres de H ne se confondent plus avec celles de $p_x \dots$

Il ne sera pas question ici des particules à grande vitesse ni de la mécanique quantique relativiste. La discussion qui suit portera sur l'équation (16, 2) : elle ne fait intervenir que les coordonnées spatiales des particules, dont l'ensemble constitue l'*espace des configurations*, espace à $3n$ dimensions, pour n particules. Conformément à l'usage, nous sous-entendrons le facteur exponentiel dans l'expression (17, 2) des fonctions propres de l'opérateur H . C'est plus tard, au § 11, que nous nous occuperons de l'évolution des systèmes dans le temps.

Lorsque l'espace des configurations est sans limites et que l'énergie potentielle s'annule à l'infini ⁽¹⁾, le spectre des valeurs propres de H , des niveaux E , comporte une partie continue et une autre discontinue. A la première correspondent des fonctions partout bornées, mais qui ne sont pas de carrés sommables, car elles ne s'annulent pas à l'infini, à la seconde des fonctions formant une suite dénombrable qui tendent très rapidement vers zéro quand on s'écarte des centres attirants. Rappelons que l'on peut, comme en optique, éliminer le spectre continu et les difficultés qui en résultent, en enfermant le système dans une enceinte dont les parois « réfléchissent » complètement les ondes du spectre continu. Dans le cas d'un atome à champ de force central, le spectre continu correspond aux trajectoires hyperboliques des électrons libres. Une enceinte sphérique centrée sur le noyau et sur laquelle les électrons subissent une réflexion élastique parfaite transforme ce spectre continu en un spectre discontinu qui complète le premier.

§ 9. MOMENT D'IMPULSION. — A. Jusqu'à présent, les seules grandeurs physiques que nous ayons étudiées du point de vue quantique, sont l'énergie et la quantité de mouvement d'une particule ; elles nous ont apparu comme des opérateurs appliqués aux fonctions d'onde,

$$H = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \dots\dots$$

Il est facile de définir de même les composantes du moment d'impulsion. Soit une particule dont les coordonnées sont x, y, z et possédant une quantité de mouvement p_x, p_y, p_z . Les composantes de son moment d'impulsion par rapport à l'origine s'écrivent classiquement :

(1) Ce qui n'est pas le cas des résonateurs harmoniques (Cf, § 6, C, 1°).

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

$L_x = y\dot{p}_z - z\dot{p}_y$, etc... Pour traduire en langage quantique, il suffit de remplacer $\dot{p}_y$ et $\dot{p}_z$ par les opérateurs correspondants et l'on obtient

$$(18, 2) \quad L_x = \frac{h}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \text{ etc...}$$

B. Nous pouvons dès maintenant rattacher les opérateurs et les grandeurs physiques qu'ils représentent à certains groupes simples ou plutôt aux opérations infinitésimales ou *transformations infinitésimales* qui les engendrent.

Considérons d'abord un glissement virtuel δx entraînant sans déformation la distribution spatiale de la fonction ψ . Au point x, y, z , se trouve, après cette translation, la valeur de ψ qui régnait au point $x - \delta x, y, z$. On a donc $\delta\psi = -\frac{\partial\psi}{\partial x}\delta x$. La composante p_x de l'impulsion est l'opérateur différentiel de cette transformation infinitésimale, multiplié par $-\frac{h}{2\pi i}$. Lorsque le système contient f particules et subit une translation virtuelle *d'ensemble* $\delta x = \delta x_1 = \delta x_2 = \dots \delta x_f$ la variation correspondante de ψ , dans l'espace des configurations s'écrit

$$\delta\psi = - \sum_{i=1}^f \frac{\partial\psi}{\partial x_i} \delta x_i.$$

et la projection P_x de l'impulsion totale sur l'axe des x est encore représentée par l'opérateur différentiel de cette transformation, multiplié par $-\frac{h}{2\pi i}$:

$$P_x = + \frac{h}{2\pi i} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} = - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}.$$

Revenons au cas d'une particule, effectuons une rotation virtuelle $\delta\theta_x$ de la distribution des ψ autour de l'axe ox : $\delta x = 0$, $\delta y = -z\delta\theta_x$, $\delta z = y\delta\theta_x$; on a

$$\delta\psi = -\frac{\partial\psi}{\partial x}\delta x - \frac{\partial\psi}{\partial y}\delta y - \frac{\partial\psi}{\partial z}\delta z = \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi \delta\theta_x.$$

En comparant avec (18, 2) l'on voit que la composante L_x du moment d'impulsion est, elle aussi, représentée par l'opérateur différentiel du dernier membre multiplié par $-\frac{h}{2\pi i}$.

§ 9.

MOMENT D'IMPULSION

Nous avons

$$L_x \psi = - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial \theta_x},$$

ou symboliquement

$$(19, 2) \quad L_x = - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \theta_x}.$$

Cette définition est générale. Elle s'étend à un système contenant un nombre quelconque de particules, à condition de calculer d'abord, comme pour les translations, la modification de ψ dans l'espace des configurations. On obtient immédiatement

$$(18a, 2) \quad L_x = \frac{h}{2\pi i} \sum \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

La théorie quantique fait donc correspondre à la quantité de mouvement les opérateurs qui engendrent le groupe des translations, au moment d'impulsion ceux du groupe des rotations. Enfin l'équation (10, 2) $H = - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$ montre que l'énergie est l'opérateur qui engendre les déplacements réels dans le temps. Cette remarque se généralisera et se précisera au § 25. B.

C. Nous avons d'après (18a, 2)

$$\begin{aligned} (L_x L_y - L_y L_x) \psi &= - \frac{h^2}{4\pi^2} \sum \left[\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \psi = - \frac{h^2}{4\pi^2} \sum \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi, \end{aligned}$$

d'où :

$$(20, 2) \quad \begin{cases} L_x L_y - L_y L_x = - \frac{h}{2\pi i} L_z \\ L_y L_z - L_z L_y = - \frac{h}{2\pi i} L_x \\ L_z L_x - L_x L_z = - \frac{h}{2\pi i} L_y \end{cases}$$

relations fondamentales de commutabilité entre les opérateurs représentant les composantes du moment d'impulsion. On établit par un calcul analogue les relations de commutabilité de HEISENBERG.

$$(20a, 2) \quad p_x x - x p_x = \frac{h}{2\pi i}, \quad p_x y - y p_x = 0.$$

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

§ 10. LES HYPOTHÈSES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE. — Nous sommes arrivés au point où nous pouvons généraliser les résultats obtenus et tracer un tableau résumé des hypothèses fondamentales de la mécanique quantique. Nous nous servirons pour cela du langage géométrique et de la théorie de l'espace fonctionnel, dont nous avons appris l'usage au § 4.

Faisons tout d'abord deux remarques préliminaires :

1° Les opérateurs A auxquels nous avons attribué jusqu'à présent un sens physique, qu'ils fussent différentiels ou multiplicatifs, étaient tous linéaires et hermitiens (chap. I, § 4, D, E). Cela est évident pour les simples multiplications. Dans le cas de la quantité de mouvement et de l'énergie, qui sont des opérateurs différentiels, on vérifiera sans peine l'équation (29, 1) par une intégration par parties à la condition que ψ et φ s'annulent aux limites du domaine D ⁽¹⁾. Nous verrons dans un instant pourquoi une grandeur physique ne peut être représentée que par un opérateur hermitien.

2° L'équation de Schrödinger (11, 2) ou (16, 2) et, plus généralement, l'équation (30, 1), qui définit les fonctions propres d'un opérateur, sont linéaires, sans termes indépendants de ψ . Les fonctions d'ondes sont donc définies seulement à un facteur constant près : ce ne sont pas de véritables vecteurs de l'espace fonctionnel, mais des directions ou *rayons*. Si nous voulons que $\bar{\psi}\psi d\tau$ représente une probabilité, il faut supposer les fonctions ψ *normées*, c'est-à-dire

$$\int \bar{\psi}\psi d\tau = 1,$$

ce qui définit ψ à un facteur constant près, dont la *valeur absolue est égale à 1*, et que l'on peut considérer comme un *facteur de phase*.

La mécanique quantique établit en somme un dictionnaire de correspondance entre les représentations classiques, qui parlent à l'imagination, mais ne s'adaptent pas entièrement aux faits, et un symbolisme abstrait qui permet de prévoir exactement tout ce qui est prévisible — du moins jusqu'à nouvel ordre —. Le formalisme quantique peut même s'exprimer en deux dialectes différents, : l'un se rattache aux images ondulatoires et l'autre, (tout à fait équivalent au premier,

(1) Pour H , on se servira par exemple de (14, 2), en tenant compte de la première équation (10 a. 2).

d'ailleurs), à l'espace fonctionnel et aux matrices. C'est pourquoi nous présenterons les premiers postulats de la physique nouvelle sous la forme d'un dictionnaire trilingue.

I. Etat d'un système.	Fonction d'ondes ψ .	Rayon ψ de l'espace fonctionnel.
II. Grandeur physique ou observable A.	Opérateur hermitien A agissant sur ψ .	Matrice hermitienne d'application de l'espace fonctionnel sur lui-même.
III. Valeurs observables de cette grandeur α_i .	Valeurs propres α_i de cet opérateur, ou constantes caractéristiques de l'équation $A\psi = \alpha\psi$.	Valeurs propres de cette matrice c'est-à-dire termes α_i de cette matrice rendue diagonale par un changement unitaire de coordonnées.
IV. Etat du système où A prend la valeur déterminée α_i .	Fonction propre ψ_i de A correspondant à la valeur propre α_i .	Rayon de l'espace fonctionnel que l'opérateur A multiplie par α_i .

V. Nous admettrons en outre, avec DIRAC, que tout opérateur hermitien a une signification physique ⁽¹⁾.

Il résulte des hypothèses III et IV que, si un système est dans l'état ψ_i , nous sommes certains qu'une mesure de la grandeur A nous donnera la valeur α_i .

VI. Mais si ψ n'est pas fonction propre de l'opérateur A, nous n'avons plus aucune certitude sur la valeur de la grandeur physique qu'il représente. Nous pouvons nous attendre à trouver avec des probabilités diverses les différentes valeurs possibles $\alpha_i, \alpha_k \dots$ Pour préciser nos hypothèses, il suffit de généraliser ce que nous avons dit au § 7 à propos des effets de la lumière :

ψ peut se développer suivant (33, 1) où, pour plus de simplicité, nous négligerons le spectre continu. L'état ψ apparaît donc comme la *superposition* des états ψ_k affectés chacun d'un coefficient β_k , de

(1) On trouvera dans le livre de WEYL (2^e édit. p. 211) un raisonnement remarquable, qui justifie cette hypothèse, ou, du moins, la rattache à un « postulat d'irréductibilité » très général et naturel.

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

module ≤ 1 et correspondant chacun à une valeur donnée α_k de la grandeur physique A.

Nous admettrons qu'une expérience faite sur un système à l'état ψ peut nous donner l'une quelconque de ces valeurs α_k avec une probabilité égale à $\bar{\beta}_k \beta_k$.

Ce dernier postulat entrevu par EINSTEIN, énoncé en toute précision par BORN et développé par DIRAC est comme la clef de voûte de l'édifice quantique. Il assure la liaison entre l'expérience et la théorie ondulatoire et donne à celle-ci son caractère essentiel de théorie statistique.

Répétons un grand nombre de fois la même expérience sur des systèmes identiques, tous dans le même état ψ , nous trouverons pour la grandeur A tantôt la valeur α_i , tantôt α_k , tantôt $\alpha_l \dots$ et la fréquence relative de ces diverses observations sera, à la limite, égale aux probabilités correspondantes. La valeur moyenne de A dans l'état ψ sera donc

$$(21, 2) \quad \langle A \rangle = \sum_i \alpha_i \bar{\psi}_i \psi_i = \sum_{ik} \int \alpha_i \bar{\psi}_k \bar{\psi}_k \psi_i \psi_i d\tau = \int \bar{\psi} A \psi d\tau = (\psi \cdot A \psi),$$

formule importante due à DIRAC.

Supposons maintenant que l'espace des états soit encadré par les fonctions propres $\varphi_1, \varphi_2 \dots$ d'un autre opérateur H. Dans ce système d'axes, la grandeur A sera représentée par une matrice non diagonale $\|a_{ik}\|$ définie par

$$(25, 1) \quad A \varphi_k = \sum_i \varphi_i a_{ik}.$$

L'état ψ pourra être considéré comme une superposition d'états φ_k

$$\psi = \sum_k \gamma_k \varphi_k.$$

On aura donc

$$A \psi = A \left(\sum_k \gamma_k \varphi_k \right) = \sum_{ik} \varphi_i a_{ik} \gamma_k$$

et d'après (21, 2)

$$(22, 2) \quad \langle A \rangle = \int \bar{\psi} A \psi d\tau = \sum_{l, i, k} \int \bar{\gamma}_l \bar{\varphi}_l \varphi_i a_{ik} \gamma_k d\tau = \sum_{ik} a_{ik} \bar{\gamma}_i \gamma_k.$$

$\langle A \rangle$ est donc une forme quadratique des coefficients de Fourier γ_i . Cette forme, représentant la moyenne d'un certain nombre de résultats expérimentaux, est nécessairement réelle : elle doit donc être hermitienne, car la condition $a_{ik}/i\gamma_k + a_{ki}/i\gamma_i$ réel entraîne $a_{ik} = \bar{a}_{ki}$.

Nous trouvons ainsi la raison pour laquelle une grandeur physique ne peut être représentée que par un opérateur hermitien.

Supposons enfin que notre état soit un état propre de l'opérateur H , par exemple $\psi = \varphi_n$, $\gamma_n = 1$, $\gamma_k = 0$, $k \neq n$. De (22, 2), on tire

$$(23, 2) \quad \langle A \rangle = a_{nn}.$$

Si dans un système de fonctions fondamentales $\varphi_1, \varphi_2, \dots$, l'opérateur A est représenté par une matrice $\|a_{ik}\|$, sa valeur moyenne dans l'état φ_n est le terme a_{nn} de la diagonale principale.

Dans tout ce qui précède, le temps t n'est pas intervenu explicitement : les fonctions d'ondes ne dépendaient que des variables de configuration. Nous allons étudier maintenant la variation des états et des grandeurs physiques en fonction du temps, ce qui nous permettra de préciser le sens des équations (22, 2) et (23, 2).

§ II. CHANGEMENTS AU COURS DU TEMPS D'UN ÉTAT ET D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE. — A. La manière la plus simple d'aborder ce sujet paraît être la suivante :

Soit une fonction d'ondes $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2 \dots t)$, que nous désignerons brièvement par $\psi(x, t)$; ses variations au cours du temps sont régies par « l'équation de propagation » (13, 2) ou (13a, 2). Comme en mécanique classique non relativiste, on considère le temps t comme un paramètre et l'on raisonne sur l'espace des fonctions $\psi(x)$ des seules coordonnées spatiales. Pour encadrer celui-ci on choisira des axes fixes constitués par un système complet de fonctions orthogonales, par exemple les fonctions propres $\psi_k(x)$ de l'opérateur hamiltonien H , solutions de l'équation de Schrödinger (16a, 2), que nous appellerons avec DIRAC les axes de Schrödinger.

Dans le développement d'une fonction d'onde quelconque $\psi(x, t)$

$$(24, 2) \quad \psi(x, t) = \sum_k \gamma_k(t) \psi_k(x),$$

les coefficients γ varient avec le temps. Voici une image commode : le vecteur $\psi(x, t)$ de l'espace fonctionnel dont la longueur est invaria-

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

blement égale à l'unité tourne autour de l'origine suivant une loi donnée par (13a, 2) : il s'agit de déterminer l'expression $\gamma_k(t)$ de ses composantes suivant les axes fixes $\psi_k(x)$. Nous avons

$$H\psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{h}{2\pi i} \sum_k \psi_k \frac{d\gamma_k}{dt},$$

et, comme les γ_k sont des grandeurs algébriques habituelles, les ψ_k fonctions propres de H ,

$$H\psi = \sum_k \gamma_k H\psi_k = \sum_k \gamma_k E_k \psi_k,$$

ou, en identifiant terme à terme,

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{d\gamma_k}{dt} = E_k \gamma_k,$$

et enfin, en intégrant,

$$(25, 2) \quad \gamma_k = c_k e\left(-\frac{2\pi i E_k}{h} t\right)$$

et

$$(25 a, 2) \quad \psi(x, t) = \sum_k c_k \psi_k(x) e\left(-\frac{2\pi i E_k}{h} t\right),$$

les c_k étant des constantes (complexes).

Les γ_k sont toujours des fonctions périodiques simples du temps, de fréquence $\nu_k = \frac{E_k}{h}$; (25a, 2) se présente comme un développement de Fourier au sens restreint. En particulier si ψ est fonction d'ondes stationnaires, ce développement se réduit à un seul terme ($c_k = 1$, $c_l = 0$ pour $l \neq k$) et l'on retrouve l'équation (17, 2) : un état stationnaire est une oscillation harmonique le long d'un axe de Schrödinger, oscillation sans rayonnement et, par suite, inaccessible à l'expérience ; le facteur de phase $e(-2\pi i \nu_k t)$, dont le module reste égal à l'unité, laisse le système sur un même rayon de l'espace hilbertien.

Encadrons cet espace par une autre suite complète de fonctions orthogonales φ_j ; le passage du système de Schrödinger ψ au système arbitraire φ se fait par une transformation unitaire $U = \|u_{jk}\|$ indépendante du temps, le passage inverse par la transformation U^{-1}

$$\varphi_j(x) = \sum_k \psi_k(x) u_{kj} ; \quad \psi_k(x) = \sum_j \varphi_j(x) u_{jk}^{-1}.$$

Nous avons, en développant $\psi(x, t)$ en série des fonctions $\varphi_j(x)$,

$$\psi(x, t) = \sum_j \gamma_j(t) \varphi_j(x) = \sum_k c_k e(-2\pi i \nu_k t) \psi_k(x).$$

D'où

$$(25\ b, 2) \quad \gamma_j(t) = \sum_k u_{jk}^{-1} c_k e(-2\pi i \nu_k t).$$

Dans le système φ , les composantes $\gamma_j(t)$ de la fonction d'ondes se présentent chacune sous forme de développement de Fourier.

B. Il est souvent commode de rattacher dans l'expression (25a, 2) le facteur périodique aux fonctions ψ_k , au lieu des coefficients c_k , c'est-à-dire d'encadrer l'espace fonctionnel par des axes variables que nous appellerons *axes de Heisenberg*

$$\psi_k(x, t) = \psi_k(x) e(-2\pi i \nu_k t).$$

L'état $\psi(x, t)$ apparaît alors comme une superposition d'états stationnaires $\psi_k(x, t)$ avec des coefficients c_k indépendants du temps.

Ce changement d'axes retentit sur la représentation des grandeurs physiques ; il correspond à un changement de point de vue, qui permet de préciser le lien unissant la théorie ondulatoire à la mécanique des matrices et même à la mécanique classique.

Nous avons représenté abstraitement une grandeur physique A par une matrice de DIRAC, dont les éléments a_{jk} sont des constantes définies, par exemple dans le système d'axes de Schrödinger, par les équations

$$(25, 1) \quad A\psi_k(x) = \sum_j \psi_j(x) a_{jk}.$$

Cette représentation s'est imposée, car les valeurs observables possibles d'une grandeur physique, valeurs propres de l'opérateur correspondant, sont des constantes indépendantes de l'état du système observé. Mais physiquement la mesure de la grandeur A se fait dans un système matériel réel, dont l'état varie suivant les équations (24, 2), (25, 2) ou (25a, 2) : les probabilités des différentes valeurs propres α_i de A, sa valeur moyenne $\langle A \rangle$ sont des fonctions du temps.

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

(22, 2) et (25, 2) nous donnent par exemple, dans le système d'axes de Schrödinger.

$$(26, 2) \quad \langle A \rangle = \sum_{jk} \bar{\gamma}_j \gamma_k a_{jk} = \sum_{jk} \bar{c}_j c_k a_{jk} e\left(2\pi i \frac{E_j - E_k}{h} t\right)$$

Nous sommes donc conduits naturellement à définir la matrice représentant un opérateur A non par son action sur les fonctions invariables $\psi_k(x)$, mais sur les fonctions d'ondes stationnaires complètes $\psi_k(x, t)$; (25, 1) devient

$$\begin{aligned} A\psi_k(x, t) &= A\psi_k(x) e\left(-2\pi i \frac{E_k}{h} t\right) = \sum_j \psi_j(x) a_{jk} e\left(-2\pi i \frac{E_k}{h} t\right) \\ &= \sum_j \psi_j(x, t) a_{jk} e\left[2\pi i \frac{E_j - E_k}{h} t\right]. \end{aligned}$$

Nous obtenons ainsi les *matrices de Heisenberg*

$$(27, 2) \quad A = \| A_{jk} \| = \| a_{jk} e(2\pi i \nu_{jk} t) \|; \quad \nu_{jk} = \frac{E_j - E_k}{h}$$

qui ne diffèrent de celles de DIRAC que par des facteurs périodiques de module un. Elles permettent d'écrire

$$(26a, 2) \quad \langle A \rangle = \sum_{jk} \bar{c}_j c_k A_{jk}.$$

D'autre part, (27, 2) nous donne

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{dA_{jk}}{dt} = (E_j - E_k) A_{jk}$$

soit, en notation matricielle, E_j étant élément de la matrice diagonale E ,

$$(27a, 2) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{dA}{dt} = EA - AE.$$

Passons, par la transformation unitaire U , au système arbitraire de fonctions orthogonales φ_j . Nous avons d'après (27a, 1) p. 20

$$\begin{aligned} E \rightarrow H = \| H_{jk} \| &= U^{-1} E U; \quad A \rightarrow Q = \| q_{jk} \| = U^{-1} A U \\ &= \left\| \sum_{lm} u_{jl}^{-1} A_{lm} u_{mk} \right\|. \end{aligned}$$

Les coefficients q_{jk} sont des fonctions compliquées du temps car la somme $\sum_{lm}$ se présente comme un développement en série où interviennent toutes les fréquences ν_{jk} ; (27a, 2) devient

$$\begin{aligned}\frac{h}{2\pi i} \frac{dQ}{dt} &= \frac{h}{2\pi i} U^{-1} \frac{dA}{dt} U = U^{-1}(EA - AE)U \\ &= U^{-1}EUU^{-1}AU - U^{-1}AUU^{-1}EU\end{aligned}$$

ou

$$(28, 2) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{dQ}{dt} = HQ - QH$$

équation connue de BORN, HEISENBERG et JORDAN. On verra dans l'ouvrage de DIRAC (chap. VI) comment elle permet de faire directement le raccord avec la mécanique classique. Nous nous en servirons peu. En effet ce qui précède n'est qu'un simple changement de notations ou d'axes dans l'espace fonctionnel. Considérés comme des *rayons* de l'espace hilbertien, les axes de Heisenberg ne se distinguent pas de ceux de Schrödinger. Les formules (22, 2) et (26a, 2) ne diffèrent que par le groupement des facteurs dans les seconds membres. Pour nous, la première se rattache plus directement aux principes, les variations de $\langle A \rangle$ y apparaissent liées aux changements de l'état du système, des coefficients $\gamma_k(t)$ du développement de $\psi(x, t)$.

Mais pour bien comprendre le sens des expressions : valeur moyenne $\langle A \rangle$ d'une grandeur physique A , probabilité $|\gamma_i|^2$ d'une de ses valeurs possibles α_i , il faut préciser ce que la théorie quantique entend par « mesure d'une grandeur » dans un système donné.

Pour faire une expérience dans des conditions bien déterminées, l'observateur doit tout d'abord, par son montage, fixer l'état du système qu'il étudie. A l'instant initial, cet état est représenté par une fonction d'ondes $\psi(x, 0)$, qui évolue ensuite suivant la loi (13, 2) et devient, au temps t de la mesure, $\psi(x, t)$, que nous ne supposons pas fonction propre de l'opérateur A . A ce moment l'observateur agit *brusquement* sur le système, modifie son état $\psi(x, t)$, le transforme par le dispositif même de la mesure en fonction propre ψ_i de l'opérateur A : la valeur observée est α_i . Il recommence l'expérience, partant toujours du même état initial $\psi(x, 0)$, intervenant toujours au même instant t . Cette intervention, malgré son invariabilité, comporte d'après la théorie quan-

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

tique une part inévitable de hasard : elle aboutit tantôt à l'état ψ_i , tantôt à ψ_k ... ; mais, après un très grand nombre d'expériences, la fréquence des divers résultats possible α_i permet d'attribuer à chacun d'eux une probabilité définie $|\gamma_i|^2$ et d'établir leur moyenne $\langle A \rangle$ à l'instant t . Ce sont ces probabilités, cette moyenne que la théorie peut prévoir *a priori* grâce au développement de $\psi(x, t)$ en série des fonctions propres ψ_i .

Pour avoir le droit d'admettre une intervention expérimentale *Brusque* de l'observateur, il faut que la vitesse d'évolution spontanée du système soit faible par rapport à la vitesse d'établissement de la perturbation qui change son état. Cette condition ne paraît pas toujours réalisable, notamment quand il s'agit des phénomènes nucléaires.

Un cas particulièrement simple est celui des états propres ψ_n de l'opérateur hamiltonien H : tous les coefficients du développement (25a, 2) sont nuls, sauf c_n , dont le module est égal à l'unité. (26,2) nous apprend que $\langle A \rangle = a_{nn}$ est indépendant du temps t et peut être considéré comme *moyenne dans le temps* de la grandeur A , pour un système au niveau E_n . Précisons ce qu'il faut entendre par ces mots : si l'on fait une série de mesures d'une grandeur *quelconque* A dans *différents* systèmes de même nature et de même niveau E_n , leur moyenne ne dépend pas de l'instant de chaque mesure individuelle. *C'est pour cette raison que les états de niveau E_n sont dits stationnaires.*

L'ancienne théorie donnait un sens plus intuitif à l'expression « moyenne dans le temps » ; cela n'est plus possible aujourd'hui pour une grandeur représentée par une matrice non diagonale.

Il faut noter enfin que les états stationnaires des systèmes atomiques, objet principal de la théorie quantique, ne sont jamais qu'à peu près stationnaires et à condition de négliger « la réaction de rayonnement » (Cf. § 12). A mesure que la fréquence augmente, cette réaction devient de plus en plus importante, accélère de plus en plus l'évolution spontanée des systèmes, diminue leur « vie moyenne », qui peut devenir inférieure à la durée d'une observation possible.

§ 12. TRANSITIONS ET RAYONNEMENT. — A l'origine de la théorie quantique actuelle se trouve l'hypothèse de BOHR : un atome rayonne lorsqu'il tombe d'un niveau E_m à un niveau E_n et, pendant cette transition il émet un quantum d'énergie.

$$(29, 2) \quad h\nu = W = E_m - E_n.$$

Pour préciser les conditions du rayonnement, calculer l'intensité relative des diverses raies du spectre, il faut évaluer les probabilités P_{mn} des diverses transitions possibles. Un premier essai dû à KRAMERS et fondé sur le principe de correspondance ouvrit la voie. Plus tard, SCHRÖDINGER, s'appuyant sur une image ondulatoire semi-classique établit les formules exactes. DIRAC enfin, développant la théorie de JEANS perfectionnée par LORENTZ et DEBIJE parvint à rattacher ces formules aux principes généraux de la mécanique quantique, grâce à un raisonnement rigoureux qui permet même de *démontrer* l'équation (29, 2) (*loc. cit.*, chap. XII). Nous nous contenterons de les justifier brièvement et grossièrement par des considérations de correspondance.

En théorie classique, la cause du rayonnement est une distribution électrique qui varie périodiquement. Soit μ_x le moment électrique d'un atome. Nous le supposons parallèle à l'axe des x et sinusoïdal, de fréquence ν

$$\mu_x = \sum_k e_k x_k = X \cos 2\pi\nu t.$$

D'après la théorie de MAXWELL-LORENTZ, la lumière émise par cet atome est polarisée, avec un vecteur électrique parallèle à ox ; l'énergie rayonnée par unité de temps s'écrit (X étant mesuré en U. E. S.)

$$(30, 2) \quad \frac{dW}{dt} = \frac{2}{3c^3} (2\pi\nu)^4 X^2 = \frac{4\pi\nu}{3c^3} (2\pi\nu)^3 X^2$$

c étant la vitesse de la lumière ⁽¹⁾.

D'après le principe de correspondance, c'est encore le moment électrique qui, en théorie quantique, détermine l'émission de lumière. Donc, lorsque l'atome est dans un état stationnaire ψ_m , il faut décomposer ce moment en ses diverses composantes relatives aux diverses transitions possibles, c'est-à-dire former la matrice $\|X_{mn}\|$. Rien de plus simple : X est, comme toute grandeur physique, un opérateur agissant sur les fonctions d'onde représentant les états de l'atome, c'est-à-dire sur les ψ_k et nous avons d'après (25, 1)

$$(31, 2) \quad X\psi_n = \sum_k \psi_k X_{kn}.$$

⁽¹⁾ Nous négligeons l'émission quadrupolaire.

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

Les ψ_k étant fonctions propres de l'énergie H , ne le sont pas en général de l'opérateur moment électrique et ce dernier n'est pas déterminé lorsque le niveau E_n est fixé. Ainsi s'explique en théorie quantique la possibilité d'émission de plusieurs raies à partir d'un état donné. L'équation (31, 2) est l'analogue quantique de la décomposition du moment électrique en série de Fourier. Connaissant les fonctions ψ_n et la forme générale de l'opérateur X , il suffit, pour obtenir les éléments de la matrice X_{mn} d'appliquer (26, 1) et l'on obtient

$$(32, 2) \quad (\psi_m \cdot X \psi_n) = \int \bar{\psi}_m \sum_k \psi_k X_{kn} d\tau = X_{mn}$$

Lorsque m et n sont grands tous deux et que leur différence est petite la formule (30, 2) doit être valable. Nous sommes donc conduits naturellement à l'hypothèse suivante : l'énergie rayonnée en une seconde est égale au nombre moyen de transitions, c'est-à-dire à la probabilité de transition P_{mn} , multipliée par la grandeur du quantum émis. On a donc

$$(33, 2) \quad P_{mn} = \left(\frac{1}{h\nu} \frac{dW}{dt} \right)_{\text{traduit quantiquement}} = \frac{4\pi}{3} \frac{(2\pi\nu)^3}{hc^3} |X_{mn}|^2.$$

Cette formule, comme l'a montré DIRAC après EINSTEIN, ne vaut que pour l'émission spontanée, lorsque l'atome n'est pas soumis à un rayonnement extérieur.

Elle est la base des règles de sélection : si $X_{mn} = Y_{mn} = Z_{mn} = 0$, la raie correspondante n'existe pas. Si $X_{mn} = Y_{mn} = 0$ $Z_{mn} \neq 0$, elle est polarisée rectilignement suivant oz .

§ 13. THÉORIE DES PERTURBATIONS. — A. *Position du problème.* — Comme en mécanique classique, le nombre des problèmes que l'on peut attaquer par des procédés rigoureux est très petit. Le plus souvent, il faut se contenter d'opérer par approximations successives, partant de cas simples dont la solution complète est connue, pour aborder de proche en proche l'étude de questions plus complexes.

La méthode est celle des perturbations : je suppose que l'on connaisse les niveaux d'énergie $E_1, E_2, \dots$ et la suite complète des fonctions propres $\psi_1, \psi_2, \dots$ d'un hamiltonien donné, c'est-à-dire d'une équation de Schrödinger

$$(34, 2) \quad H\psi_i = E_i\psi_i$$

Il s'agit de calculer les niveaux E' et les fonctions propres ψ' du même système troublé par une *énergie* ou *fonction perturbatrice* qui s'ajoute à l'hamiltonien H et que l'on suppose généralement développée en série d'un paramètre λ . En se bornant aux termes du premier ordre, on a

$$H' = H + \lambda W$$

et (34, 2) devient

$$(35, 2) \quad (H + \lambda W)\psi' = E'\psi'$$

On peut pousser l'approximation jusqu'à un ordre quelconque ; les calculs formels restent simples, mais les difficultés pratiques deviennent vite inextricables. En particulier, il arrive assez souvent que les séries obtenues divergent. Nous ne pouvons insister ici sur ces difficultés ni sur les cas où le spectre des valeurs propres est partiellement continu.

B. *Problèmes non dégénérés.* — Supposons que tous les niveaux E_i de l'équation non perturbée (34, 2) soient simples. Les valeurs et fonctions propres E'_i et ψ'_i du problème perturbé (35, 2) différeront peu des niveaux E_i et des fonctions ψ_i . Nous poserons donc

$$(36, 2) \quad E'_i = E_i + \lambda w_i$$

$$(37, 2) \quad \psi'_i = \psi_i + \lambda u_i$$

et nous développerons u_i en série des fonctions orthogonales ψ_l

$$(38, 2) \quad u_i = \sum_l c_{il} \psi_l$$

Introduisant ces trois expressions dans (35, 2), tenant compte de (34, 2) et négligeant λ^2 , nous obtenons

$$(35a, 2) \quad W\psi_i + \sum_l c_{il} E_l \psi_l = w_i \psi_i + \sum_l c_{il} E_i \psi_l.$$

mais W se présente comme un opérateur appliqué aux ψ_l . Nous pouvons donc appliquer le développement (25, 1) et écrire

$$(39, 2) \quad W\psi_i = \sum_l \psi_l w_{li}$$

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

(La matrice $\|w_{ik}\|$ représente la fonction perturbatrice dans le système des coordonnées ψ_i). (35a, 2) et (39, 2) donnent finalement

$$(35b, 2) \quad \sum_i \psi_i [w_{li} - w_i \delta_{il} - c_{il}(E_i - E_l)] = 0 \quad \delta_{il} = \begin{cases} 0 (i \neq l) \\ 1 (i = l) \end{cases}$$

et, comme les vecteurs de base ψ_i sont indépendants, les [] sont tous nuls.

Donc : 1° pour $i \neq l$

$$(40, 2) \quad c_{il} = \frac{w_{li}}{E_i - E_l}$$

2° Pour $i = l$

$$(41, 2) \quad w_i = w_{ii}$$

et l'on peut poser $c_{ii} = 0$ (pour garder à ψ_i la norme 1)

Le problème est entièrement résolu (au premier ordre) : tout revient à calculer la matrice $\|w_{ik}\|$ pour laquelle nous tirons de (39, 2) les expressions

$$(42, 2) \quad \int \bar{\psi}_l W \psi_i d\tau = w_{li}$$

$$(43, 2) \quad \int \bar{\psi}_i W \psi_i d\tau = w_i$$

$W\psi_i$ n'est pas autre chose que le produit des deux fonctions $\psi_i(x_1, y_1, z_1, x_2, \dots)$ et $W(x_1, y_1, z_1, x_2, \dots)$; les intégrales précédentes sont donc d'un type classique.

Le calcul précédent est valable, comme le montre (40, 2), toutes les fois que $\frac{\lambda w_{li}}{E_i - E_l}$ peut être considéré comme petit. Lorsqu'il n'en est pas ainsi, lorsqu'interviennent par exemple deux niveaux successifs dont la distance $E_i - E_l$ est du même ordre que la perturbation, le développement en série dont (37, 2) donne les premiers termes, devient mal convergent ou même divergent. Il y a *quasi-dégénérescence* et le problème se traite à peu près comme s'il y avait *dégénérescence* véritable (cf. *infra* D).

C. *Dégénérescence*. — E est valeur propre d'ordre α de (34, 2), ce qui veut dire que l'équation

$$(34a, 2) \quad A\psi_i = E\psi_i$$

§ 13. THÉORIE DES PERTURBATIONS. DÉGÉNÉRESCENCE

se vérifie pour α fonctions orthogonales distinctes ψ_i ($i = 1, 2 \dots \alpha$). Celles-ci ne sont d'ailleurs déterminées qu'à une transformation unitaire arbitraire près ; on peut en former α combinaisons linéaires orthogonales indépendantes à coefficients constants : elles satisferont encore à (34a, 2). Comme plus haut, nous connaissons par hypothèse le système complet des fonctions propres ψ_l de l'opérateur H, système où rentrent les α fonctions ψ_i .

En général, une perturbation scindera le niveau E en α niveaux différents, voisins du premier :

$$(36a, 2) \quad E'_i = E + \lambda w_i.$$

A chacun d'eux correspondra une fonction d'ondes ψ'_i qui, pour $\lambda \rightarrow 0$, tendra, non pas nécessairement vers l'une des fonctions ψ_i , mais plutôt vers une de leurs combinaisons linéaires. On aura donc au premier ordre et en tenant compte de (38, 2)

$$(44, 2) \quad \psi'_i = \sum_{k=1}^{\alpha} \gamma_{ik} \psi_k + \lambda u_i = \sum_{k=1}^{\alpha} \gamma_{ik} \psi_k + \lambda \sum_l c_{il} \psi_l \quad \begin{matrix} i, k = 1, 2 \dots \alpha \\ l = \alpha + 1, \alpha + 2 \dots \end{matrix}$$

où les γ_{ik} , coefficients d'approximation zéro, et les c_{il} , coefficients du premier ordre, sont des inconnues à déterminer.

L'équation de Schrödinger (35, 2) devient (d'après 36a, 2)

$$(H + \lambda W) \psi'_i = (E + \lambda w_i) \psi'_i$$

ou, en tenant compte de (44, 2), de (34a, 2) et en divisant par λ .

$$(45, 2) \quad \sum_{l=\alpha+1}^{\infty} c_{il} (E - E_l) \psi_l = \sum_{k=1}^{\alpha} \gamma_{ik} (W \psi_k - w_i \psi_k).$$

Développons, comme dans le premier cas, $W \psi_k$ en série des fonctions ψ_l , mais en mettant à part les α premières fonctions ψ_j , ce qui nous oblige à modifier un peu les écritures,

$$(39a, 2) \quad W \psi_k = \sum_{j=1}^{\alpha} \psi_j w_{jk} + \sum_{l=\alpha+1}^{\infty} \psi_l v_{lk}$$

$\| w_{ik} \|$ est une matrice carrée contenant α lignes et colonnes ; l'ensemble des termes v_{mk} complète la matrice infinie W.

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

(45, 2) devient

$$(45a, 2) \quad \sum_{l=\alpha+1}^{\infty} c_{il} (E - E_l) \psi_l = \sum_{k,j=1}^{\alpha} (\gamma_{ik} w_{jk} - \gamma_{ij} w_i) \psi_j + \sum_{kl} \gamma_{ik} v_{lk} \psi_l$$

Mais nous pouvons compléter toutes nos matrices partielles $\| \gamma_{ik} \|$, $\| w_{jk} \|$, $\| v_{km} \|$, $\| c_{il} \|$ par des zéros de façon à en faire des matrices définies pour toutes les valeurs des indices, depuis 1 jusqu'à l' ∞ . Ceci nous permet de donner à (45a, 2) la forme condensée

$$(45b, 2) \quad \sum_l \psi_l \left[c_{il} (E - E_l) - \sum_k \gamma_{ik} w_{lk} + \gamma_{il} w_i - \sum_k \gamma_{ik} v_{lk} \right] = 0 \quad l=0, 1, \dots, \alpha$$

Comme tout à l'heure, les [] sont nuls, car les ψ_l sont indépendants. Les équations que l'on obtient ainsi se classent en deux groupes :
1° $l \leq \alpha$, $E_l = E$, $v_{lk} = 0$ et (45b, 2) nous donne

$$(46, 2) \quad \sum_k \gamma_{ik} w_{lk} - \gamma_{il} w_i = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, \alpha \\ l = 1, 2, \dots, \alpha \end{array} \right.$$

où les w_{lk} sont des coefficients connus [cf. (42, 2) et plus bas (48, 2)]. Ce système homogène doit nous permettre de déterminer à la fois les perturbations du niveau w_i et les coefficients γ_{ik} , ces derniers à un facteur constant près. Nous connaissons ce genre de problème : il s'agit simplement de réduire la matrice $\| w_{lk} \|$ à sa forme diagonale (cf. § 3) en faisant le « changement d'axes » (44, 2). C'est bien le problème posé par l'équation (35, 2), mais simplifié, car il ne se pose plus dans l'espace fonctionnel tout entier, mais seulement dans le sous-espace encadré par les α premiers axes ψ_i . Pour que le système (46, 2) ait des solutions non identiquement nulles, il faut que son déterminant soit nul. Nous obtenons :

$$(47, 2) \quad \begin{vmatrix} w_{11} - w_i & w_{12} & \dots & w_{1\alpha} \\ w_{21} & w_{22} - w_i & \dots & w_{2\alpha} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ w_{\alpha 1} & \dots & \dots & w_{\alpha\alpha} - w_i \end{vmatrix} = 0.$$

équation séculaire dont les α racines $w_1, w_2, \dots, w_\alpha$ sont réelles, car la matrice $\| w_{lk} \|$ est hermitienne, on le verra dans un instant. A chaque racine w_j correspond un système de valeurs des coefficients $\gamma_{j1}, \dots, \gamma_{j\alpha}$

qui sont déterminés seulement à un facteur constant près par les équations homogènes (46, 2). On en profite pour normaliser les fonctions ψ_j . Si l'équation séculaire a des racines multiples, la dégénérescence subsiste partiellement et certains γ_{ik} restent indéterminés.

Les difficultés pratiques sont purement analytiques. Il s'agit d'abord de calculer les termes w_{lk} de la matrice de perturbation : d'après (39a, 2) ils sont donnés par les intégrales

$$(48, 2) \quad w_{lk} = \int \bar{\psi}_l W \psi_k d\tau, \quad l < \alpha$$

dont l'évaluation est généralement très pénible. Il reste ensuite à résoudre l'équation algébrique (47, 2).

2° Soit maintenant $l > \alpha$, $w_{lk} = \gamma_{il} = 0$. D'après (45b, 2) on a

$$(49, 2) \quad c_{il} = \sum_{k=1}^{\alpha} \frac{\gamma_{ik} v_{lk}}{E_k - E_l} = \frac{w_{il}}{E - E_l},$$

avec (cf. 39a, 2)

$$(48a, 2) \quad \begin{cases} v_{lk} = \int \bar{\psi}_l W \psi_k d\tau, \\ w_{il} = \sum \gamma_{ik} v_{lk} = \int \bar{\psi}_l W \psi'_i d\tau, \end{cases} \quad l > \alpha$$

la dernière équation n'est exacte que si l'on néglige des termes en λ .

Comme la fonction perturbatrice W est réelle, (48, 2) et (48a, 2) nous apprennent que la matrice de perturbation W est hermitienne.

Le calcul précédent n'admet aucune hypothèse restrictive sur la nature de la fonction perturbatrice ; celle-ci peut dépendre explicitement du temps : c'est ce qui a lieu dans la théorie de la dispersion dont (49, 2) et (48a, 2) sont les équations de départ.

D. *Quasi-dégénérescence*. — Admettons pour fixer les idées que, tous les niveaux étant distincts, deux d'entre eux, E_1 et E_2 , soient voisins ⁽¹⁾. Nous écrirons

$$(49, 2) \quad E_2 - E_1 = \varepsilon = \lambda \gamma.$$

⁽¹⁾ Il peut y en avoir davantage.

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

ε étant fixé par la nature du système non perturbé, le paramètre auxiliaire η est très grand lorsque la perturbation λW est négligeable, et de l'ordre de l'unité quand celle-ci devient comparable à la différence $E_2 - E_1$. Dans ce dernier cas, les actions perturbatrices accouplent ces deux niveaux *presque* comme s'ils étaient confondus. On est donc conduit à poser comme dans (44, 2)

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \gamma_{11}\psi_1 + \gamma_{12}\psi_2 + \lambda \sum_{l=3}^{\infty} c_{1l}\psi_l; & \psi'_2 &= \gamma_{21}\psi_1 + \gamma_{22}\psi_2 + \lambda \sum_{l=3}^{\infty} c_{2l}\psi_l; \\ \psi'_3 &= \psi_3 + \lambda \sum_{j=1}^{\infty} c_{3j}\psi_j \dots\end{aligned}$$

Le calcul se conduit comme le précédent : on prend comme niveau initial $E = E_1$, ce qui conduit à remplacer w_{22} par $w_{22} + \eta$. Les équations (46, 2) qui déterminent les coefficients γ_{ik} s'écrivent

$$(50, 2) \quad \begin{cases} \gamma_{i1}(w_{11} - w_i) + \gamma_{i2}w_{12} = 0 \\ \gamma_{i1}w_{21} + \gamma_{i2}(w_{22} + \eta - w_i) = 0 \end{cases} \quad i = 1, 2$$

d'où l'équation séculaire

$$(51, 2) \quad \begin{vmatrix} w_{11} - w & w_{12} \\ w_{21} & w_{22} + \eta - w \end{vmatrix} = 0,$$

dont les deux racines w_1 et w_2 sont données par

$$(51a, 2) \quad w = \frac{1}{2}[w_{11} + w_{22} + \eta \pm \sqrt{(w_{22} + \eta - w_{11})^2 + 4w_{12}w_{21}}] \quad \left(\eta = \frac{E_2 - E_1}{\lambda} \right)$$

On a $E'_1 = E_1 + \lambda w_1$, $E'_2 = E_1 + \lambda w_2$.

Enfin, on retrouve les équations (49, 2), c'est-à-dire

$$c_{1l} = \frac{\gamma_{11}v_{l1} + \gamma_{12}v_{l2}}{E_1 - E_l}; \quad c_{2l} = \frac{\gamma_{21}v_{l1} + \gamma_{22}v_{l2}}{E_1 - E_l}.$$

Si la perturbation est très faible, η est grand : en développant (51a, 2), on retombe, en première approximation, sur les formules du cas B :

$$(52, 2) \quad \begin{cases} E'_1 = E_1 + \lambda w_{11} \\ E'_2 = E_1 + \lambda(\eta + w_{22}) = E_2 + \lambda w_{22} \end{cases} \quad \begin{matrix} \gamma_{11} \sim 1 \\ \gamma_{22} \sim 1 \end{matrix} \quad \gamma_{12} \sim \gamma_{21} \sim 0.$$

Ces formules restent valables quel que soit l'ordre de grandeur de η , à condition que l'on ait $w_{12} = w_{21} = 0$.

(51, 2) se réduit alors à un système de deux équations du premier degré, *le couplage entre les deux niveaux voisins ne s'établit pas* et, lorsque l'on fait croître l'importance de la perturbation, les deux courbes $E'_1 = f_1(\lambda)$, $E'_2 = f_2(\lambda)$ se croisent sans se modifier mutuellement : leur intersection se trouve au point où

$$w_{11} = \eta + w_{22} = \frac{\varepsilon}{\lambda} + w_{22}, \quad \text{c'est-à-dire} \quad \lambda = \frac{E_2 - E_1}{w_{11} - w_{22}},$$

(il faut, pour cela, que $w_{11} - w_{22}$ soit positif en même temps que $E_2 - E_1$).

Au contraire, si $w_{12} \neq 0$ cette intersection est impossible, les deux racines (51a, 2) sont toujours distinctes, car le radical porte sur la somme de deux carrés : les deux courbes se rapprochent, la différence des énergies est minimum et égale à $2\sqrt{w_{12}w_{21}}$ quand $\eta = w_{11} - w_{22}$, puis les courbes s'écartent à nouveau.

Les considérations qui précèdent s'appliquent à la théorie des atomes complexes où la fonction perturbatrice représente les actions mutuelles entre électrons, ou, du moins, leur écart à partir d'un certain champ moyen, et à la théorie des molécules, qui fait intervenir en outre, les noyaux. Un exemple important est le suivant :

Deux atomes s'accouplent pour former une molécule. Il y a quasi-dégénérescence quand le système peut, à grande distance R des noyaux, exister en deux états voisins, entre autres quand le potentiel d'ionisation de l'atome électro-positif est petit et compensé en partie par l'affinité de l'atome électro-négatif pour l'électron : un léger apport d'énergie ε suffit alors pour passer de l'état homéopolaire, où les deux atomes sont neutres, à l'état hétéropolaire où ils sont ionisés ⁽¹⁾. Un cas analogue est celui où l'un des atomes possède un niveau excité voisin du niveau fondamental. Comme paramètre λ , on peut prendre une puissance négative convenable de la distance R .

En réalité, la théorie précise de tels systèmes est beaucoup plus complexe : à la quasi-dégénérescence se superpose une dégénérescence essentielle (§ 26, B) dont l'origine est l'indiscernabilité des électrons entre eux et que l'on appelle dégénérescence d'échange. On sait en

⁽¹⁾ La liaison reste homéopolaire (fig. 2), mais le nombre $|\gamma_{22}|^2$ donne en fonction de R , la proportion des « états ionisés » dans l'état résultant ψ_1' et, par suite leur contribution au moment électrique de la molécule au minimum d'énergie.

II. PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

quoi elle consiste : à tout état stationnaire, où deux électrons 1 et 2 jouent des rôles déterminés, où 1 est attaché par exemple à un atome a , 2 à un atome b , correspond un second état de même énergie obtenu par simple permutation des deux électrons, 1 se fixant à b et 2 à a ⁽¹⁾. Cette dégénérescence joue un rôle fondamental dans le calcul des niveaux par la méthode des perturbations. Elle conduit, dans le cas de deux électrons à une équation séculaire du second degré, qui s'élève au quatrième degré s'il intervient en outre une quasi-dégénérescence. Alors la différence ε des deux niveaux qui réagissent l'un sur l'autre (cf. 49, 2) dépend elle-même de la distance R et l'on en est réduit à des approximations plus ou moins grossières. On peut

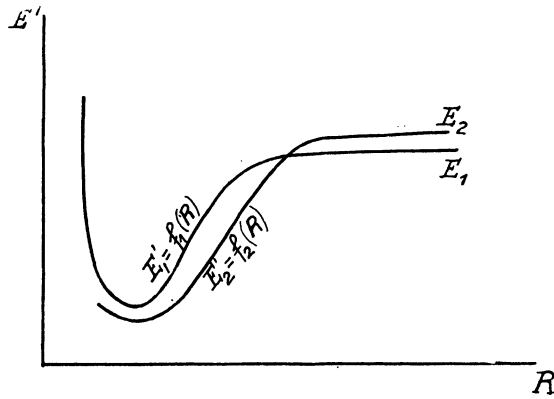


Fig. 1.

néanmoins se rendre compte de l'allure générale des quatre courbes qui représentent, pour les quatre états perturbés, l'énergie en fonction de la distance.

Pour illustrer la théorie de la quasi-dégénérescence avec le plus de clarté possible, nous n'avons dessiné sur chacune des deux figures ci-contre que deux de ces courbes, celles qui correspondent aux deux états les plus stables. La figure 1 est relative au cas où $w_{12} = 0$, la figure 2 à $w_{12} \neq 0$.

D'après (42, 2) $w_{12} = 0$, toutes les fois que ψ_1 est symétrique, ψ_2 antisymétrique en fonction des deux électrons (§ 27A).

⁽¹⁾ Lorsqu'on peut permuter n électrons la dégénérescence est d'ordre n ! On sait que les électrons qui permutent peuvent être attachés au même noyau, mais dans des états différents.

E. Lorsqu'on essaye d'appliquer la théorie générale des perturbations aux cas — analogues au précédent — où les électrons qui permutent sont attachés à des noyaux différents, on rencontre une difficulté qu'il est nécessaire de signaler. Considérons par exemple, avec HEITLER et LONDON, deux atomes d'hydrogène s'unissant pour former une molécule. La permutation des deux électrons ne change ni l'expression de l'énergie, ni sa valeur, mais *la division de l'hamiltonien en terme principal et fonction perturbatrice*. En effet, le potentiel d'attraction mutuelle entre le proton a et l'électron 1, par exemple, fait partie du terme principal si ces deux charges sont unies en un atome et de la fonction perturbatrice lorsque l'électron 2, après permutation, a pris la place du premier.

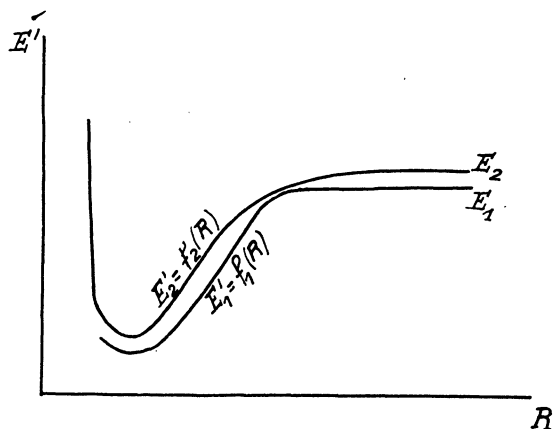


Fig. 2.

Il en résulte que les fonctions d'onde d'approximation zéro ne sont orthogonales entre elles que si les noyaux sont infiniment distants les uns des autres. A distance finie, mais grande, leur orthogonalité n'est plus qu'approximative, ce qui ne doit pas étonner, car elles ne sont pas fonctions propres du même hamiltonien. En même temps, l'opérateur W , qui représente la fonction perturbatrice, change lorsqu'on fait permuer les électrons et dépend ainsi de la fonction ψ_h à laquelle il s'applique. En tenant compte de ces deux faits dans la définition (39a, 2) de la matrice w_{ih} , on arrive sans peine à développer les calculs au premier ordre sur le modèle établi dans la sec-

III. THÉORIE DES GROUPES

tion C de ce paragraphe. Les approximations ultérieures sont plus difficiles.

Une dernière remarque : nous avons séparé en trois sections B, C et D l'étude des problèmes non dégénérés, dégénérés et semi-dégénérés, mais la méthode qui sert à les résoudre est toujours la même, le dernier cas faisant le lien entre les deux autres.

CHAPITRE III

THÉORIE DES GROUPES

§ 14. RÔLE DE LA THÉORIE DES GROUPES EN MÉCANIQUE QUANTIQUE. — 1° La théorie des groupes intervient généralement dans les cas de dégénérescence et voici pourquoi : le plus souvent, la dégénérescence est uniquement due au fait que l'équation de SCHRÖDINGER admet certains groupes, c'est-à-dire reste invariante lorsqu'on fait subir au système étudié, aux variables qui entrent dans la fonction d'ondes, les transformations de ces groupes.

Soit, par exemple, un atome à noyau central : la symétrie sphérique du champ laisse invariante la fonction hamiltonienne H pendant une rotation arbitraire autour du centre. C'est pour cette raison que les niveaux d'énergie ne dépendent que des nombres quantiques n et l , tandis que les fonctions d'onde (abstraction faite du spin) font intervenir le nombre magnétique m (dégénérescence d'orientation).

Dans le cas des molécules diatomiques la symétrie du champ (cylindrique ou conique) permet les rotations autour de l'axe moléculaire et des mirages sur les plans de symétrie, d'où résulte un autre type de dégénérescence, qui sera précisé au § 28.

Il suffit, pour qu'il y ait dégénérescence, que la molécule présente certaines symétries (ce qui nous rapproche des groupes de la cristallographie).

Enfin et surtout, l'identité, l'indiscernabilité des particules de même espèce, électrons ou noyaux identiques, a pour conséquence l'invariance de H lors d'une permutation, d'un échange de position entre particules de même nature. C'est l'origine d'une nouvelle dégénérescence imprévisible en théorie classique et mise en évidence par les

travaux classiques de HEISENBERG sur l'hélium : la dégénérescence d'échange.

A chacun de ces types de dégénérescence correspond donc un groupe de transformations. L'étude de chacun de ces groupes (rotations, mirages, permutations) permet, à elle seule, de déterminer toutes les propriétés des fonctions d'ondes qui sont d'origine cinématique et nous dispense de résoudre complètement le problème dynamique, ce qui est généralement très difficile.

Enfin, la théorie quantique définit les grandeurs physiques comme des opérateurs et ceux-ci appartiennent généralement à certains groupes (cf. § 9). Ces définitions, qui sont aisées dans les systèmes à un électron, deviennent plus délicates dans le cas des systèmes complexes et surtout lorsqu'intervient le spin ; il semble bien que la théorie des groupes soit la méthode la plus générale et, au fond, la plus simple de définir dans les cas les plus compliqués toutes les grandeurs physiques .

§ 15. EXEMPLES. DÉFINITION GÉNÉRALE. — A. 1° Soit une collection de n objets placés dans un certain ordre défini par la suite des indices 1, 2, ..., n . Brouiller cet ordre pour aboutir à un autre, 3, 7, 6, 1... par exemple, c'est effectuer une *permutation*. Nous désignons cette opération par le symbole

$$p_1 = \begin{pmatrix} 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n \\ 3 \cdot 7 \cdot 6 \cdots k \end{pmatrix}.$$

Pour préciser le sens du symbole précédent, nous admettrons que les indices sont attachés aux objets comme des étiquettes : p_1 est *un échange des objets 1 et 3, 2 et 7, etc...* ⁽¹⁾

Faire subir à notre collection deux permutations successives, p_1 , puis $p_2 = \begin{pmatrix} 3 \cdot 7 \cdot 6 \cdots \\ 5 \cdot 4 \cdot 9 \cdots \end{pmatrix}$ revient évidemment à effectuer la permutation unique

$$s = p_2 p_1 = \begin{pmatrix} 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots \\ 5 \cdot 4 \cdot 9 \cdots \end{pmatrix}.$$

⁽¹⁾ Il peut arriver aussi que l'on ait à numéroté les cases où sont placés les objets. Il se présente alors un second type de permutation : les échanges de numéros entre cases. Les mêmes formules s'appliquent à ce cas. La théorie quantique est amenée à considérer simultanément ces deux types de permutations (cf. DIRAC, § 65).

III. THÉORIE DES GROUPES

Nous dirons que s est le *produit* des deux permutations p_1 et p_2 , en convenant toujours d'écrire à DROITE la première des opérations, ce qui permettra au besoin de placer encore à sa droite un symbole représentant la collection d'objets sur laquelle elles opèrent ⁽¹⁾. Cette règle est générale ; nous l'appliquerons à des opérateurs quelconques agissant sur des objets quelconques, vecteurs, fonctions, etc.

Parmi les permutations ainsi définies, l'une d'elles $I = \begin{pmatrix} 1 \cdot 2 \cdots n \\ 1 \cdot 2 \cdots n \end{pmatrix}$ ne change pas la place des objets, c'est l'*identité*, qui satisfait évidemment aux relations

$$Ip = pI = p.$$

Les permutations ne sont pas commutables : $p_1 p_2 \neq p_2 p_1$; on le vérifiera sans peine. Mais à toute permutation $p = \begin{pmatrix} 1 \cdot 2 \cdots n \\ 5 \cdot 8 \cdots k \end{pmatrix}$ correspond son *inverse* $p^{-1} = \begin{pmatrix} 5 \cdot 8 \cdots k \\ 1 \cdot 2 \cdots n \end{pmatrix}$, qui remet les objets en place, et satisfait par conséquent à

$$p^{-1}p = pp^{-1} = I.$$

L'ensemble des $n !$ permutations de n objets, forme un *groupe*, le *groupe symétrique* d'ordre n , que nous désignerons par le symbole $\mathcal{G}_n$;

2° Faisons tendre n vers l'infini, distribuons nos objets sur une droite, sur un plan, ou dans l'espace à 3... à r dimensions ; passons à la limite où leur répartition est continue : à chaque objet correspond un point, à chaque point un indice m variable de façon continue et qui, dans l'espace à trois dimensions, est l'ensemble des trois coordonnées x, y et z .

Permuter entre eux nos divers objets, c'est faire correspondre à tout point P de l'espace considéré un point P' déterminé, c'est effectuer une *transformation* a de l'espace en lui-même, ce que WEYL exprime par la notation

$$P \rightarrow P' = aP.$$

L'identité I est définie par

$$IP = P.$$

⁽¹⁾ On peut faire la convention inverse. Celle que nous adoptons est plus commode en vue des applications physiques. C'est celle de Weyl. E. PICARD s'en est servi au t. III de son *Traité d'Analyse*.

§ 15.

DÉFINITION GÉNÉRALE

De deux transformations successives $P \rightarrow P' = aP$, $P' \rightarrow P'' = bP'$ résulte une transformation unique, leur *produit*

$$P \rightarrow P'' = cP = b aP,$$

ou, plus brièvement,

$$c = ba.$$

Nous ne nous occuperons que des transformations réversibles, c'est-à-dire bi-univoques. Nous admettrons donc qu'après une transformation a , il est toujours possible, par une transformation bien définie a^{-1} , de remettre l'espace dans son ordre primitif. a^{-1} est l'inverse de a et l'on a

$$P' \rightarrow P = a^{-1}P' \text{ d'où } aa^{-1} = a^{-1}a = I.$$

Ceci n'est évidemment possible que si la correspondance $P \xleftrightarrow{a} P'$ établie par la transformation a est bi-univoque.

3^o Cas particuliers de transformations spatiales : translations, rotations autour d'un axe, d'un point (ces opérations font intervenir le concept de solide parfait) ; mouvements d'un fluide quelconque, mirages...

Les transformations linéaires et réversibles de l'espace affine ou unitaire sont un des groupes les plus importants.

Les permutations elles-mêmes sont les transformations d'un espace discontinu constitué par n points seulement.

B. — De ces exemples se déduit par abstraction la définition générale d'un groupe :

Soit une collection $\mathcal{G}$ d'opérations ou éléments : $a, b, \dots$ en nombre fini ou infini ; elle forme un groupe si les quatre conditions suivantes sont remplies :

I. Le *produit* ba , de deux éléments quelconques est un élément de la collection $\mathcal{G}$

$$(I, 3) \quad ba = c, c \text{ dans } \mathcal{G}.$$

II. L'identité I fait partie de la collection $\mathcal{G}$ et satisfait à $Ia = aI = a$.

III. THÉORIE DES GROUPES

III. A toute opération a de $\mathcal{G}$ correspond, *dans* $\mathcal{G}$, une autre opération a^{-1} appelée inverse de a et définie par

$$(2,3) \quad a^{-1}a = aa^{-1} = I.$$

IV. Le produit des opérations satisfait à la loi associative

$$(3,3) \quad (ab)c = a(bc).$$

Mais on a généralement $ab \neq ba$.

Un groupe dont les opérations sont commutatives est dit *abélien*.

Si le nombre g des opérations de $\mathcal{G}$ est fini, le groupe est fini et g est son *ordre*.

C. *Autres exemples de groupes*. — 1° L'ensemble des nombres rationnels considérés comme symboles de multiplication, forme un groupe :

I) le produit de deux nombres rationnels est un nombre rationnel ;

II) l'identité est représentée par le nombre 1 ;

III) l'inverse de $\frac{a}{b}$ est $\frac{b}{a} = \left(\frac{a}{b}\right)^{-1}$.

Ce groupe est abélien d'ordre infini.

Du point de vue de la multiplication, l'ensemble des entiers (positifs et négatifs) ne forme pas un groupe.

2° Mais ils forment un groupe si nous les considérons *comme symboles d'addition*.

L'opération résultant de la combinaison de deux éléments a et b s'écrira alors $a + b$ au lieu de ab .

I) La somme de deux entiers est un entier : $a + b = c$;

II) l'identité est représentée par le symbole *zéro* :

$$a + 0 = a = 0 + a ;$$

III) l'inverse de a est $-a$.

Ce groupe est abélien. C'est un *groupe additif* d'ordre infini.

3° Revenons à l'espace à trois ou n dimensions. Un vecteur $\vec{A}$ représente une opération, un déplacement par exemple.

a) La somme de deux vecteurs est un vecteur $\vec{A} + \vec{B} = \vec{C}$;

b) $\vec{A} + 0 = \vec{A}$: l'opération I est un vecteur nul ;

c) L'inverse de $\vec{A}$ est $-\vec{A}$.

L'ensemble des déplacements ou des vecteurs forme donc un groupe additif abélien ($\vec{A} + \vec{B} = \vec{B} + \vec{A}$).

Les déplacements sont un cas particulier des applications de l'espace sur lui-même, un des rares où les opérations soient commutables. La géométrie affine, c'est-à-dire celle des espaces vectoriels, est l'étude du groupe des opérations ainsi définies, avec une particularité de plus :

Chaque vecteur, ou opération, $\vec{A}$ peut être multiplié par un nombre réel dans l'espace réel, complexe dans l'espace complexe ou unitaire. C'est ce que l'on appelle un *groupe additif avec multiplicateurs*. Les applications d'un espace vectoriel sur lui-même résultent de la combinaison des deux processus d'addition et de multiplication par des nombres : ce sont des opérateurs agissant sur les vecteurs, éléments du groupe additif, opérateurs d'une forme plus générale que les simples multiplicateurs. Un espace vectoriel sur lequel agit un système donné de matrices peut donc être considéré comme *un groupe additif soumis à un système déterminé d'opérateurs*. L'extension des théorèmes généraux de la théorie des groupes à ce cas particulier rend souvent de grands services.

D. Au total, *un groupe est constitué par un ensemble de symboles satisfaisant aux postulats I à IV et dont on se donne a priori les « règles de multiplication »*. Ces symboles représentent des opérations que la théorie des groupes abstraits ne spécifie pas. Un groupe abstrait résume les propriétés d'un certain nombre de groupes concrets, ses *réalisations*, en une sorte de table de Pythagore ⁽¹⁾. En voici un exemple : les deux tables ci-dessous représentent un groupe abstrait dont les propriétés sont aussi bien celles du groupe $\mathfrak{S}_3$ des permutations de trois objets, que du groupe des opérations de recouvrement d'un triangle équilatéral à deux faces. On peut donner aux symboles qui s'y trouvent les significations suivantes : a permutation circulaire $\begin{pmatrix} 1 \cdot 2 \cdot 3 \\ 2 \cdot 3 \cdot 1 \end{pmatrix}$ ou rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour d'un axe normal au centre du triangle ; $b = a^2$ permutation circulaire inverse $\begin{pmatrix} 1 \cdot 2 \cdot 3 \\ 3 \cdot 1 \cdot 2 \end{pmatrix}$, ou rotation de $\frac{4\pi}{3}$ autour du même axe ; c, d, e transpositions de deux des objets ou rotations de π autour des médianes du triangle.

(1) CAYLEY.

III. THÉORIE DES GROUPES

La première table a l'aspect d'une table de multiplication ordinaire. La seconde, pour plus de symétrie, porte en première colonne, non pas la suite des opérations I, a, b, c, d, e , mais celle de leurs inverses $I, a^{-1} = b, b^{-1} = a, c^{-1} = c, d^{-1} = d, e^{-1} = e$. ⁽¹⁾

	I	a	b	c	d	e
I	I	a	b	c	d	e
a	a	b	I	d	e	c
b	b	I	a	e	c	d
c	c	e	d	I	b	a
d	d	c	e	a	I	b
e	e	d	c	b	a	I

	I	a	b	c	d	e
I	I	a	b	c	d	e
$a^{-1} = b$	b	I	a	e	c	d
$b^{-1} = a$	a	b	I	d	e	c
$c^{-1} = c$	c	e	d	I	b	a
$d^{-1} = d$	d	c	e	a	I	b
$e^{-1} = e$	e	d	c	b	a	I

§ 16. SOUS-GROUPES. — A. Dans le groupe des rotations de l'espace autour d'un centre o , celles qui se font autour d'un axe oz forment un *sous-groupe*, car elles satisfont entre elles aux postulats I à IV ; l'identité I est rotation nulle autour de oz comme autour de tout autre axe. De même dans le groupe $\mathfrak{g}_3$ que nous venons d'étudier, les opérations I, a et b forment un sous-groupe $\mathfrak{h}_3$, celui des rotations autour de l'axe normal au triangle. Ce sous-groupe constitue un *groupe cyclique*, car il est engendré par les puissances d'une seule opération a ($b = a^2, I = a^3$). D'où la définition générale qui suit :

Si, dans un groupe $\mathfrak{g}$, l'on peut mettre à part un ensemble $\mathfrak{H}$ d'opérations, fini ou infini, tel que :

- 1° Le produit de deux de ces opérations fasse encore partie de $\mathfrak{H}$;
- 2° $\mathfrak{H}$ contienne, avec $a, b, \dots$, leurs inverses $a^{-1}, b^{-1}, \dots$ et, par suite, l'élément I , $\mathfrak{H}$ est sous groupe de $\mathfrak{g}$.

Nous avons défini en même temps le *groupe cyclique engendré en itérant une opération unique a* , c'est-à-dire formé par les « puissances »

(1) Au point de rencontre de la ligne c et de la colonne a , se trouve l'opération $e = ac$ obtenue en effectuant d'abord c puis a .

de a . Pour qu'un groupe cyclique soit fini, il faut qu'une puissance p de a reproduise l'identité : $I = a^p$; p est l'ordre du groupe.

Dans un espace vectoriel à n dimensions, mettons à part tous les vecteurs d'un sous-espace à $m < n$ dimensions. Ceux-ci constituent un sous-groupe du groupe additif total. C'est ainsi que, dans l'espace habituel R les vecteurs d'un plan Π , passant par l'origine, constituent un sous-groupe, ceux qui sont dirigés suivant une droite ox de ce plan un sous-groupe de ce sous-groupe.

Si l'on soumet l'espace à un système de matrices d'applications, celles-ci feront sortir généralement du plan Π un vecteur qui s'y trouve : le sous-groupe Π n'admettra pas les mêmes opérateurs que le groupe R — quoique cela soit toujours vrai pour les multiplicateurs —. Le cas le plus intéressant est celui des sous-groupes additifs qui admettent les mêmes opérateurs que le groupe total, des sous-espaces qui sont *invariants par rapport aux opérateurs considérés*. Il est alors naturel d'adapter les axes à cette division de R : ox, oy dans le plan Π , si ce plan est invariant, oz normal. Nous reviendrons sur ce point au § 20.

B. *Complexes associés à un sous-groupe*. — Soit ξ un groupe d'ordre g , $\mathcal{H}$ un de ses sous-groupes d'ordre h ; g et h peuvent être infinis, mais nous considérerons d'abord le cas des groupes finis.

Soient $I, a, b, c, \dots f$ les éléments de $\mathcal{H}$.

1^o Multiplions les tous à gauche par un même élément d de $\mathcal{H}$. D'après la définition des sous-groupes, tous les produits ainsi obtenus : $dI, da, db, \dots$ font encore partie de $\mathcal{H}$; d'autre part, ils sont tous distincts (da ne saurait être égal à db si $a \neq b$). Cette multiplication revient donc à *écrire tous les éléments de $\mathcal{H}$ dans un nouvel ordre* : faire subir à un sous-groupe $\mathcal{H}$ — ou à un groupe quelconque — une *translation à gauche*, en le multipliant par un de ses éléments, c'est effectuer une permutation de ces derniers.

2^o Soit maintenant un élément s_2 de ξ non contenu dans $\mathcal{H}$. Formons les produits $s_2 a, s_2 b, \dots s_2 f$. Leur ensemble constitue un *complexe d'éléments* tous distincts, que nous appellerons *complexe associé à gauche* au sous-groupe $\mathcal{H}$ et désignerons par le symbole $s_2 \mathcal{H}$.

Aucun de ses éléments ne se trouve dans $\mathcal{H}$, car, si $s_2 a$ était dans $\mathcal{H}$, $s_2 a a^{-1} = s_2$ y serait aussi, d'après la définition des sous-groupes.

III. THÉORIE DES GROUPES

Il ne forme pas un sous-groupe : $s_2 a s_2 b$ n'en fait sûrement pas partie car nous savons que $a s_2 b$ n'est pas dans $\mathcal{H}$.

Soit s_3 un élément de $\mathcal{G}$ ne faisant partie ni de $\mathcal{H}$ ni de $s_2 \mathcal{H}$. Avec s_3 on forme un second complexe associé à $\mathcal{H}$, $s_3 \mathcal{H}$ et l'on démontre de même qu'il ne contient aucun élément de $\mathcal{H}$ ni de $s_2 \mathcal{H}$.

Si $\mathcal{G}$ est un groupe fini, on arrive ainsi à l'épuiser. D'où l'équation

$$(5,3) \quad \mathcal{G} = \mathcal{H} + s_2 \mathcal{H} + s_3 \mathcal{H} + \dots + s_l \mathcal{H}.$$

Chacun des complexes contient h éléments distincts, comme $\mathcal{H}$; on a donc

$$(6,3) \quad g = l \cdot h$$

L'ordre d'un sous-groupe d'un groupe fini est sous-multiple entier de l'ordre du groupe. L'entier l est l'index du sous-groupe.

On définit de même les complexes associés à droite au sous-groupe $\mathcal{H}$ et ceux-ci ne coïncident généralement pas avec les associés à gauche. On a

$$(5a,3) \quad \mathcal{G} = \mathcal{H} + \mathcal{H} s_2 + \dots + \mathcal{H} s_l$$

La nature des complexes associés ne dépend pas des éléments générateurs choisis $s_2, s_3, \dots$. Ils sont déterminés uniquement par la structure de $\mathcal{G}$ et $\mathcal{H}$. Pour démontrer cette proposition, considérons un élément quelconque s'_2 de $s_2 \mathcal{H}$. Je dis que $s'_2 \mathcal{H} = s_2 \mathcal{H}$. En effet s'_2 étant dans $s_2 \mathcal{H}$ s'écrit $s_2 d$, d étant un élément de $\mathcal{H}$; $s'_2 \mathcal{H}$ est donc constitué par l'ensemble des éléments $s_2 d a$, $s_2 d b, \dots, s_2 d f$, c'est-à-dire par ceux de $s_2 \mathcal{H}$ s'écrit dans un ordre différent (cf. 1°).

Dans l'exemple du § 15 D, le sous-groupe $\mathcal{A}_3$ (a, b, I) possède un seul complexe associé $c\mathcal{A}_3 = d\mathcal{A}_3 = e\mathcal{A}_3$.

Les mêmes considérations s'appliquent aux groupes infinis. L'index l de $\mathcal{H}$ peut alors être fini ou infini.

Soient par exemple $\mathcal{R}$ l'ensemble des vecteurs de l'espace à trois dimensions, considéré comme groupe additif, $\mathcal{H}$ l'ensemble des vecteurs $\vec{a}$ du plan xoy et $\vec{s}$ un vecteur non situé dans $\mathcal{H}$: $s\mathcal{H}$ est l'ensemble des vecteurs $\vec{s} + \vec{a}$ dont toutes les pointes S' sont dans un plan Z parallèle à xoy . A chacun de ces plans correspond un complexe associé à $\mathcal{H}$. Il y en a une infinité continue (cf. fig. 3).

§ 17. ÉLÉMENTS CONJUGUÉS. CLASSES. — A. *Cas des substitutions linéaires.* — Considérons, dans un espace vectoriel à n dimensions le groupe (d'ordre infini) de toutes les transformations vectorielles linéaires à coefficients complexes. L'une d'elle sera

$$(4, 1) \quad y_i = \sum_k a_{ik} x_k$$

ou, en langage matriciel, $(4b, 1) \quad Y = AX.$

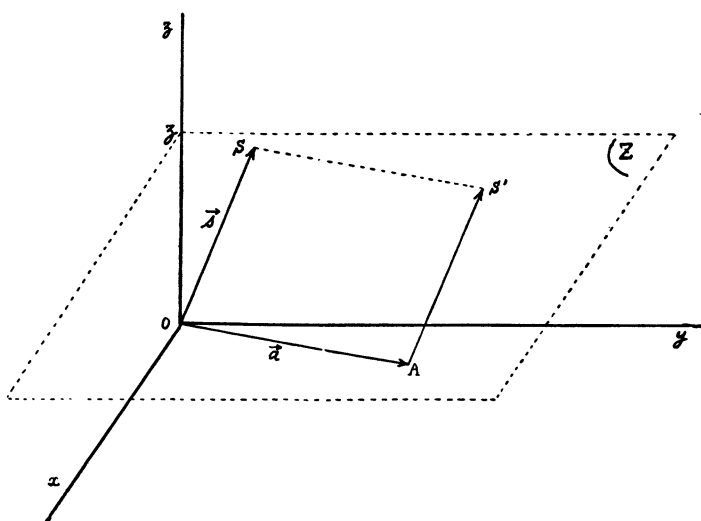


Fig. 3.

Nous pouvons la considérer de deux points de vue :

ou bien les axes $\vec{e}_i$ restent fixes, au vecteur $\vec{x}$ correspond le vecteur transformé $\vec{y} = A\vec{x}$; A représente une application de l'espace sur lui-même ;

ou bien les vecteurs $\vec{y}$ et $\vec{x}$ sont identiques dans l'espace, les axes ont tourné : $(4, 1)$ représente un changement de vecteurs de base qui, par comparaison de $(3a, 1)$ avec $(4b, 1)$, peut être désigné par le symbole A^{-1} .

Cela posé, soient A et S deux transformations du groupe considéré et

$$(6, 3) \quad B = S A S^{-1}.$$

III. THÉORIE DES GROUPES

Les axes $\vec{e}_i$ restant fixes, la matrice B engendre une application de l'espace considéré sur lui-même, qui diffère généralement de A.

On dit que les deux transformations A et B sont conjuguées.

D'après (7, 1) nous savons qu'elles peuvent être ramenées l'une à l'autre par le changement de coordonnées S^{-1} .

Donc deux transformations linéaires conjuguées sont généralement différentes, mais *équivalentes* en ce sens qu'elles peuvent se ramener l'une à l'autre par un changement d'axes.

B. *Généralisation. Sous-groupes invariants.* — Deux éléments a et b d'un groupe $\mathfrak{G}$ sont *conjugués* lorsqu'on peut trouver un troisième élément s du même groupe, tel que

$$(6b, 3) \quad b = sas^{-1}.$$

Une *classe* est l'ensemble de toutes les opérations conjuguées d'une opération donnée a : on l'obtient en considérant s dans (6b, 3), comme représentant successivement tous les éléments du groupe $\mathfrak{G}$.

Dans un groupe abélien $sa = as$, $sas^{-1} = a$, quel que soit s , donc tout élément constitue à lui seul une classe.

Dans tout groupe, l'élément I forme une classe.

Soit $\mathcal{H}$ un sous-groupe de $\mathfrak{G}$: $s\mathcal{H}s^{-1}$ (s restant fixe) est également un sous-groupe, *conjugué de $\mathcal{H}$* .

En effet, si $ab = c$, a , b et c étant dans $\mathcal{H}$,

$$sa s^{-1}sb s^{-1} = sab s^{-1} = scs^{-1}.$$

Un sous-groupe $\mathcal{H}$ a donc autant de conjugués qu'il existe d'opérations s du groupe ; mais tous ces conjugués ne sont pas distincts.

Il arrive parfois que $\mathcal{H}$ se confonde avec tous ses conjugués, c'est-à-dire que ses^{-1} soit dans $\mathcal{H}$, quel que soit l'élément e de $\mathcal{H}$ et l'élément s de $\mathfrak{G}$. Il forme alors un *sous-groupe invariant*, ou *diviseur normal*. Dans le groupe $\mathfrak{S}_3$, le sous-groupe $\mathfrak{A}_3$ est invariant.

C. *Groupe facteur.* — Soit $\mathcal{H}$ un sous-groupe *invariant* de $\mathfrak{G}$; décomposons $\mathfrak{G}$ en $\mathcal{H}$ et ses complexes associés (1),

$$(5, 3) \quad \mathfrak{G} = \mathcal{H} + s_2 \mathcal{H} \dots + s_l \mathcal{H}.$$

(1) Dans le cas d'un sous groupe invariant $\mathcal{H}$, les complexes associés à gauche et à droite sont identiques. En effet, on a par définition $s\mathcal{H}s^{-1} = \mathcal{H}$, d'où $s\mathcal{H} = \mathcal{H}s$.

§ 17. SOUS-GROUPES INVARIANTS, GROUPE FACTEUR

Je dis que chacun des termes de cette somme peut être considéré à son tour comme élément d'un nouveau groupe, que l'on appelle *groupe facteur* de $\mathfrak{G}$ et que l'on désigne par le symbole $\mathfrak{G}/\mathcal{H}$.

Faisons en effet le produit $s_i \mathcal{H} s_j \mathcal{H}$, nous obtenons un complexe comprenant tous les éléments de $\mathfrak{G}$ qui sont de la forme $s_i a s_j b$, a et b étant dans $\mathcal{H}$. Je dis que ce produit est l'un des complexes associés à $\mathcal{H}$ dans (5, 3), celui qui contient l'élément $s_k = s_i s_j$ et que l'on peut désigner par $s_k \mathcal{H}$.

En effet

$$s_i a s_j b = s_i s_j s_j^{-1} a s_j b,$$

et, comme $\mathcal{H}$ est invariant, — condition nécessaire et suffisante —, $s_j^{-1} a s_j = d$ est un élément de $\mathcal{H}$ ainsi que $db = c$. On a donc

$$s_i a s_j b = s_i s_j c = s_k c.$$

Lorsque a et b changent, dans $\mathcal{H}$, s_k reste fixe, c varie seul mais en restant dans $\mathcal{H}$; on a donc

$$(7, 3) \quad s_i \mathcal{H} s_j \mathcal{H} = s_k \mathcal{H}$$

C. Q. F. D.

Posons $\Gamma_1 = \mathcal{H}, \Gamma_2 = s_2 \mathcal{H}, \dots, \Gamma_l = s_l \mathcal{H}$, les symboles $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_l$ pourront être considérés comme les éléments d'un nouveau groupe, le *groupe facteur* $\mathfrak{G}/\mathcal{H}$, car (7, 3) prend, avec cette notation, la forme de la définition habituelle d'un groupe $\Gamma_i \Gamma_j = \Gamma_k$.

On a évidemment $\mathcal{H} \mathcal{H} = \mathcal{H}$, ce qui signifie simplement que le produit de deux éléments de $\mathcal{H}$ est un élément de ce sous-groupe : $\mathcal{H}$ est donc l'élément unité de $\mathfrak{G}/\mathcal{H}$.

La définition du groupe facteur revient en somme à faire abstraction de l'individualité des différents éléments de $\mathcal{H}$, à les confondre en un seul, comme elle confond en un seul tous les éléments d'un de ses complexes associés. Toutes les propositions précédentes s'étendent sans peine aux groupes infinis. Il peut arriver alors que les groupes facteurs soient infinis.

D. *Cas des groupes abéliens.* — $sa = as$; $sas^{-1} = a$ quel que soit s . Tout sous-groupe est donc invariant et peut servir à définir un groupe facteur.

Soit, par exemple, un espace vectoriel $\mathfrak{R}$ à trois dimensions. Les

III. THÉORIE DES GROUPES

vecteurs du plan $\mathfrak{F} = xoy$ forment un sous-groupe invariant $\mathcal{H}$ ($sas^{-1} = \vec{s} + \vec{a} - \vec{s} = \vec{a}$). Comme on l'a vu au § 17B, un complexe associé à $\mathcal{H}$ est constitué par l'ensemble des vecteurs ayant leur pointe sur un plan Z perpendiculaire à oz ; à chacun de ces plans, à chaque valeur de z correspond un complexe. Ceux-ci forment une série continue.

L'élément Γ_z du groupe facteur s'obtient en faisant abstraction des différences entre les différents vecteurs $\vec{V}, \vec{V}', \vec{V}'', \dots$, dont la pointe est sur le plan Z , c'est-à-dire en les projetant tous sur l'axe oz . C'est ce que les mathématiciens expriment par le symbole des congruences :

$$\vec{V} \equiv \vec{V}' \equiv \vec{V}'' \equiv \dots \pmod{\mathfrak{F}}$$

A toute valeur de z correspond un élément Γ_z du groupe facteur $\mathfrak{G}/\mathcal{H} = \mathfrak{R}/\mathfrak{F}$. Celui-ci est donc continu, d'ordre infini, c'est un espace vectoriel à une dimension, l'axe oz . Plus généralement (la démonstration est la même), si $\mathfrak{G}$ est un espace vectoriel à n dimensions, $\mathcal{H}$ à $m < n$ dimensions, tout élément Γ_i de $\mathfrak{G}/\mathcal{H}$ est constitué par un ensemble de vecteurs $\vec{V}_i, \vec{V}'_i, \vec{V}''_i \dots$ satisfaisant à

$$\vec{V}_i \equiv \vec{V}'_i \equiv \vec{V}''_i \equiv \dots \pmod{\mathcal{H}}$$

et $\mathfrak{G}/\mathcal{H}$ est un espace vectoriel à $(n - m)$ dimensions, obtenu par « projection sur un axe, un plan ou un hyperplan ».

§ 18. QUELQUES PROPRIÉTÉS DU GROUPE $\mathfrak{S}_n$ DES PERMUTATIONS DE n OBJETS, (GROUPE SYMÉTRIQUE). — A. *Notation cyclique*. — Soit $P = \begin{pmatrix} 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \\ 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 1 \end{pmatrix}$ la permutation circulaire, écrivons après chaque terme celui qu'il faut lui substituer ; nous obtenons la notation

$$P = (1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5).$$

Nous écrirons de même

$$\begin{pmatrix} 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \\ 5 \cdot 4 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3 \end{pmatrix} = (153)(24),$$

permutation qui se sépare en deux *cycles* distincts, se fermant chacun sur lui-même. Dans cette notation, un objet qui ne bouge pas forme

à lui seul un cycle, on l'enferme dans une parenthèse, ou, le plus souvent, on omet de l'écrire. L'*ordre* d'un cycle est le nombre des objets qu'il contient.

Trois choses importent dans cette notation : le nombre des cycles, les objets que contient chacun d'eux et l'*ordre de succession* de ces objets. Le reste est indifférent et peut être choisi à volonté, par exemple l'ordre des cycles, $[(1 \cdot 5 \cdot 3)(2 \cdot 4) = (2 \cdot 4)(1 \cdot 5 \cdot 3)]$, ou encore le premier objet d'un cycle $[(1 \cdot 5 \cdot 3) = (5 \cdot 3 \cdot 1) = (3 \cdot 1 \cdot 5)]$.

Une *transposition* est une permutation de deux objets. La permutation suivante équivaut à une transposition unique :

$$\begin{pmatrix} 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \\ 1 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 5 \end{pmatrix} = (2 \cdot 4)(1)(3)(5) = (2 \cdot 4).$$

Toute permutation est évidemment un produit de transpositions :

$$(1 \cdot 5 \cdot 3)(2 \cdot 4) = (1 \cdot 5) \cdot (5 \cdot 3) \cdot (2 \cdot 4),$$

mais en notation cyclique, on s'arrange habituellement pour que les divers cycles n'aient aucun élément commun.

Une permutation est *paire* ou *impaire* suivant qu'elle résulte d'un nombre pair ou impair de transpositions.

On démontre — et cela est presque évident — que la parité d'une permutation est bien déterminée, indépendamment de la manière dont on la décompose en transpositions.

La permutation inverse d'une permutation donnée s'obtient, en notation cyclique, en inversant dans chaque parenthèse l'ordre des termes. Les parenthèses étant indépendantes, leur ordre est sans importance.

$$[(1 \cdot 5 \cdot 3)(2 \cdot 4)]^{-1} = (3 \cdot 5 \cdot 1)(4 \cdot 2) = (1 \cdot 3 \cdot 5)(2 \cdot 4).$$

B. *Permutations conjuguées.* — Soient

$$s = \begin{pmatrix} 1 \cdot 2 \cdots n \\ i_1 \cdot i_2 \cdots i_n \end{pmatrix}, \quad t = \begin{pmatrix} 1 \cdot 2 \cdots n \\ k_1 \cdot k_2 \cdots k_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i_1 \cdot i_2 \cdots i_n \\ l_1 \cdot l_2 \cdots l_n \end{pmatrix}, \quad t^{-1} = \begin{pmatrix} k_1 \cdot k_2 \cdots k_n \\ 1 \cdot 2 \cdots n \end{pmatrix}.$$

La conjuguée de s par rapport à t est $\sigma = ts t^{-1}$, où il faut lire la suite des opérations de droite à gauche. On a donc

$$\sigma = ts t^{-1} = \begin{pmatrix} k_1 \cdot k_2 \cdots k_n \\ l_1 \cdot l_2 \cdots l_n \end{pmatrix}.$$

III. THÉORIE DES GROUPES

Donc, pour obtenir la conjuguée σ de s par rapport à t , on effectue sur les deux lignes de s la permutation t .

Cette règle se traduit sans peine en notation cyclique : supposons que s comporte plusieurs cycles, il suffit évidemment, pour obtenir tst^{-1} , d'effectuer sur les termes de chaque cycle la permutation t , sans bouger les parenthèses, sans changer le nombre des cycles, ni leur ordre.

Soient, par exemple, $s = (1 \cdot 5 \cdot 3) (2 \cdot 4)$, $t = (1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5)$, nous avons $tst^{-1} = (2 \cdot 1 \cdot 4) (3 \cdot 5)$.

En somme, passer d'une permutation à une de ses conjuguées, c'est changer les étiquettes des objets que l'on permute, sans modifier la façon de les permuer.

Une *classe de permutations* (cf. § 17 B) est donc entièrement déterminée par le nombre des cycles et l'ordre de chacun d'eux.

C. *Groupe alterné A_n de n variables.* — C'est le groupe formé par toutes les permutations paires de n objets, sous-groupe d'index 2 de $\mathcal{G}_n$. Son complexe associé est l'ensemble des permutations impaires ; il ne forme pas un sous-groupe car le produit de deux permutations impaires est pair.

A_n est sous-groupe invariant de $\mathcal{G}_n$, d'après la règle B.

La plupart des résultats qui précèdent sont dûs à CAUCHY.

§ 19. ISOMORPHISME ; HOMÉOMORPHISME. — A. Soient deux groupes $\mathcal{G}$ et $\mathcal{G}'$ tels que :

1° A tout élément a de $\mathcal{G}$ correspond un élément *et un seul* a' de $\mathcal{G}'$ et réciproquement.

2° si $ab = c$, $a'b' = c'$.

Les tables de Pythagore des deux groupes sont les mêmes, ou plutôt ne diffèrent que par la désignation des éléments du groupe ; les deux groupes sont *isomorphes*, d'un isomorphisme *holoédrique*. Du point de vue de la théorie des groupes abstraits, deux groupes isomorphes apparaissent comme identiques. Ils s'appliquent à des objets différents. Nous avons vu au § 15, D un exemple de groupes isomorphes, $\mathcal{G}_3$ et le groupe des opérations de recouvrement d'un triangle équilatéral.

B. Supposons que la correspondance entre $\mathcal{G}$ et $\mathcal{G}'$ ne soit pas bi-univoque, qu'à un élément a' de $\mathcal{G}'$ correspondent plusieurs éléments distincts $a_1, a_2, \dots, a_p$ de $\mathcal{G}$, mais que le produit de deux éléments corres-

§ 19. ISOMORPHISME. HOMÉOMORPHISME. REPRÉSENTATIONS

pondants donne encore des éléments correspondants. Les deux groupes sont alors *homéomorphes*, leur isomorphisme est *mériédrique*.

La cristallographie nous a habitués à ces notions et en fournit les exemples les plus connus. Voici un homéomorphisme arithmétique simple : soit $\mathfrak{G}_n$ le groupe des permutations de n objets ; aux permutations paires, faisons correspondre le nombre $+1$, le nombre -1 aux impaires ; le groupe multiplicatif $\mathfrak{G}'$ formé des deux éléments $+1$ et -1 est homéomorphe à $\mathfrak{G}_n$, $+1$ correspond au sous-groupe alterné, -1 à son complexe associé.

Plus généralement, lorsqu'un groupe $\mathfrak{G}$ possède un sous-groupe invariant $\mathcal{H}$, il est homéomorphe au groupe facteur $\mathfrak{G}/\mathcal{H}$: tous les éléments de $\mathcal{H}$ correspondent à l'élément unité Γ_1 de $\mathfrak{G}/\mathcal{H}$, ceux du complexe $s_i\mathcal{H}$ à Γ_i .

Cette proposition évidente peut s'inverser et constitue un théorème fondamental.

Théorème : Soient $\mathfrak{G}$ homéomorphe à $\mathfrak{G}'$ et I' l'élément unité de $\mathfrak{G}'$.

1° *L'ensemble des éléments de $\mathfrak{G}$ correspondant à I' forme un sous-groupe invariant $\mathcal{H}$ de $\mathfrak{G}$.*

2° *$\mathfrak{G}'$ est isomorphe au groupe facteur $\mathfrak{G}/\mathcal{H}$.*

Démonstration : 1° Si les éléments j_1 et j_2 de $\mathfrak{G}$ correspondent à I' , $j_3 = j_1 j_2$ correspond à $I'I' = I'$. Il en résulte que l'ensemble des éléments $j_1, j_2, \dots, j_p$ de $\mathfrak{G}$, qui correspondent à I' forme un sous-groupe $\mathcal{H}$ de $\mathfrak{G}$. Ce sous-groupe est invariant car x étant un élément arbitraire de $\mathfrak{G}$, xjx^{-1} correspond dans $\mathfrak{G}'$ à

$$x'I'x'^{-1} = x'x'^{-1} = I' :$$

xjx^{-1} fait partie de $\mathcal{H}$ quel que soit x .

2° Soient s_1 et s_2 deux éléments de $\mathfrak{G}$ non situés dans $\mathcal{H}$ et correspondant à un même élément s' de $\mathfrak{G}'$; $s_1^{-1}s_2$ correspond à $s'^{-1}s' = I'$ et se trouve dans $\mathcal{H}$: $s_1^{-1}s_2 = j_m$. Donc $s_2 = s_1 j_m$ est dans le complexe $s_1\mathcal{H}$ associé à $\mathcal{H}$.

Réciproquement, deux éléments $s_1 j_m$, $s_1 j_n$ de ce complexe correspondront au même élément s' de $\mathfrak{G}'$. Ce dernier correspond donc au complexe $s_1\mathcal{H}$, comme I' correspond à $\mathcal{H}$: il y a isomorphisme holoédrique entre $\mathfrak{G}'$ et $\mathfrak{G}/\mathcal{H}$.

C. *Cas particulier : Représentations.* — Supposons que $\mathfrak{G}'$ soit un groupe de transformations linéaires. On dit que $\mathfrak{G}'$ est *représentation* de $\mathfrak{G}$. Si l'isomorphisme est holoédrique la représentation est *fidèle*.

III. THÉORIE DES GROUPES

A toute opération a de $\mathcal{G}$ correspond une matrice A , c'est-à-dire une substitution de $\mathcal{G}'$. Nous désignerons les représentations des groupes par des majuscules grasses G . Leur degré est le nombre n de dimensions de l'espace des substitutions ou *espace de représentation* R .

Exemple : Tout groupe abstrait possède une représentation évidente, la *représentation identique*, où l'on fait correspondre à chacun des éléments du groupe la substitution $y = x$, c'est-à-dire la matrice à une dimension $\mathbf{I}$. Au produit $ab = c$ correspond dans la représentation le produit des matrices $\mathbf{I} \cdot \mathbf{I} = \mathbf{I}$.

D. *Représentations équivalentes.* — Soient $\mathfrak{G}$ un groupe, $a, b, c, \dots$ ses éléments, $\mathbf{G}_1$ et $\mathbf{G}_2$ deux de ses représentations, dont les matrices sont respectivement $A_1 B_1 C_1 \dots; A_2 B_2 C_2 \dots$. $\mathbf{G}_1$ et $\mathbf{G}_2$ sont équivalents lorsqu'on peut les ramener l'un à l'autre par un changement de coordonnées, lorsqu'on peut trouver une matrice S telle que

$$\mathbf{A}_2 = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{A}_1\mathbf{S}, \mathbf{B}_2 = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{B}_1\mathbf{S} \dots, \text{ bref } \mathbf{G}_2 = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{G}_1\mathbf{S}.$$

Evidemment les deux espaces de représentation R_1 et R_2 s'identifient.

§ 20. RÉDUCTIBILITÉ DES REPRÉSENTATIONS. — A. *Sous-espace invariant*. — Soit R l'espace vectoriel d'une représentation G à n dimensions. Il arrive souvent qu'il existe un sous-espace vectoriel R_1 de R à $m < n$ dimensions, *invariant par rapport aux transformations de G* , c'est-à-dire tel que toutes les applications A de G transforment les vecteurs de R_1 en vecteurs de R_1 .

Il est naturel d'adapter le système de coordonnées à cette invariance, d'encadrer R_1 par les m premiers axes, les $(n - m)$ derniers restant extérieurs à cet espace. Un vecteur $\vec{x}$ de R_1 aura dans ce cas des composantes $x_{m+1} = x_{m+2} = \dots = x_n = 0$ et, comme après la transformation $\vec{x}' = A \vec{x}$ reste dans R_1 , les équations précédentes doivent avoir pour conséquence $x'_{m+1} = x'_{m+2} = \dots = x'_n = 0$, et l'application $\vec{x}' = A \vec{x}$ s'écrit

[illegible]

Les matrices A de G ont donc toutes la forme

$$(8,3) \quad A = \begin{vmatrix} P_a & Q_a \\ 0 & S_a \end{vmatrix}$$

où P_a et S_a sont matrices carrées de degrés des m et $(n - m)$; Q_a est une matrice rectangle, 0 une matrice nulle.

Les matrices $P_a, P_b \dots$ engendrent alors une représentation de $\mathfrak{G}$ dans l'espace R_1 à m dimensions.

Lorsqu'on peut trouver un tel espace R_1 et les axes correspondants, G est réductible. *Dans le cas contraire, la représentation est irréductible.* Ces définitions sont d'ailleurs indépendantes des concepts de groupe et de représentation ; elles s'appliquent à un système quelconque de matrices.

Les matrices $S_a, S_b \dots$ forment, elles aussi, une représentation du groupe $\mathfrak{G}$ dans un espace où l'on ferait abstraction des composantes $x_1, \dots, x_m, x'_1 \dots x'_m$ des vecteurs de R . Cet espace s'obtient géométriquement en *projetant* les vecteurs de R *parallèlement à* R_1 , c'est-à-dire en confondant en un seul vecteur tous ceux qui ne diffèrent que par leurs m premières composantes. Nous le désignerons par le symbole $\frac{R}{R_1}$.

En effet, si l'on considère l'espace vectoriel R comme un groupe additif admettant les opérations définies par les matrices du système G , R_1 est un sous-groupe invariant admettant les mêmes opérations (invariant aux deux sens du mot, par rapport aux transformations de G et parce que le groupe additif R est abélien. $\frac{R}{R_1}$ est l'espace-facteur tel qu'il a été défini au § 17, D).

Les matrices S_a forment donc une représentation de $\mathfrak{G}$ dans le sous-espace facteur $\frac{R}{R_1}$.

B. *Réduction complète, ou décomposition.* — Les cas les plus intéressants sont ceux où l'on parvient, par un choix convenable des axes, à décomposer l'espace R en deux sous-espaces invariants indépendants R_1 et R_2 : les Q_a sont alors tous nuls et les matrices du système G prennent la forme de *matrices à échelons*

$$(8a, 3) \quad \begin{vmatrix} P_a & 0 \\ 0 & S_a \end{vmatrix}$$

III. THÉORIE DES GROUPES

La représentation, ou plus généralement, le système de matrices G se décompose en deux représentations, ou deux systèmes de matrices distincts, l'un à m , l'autre à $n - m$ dimensions : il y a *réduction complète* ou *décomposition*.

$$(9, 3) \quad G = G_1 + G_2 \quad R = R_1 + R_2, \quad (9a \cdot 3)$$

R_2 est alors isomorphe à $\frac{R_1}{R_2}$.

Théorème. — Tout système de matrices UNITAIRE réductible est décomposable. Ce qui veut dire que pour un système unitaire on peut toujours, par un changement d'axes convenable passer de la forme (8, 3) à (8a, 3).

Il suffit de prendre, dans l'espace unitaire R , où se jouent les transformations du système G , des axes dont les m premiers encadrent le sous-espace invariant R_1 , les $n - m$ derniers un espace R_2 orthogonal à R_1 , c'est-à-dire qui contienne tous les vecteurs « perpendiculaires » à ce dernier.

Comme les transformations G sont unitaires, elles conservent les relations d'orthogonalité entre vecteurs. Elles transforment R_1 en lui-même ; elles font donc de même de l'espace orthogonal R_2 et ce dernier est invariant.

On peut vérifier cette proposition par le calcul.

C. *Réduction des matrices d'un groupe unitaire en leurs éléments irréductibles.* — Une matrice unitaire isolée peut toujours être mise sous forme diagonale. Pour un système de matrices unitaires, cette opération n'est possible que si ces matrices sont permutables (§ 3, C). Sinon, tout ce que l'on peut espérer, c'est une réduction simultanée et identique de toutes les matrices du système, une décomposition en échelons de degrés $m_1, m_2, \dots, m_p$. Lorsque celle-ci est portée à son degré extrême, on dit que le système de matrices est réduit en ses éléments *irréductibles*, dont chacun correspond à l'un des échelons.

Dans le cas où il s'agit d'une représentation G d'un groupe abstrait $\mathfrak{g}$, il est important de la décomposer en *représentations irréductibles*, car, ainsi que nous le verrons, ces dernières seules ont une signification mathématique et physique profonde. Une fois trouvés les p

constituants irréductibles $G_1, G_2 \dots G_p$, de G on peut écrire symboliquement, par extension de (9, 3)

$$(9b, 3) \quad G = G_1 + G_2 + \dots + G_p.$$

Aucune des définitions précédentes n'implique que le groupe $\mathfrak{G}$ soit fini.

D. *Exemple.* — Revenons au groupe $\mathfrak{g}_3$ des permutations de trois objets, dont les éléments sont les six permutations (1), (1.2), (2.3), (3.1), (1.2.3), (1.3.2).

Il est facile d'en trouver une représentation : prenons comme objets à permutation trois variables x_1, x_2, x_3 , c'est-à-dire les trois projections d'un vecteur $\vec{x}$ sur trois axes rectangulaires $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$. Les divers éléments de notre groupe seront représentés par les systèmes d'équations :

$$(1.2) \rightarrow \begin{cases} x'_1 = x_2 \\ x'_2 = x_1 \\ x'_3 = x_3 \end{cases} \quad (1.2.3) \rightarrow \begin{cases} x'_1 = x_2 \\ x'_2 = x_3 \\ x'_3 = x_1 \end{cases} \quad \text{etc.}$$

Nous obtenons ainsi de $\mathfrak{g}_3$ une représentation à trois dimensions dont les matrices s'écrivent

$$(1.2) \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (1.2.3) \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{etc.}$$

Quelques remarques géométriques très simples permettent de réduire ces matrices. En effet, les permutations de $\mathfrak{g}_3$ laissent invariante la somme $x_1 + x_2 + x_3$. Donc le plan $x_1 + x_2 + x_3 = 0$ (plan II) et la normale à ce plan $x_1 = x_2 = x_3$ sont deux sous-espaces invariants orthogonaux de l'espace de représentation R_3 . Prenons un axe $\vec{\gamma}_1$ suivant la normale et deux axes $\vec{\gamma}_2$ et $\vec{\gamma}_3$ dans le plan II. Il est convenable, pour plus de symétrie des formules, de ne pas prendre ces axes à angle droit ni de longueur 1 : $\vec{\gamma}_2$ sera dans le plan $\vec{e}_1, \vec{e}_2$; $\vec{\gamma}_3$ dans le plan $\vec{e}_2, \vec{e}_3$. On posera :

$$\vec{\gamma}_1 = \frac{\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \vec{e}_3}{3}, \quad \vec{\gamma}_2 = \frac{\vec{e}_1 - \vec{e}_2}{3}, \quad \vec{\gamma}_3 = \frac{\vec{e}_2 - \vec{e}_3}{3}$$

($\vec{\gamma}_2$ est dirigé suivant la bissectrice de $\vec{e}_1$ et $-\vec{e}_2$, etc...).

III. THÉORIE DES GROUPES

Les variables correspondantes sont (cf. (2, 1) et (3, 1)).

$$\xi_1 = x_1 + x_2 + x_3, \quad \xi_2 = 2x_1 - x_2 - x_3, \quad \xi_3 = -2x_3 + x_2 + x_1$$

et les formules de transformation des ξ deviennent

$$(1.2) \quad \rightarrow \begin{cases} \xi'_1 = \xi_1 \\ \xi'_2 = 2x_2 - x_1 - x_3 = \xi_3 - \xi_2, \text{ etc.}, \\ \xi'_3 = -2x_3 + x_1 + x_2 = \xi_3 \end{cases}$$

D'où les matrices

$$(1.2) \quad \left\| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right\|; \quad (1.3) \quad \left\| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{array} \right\|; \quad (2.3) \quad \left\| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{array} \right\|;$$

$$(1.2.3) \quad \left\| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{array} \right\|; \quad (1.3.2) \quad \left\| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{array} \right\|; \quad (1) \quad \left\| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right\|.$$

La réduction ne peut être poussée plus loin. Il ne peut exister dans le plan II d'axe invariant.

Nous avons donc trouvé une représentation à trois dimensions du groupe $\mathcal{G}_3$ et nous l'avons réduite en deux représentations irréductibles, l'une identique (matrices 1), l'autre à deux dimensions, dans le plan invariant II.

Le groupe $\mathcal{G}_3$ possède une troisième représentation irréductible qui est de degré 1 et se trouve immédiatement : le groupe alterné $\mathcal{A}_3$ est sous-groupe invariant de $\mathcal{G}_3$; il est formé par les permutations paires (1), (1.2.3) et (1.3.2) et l'on peut écrire (cf. § 16, B)

$$\mathcal{G}_3 = \mathcal{A}_3 + (1.2)\mathcal{A}_3.$$

(1.2) $\mathcal{A}_3$ étant le complexe associé à $\mathcal{A}_3$ et comprenant les permutations impaires (1.2) ; (2.3) ; (3.1). Faisons correspondre à ces dernières le nombre -1 , à celles du sous-groupe $\mathcal{A}_3$ le nombre $+1$, nous obtenons la représentation *antisymétrique* de $\mathcal{G}_3$, la représentation identique pouvant être appelée *symétrique* (1).

On démontre qu'il n'existe de $\mathcal{G}_3$ que ces trois représentations irréductibles. Celle à deux dimensions seule est fidèle.

(1) Le groupe symétrique général $\mathcal{G}_n$ possède ces deux représentations (cf. p. 75 ligne 4, sqq.).

E. *Groupes finis.* — Les représentations d'un groupe fini peuvent toutes être considérées comme unitaires et sont, par conséquent, complètement réductibles. Soit G une représentation quelconque de degré n du groupe fini $\mathfrak{G}$. Prenons une forme hermitienne arbitraire, par exemple la forme unité $\bar{x}_1x_1 + \bar{x}_2x_2 + \dots + \bar{x}_nx_n$ constituée avec les variables de la représentation G . Faisons-lui subir toutes les substitutions de G et additionnons. Nous obtenons une forme hermitienne qui reste invariante pour toutes ces substitutions, car celle-ci ne fait que permuer les termes de la somme considérée. Par un choix convenable de coordonnées, nous pouvons ramener cette forme à ses axes et, par un « choix des unités », à la forme unité elle-même.

Donc G peut être transformé en groupe unitaire par un changement convenable d'axes. Il est complètement réductible.

Mais il est souvent commode, comme dans l'exemple précédent, de ne pas se borner aux représentations unitaires.

§ 21. THÉORÈME D'UNICITÉ. — La décomposition d'une représentation donnée G d'un groupe $\mathfrak{G}$ en ses constituants irréductibles n'est possible que d'une seule manière.

Plus précisément, si l'on trouve deux décompositions

$$G = G_1 + G_2 + \dots + G_p \qquad G = G'_1 + G'_2 + \dots + G'_{p'}$$

on a $p = p'$ et les deux listes sont formées de constituants deux à deux équivalents, écrits dans un ordre différent ($G'_i \cong G_k$).

En théorie générale des groupes, cette proposition se rattache à un théorème plus abstrait, qui ne fait pas intervenir directement la notion de représentation et qui est dû à C. JORDAN, HÖLDER et E. NÖTHER.

Afin de donner une idée de sa démonstration sans m'étendre outre mesure, je l'établirai pour une représentation à trois dimensions seulement, ce qui permettra de préciser sur un exemple géométrique simple le sens exact du processus de décomposition.

Dans le cas d'un espace R à trois dimensions, il n'y a que deux hypothèses possibles : ou bien les sous-espaces invariants irréductibles par rapport aux transformations du groupe linéaire G sont un plan $R_1 = xoy$ et un axe $R_2 = oz$ (perpendiculaire au premier si la représentation G_1 est unitaire) ; ou bien ce sont trois axes $R_1 = ox$, $R_2 = oy$ et $R_3 = oz$.

III. THÉORIE DES GROUPES

1° Supposons que la première hypothèse soit réalisée :

$$R = R_1 + R_2$$

ce qui veut dire que tout vecteur de R , passant par l'origine, se décompose de façon univoque en une composante située dans R_1 et une autre dans R_2 et que chacune d'elles est maintenue dans son sous-espace par les applications du groupe G . Je dis qu'il est impossible de trouver un plan invariant R' , qui ne se confonde pas avec R_1 . En effet, s'il existait, il couperait R_1 suivant une droite D , qui serait elle-même un sous-espace invariant de R_1 , comme *intersection* de deux sous-espaces invariants. Mais R_1 est irréductible; la droite D ne peut donc pas exister et tout plan invariant R' se confond avec R_1 . Il est impossible également de trouver une droite R'' invariante en dehors de l'axe $oz = R_2$ car, si elle existait, elle déterminerait avec cet axe un plan invariant distinct de R_1 .

2° Dans le second cas, nous avons

$$R = R_1 + R_2 + R_3$$

les représentations irréductibles sont à une dimension, les matrices de G sont diagonales. Il ne peut alors exister de plan invariant *irréductible*, car son intersection avec le plan $R_1 R_2$, qui est invariant, serait elle-même invariante. Enfin, pour que les vecteurs V , situés sur un axe R'' distinct des trois premiers soient maintenus sur cet axe par toutes les applications du groupe G , il faudrait que celles-ci se ramènent à des multiplications des trois composantes V_1, V_2, V_3 par un même nombre, à des multiples de la transformation identique : le groupe G serait alors à une dimension et non pas à trois.

Les seuls sous-espaces invariants sont donc les trois plans de coordonnées qui sont réductibles chacun en leurs axes.

On voit sur cet exemple, et on le démontre de façon générale par une méthode analogue, que, si une représentation G à n dimensions a été décomposée en p éléments irréductibles $G = G_1 + \dots + G_p$, une autre décomposition ne fera apparaître que des représentations G' équivalentes à la somme de certains des éléments déjà trouvés

$$G' \cong G_\alpha + G_\beta + \dots + G_\lambda,$$

et si G' est irréductible cette somme se réduit à un seul terme.

§ 22. LEMME DE SCHUR ET THÉORÈMES CONNEXES. — Ces théorèmes sont parmi les plus importants de la théorie des représentations.

Considérons deux espaces vectoriels R et S , l'un à m , l'autre à n dimensions. Soient :

1° G_R un système d'applications de R sur lui-même, comprenant les matrices $A_R, B_R \dots$;

2° G_S un système d'applications de S sur lui-même, avec les matrices $A_S, B_S \dots$; les matrices des deux systèmes se correspondent deux à deux. G_R et G_S seront par exemple deux représentations d'un même groupe G , mais il n'est pas nécessaire de faire intervenir le concept de groupe.

3° Soit enfin une application T de R sur S , matrice rectangle faisant correspondre à tout vecteur $\vec{x}$ de R , un vecteur $\vec{y}$ de S

$$(10, 3) \quad \vec{y} = T \vec{x}$$

La réciproque n'est généralement pas vraie : au vecteur nul de S correspond en général dans R tout un sous-espace P — sous-groupe invariant du groupe additif R (cf. § 17, D) — et à un vecteur $\vec{y}$ différent de zéro, un « complexe associé » à P (cf. § 19, B).

T engendre donc une correspondance homéomorphique entre R et S , ou du moins entre une partie de S et l'espace R (car il peut exister dans S des vecteurs qui ne correspondent à aucun vecteur de R ⁽¹⁾).

Cela posé, nous admettrons :

1° que le système G_R est irréductible ;

2° que la matrice T établit entre les vecteurs $A_R \vec{x}$ et $A_S \vec{y}$, $B_R \vec{x}$ et $B_S \vec{y}$, etc... la même correspondance qu'entre $\vec{x}$ et $\vec{y}$, c'est-à-dire que

$$(10a, 3) \quad A_S \vec{y} = T A_R \vec{x} ; \quad B_S \vec{y} = T B_R \vec{x} \dots$$

(¹) Exemple : les équations

$$\begin{aligned} y_1 &= t_{11}x_1 + t_{12}x_2 + t_{13}x_3 \\ y_2 &= t_{21}x_1 + t_{22}x_2 + t_{23}x_3 \end{aligned}$$

font correspondre à tout vecteur $\vec{x}$ d'un espace R à trois dimensions un vecteur $\vec{y}$ du plan y_1, y_2 de l'espace S et, si celui-ci a plus de deux dimensions, ses vecteurs situés hors de ce plan ne correspondent à aucun vecteur de R .

Au vecteur nul de S correspondent, dans R , tous les vecteurs situés sur la droite obtenue en annulant les premiers membres des équations précédentes, à un vecteur $\vec{y} \neq 0$, tous les vecteurs partant de l'origine o et ayant leur pointe sur une droite parallèle à la précédente.

III. THÉORIE DES GROUPES

ou, en tenant compte de (10, 3) et en supprimant le symbole vectoriel $\vec{x}$

$$(11, 3) \quad A_s T = T A_R ; \quad B_s T = T B_R ; \dots$$

De ces deux hypothèses découlent les théorèmes suivants :

Théorème I. Ou bien la relation établie par T entre R et S est un isomorphisme et $\text{Dét } T \neq 0$, ou bien T est identiquement nul. — Considérons en effet le sous-espace $\mathfrak{P}$ de R qui correspond au vecteur nul de S et soit $\vec{x}_0$ un vecteur arbitraire de $\mathfrak{P}$. Par hypothèse $\vec{y}_0 = T \vec{x}_0 = 0$.

La matrice T fait, d'après (10a, 3), correspondre aux vecteurs $\vec{A}_R \vec{x}_0, \vec{B}_R \vec{x}_0 \dots$ les vecteurs $\vec{A}_s \vec{y}_0, \vec{B}_s \vec{y}_0 \dots$ qui sont tous nuls, comme $\vec{y}_0$. Les premiers font donc tous partie du sous-espace $\mathfrak{P}$ qui apparaît comme invariant par rapport aux transformations du système G_R . Or nous avons supposé ce système irréductible ; nous nous trouvons donc devant l'alternative :

ou bien $\mathfrak{P} = R, T \vec{x}_0 = 0$ quel que soit $\vec{x}_0$, c. a. d. $T \equiv 0$;

ou bien $\mathfrak{P} = 0$, au vecteur nul de S correspond uniquement le vecteur nul de R ; nous savons alors, d'après le théorème fondamental du § 19B, que la correspondance établie par T entre R et S est bi-univoque : c'est un *isomorphisme*. L'ensemble des vecteurs $\vec{y}$ de S , qui correspond ainsi à l'ensemble des vecteurs $\vec{x}$ de R , peut ne pas remplir tout l'espace S , mais seulement un de ses sous-espaces Σ , qui est ainsi isomorphe à R et invariant pour les transformations de G_s . L'isomorphisme a pour conséquence la réversibilité de T , l'existence de T^{-1} , application de Σ sur R et l'on a $\text{Dét } T \neq 0$.

Théorème II. — Si G_s est irréductible en même temps que G_R , Σ se confond avec S , R et S sont isomorphes, ont même nombre n de dimensions et (11, 3) s'écrit

$$A_s = T A_R T^{-1}, \dots \quad G_s = T G_R T^{-1}.$$

Les deux systèmes G_s et G_R sont équivalents. On peut les identifier par un changement de coordonnées.

Théorème III. — Supposons cette identification faite $G_R = G_s = G$ (11, 3) s'écrit alors

$$AT = TA ; \quad BT = TB \dots$$

La matrice T est permutable avec toutes les matrices du système irréductible G : je dis qu'elle est nécessairement un multiple de la matrice unité à n dimensions, que $T = \lambda I$, λ étant un nombre.

Considérons en effet l'équation $\text{Det} | T - \lambda I | = 0$. Elle a toujours au moins une solution λ différente de zéro. Choisissons cette valeur de λ .

Or, la matrice $\| T - \lambda I \|$ commute, en même temps que T , avec toutes les matrices de G , quel que soit λ . Les théorèmes précédents nous mettent alors dans l'alternative suivante : ou bien $\| T - \lambda I \|$ engendre une application bi-univoque de R sur S et $\text{Det} | T - \lambda I | \neq 0$, ce qui est impossible ; ou bien $\| T - \lambda I \| = 0$; ce qui démontre le théorème.

En particulier : Une matrice T , qui commute avec toutes les matrices d'une représentation irréductible d'un groupe G , est nécessairement multiple de la matrice unité. Si elle relie suivant des équations de la forme (II, 3) deux représentations irréductibles non équivalentes, elle est identiquement nulle.

Ce dernier énoncé est d'une importance capitale en théorie des groupes et en théorie quantique.

§ 23. A. CARACTÈRES D'UNE REPRÉSENTATION. — Soient $A, B, C, \dots$ les matrices d'une représentation G d'un groupe G .

Les caractères de la représentation sont les traces de ces matrices.

Des représentations équivalentes ont même système de caractères, c'est-à-dire (cf. § 4, E), si

$$A' = SAS^{-1}, \quad B' = SBS^{-1} \dots \quad \text{Tr} A' = \text{Tr} A, \quad \text{Tr} B' = \text{Tr} B \dots$$

C'est le théorème de l'invariance des traces, qui se vérifie sans peine :

$$\begin{aligned} \text{Tr} AS &= \sum_{ik} a_{ik} s_{ki} = \sum_{ki} s_{ik} a_{ki} = \text{Tr} SA \\ \text{Tr} SAS^{-1} &= \text{Tr} ASS^{-1} = \text{Tr} A. \end{aligned}$$

Cette démonstration n'est valable que pour des matrices finies. Sinon il faut faire intervenir des considérations de convergence.

On désigne le caractère de la matrice A par $\chi(a)$.

Les caractères des matrices représentant des opérations d'une même classe (au sens du § 17, B) sont identiques, car ils se présentent tous sous la forme $\text{Tr} SAS^{-1} = \text{Tr} A$.

III. THÉORIE DES GROUPES

Si la représentation est irréductible, le caractère est dit *primitif*.

Soit G une représentation décomposée en ses éléments irréductibles

$$(12, 3) \quad G = m_0 G_0 + m_1 G_1 + \dots$$

$G_0, G_1, \dots$ étant inéquivalents. On a évidemment

$$(12a, 3) \quad \chi = m_0 \chi_0 + m_1 \chi_1 + \dots$$

Les symboles $\chi_0, \chi_1, \dots$ désignent les *systèmes de caractères* des représentations irréductibles, c'est-à-dire l'ensemble des caractères $\chi_0(a), \chi_0(b) \dots, \chi_1(a), \chi_1(b) \dots$, etc. Ils satisfont, comme nous le verrons au § 24, à des relations d'orthogonalité remarquables.

B. *Nombre des représentations irréductibles d'un groupe fini.* — Nous avons vu aux paragraphes précédents l'importance de la notion d'irréductibilité. Un théorème capital, dont je ne démontrerai qu'une partie au § 24, jette sur ce sujet une vive lumière.

Nous savons qu'une représentation quelconque d'un groupe donné $\mathfrak{G}$ peut se décomposer suivant (12, 3) en ses éléments irréductibles. Ces derniers peuvent différer d'une représentation à une autre et rien ne paraît limiter *a priori* le nombre de ces représentations possibles. Il n'en est rien.

Le nombre des représentations irréductibles non équivalentes d'un groupe fini $\mathfrak{G}$ est égal au nombre de classes en lesquelles se partagent ses éléments. Il est donc nettement déterminé.

On établit ce théorème en étudiant les propriétés d'une représentation particulière du groupe, la *représentation régulière*, qui se présente de façon toute naturelle.

C. *Représentation régulière d'un groupe.* — On fait correspondre à chacune des opérations s du groupe une variable x_s et un axe, ou vecteur de base, $\vec{s}$. L'ensemble des vecteurs $\vec{s}$ encadre un nouvel espace ρ appelé *espace du groupe* qui, dans le cas des groupes finis d'ordre g , est à g dimensions. Un vecteur $\vec{\xi}$ de cet espace s'écrit :

$$(13, 3) \quad \vec{\xi} = \sum_s x_s \vec{s}$$

la somme étant étendue aux g symboles s .

On définit le produit de deux vecteurs $\vec{\xi}$ et $\vec{\eta} = \sum_t y_t \vec{t}$ par la règle :

$$(14, 3) \quad \vec{\xi} \cdot \vec{\eta} = \sum_{st} x_s y_t \vec{st}$$

$\vec{st}$ représentant le vecteur de base qui correspond à l'opération st du groupe.

Il est souvent commode de se passer de toute figuration vectorielle. Les ξ, η sont alors considérés comme des *nombre hypercomplexes* (les x_s pouvant être complexes.) Les symboles $s, t \dots$ sont les *bases* du système de nombres hypercomplexes, dont l'ensemble constitue l'*algèbre du groupe*. La structure de cette algèbre est déterminée par les règles qui fixent les produits $u = st$ c'est-à-dire par la table de multiplication du groupe (§ 15 D).

Les deux expressions, espace de groupe et algèbre de groupe, sont équivalentes, ainsi que les notions de vecteur de cet espace et de grandeur hypercomplexe. On se servira des dernières lorsqu'on voudra fixer l'attention sur les règles de multiplication (14, 3).

D'après cette dernière équation, une opération quelconque a du groupe engendre une application de l'espace ρ sur lui-même.

$$\vec{\xi} \rightarrow \vec{\xi}' = A \vec{\xi} = \sum_s x_s \vec{as} = \sum_t x_{a^{-1}t} \vec{t}$$

($\vec{t} = \vec{as}$ correspond au produit t des opérations a et s et l'on a $s = a^{-1}t$).

L'ensemble des applications A constitue la *représentation régulière du groupe*.

Désignons par x'_t les composantes de $\vec{\xi}'$; l'équation précédente est équivalente à l'ensemble des substitutions

$$x'_t = x_{a^{-1}t} \quad t = a, b, c, \dots$$

La matrice A s'écrit donc

$$(15, 3) \quad A = \| a_{ts} \| = \| \delta_{s, a^{-1}t} \| = \| \delta_{a, ts^{-1}} \|$$

les lignes et colonnes étant numérotées à l'aide des éléments du groupe eux-mêmes, $I, a, b \dots s \dots t \dots$ et $\delta_{a, ts^{-1}}$ étant égal à 1 si $a = ts^{-1}$, nul

III. THÉORIE DES GROUPEs

dans les autres cas. Elle ne comprend que des éléments 0 et 1, ces derniers au nombre de un seulement par ligne et par colonne.

Revenons, par exemple, au groupe $\mathfrak{S}_3$ des permutations de trois objets et reportons-nous à sa table de CAYLEY (§ 15. D, seconde forme) nous voyons que la matrice A représentant la permutation circulaire a ⁽¹⁾. s'écrit

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

L'importance de la représentation régulière est due au théorème suivant que nous admettrons :

Toutes les représentations irréductibles d'un groupe abstrait $\mathfrak{G}$ s'obtiennent en réduisant sa représentation régulière G_r ; chacune d'elles s'y trouve un nombre de fois égal à son degré.

§ 24. RELATIONS D'ORTHOGONALITÉ (*Groupes finis*). — A. Soient G et G' deux représentations irréductibles du groupe fini $\mathfrak{G}$, $\|a_{ik}\|$, $\|a'_{ix}\|$ leurs matrices, n et n' leurs degrés.

Un cas important est celui où G' est unitaire :

$$A'^{-1} = \tilde{A}', \quad a'^{-1}_{ix} = \bar{a}'_{xi}.$$

Nous nous placerons d'abord dans le cas général. Considérons une matrice rectangle $S = \|s_{l\mu}\|$ à n lignes et n' colonnes et formons la somme

$$(a) \quad T = \sum_a A S A'^{-1}$$

étendue à toutes les opérations a de $\mathfrak{G}$ (au nombre de g , ordre du groupe). T sera, comme S , une matrice rectangle à n lignes et n' colonnes, dont nous écrirons, pour plus de clarté, l'expression complète :

$$\|t_{ik}\| = \left\| \sum_{l\mu} a_{il} s_{l\mu} a'^{-1}_{\mu x} + \sum b_{il} s_{l\mu} b'^{-1}_{\mu x} + \dots \right\|$$

(1) Qui satisfait aux règles de multiplication

$$a^{-1}I = b, \quad a^{-1}a = I, \quad a^{-1}b = a, \quad a^{-1}c = e, \quad a^{-1}d = c, \quad a^{-1}e = d.$$

Soient C et C' les matrices de G et G' qui correspondent à un même élément arbitraire c de $\mathfrak{G}$. Je dis que l'on a, quel que soit c ,

$$(9) \quad C T C^{-1} = T.$$

En effet

$$C T C^{-1} = \sum_a C A S A'^{-1} C^{-1}.$$

Posons $CA = D$

$$A'^{-1} C^{-1} = (C'A')^{-1} = D'^{-1}.$$

D et D' correspondent dans G et G' au même élément $d = ca$ de $\mathfrak{G}$.

Lorsque a balaye le groupe $\mathfrak{G}$, c'est-à-dire représente successivement toutes les opérations de $\mathfrak{G}$, $d = ca$ balaye le même groupe, mais dans un ordre différent (§ 16, B).

Donc

$$C T C^{-1} = \sum_d D S D'^{-1} = \sum_a A S A'^{-1} = T. \quad \text{C. Q. F. D.}$$

Il en résulte

$$(7) \quad C T = T C', \quad \text{quel que soit } c.$$

Appliquons le lemme de SCHUR : ou bien C et C' , c'est-à-dire G et G' sont inéquivalents et alors $T \equiv 0$; ou bien G et G' sont équivalents et T est multiple de la matrice unité à n dimensions.

Premier cas : (α) donne

$$\sum_a A S A'^{-1} \equiv 0.$$

La matrice S est arbitraire. En prenant comme unique composante différente de zéro $s_{k\iota}$, on obtient

$$(16, 3) \quad \sum_a a_{ik} a'_{\iota\alpha}^{-1} = 0$$

et dans le cas unitaire

$$(16a, 3) \quad \sum_a a_{ik} \bar{a}'_{\iota\alpha} = 0 \quad \text{quels que soient } i, k, \iota \text{ et } \alpha.$$

(16, 3) et (16 a, 3) sont des relations fondamentales qui caractérisent les représentations inéquivalentes.

III. THÉORIE DES GROUPES

Deuxième cas : G et G' sont équivalents. Nous pouvons choisir le système de coordonnées auquel est rapporté l'espace de G' de telle sorte que $G' = G$. Notre théorème s'écrit alors

$$\sum_a A S A^{-1} = \alpha \mathbf{1}$$

où α est une constante dépendant uniquement de S , c'est-à-dire, en développant,

$$\sum_a \sum_{jk} a_{ij} s_{jk} a_{kl}^{-1} = \alpha \delta_{il}.$$

La matrice S est arbitraire ; supposons que tous ses termes soient nuls, sauf l'un d'eux $s_{jk} = 1$, l'équation précédente devient

$$(\delta) \quad \sum_a a_{ij} a_{kl}^{-1} = \alpha \delta_{il}$$

où la constante α , fixée par le choix de S , c'est-à-dire des indices j et k , est indépendante de i et de l . Mais, par définition, on a

$$(\varepsilon) \quad \sum_{i=1}^{i=n} a_{ki}^{-1} a_{ij} = \delta_{kj}.$$

(Ne pas confondre cette sommation étendue aux n dimensions de l'espace de la représentation avec la sommation $\sum_a$ étendue aux g opérations a du groupe).

Posons, dans (δ) , $i = l$, effectuons successivement les deux sommations par rapport aux indices a et i et tenons compte de (ε) , nous obtenons

$$\sum_{i=1}^n \sum_a a_{ij} a_{ki}^{-1} = n \alpha = g \delta_{kj},$$

ou finalement, lorsque $i \neq l$ ou bien $j \neq k$,

$$(17; 3) \quad \sum_a a_{ij} a_{kl}^{-1} = 0$$

et

$$(18, 3) \quad \sum_a a_{ik} a_{ki}^{-1} = \frac{g}{n},$$

Dans le cas unitaire, ces équations prennent la forme

$$(19, 3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_a a_{ik} \bar{a}_{jl} = 0 \\ \sum_a a_{ik} \bar{a}_{ik} = \frac{g}{n}, \end{array} \right.$$

(16, 3) (17, 3) (18, 3) et (19, 3) sont les relations fondamentales d'orthogonalité des représentations irréductibles.

Cette dénomination deviendra claire dans un instant.

B. *Applications aux caractères primitifs.* — Le caractère de la ma-

trice unitaire A s'écrit $\chi(a) = \sum_{i=1}^n a_{ii}$.

Or, d'après (19, 3),

$$\sum_a a_{ii} \bar{a}_{ii} = \frac{g}{n}.$$

Donc

$$(20, 3) \quad \sum_{i=1}^n \sum_a a_{ii} \bar{a}_{ii} = \sum_a \chi(a) \bar{\chi}(a) = g.$$

Lorsque nous avons affaire à deux représentations inéquivalentes (16, 3) nous donne de même

$$(21, 3) \quad \sum_a \chi'(a) \bar{\chi}(a) = 0.$$

$\chi(a)$, $\chi'(a)$... sont des fonctions de la variable a représentant l'élément du groupe, fonctions de g points, à g valeurs distinctes ou non : ce sont des « fonctions dans la multiplicité du groupe » ; elles peuvent être figurées chacune dans l'espace du groupe (§ 23. C) par un vecteur $\vec{\chi} = \sum_a \chi(a) \vec{a}$, $\vec{\chi}' = \dots$. Pour donner aux équations précédentes la forme habituelle des relations d'orthogonalité, telles que (20, 1), il suffit de normaliser ces fonctions à l'aide du facteur $\frac{1}{\sqrt{g}}$:

III. THÉORIE DES GROUPEs

Les caractères primitifs normalisés des représentations irréductibles inéquivalentes d'un groupe $\mathfrak{G}$ forment, dans la multiplicité du groupe, un système de fonctions orthogonales, dans l'espace du groupe un système de vecteurs orthogonaux.

On peut exprimer les équations (19, 3) par un énoncé analogue.

Il en résulte, d'après des théorèmes connus, que les $\chi(a)$, $\chi'(a)$,... sont linéairement indépendants les uns des autres. Il en est de même des coefficients eux-mêmes, a_{ik} , a_{jl} , ... ou, d'après (16a, 3), a_{ik} , a'_{ik} , ... ⁽¹⁾.

Des énoncés analogues s'appliquent aux groupes continus (infinis). Par exemple, dans le cas du groupe des rotations autour d'un axe, (22, 3) se confond avec les relations connues

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{im'\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = \delta_{m,m'}.$$

Considérons enfin une représentation réductible

$$\mathbf{G} = m_0 \mathbf{G}_0 + m_1 \mathbf{G}_1 + \dots \quad \mathbf{A} = m_0 \mathbf{A}_0 + m_1 \mathbf{A}_1 + \dots$$

$$\chi(a) = m_0 \chi_0(a) + m_1 \chi_1(a) + \dots$$

(21, 3) donne

$$(22, 3) \quad \frac{1}{g} \sum_a \chi(a) \bar{\chi}_i(a) = m_i \quad \text{et} \quad \frac{1}{g} \sum_a \chi(a) \bar{\chi}(a) = m_0^2 + m_1^2 + \dots \quad (23, 3)$$

D'où les conséquences suivantes

1° (20, 3) est condition nécessaire d'irréductibilité d'une représentation $\mathbf{G}$ et (23, 3) nous apprend qu'elle est suffisante.

2° La condition nécessaire et suffisante de l'équivalence de deux représentations irréductibles $\mathbf{G}$ et $\mathbf{G}'$ du groupe $\mathfrak{G}$ est l'identité de leur

⁽¹⁾ Vérifions qu'il ne peut exister de relation linéaire, valable dans tout le groupe, de la forme

$$\sum_{ik} \lambda_{ik} a_{ik} + \sum_{jl} \lambda'_{jl} a'_{jl} + \dots + \sum_{\mu\nu} \lambda_{\mu\nu}^{(p)} a_{\mu\nu}^{(p)} + \dots = 0,$$

avec des coefficients $\lambda, \lambda' \dots$ indépendants de l'opération considérée a du groupe, sans que tous ces coefficients soient identiquement nuls. Multiplions en effet l'équation précédente par $\bar{a}_{\mu\nu}^{(p)}$, faisons

la sommation $\sum_a$ et tenons compte de (16, 3) à (19, 3), il reste

$$\sum_a \lambda_{\mu\nu}^{(p)} a_{\mu\nu}^{(p)} \bar{a}_{\mu\nu}^{(p)} = \lambda_{\mu\nu}^{(p)} g = 0, \quad \text{c'est-à-dire} \quad \lambda_{\mu\nu}^{(p)} = 0.$$

système de caractères. En effet, la condition est nécessaire, car un changement d'axes ne modifie pas les traces des matrices ; elle est suffisante, car, si elle est réalisée, on a

$$\frac{1}{g} \sum_a \chi'(a) \bar{\chi}(a) = 1,$$

qui est contradictoire avec (21, 3), condition nécessaire de non-équivalence. Les caractères déterminent donc entièrement les représentations irréductibles et sont entièrement déterminés par elles.

C. Nous avons vu au § 23 A que les caractères des éléments d'une même classe sont identiques : ce sont des *fonctions de classes*, déterminées par leurs valeurs $\chi(C_\rho)$, $C_1, C_2, \dots, C_\rho, \dots, C_\gamma$ étant les γ classes en lesquelles se répartissent les g éléments du groupe G et qui en contiennent respectivement $g_1, \dots, g_\rho, \dots, g_\gamma$.

Posons $X_\rho = \chi(C_\rho) \sqrt{\frac{g_\rho}{g}}$: les équations (20, 3) et (21, 3) s'écrivent

$$(24, 3) \quad \sum_{\rho=1}^{\gamma} X_\rho \bar{X}_\rho = 1; \quad \sum_{\rho} X'_\rho \bar{X}_\rho = 0$$

Nous sommes amenés ainsi à considérer l'*espace des classes*, à γ dimensions, qui dérive de l'espace du groupe par abstraction des différences entre éléments d'une même classe. Aux diverses représentations irréductibles inéquivalentes $G, G', \dots$ correspondent les vecteurs $\vec{X}, \vec{X}' \dots$ de cet espace, dont les composantes sont $X_\rho \dots X'_\rho \dots$ et qui sont orthogonaux d'après (24, 3). Comme il ne peut exister plus de γ vecteurs orthogonaux dans un espace à γ dimensions, *le nombre des représentations irréductibles du groupe G est au plus égal au nombre γ de ses classes.* Le théorème énoncé au § 23 B nous apprend qu'il lui est égal, c'est-à-dire que les vecteurs X forment dans l'espace des classes un *système complet d'axes orthogonaux*. Il en est évidemment de même des vecteurs $\vec{\chi}$, de composantes $\chi(a)$, dans l'espace du groupe.

IV. APPLICATIONS GÉNÉRALES

CHAPITRE IV

APPLICATIONS GÉNÉRALES A LA MÉCANIQUE QUANTIQUE. THÉOREME DE WIGNER

§ 25. PROPRIÉTÉS D'INVARIANCE DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER — A. Voici les principaux groupes dont les opérations peuvent laisser invariante l'équation de SCHRÖDINGER, c'est-à-dire l'opérateur hamiltonien H ;

1° Le groupe des permutations — échanges de position dans l'espace — entre particules identiques, électrons ou noyaux. Ce groupe laisse *toujours* H invariant. La théorie quantique pousse à l'extrême les conséquences de l'indiscernabilité des objets identiques ;

2° Le groupe des rotations et mirages, qui intervient seulement lorsque l'énergie potentielle du système étudié présente certaines symétries.

Ces groupes intéressent seulement les coordonnées d'espace des particules constituant le système : leurs opérations sont des *substitutions linéaires orthogonales dans l'espace Γ des configurations* (les axes dans l'espace ordinaire restent rectangulaires). Ils interviennent aussi bien en dynamique habituelle que relativiste.

Le groupe de LORENTZ, qui joue dans l'espace-temps, ne laisse pas invariante l'équation de SCHRÖDINGER, mais seulement celle de DIRAC.

Dans ces conférences, nous ne pourrions étudier avec quelque détail et à titre d'exemple que le groupe des rotations et mirages.

B. *Transformations induites dans l'espace fonctionnel par les transformations de l'espace des configurations.* — Soient $x_1, x_2, \dots, x_n$ les coordonnées des particules, c'est-à-dire les coordonnées de l'espace des configurations Γ et soit s une opération de l'un des groupes considérés : ce sera, par exemple, une rotation d'ensemble de l'atome d'hélium autour du noyau, ou une permutation entre les électrons ($n = 6$). s s'exprime par un système de n équations

$$(I, 4) \quad x'_i = \sum_{k=1}^n \sigma_{ik} x_k$$

§ 25. PROPRIÉTÉS D'INVARIANCE DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

où les matrices $\Sigma = \|\sigma_{ik}\|$ sont toujours orthogonales au sens réel du mot. Nous nous servirons des symboles abrégés

$$(1a, 4) \quad x \rightarrow x' = sx; \quad x = s^{-1}x', \quad (1b, 4)$$

x représente l'ensemble des coordonnées $x_1 \cdots x_n$, c'est-à-dire un point de l'espace Γ .

Quelle répercussion l'opération s a-t-elle dans l'espace fonctionnel, ou espace des états R ? Quelle transformation y induit-elle, suivant l'expression de H. WEYL ?

Généralisons ce qui a été dit au § 9. B : l'opération s substitue, dans l'espace Γ , le point $x' = sx$ au point x et *transporte en même temps au point x' la valeur de ψ qui régnait au point x* ; elle revient, pour employer un langage imagé, à remanier dans l'espace Γ la distribution des amplitudes des ondes ψ , comme on remanie, par le mouvement d'un fluide, la répartition des masses dans l'espace ordinaire. Le système de coordonnées restant fixe, nous obtenons ainsi une nouvelle fonction d'ondes $\psi'(x)$ et nous posons, par définition :

$$(2, 4) \quad \psi(x) \rightarrow \psi'(x) = s\psi(x),$$

Mais, d'après la proposition en italique, nous avons, pour toutes les valeurs de x ,

$$(2a, 4) \quad \psi'(x') = s\psi(sx) = \psi(x)$$

ou

$$(2b, 4) \quad s\psi(x) = \psi(s^{-1}x)$$

Dans les équations (2, 4) et (2b, 4) les éléments s du groupe $\mathfrak{G}$ nous apparaissent sous un jour nouveau, comme des opérateurs agissant sur les vecteurs ou mieux sur les rayons de l'espace des états, comme des applications de R sur lui-même, applications induites dans l'espace R par le groupe $\mathfrak{G}$.

On vérifiera immédiatement qu'elles sont *linéaires*. Elles sont *unitaires* : on a, pour deux fonctions quelconques ψ_1 et ψ_2 ,

$$(\psi_1, \psi_2) = (s\psi_1, s\psi_2),$$

car la transformation (1, 4) est équivalente à un changement d'axes orthogonaux dans l'espace Γ .

IV. APPLICATIONS GÉNÉRALES

C. *Expression de l'invariance de H.* — Je suppose que l'énergie potentielle

$$V(x) = V(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

reste invariante pour toutes les opérations s de $\mathfrak{G}$. Nous avons donc

$$V(x'_1 \dots x'_n) = V(sx) = V(x),$$

et, comme s est quelconque, nous pouvons écrire d'après (2b, 4)

$$(3, 4) \quad sV(x) = V(s^{-1}x) = V(x),$$

c'est-à-dire l'opération s est sans influence sur la fonction V . Nous dirons que des fonctions satisfaisant à la condition (3, 4) sont *symétriques par rapport au groupe $\mathfrak{G}$* .

Si l'on considère le produit de deux fonctions, V et ψ par exemple, on a d'après (2b, 4)

$$s[V(x) \cdot \psi(x)] = V(s^{-1}x) \psi(s^{-1}x) = sV(x) \cdot s\psi(x),$$

et, si V est invariant,

$$s[V(x) \cdot \psi(x)] = V(x) s\psi(x).$$

Plus généralement, l'invariance d'un opérateur, comme l'hamiltonien H , son insensibilité aux opérations s du groupe $\mathfrak{G}$ s'expriment par l'équation

$$sH\psi = Hs\psi,$$

ou, en supprimant, suivant l'usage en théorie des opérateurs, l'objet ψ auquel ils s'appliquent

$$(4, 4) \quad sH = Hs.$$

Notre hypothèse sur l'équation de SCHRÖDINGER s'écrit donc

$$(5, 4) \quad s(H - E)\psi = (H - E)s\psi.$$

D. — L'équation (4, 4) montre que l'opérateur s commute avec l'hamiltonien. Rappelons-nous la signification quantique de ce dernier, $H = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$: nous voyons que l'opérateur s est insensible à l'action du temps. Considéré comme une grandeur physique (il faut pour cela qu'il soit hermitien), c'est une constante du mouvement. La même

conclusion découle immédiatement de l'équation (27, 2) de BORN, HEISENBERG et JORDAN.

C'est sur cette remarque que se fonde la démonstration quantique des théorèmes classiques sur les moments d'impulsion (§ 31).

§ 26. THÉORÈME DE WIGNER ⁽¹⁾. — A. L'équation (5, 4) nous apprend que :

Si ψ est fonction propre de l'opérateur H et correspond à la valeur propre E , $s\psi$ sera également fonction propre de H pour la même valeur propre E .

De cette remarque fondamentale découlent des conséquences importantes. Supposons d'abord le problème de SCHRÖDINGER résolu : on connaît la suite des valeurs propres E et des fonctions propres ψ , qui forment un système complet de fonctions orthogonales. Supposons, pour simplifier, le spectre des niveaux discontinu.

1° E est une constante caractéristique *simple* : $s\psi$ se confond alors avec ψ à un facteur constant près μ de module égal à l'unité.

En particulier lorsque le groupe $\mathcal{G}$ ne comporte que deux éléments, l'identité I et une opération s , comme c'est le cas des permutations des deux électrons dans l'atome d'hélium, cette constante satisfait à l'équation $\mu^2 = 1$ et peut prendre les deux valeurs ± 1 . Si $\mu = +1$, la fonction ψ est symétrique, si $\mu = -1$, elle est antisymétrique. Voir, pour plus de précision, le § 27 A.

2° E est une constante *multiple d'ordre α* ; $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_\alpha$ sont les fonctions propres orthogonales décrivant les états de niveau E . Soit ψ_i l'une d'entre elles, $s\psi_i$ est, quelle que soit l'opération s de $\mathcal{G}$, fonction propre correspondant à la même valeur E ; c'est donc une combinaison linéaire de ces fonctions :

$$(6, 4) \quad s\psi_i = \sum_{k=1}^{\alpha} \psi_k s_{ki}.$$

Chaque élément s du groupe engendre ainsi une matrice $S = \|s_{ki}\|$, de degré α et dont les éléments sont des nombres généralement complexes. Je dis que *l'ensemble de ces matrices, ou des transformations (6, 4) est une représentation du groupe $\mathcal{G}$.*

⁽¹⁾ Ce théorème a été énoncé en toute généralité par WIGNER dans son mémoire de la *Zeitschr. f. Phys.* t. XLIII (1927) 524.

IV. APPLICATIONS GÉNÉRALES

En effet, soit t une autre opération de $\mathfrak{G}$,

$$(7,4) \quad st\psi_i = s(t\psi_i) = s \sum_{l=1}^{\alpha} \psi_l t_{li} = \sum_{kl} \psi_k s_{kl} t_{li} = \sum_k \psi_k (st)_{ki}$$

C. Q. F. D.

A l'opération st correspond donc la matrice ST .

Si les ψ_i sont orthogonaux et les s des opérateurs unitaires, cette représentation est unitaire. On a en effet

$$(s\psi_i, s\psi_k) = (\psi_i, \psi_k) = \delta_{ik},$$

ou, d'après (6, 4),

$$\sum_{j,l} (\psi_j \psi_l) \bar{s}_{ji} s_{lk} = \sum_{jl} \delta_{jl} \bar{s}_{ji} s_{lk} = \delta_{ik}.$$

Donc

$$\sum_l \bar{s}_{li} s_{lk} = \delta_{ik} \quad \widetilde{S} S = \mathbf{1}.$$

On sait que les α fonctions fondamentales, qui servent à décrire les états de valeur propre E , ne sont déterminées qu'à une transformation unitaire près, A . Remplaçons les ψ_i par leurs combinaisons linéaires.

$$\psi'_i = \sum_{k=1}^{\alpha} \psi_k a_{ki}, \quad \|a_{ki}\| = A$$

Les matrices S deviennent

$$S' = A^{-1} S A$$

et la représentation ainsi obtenue par changement d'axes dans « l'espace propre » du niveau E est équivalente à la première.

B. — C'est sous la forme précédente qu'est présenté le plus souvent le théorème de WIGNER. Il semble plus suggestif de prendre la question d'un point de vue plus général et, en quelque sorte, en sens inverse.

Considérons une suite complète arbitraire de fonctions orthogonales χ_i . Elle encadre l'espace fonctionnel d'un système de coordonnées qui

permet, d'après (25, 1), d'exprimer tout opérateur s ou H sous forme de matrice infinie

$$(8, 4) \quad s_{\gamma i} = \sum_k \gamma_k S_{ki} ; \quad H_{\gamma i} = \sum_k \gamma_k H_{ki}$$

les $S_{ki} \dots, H_{ki} \dots$ étant des nombres complexes indépendants du temps.

Supposons que $s, t, \dots$ soient les opérations d'un groupe $\mathcal{G}$, les matrices $S = \|S_{ki}\|, T = \|T_{ki}\|, \dots$ (en italique pour les distinguer des matrices finies S et T de la première partie de ce paragraphe) forment de $\mathcal{G}$ une représentation G de degré infini, qui est unitaire si le groupe $\mathcal{G}$ est unitaire. La démonstration est la même que plus haut (cf. 7, 4).

Réduisons G en ses éléments irréductibles

$$(9, 4) \quad G = G_1 + G_2 + \dots$$

Dans cette série peuvent se trouver plusieurs exemplaires de la même représentation irréductible et même souvent en nombre infini. La réduction se fait par un changement unitaire de coordonnées, par un choix de nouveaux axes $\varphi_1, \varphi_2 \dots$ qui lui soient adaptés. Chaque matrice prend ainsi la forme échelonnée correspondant à (9, 4)

$$(9a, 4) \quad S = \begin{vmatrix} S_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & S_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & S_3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}; \quad T = \begin{vmatrix} T_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & T_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & T_3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}, \dots$$

où $S_1, T_1, \dots$ sont des matrices de la représentation $G_1, S_2, T_2 \dots$ de G_2 , etc,

En d'autres termes, les fonctions orthogonales φ_i s'ordonnent en suites partielles, dont chacune encadre un sous-espace invariant de l'espace fonctionnel R .

Mais l'hamiltonien H n'est pas un opérateur du groupe $\mathcal{G}$. La matrice qui lui correspond dans le système d'axes φ_i peut s'écrire en réunissant en un seul symbole tous les termes qui relient les variables de l'une de ces suites partielles à celles d'une autre suite

$$(9b, 4) \quad H = \begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & \dots \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & \dots \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

IV. APPLICATIONS GÉNÉRALES

où les H_{ik} sont des *matrices partielles*, rectangulaires pour la plupart, car les différents échelons de $S, T \dots$ n'ont pas même nombre de dimensions.

Formons les produits $H.S$ et $S.H$. (on sait que, dans la multiplication, les matrices partielles se traitent comme des éléments de matrices) :

$$HS = \begin{vmatrix} H_{11}S_1 & H_{12}S_2 & H_{13}S_3 & \dots \\ H_{21}S_1 & H_{22}S_2 & H_{23}S_3 & \dots \\ H_{31}S_1 & H_{32}S_2 & H_{33}S_3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}; \quad SH = \begin{vmatrix} S_1H_{11} & S_1H_{12} & S_1H_{13} & \dots \\ S_2H_{21} & S_2H_{22} & S_2H_{23} & \dots \\ S_3H_{31} & S_3H_{32} & S_3H_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

D'après (4,4) toutes les matrices S du groupe G satisfont à

$$HS - SH = 0$$

c'est-à-dire

$$(10, 4) \quad H_{ik}S_k - S_iH_{ik} = 0$$

Le lemme de SCHUR s'applique et permet de conclure :

1° Quand S_i et S_k sont inéquivalents, $H_{ik} = 0$

2° Quand S_i est équivalent à S_k , H_{ik} est multiple de la matrice unité, et l'on a

$$(11, 4) \quad H_{ik} = H'_{ik} \mathbf{1}$$

H'_{ik} étant un nombre.

Il en résulte que H s'échelonne également, mais de façon moins serrée que les S . Remplaçons (9, 4) par

$$(12, 4) \quad G = n_0 G_0 + n_1 G_1 + \dots + n_l G_l + \dots$$

où n'interviennent que les représentations irréductibles *non équivalentes* : G_0, n_0 fois, G_1, n_1 fois, etc... Les matrices (9a, 4) et (9b, 4) prennent la forme

$$(13, 4) \quad S = \begin{vmatrix} \boxed{S_0} & & & \\ & \boxed{S_0} & & \\ & & o & \\ & & & o \\ o & & & \boxed{S_0} \\ \hline & & & \boxed{S_1} & & \\ & & & & o & \\ & & & & & \boxed{S_1} \\ & o & & & & \boxed{S_1} \\ & & & & & & \boxed{S_2} \end{vmatrix};$$

III. APPLICATIONS GÉNÉRALES

R_l une transformation unitaire quelconque et l'on en profitera pour rendre diagonal chacun des grands carrés de (13a, 4), c'est-à-dire les matrices que l'on obtient en remplaçant les matrices partielles $H_{ik}(l)$ par les *nombre*s correspondants $H'_{ik}(l)$.

Il suffit pour cela de choisir dans chaque sous-espace R_l correspondant à la représentation G_l des axes ψ_{nlm} qui soient vecteurs propres de H , fonctions propres de l'équation de SCHRÖDINGER. La matrice $\|H'_{ik}(l)\|$ devient diagonale et à chacun de ses termes diagonaux E_{nl} , qui est un niveau d'énergie du système, correspond dans H une matrice partielle multiple de l'unité $E_{nl} \cdot \mathbf{1}$, de degré égal au degré de G_l . Nous obtenons donc

$$(14, 4) \quad H = \left\| \begin{array}{c|c|c} \begin{array}{cc} E_{10} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & E_{20} \mathbf{1} \end{array} & & 0 \\ \hline & & \\ \hline 0 & \begin{array}{cc} E_{11} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & E_{21} \mathbf{1} \end{array} & \\ \hline & & \end{array} \right\|$$

matrice qui a sensiblement même disposition que les matrices S (13, 4): chacun des grands carrés, correspondant à une représentation irréductible G_l de $\mathfrak{G}$, contient un nombre de petits carrés égal au nombre n_l des interventions de G_l dans G . L'ensemble des termes contenus dans un grand carré forme un *système de termes*. Les inter-combinaisons entre termes de systèmes différents sont soumises à des règles de sélection qui dépendent du groupe $\mathfrak{G}$ (cf. § 35). Si $\mathfrak{G}$ est le groupe symétrique, on démontre qu'elles sont impossibles.

Il est facile de voir que la réduction de H à la forme diagonale (14, 4) se fait sans modifier la forme (12, 4) des matrices S (voir la note 1).

L'identité des valeurs E_{nl} de E dans chacun des petits carrés provient des propriétés de symétrie de H par rapport au groupe $\mathfrak{G}$ et constitue une *dégénérescence essentielle*: il est impossible de dissocier les niveaux correspondants par une perturbation W , à moins que celle-ci ne modifie la symétrie de H . Si W n'est invariant que pour un sous-groupe $\mathcal{H}$ de $\mathfrak{G}$, les représentations, qui étaient irréductibles

pour $\mathcal{G}$, cessent de l'être pour $\mathcal{H}$. Leur réduction conduit à une séparation des niveaux confondus en E_{nl} , la structure du spectre des valeurs propres devient plus fine ⁽¹⁾ et s'exprime en fonction de trois indices, ou davantage, au lieu de deux seulement. C'est ce qui a lieu, par exemple, lorsqu'un atome d'hydrogène est soumis à un champ magnétique ou électrique extérieur qui remplace la symétrie sphérique par celle d'un cylindre tournant, ou d'un cône.

La théorie précédente nous fournit alors un renseignement précieux sur la manière de conduire le calcul des perturbations. Soient α le degré de la représentation G_i de $\mathcal{G}$, $\psi_i (i = 1, 2 \dots \alpha)$ les fonctions propres qui servent de variables à base à cette représentation, c'est-à-dire qui décrivent toutes des états d'un même niveau E_{nl} , α fois dégénéré, du tableau (14, 4). Pour évaluer les perturbations du premier ordre w_i de ce niveau, il suffit généralement, comme on l'a vu au § 13. C, de résoudre une équation séculaire (47, 2) de degré α , où n'interviennent que les termes w_{ik} ($i, k = 1, 2 \dots \alpha$) de la matrice W provenant des interactions mutuelles des états ψ_i .

Mais si nous connaissons le sous-groupe $\mathcal{H}$ de G , qu'admet la fonction perturbatrice W et le nombre β des représentations provenant de la réduction de G_i pour ce sous-groupe $\mathcal{H}$, nous savons que le niveau E_{nl} se subdivise seulement en $\beta < \alpha$ niveaux distincts et que le degré de l'équation séculaire est abaissé de α à β . De plus, nous connaissons *a priori* les variables des nouvelles représentations, c'est-à-dire, dans une certaine mesure, les fonctions propres correspondantes. La théorie de l'effet ZEEMAN (§§ 32 et 37) est un exemple simple de cette méthode.

Dans le cas d'un système à f électrons, atome ou molécule, l'un des groupes de l'équation de SCHRÖDINGER est le groupe $\mathcal{G}_f$ des permutations de f électrons. La fonction H est *toujours* invariante par rapport à $\mathcal{G}_f$, car les électrons sont physiquement indiscernables les uns des autres : *il est impossible que la dégénérescence apportée par le groupe $\mathcal{G}_f$ puisse jamais être réduite par aucune perturbation W* . On la désigne sous le nom de *dégénérescence d'échange*. C'est là un des résultats importants de la théorie.

Il arrive parfois que les niveaux situés dans plusieurs carrés dis-

(1) Le groupe $\mathcal{H}$ est constitué par *certaines* opérations de $\mathcal{G}$. Les sous-espaces invariants de ce dernier restent donc *a fortiori* invariants pour $\mathcal{H}$, mais la subdivision peut être poussée plus loin (Cf. § 28).

III. APPLICATIONS GÉNÉRALES

tincts se confondent. La dégénérescence est alors *accidentelle*, capable d'être détruite par une perturbation quelconque, même conservant la symétrie du système.

Remarque. — Lorsque H est invariant pour plusieurs groupes (rotations, permutations...) on peut considérer chaque groupe isolément ou les confondre en un seul. La première méthode est la plus commode lorsque les éléments de deux groupes différents sont commutables, ce qui les rend tout à fait indépendants.

Dans tous les cas importants et notamment du groupe des permutations, les méthodes de la théorie mathématique des groupes permettent de construire *a priori* les représentations irréductibles. On détermine ainsi la structure de la matrice H, sa décomposition en systèmes de termes, chaque système occupant un grand carré de la matrice (14, 3), *avant de calculer la valeur elle-même des termes et la forme des fonctions d'onde.*

Historiquement, les propriétés de symétrie de H pour le groupe des rotations et des mirages ont été utilisées implicitement, sans qu'il ait été nécessaire d'employer le langage de la théorie des groupes, mais celui-ci a permis de débrouiller le cas des permutations et apporté partout de la clarté et de l'unité.

C. — Une dernière remarque presque triviale mais qui peut éviter certains malentendus. Prenant à la lettre les équations (8, 4) ou (25, 1), on peut considérer les matrices S_l des représentations irréductibles de $\mathfrak{G}$ comme matrices de CHANGEMENTS D'AXES dans les sous-espaces R_{nl} correspondant aux petits carrés de (13, 4). Supposons connues les fonctions de base ψ_{lnm} : nous avons :

$$(8a, 4) \quad \psi_{lnm} \rightarrow \psi_{ln'm} = S \psi_{lnm} = \sum_{m'} \psi_{lnm'} S_{m'm}^{(l)},$$

avec

$$S_l = \| S_{mm'}^{(l)} \|$$

On peut aussi supposer les axes fixes et envisager ces matrices comme APPLICATIONS DE L'ESPACE FONCTIONNEL SUR LUI-MÊME. Soit ψ une fonction d'onde développée en série des fonctions orthogonales de base

$$\psi = \sum_{l,n,m} c_{lnm} \psi_{lnm}.$$

Nous aurons

$$\psi \rightarrow \psi' = s\psi = \sum_{l, n, m} \varrho_{l, nm} \sum_{m'} \psi_{l, nm'} S_{m'm}^{(l)} = \sum_{l, nm'} \varrho'_{l, nm'} \psi_{l, nm'}$$

avec

$$(8b, 4) \quad \varrho'_{l, nm'} = \sum_m S_{m'm}^{(l)} \varrho_{l, nm},$$

équation qui détermine les transformations linéaires que fait subir l'opération s aux coefficients de Fourier ou composantes de ψ sur les axes fixes, $\psi_{l, nm}$ encadrant les sous espaces invariants R_{nl} .

Les deux points de vue sont équivalents. Nous nous placerons suivant les cas à l'un ou à l'autre.

§ 27. GROUPES ABÉLIENS. — Toutes les opérations, toutes les matrices des représentations sont commutables. Celles-ci peuvent donc être ramenées simultanément à leurs axes (§ 4. C.). Les représentations irréductibles sont donc toutes de degré 1.

Voici deux exemples simples.

A. — *Permutations de deux objets.* — Ce groupe $\mathcal{G}_2$ ne comporte que deux opérations $I = (1)$ et $s = (1 \cdot 2)$, avec l'unique règle de multiplication $s^2 = I$. Pour le représenter, on fait correspondre à l'opération s une matrice à une dimension, c'est-à-dire un nombre S satisfaisant à l'équation $S^2 = 1$. On obtient ainsi au total deux représentations irréductibles de $\mathcal{G}_2$, $S = +1$ et $S = -1$.

Il en résulte que, dans l'espace des états d'un atome à deux électrons (Hélium), la matrice S de l'équation (13, 4) se décompose en deux grands carrés seulement : dans le premier nous trouvons (un nombre infini de fois évidemment) le nombre 1 le long de la diagonale, dans le second le nombre -1 . Une fois H ramené à sa forme (14, 4), nous obtenons

$$(15, 4) \quad S = \left\| \begin{array}{c|c} \begin{array}{c} 1 \ 0 \ 0 \ \dots \\ 0 \ 1 \ \ \dots \\ 0 \ \ \ \dots \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} -1 \ 0 \ \dots \\ 0 \ -1 \ \dots \\ 0 \ \dots \end{array} \end{array} \right\| \quad (15a, 4) \quad H = \left\| \begin{array}{c|c} \begin{array}{c} E_{10} \ 0 \\ 0 \ E_{20} \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} E_{11} \ 0 \\ 0 \ E_{21} \end{array} \end{array} \right\|$$

III. APPLICATIONS GÉNÉRALES

Il existe donc deux systèmes de termes correspondant à deux systèmes de fonctions propres. L'un d'eux satisfait, d'après (15, 4) aux équations $s\psi_k = \psi_k$, ce sont les *fonctions symétriques*, le second aux équations $s\psi_k = -\psi_k$, ce sont les fonctions *antisymétriques* (on sous-entend : par rapport au groupe des permutations).

B. — *Rotations dans le plan (autour d'un axe invariable) (Groupe $\mathfrak{D}_2$).*

Les opérations sont permutable, car deux rotations successives quelconques, d'angles φ et φ' satisfont à $\varphi + \varphi' = \varphi' + \varphi$ ⁽¹⁾. Les représentations irréductibles sont donc mono-dimensionnelles. A chaque opération s_φ , ou rotation d'un angle φ , correspond une matrice de degré 1, un nombre $\chi(\varphi)$ et comme

$$s_\varphi s_{\varphi'} = s_{\varphi + \varphi'}, \quad \text{on a} \quad \chi(\varphi + \varphi') = \chi(\varphi)\chi(\varphi').$$

$\chi(\varphi)$ est une fonction continue de φ et, comme s_0 est l'identité, $\chi(0) = 1$.

Nous supposons (ce qui n'est pas le seul cas possible) la représentation fidèle, *univoque*, c'est-à-dire

$$\chi(2\pi) = \chi(0) = 1.$$

Posons $\chi(\varphi) = e^{i\lambda(\varphi)}$, nous aurons

$$\lambda(0) = 0, \quad \lambda(\varphi + \varphi') = \lambda(\varphi) + \lambda(\varphi'),$$

équation fonctionnelle dont la solution est $\lambda = m\varphi$, avec $e^{2\pi mi} = 1$, c'est-à-dire m entier, positif ou négatif, ou enfin

$$\chi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

Un atome, placé dans un champ magnétique extérieur, possède la symétrie du groupe $\mathfrak{D}_2$. Toute matrice $S(\varphi)$ représentant, dans l'espace des états, une rotation φ autour du champ, se décompose suivant le schéma (13, 4), avec

$$S_0(\varphi) = 1, \quad S_1(\varphi) = e^{i\varphi}, \quad S_2(\varphi) = e^{2i\varphi} \dots, \quad S'_1(\varphi) = e^{-i\varphi}, \quad S'_2(\varphi) = e^{-2i\varphi} \dots,$$

⁽¹⁾ Lorsque φ est incommensurable avec π , on peut considérer tous les éléments du groupe comme engendrés, avec une approximation aussi parfaite que l'on veut par l'itération de la rotation φ (à condition de confondre deux angles dont la différence est multiple de 2π). Le groupe $\mathfrak{D}_2$ peut, de ce point de vue, être considéré comme un groupe cyclique d'ordre infini (groupe clos à un paramètre).

Les termes peuvent se classer d'après la valeur de m , *nombre de quanta magnétique*, mais cette classification est généralement insuffisante. L'étude dynamique seule peut nous apprendre comment chaque valeur de m intervient dans la représentation définitive.

Cependant, considérons le cas d'un électron unique, de coordonnées sphériques r, θ, φ . La théorie nous donne immédiatement un renseignement sur la forme des fonctions d'ondes $\psi_m(r, \theta, \varphi)$ correspondant au sous-espace invariant où règne la représentation $e^{im\varphi}$. En effet, ces fonctions satisfont à l'équation

$$s_\varphi \psi_m(r, \theta, \varphi_0) = \psi_m(r, \theta, \varphi_0 + \varphi) = e^{im\varphi} \psi_m(r, \theta, \varphi_0).$$

En particulier, pour $\varphi_0 = 0$.

$$\psi_m(r, \theta, \varphi) = e^{im\varphi} \psi_m(r, \theta, 0) = e^{im\varphi} f_m(r, \theta).$$

§ 28. GROUPES NON ABÉLIENS. — *Rotations et mirages dans le plan.* Ce groupe $\mathcal{D}'_2$ s'obtient en adjoignant aux rotations autour d'un axe les mirages sur des plans passant par cet axe. C'est le groupe des molécules diatomiques, qui possèdent la symétrie du cône ou du cylindre.

Désignons par t l'opération du mirage sur un plan quelconque passant par l'axe, par s_φ les rotations. Ces dernières sont commutables entre elles, mais non pas avec t . C'est ce que montre immédiatement la figure ci-contre. Passons en effet de la position 1, à la position 3 par deux chemins différents : rotation s_φ , puis mirage (chemin 123) ; ou mirage, puis rotation $s_{-\varphi}$ (chemin 12'3), : nous obtenons

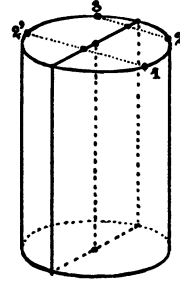


Fig. 4.

(16, 4)

$$ts_\varphi = s_{-\varphi}t,$$

où il faut lire la succession des opérations de droite à gauche, comme d'habitude. Considérons d'abord le sous-groupe $\mathcal{D}_2$ de $\mathcal{D}'_2$. Il induit dans l'espace des états une représentation que nous venons d'étudier : les sous-espaces invariants sont à *une* dimension et encadrés par les fonctions fondamentales ψ_m telles que $s_\varphi \psi_m = e^{im\varphi} \psi_m$. Supposons $m > 0$. Nous avons de même pour caractériser ψ_{-m} :

$$s_\varphi \psi_{-m} = e^{-im\varphi} \psi_{-m} \quad \text{ou} \quad s_{-\varphi} \psi_{-m} = e^{im\varphi} \psi_{-m}.$$

IV. APPLICATIONS GÉNÉRALES

Or l'équation (16, 4) nous donne

$$t s_{\varphi} \psi_m = t e^{im\varphi} \psi_m = e^{im\varphi} t \psi_m = s_{-\varphi} t \psi_m,$$

où, en tenant compte de la dernière des équations précédentes,

$$(17, 4) \quad t \psi_m = \psi_{-m}.$$

L'opération t nous oblige donc, comme il fallait nous y attendre, à rendre moins fine la réduction de notre représentation, à joindre à toute fonction ψ_m la fonction ψ_{-m} , pour former un sous-espace à deux dimensions de l'espace des états, qui sera invariant pour toute opération du groupe $\mathfrak{D}_2$. Dans ce sous-espace, une opération s_{φ} est représentée par la matrice diagonale.

$$(18, 4) \quad S_m(\varphi) = \begin{vmatrix} e(-im\varphi) & 0 \\ 0 & e(im\varphi) \end{vmatrix}$$

et l'opération t par la matrice non diagonale, que nous fournit (17, 4),

$$(18a, 4) \quad T_m = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$$

Les représentations et les niveaux se classent donc suivant les *valeurs absolues* $|m|$, $+m$ et $-m$ étant associés en une seule représentation.

Les termes pour lesquels $|m| = 0, 1, 2, \dots$ sont désignés respectivement par les symboles $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

Le cas $m = 0$ est particulier : $s_{\varphi} \psi_0 = \psi_0$, $S_0(\varphi) = 1$. Comme (16, 4) ne nous apprend plus rien, T_0 est déterminé par la condition $t^2 = I$, c'est-à-dire $T_0^2 = I$. On peut donc prendre à volonté $T_0 = \pm I$.

Il subsiste donc deux représentations monodimensionnelles, qui se distinguent par leur *caractère de mirage* $+1$ et -1 (cf. § 36).

Au total, nous obtenons les représentations irréductibles et les systèmes de termes suivants

$$\begin{array}{l} G_0^+, G_0^-, G_1, G_2, \dots G_m, \dots \\ \Sigma^+, \Sigma^-, \Pi, \Delta, \dots \end{array}$$

CHAPITRE V

ROTATIONS DANS L'ESPACE. — GROUPE $\mathfrak{D}_3$

§ 29. FONCTIONS SPHÉRIQUES ET REPRÉSENTATIONS DU GROUPE DES ROTATIONS. — Suivons d'abord l'ordre historique. Considérons un atome possédant un seul électron gravitant dans un champ à symétrie sphérique (modèle de BOHR-SOMMERFELD). Nous prendrons le noyau comme origine des coordonnées polaires r , ϑ et φ . L'énergie potentielle est une fonction quelconque de la distance r . L'équation de SCHRÖDINGER, l'hamiltonien H sont des invariants du groupe $\mathfrak{D}_3$ des rotations dans l'espace, autour d'axes arbitraires passant par le noyau.

D'après le théorème de WIGNER, les fonctions propres de cet hamiltonien se classent en systèmes distincts dont chacun joue, dans l'espace des états, le rôle d'un système de coordonnées, et constitue la base d'une représentation irréductible du groupe $\mathfrak{D}_3$. En d'autres termes, chacune de ces fonctions propres est transformée pendant une rotation en une combinaison linéaire des fonctions *du même système* et les matrices de ces transformations forment une représentation irréductible du groupe (cf. § 26).

Nous allons vérifier en effet que les solutions de ce problème physique, telles qu'elles ont été calculées par SCHRÖDINGER, possèdent cette propriété. Elles s'écrivent :

$$(1, 5) \quad \psi_{nl}^{(m)} = f_{nl}(r) Y_l^{(m)}(\varphi, \theta) \quad \text{avec} \quad Y_l^{(m)} = e^{im\varphi} (\sin \theta)^{-m} P_l^{(m)}(\cos \theta) \quad (1a, 5)$$

$Y_l^{(m)}$ est la notation habituelle des fonctions sphériques de LAPLACE ; $P_l^{(m)}(\cos \theta)$ est un polynôme associé de LEGENDRE

$$(1b, 5) \quad P_l^{(m)}(z) = \frac{d^{(l-m)}}{dz^{(l-m)}} (1 - z^2)^l.$$

$(\sin \theta)^{-m} P_l^{(m)}(\cos \theta)$ est homogène en $\cos \theta$ et $\sin \theta$; son degré *l'nombre de quanta azimuthal*, est entier positif : $l = 0, 1, 2, \dots$ Lorsqu'il est fixé, on peut, d'après (1b, 5), donner à $(l - m)$ toutes les valeurs entières

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

comprises entre 0 et $2l$: le *nombre de quanta magnétique* m peut donc prendre les $(2l + 1)$ valeurs $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$; à une valeur donnée de l correspondent $(2l + 1)$ fonctions sphériques indépendantes $Y_l^{(m)}$, toutes de degré l en $\cos \vartheta$.

n enfin est un troisième nombre quantique, toujours entier et positif, qui peut désigner soit le *nombre de quanta radial* de l'ancienne théorie (et prend alors les valeurs $n_r = 0, 1, 2, \dots$), soit plutôt le *nombre de quanta total* $n = l + 1, l + 2 \dots l + n_r + 1 \dots$.

Les niveaux $E(n, l)$ ne dépendent pas de m ; ils présentent donc une dégénérescence d'ordre $(2l + 1)$ et l'on peut prendre comme fonctions propres correspondantes $(2l + 1)$ fonctions indépendantes de la forme

$$f_{nl}(r)Y_l(\varphi, \theta)$$

Y_l étant une combinaison linéaire des $Y_l^{(m)}$.

Les fonctions ψ sont donc les produits de deux facteurs, dont le premier seul $f_{nl}(r)$ dépend de la loi d'action entre l'électron et le reste de l'atome ; le second exprime les propriétés de symétrie de l'opérateur H pour le groupe $\mathfrak{D}_3$.

Effectuons une rotation quelconque s du système autour du noyau : $f_{nl}(r)$ est invariable, donc

$$\psi_{nl}^{(m)} \rightarrow s\psi_{nl}^{(m)} = f_{nl}(r)sY_l^{(m)}(\varphi, \theta),$$

mais $s\psi_{nl}^{(m)}$ est encore fonction propre du niveau E_{nl} , $sY_l^{(m)}$ est donc une combinaison linéaire des $(2l + 1)$ fonctions $Y_l^{(m)}$, ($m = -l, \dots, +l$) :

$$(2, 5) \quad sY_l^{(m)}(\varphi, \theta) = \sum_{p=-l}^{p=+l} Y_l^{(p)} S_{pm}^{(l)},$$

où $S_l = \|S_{pm}^{(l)}\|$ est une matrice de degré $(2l + 1)$.

Les $Y_l^{(m)}$ sous-tendent donc, dans l'espace des fonctions $f(\varphi, \theta)$, un sous-espace à $(2l + 1)$ dimensions, invariant par rapport au groupe $\mathfrak{D}_3$.

L'équation (2, 5) est une propriété connue des fonctions sphériques. Elle se déduit immédiatement de l'invariabilité, pendant une

rotation des axes, du degré l d'un polynôme homogène en x, y, z ⁽¹⁾. On sait en outre, d'après les propriétés classiques d'orthogonalité des fonctions sphériques, que les matrices S_l sont unitaires.

L'espace des états R se trouve donc décomposé en sous-espaces R_l invariants par rapport au groupe $\mathfrak{D}_3$. Dans chacun d'eux règne la représentation D_l de ce groupe, constituée par les matrices S_l à $(2l + 1)$ dimensions et l'on démontre qu'elle est irréductible, ce que la théorie des fonctions sphériques rend presque évident. Elle y intervient un nombre infini de fois, car le nombre n radial ou total peut croître jusqu'à $+\infty$, l restant constant. Les espaces R_l remplissant les grands carrés des formules (13, 4) et (14, 4) sont donc d'un nombre infini de dimensions ; ils se décomposent en une infinité de sous-espaces $R(n, l)$ à $(2l + 1)$ dimensions, correspondant chacun à un niveau $E(n, l)$ et à un « exemplaire » de la représentation D_l remplissant un des petits carrés de nos matrices.

En particulier, lorsque la rotation se fait autour de l'axe oz , d'un angle ω_z ($\varphi' = s\varphi = \varphi + \omega_z$), $(2b, 4)$, $(2, 5)$ et $(1a, 5)$ montrent que la matrice $S(\omega_z)$ prend la forme diagonale

$$(3, 5) \quad S_l(\omega_z) = \begin{vmatrix} e[-il\omega_z] & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e[-i(l-1)\omega_z] & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & e[i l \omega_z] \end{vmatrix}.$$

Toutes ces représentations sont de degré impair $(2l + 1)$. On peut se demander pour quelle raison et s'il n'en existe pas d'autres. D'après ce que nous venons de voir au § 27. B à propos des rotations $\mathfrak{D}_2$ dans le plan, il faut que les exposants m des exponentielles $e(im\omega_z)$ soient entiers pour que la représentation soit univoque dans tout le domaine de variation du paramètre ω_z . Les matrices S_l sont donc les seules qui fournissent une représentation fidèle. Mais si l'on renonce à la condition de fidélité dans le domaine total des paramètres pour la conserver seulement *au voisinage de l'identité* ($\omega_z = 0$), il est possible d'en trouver d'autres.

⁽¹⁾ Comme $x + iy = r \sin\theta e^{i\varphi}$, $z = r \cos\theta$, tout polynôme homogène de degré l en x, y, z est de la forme $r^l Y_l(\varphi, \theta)$. Les $Y_l(\varphi, \theta)$ sont des polynômes de base, homogènes en x, y, z et définis sur la sphère de rayon 1 par la condition que la différence entre les exposants de $(x + iy)$ et $(x - iy)$ soit égale à m (cf. 1a, 5). Le développement d'un polynôme arbitraire Y_l en fonction linéaire de $(2l + 1)$ polynômes $Y_l^{(m)}$ résulte de cette définition.

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

SOMMERFELD et l'ancienne théorie des quanta nous ont appris qu'il fallait, pour décrire certains spectres, introduire *les nombres de quanta internes* j qui peuvent être *demi-entiers*, et nous savons que ces fractions proviennent du spin (cf § 34, B). Nous pouvons donc essayer d'écrire, par analogie avec (3, 5), pour les rotations ω_z ,

$$(3a, 5) \quad S_j(\omega)_z = \begin{vmatrix} e[-ij\omega_z] & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e[-i(j-1)\omega_z] & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & e[ij\omega_z] \end{vmatrix},$$

avec $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$, tous les exposants d'une matrice étant en même temps entiers ou demi-entiers. Guidés par l'expérience, nous superposons aux matrices de degré impair, pour lesquelles j est entier, des matrices de degré pair avec $j = \frac{2p+1}{2}$. Mais ces dernières ne constituent pas une représentation holoèdre du groupe des rotations. En effet, lorsque ω_z augmente de 2π , chacune des exponentielles

$$e\left[i\left(\frac{2p+1}{2}\right)\omega_z\right]$$

change de signe, la matrice $S_j(\omega_z)$ devient $-S_j(\omega_z)$, le système étant revenu à l'état initial. A tout angle ω_z correspondent donc, dans les représentations de degré pair, deux matrices $+S_j(\omega_z)$ et $-S_j(\omega_z)$. Ce sont des représentations à double détermination : entre la représentation et le groupe $\mathfrak{D}_3$ existe seulement *un homéomorphisme hémisédrique* ; à l'angle nul, ou $2k\pi$, correspondent les matrices $+1$ et -1 .

§ 30. GROUPE DES ROTATIONS ET GROUPE UNITAIRE A DEUX DIMENSIONS. — A. — E. CARTAN, puis H. WEYL ⁽¹⁾ nous ont montré comment il est possible de construire *a priori* toutes ces représentations : le groupe des rotations $\mathfrak{D}_3$ autour d'un centre est à trois para-

(1) Cf. E. CARTAN, Thèse : *Sur la structure des groupes de transformations finis et continus* (Nony, 1894) ; *Les groupes projectifs qui ne laissent invariante aucune multiplicité plane* (irréductibles), Bull. Soc. Math. de France, 41, (1913), 53, et Journ. de Math., 10, (1914), 149.

Les recherches de CARTAN ont été reprises par une autre méthode et complétées sur certains points par H. WEYL, Math. Zeitschr. 23, (1925), 275. Ces travaux ont un caractère de très grande généralité et s'attachent à construire *a priori* tous les groupes linéaires irréductibles possibles et à en déterminer la structure (Cf. la note (1), p. 122 et la note III).

mètres ; deux d'entre eux déterminent l'orientation de l'axe, le troisième l'angle. Il s'agit donc de lui faire correspondre des groupes unitaires à trois paramètres.

Le plus simple de tous est le groupe *unitaire unimodulaire* $\mathfrak{U}_2$ à deux variables complexes dont les transformations σ s'écrivent

$$(4, 5) \quad \sigma \rightarrow \begin{cases} \xi' = \alpha\xi + \beta\eta \\ \eta' = -\bar{\beta}\xi + \bar{\alpha}\eta \end{cases} \quad (1)$$

Le déterminant de σ est égal à 1 ; la condition

$$(4a, 5) \quad \alpha\bar{\alpha} + \beta\bar{\beta} = 1,$$

qui relie entre elles les parties réelles et imaginaires de α et β , ramène le nombre des paramètres indépendants de quatre à trois.

Or, la projection stéréographique nous apprend à faire correspondre à toute rotation s une transformation σ du type (4, 5) avec des coefficients complexes α et β bien déterminés.

En effet, soient x, y, z les coordonnées d'un point P de la sphère $x^2 + y^2 + z^2 = 1$, $x = 0, y = 0, z = -1$ celles du pôle sud S , pôle de projection. Le plan de projection sera le plan équatorial xoy où la projection P' de P aura les coordonnées x' et y' (fig. 5).

Posons $x' + iy' = \zeta$.

Nous avons

$$\rho = \frac{SP'}{SP} = \frac{x'}{x} = \frac{y'}{y} = \frac{1}{1+z} = \frac{\zeta}{x+iy} = \frac{\bar{\zeta}}{x-iy} = \sqrt{\frac{1+\zeta\bar{\zeta}}{2(1+z)}},$$

(1) Une application sur lui-même d'un espace (complexe) à deux dimensions s'écrit :

$$\sigma \rightarrow \begin{cases} \xi' = \alpha\xi + \beta\eta, & \eta' = \gamma\xi + \delta\eta. \end{cases}$$

Pour lui donner le maximum de simplicité, nous pouvons lui imposer la condition d'être *unimodulaire* : $\alpha\delta - \beta\gamma = 1$.

La transformation adjointe et l'inverse ont pour matrices

$$\tilde{\sigma} = \begin{vmatrix} \bar{\alpha} & \bar{\gamma} \\ \bar{\beta} & \bar{\delta} \end{vmatrix}, \quad \sigma^{-1} = \begin{vmatrix} \delta - \beta & \\ -\gamma & \alpha \end{vmatrix},$$

Pour que σ soit unitaire, $\tilde{\sigma} = \sigma^{-1}$, d'où

$$\delta = \bar{\alpha}, \quad \gamma = -\bar{\beta}, \quad \text{c'est-à-dire} \quad \sigma = \begin{vmatrix} \alpha & \beta \\ -\bar{\beta} & \bar{\alpha} \end{vmatrix}.$$

Une transformation unitaire non-unimodulaire satisferait seulement à

$$\delta = D\bar{\alpha}, \quad \gamma = -D\bar{\beta}, \quad \text{mod } D = 1, \quad \alpha\bar{\alpha} + \beta\bar{\beta} = 1,$$

où D est le déterminant des coefficients. Elle serait à 4 paramètres.

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

D'où

$$\rho = \frac{1 + \zeta \bar{\zeta}}{2}, \quad x + iy = \frac{2\zeta}{1 + \zeta \bar{\zeta}}, \quad x - iy = \frac{2\bar{\zeta}}{1 + \zeta \bar{\zeta}}, \quad z = \frac{1 - \zeta \bar{\zeta}}{1 + \zeta \bar{\zeta}},$$

ou enfin, en prenant des coordonnées homogènes complexes ξ et η , telles que $\zeta = \frac{\eta}{\xi}$ et soumises à la condition supplémentaire

$$(5, 5) \quad \xi \bar{\xi} + \eta \bar{\eta} = 1,$$

nous obtenons

$$(6, 5) \quad \begin{cases} x + iy = 2\eta \bar{\xi} & x - iy = 2\bar{\eta} \xi \\ x = \eta \bar{\xi} + \xi \bar{\eta} & y = -i(\eta \bar{\xi} - \xi \bar{\eta}) \end{cases} \quad z = \xi \bar{\xi} - \eta \bar{\eta} \quad (1).$$

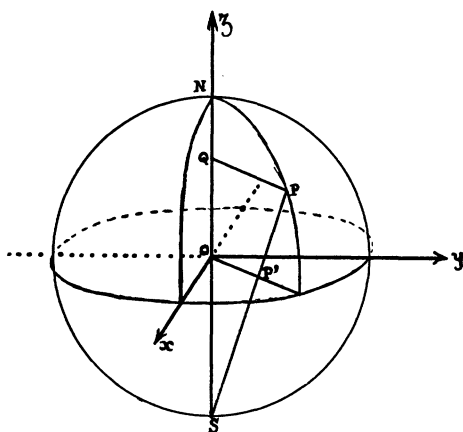


Fig. 5.

A tout couple de nombres ξ et η correspond un point situé sur la sphère, car d'après (6, 5), (5, 5) équivaut à $x^2 + y^2 + z^2 = 1$.

Toute transformation unitaire conserve (5, 5) et transforme, par suite, un point de la sphère en un point de la sphère. Il est facile de vérifier qu'elle conserve les angles que font entre eux les rayons vecteurs menés du centre O vers les divers points C (parce qu'unitaire et unimodulaire). C'est donc une rotation.

A toute transformation σ du type (4, 5) correspond donc une rotation s de $\mathfrak{D}_3$; la réciproque n'est pas absolument exacte car si l'on

(1) Quant le point P est situé sur une sphère de rayon r différent de l'unité, il suffit de multiplier ces formules par la constante réelle r . Les conclusions ne changent pas.

change les signes de α et β : $\alpha' = -\alpha$, $\beta' = -\beta$, ξ' et η' changent de signe, mais d'après (6, 5) x' , y' et z' restent invariables. Par conséquent, à toute rotation s du groupe $\mathfrak{D}_3$ correspondent deux transformations du groupe unitaire unimodulaire $\mathfrak{U}_2$: $+\sigma$ et $-\sigma$. Comme les transformations sont linéaires, au produit $s_2 s_1$ de deux rotations successives correspond le produit $\sigma_2 \sigma_1$. Le groupe $\mathfrak{U}_2$ est donc représentation à deux dimensions du groupe des rotations $\mathfrak{D}_3$.

Une rotation autour de oz laisse invariables la différence $\xi \bar{\xi} - \eta \bar{\eta} = z$ et la somme $\xi \bar{\xi} + \eta \bar{\eta}$. On a donc $\xi' \bar{\xi}' = \xi \bar{\xi}$, $\eta' \bar{\eta}' = \eta \bar{\eta}$, c'est-à-dire, en tenant compte de (4, 5) et (4a, 5),

$$\xi' = \varepsilon \xi, \quad \eta' = \bar{\varepsilon} \eta, \quad \varepsilon \bar{\varepsilon} = 1,$$

ou, en posant $\varepsilon = e\left(-\frac{i\omega_z}{2}\right)$

$$\xi' = e\left(-\frac{i\omega_z}{2}\right)\xi, \quad \eta' = e\left(\frac{i\omega_z}{2}\right)\eta, \quad x' + iy' = 2\eta' \bar{\xi}' = e(i\omega_z)(x + iy);$$

l'angle de rotation est ω_z :

$$(7, 5) \quad \sigma(\omega_z) = \begin{vmatrix} e\left(-\frac{i\omega_z}{2}\right) & 0 \\ 0 & e\left(\frac{i\omega_z}{2}\right) \end{vmatrix}.$$

Un calcul analogue donne la matrice qui représente une rotation ω_y autour de l'axe oy :

$$(7a, 5) \quad \sigma(\omega_y) = \begin{vmatrix} \cos \frac{1}{2}\omega_y & -\sin \frac{1}{2}\omega_y \\ \sin \frac{1}{2}\omega_y & \cos \frac{1}{2}\omega_y \end{vmatrix},$$

et une matrice du même type $\sigma(\omega_x)$. Une rotation quelconque s définie par les angles d'Euler φ , θ et ψ se fait en trois temps : une rotation $s(\varphi_z)$ d'un angle φ autour de l'axe oz , puis une rotation $s(\theta_y)$ autour du nouvel axe oy , enfin $s(\psi_z)$ autour du nouvel axe oz . On a donc $s(\varphi, \theta, \psi) = s(\psi_z) \cdot s(\theta_y) \cdot s(\varphi_z)$ et la matrice qui lui correspond dans notre représentation s'écrit

$$(7b, 5) \quad \begin{aligned} \sigma(\varphi, \theta, \psi) &= \sigma(\psi_z) \cdot \sigma(\theta_y) \cdot \sigma(\varphi_z) \\ &= \begin{vmatrix} e\left(-\frac{i}{2}(\varphi + \psi)\right) \cos \frac{\theta}{2} & -e\left(+\frac{i}{2}(\varphi - \psi)\right) \sin \frac{\theta}{2} \\ e\left(-\frac{i}{2}(\varphi - \psi)\right) \sin \frac{\theta}{2} & e\left(+\frac{i}{2}(\varphi + \psi)\right) \cos \frac{\theta}{2} \end{vmatrix}; \end{aligned}$$

elle a bien la forme exigée par (4, 5).

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

B. — *Les représentations du groupe $\mathfrak{U}_2$ considérées comme représentations de $\mathfrak{D}_3$.* La méthode précédente nous fournit d'un coup une infinité de représentations du groupe des rotations, car toutes les représentations du groupe $\mathfrak{U}_2$ le sont évidemment aussi de $\mathfrak{D}_3$ et elles sont faciles à construire.

Formons en effet les tenseurs de l'espace unitaire ξ, η . Un tenseur d'ordre v aura $v + 1$ composantes

$$(8, 5) \quad \xi^v, \xi^{v-1}\eta, \dots, \xi\eta^{v-1}, \eta^v.$$

Faisons subir à ξ et η une transformation σ (4, 5), nous obtenons

$$(8a, 5) \quad \xi'^{v-i}\eta'^i = (\alpha\xi + \beta\eta)^{v-i}(-\bar{\beta}\xi + \bar{\alpha}\eta)^i = \sum_{k=0}^{k=v} S_{ik}^{(v)} \xi^{v-k}\eta^k.$$

Les composantes du tenseur d'ordre v subissent donc, entre elles, une transformation linéaire de matrice $S^{(v)} = \|S_{ik}^{(v)}\|$; elles encadrent dans l'espace des états, ou des fonctions d' x, y, z [auquels elles sont reliées par (6, 5)], un sous-espace à $(v + 1)$ dimensions, qui reste invariant pendant la rotation s . La transformation (8a, 5) n'est pas unitaire, mais le devient si l'on prend, au lieu de (8, 5), les variables

$$(8b, 5) \quad q_k = \frac{\xi^{v-k}\eta^k}{\sqrt{(v-k)!k!}}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, v,$$

car, en tenant compte de (5, 5), on trouve

$$(9, 5) \quad \sum_{k=0}^v \bar{q}_k q_k = \sum_k \frac{(\bar{\xi}\bar{\xi})^{v-k}(\eta\bar{\eta})^k}{(v-k)!k!} = \frac{1}{v!}(\bar{\xi}\bar{\xi} + \eta\bar{\eta})^v = \text{invariant}.$$

Les matrices $S^{(v)}$ se multiplient entre elles comme les matrices σ . Nous obtenons donc ainsi une infinité de représentations du groupe des rotations, engendrées chacune par un tenseur d'ordre $v = 0^{(1)}, 1, 2, \dots$

Les notations quantiques conduisent à poser $v = 2j$ et à désigner ces représentations par les symboles $D_j, j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$; leur degré est par conséquent $2j + 1$. Il est alors commode de poser $m = j - k$;

(1) A la valeur $v = 0$ correspond la représentation identique, à $v = 1$ le groupe $\mathfrak{U}_2$.

§ 30. REPRÉSENTATIONS DU GROUPE DES ROTATIONS

les variables q de l'équation (8b, 5) prennent alors la forme symétrique

$$(8c, 5) \quad q_m^{(j)} = \frac{\xi^{j+m} \eta^{j-m}}{\sqrt{(j+m)! (j-m)!}}, \quad m = j, j-1, \dots, -j.$$

Le groupe $\mathfrak{U}_2$, notre point de départ, a pour base ou *substrat* les vecteurs de l'espace à deux dimensions ξ, η , avec $v = 1$, ou $j = \frac{1}{2}$. Il se confond donc avec la représentation $D_{1/2}$, qui est à double détermination comme nous l'avons vu.

En scindant les variables ξ, η et les coefficients α, β en leurs parties réelles et imaginaires, de manière à expliciter les quatre équations réelles équivalentes à (4, 5), on établit sans peine que, si ce système est vérifié par les grandeurs $\xi, \eta; \xi', \eta'$, il l'est également par des expressions de la forme

$$X = \lambda \xi + \mu \bar{\eta}, \quad Y = -\mu \bar{\xi} + \lambda \eta, \quad X' = \lambda \xi' + \mu \bar{\eta}', \quad Y' = -\mu \bar{\xi}' + \lambda \eta';$$

où λ et μ sont des coefficients quelconques. Si l'on veut avoir $XX + Y\bar{Y} = 1$, il faut poser $\lambda\bar{\lambda} + \mu\bar{\mu} = 1$.

La transformation précédente, qui est d'un type très particulier, puisqu'elle relie X et Y à la fois à ξ, η et à leurs conjugués, exprime dans quelle mesure sont indéterminées les fonctions de base du groupe unitaire unimodulaire.

En particulier, si nous posons $\lambda = 0, \mu = 1$, nous obtenons le couple de variables $(\bar{\eta} - \bar{\xi})$, qui se transforme comme (ξ, η) , ce qui peut se vérifier immédiatement. Il en résulte que, si nous choisissons pour variables de base du groupe $\mathfrak{D}_3$ des rotations dans l'espace $x + iy = 2\eta\bar{\xi}$, $x - iy = 2\xi\bar{\eta}$, $z = \xi\bar{\xi} - \eta\bar{\eta}$, ces expressions se transforment respectivement comme $-\eta^2, \xi^2$ et $-\xi\eta$, c'est-à-dire comme les trois composantes du tenseur du second ordre en ξ, η , ou encore, d'après (8c, 5) comme $q_{-1}^{(1)}, -q_1^{(1)}$ et $\frac{1}{\sqrt{2}} q_0^{(1)}$. Le groupe $\mathfrak{D}_3$ s'identifie donc avec D_1 .

De même la représentation D_j , où $j = l$ est entier, n'est pas autre chose que la représentation D_l obtenue au § 29 et qui a pour base les $(2l + 1)$ fonctions de Laplace $Y_l^{(m)}$. En effet, ces dernières sont, sur la sphère de rayon 1, des polynômes homogènes et de degré l en

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

$(x + iy)$, $(x - iy)$ et z , c'est-à-dire des sommes de termes de la forme

$$A_{\sigma\tau}(\eta\bar{\xi})^\sigma(\bar{\eta}\xi)^\tau(\bar{\xi}\bar{\xi} - \eta\eta)^{l-\sigma-\tau} = A_{\sigma\tau}(\xi^{l-\sigma}\bar{\eta}^\tau\eta^\sigma\bar{\xi}^{l-\tau} - \xi^\tau\bar{\eta}^{l-\sigma}\eta^{l-\tau}\bar{\xi}^\sigma).$$

Posons $m = \tau - \sigma$, la remarque précédente nous montre que ces termes se transforment comme $\xi^{l+m}\eta^{l-m}$, ou encore comme $q_m^{(l)}$.

Les fonctions $Y_l^{(m)}$ sont donc des combinaisons linéaires indépendantes de $(2l + 1)$ fonctions de $\xi, \bar{\xi}, \eta, \bar{\eta}$, qui, sans être identiques aux $q_m^{(l)}$, se transforment de même. Le groupe linéaire dont elles sont la base est donc équivalent à D_j , $j = l$.

Ces représentations sont fidèles. Les autres, pour lesquelles $j = \frac{2l+1}{2}$, sont à double détermination.

Elles toutes sont irréductibles et il n'en existe pas d'autre (on le démontrera dans la note II, qui devra se lire après le § suivant).

Une dernière remarque : les rotations ω_z autour de oz induisent dans l'espace R_j de la représentation D_j les transformations suivantes qui se déduisent immédiatement de (7, 5) et (8c, 5).

$$q'_m = e(-im\omega_z)q_m.$$

Les matrices correspondantes $S_j(\omega_z)$ ont bien la forme (3a, 5) que l'expérience nous avait suggérée.

Dans les paragraphes qui suivent, nous admettrons provisoirement que les représentations D_j , où j est demi-entier, peuvent jouer un rôle en physique. C'est au paragraphe 34 que nous donnerons les justifications nécessaires.

§ 31. LES TRANSFORMATIONS INFINITÉSIMALES ET LE MOMENT DE QUANTITÉ DE MOUVEMENT. — Le groupe des rotations est continu : il comporte des opérations qui diffèrent aussi peu que l'on veut de l'identité ; cette différence infiniment petite est ce que l'on appelle, avec Sophus LIE, *une transformation infinitésimale*. Les *opérateurs différentiels*, qui engendrent ces transformations et qui, dans les cas des rotations, sont les composantes du moment de quantité de mouvement, sont les analogues quantiques de grandeurs classiques, et cela est vrai pour tous les groupes continus. La théorie quantique attribue en outre un sens physique aux opérateurs discontinus, tels que mirages, per-

mutations, que la théorie classique, comme le sens commun, tiennent pour de pures abstractions.

A. *Transformations infinitésimales d'un groupe continu.* — Prenons l'exemple des rotations. Nous savons qu'une *rotation infinitésimale*, élément d'un groupe à trois paramètres, est définie par les trois composantes d'un vecteur axial $\vec{d\theta} = \vec{\omega} dt$, dirigé suivant l'axe de rotation et de longueur égale à l'angle de rotation $d\theta$; dt est un paramètre auxiliaire (le temps en cinématique) $\vec{\omega}$ une sorte de vitesse angulaire, de composantes $\omega_x, \omega_y, \omega_z$. ($\omega_x = \frac{d\theta_x}{dt} \dots$). La transformation des coordonnées x, y, z pendant cette rotation est linéaire et homogène en x, y et z , comme le montrent les formules connues :

$$(10, 5) \quad dx = (\omega_y z - \omega_z y) dt, \text{ etc...}, \quad x' = x - \omega_z y dt + \omega_y z dt, \text{ etc...}$$

Une rotation finie est l'*intégrale* d'une suite continue de transformations infinitésimales (10, 5).

Plus généralement, considérons un groupe continu à r paramètres $s_1, s_2, \dots, s_r$, qui s'annulent tous pour la transformation identique. Au voisinage de celle-ci, toute opération du groupe est définie lorsqu'on se donne les valeurs de ces r paramètres et réciproquement. Soient n le nombre de dimensions de l'espace qui subit les transformations, espace des configurations, ou bien espace représentatif, s'il s'agit de représentations. Une transformation s est définie par les valeurs $s_1, s_2, \dots, s_r$ des paramètres et par les formules de transformation

$$(11, 5) \quad x'_i = \varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_n; s_1, s_2, \dots, s_r),$$

les φ_i étant supposés continus et différentiables par rapport aux s_λ .

Les formules (11, 5) définissent un groupe lorsque deux transformations successives

$$s : x_i \rightarrow x'_i \text{ et } t : x'_i \rightarrow x''_i = \varphi_i(x'_1, \dots, x'_n; t_1, \dots, t_r)$$

engendrent une transformation unique

$$u = ts : x_i \rightarrow x''_i = \varphi_i(x_1, \dots, x_n; u_1, \dots, u_r),$$

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

où les u_λ sont, au voisinage de zéro, des fonctions continues et différentiables des variables s et t :

$$(12, 5) \quad u_\lambda = u_\lambda(s_1, \dots, s_r; t_1, \dots, t_r)$$

Ces fonctions définissent la nature du groupe continu, ses « règles de multiplication ».

Une transformation infinitésimale s'exprime par les équations

$$dx_i = \sum_{\lambda=1}^r \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial s_\lambda} \right)_0 ds_\lambda$$

ou en posant $ds_\lambda = \omega_\lambda ds$, ds étant un coefficient auxiliaire infiniment petit, comme l'était dt dans (10, 5),

$$(13, 5) \quad dx_i = \sum_{\lambda} \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial s_\lambda} \right)_0 \omega_\lambda ds$$

Le symbole $()_0$ indique qu'il faut annuler les s_λ dans l'expression des dérivées.

Il arrive souvent, et c'est le cas des rotations (10, 5), que le groupe soit défini, non par ses équations finies (11, 5) et (12, 5), mais par ses transformations infinitésimales. On se donne alors des équations de la forme.

$$(13a, 5) \quad dx_i = \sum_{\lambda} \alpha_i^{(\lambda)}(x_1 \dots x_n) \omega_\lambda ds$$

les $\alpha_i^{(\lambda)}$ ne dépendant que des variables x .

Deux transformations infinitésimales successives donnent une transformation unique, dont les équations s'obtiennent, au premier ordre, en remplaçant, dans (13a, 5), ω_λ par la somme $(\omega_\lambda + \omega'_\lambda)$. Une transformation infinitésimale quelconque d'un groupe déterminé se présente donc *comme une combinaison linéaire, avec des coefficients arbitraires ω_λ , de r transformations de base définies chacune par n fonctions*

$$\alpha_i^{(\lambda)}(x_1 \dots x_n), \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad \lambda = 1, 2, \dots, r$$

§ 31. TRANSFORMATIONS INFINITÉSIMALES LINÉAIRES

Ces r transformations, c'est-à-dire la matrice rectangulaire dont les éléments sont les fonctions $\alpha_i^{(\lambda)}$ fixent complètement la nature du groupe considéré.

Mais il faut en outre que les équations (13a. 5) soient intégrables.

La condition d'intégrabilité exprime que les dx_i sont des différentielles exactes et fait intervenir les dérivées secondes des φ_i , c'est-à-dire des éléments infinitésimaux du second ordre. Nous l'énoncerons sous la forme suivante :

Deux transformations infiniment voisines de l'identité s et t ne sont généralement pas commutables ; la différence entre st et ts est alors du second ordre. Il faut qu'il existe dans le même groupe une troisième transformation, $\Gamma(s, t)$, qui permette de passer de l'un de ces produits à l'autre, c'est-à-dire telle que

$$(14, 5) \quad st = \Gamma ts, \text{ ou bien } \Gamma(s, t) = sts^{-1}t^{-1}$$

Γ s'appelle le *commutateur* de s et t ; c'est une opération qui ne diffère de l'identité que par une transformation infinitésimale : il faut que celle-ci soit une combinaison linéaire des mêmes transformations de base que les transformations infinitésimales de s et t ⁽¹⁾.

B. *Cas des substitutions linéaires.* — C'est le seul qui soit important pour nous : les équations (10, 5) des rotations infinitésimales sont linéaires et il en est de même, par définition, des substitutions de toute représentation d'un groupe quelconque. Nous supposons donc, dans (13a, 5) les fonctions $\alpha_i^{(\lambda)}$ linéaires et nous écrirons

$$(15, 5) \quad dx_i = \sum_{k=1}^n \sum_{\lambda=1}^r \alpha_{ik}^{(\lambda)} x_k \omega_\lambda ds = \sum_k a_{ik} x_k ds$$

avec la notation abrégée

$$a_{ik} = \sum_{\lambda=1}^r \alpha_{ik}^{(\lambda)} \omega_\lambda.$$

⁽¹⁾ Voici un exemple classique, qui illustre en mécanique la théorie des systèmes holonomes : une sphère roule sans glisser sur un plan horizontal. Ses déplacements infinitésimaux sont à trois degrés de liberté, les deux angles qui déterminent l'axe de rotation et l'angle de rotation. Mais ces déplacements ne sont pas intégrables : ses mouvements finis forment un groupe à cinq paramètres : les coordonnées x, y de son centre de gravité et les trois paramètres de rotation.

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

Posons $A = \|a_{ik}\|$, $A^{(\lambda)} = \|a_{ik}^{(\lambda)}\|$, désignons par $\vec{x}$ le vecteur de composantes x_i et servons-nous du langage établi au chapitre 1.

$$(15a, 5) \quad \vec{dx} = A \vec{x} ds ; \quad \vec{x}' = \vec{x} + \vec{dx} = (\mathbf{1} + A ds) \vec{x}$$

Toute transformation infinitésimale s est donc définie par une matrice A , combinaison linéaire, avec les coefficients ω_λ , de r matrices de base $A^{(\lambda)}$. Soient deux transformations successives, s d'abord, t ensuite. Nous avons :

$$t : \vec{x}' \rightarrow \vec{x}'' = (\mathbf{1} + B dt) \vec{x}'$$

et, pour la transformation résultante,

$$ts : \vec{x} \rightarrow \vec{x}'' = (\mathbf{1} + B dt)(\mathbf{1} + A ds) \vec{x} = (\mathbf{1} + A ds + B dt + BA ds dt) \vec{x}$$

De même

$$st : \vec{x} \rightarrow \vec{x}''' = (\mathbf{1} + A ds + B dt + AB ds dt) \vec{x}$$

(14, 5) montre que le commutateur Γ est de la forme

$$(16, 5) \quad \Gamma(st) = \mathbf{1} + C ds dt ; \quad C = AB - BA.$$

Il faut que C soit combinaison linéaire des mêmes matrices de base que A et B ⁽¹⁾.

Vérifions ces résultats dans le cas du groupe des rotations $\mathfrak{D}_3$. Considérons en particulier ses trois opérations infinitésimales de base, les rotations élémentaires ρ_x, ρ_y, ρ_z autour des trois axes cartésiens. Nous les exprimons en faisant successivement, dans (10, 5)

$$d\theta_x = \omega_x dt, \quad \omega_y = \omega_z = 0, \quad \text{puis} \quad d\theta_y = \omega_y dt, \quad \omega_z = \omega_x = 0,$$

enfin

$$d\theta_z = \omega_z dt, \quad \omega_x = \omega_y = 0$$

(1) Si donc on considère les r transformations infinitésimales de base $A^{(\lambda)}, A^{(\mu)} \dots$ (comme on le fait plus bas dans le cas des rotations) on doit avoir

$$C^{(\lambda\mu)} = A^{(\lambda)} A^{(\mu)} - A^{(\mu)} A^{(\lambda)} = \sum_{\nu=1}^r c_{\lambda\mu, \nu} A^{(\nu)}$$

les $c_{\lambda\mu, \nu}$ étant des constantes. S. LIE a démontré que cette condition est suffisante pour que les transformations infinitésimales considérées engendrent un groupe, dont la *structure* est déterminée par les constantes $c_{\lambda\mu, \nu}$. Ces théorèmes sont la base des travaux de CARTAN.

D'après (15a, 5) elles font subir à un vecteur $\vec{v}$ de l'espace ordinaire les changements

$$(15b, 5) \quad d\vec{v} = R_x \vec{v} d\theta_x, \quad d\vec{v} = R_y \vec{v} d\theta_y, \quad d\vec{v} = R_z \vec{v} d\theta_z$$

avec les matrices de transformation [cf. (10, 5)]

$$(17, 5) \quad R_x = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad R_y = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad R_z = \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Les commutateurs de ces trois transformations, prises deux à deux, s'obtiennent à l'aide de (16, 5) et des règles de multiplication des matrices. On trouve, en écrivant

$$I(\rho_x, \rho_y) = 1 + C_{xy} d\theta_x d\theta_y, \text{ etc...}$$

$$(17a, 5) \quad C_{xy} = R_x R_y - R_y R_x = R_z; \quad R_y R_z - R_z R_y = R_x$$

$$R_z R_x - R_x R_z = R_y$$

Si nous posons

$$(18, 5) \quad L_x = -\frac{h}{2\pi i} R_x, \text{ etc...}$$

nous retrouvons les règles (20,2) de commutabilité des moments d'impulsion. Le calcul précédent n'est au fond qu'un cas particulier de celui du § 9, car (15b, 5) est l'expression de (19, 2) dans le cas où les ψ sont des fonctions linéaires en x, y et z .

C. *Représentations du groupe des rotations. Matrices moments d'impulsion.* — Passons du groupe $\mathfrak{D}_3$ à ses représentations irréductibles D_j . Toute rotation infinitésimale $\rho: \vec{v}' = (1 + R d\theta) \vec{v}$ induit dans l'espace représentatif R_j , dont les vecteurs unitaires φ ont pour composantes les $q_m^{(j)}$, une transformation

$$(19, 5) \quad \rho_j: \vec{\varphi}' = (1 + R^{(j)} d\theta) \vec{\varphi}$$

ou, en repassant du langage synthétique au langage algébrique [cf. (15, 5) et (15a, 5)].

$$(19a, 5) \quad dq_m^{(j)} = \sum_{m'} r_{m m'}^{(j)} q_{m'}^{(j)} d\theta \quad m, m' = j, j-1, \dots, -j.$$

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

D'après la définition des représentations, nous savons que *les règles de multiplication des matrices* $R^{(j)} = \|r_{mm'}^{(j)}\|$ *se décalquent sur celles des matrices* R . En particulier, aux matrices R_x , R_y et R_z des équations (15 b, 5), correspondent des matrices $R_x^{(j)}$, $R_y^{(j)}$, $R_z^{(j)}$, qui satisfont comme elles aux équations de commutabilité (17a, 5). Cette remarque est la base de la démonstration de la note II.

Posons comme pour (18, 5).

$$(18a, 5) \quad L_x^{(j)} = -\frac{\hbar}{2\pi i} R_x^{(j)}, \quad L_y^{(j)} = -\frac{\hbar}{2\pi i} R_y^{(j)}, \quad L_z^{(j)} = -\frac{\hbar}{2\pi i} R_z^{(j)}$$

Nous dirons que ces trois grandeurs sont les trois *composantes du moment d'impulsion dans l'état quantique* j *correspondant à la représentation* D_j .

Justifions et précisons cette définition : Pour que le système physique étudié admette le groupe $\mathfrak{D}_3$, il faut qu'il soit de symétrie sphérique. *Il s'agit donc d'un atome avec champ radial*, d'un système *mono-nucléaire*. D'après le théorème de WIGNER, à toute représentation irréductible D_j du groupe des rotations, correspond, pour un tel système, un grand carré de la matrice H (14, 4), c'est-à-dire un « système des termes » caractérisé par l'indice entier ou demi-entier j . Nous appellerons cet indice, suivant l'usage introduit par SOMMERFELD en 1920, le *nombre de quanta interne*, ou mieux *nombre de quanta d'impulsion*, et les états de l'atome occupant un niveau du système j les *états quantiques* j . Chaque état E_{nj} est décrit par l'ensemble des $(2j + 1)$ fonctions d'ondes correspondant à la représentation D_j .

Quant aux grandeurs $L_x^{(j)}$, $L_y^{(j)}$, $L_z^{(j)}$, nous avons le droit de les considérer comme les composantes du moment d'impulsion total de l'atome : d'abord parce qu'elles satisfont, comme le montrent (18a, 5) et (17a, 5), aux relations de commutabilité (20, 2) et à la définition (19, 2) ; ensuite, parce qu'elles sont des constantes du mouvement. En effet $R_x^{(j)} d\mathcal{G}$ est un opérateur différentiel du groupe $\mathfrak{D}_3$ qui laisse H invariant par hypothèse. L'hamiltonien commute donc avec lui ainsi qu'avec $L_x^{(j)}$ et ces matrices sont indépendantes du temps (Cf., § 25 D).

Pour simplifier les notations, l'on se débarrasse du facteur $\frac{\hbar}{2\pi}$, ce

qui revient à un changement d'unités et l'on pose

$$(20, 5) \quad M_x^{(j)} = -\frac{1}{i} R_x^{(j)}, \quad M_y^{(j)} = -\frac{1}{i} R_y^{(j)}, \quad M_z^{(j)} = -\frac{1}{i} R_z^{(j)}$$

$$(20a, 5) \quad L_x^{(j)} = \frac{h}{2\pi} M_x^{(j)}, \quad \text{etc.}$$

Ce sont ces grandeurs $M_x^{(j)}$ que nous appellerons dorénavant les composantes du moment d'impulsion dans l'état j . Le carré de ce moment s'écrit :

$$(21, 5) \quad (M^{(j)})^2 = (M_x^{(j)})^2 + (M_y^{(j)})^2 + (M_z^{(j)})^2.$$

D. — Il reste à établir l'expression de ces matrices pour les différentes représentations D_j . Commençons par $j = \frac{1}{2}$.

Les variables de $D_{\frac{1}{2}}$ sont les nombres complexes ξ et η liés à x , y et z par

$$(6, 5) \quad \begin{cases} x + iy = 2\eta\bar{\xi} \\ x - iy = 2\xi\bar{\eta} \end{cases} \quad z = \xi\bar{\xi} - \eta\bar{\eta};$$

leurs formules de transformation sont celles du groupe $\mathfrak{u}_2$

$$(4, 5) \quad \begin{cases} \xi' = \alpha\xi + \beta\eta \\ \eta' = -\bar{\beta}\bar{\xi} + \bar{\alpha}\bar{\eta} \end{cases} \quad \alpha\bar{\alpha} + \beta\bar{\beta} = 1 \quad (4a, 5)$$

Pour les transformations infinitésimales, voisines de l'identité, nous aurons $\alpha, \lambda, \mu, \nu$ étant des nombres réels très petits,

$$\alpha = 1 + \kappa + i\lambda \quad \beta = \mu + i\nu;$$

(4a, 5) s'écrit

$$1 + 2\kappa + \kappa^2 + \lambda^2 + \mu^2 + \nu^2 = 1.$$

κ est donc du second ordre et négligeable. Il reste

$$d\xi = i\lambda\xi + (\mu + i\nu)\eta, \quad d\eta = -(\mu - i\nu)\xi - i\lambda\eta$$

Les trois transformations de base seront donc :

$$1^\circ \lambda = 0, \mu = 0$$

$$(22, 5) \quad \begin{aligned} d\xi &= i\nu\eta, & d\eta &= i\nu\xi \\ d(x + iy) &= -d(x - iy) = 2i\nu(\bar{\xi}\xi - \bar{\eta}\eta) = 2i\nu z, \\ dx &= 0, & dy &= 2\nu z, & dz &= 2i\nu(\bar{\xi}\eta - \bar{\eta}\xi) = -2\nu y \end{aligned}$$

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

Il s'agit donc d'une rotation autour de l'axe des x d'un angle

$$d\theta_x = -2\nu$$

$$2^0 \lambda = 0, \nu = 0$$

$$(22a, 5) \quad d\xi = -\mu\tau, \quad d\tau = \mu\xi.$$

Un calcul analogue donne

$$dx = 2\mu z, \quad dy = 0, \quad dz = -2\mu x;$$

c'est-à-dire une rotation $d\theta_y = 2\mu$.

$$3^0 \mu = 0, \nu = 0$$

$$(22b, 5) \quad d\xi = i\lambda\xi, \quad d\tau = -i\lambda\tau \\ dx = 2\lambda y, \quad dy = -2\lambda x, \quad dz = 0 \quad : \quad \text{Rotation } d\theta_z = -2\lambda$$

Les matrices $R_x^{(\frac{1}{2})}$, $R_y^{(\frac{1}{2})}$, $R_z^{(\frac{1}{2})}$ sont définies par (19a, 5), avec $j = \frac{1}{2}$; les variables q_m sont alors égales à ξ et τ ; il s'agit donc des matrices des équations (22, 5) à (22b, 5), où il faut remplacer ν , μ , λ par leurs valeurs $-\frac{d\theta_x}{2}$, $\frac{d\theta_y}{2}$ et $-\frac{d\theta_z}{2}$. En supprimant finalement les facteurs $d\theta_x$, $d\theta_y$, $d\theta_z$ et multipliant par i , conformément à (20, 5), on obtient

$$(23, 5) \quad M_x^{(\frac{1}{2})} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad M_y^{(\frac{1}{2})} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad M_z^{(\frac{1}{2})} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Les matrices hermitiennes, qui sont multipliées ici par le facteur $1/2$, sont les matrices S_x , S_y , S_z que PAULI a utilisées pour la première fois en 1927 dans sa théorie du spin. Il est commode de poser, de manière à ne conserver que des matrices réelles,

$$(24, 5) \quad M_p^{(\frac{1}{2})} = M_x^{(\frac{1}{2})} + iM_y^{(\frac{1}{2})} = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad M_q^{(\frac{1}{2})} = M_x^{(\frac{1}{2})} - iM_y^{(\frac{1}{2})} = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$$

Ces opérateurs ne représentent plus de rotations infinitésimales, car, en multipliant les équations (21, 5) par i , l'on change complètement leur caractère, mais ils satisfont aux relations de commutabilité très simples

$$(25, 5) \quad \begin{cases} M_p M_q - M_q M_p = 2M_z \\ M_q M_z - M_z M_q = M_p \\ M_z M_p - M_p M_z = M_q \end{cases}$$

où nous avons supprimé l'indice $\frac{1}{2}$, car elles sont générales, comme (17a, 5) et (20, 2).

Désignons par ds, dt, du trois paramètres infinitésimaux; les transformations engendrées par $M_p^{(\frac{1}{2})}, M_q^{(\frac{1}{2})}$ et $M_z^{(\frac{1}{2})}$ sont

$$(24a, 5) \quad M_p^{(\frac{1}{2})} : \begin{cases} d\xi = \tau_1 ds \\ d\tau_1 = 0 \end{cases}; \quad M_q^{(\frac{1}{2})} : \begin{cases} d\xi = 0 \\ d\tau_1 = \xi dt \end{cases}; \quad M_z^{(\frac{1}{2})} : \begin{cases} d\xi = \xi \frac{du}{2} \\ d\tau_1 = -\tau_1 \frac{du}{2} \end{cases}$$

Avant de développer les conséquences de ces formules, vérifions que les matrices $M_x^{(j)} = iR_x^{(j)} \dots$, qui représentent les composantes du moment d'impulsion, sont bien hermitiennes, ce qui est nécessaire pour que ces grandeurs aient une signification physique. Les matrices $R_x^{(j)}, R_y^{(j)}, R_z^{(j)}$ engendrent des transformations infinitésimales unitaires dans l'espace des états et il faut qu'il en soit ainsi pour que le système des fonctions fondamentales de base reste orthogonal. Cette remarque nous suggère un théorème général, dont voici l'énoncé et la démonstration très simple :

Les matrices des transformations infinitésimales d'un groupe linéaire unitaire deviennent hermitiennes lorsqu'on les multiplie par le facteur $i = \sqrt{-1}$.

En effet considérons un espace à un nombre fini de dimensions, de coordonnées x_i , que nous soumettons à une transformation infinitésimale linéaire

$$(15, 5) \quad dx_i = \sum_k a_{ik} x_k ds.$$

Pour qu'elle soit unitaire $\left(\sum_i \bar{x}_i x_i = \text{const} \right)$ il faut que

$$\sum_i \bar{x}_i \frac{dx_i}{ds} + \sum_i x_i \frac{d\bar{x}_i}{ds} = 0,$$

soit

$$\sum_{ik} (a_{ik} + \bar{a}_{ki}) \bar{x}_i x_k = 0,$$

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

quels que soient x_i et x_k . On a donc

$$a_{ik} = -\bar{a}_{ki}$$

ou en posant $A' = iA$

$$a'_{ik} = \bar{a}'_{ki}$$

C. Q. F. D.

E. — *Calcul des expressions* $M_p^{(j)}$, $M_q^{(j)}$, $M_z^{(j)}$ *et* $(M^{(j)})^2$. — Les coordonnées de l'espace R_j , variables de la représentation unitaire D_j sont les $(2j + 1)$ binômes $q_m^{(j)}$ de degré $2j$ en ξ, η , donnés par la formule (8c. 5), et nous obtenons pour une transformation $d\xi, d\eta$ dans l'espace R_j

$$dq_m^{(j)} = \frac{(j+m)\xi^{j+m-1}\eta^{j-m}d\xi + (j-m)\xi^{j+m}\eta^{j-m-1}d\eta}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}}.$$

Les transformations infinitésimales induites dans l'espace R_j par $M_p^{(\frac{1}{2})}, M_q^{(\frac{1}{2})}, M_z^{(\frac{1}{2})}$, agissant dans l'espace R_j , sont donc, d'après (24a, 5),

$$\left\{ \begin{array}{l} S_p : dq_m^{(j)} = \frac{(j+m)\xi^{j+m-1}\eta^{j-m+1}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} ds = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} q_{m-1}^{(j)} ds, \\ S_q : dq_m^{(j)} = \frac{(j-m)\xi^{j+m+1}\eta^{j-m-1}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} dt = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} q_{m+1}^{(j)} dt, \\ S_z : dq_m^{(j)} = \dots = m q_m^{(j)} du. \end{array} \right.$$

Les composantes des matrices correspondantes $M^{(j)}$ sont donc [cf. (15, 5)]

$$(26, 5) \left\{ \begin{array}{l} M_p^{(j)}(m, m-1) = (M_x^{(j)} + iM_y^{(j)})_{m, m-1} = \sqrt{(j+m)(j-m+1)}, \\ M_q^{(j)}(m, m+1) = (M_x^{(j)} - iM_y^{(j)})_{m, m+1} = \sqrt{(j-m)(j+m+1)}, \\ (M_z^{(j)})_{m, m} = m, \end{array} \right.$$

formules fondamentales des composantes du moment d'impulsion. Chacune de ces matrices ne comprend par ligne et par colonne qu'un seul terme non nul. La dernière seule se trouve sous forme diagonale. La composante $M_z^{(j)}$ peut dans l'état j prendre les valeurs $m, L_z^{(j)}$ les

valeurs $m \frac{h}{2\pi}$, avec $m = j, j - 1, \dots, -j$. Pour séparer les différents états correspondant à ces diverses valeurs, il faut supprimer la symétrie sphérique (expérience de STERN et GERLACH).

Nous avons enfin d'après (21, 5), (24, 5) et (25, 5)

$$(27a, 5) \quad \left\{ \begin{aligned} M^2 &= \frac{M_p M_q + M_q M_p}{2} + M_z^2 = M_p M_q - \frac{M_p M_q - M_q M_p}{2} + M_z^2 \\ &= M_p M_q - M_z + M_z^2. \end{aligned} \right.$$

Si l'on applique cette formule à l'état j , on trouve en se servant de (26, 5) et des règles connues de multiplication, que la matrice $(M^{(j)})^2$ est diagonale avec

$$(27, 5) \quad (M^{(j)})_{m,m}^2 = (j + m)(j - m + 1) - m + m^2 = j(j + 1).$$

Elle est multiple de la matrice unité. C'est un *invariant de rotation* qui commute avec $M_x^{(j)}, M_y^{(j)}, M_z^{(j)}$. Donc, dans un état quantique j donné, le carré du moment d'impulsion a une valeur déterminée, sa composante suivant l'axe des z peut prendre (en unités $\frac{h}{2\pi}$) les valeurs discrètes $m = j, j - 1, \dots, -j$ et ces valeurs sont mesurables dans un champ magnétique $\vec{Z}$, qui fixe dans l'espace, la direction privilégiée oz . Mais, lorsque nous savons quelle est la valeur m de $M_z^{(j)}$, il nous est impossible de rien affirmer de précis au sujet de $M_x^{(j)}$ et $M_y^{(j)}$, qui sont représentés par des matrices non diagonales et sont, par suite, indéterminés. Nous sommes donc loin des images classiques.

Cependant (27, 5) et la dernière équation (26, 5) peuvent être considérées comme la base et l'interprétation correcte des modèles vectoriels, qui rendent tant de services dans la discussion des expériences. Elles nous apprennent dans quelle mesure ils peuvent être utilisés pratiquement, dans quelle mesure ils sont faux, comment il faut corriger, du point de vue quantitatif, les conclusions qualitatives exactes auxquelles ils conduisent. Ainsi $M_z^{(j)}$ se comporte comme la projection d'un vecteur $\vec{M}^{(j)}$ sur l'axe des z avec lequel il ferait un angle déterminé (quantification dans l'espace), mais cette projection maximum n'est pas égale à $\sqrt{(M^{(j)})^2} = \sqrt{j(j + 1)}$ mais à j . Les notions géomé-

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

triques habituelles, comme le théorème de Pythagore, doivent être retouchées quand on les applique aux vecteurs quantiques.

§ 32. PASSAGE DU GROUPE $\mathfrak{D}_3$ AU SOUS GROUPE $\mathfrak{D}_2$. *Effet Zeeman.*
— Un atome dans l'état j , au niveau $(2j + 1)$ fois dégénéré E_{nj} , pénètre dans un champ magnétique $\vec{Z}$. La symétrie sphérique du système est réduite à celle du cylindre tournant. La perturbation λW due au champ n'est plus invariante que pour le sous-groupe *abélien* $\mathfrak{D}_2$ de $\mathfrak{D}_3$, dont les opérations sont les rotations autour de oz (§ 27). Les sous-espaces invariants de ce groupe sont donc à *une* dimension et, d'après le théorème de WIGNER, chacun des niveaux E_{nj} se sépare sous l'influence du champ en $(2j + 1)$ niveaux distincts.

La réduction de D_j est immédiate : les matrices de ce groupe qui représentent des rotations ω_z autour de l'axe des Z se trouvent toutes sous la forme diagonale (3a, 5). La perturbation λW , sans en modifier les éléments, les sépare en $(2j + 1)$ matrices à une dimension, en même temps qu'elle ajoute aux fonctions propres des termes de l'ordre de λ . Une rotation ω_z fait subir à ces fonctions les transformations

$$(28, 5) \quad \psi'_m = \psi_m e(-im\omega_z) \quad m = j, j-1, \dots, -j.$$

A chacune d'elles correspond un niveau perturbé E_{njm} . Il suffit de compter ces niveaux pour obtenir le nombre j caractéristique de l'état quantique de l'atome. On y arrive en déterminant, dans un champ magnétique peu intense (λ petit), le nombre des composantes de ZEEMAN des raies du spectre étudié et en répartissant après quelques tâtonnements la multiplicité trouvée entre les niveaux de départ et d'arrivée. *C'est par cette méthode que SOMMERFELD a découvert la nécessité d'introduire des nombres $2j + 1$ impairs, des nombres j et m demi-entiers.*

De même que la réduction de D_j , la résolution de l'équation séculaire (47, 2) est immédiate. En première approximation, il ne faut tenir compte que du terme principal W_0 de la matrice de perturbation, dont les éléments proviennent uniquement des réactions mutuelles des $(2j + 1)$ états confondus au niveau E_{nj} (cf. 39a, 2).

$$W_0 \psi_m = \sum_{m'=-j}^{m'=+j} w_{mn, m'} \psi_{n, m'}.$$

Effectuons une rotation ω_z : d'après les propriétés d'invariance de W_0 et les formules de transformation (28, 5), on a :

$$W_0 \psi_m e(-im\omega_z) = \sum_{m'} w_{nm'} \psi_{m'} e(-im'\omega_z).$$

Les deux équations précédentes ne sont compatibles pour toutes les valeurs de l'angle ω_z que si $w_{mm'} = w_m \delta_{mm'}$.

La matrice W_0 est donc diagonale et les niveaux perturbés s'écrivent

$$E_{n,jm} = E_{n,j} + \lambda w_m.$$

Cette formule est tout ce que peut donner la théorie des groupes, mais elle est très sûre. La forme de la fonction perturbatrice, et par conséquent la valeur des constantes w_m dépendent de l'action dynamique du champ sur l'atome. Dans les premiers essais, on s'est contenté d'étendre au modèle atomique de BOHR-SOMMERFELD les formules classiques de la théorie électromagnétique de LORENTZ :

Au moment d'impulsion L_z des électrons de l'atome autour du champ correspond un moment magnétique (projeté sur ce champ)

$$(29, 5) \quad \mathbb{M}_z = L_z \frac{e}{2m_0c} = M_z \frac{e}{2m_0c} \frac{h}{2\pi},$$

et une énergie

$$\lambda W = -Z\mathbb{M}_z = -Z \frac{e}{2m_0c} L_z.$$

où m_0 est la masse de l'électron, e sa charge, c la vitesse de la lumière (Z joue le rôle de λ). Comme L_z se trouve sous forme diagonale, il en est de même de $\mathbb{M}_z$ et de W : à chaque terme $\frac{mh}{2\pi}$ de la matrice L_z correspond un terme de la matrice λW

$$(30, 5) \quad \lambda w_m = -Z \frac{eh}{4\pi m_0c} m = h\omega m \quad \omega = \frac{eZ}{4\pi m_0c}.$$

ω est la fréquence de précession de LARMOR.

L'expérience n'a pas vérifié cette formule. Pour rendre compte de l'effet ZEEMAN anomal, il a fallu multiplier le second membre de (30, 5) par un nombre g , le *facteur de décomposition* de LANDÉ, variable d'un spectre à l'autre. Le modèle simple de BOHR, qui ne fournirait d'ailleurs qu'à grand peine l'interprétation des nombres j fraction-

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

naires, doit donc être modifié. Cette remarque est le point de départ de la théorie du spin.

Avant d'aborder celle-ci, il est nécessaire de reprendre la théorie des moments d'impulsion et d'établir les formules quantiques qui correspondent à leur addition : ainsi se trouvera complètement justifié et mis au point le modèle vectoriel classique de l'atome.

§ 33. PRODUIT DE DEUX REPRÉSENTATIONS. FORMULE DE RÉDUCTION. — A. *Accouplement cinématique de deux systèmes à symétrie sphérique.* — Posons d'abord le problème sous son aspect physique : on unit à un ion monovalent positif un dernier électron pour former un atome. L'état de l'ion est connu. Si, négligeant les perturbations, on assimile à un champ central son action sur l'électron, ce dernier constitue un second système, dont l'état est facile à définir et à calculer par la théorie de SCHRÖDINGER. On accouple alors plus intimement l'ion et l'électron en introduisant la fonction perturbatrice. Il s'agit de déterminer dans quel état peut se trouver l'atome complet ainsi formé, quels niveaux peuvent résulter, après accouplement, d'un niveau de départ unique. On ne trouvera pas ici de discussion dynamique approfondie, ce qui serait difficile et n'a pu être fait que dans quelques cas simples, mais seulement une étude préliminaire, purement cinématique, aboutissant à une classification des niveaux énergétiques.

Deux groupes jouent ici un rôle essentiel : les rotations et les permutations. Le premier seul nous intéresse actuellement, mais la méthode est générale. Nous réunissons deux systèmes à symétrie sphérique, dont les états d'impulsion sont respectivement j_1 et j_2 et nous cherchons quel peut être l'état d'impulsion j du système total, après couplage conservant la symétrie sphérique. Un problème analogue se pose à propos du spin.

B. *Produit de deux représentations.* — Généralisons : deux systèmes dont l'hamiltonien est invariant pour un groupe $\mathfrak{G}$ sont réunis en un seul. Leurs actions mutuelles admettent le même groupe. Ils se trouvent respectivement dans des états quantiques correspondant aux représentations irréductibles G_1 et G_2 de $\mathfrak{G}$ [cf. (I3, 4) et (I4, 4)]. Comment se classent les états résultants du système global ainsi formé ?

D'après notre hypothèse sur les actions mutuelles, cette classifi-

cation est *indépendante de leur intensité* ; elle ne dépend que des représentations de $\mathcal{G}$ dans l'espace des états et peut se déterminer dans le cas limite d'un couplage dynamique infiniment lâche (mais non nul), dont le resserrement progressif modifie les niveaux eux-mêmes, sans rien changer à leur répartition en systèmes et à leur degré de dégénérescence.

Soient $x_1, x_2, \dots, x_k$, les coordonnées des particules du premier système, $y_1, y_2, \dots, y_l$, celles du second, n_1 et n_2 les degrés des représentations $\mathbf{G}_1$ et $\mathbf{G}_2$, c'est-à-dire l'ordre de dégénérescence des niveaux correspondants. Le premier système occupe un niveau E_1 dont les fonctions propres sont des combinaisons linéaires orthogonales arbitraires de n_1 fonctions de base, c'est-à-dire

$$\psi = \sum_{m=1}^{n_1} q_m \psi_m(x_1, x_2, \dots, x_k).$$

Les « composantes » q_m sont les variables de la représentation $\mathbf{G}_1$, les ψ_m vecteurs de base de l'espace $\mathbf{R}_1$.

De même, le second système occupe un niveau E_2 dont les fonctions propres sont de la forme

$$\varphi = \sum_{\mu=1}^{n_2} q'_\mu \varphi_\mu(y_1, y_2, \dots, y_l).$$

Les q'_μ sont les variables de la représentation $\mathbf{G}_2$, les φ_μ vecteurs de base de $\mathbf{R}_2$.

On sait que, si le couplage est lâche, l'équation de SCHRÖDINGER se sépare presque en deux équations indépendantes, les fonctions propres diffèrent peu des fonctions d'approximation zéro $\Psi = \psi\varphi$, c'est-à-dire des combinaisons linéaires des $n_1 n_2$ fonctions de base $\Psi_{m\mu} = \psi_m \varphi_\mu$. Enfin les niveaux perturbés sont voisins du niveau $E = E_1 + E_2$, dont la dégénérescence serait d'ordre $n_1 \cdot n_2$ pour un couplage nul. Tous ces résultats sont classiques. On a

$$(31, 5) \quad \Psi = \psi\varphi = \sum_{m, \mu} q_m^j q'^j_\mu \psi_m \varphi_\mu = \sum_{m, \mu} Q_{m\mu} \Psi_{m\mu}$$

Les Ψ sont vecteurs d'un espace à $n_1 n_2$ dimensions, qui est encadré par les axes $\Psi_{m\mu}$, et que l'on désigne par le symbole

$$(32, 5) \quad \mathbf{R}_1 \times \mathbf{R}_2;$$

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

c'est le *produit des deux espaces* R_1 et R_2 , dont les coordonnées

$$(31a, 5) \quad Q_{m\mu} = q'_m q''_\mu$$

s'obtiennent en multipliant deux à deux les coordonnées de R_1 par celles de R_2 . Ceci revient en somme à construire un tenseur du second ordre à partir de deux vecteurs. On peut arriver par itération aux tenseurs d'ordre supérieur.

Les composantes $Q_{m\mu}$, subissent, par les opérations du groupe $\mathfrak{G}$, des transformations linéaires formant un groupe G représentation de $\mathfrak{G}$. C'est le *produit des deux représentations* G_1 et G_2 .

$$(32a, 5) \quad G = G_1 \times G_2$$

En effet de

$$\psi_m \rightarrow S\psi_m = \sum_{r=1}^{n_1} \psi_r c_{rm} \quad \text{et} \quad \varphi_\mu \rightarrow S\varphi_\mu = \sum_{\rho=1}^{n_2} \varphi_\rho \gamma_{\rho\mu}$$

on déduit

$$\Psi \rightarrow S\Psi = \sum_{m,\mu} Q_{m\mu} S\Psi_{m\mu} = \sum_{r,\rho} Q'_{r\rho} \Psi_{r\rho}$$

avec

$$(33, 5) \quad Q'_{r\rho} = \sum_{m,\mu=1}^{n_1, n_2} c_{rm} \gamma_{\rho\mu} Q_{m\mu} = \sum_{m,\mu} c_{rm, \rho\mu} Q_{m\mu}$$

transformation dont la matrice s'écrit symboliquement

$$(33a, 5) \quad C = C_1 \times C_2, \quad C = \| c_{rm, \rho\mu} \|, \quad C_1 = \| c_{rm} \|, \quad C_2 = \| \gamma_{\rho\mu} \|^$$

Si G_1 et G_2 sont représentations de $\mathfrak{G}$, il en est de même de G . La vérification est immédiate. *Mais cette représentation n'est généralement pas irréductible quand les deux premières le sont.*

Par conséquent, si nous voulons appliquer le théorème de WIGNER, déterminer en combien de niveaux distincts se séparera E sous l'action des répulsions entre électrons et quel sera le degré de dégénérescence de chacun, il faudra pousser la réduction plus loin. Notre problème physique se trouve donc ramené à un problème purement mathématique : *réduire le produit* $G = G_1 \times G_2$ *en ses constituants irréductibles*. A chaque constituant, à chaque sous-espace invariant de $R_1 \times R_2$, irréductible par rapport à $\mathfrak{G}$, correspond un niveau per-

§ 33. RÉDUCTION DU PRODUIT DE DEUX REPRÉSENTATIONS

turbé, dont le degré de dégénérescence est égal au nombre de dimensions de ce sous-espace.

C. *Réduction du produit de deux représentations. Cas du groupe* $\mathfrak{u}_2$. *Série de* CLEBSCH-GORDAN. — Le problème qui vient d'être posé se résout facilement dans le cas du groupe unitaire unimodulaire $\mathfrak{u}_2$, ou, ce qui revient au même, du groupe des rotations $\mathfrak{D}_3$. La formule de réduction à laquelle on aboutit ne diffère pas essentiellement de ce que les mathématiciens appellent la série de CLEBSCH-GORDAN. Elle s'écrit

$$(34, 5) \quad D_j \times D_{j'} = D_{j+j'} + D_{j+j'-1} + \cdots D_{|j-j'|}$$

Considérons d'abord les rotations ω_z autour de oz . Les matrices $S_j(\omega_z)$ et $S_{j'}(\omega_z)$ sont diagonales et de la forme (3a, 5), l'une contient les éléments $e(-im\omega_z)$, avec $m = j, j-1, \dots, -j$, l'autre les éléments $e(-im'\omega_z)$, avec $m' = j', \dots, -j'$. A l'opération ω_z correspond dans le produit $D_j \times D_{j'}$ une matrice qui reste diagonale d'après (33, 5), et dont les éléments sont les $(2j+1)(2j'+1)$ exponentielles $e[-i(m+m')\omega_z] = \varepsilon^{m+m'}$ ($\varepsilon = e^{-i\omega_z}$); parmi celles-ci $[2(j+j')+1]$ seulement sont distinctes.

On peut les classer symétriquement par rapport à une ligne horizontale contenant les termes d'exposants nuls, les exposants positifs en dessus, les négatifs en dessous et l'on obtient, en supposant $j > j'$ et en écrivant seulement les exposants, qui, sur une même ligne, ont tous même valeur (écrite à droite) :

$j+j'$					$m+m'=j+j'$
$j-1+j'$		$j+j'-1$			$j+j'-1$
$j-2+j'$		$j-1+j'-1$	$j+j'-2$		$j+j'-2$
.....					
$j-2j'+j'$				$j-j'$	$j-j'$
.....					
$-j'+j'$				$j'-j'$	o
.....					
$-(j-2j'+j')$				$-(j-j')$	$-(j-j')$
.....					
$-(j-2+j')$	$-(j-1+j'-1)$	$-(j+j'-2)$			$-(j+j'-2)$
$-(j-1+j')$	$-(j+j'-1)$				$-(j+j'-1)$
$-(j+j')$					$-(j+j')$

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

Il suffit de lire ce tableau par colonnes verticales pour vérifier la formule précédente. Nous nous contenterons ici de cette brève indication, qui n'est pas à proprement parler une démonstration ⁽¹⁾.

Mais (34, 5) est évidemment équivalent à

$$34a, 5) \quad \mathbf{D}_j \times \mathbf{D}_{j'} = \mathbf{D}_{j+j'} + \mathbf{D}_{j-\frac{1}{2}} \times \mathbf{D}_{j'-\frac{1}{2}}.$$

Pour établir cette équation en toute rigueur, il faut décomposer effectivement l'espace $\mathbf{R}_j \times \mathbf{R}_{j'}$ en un sous-espace irréductible $\mathbf{R}_{j+j'}$ où règne la représentation $\mathbf{D}_{j+j'}$ et un autre, réductible $\mathbf{R}_{j-\frac{1}{2}} \times \mathbf{R}_{j'-\frac{1}{2}}$.

Cette décomposition s'obtient en cherchant des vecteurs de base pour $\mathbf{R}_{j+j'}$ (cf. note III).

La formule (34, 5) est la traduction symbolique précise des règles de composition des moments d'impulsion. Elle est, d'après l'expression de H. WEYL, la formule fondamentale de la classification des spectres atomiques, ainsi que de la théorie de la valence chimique.

D. Moment d'impulsion résultant. — Revenons à notre exemple : on réunit deux systèmes à symétrie sphérique, un électron et un ion, l'un dans l'état j correspondant à la représentation $\mathbf{D}_j$ de $\mathfrak{D}_3$, l'autre dans un état j' . Il s'agit de calculer les composantes du moment d'impulsion résultant.

La représentation de $\mathfrak{D}_3$ qui détermine les états du système global est $\mathbf{D}_j \times \mathbf{D}_{j'}$, dans l'espace $\mathbf{R}_j \times \mathbf{R}_{j'}$, avec les variables $Q(mm') = q_m^j q_{m'}^{j'}$, q_m^j et $q_{m'}^{j'}$ étant de la forme (8c, 5) (p. 116).

D'après (19a, 5) et (20, 5), la composante sur un axe donné du moment résultant, que nous désignerons par M , s'obtient en écrivant les équations de la transformation infinitésimale des variables $Q(mm')$ induite par une rotation $d\theta$ autour de cet axe :

$$dQ(mm') = -\frac{1}{i} \sum_{m, m'} M_{mm'; m, m'} Q_{(m, m')} d\theta$$

Mais

$$\begin{aligned} dQ_{(m, m')} &= dq_m^j q_{m'}^{j'} + q_m^j dq_{m'}^{j'} \\ &= -\frac{1}{i} \left[\sum_{m_1} M_{mm_1}^{(j)} q_{m_1}^j q_{m'}^{j'} + q_m^j \sum_{m'_1} M_{m'm'_1}^{(j')} q_{m'}^{j'} \right] d\theta \end{aligned}$$

⁽¹⁾ On peut la compléter à l'aide des théorèmes sur les caractères (§ 24 B).

c'est-à-dire

$$(35, 5) \quad \mathbf{M}_{mm'; m, m'} = \mathbf{M}_{m m'}^{(j)} \delta_{m' m'} + \delta_{m m'} \mathbf{M}_{m' m'}^{(j')},$$

ou, en employant la notation définie par (33a, 5),

$$(35a, 5) \quad \mathbf{M} = (\mathbf{M}^{(j)} \times \mathbf{1}) + (\mathbf{1} \times \mathbf{M}^{(j')}),$$

équation qui exprime l'additivité des moments.

Les propriétés du moment d'impulsion se préciseront dans la suite ainsi que le modèle vectoriel de l'atome. Il faudra, pour cela, introduire les actions mutuelles entre les deux systèmes partiels et réduire suivant (34, 5) la représentation $\mathbf{D}_j \times \mathbf{D}_{j'}$, de manière à séparer les niveaux primitivement confondus.

E. *Atome d'hélium, sans spin.* — Considérons d'abord deux électrons gravitant autour d'un noyau. Si l'on néglige leurs actions mutuelles et si l'on ne tient pas compte de leur spin, leurs états sont décrits, d'après la théorie de SCHRÖDINGER, par des fonctions d'onde $\psi_{nl}^{(m)}$ et $\psi_{n'l'}^{(m')}$ du type (1, 5).

Le nombre entier l joue ici le rôle de j et les valeurs $l = 0, 1, 2, \dots$ correspondent à ce que l'on appelle les états $s, p, d, \dots$ de l'électron. Les fonctions d'onde du système global sont, à l'approximation zéro où l'on néglige les répulsions entre électrons, des combinaisons linéaires des produits $\psi_{nl}^{(m)} \cdot \psi_{n'l'}^{(m')}$, dont les coefficients sont les variables de la représentation $\mathbf{D}_l \times \mathbf{D}_{l'}$. Les niveaux $E = E_{nl} + E_{n'l'}$ ne dépendent ni de m , ni de m' .

Si l'on introduit la répulsion de Coulomb, il faut réduire la représentation $\mathbf{D}_l \times \mathbf{D}_{l'}$ en ses constituants irréductibles d'après la formule (34, 5). A chacun de ces constituants correspond un niveau $E_{mn'L}$ et un opérateur moment d'impulsion $\mathbf{M}^{(L)}$ (où $L = l + l', l + l' - 1, \dots, |l - l'|$), c'est-à-dire un état bien défini de l'atome, L est le nombre de quanta azimutal total.

Pour figurer géométriquement cette décomposition en $2l' + 1$ états distincts ($l' < l$), on attribue à chaque électron un moment d'impulsion égal à $\frac{lh}{2\pi}$, c'est-à-dire un vecteur $\vec{M}^{(l)} = \vec{l}$ et l'on compose les deux vecteurs $\vec{l}$ et $\vec{l'}$ en admettant qu'ils peuvent prendre toutes les orienta-

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

tions relatives qui donnent un vecteur résultant entier : quand $L = l + l'$ les deux vecteurs sont parallèles, quand $L = l - l'$ ils sont opposés.

On voit sur cet exemple simple que l'équation (34, 5) est bien la base exacte du modèle vectoriel de l'atome. D'ailleurs toutes les formules depuis (20, 5) jusqu'à (27, 5) restent valables à condition de remplacer j par le nombre entier L ; en particulier $(M^{(L)})^2 = L(L + 1)$ et non pas L^2 . On désigne les états $L = 0, 1, 2, \dots$ de l'atome total par les symboles S, P, D,...

Précisons sur des exemples : 1° Deux électrons s ; $l = l' = 0$; $\mathbf{D}_0 \times \mathbf{D}_0 = \mathbf{D}_0$; l'atome est dans un état S (état normal de l'hélium).

2° Un électron s et un électron p ou $d \dots$; $\mathbf{D}_0 \times \mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_1$; $\mathbf{D}_0 \times \mathbf{D}_2 = \mathbf{D}_2 \dots$ l'atome est dans un état P ou D...

3° Deux électrons p ; $l = l' = 1$; $\mathbf{D}_1 \times \mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_2 + \mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_0$.

Leur répulsion mutuelle sépare un terme unique en trois niveaux S, P et D.

Ces règles sont générales, les atomes les plus complexes peuvent se construire, ainsi de proche en proche; l'introduction de nombres demi-entiers j ne change rien d'essentiel, il faut remplacer la lettre L par J (§ 34).

Une remarque importante : toutes les fois que l'on accouple deux systèmes dont le premier, si complexe soit-il, est dans un état $j = 0$ et l'autre dans un état j' , on a toujours, d'après (34,5), *un seul état résultant*, $J = j'$. Ainsi s'explique la simplicité des spectres des métaux alcalins, du moins tant que l'on fait abstraction du spin.

§ 34. LE SPIN DE L'ÉLECTRON. — A. *Hypothèse d'Uhlenbeck et Goudsmit*. — La théorie de SCHRÖDINGER n'utilise, pour chaque électron, que les trois nombres quantiques entiers n, l et m (cf. § 29). D'autre part nous avons été conduits par l'étude du phénomène de ZEEMAN anomal, à faire intervenir des nombres j demi-entiers, qui jouent un rôle analogue aux nombres l et qui correspondent aux représentations de degré impair du groupe $\mathfrak{D}_3$. Il est donc nécessaire d'introduire un quatrième nombre quantique, afin de compléter les hypothèses de la mécanique ondulatoire et d'établir un lien entre l et j .

Laissons nous guider, comme fit Sommerfeld, par l'étude expérimentale des spectres des métaux alcalins. Nous venons de voir, à la fin du paragraphe précédent, que les atomes de ces corps sont constitués par des couches électroniques complètes, pour lesquelles j est nul,

et par un électron périphérique unique, dont l'état est défini par le nombre de quanta total n et le nombre azimutal l jouant ici le rôle de j' : dans ces conditions, la formule (34, 5) nous apprend que les niveaux résultant du couplage doivent être simples. Or l'expérience nous apprend qu'ils sont doubles (raies D). Il en résulte que les deux états du doublet ainsi formé doivent se distinguer par un quatrième nombre quantique et que ce nombre *ne peut prendre que deux valeurs distinctes*. Nous prévoyons que ces valeurs ne sont probablement pas entières : en effet, le phénomène de ZEEMAN des alcalins est anomal, les termes spectraux se divisent dans le champ magnétique en un nombre de composantes $(2j + 1)$, qui est pair ; j est donc demi-entier. Enfin, les nombres l sont connus par l'étude des séries et les règles de sélection : l'expérience montre que l'on a toujours $j = l \pm \frac{1}{2}$.

Par conséquent, les deux états de l'électron qui forment le doublet se distinguent par le nombre quantique $s = \pm \frac{1}{2}$, avec $j = l + s$.

Dans les spectres plus complexes, où interviennent plusieurs électrons, comme chez les alcalino-terreux, ces hypothèses, jointes au modèle vectoriel, permirent de débrouiller les faits. Ce travail fut l'œuvre de SOMMERFELD (1920-1923).

En 1923, LANDÉ, découvrit, par la discussion précise des résultats empiriques, une relation remarquable entre le facteur de décomposition g et les nombres J , L , et S qui, dans les atomes à plusieurs électrons, remplacent j , l et s . Elle s'écrit dans le cas des alcalins

$$(36, 5) \quad g = \frac{2j + 1}{2l + 1}.$$

L'interprétation théorique de ces résultats resta assez confuse jusqu'en 1925 : UHLENBECK et GOUDSMIT eurent alors l'idée de les rapprocher des phénomènes d'un tout autre ordre, des *effets gyromagnétiques*, et en découvrirent ainsi la clef.

EINSTEIN et de HAAS avaient mesuré le moment d'impulsion que reçoit un corps ferro-magnétique dont on renverse brusquement l'aimantation ⁽¹⁾ ; BARNETT avait étudié l'effet inverse, l'aimantation créée par rotation. Ces expériences perfectionnées à plusieurs reprises

(1) Un effet analogue s'observe facilement quand on retourne brusquement un gyrostat.

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

avaient montré que la formule (29, 5) reliant le moment d'impulsion de l'atome L_z à son moment magnétique $\mathbb{M}_z$ — et qui a son origine théorique dans l'hypothèse des *orbites* électroniques — ne s'applique pas aux porteurs de moment des substances ferro-magnétiques : il faut, pour ces corps, multiplier le second membre de cette équation par le facteur $g = 2$, d'où

$$(29a, 5) \quad \mathbb{M}_z = L_z \frac{e}{m_0 c}.$$

Il suffit, dans (36, 5), de faire $l = 0, j = \frac{1}{2}$ pour retrouver ce nombre ⁽¹⁾.

Cet ensemble de faits suggère avec force les hypothèses suivantes, que nous exprimerons sous la forme concrète du modèle vectoriel :

Le nombre quantique s se rapporte à un quatrième et dernier degré de liberté de l'électron et celui-ci ne peut être qu'un degré de liberté de rotation. L'électron possède donc un moment de pivotement ou *spin*, dont la projection sur un axe donné oz ne peut prendre que les valeurs

$$(37, 5) \quad L_z = \pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}, \quad \mathbb{M}_z = s = \pm \frac{1}{2}.$$

Le moment magnétique correspondant est donné par (29a, 5). On a donc

$$(37a, 5) \quad \mathbb{M}_z = \pm \frac{e}{2m_0 c} \frac{h}{2\pi}.$$

Il est égal comme le montrent (29, 5) et (26, 5), au moment d'une trajectoire $p(l = m = 1)$, c'est-à-dire à un magnéton de BOHR ⁽²⁾. Le rapport du moment magnétique au moment d'impulsion est deux fois plus grand pour le spin que pour les trajectoires.

Enfin, comme l'écart énergétique des composantes des doublets et multiplets est toujours petit, l'équation séculaire de SCHRÖDINGER représente une bonne approximation : les actions dynamiques du spin — réaction sur l'orbite ou sur le spin d'un autre électron — peuvent être considérées comme des perturbations du premier ordre ⁽³⁾.

(1) Dans des expériences plus récentes SUCKSMITH parvint à mesurer directement par des expériences gyromagnétiques le facteur g de LANDÉ pour certains ions paramagnétiques et à retrouver le nombre spectroscopique.

(2) Conformément au principe de correspondance, on retrouve en théorie électromagnétique classique la formule (29, 5) pour une charge électrique décrivant une orbite et (29a, 5) pour une sphère électrisée tournant sur elle-même.

(3) Cette dernière hypothèse est justifiée par les images classiques. Les forces magnétiques provenant du pivotement sont petites par rapport aux forces électrostatiques.

B. *Traduction en théorie quantique* (PAULI). — Considérons un système à un seul électron : la fonction d'onde de SCHRÖDINGER $\psi(x, y, z)$ doit être remplacée par une fonction de quatre variables $\psi(x, y, z, s)$ où s ne peut prendre que les valeurs $\pm \frac{1}{2}$.

Si nous savons exactement comment est orienté le spin, ce qui exige l'emploi d'un champ magnétique pour définir une direction privilégiée de l'espace oz (expérience de STERN et GERLACH), nous pouvons fixer la valeur de s . Mais en général, si la symétrie sphérique est conservée, les deux valeurs de s sont possibles, chacune avec une certaine probabilité. Il faut donc utiliser simultanément deux fonctions,

$$\psi_1(x) = \psi\left(x, y, z + \frac{1}{2}\right) \text{ et } \psi_2(x) = \psi\left(x, y, z - \frac{1}{2}\right), \text{ où } \overline{\psi_1}\psi_1 d\tau \text{ et } \overline{\psi_2}\psi_2 d\tau$$

représentent les probabilités respectives des deux valeurs de s dans l'élément de volume $d\tau = dx dy dz$. Ces deux fonctions peuvent être considérées comme les deux composantes d'un vecteur dans un espace à deux dimensions $\mathbf{R}_s$ ou *espace des spins*. L'état d'un système atomique à un électron est alors représenté par un vecteur

$$(38, 5) \quad \psi = \psi_1(x, y, z)u_1 + \psi_2(x, y, z)u_2.$$

u_1 et u_2 sont deux vecteurs-unité orthogonaux ; à chacun d'eux correspond un état de pivotement bien déterminé : *ce sont les fonctions de spin pures*. Dire qu'elles sont orthogonales signifie simplement qu'un électron ne peut se trouver effectivement à la fois dans les états de spin $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$:

$$u_1\left(-\frac{1}{2}\right) = 0, \quad u_2\left(+\frac{1}{2}\right) = 0; \quad u_1\left(-\frac{1}{2}\right)u_2\left(-\frac{1}{2}\right) + u_1\left(+\frac{1}{2}\right)u_2\left(+\frac{1}{2}\right) = 0.$$

Reportons-nous aux définitions (31, 5) à (32 a, 5) des produits de deux espaces et de deux représentations : nous voyons que *l'espace des fonctions ψ , c'est-à-dire l'espace total des états, compte tenu du spin, est le produit $\mathbf{R}_s \times \mathbf{R}$* . C'est tout ce qu'exprime la formule (38, 5) et c'est le point de départ de la théorie du spin.

Il reste à préciser par une hypothèse la manière dont se comportent les vecteurs de l'espace $\mathbf{R}_s$ pendant une rotation du système : nous admettrons que les rotations de l'espace ordinaire induisent dans

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

l'espace R_s des transformations qui constituent une représentation irréductible D_j du groupe $\mathfrak{D}_3$,

Cette hypothèse est si naturelle qu'il semble difficile d'y échapper : en effet l'espace R_s est à deux dimensions ; donc si la représentation D_j était réductible, elle se décomposerait en deux représentations à une dimension, qui ne nous apprendraient rien.

Comme l'espace R_j où règne D_j est à $2j + 1$ dimensions, j est ici égal à $\frac{1}{2}$ et le groupe $\mathfrak{D}_3$ induit dans l'espace $R_s \times R$ la représentation $D_{\frac{1}{2}} \times D$.

C. *Applications.* — Il ne reste plus qu'à tirer les conséquences de ce résultat.

1° Soit un atome alcalin. Négligeons le spin ; la théorie de SCHRÖDINGER s'applique : le niveau E_m et l'état d'impulsion sont définis par le nombre entier l et la représentation irréductible D_l de $\mathfrak{D}_3$.

Introduisons le spin et les perturbations qu'il apporte. Au niveau E_m correspond maintenant la représentation $D_{\frac{1}{2}} \times D_l$, qui se réduit suivant (39, 5) :

$$(39, 5) \quad D_{\frac{1}{2}} \times D_l = \sum D_j = D_{l + \frac{1}{2}} + D_{l - \frac{1}{2}}.$$

Nous obtenons un dédoublement des niveaux avec les deux nombres de quanta internes $j = l + \frac{1}{2}$ $j' = l - \frac{1}{2}$.

2° Imposons à cet atome une rotation infinitésimale ρ . Celle-ci induit dans l'espace représentatif $R_{\frac{1}{2}} \times R_l$ une transformation linéaire infinitésimale, dont la matrice M représente la composante du moment d'impulsion total suivant l'axe de rotation. D'après (35a, 5), on a

$$(39b, 5) \quad \vec{M} = (\vec{M}^{(\frac{1}{2})} \times \mathbf{1}) + (\mathbf{1} \times \vec{M}^{(l)})$$

Le moment M est la somme du moment orbital $\vec{M}^{(l)}$ et du moment de spin $\vec{M}^{(\frac{1}{2})}$. Le premier peut être défini par (18, 2) (au facteur $\frac{h}{2\pi}$ près), mais la définition du second n'est possible qu'à l'aide de la théorie du groupe des rotations, utilisée de façon plus ou moins explicite.

3° Les composantes du moment de spin $\vec{M}^{(1)}_{\frac{1}{2}}$ sur les trois axes cartésiens sont données par les formules de PAULI.

Seul $M_z^{(1)}$ se trouve sous forme diagonale avec les valeurs propres $\pm \frac{1}{2}$. Ce sont les deux valeurs observables du moment de spin projeté sur une direction privilégiée de l'espace oz . Si celui-ci est déterminé, $M_x^{(1)}$, $M_y^{(1)}$, ne peuvent pas l'être car ce sont des matrices non diagonales.

D. *Atomes complexes.* — Ces résultats se généralisent à un atome où r électrons interviennent dans l'émission des raies : il suffit de le construire par liaison successive de ces divers électrons.

Négligeons d'abord les perturbations mutuelles, supposons le premier électron dans l'état orbital l_1 le deuxième dans l'état l_2 , ..., les fonctions d'ondes sont de la forme $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_r, y_r, z_r; s_1, s_2, \dots, s_r)$ ⁽¹⁾ et à chaque représentation du groupe $\mathcal{D}_3$:

$$D = D_{l_1} \times D_{l_2} \times \dots \times D_{l_r} \times D_{\frac{1}{2}} \times D_{\frac{1}{2}} \dots$$

correspond un état, un système de niveaux non perturbés $(2l_1 + 1) \dots (2l_r + 1)$. 2^r fois dégénérés.

Introduisons les répulsions électrostatiques et les actions de spin : chacun de ces niveaux se sépare en autant de termes distincts que D contient de représentations irréductibles D_j .

(1) A l'approximation zéro, les fonctions d'ondes ψ_i et ψ_j de (38,5) se calculent par la théorie scalaire de Schrödinger et sont de la forme (1,5), mais convenablement normées. Il en résulte que, dans un atome à r électrons, ψ s'écrit à la même approximation (les indices supérieurs désignant les électrons)

$$(a) \quad \psi(x_1, \dots, x_r) = \sum_{i, k, \dots, l} \psi_i^{(1)} \psi_k^{(2)} \dots \psi_l^{(r)} u_i^{(1)} u_k^{(2)} \dots u_l^{(r)};$$

les indices $i, k, \dots, l$ ne pouvant prendre que les valeurs 1 et 2 correspondant respectivement à

$$s = +\frac{1}{2} \quad \text{et} \quad s = -\frac{1}{2}.$$

Les interactions entre électrons fondent en une fonction unique chaque produit des fonctions d'espace individuelles et l'on a

$$(b) \quad \psi(x_1, \dots, x_r) = \sum_{i, k, \dots, l} \psi_{ik\dots l}(x_1, \dots, x_r) u_i^{(1)} u_k^{(2)} \dots u_l^{(r)}.$$

Si les perturbations dues aux spins sont faibles $\psi_{ik\dots l}$ se calcule encore en principe à l'aide de la théorie scalaire (avec les répulsions de Coulomb seules).

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

La réduction se fait de proche en proche. Mais dans la pratique, il faut tenir compte de l'ordre de grandeur des diverses perturbations, qui peut varier d'un atome à l'autre.

En général, *lorsque les termes se classent normalement*, les répulsions de Coulomb jouent le rôle essentiel, puis viennent les actions mutuelles entre les spins, et enfin la réaction de l'ensemble des spins sur l'ensemble des orbites. C'est le *couplage de Russell-Saunders* :

On réduit d'abord la représentation

$$D_{l_1} \times D_{l_2} \cdots \times D_{l_r} = \sum D_L,$$

ce qui donne autant de termes qu'il y a de nombres L possibles : L est le nombre azimutal total ; aux valeurs $L = 0, 1, 2, \dots$ correspondent les états S. P. D... de l'atome.

Ensuite se fait la réduction de

$$D_{\frac{1}{2}} \times D_{\frac{1}{2}} \cdots \times D_{\frac{1}{2}} = \sum D_S.$$

A chaque nombre S correspond un état global de spin ; ainsi, par exemple,

$$(40, 5) \quad \begin{cases} D_{\frac{1}{2}} \times D_{\frac{1}{2}} = D_1 + D_0 \\ D_{\frac{1}{2}} \times D_{\frac{1}{2}} \times D_{\frac{1}{2}} = D_1 \times D_{\frac{1}{2}} + D_0 \times D_{\frac{1}{2}} = D_{\frac{3}{2}} + D_{\frac{1}{2}} + D_{\frac{1}{2}} \end{cases}$$

S est le nombre quantique de spin total.

Enfin, lorsque l'on connaît S et L , on réduit

$$(41, 5) \quad D_S \times D_L = \sum D_J \quad J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|.$$

J est le nombre de quanta d'impulsion total.

Il est facile de traduire ces résultats en langage vectoriel : composition des moments orbitaux en un moment unique, puis composition des vecteurs de spin et enfin couplage de $\vec{S}$ et $\vec{L}$.

C'est ce dernier couplage qui engendre les *multipléts*, car il est énergétiquement le plus faible. La multiplicité d'un niveau est d'après (41, 5) $2S + 1$ si $L \geq S$, $2L + 1$ si $L < S$, 1 si $L = 0$ (simplets, états S).

Les exemples (40, 5) montrent que les nombres S sont entiers ou demi-entiers, les multiplicités $2S + 1$ impaires ou paires, suivant que

le nombre r des électrons est pair ou impair : les alcalins donnent des doublets, les alcalinoterreux des simplets et des triplets, etc.

Il existe dans certains atomes d'autres modes de couplage, en particulier le couplage $j. j$, où le spin de chaque électron réagit d'abord sur son orbite pour donner un moment d'impulsion résultant j ; les moments j des diverses orbites s'accouplent ensuite suivant l'équation

$$\mathbf{D}_{j_1} \times \mathbf{D}_{j_2} \times \dots \times \mathbf{D}_{j_r} = \sum \mathbf{D}_j.$$

§ 35. RÈGLES DE SÉLECTION. — Ces règles sont classiques. Quelques mots suffiront pour montrer avec quelle simplicité on les retrouve par les méthodes de la théorie des groupes. Nous nous bornerons au cas des atomes.

Le rayonnement est déterminé en général ⁽¹⁾ par le moment électrique $\vec{\mu}$, qui est un vecteur de l'espace ordinaire. Sa nature vectorielle se manifeste par deux caractères : 1° il possède trois composantes μ_x , μ_y , μ_z , ou, pour plus de commodité,

$$\mu_p = \mu_x + i\mu_y, \quad \mu_q = \mu_x - i\mu_y \quad \text{et} \quad \mu_z;$$

2° lorsqu'on fait subir au système une rotation s , ces composantes subissent la même transformation linéaire que les coordonnées d'un point, $x + iy$, $x - iy$, z , c'est-à-dire une des transformations du groupe D_1 (cf § 30 A et B).

Le moment $\vec{\mu}$, ou plutôt ses composantes apparaissent en mécanique quantique comme des opérateurs appliqués aux fonctions d'ondes. Supposons l'espace R des états décomposé en sous-espaces R_j à $(2j + 1)$ dimensions, invariants et irréductibles par rapport au groupe des rotations. Chacun de ces sous-espaces est encadré par des « axes orthogonaux » ψ_{jm} formant au total un système complet, avec $m = j$, $j - 1, \dots, -j$ (cf § 30B et (3 a, 5)). Dans ce système, chaque composante de $\vec{\mu}$ est représentée par une matrice définie par les équations (25, 1), qui s'écrivent ici

$$(42, 5) \quad \mu_p \psi_{jm} = \sum_{j'm'} \psi_{j'm'} (\mu_p)_{j'm', jm}; \quad \mu_q \psi_{jm} = \dots; \quad \mu_z \psi_{jm} = \dots$$

(1) Nous faisons abstraction ici, comme au § 12, du rayonnement des pôles d'ordre supérieur (quadrupôles, etc.).

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

Chacune des constantes, $(\mu_z)_{jm, j'm'}$, par exemple, élevée au carré, est proportionnelle à la probabilité de transition de l'état jm à l'état $j'm'$ et à l'intensité de la raie spectrale correspondante (polarisée parallèlement à oz).

En l'absence de champ magnétique, les niveaux ne dépendent pas de m . On peut donc supprimer cet indice et chercher seulement les règles de sélection pour les transitions $j \rightarrow j'$.

Faisons subir au système une rotation s . Les premiers membres des trois équations (42, 5) sont les produits d'une composante d'un vecteur $\vec{\mu}$ de l'espace à trois dimensions R_1 par une composante d'un vecteur de l'espace R_j à $(2j + 1)$ dimensions. Ce sont donc des composantes d'un vecteur dans l'espace $R_1 \times R_j$: les rotations s le transforment suivant $D_1 \times D_j$ qui se réduit d'après la formule (34, 5) :

$$D_1 \times D_j = D_{j+1} + D_j + D_{j-1}.$$

Le second membre des équations (42, 5), où les éléments de matrice sont des constantes, est une somme de termes qui se transforment comme les composantes des vecteurs des espaces $R_{j'}$, ... c'est-à-dire suivant $D_{j'}$, ..., avec $j' = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

Comme les deux membres doivent se transformer de la même façon sous l'influence d'une rotation s , tous les termes du second membre sont nuls, sauf ceux pour lesquels $j' = j + 1, j, \text{ ou } j - 1$.

On a donc la règle de sélection suivante, où la flèche indique les transitions possibles,

$$(43, 5) \quad j \rightarrow j - 1, j, j + 1.$$

Dans le cas où $j = 0$, $D_1 \times D_0 = D_1$: la seule transition possible est $j = 0 \rightarrow j = 1$; $0 \rightarrow 0$ ne se produit jamais.

On trouve par la même méthode les règles de sélection relatives aux transitions du nombre magnétique m en présence d'un champ. Seules sont permises les opérations du groupe $\mathfrak{D}_2$, rotations autour de oz d'un angle arbitraire ω : μ_p est alors multiplié par $e(i\omega)$, ψ_{jm} par $e(-im\omega)$, $\psi_{j'm'}$ par $e(-im'\omega)$ ⁽¹⁾. On a donc après rotation, quel que soit ω ,

$$\mu_p \psi_{jm} e(-i\omega(m - 1)) = \sum_{j'm'} \psi_{j'm'} e(-im'\omega) (\mu_p)_{jm, j'm'}.$$

(1) Pour le signe —, voir § 29 équation (3, 5).

Tous les termes de la somme du second membre sont donc nuls, sauf ceux pour lesquels $m' = m - 1$. Par un raisonnement analogue, sur μ_q et μ_z , on obtient finalement la règle de sélection suivante : seules sont permises les transitions

$$(44, 5) \quad m \rightarrow m - 1, m, m + 1.$$

La première et la dernière donnent de la lumière circulaire polarisée dans le plan des xy avec des sens de gyration inverses, la transition $m \rightarrow m$ produit de la lumière rectiligne parallèle à l'axe des z .

§ 36. — SIGNATURE OU CARACTÈRE DE MIRAGE. RÈGLES DE SÉLECTION APPROCHÉES. — La symétrie sphérique des atomes n'est pas épuisée par le groupe des rotations. Elle admet en outre des mirages, qui se réduisent aux rotations combinées à l'opération unique de « symétrie par rapport au centre », ou inversion des axes.

$$x' = -x \quad y' = -y \quad z' = -z.$$

Nous représenterons celle-ci par le symbole z ; elle satisfait à l'équation

$$z^2 = I.$$

Cette opération, qui commute avec toutes les rotations, étend le groupe $\mathfrak{D}_3$ de ces dernières en un groupe $\mathfrak{D}_3'$. Dans les représentations, elle ne peut figurer, d'après l'équation précédente, que sous forme de matrice diagonale contenant soit les nombres $+1$, soit -1 : les fonctions propres ou vecteurs de base sont multipliées lors d'un renversement des axes par le facteur $\delta = \pm 1$. C'est ce facteur δ , que l'on appelle la *signature*, ou le *caractère de mirage* de la représentation.

Le caractère de mirage d'une fonction d'ondes $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, \dots; s_1, s_2, \dots)$ ne dépend que des coordonnées spatiales des électrons et nullement de leur spin s . Ce dernier se comporte en effet comme un *vecteur axial* (moment d'impulsion, moment magnétique), dont les composantes restent invariantes lors d'une inversion des axes. L'opérateur z n'agit donc nullement sur les vecteurs de l'espace $\mathbf{R}_s$, mais sur ceux de l'espace $\mathbf{R}$.

Dans les problèmes à un seul électron, les fonctions d'ondes spatiales $[\psi_1 \text{ et } \psi_2 \text{ de } (38,5)]$ sont, d'après (1,5) des polynômes homogènes et de degré l en x, y et z , l étant le nombre azimutal : l'inversion des axes

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

les multiplie par $(-1)^l$. Les termes spatiaux ont donc alternativement les caractères de mirage $\delta = +1$ et $\delta = -1$, ils sont *positifs* ou *pairs*, *négatifs* ou *impairs*, dans l'ordre $s_+, p_-, d_+, f_- \dots$, qui se rencontre le plus souvent, même dans les atomes plus complexes. Cet ordre caractérise ce que les spectroscopistes appellent les termes *normaux*, ou *non accentués*.

Le caractère de mirage des états d'un atome à f électrons peut être calculé *a priori* toutes les fois que l'on peut assigner à chaque électron un nombre azimutal l bien déterminé, en particulier dans le cas du couplage de Russel et Saunders. Les fonctions propres d'approximation zéro sont alors les produits $\psi_1 \psi_2 \dots \psi_f$ des fonctions d'ondes individuelles et leur caractère de mirage est

$$(45, 5) \quad \delta = (-1)^{l_1 + l_2 + \dots + l_f}.$$

Du couplage des électrons résulte une perturbation, qui peut être considérable, mais respecte toujours la symétrie sphérique de l'atome et, par conséquent, ne change rien ni aux représentations du groupe $\mathfrak{D}'_3$, ni à la signature δ , qui conserve sa valeur (45,5).

Dans l'atome d'hélium, le premier électron est généralement dans l'état s ($l = 0$) et δ est entièrement déterminé par le nombre quantique $l = L$ du second : les termes sont normaux.

Il n'en est pas toujours ainsi ; considérons par exemple les atomes contenant deux électrons dans leur couche la plus superficielle ⁽¹⁾ et supposons que ceux-ci soient tous deux dans l'état p ($l = 1$). La formule $\mathbf{D}_1 \times \mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_0 + \mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_2$ montre qu'il peut en résulter trois sortes d'états : les états S ($L = 0$), P ($L = 1$), D ($L = 2$). Ces trois sortes de termes sont connus dans l'atome Mg : ce sont des termes *accentués*, ils ont tous le même caractère de mirage

$$\delta = (-1)^{l_1 + l_2} = (-1)^2 = 1.$$

C'est une règle de sélection, découverte empiriquement par Laporte, Russel et Saudners, qui manifeste l'importance *expérimentale* de la signature δ :

Les composantes du moment électrique $\vec{\mu}$, comme celles de tout vecteur polaire, changent de signe au moment d'un renversement des

(1) Les couches saturées donnent nécessairement une contribution nulle au nombre azimutal total L : c'est une conséquence du principe de Pauli.

axes : les rotations induisent dans l'espace ordinaire les transformations du groupe D_1 avec la signature $\delta = -1$.

Reprenons les équations (42, 5), en remplaçant les indices j et m par $l_1, l_2 \dots l_f$; faisons subir au système l'opération κ : μ_p change de signe, $\psi_{l_1 l_2 \dots l_f}$ est multiplié par $\delta = (-1)^{l_1 + l_2 + \dots + l_f}$ et $\psi_{l'_1 l'_2 \dots l'_f}$ par $\delta' = (-1)^{l'_1 + l'_2 + \dots + l'_f}$. Comme les éléments de matrice $(\mu_p)_{l_1 \dots l_f, l'_1 \dots l'_f}$ sont des constantes, on doit avoir

$$(46, 5) \quad \delta' = -\delta.$$

Par conséquent : la somme des nombres de quanta azimutaux $l_1 + l_2 + \dots + l_f$ ne peut changer lors d'une transition que d'un nombre impair. (Règle de sélection de LAPORTE).

B. — Les règles de sélection des nombres L et S s'obtiennent, comme celles de j , en considérant le groupe des rotations, mais elles n'ont qu'une validité approchée.

L'opérateur moment électrique μ_p, μ_q, μ_z ne modifie que la partie spatiale des fonctions d'onde ($\psi_{ik\dots l}$ de la formule (b), note (I), p. 143), sans agir sur les fonctions de spin pures ($u_i^{(1)} u_k^{(2)} \dots$). Lorsque les perturbations dues au spin sont faibles et que l'écart entre les composantes des multiplets est petit, ces fonctions ψ se calculent par la théorie scalaire de Schrödinger et possèdent un nombre azimutal total L, les fonctions de spin un nombre total S bien déterminés. Par conséquent, lorsqu'on établit les développements (42,5) des composantes du moment électrique, les fonctions de spin pures sont les mêmes dans les deux membres de chaque équation et les développements des seconds membres se font uniquement suivant les fonctions propres d'espace $\psi_{ik\dots l}$. Un raisonnement identique à celui du paragraphe précédent aboutit alors aux règles :

$$(47, 5) \quad \begin{array}{l} L \rightarrow L + 1, \quad L, \quad L - 1 \\ S \rightarrow S. \end{array}$$

L'inversion des axes interdit en outre la transition $L \rightarrow L$.

Ces lois sont la base de la classification des raies en série. Dans le cas des atomes à un électron, elles s'obtiennent directement par la théorie des fonctions sphériques.

Mais, tandis que les règles (43,5), (44,5) et (46,5) sont rigoureuses,

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

celles-ci ne sont qu'approchées et cessent d'être valables dès que les perturbations de spin estompent les vecteurs $\vec{L}$ et $\vec{S}$. En fait, il en existe de nombreuses exceptions dans les atomes lourds, où les séries disparaissent presque entièrement.

§ 37. — EFFET STARK. EFFET ZEEMAN ANOMAL. INTENSITÉ DES COMPOSANTES D'UNE RAIE. FACTEUR DE DÉCOMPOSITION DE LANDÉ. EFFET PASCHEN BACK. — Les résultats obtenus à la fin de la note III (p. 166) permettent de compléter sur certains points la théorie de l'effet Zeeman (§ 32) et de dire quelques mots de l'effet Stark.

A. — Du point de vue de la théorie des groupes, la différence essentielle entre les deux phénomènes provient des symétries différentes des champs magnétique et électrique. La première est celle d'un cylindre tournant : elle admet seulement le groupe *abélien* formé par les rotations $\mathfrak{D}_2$ autour du champ et un mirage sur un plan normal au champ. La seconde est celle d'un cône de révolution, qui admet le groupe *non abélien* $\mathfrak{D}'_2$ des rotations et mirages, dont $\mathfrak{D}_2$ n'est qu'un sous-groupe. Il suffit de se reporter aux §§ 27 B et 28 pour comprendre que, si le champ magnétique dissocie un niveau dégénéré, correspondant à la représentation irréductible D_j du groupe $\mathfrak{D}_3$ en $(2j + 1)$ composantes ($m = j, j - 1, \dots, -j$), la décomposition dans le champ électrique est moins complète : les deux valeurs $\pm m$ du nombre de quanta magnétique (ou plutôt électrique) se rapportent à un niveau unique, que la perturbation électrique ne peut dédoubler (dégénérescence essentielle). Seul le niveau $m = 0$ comprend deux termes, l'un positif, l'autre négatif avec les caractères de mirage $+1$ et -1 (cf. § 28). Au total, la décomposition par effet Stark comporte $j + 1$ termes distincts.

Cette décomposition est d'ailleurs généralement du second ordre : sauf dégénérescence accidentelle (cas de l'hydrogène), le développement de la perturbation commence par des termes proportionnels au carré du champ. En effet, la fonction perturbatrice s'écrit :

$$\lambda W = - E_z \mu_z,$$

E_z et μ_z étant respectivement le champ et la projection du moment électrique sur ce dernier, $\sum e_i z_i$. Les éléments principaux de la matrice

de perturbation sont les produits scalaires $E_z(\psi_M^{(J)}, \mu_z \psi_{M'}^{(J)})$ qui sont tous nuls, parce que les $\psi_M^{(J)}$ ont tous, pour J donné, même caractère de mirage et que celui-ci est inversé par l'opérateur μ_z ⁽¹⁾.

Les règles de sélection (43,5) et (44,5) restent exactes, mais (47,5) n'est plus valable dès que le champ électrique est assez fort pour que les fonctions propres diffèrent sensiblement de leur approximation d'ordre zéro et reflètent la nouvelle symétrie du milieu. La règle de Laporte n'est pas modifiée par un champ magnétique, vecteur axial, qui n'agit pas sur les caractères de mirage ; mais elle ne se vérifie plus dans un champ électrique intense, vecteur polaire.

B. — Revenons aux développements (42,5) des composantes du moment électrique. Les premiers membres de ces formules sont les produits des composantes de deux vecteurs : d'abord μ_p, μ_q , et μ_z , qui se transforment, pendant une rotation, comme $x + iy, x - iy, z$, c'est-à-dire comme les variables de base de la représentation D_1 , ou plus précisément (cf. § 30, p. 117), comme $q_{-1}^{(1)}, -q_1^{(1)}$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}q_0^{(1)}$; ensuite, les fonctions ψ_{jm} qui se transforment comme les $q_m^{(j)}$. Aux seconds membres, les constantes, que nous écrirons en changeant les indices $(\mu)_{JM, jm}$, sont multipliées par les fonctions ψ_{JM} , qui se transforment comme les variables de base des représentations D_J .

Les équations (42,5) s'écrivent donc exactement comme la relation (11) de la note III, à condition de faire, dans cette dernière $j' = 1, m' = 1, 0, +1, J = j + 1, j, j - 1, m + m' = M = m + 1, m, m - 1$. D'après la remarque qui commente l'équation (11), les éléments de matrice $(\mu_p)_{jm, JM}, (\mu_q)_{jm, JM}$ et $\sqrt{2}(\mu_z)_{jm, JM}$ sont de la forme $\rho_J c_{mM}^J$, où les constantes c sont données par le tableau (12) de la note III, les ρ_J restant indéterminés.

Nous obtenons donc au total, aux facteurs ρ_J près, les composantes du moment électrique, c'est-à-dire les « amplitudes » des diverses composantes d'une raie donnée, dans les effets Zeeman ou Stark, dont

(1) La fonction que l'on intègre dans tout l'espace change de signe quand on inverse celui de toutes les coordonnées.

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

les carrés représentent les intensités lumineuses. Ces composantes s'écrivent (en faisant abstraction de certains facteurs numériques :

$$(48,5) \left\{ \begin{array}{l} \text{Pour } j \rightarrow J = j + 1, \begin{aligned} (\mu_p)_{m, m-1} &= \rho_{j+1} \sqrt{(j-m+1)(j-m+2)} \\ - (\mu_q)_{m, m+1} &= \rho_{j+1} \sqrt{(j+m+1)(j+m+2)} \\ (\mu_z)_{m, m} &= \rho_{j+1} \sqrt{(j+m+1)(j+m+1)} \end{aligned} \\ \text{pour } j \rightarrow J = j, \begin{aligned} (\mu_p)_{m, m-1} &= \rho_j \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \\ (\mu_q)_{m, m+1} &= \rho_j \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \\ (\mu_z)_{m, m} &= \rho_j m \end{aligned} \\ \text{pour } j \rightarrow J = j - 1, \begin{aligned} (\mu_p)_{m, m-1} &= \rho_{j-1} \sqrt{(j+m)(j+m-1)} \\ - (\mu_q)_{m, m+1} &= \rho_{j-1} \sqrt{(j-m)(j-m-1)} \\ (\mu_z)_{m, m} &= \rho_{j-1} \sqrt{(j+m)(j-m)} \end{aligned} \end{array} \right.$$

Tous les autres éléments de matrice sont nuls. On retrouve, précisées, les règles de sélection relatives à j et m .

Ces relations ont été vérifiées expérimentalement dans les champs faibles. On remarquera que les composantes $j \rightarrow j$ ont exactement la même forme que les composantes $M_p^{(j)}$, $M_q^{(j)}$ et $M_z^{(j)}$ du moment d'impulsion dans l'état j (§ 31 D). Il ne faut pas s'en étonner : il s'agit dans les deux cas d'un *vecteur* dont le caractère polaire ou axial n'intervient pas dans des rotations pures ; c'est pour la même raison que les formules (48,5) sont valables dans l'effet Stark comme dans l'effet Zeeman.

C. — De même que nous venons d'expliciter la matrice moment électrique, grâce à la formule (11), note III, nous allons maintenant, par un procédé analogue, préciser la théorie du phénomène de Zeeman telle qu'elle a été amorcée, au § 32.

Rappelons qu'en première approximation, il ne faut tenir compte, dans la matrice de perturbation, que des éléments provenant des réactions mutuelles entre les $(2j+1)$ états confondus en un seul niveau non perturbé E_{nj} et attachés à la représentation D_j du groupe des rotations. Nous avons trouvé que ces éléments constituent une sous-matrice diagonale $\lambda \|w_m\|$, $m = j, j-1, \dots, -j$. Il s'agit de calculer ses termes λw_m en explicitant la forme de la fonction perturbatrice à l'aide des hypothèses sur le spin (§ 34 A, C et D).

Soit Z le champ magnétique. Le moment d'impulsion $\vec{L}$ des trajec-

toires atomiques et le moment d'impulsion de spin $\vec{S}$ sont des opérateurs (rotations infinitésimales) agissant, le premier sur l'espace R_L des fonctions d'ondes spatiales, le second sur l'espace R_S des fonctions de spin pures. Leur résultante est un opérateur qui agit sur les vecteurs de l'espace $R = R_S \times R_L$ et qui s'écrit d'après (39b,5).

$$(49, 5) \quad \vec{M} = [\vec{M}^{(S)} \times (\mathbf{1})_L + (\mathbf{1})_S \times \vec{M}^{(L)}].$$

Les matrices unités $(\mathbf{1})_S$ et $(\mathbf{1})_L$ complètent les matrices $\vec{M}^{(S)}$ et $\vec{M}^{(L)}$ dans les parties de l'espace R où celles-ci sont sans action. L'équation précédente se décompose en trois équations de même forme relatives à M_p , M_q et M_z .

Comme nous l'avons vu au § 34, le moment d'impulsion de spin doit être compté deux fois dans le calcul du moment magnétique total. Au vecteur $\vec{M}$ correspond donc un moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$, dont la projection sur le champ Z s'écrit d'après (29,5) et (29a,5)

$$(50, 5) \quad \mathcal{M}_z = \beta [M_z^{(S)} \times \mathbf{1} + M_z^{(S)} \times \mathbf{1} + \mathbf{1} \times M_z^{(L)}] = \beta [M_z^{(S)} \times (\mathbf{1}) + M_z^{(L)}]$$

ou β est le magnéton de Bohr $\left(\beta = \frac{eh}{4\pi m_0 c}\right)$. Cette formule revient à prendre comme moment magnétique total la résultante des deux vecteurs $\beta\vec{M}^{(L)}$ et $2\beta\vec{M}^{(S)}$.

1° Supposons d'abord le champ faible par rapport au couplage $(\vec{L}, \vec{S})$ du spin et des orbites, que nous supposerons du type Russel et Saunders : les écarts des composantes de ZEEMAN seront petits par rapport à ceux des composantes des multiplets, qui se dissocieront chacune pour son compte. La symétrie sphérique de l'atome n'est pas sensiblement modifiée. Par un choix convenable des axes, l'espace $R_S \times R_L$ se réduit en sous-espaces R_J irréductibles par rapport à $\mathfrak{D}_3$; l'opérateur $\vec{M}$ de (49,5) se décompose en une somme d'opérateurs $\vec{M}^{(J)}$ agissant chacun sur un des sous-espaces R_J , opérateurs infinitésimaux des diverses représentations D_J :

$$\vec{M} = \sum_J \vec{M}^{(J)} = [\vec{M}^{(S)} \times \mathbf{1} + \mathbf{1} \times \vec{M}^{(L)}].$$

V. ROTATIONS DANS L'ESPACE

Dans ce système d'axes la fonction perturbatrice s'écrit d'après (50,5) et l'équation précédente :

$$(51, 5) \quad \lambda W = -Z\mathcal{M}_z = -\beta Z \left[\mathbf{M}_z^{(S)} \times \mathbf{1} + \sum_J \mathbf{M}_z^{(J)} \right]$$

La décomposition d'un terme J s'obtient, au premier ordre, en considérant uniquement la partie de cet opérateur, ou plutôt de la matrice correspondante, qui se rapporte à l'espace $\mathbf{R}_J$, c'est-à-dire aux $(2J+1)$ fonctions de base de la représentation $\mathbf{D}_J$:

$$(52, 5) \quad \lambda W_J = -\beta Z \left[\left(\mathbf{M}_z^{(S)} \times \mathbf{1} \right)^{(J)} + \mathbf{M}_z^{(J)} \right]$$

Nous connaissons l'opérateur $\mathbf{M}_z$, qui a été calculé au § 32 :

Il est défini dans l'espace total par l'équation

$$\mathbf{M}_z \psi_{Jm} = \sum_{J'} \sum_{m'=-J'}^{+J'} \psi_{J'm'} (\mathbf{M}_z)_{m'm}^{JJ'},$$

et nous savons que cette matrice est diagonale :

$$\mathbf{M}_z = \| m \delta_{J'J} \delta_{m'm} \|, \quad m = J, \quad J-1, \dots, -J.$$

Or, la matrice $\left(\mathbf{M}_z^{(S)} \times \mathbf{1} \right)$, que nous désignerons pour simplifier par la notation $\mathbf{S}_z$, est définie par une équation analogue

$$\mathbf{S}_z \psi_{Jm} = \sum_{J'} \sum_{m'=-J'}^{+J'} \psi_{J'm'} (\mathbf{S}_z)_{m'm}^{JJ'},$$

et ces deux équations, complétées par celles qui se rapportent aux composantes $\mathbf{M}_p$ et $\mathbf{M}_q$, sont de la forme (II), note III (où il faut poser $j = J$, $j' = 1$, $J = J'$, $m + m' = m'$ ⁽¹⁾). On a donc $\mathbf{S}_z = \sum \mathbf{S}_z^{(J)}$ et les éléments des matrices $\left(\mathbf{M}_z^{(J)} \right)$ et $\left(\mathbf{S}_z^{(J)} \right)$ sont proportionnels aux constantes $c_{m'm}^J$, c'est-à-dire proportionnels entre eux, avec un facteur numérique ρ_J , qui ne dépend pas de m et se retrouve pour $\mathbf{S}_p^{(J)}$ et $\mathbf{S}_q^{(J)}$:

$$(53, 5) \quad \mathbf{S}_z^{(J)} = \rho_J \mathbf{M}_z^{(J)} = \rho_J \| m \|.$$

(1) La somme $\sum_{m'}$ se réduit pour chaque composante à un seul terme conformément aux règles de sélection et aux formules (26,5).

On obtient finalement

$$(53a, 5) \quad \lambda W_J = - \frac{1}{2} Z(1 + \rho_J) \|m\| = - g \frac{1}{2} Z \|m\|$$

formule analogue à celle du § 32, mais avec un coefficient $g = 1 + \rho_J$ que l'on appelle le *facteur de décomposition de LANDÉ* : l'écart des composantes de Zeeman est g fois l'écart normal.

Ce facteur se calcule à l'aide d'un artifice très simple. Considérons la fraction des opérateurs $\vec{M}$ qui agit sur l'espace $R^{(J)}$ et posons

$$(1 \times \vec{M}^L)^{(J)} = L^{(J)} ;$$

(49, 5) prend la forme

$$\vec{M}^{(J)} = \vec{S}^{(J)} + \vec{L}^{(J)} \quad \text{ou} \quad \vec{L}^{(J)} = \vec{M}^{(J)} - \vec{S}^{(J)}$$

qui exprime bien les règles de composition du modèle vectoriel. Cette équation montre que $\vec{M}^{(J)}$, $\vec{S}^{(J)}$ et $\vec{L}^{(J)}$ commutent entre eux car $\vec{S}^{(J)}$ et $\vec{L}^{(J)}$ opèrent sur des espaces différents (espace de spin et espace des fonctions $\psi(x)$). On peut donc écrire

$$(L^{(J)})^2 = (M^{(J)})^2 + (S^{(J)})^2 - 2 \vec{M}^{(J)} \cdot \vec{S}^{(J)},$$

ou, d'après (53,5)

$$\begin{aligned} 2 \vec{M}^{(J)} \cdot \vec{S}^{(J)} &= 2\rho_J (M^{(J)})^2 = 2\rho_J \cdot J(J+1) \\ &= J(J+1) + S(S+1) - L(L+1), \end{aligned}$$

et finalement

$$(54,5) \quad g = 1 + \rho_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

C'est la formule découverte empiriquement par LANDÉ.

2° Dans un champ magnétique fort, le couplage $(\vec{L}, \vec{S})$ ne se fait plus. Le système n'admet plus que le groupe $\mathfrak{D}_2$ des rotations autour du champ. L'espace $R_S \times R_L$ ne se décompose plus en sous-espaces R_J : comme $\mathfrak{D}_2$ est abélien, les matrices $M_z^{(L)}$ et $M_z^{(S)}$ peuvent se réduire

NOTE I

entièrement à la forme diagonale, et l'on obtient à partir de (50,5)

$$(55,5) \lambda W = -\beta Z \|m_L + 2m_S\| = -\beta Z \|m\| \quad m_L = L, L-1, \dots, -L \\ m_S = S, S-1, \dots, -S.$$

les écarts redeviennent normaux : comme ils sont grands par rapport aux écarts des composantes d'un multiplet et que les règles de sélection restent valables, le champ tend à produire un triplet normal. C'est l'effet Paschen-Back.

Les cas intermédiaires se traitent sans difficulté.

NOTE I

Je développerai les calculs surtout à titre d'exemple.

Considérons le cas d'une représentation irréductible du second degré G_2 intervenant m fois dans G ; elle règne dans un sous-espace R_{2m} à $2m$ dimensions, qui se subdivise lui-même en m espaces irréductibles à deux dimensions. Les grands carrés des matrices H et S correspondant à R_{2m} se présentent, d'après (13, 4) et (13a, 4), sous la forme

$$S_2 = \begin{array}{|c|c|} \hline \begin{array}{c} S_{11}S_{12} \\ S_{21}S_{22} \end{array} & 0 \\ \hline 0 & \begin{array}{c|c} S_{11}S_{12} & \\ \hline S_{21}S_{22} & \end{array} \\ \hline \end{array} \quad H_2 = \begin{array}{|c|} \hline \begin{array}{cccccccc} H'_{11} & 0 & H'_{12} & 0 & \dots & H'_{1m} & 0 \\ 0 & H'_{11} & 0 & H'_{12} & \dots & 0 & H'_{1m} \\ H'_{21} & 0 & \dots & & \dots & H'_{2m} & 0 \\ 0 & H'_{21} & \dots & \dots & \dots & 0 & H'_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H'_{m1} & 0 & \dots & \dots & \dots & H'_{mm} & 0 \\ 0 & H'_{m1} & \dots & \dots & \dots & 0 & H'_{mm} \end{array} \\ \hline \end{array}$$

c'est-à-dire en désignant par $\varphi_1, \varphi_1', \varphi_2, \varphi_2', \dots, \varphi_m, \varphi_m'$ les $2m$ fonctions de base que S_2 transforme entre elles :

$$(a) \quad \begin{cases} S\varphi_1 = s_{11}\varphi_1 + s_{12}\varphi_1' \\ S\varphi_1' = s_{21}\varphi_1 + s_{22}\varphi_1' \end{cases}, \quad \begin{cases} S\varphi_2 = s_{11}\varphi_2 + s_{12}\varphi_2' \\ S\varphi_2' = s_{21}\varphi_2 + s_{22}\varphi_2' \end{cases} \dots \text{etc.}$$

$$(b) \quad \begin{cases} H_2\varphi_1 = H'_{11}\varphi_1 + H'_{12}\varphi_2 + \dots + H'_{1m}\varphi_m \\ H_2\varphi_2 = H'_{21}\varphi_1 + H'_{22}\varphi_2 + \dots + H'_{2m}\varphi_m \\ \dots \text{etc.} \\ H_2\varphi_1' = H'_{11}\varphi_1' + H'_{12}\varphi_2' + \dots + H'_{1m}\varphi_m' \\ H_2\varphi_2' = H'_{21}\varphi_1' + \dots + \dots + H'_{2m}\varphi_m' \end{cases}$$

NOTE II. REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES DU GROUPE D_3

Nous cherchons les fonctions propres de l'hamiltonien H_0 en posant

$$\psi = \alpha_1 \varphi_1 + \alpha_2 \varphi_2 + \dots + \alpha_m \varphi_m; \quad \psi' = \beta_1 \varphi'_1 + \beta_2 \varphi'_2 + \dots + \beta_m \varphi'_m.$$

D'après les équations (a) et (b), nous avons

$$\begin{aligned} S\psi &= S_{11}\psi + S_{12}\psi' : & S\psi' &= S_{21}\psi + S_{22}\psi' \\ H_1\psi &= (\alpha_1 H'_{11} + \alpha_2 H'_{21} + \dots + \alpha_m H'_{m1})\varphi_1 \\ &+ (\alpha_1 H'_{12} + \alpha_2 H'_{22} + \dots + \alpha_m H'_{m2})\varphi_2 + \dots \\ H_2\psi' &= (\beta_1 H'_{11} + \dots + \beta_m H'_{m1})\varphi'_1 \\ &+ (\beta_1 H'_{12} + \dots + \beta_m H'_{m2})\varphi'_2 + \dots \end{aligned}$$

Nous ramènerons H_2 à sa forme diagonale, nous aurons $H_2\psi = E\psi$, $H_2\psi' = E'\psi'$, si nous vérifions les équations

[illegible]

et des équations tout à fait analogues en β , avec les mêmes coefficients H_{11}' , $H_{11} \dots$. Nous nous trouvons ramenés dans les deux cas au même problème séculaire à m dimensions (et non $2m$). L'équation

$$\left| \begin{array}{ccc} H_{11}' - E & H_{21}' \dots & H_{m1}' \\ H_{12}' & H_{22}' - E \dots & H_{m2}' \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{1n}' & H_{2n}' \dots & H_{mn}' - E \end{array} \right| = 0,$$

a généralement m racines distinctes. D'où m systèmes de valeurs des constantes $\alpha_1 \dots \alpha_m$ donnés par (c) et m systèmes de valeurs des constantes $\beta_1 \dots \beta_m$ qui se confondent avec ceux des α .

NOTE II

CONSTRUCTION DES REPRÉSENTATIONS IRREDUCTIBLES DU GROUPE $\mathfrak{D}_3$. — Le raisonnement qui suit est d'un type courant en mécanique quantique. Il ne diffère pas essentiellement de celui que l'on trouve, par exemple, dans l'ouvrage de DIRAC, au § 30 ⁽¹⁾. Il est dû en somme à LIE et CARTAN.

(r) Voir également BORN et JORDAN, *Elementare Quantenmechanik*, chap. IV, § 27, que notre texte suit de très près. Ce livre est plein de raisonnements de théorie des groupes, sans que les auteurs se soient crus obligés d'insister sur ce fait.

NOTE II

Comme le groupe des rotations est continu, ses représentations sont constituées par des matrices continues et différentiables par rapport aux trois paramètres du groupe. Elles sont donc entièrement déterminées par trois transformations infinitésimales de base, c'est-à-dire par trois matrices R_x, R_y, R_z , ou, ce qui revient au même, M_p, M_q, M_z [cf (19, 5), (20, 5) et (24, 5)]. Nous n'exigerons de ces représentations que d'être univoques *au voisinage de l'identité*. Nous savons qu'elles doivent satisfaire aux relations de commutabilité (24, 5)

$$\begin{aligned} (a) \quad & M_p M_q - M_q M_p = 2M_z \\ (b) \quad & M_q M_z - M_z M_q = M_p \\ (c) \quad & M_z M_p - M_p M_z = M_q \end{aligned}$$

auxquelles nous ajouterons [cf (27 a, 5)]

$$(d) \quad M^2 = M^2 + M_y^2 + M_z^2 = \frac{M_p M_q + M_q M_p}{2} + M_z^2 = M_p M_q - M_z + M_z^2.$$

Comme nous l'avons vu, M^2 représente le carré du moment d'impulsion total ; c'est un invariant du groupe des rotations, qui commute par conséquent avec tous les opérateurs de ce groupe, en particulier avec M_x, M_y et M_z ⁽¹⁾.

Il s'agit de trouver tous les systèmes possibles de trois matrices M_p, M_q, M_z satisfaisant aux conditions précédentes et formant un groupe linéaire *irréductible*.

Soient D une représentation quelconque de $\mathfrak{D}_3$, R_o l'espace représentatif correspondant ; R_o est, dans l'espace fonctionnel R , un sous-espace invariant par rapport au groupe des rotations. Nous pouvons y choisir un système d'axes de base ψ_{mn} , en nombre fini ou infini (on verra dans un instant pourquoi deux indices), pour lequel le sous-groupe abélien $\mathfrak{D}_2$ des rotations autour de oz soit entièrement réduit, c'est-à-dire tel qu'une rotation θ_z , considérée comme changement d'axes [cf § 26. C], y induise la transformation.

$$\psi_{mn} \rightarrow \psi'_{mn} = e(-im\theta_z)\psi_{mn},$$

et une rotation infinitésimale la transformation

$$d\psi_{mn} = -im\psi_{mn} d\theta_z.$$

m est entier si la représentation est univoque pour toutes les valeurs de θ_z . Nous avons vu que cette condition n'est pas nécessaire, si nous nous contentons de l'univocité au voisinage de l'identité (cf § 29). Il suffit donc

(1) Indépendamment de toute signification physique, cette commutabilité se vérifie par un calcul immédiat à l'aide des équations (a), (b) et (c)

REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES DU GROUPE D_3

d'admettre que m soit un nombre réel ou imaginaire. D'après (19, 5) et (20, 5) la matrice M_z correspondante est diagonale et comprend une suite de valeurs propres $m, m', m'' \dots$ pouvant présenter chacune un certain degré de multiplicité, d'où la nécessité d'un second indice n .

Les ψ_{mn} sont les vecteurs propres de M_z .

Théorème I. Dans une représentation irréductible quelconque de $\mathfrak{D}_3$ les nombres $m, m', m'' \dots$ sont tous inférieurs en valeur absolue à un nombre fixe $|K|$.

En effet, d'après le lemme de SCHUR, M^2 , qui commute avec toutes les matrices de cette représentation irréductible, est un multiple de la matrice unité

$$M^2 = K^2 \mathbf{1},$$

K^2 étant un nombre fixe. D'autre part $M_x^2 + M_y^2 = M^2 - M_z^2$ est, dans notre systèmes d'axes, une matrice diagonale semi-définie, dont les valeurs propres ne peuvent être négatives. On a par conséquent

$$(e) \quad K^2 - m^2 \geq 0, \quad |m| \leq |K|. \quad \text{C. Q. F. D.}$$

Il en résulte que, dans la recherche des représentations irréductibles de $\mathfrak{D}_3$, il suffit de se borner à considérer des représentations D qui satisfont à la condition (e).

Faisons agir les opérateurs $M_p ds$ et $M_q dt$ sur les vecteurs de base ψ_{mn} : les vecteurs transformés $M_p \psi_{mn} ds$ et $M_q \psi_{mn} dt$ restent dans R_0 qui est invariant. Nous pouvons supprimer les facteurs numériques infinitésimaux ds et dt .

Théorème II. — $M_p \psi_{mn}$ et $M_q \psi_{mn}$ sont vecteurs propres de M_z et correspondent respectivement aux valeurs propres $(m + 1)$ et $(m - 1)$.

La vérification est immédiate : (b) et (c) nous donnent

$$(f) \quad \begin{cases} M_z M_q \psi_{mn} = M_q (M_z \psi_{mn} - \psi_{mn}) = (m - 1) M_q \psi_{mn}, \\ M_z M_p \psi_{mn} = M_p (M_z \psi_{mn} + \psi_{mn}) = (m + 1) M_p \psi_{mn}. \end{cases}$$

$M_p \psi_{mn}$ est donc un vecteur de l'espace propre de M_z qui correspond à la valeur propre $(m + 1)$: c'est une combinaison linéaire des vecteurs de base $\psi_{(m+1)n}$, où $(m + 1)$ est constant, n prenant toutes les valeurs possibles. Comme ces derniers ne sont définis qu'à une transformation unitaire près, nous pouvons prendre $M_p \psi_{mn}$ lui-même comme vecteur de base, à condition de le multiplier par un facteur constant convenable, pour le normer. Mêmes considérations pour $M_q \psi_{mn}$ dans l'espace propre de la valeur $(m - 1)$ de

M_z . Si donc nous supprimons l'indice n devenu inutile, nous pouvons donner à notre théorème l'énoncé suivant :

En partant d'une fonction propre quelconque ψ_m de M_z correspondant à la valeur propre m , nous obtenons, par itération des opérations M_p et M_q , une suite de fonctions propres du même opérateur : ψ_{m+1} , ψ_{m+2} ... ψ_{m-1} , ψ_{m-2} ..., correspondant à une suite de valeurs propres en progression arithmétique de raison 1.

Cette suite est évidemment limitée dans les deux sens si l'espace R_0 satisfait à la condition (e) : il doit exister une valeur maximum j et une valeur minimum k de m pour lesquels on a

$$(g) \quad M_p \psi_j = 0, \quad M_q \psi_k = 0.$$

Pour les autres valeurs de m nous écrirons

$$(g') \quad M_q \psi_m = \alpha_m \psi_{m-1}, \quad M_p \psi_m = \rho_m \psi_{m+1}, \quad M_z \psi_m = m \psi_m,$$

les α_m et les ρ_m étant des facteurs numériques. Cela posé, (a) et (g') nous donnent

$$\begin{aligned} M_p \psi_{j-1} &= \frac{1}{\alpha_j} M_p M_q \psi_j = \frac{1}{\alpha_j} (M_q M_p + 2M_z) \psi_j = \frac{2j}{\alpha_j} \psi_j = \rho_{j-1} \psi_j, \\ M_p \psi_{j-2} &= \dots = \frac{1}{\alpha_{j-1}} (M_q M_p + 2M_z) \psi_{j-1} = \frac{1}{\alpha_{j-1}} [\rho_{j-1} \alpha_j + 2(j-1)] \psi_{j-1} = \rho_{j-2} \psi_{j-1} \dots \\ M_p \psi_{m-1} &= \dots \dots = \frac{1}{\alpha_m} (\rho_m \alpha_{m+1} + 2m) \psi_{m-1} = \rho_{m-1} \psi_{m-1}. \end{aligned}$$

D'où, en posant $\beta_m = \rho_m \alpha_{m+1}$, la formule de récurrence

$$\beta_{m-1} = \beta_m + 2m, \quad \beta_j = 0, \quad \beta_{j-1} = 2j, \quad \beta_{j-2} = 2[j + (j-1)] \dots$$

$$(h) \quad \rho_m \alpha_{m+1} = \beta_m = j(j+1) - m(m+1).$$

Mais pour $m = k$, valeur minimum, nous savons d'après (g) que $M_p M_q \psi_k = 0$. Donc $\beta_k + 2k = 0$ et enfin

$$i) \quad j(j+1) - k(k-1) = 0,$$

équation qui a deux solutions, l'une impossible, $k = j+1$, l'autre, seule qui convienne, $k = -j$. La suite des valeurs propres de M_z , que nous avons isolée ainsi à l'aide des opérateurs M_p et M_q s'écrit $j, j-1, \dots, -(j-1), -j$; elle est répartie symétriquement autour de la valeur $m = 0$ qu'elle contient nécessairement. Elle comprend donc $(2j+1)$ termes. Comme ce nombre est entier, j est entier ou demi-entier.

Les fonctions propres correspondantes $\psi_j, \psi_{j-1} \dots \psi_{-j}$ encadrent un sous-espace R_j à $2j+1$ dimensions invariant par rapport au groupe des rotations, car elles se transforment entre elles par les opérations infini-

tésimales M_p , M_q et M_z du groupe. *Il est irréductible* car les opérations M_p , M_q convenablement itérées permettent de transformer l'un quelconque de ses axes ψ_m en un autre quelconque $\psi_{m'}$, à une constante multiplicative près.

Donc la représentation D_j que nous avons ainsi extraite de D et qui est déterminée par les transformations infinitésimales de base M_p , M_q , et M_z est une représentation irréductible de $\mathfrak{D}_3$. Elle se confond avec celle qui a été construite au § 30 et désignée par le même symbole.

Il suffit en effet de poser dans (h)

$$\rho_m = \alpha_{m+1} = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)},$$

c'est à dire

$$\alpha_m = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}.$$

Nous retombons sur les équations (26, 5) et nous sommes certains que les fonctions de base sont ainsi normées.

Il n'y a pas d'autre représentation irréductible de $\mathfrak{D}_3$ car de toute représentation D on peut, par la méthode précédente, extraire au moins une représentation D_j et, si D est irréductible, elle doit se confondre avec D_j .

NOTE III

Démonstration de la formule

$$(34a, 5) \quad D_j \times D_{j'} = D_{j+j'} + D_{j-\frac{1}{2}} \times D_{j'-\frac{1}{2}}$$

Le problème est le suivant : les vecteurs de deux espaces unitaires à deux dimensions sont soumis ensemble aux *mêmes* transformations du groupe unitaire unimodulaire

$$(4, 5) \quad \begin{cases} \xi_1 = \alpha\xi + \beta\eta \\ \eta_1 = -\bar{\beta}\xi + \bar{\alpha}\eta \end{cases} \quad \begin{cases} \xi'_1 = \alpha\xi' + \beta\eta' \\ \eta'_1 = -\bar{\beta}\xi' + \bar{\alpha}\eta' \end{cases} \quad \bar{\alpha}\alpha + \beta\bar{\beta} = 1.$$

On considère les représentations D_j , $D_{j'}$ et $D_j \times D_{j'}$, de ce groupe dans les trois espaces R_j , $R_{j'}$ et $R_j \times R_{j'}$ où l'on prendra pour coordonnées respectivement : les $(2j+1)$ binômes

$$q_m^{(j)} = \frac{\xi^j + m\eta^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} \quad m = j, j-1, \dots, -j$$

les $(2j'+1)$ binômes

$$q_{m'}^{(j')} = \frac{\xi'^{j'} + m'\eta'^{j'-m'}}{\sqrt{(j'+m')!(j'-m')!}} \quad m' = j', \dots, -j'$$

NOTE III

et les $(2j + 1)(2j' + 1)$ produits

$$Q_{mm'} = q_m^{(j)} q_{m'}^{(j')} = \frac{\xi^j + m \tau_1^j - m \xi'^j + m' \tau_1'^j - m'}{\sqrt{(j+m)! (j-m)! (j'+m')! (j'-m')!}}$$

Il s'agit de décomposer l'espace $R_j \times R_{j'}$ en deux sous-espaces invariants pour les transformations (4, 5), dont le premier $R_{j+j'}$ soit irréductible.

A cet effet l'on fera un changement de coordonnées qui remplacera les $Q_{mm'}$ par des combinaisons linéaires de ces quantités. Posons $j + j' = J$; il faut s'arranger pour trouver $[2J + 1] = h + 1$ combinaisons linéaires indépendantes, qui se transforment entre elles, sans intervention des autres, par une transformation (4, 5); elles formeront un système de variables pour la représentation $D_{J+j'}$.

Si l'on fait $\xi' = \xi$, $\tau_1' = \tau_1$, ces dernières doivent évidemment se réduire aux fonctions

$$\frac{\xi^J + p \tau_1^J - p}{\sqrt{(J+p)! (J-p)!}}, \quad (p = J, J-1, \dots, -J),$$

C'est ce que nous appellerons la condition A. Il en résulte que

$$\varphi_J = \frac{\xi^{2J} \xi'^{2J}}{\sqrt{h!}}$$

en fait nécessairement partie, car c'est la seule fonction qui se réduise à

$$\frac{\xi^h}{\sqrt{h!}} \text{ pour } \xi' = \xi, \tau_1' = \tau_1.$$

Supprimons, pour simplifier les écritures, le facteur normalisant du dénominateur, qui se retrouvera en fin de calcul. Puisque nous connaissons l'une des variables φ_J de $D_{J+j'}$ faisons lui subir la transformation (4, 5), nous devons obtenir une fonction linéaire de toutes les variables de cette représentation. Nous avons, avec les notations habituelles,

$$\begin{aligned} (1) \quad & \xi^{2j} \xi'^{2j'} \rightarrow \xi_1^{2j} \xi_1'^{2j'} = (\alpha \xi + \beta \tau_1)^{2j} (\alpha \xi' + \beta \tau_1')^{2j'} \\ & = (2j)! (2j')! \sum_{M=-J}^{+J} \alpha^J + M \beta^J - M \sum_{m+m'=M} \frac{\xi^j + m \tau_1^j - m \xi'^j + m' \tau_1'^j - m'}{(j+m)! (j-m)! (j'+m')! (j'-m')!} \\ & = (2J)! \sum_M \frac{\alpha^J + M \beta^J - M}{\sqrt{(J+M)! (J-M)!}} \varphi_M. \end{aligned}$$

avec

$$(2) \quad \varphi_M = \frac{(2j)! (2j')!}{(2J)!} \sum_{m+m'=M} \sqrt{\frac{(J+M)! (J-M)!}{(j+m)! (j-m)! (j'+m')! (j'-m')!}} Q_{mm'}.$$

RÉDUCTION D'UN PRODUIT DE REPRÉSENTATIONS

Je dis que les polynômes $\varphi_J \varphi_{J-1} \dots \varphi_{-J}$ sont les variables de $D_{j+j'}$.

D'abord, il est évident d'après (1) qu'ils satisfont à la condition A et sont, par suite, linéairement indépendants⁽¹⁾. Vérifions qu'ils se transforment entre eux — en fonctions linéaires les uns des autres — par une transformation arbitraire du groupe $\mathcal{U}_2$

$$(3) \quad \begin{cases} \xi_2 = a\xi + b\tau_1 & \tau_2 = -\bar{b}\xi + \bar{a}\tau_1 \\ \xi'_2 = a'\xi' + b'\tau'_1 & \tau'_2 = -\bar{b}'\xi' + \bar{a}'\tau'_1 \end{cases} \quad a\bar{a} + b\bar{b} = 1.$$

Nous avons en effet

$$\alpha\xi_2 + \beta\tau_2 = A\xi + B\tau_1$$

avec

$$(4) \quad A = a\alpha - \bar{b}\beta, \quad B = b\alpha + \bar{a}\beta$$

Donc

$$(\alpha\xi_2 + \beta\tau_2)^{2j} (\alpha'\xi'_2 + \beta'\tau'_2)^{2j'} = (A\xi + B\tau_1)^{2j} (A'\xi' + B'\tau'_1)^{2j'}$$

ou, d'après (1) et (2)

$$\sum_M \frac{\alpha^{J+M} \beta^{J-M}}{\sqrt{(J+M)! (J-M)!}} \gamma_M = \sum_M \frac{A^{J+M} B^{J-M}}{\sqrt{(J+M)! (J-M)!}} \varphi_M$$

où γ_M est la transformée de φ_M par l'opération (3).

En tenant compte de (4), $A^{J+M} B^{J-M}$ devient un polynôme de degré h en α et β . Ces deux nombres sont arbitraires : il suffit donc d'identifier terme à terme les deux membres de la dernière équation pour obtenir γ_M en fonction linéaire des φ_M . La vérification est faite, les φ_M sont bien les variables de $D_{j+j'}$.

Quant aux variables de $D_{j-\frac{1}{2}} \times D_{j'-\frac{1}{2}}$, ce sont évidemment des expressions $P_{mm'}$ analogues aux $Q_{mm'}$, mais de degrés $(2j-1)$ en ξ, τ_1 et $(2j'-1)$ en ξ', τ'_1 . Ce ne sont donc pas des combinaisons linéaires des $Q_{mm'}$, qui sont d'un degré plus élevé. Mais pour ramener les premières aux secondes, il suffit d'écrire

$$(5) \quad Q'_{mm'} = (\xi\tau'_1 - \tau\xi') P_{mm'}.$$

Ces fonctions sont du degré voulu et se transforment par une substitution (4, 5) exactement comme les grandeurs $P_{mm'}$, car le premier facteur du second membre reste invariable. On a en effet

$$\xi_1\tau'_1 - \tau_1\xi'_1 = (\xi\tau'_1 - \tau\xi') (\alpha\bar{\alpha} + \beta\bar{\beta}) = \xi\tau'_1 - \tau\xi'.$$

Nous avons ainsi trouvé les variables de $D_{j+j'}$ et $D_{j-\frac{1}{2}} \times D_{j'-\frac{1}{2}}$.

(1) C'est cette condition qui a guidé le groupement des coefficients dans les équations (1) et (2).

NOTE III

Il reste à démontrer que toute combinaison linéaire Φ des expressions $Q_{mm'}$ s'exprime de façon univoque en fonction linéaire des φ_m et des Q' :

$$(6) \quad \Phi = (a_J \varphi_J + \dots + a_{-J} \varphi_{-J}) + (\xi \eta' - \eta' \xi) \Psi$$

Ψ étant une combinaison linéaire des $P_{mm'}$, c'est-à-dire un polynôme homogène de degré $(2j - 1)$ en ξ, η et $(2j' - 1)$ en ξ', η' .

On dispose bien du nombre voulu de coefficients arbitraires, car on a

$$(2j + 1)(2j' + 1) = [2(j + j') + 1] + 2j \cdot 2j'.$$

Il suffit donc de montrer que les différents termes du second membre de (6) sont linéairement indépendants, c'est-à-dire que Φ ne peut être identiquement nul, sauf si tous les coefficients du second membre sont égaux à zéro. Faisons d'abord $\xi' = \xi, \eta' = \eta$ le dernier terme de (6) est nul, $\Phi \equiv 0$ donne $a_J = \dots = a_{-J} = 0$ puisque les φ_m sont indépendants.

Les a_m étant nuls, faisons $\xi' \neq \xi, \eta' \neq \eta$; $\Phi \equiv 0$ entraîne nécessairement $\Psi \equiv 0$.

La représentation $D_{j-\frac{1}{2}} \times D_{j'-\frac{1}{2}}$ se réduit comme $D_j \times D_{j'}$:

Raisonnons comme plus haut, tenons compte de (5) ou (6), nous voyons qu'il suffit, pour trouver les combinaisons linéaires des $Q_{mm'}$, qui servent de base à la représentation $D_{j+j'-1}$, de chercher les coefficients du développement de la fonction

$$(7) \quad (\xi \eta' - \eta' \xi) (\alpha \xi + \beta \eta)^{2j-1} (\alpha \xi' + \beta \eta')^{2j'-1}.$$

Opérant ainsi de proche en proche, nous parvenons à expliciter la décomposition (34.5) de la représentation $D_j \times D_{j'}$, sous la forme (valable quand $j < j'$)

$$(6a) \quad \Phi = \Psi_{j+j'} + (\xi \eta' - \eta' \xi) \Psi_{j+j'+1} + \dots \\ + (\xi \eta' - \eta' \xi)^\lambda \Psi_{j+j'-\lambda} + \dots + (\xi \eta' - \eta' \xi)^{2j'} \Psi_{j-j'},$$

dont on comprendra immédiatement le sens en la comparant à (6). Posons ici $J = j + j' - \lambda$. Les combinaisons linéaires φ_m^J des $Q_{mm'}$, qui servent de base à la représentation $D_{j+j'-\lambda}$, s'obtiennent en développant la fonction

$$(7a) \quad (\xi \eta' - \eta' \xi)^\lambda (\alpha \xi + \beta \eta)^{2j-\lambda} (\alpha \xi' + \beta \eta')^{2j'-\lambda}$$

et, comme on a

$$(\xi \eta' - \eta' \xi)^\lambda = \sum_{\nu=0}^{\lambda} (-1)^\nu \frac{\lambda!}{\nu! (\lambda-\nu)!} \xi^{\lambda-\nu} \eta'^\nu \xi'^\nu \eta'^{\lambda-\nu},$$

SÉRIE DE CLEBSCH-GORDAN

on trouve, par un calcul analogue à celui qui aboutit à (2),

$$(8) \quad \varphi_M^J = \rho_J \sum_{m+m'=M} \sum_{\nu} \frac{(-1)^\nu \sqrt{(J+M)!(J-M)!(j+m)!(j-m)!(j'+m')!(j'-m')!}}{\nu!(\lambda-\nu)!(j-m-\nu)!(j+m-\lambda+\nu)!(j'+m'-\nu)!(j'-m'-\lambda+\nu)!} Q_{mm'}$$

$$= \rho_J \sum_{m+m'=M} c_{mm'}^J Q_{mm'} ; \quad M = -J \cdots +J ;$$

ρ_J est une constante de normalisation, qui ne dépend que de J , c'est-à-dire de j, j' et λ ; ν varie en principe de 0 à λ , mais il faut annuler tous les termes contenant au dénominateur la factorielle d'un nombre négatif.

La formule (8) résout complètement le problème de la décomposition du produit $D_j \times D_{j'}$; elle prend la forme simple (2) lorsque $\lambda = 0$; elle se simplifie également à l'autre bout de la série (6a), dans le cas où $\lambda = 2j'$, $J = j - j'$ ($j > j'$), car ν ne peut prendre alors que la valeur $\nu = j' + m'$ et l'on a

$$(9) \quad c_{mm'}^{j-j'} = (-1)^{j'+m'} \sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(j'+m')!(j'-m')!(J+M)!(J-M)!}}.$$

Nous pouvons donner maintenant aux équations (6) et (6a) une forme définitive, qui met nettement en évidence la décomposition de $D_j \times D_{j'}$ en ses éléments irréductibles : c'est la série de Clebsch et Gordan :

$$(6 \text{ b}) \quad \Phi = \sum_{J=j+j'} \sum_{M=-J}^{+j} a_M^J \sum_{m+m'=M} \rho_J c_{mm'}^J Q_{mm'} = \sum_J \sum_M a_M^J \varphi_M^J.$$

Φ est un vecteur quelconque de l'espace $Rj \times Rj'$, c'est-à-dire une combinaison linéaire arbitraire des $Q_{mm'}$; les a_M^J dépendent de la forme de cette combinaison, les ρ_J sont des facteurs de normalisation et les $c_{mm'}^J$ des constantes bien déterminées par les équations (8). Les φ_M^J enfin sont des vecteurs orthogonaux de l'espace $Rj \times Rj'$: ceux qui possèdent un même indice J isolent et encadrent un sous-espace invariant où règne la représentation irréductible D_J . Leur orthogonalité résulte de l'orthogonalité des diverses représentations irréductibles d'un même groupe ($\mathfrak{D}_3$ pour les indices J , $\mathfrak{D}_2$ pour les indices M). Ils s'écrivent

$$(10) \quad \varphi_M^J = \rho_J \sum_{m+m'=M} c_{mm'}^J Q_{mm'}$$

Mais les $Q_{mm'} = q_m^{j'} q_{m'}^{j'}$ sont également orthogonaux, puisque les facteurs

NOTE III

$q_m^j, q_{m'}^{j'}$ le sont. On peut donc, laissant $M = m + m'$ invariable, considérer (10) comme une transformation unitaire reliant les $\varphi_m + m'$ aux $Q_{mm'}$ et dont la matrice est $B = \|\varphi_J c_{mm'}^J\|$, J numérotant les lignes et m les colonnes. Cette transformation peut se résoudre en fonction des $Q_{mm'}$; comme $B^{-1} = \tilde{B}$ et que tous les éléments de B sont réels, il suffit d'inverser dans B le rôle des indices J et m et l'on obtient

$$(11) \quad Q_{mm'} = q_j^m q_{j'}^{m'} = \sum_J \varphi_J c_{mm'}^J \varphi_m^J + m',$$

Les calculs précédents ont été faits à l'aide d'un choix particulier des fonctions de base $q_m^j, q_{m'}^{j'}, Q_{mm'}$ des représentations $D_j, D_{j'}$ et $D_j \times D_{j'}$. Mais les résultats obtenus sont tous linéaires, *ils ne dépendent donc que des représentations* et restent valables quelles que soient les fonctions de base choisies. En particulier on pourra remplacer certains ξ par $\bar{\eta}$, certains η par $-\bar{\xi}$, qui se transforment de même (cf. § 30, B), on donnera ainsi à ces fonctions de base des significations géométriques ou physiques simples ; ce seront, par exemple, des fonctions de Laplace ou, plus généralement, les fonctions propres d'un problème atomique : les formules (2), (6b), (8), (9), (10) et (11) s'appliqueront toujours. C'est sur cette remarque que se fonde la démonstration des règles de sélection et le calcul des intensités dans l'effet Zeeman (§ 37). Dans la plupart des applications, il faut faire $j' = 1$, et l'on a

$$D_j \times D_1 = D_{j+1} + D_j + D_{j-1}.$$

Les valeurs possibles de m' sont $m' = -1, 0, +1$; d'où $M = m - 1, m, m + 1$; (2) (8) et (9) donnent pour les constantes $c_{mm'}^j$ le tableau suivant

TABLEAU (12)

J	$m' = 1, M = m + 1$	$m' = 0, M = m$	$m' = -1, M = m - 1$
$j + 1$	$\sqrt{\frac{(j+m+2)(j+m+1)}{2}}$	$\sqrt{(j+m+1)(j-m+1)}$	$\sqrt{\frac{(j-m+2)(j-m+1)}{2}}$
j	$-\sqrt{2(j+m+1)(j-m)}$	$2m$	$\sqrt{2(j+m)(j-m+1)}$
$j - 1$	$\sqrt{\frac{(j-m)(j-m-1)}{2}}$	$-\sqrt{(j+m)(j-m)}$	$\sqrt{\frac{(j+m)(j+m-1)}{2}}$

Conférences faites en mai 1932. Manuscrit remis le 4 octobre 1932.

TABLE DES MATIÈRES

§ 1. INTRODUCTION	I
-------------------------	---

CHAPITRE I

Espaces vectoriels. Géométrie unitaire

§ 2. <i>Espaces vectoriels ou affines à n dimensions</i>	3
A. Définition	3
B. Changement de coordonnées	4
C. Application linéaire	4
D. Composition des applications. Multiplication des matrices	5
E. Matrice inverse	6
F. Transformation d'une matrice par changement de coordonnées	6
§ 3. <i>Espaces euclidiens et unitaires</i>	7
A. Définition	7
B. Transformation unitaire	8
C. Formes bilinéaires et matrices hermitiennes	9
§ 4. <i>Réduction aux axes principaux</i>	10
§ 5. <i>Espace fonctionnel. Suites complètes de fonctions orthogonales</i>	13
A. Espace fonctionnel	14
B. Produit scalaire ; norme	14
C. Séries de Fourier. Systèmes complets de fonctions orthogonales	15
§ 6. <i>Opérateurs</i>	18
A. Applications de l'espace fonctionnel sur lui-même. Opérateurs linéaires ..	18
B. Formes linéaires. Opérateurs hermitiens.	20
C. Réduction à ses axes principaux d'un opérateur hermitien	21

CHAPITRE II

Les principes de la mécanique quantique

<i>Introduction</i>	27
§ 7. <i>Ondes lumineuses dans le vide</i>	28
A. Point de vue ondulatoire classique	28
B. Point de vue quantique	30

TABLE DES MATIÈRES

C. Les grandeurs physiques envisagées comme opérateurs.....	31
D. Energie, impulsion, équation de propagation.....	34
§ 8. <i>Ondes matérielles</i>	34
A. Particule libre de faible vitesse.....	34
B. Particule dans un champ de forces.....	35
C. Particules en nombre quelconque.....	36
§ 9. <i>Moment d'impulsion</i>	37
A. Opérateur correspondant.....	37
B. Opérateurs et groupes. Relations de commutabilité.....	38
§ 10. <i>Les hypothèses de la mécanique quantique</i>	40
§ 11. <i>Changements au cours du temps d'un état et d'une grandeur physique</i>	43
A. Théorie générale.....	43
B. Matrices de Heisenberg.....	45
§ 12. <i>Transitions et rayonnement</i>	48
§ 13. <i>Théorie des perturbations</i>	50
A. Position du problème.....	50
B. Problèmes non dégénérés.....	51
C. Dégénérescence.....	52
D. Quasi-dégénérescence.....	55
E. Cas de Heitler et London.....	59

CHAPITRE III

Théorie des groupes

§ 14. <i>Rôle de la théorie des groupes en mécanique quantique</i>	60
§ 15. <i>Exemples. Définition générale</i>	61
§ 16. <i>Sous-groupes</i>	66
A. Définition.....	66
B. Complexes associés.....	67
§ 17. <i>Éléments conjugués. Classes</i>	69
A. Cas des substitutions linéaires.....	69
B. Généralisation. Sous-groupes invariants.....	70
C. Groupe facteur.....	70
D. Groupes abéliens.....	71
§ 18. <i>Groupe symétrique (permutations)</i>	72
§ 19. <i>Isomorphisme. Homéomorphisme</i>	74
A. B. Définition. Théorèmes généraux.....	74
C. D. Représentations d'un groupe.....	75
§ 20. <i>Réductibilité des représentations</i>	76
A. Sous-espace invariant.....	76
B. Réduction complète.....	77
C. Réduction d'un groupe unitaire en ses éléments irréductibles.....	78
D. Exemple.....	79
§ 21. <i>Théorème d'unicité</i>	81
§ 22. <i>Lemme de Schur et théorèmes connexes</i>	83
§ 23. <i>Caractères d'une représentation</i>	85
A. Définition.....	85

TABLE DES MATIÈRES

B. Nombre des représentations irréductibles d'un groupe fini.....	86
C. Représentation régulière.....	87
§ 24. <i>Relations d'orthogonalité</i>	88
A. Formules générales.....	88
B. Application aux caractères primitifs.....	91

CHAPITRE IV

Applications générales à la mécanique quantique. Théorème de Wigner

§ 25. <i>Propriétés d'invariance de l'équation de Schrödinger</i>	94
§ 26. <i>Théorème de Wigner</i>	97
§ 27. <i>Groupe abéliens</i>	105
A. Permutations de deux objets.....	105
B. Rotations dans le plan.....	106
§ 28. <i>Groupe non abéliens. Rotations et mirages dans le plan</i>	107

CHAPITRE V

Rotations dans l'espace

§ 29. <i>Fonctions sphériques et représentations du groupe des rotations</i>	109
§ 30. <i>Groupe des rotations et groupe unitaire à deux dimensions</i>	112
A. Le second est représentation du premier.....	112
B. Les représentations du groupe unitaire.....	116
§ 31. <i>Les transformations infinitésimales et le moment de quantité de mouvement</i> ..	118
A. Transformations infinitésimales d'un groupe continu.....	119
B. Cas des substitutions linéaires	121
C. Représentations du groupe des rotations. Matrices moments d'impulsion.	123
D. Matrices de Pauli.....	125
E. Moment d'impulsion dans l'état J	128
§ 32. <i>Effet Zeeman. Théorie générale</i>	130
§ 33. <i>Produit de deux représentations. Formule de réduction</i>	132
A. B. Définitions.....	132
C. Réduction dans le cas du groupe des rotations. Série de Clebsch-Gordan.	135
D. Moment d'impulsion résultant.....	136
E. Atome d'Hélium, sans spin.....	137
§ 34. <i>Le spin de l'électron</i>	138
A. Hypothèse d'Uhlenbeck et Goudsmit.....	138
B. Traduction en théorie quantique (Pauli).....	141
C. Applications.....	142
D. Atomes complexes.....	143
§ 35. <i>Règles de sélection</i>	145
§ 36. <i>Signature ou caractère de mirage</i>	147
A. Caractère de mirage. Règle de Laporte.....	147
B. Règles de sélection approchées des nombres L et S.....	149

TABLE DES MATIÈRES

§ 37. <i>Effet Stark. Effet Zeeman anomal</i>	150
A. Théorie générale.....	150
B. Intensité des composantes.....	151
C. Facteur de Landé.....	153
NOTE I. — (Théorème de Wigner).....	156
NOTE II. — <i>Construction de toutes les représentations irréductibles du groupe $\mathfrak{D}_3$.</i>	157
NOTE III. — <i>Démonstration de la formule de Clebsch-Gordan. Calcul des coefficients</i>	161