

# ANNALES DE L'I. H. P.

P.A.M. DIRAC

## Quelques problèmes de mécanique quantique

*Annales de l'I. H. P.*, tome 1, n° 4 (1930), p. 357-400

[http://www.numdam.org/item?id=AIHP\\_1930\\_\\_1\\_4\\_357\\_0](http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1930__1_4_357_0)

© Gauthier-Villars, 1930, 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/>

# Quelques problèmes de mécanique quantique

PAR

P. A. M. DIRAC

---

## I. — La base de la mécanique statistique quantique

En mécanique classique, l'état d'un système dynamique, à tout instant, peut être décrit en se donnant les valeurs d'un ensemble de coordonnées et de leurs moments conjugués, soit, dans le cas de  $n$  degrés de liberté, par  $2n$  nombres. En mécanique quantique, au contraire, nous avons à décrire un état du système par une *fonction d'ondes* dépendant des coordonnées, c'est-à-dire de  $n$  variables. La description quantique est, par conséquent, bien plus compliquée que la description classique. Considérons, d'autre part un système sur lequel on ne possède pas assez de données pour être sûr qu'il soit dans un état défini. Un tel système doit être étudié statistiquement. Il faut pour cela introduire avec GIBBS l'idée d'un *ensemble* de systèmes. Un pareil ensemble n'est pas constitué par un grand nombre de systèmes réels capables de réagir les uns sur les autres, mais par un grand nombre de systèmes fictifs introduits pour décrire un système unique dont nous ne pouvons avoir qu'une connaissance statistique <sup>(1)</sup>.

Les bases de l'étude quantique d'un pareil ensemble ont été établies par von NEUMANN <sup>(2)</sup> : il a obtenu, pour un tel ensemble en théorie quantique, une description *qui n'est pas plus compliquée que la description classique correspondante*.

(1) Les « statistiques » d'EINSTEIN-BOSE et de FERMI s'appliquent seulement à des groupes de systèmes pouvant agir les uns sur les autres et n'ont pas de signification pour un ensemble de GIBBS.

(2) J. von NEUMANN, *Gött. Nachr.*, 1927, p. 245. Cf. surtout Section III.

Ainsi la théorie quantique, qui apparaît si peu favorisée du point de vue de la simplicité, lorsqu'on l'applique à un système individuel, retrouve tous ses avantages lorsqu'elle est appliquée à un ensemble. C'est cette question que nous allons examiner de plus près : nous montrerons combien est profonde l'analogie entre le traitement quantique et le traitement classique d'un même ensemble.

I. *Théorie classique.* — Revenons tout d'abord brièvement sur les bases bien connues de la mécanique statistique classique. L'état d'un système à  $n$  degrés de liberté est déterminé par ses coordonnées et moments  $q_r, \dot{p}_r$  ( $r = 1, 2, \dots, n$ ) et peut ainsi être représenté par un point dans l'espace des phases à  $2n$  dimensions. Le mouvement de ce point obéira aux équations de HAMILTON

$$(1) \quad \dot{q}_r = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \dot{p}_r} = [q_r, \mathbf{H}] \quad \dot{p}_r = - \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_r} = [p_r, \mathbf{H}]$$

où les crochets [ ] sont les expressions bien connues de POISSON.

Un ensemble de systèmes sera représenté par un nuage de points dans cet espace. La structure de ce nuage sera décrite par la densité  $\rho(p_r, q_r, t)$  donnant le nombre de points par unité de volume à  $2n$  dimensions, au voisinage du point  $(p_r, q_r)$ , à l'instant  $t$ . Cette fonction satisfait à l'équation de continuité hydrodynamique

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_r \left\{ \frac{\partial}{\partial q_r} (\rho \dot{q}_r) + \frac{\partial}{\partial \dot{p}_r} (\rho \dot{p}_r) \right\} = 0.$$

En substituant les valeurs de  $q_r, \dot{p}_r$ , tirées de (1) nous obtenons

$$(2) \quad \begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= - \sum_r \left\{ \frac{\partial}{\partial q_r} \left( \rho \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_r} \right) - \frac{\partial}{\partial \dot{p}_r} \left( \rho \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_r} \right) \right\} \\ &= - \sum_r \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_r} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \dot{p}_r} - \frac{\partial \rho}{\partial \dot{p}_r} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_r} \right\} = - [\rho, \mathbf{H}], \end{aligned}$$

équation qui régit le mouvement de l'ensemble.

La variation de  $\rho$  en fonction des coordonnées et moments d'un système unique, pendant son mouvement, est donnée par l'équation

$$(3) \quad \dot{\rho} = \sum_r \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_r} \dot{q}_r + \frac{\partial \rho}{\partial \dot{p}_r} \dot{p}_r \right) = [\rho, \mathbf{H}]$$

dont les équations (1) sont des cas particuliers.

Le taux de variation de  $\rho$  obtenu en suivant le mouvement du nuage

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

et désigné généralement par  $\frac{D\rho}{Dt}$  est donné par la somme des deux expressions (2) et (3) ; il est donc nul. C'est le théorème de LIOUVILLE.

2. *Théorie quantique.* — Cherchons à décrire un ensemble en mécanique quantique. Nous ne pouvons plus représenter chacun des systèmes par un point de l'espace des phases, car il ne nous est pas permis d'attacher simultanément des valeurs numériques aux coordonnées et aux moments, opérateurs non commutables. Nous devons décrire chaque système par une fonction d'ondes. Nous pouvons supposer que toutes les fonctions d'ondes  $\psi$  sont développées en une série de fonctions orthogonales et normales  $\psi_m$

$$(4) \quad \psi = \Sigma c_m \psi_m.$$

Les coefficients  $c_m$  définiront complètement  $\psi$ . Chaque système est donc défini par une série de nombres  $c_m$ . Si nous supposons, pour plus de précision, que le nombre des  $\psi_m$  est fini, égal à N, les  $c_m$  pourront être regardés comme des coordonnées dans un espace à N dimensions, où chaque système sera représenté par un point. L'ensemble sera représenté par un nuage de points. En général, les  $c_m$  seront complexes. Dans ce cas, nous obtiendrons une représentation dans un espace réel à 2N dimensions en scindant chaque  $c_m = a_m + ib_m$  en ses parties réelle et imaginaire.

Si l'on désigne par  $\rho$  la densité du nuage dans cet espace, il est aisé de démontrer que  $\frac{D\rho}{Dt}$ , le taux de variation de  $\rho$  en suivant le nuage dans son mouvement, est égal à zéro.

En effet, soient  $\xi$  les coordonnées (les  $a_m$  et  $b_m$  dans notre cas). On a

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_r \frac{\partial \rho}{\partial \xi_r} \dot{\xi}_r,$$

avec l'équation de continuité  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_r \frac{\partial(\rho \dot{\xi}_r)}{\partial \xi_r} = 0$ ,

d'où

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \sum_r \frac{\partial \dot{\xi}_r}{\partial \xi_r} = -\rho \sum_m \left( \frac{\partial \dot{a}_m}{\partial a_m} + \frac{\partial \dot{b}_m}{\partial b_m} \right).$$

Mais la fonction  $\psi$  satisfait à l'équation de SCHRÖDINGER

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \quad (1)$$

où  $H$  est considéré comme un opérateur. En remplaçant  $\psi$  par son expression (4) et en développant en série de fonctions orthogonales la fonction connue  $H\psi_n$

$$H\psi_n = \sum_m H_{mn} \psi_m$$

la matrice hermitique  $H_{mn}$  représentant l'hamiltonien, il vient (2).

$$i\hbar \dot{c}_m = \sum_n H_{mn} c_n.$$

Si nous posons

$$c_m = a_m + i\dot{b}_m$$

$$H_{mn} = A_{mn} + iB_{mn} \quad (A_{nm} = A_{mn} \quad , \quad B_{nm} = -B_{mn} \quad , \quad B_{mm} = 0,$$

l'équation précédente s'écrit, en séparant le réel de l'imaginaire,

$$\hbar \dot{a}_m = \sum_n (A_{mn} \dot{b}_n + B_{mn} a_n)$$

$$\hbar \dot{b}_m = \sum_n (-A_{mn} a_n + B_{mn} \dot{b}_n),$$

d'où l'on tire :

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \sum_m \left( \frac{\partial \dot{a}_m}{\partial a_m} + \frac{\partial \dot{b}_m}{\partial b_m} \right) = -\frac{\rho}{\hbar} 2 \sum_m B_{mm} = 0.$$

Nous obtenons ainsi un théorème analogue à celui de LIOUVILLE. Mais le nombre de dimensions de notre espace est généralement beaucoup plus grand que celui de l'espace des phases,  $N$  étant beaucoup plus grand que  $n$  et, de fait, infini dans la plupart des cas pratiques. Notre mécanique statistique quantique serait donc bien plus compliquée que la classique si nous en restions là. Mais nous pouvons la simplifier considérablement et obtenir, par cela même, une analogie beaucoup plus étroite avec la théorie classique.

(1)  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ .

(2) Cf. DIRAC, *Proc. Roy. Soc.*, t. 112 (1926), p. 661, § 5.

## QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

Cherchons quels sont les faits observables que le calcul nous permet de prévoir. La mécanique quantique ne nous autorise pas à calculer la valeur d'une variable pour un système dans un état donné, mais seulement sa valeur moyenne, lorsque l'observation de la variable est répétée un grand nombre de fois sur des systèmes dans le même état. Elle nous permet aussi de prévoir la probabilité pour qu'une variable dynamique ait une valeur donnée ; mais ceci se ramène en définitive au calcul des moyennes, car les probabilités sont déterminées par les valeurs moyennes. Si, par exemple, on connaît les valeurs moyennes de  $x, x^2, x^3, \dots$ ,  $x$  étant une variable dynamique, la probabilité que  $x$  ait une valeur donnée est déterminée.

Si, de plus, nous ne savons pas dans quel état se trouve le système, mais seulement qu'il peut être décrit par un certain ensemble de GIBBS, la seule chose observable sur laquelle nous pouvons effectuer des calculs est la valeur moyenne d'une variable pour tout l'ensemble considéré.

Soit  $x$  une variable ; si le système est dans un état défini par  $\psi = \sum_n c_n \psi_n$  la valeur moyenne de  $x$  sera, en désignant par  $dq$  un élément de l'espace de configuration

$$\int \psi^* x \psi dq = \sum_{mn} \int c_m^* \psi_m^* x c_n \psi_n dq = \sum_{mn} c_m^* x_{mn} c_n$$

où

$$x_{mn} = \int \psi_m^* x \psi_n dq$$

est un élément de la matrice hermitique représentant la variable  $x$ . Si le système n'est pas dans un état déterminé, si nous avons affaire à un ensemble de GIBBS comprenant  $u$  systèmes, la valeur moyenne de  $x$  pour l'ensemble s'écrit

$$u^{-1} \sum_s \sum_{mn} c_m^* x_{mn} c_n = u^{-1} \sum_{mn} x_{mn} \sum_s c_m^* c_n$$

où  $\sum_s$  représente une sommation étendue à tous les systèmes. Donc, si nous connaissons la valeur de

$$(5) \quad \sum_s c_m^* c_n$$

nous en savons assez sur la répartition des points représentatifs pour calculer la valeur moyenne d'une variable quelconque  $x$ .

L'expression (5) nous fournit donc une description adéquate de toutes les propriétés observables de l'ensemble considéré.

Dans le cas où les  $c_m$  sont réels et où la représentation spatiale est à  $N$  dimensions, l'expression (5) a une signification géométrique simple. Si  $n = m$ , elle devient  $\sum_s c_m^2$ , qui représente le moment d'inertie du nuage de points représentatifs par rapport à l'hyperplan  $c_m = 0$ ; lorsque  $n \neq m$ , nous obtenons un « produit d'inertie », relatif aux deux hyperplans,  $c_m = 0$ ,  $c_n = 0$ . Les grandeurs (5) sont donc exactement les coefficients qui nous permettent d'obtenir le moment d'inertie du nuage par rapport à un axe arbitraire passant par l'origine.

Seuls ces moments d'inertie du nuage ont une importance physique; les détails plus fins de la distribution des points représentatifs sont inaccessibles. Lorsque les  $c_m$  sont complexes nous devons nous servir d'un espace à  $2N$  dimensions, les expressions (5) donnent encore des moments d'inertie du nuage, mais ceux-ci sont alors d'une espèce moins familière.

Posons

$$(6) \quad u^{-1} \sum_s c_m^* c_n = \rho_{nm}.$$

Les nombres  $\rho_{mn}$  sont les éléments d'une matrice hermitique  $\rho$ , qui nous fournit une description de l'ensemble, permettant de calculer tous les faits observables. La valeur moyenne d'une variable  $x$  est donnée par

$$(7) \quad \sum_{mn} x_{mn} \rho_{nm} = \sum_{mn} (x\rho)_{mn} = D(x\rho) = D(\rho x)$$

où l'on désigne par  $D$  la somme des termes diagonaux. Cette forme de la valeur moyenne d'une variable quelconque pour un ensemble, a déjà été obtenue par NEUMANN à l'aide d'un raisonnement très simple. NEUMANN remarque que la valeur moyenne d'une variable  $x$  est une fonction linéaire de cette variable <sup>(1)</sup> et, par conséquent, une fonction linéaire des éléments de matrice  $x_{mn}$  qui la représentent: elle est donc de la forme (7), où les  $\rho_{mn}$  sont des coefficients capables de décrire complètement l'ensemble considéré.

Il reste à obtenir une équation donnant le taux de variation des

(1) C'est-à-dire valeur moyenne  $(\xi_1 + \xi_2) =$  valeur moyenne  $\xi_1 +$  valeur moyenne  $\xi_2$ .

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

$\rho_{mn}$ . Ce sera l'équation du mouvement qui régira l'ensemble. Nous avons comme plus haut

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_n &= \sum_k \mathbf{H}_{nk}c_k \\ -i\hbar\dot{c}_m^* &= \sum_k c_k^* \mathbf{H}_{km} \end{aligned}$$

Il en résulte (cf. (6)) :

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\rho}_{nm} &= u^{-1} \sum_s \{ i\hbar\dot{c}_n c_m^* - c_n (-i\hbar\dot{c}_m^*) \} = u^{-1} \sum_s \sum_k \{ \mathbf{H}_{nk}c_k c_m^* - c_n c_k^* \mathbf{H}_{km} \} \\ &= \sum_k \{ \mathbf{H}_{nk}\rho_{km} - \rho_{nk}\mathbf{H}_{km} \} \end{aligned}$$

que l'on peut écrire

$$i\hbar\dot{\rho} = \mathbf{H}\rho - \rho\mathbf{H}$$

ou

$$(8) \quad \dot{\rho} = -[\rho, \mathbf{H}],$$

le symbole [ ] désignant l'analogie quantique des crochets de POISSON. Cette équation est formellement identique à (2). Il apparaît donc que la matrice  $\rho$  définie par (6) est l'analogie de la densité du nuage représentatif dans l'espace classique des phases. La matrice  $\rho$  peut être transformée en une autre, écrite dans un système fondamental dans lequel les coordonnées  $q_r$  soient diagonales. Son élément général sera alors une fonction des  $2n$  variables  $q_1', q_2' \dots q_n'$  et  $q_1'', q_2'' \dots q_n''$ . Par conséquent une description quantique de l'ensemble exige une fonction du même nombre de variables que la théorie classique.

Nous pouvons regarder  $\rho$  également comme une fonction des variables quantiques non commutatives  $q_r$  et  $p_r$  (puisque toute matrice écrite dans le système  $q$  peut être considérée comme telle) : l'analogie avec la théorie classique devient plus parfaite. Si  $\rho$  était une variable dynamique ordinaire, relative à un système unique, au lieu de décrire à elle seule un ensemble, elle varierait en fonction du temps selon l'équation

$$\dot{\rho} = [\rho, \mathbf{H}]$$



analogue à l'équation classique (3). Si nous définissons  $\frac{D\rho}{Dt}$  comme la somme des dérivées de  $\rho$ , dans les deux cas, nous obtenons  $\frac{D\rho}{Dt} = 0$ , équation qui est l'analogue véritable du théorème de LIOUVILLE. Nous ne pouvons plus trouver d'interprétation géométrique pour  $\frac{D\rho}{Dt}$ , mais analytiquement et pour toutes les applications l'analogie est parfaite.

Rappelons que la sommation diagonale  $\bar{x} = D(\nu\rho)$  est l'analogie quantique de l'intégration dans l'extension en phase  $\bar{x} = \int x\rho dqdp$ . En théorie quantique, on étend la somme à tous les états, en théorie classique, on étend l'intégrale à tout l'espace des phases, c'est-à-dire encore à tous les états.

Pour obtenir une base de la mécanique statistique quantique, il nous faut trouver une fonction de densité qui reste constante même lorsque des perturbations arbitraires s'ajoutent à l'hamiltonien. Nous pourrions alors admettre que cette fonction de densité donne la distribution *a priori* de l'ensemble. On sait qu'en théorie classique une densité uniforme dans tout l'espace des phases jouit de cette propriété. La distribution *a priori* est donc donnée par une densité

$$(9) \quad \rho = c$$

où  $c$  est un nombre. Mais (8) nous montre que, dans ce cas,  $\dot{\rho}$  est également nul en théorie quantique. Nous pouvons donc encore prendre (9) comme fonction de densité *a priori* en théorie quantique. NEUMANN <sup>(1)</sup> a montré qu'il en résulte immédiatement l'hypothèse habituelle d'une égale probabilité *a priori* de tous les états séparés.

3. *Applications.* — Cette théorie nous donne une nouvelle méthode pour trouver la solution des problèmes de mécanique des quanta.

Jusqu'à présent nous avons l'habitude de travailler avec les fonctions d'onde de SCHRÖDINGER. Si dans un problème, on se donne les valeurs des coordonnées à l'instant initial, et si l'on veut trouver leurs valeurs à un instant ultérieur, ou plutôt la probabilité qu'elles aient des valeurs données, la méthode habituelle est de chercher la fonction

(1) *Loc. cit.*, p. 269.

## QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

d'onde compatible avec les valeurs initiales données et d'employer l'équation de SCHRÖDINGER pour calculer cette fonction d'onde à un instant ultérieur quelconque. Mais, au lieu d'utiliser la fonction l'onde nous pourrions nous servir de la densité  $\rho$ ; il faudra alors utiliser l'équation du mouvement (8) au lieu de l'équation d'onde de SCHRÖDINGER.

Cette équation (8) nous donne la valeur de  $\rho$  au temps  $t$ , valeur qui nous permet de calculer la probabilité pour que les coordonnées aient des valeurs déterminées. Cette nouvelle méthode a certains avantages, mais présente aussi l'inconvénient d'exiger l'emploi d'une matrice au lieu d'une fonction d'onde. La matrice est une fonction de deux fois plus de variables, ce qui rend les calculs beaucoup plus compliqués.

La méthode de la densité  $\rho$  devient avantageuse quand les données ne suffisent plus pour déterminer une fonction d'onde définie c'est-à-dire quand il est nécessaire de se servir d'un ensemble pour décrire le système considéré. Dans la méthode habituelle, il faudrait alors faire le calcul pour toutes les fonctions d'ondes compatibles avec les données et trouver ensuite la moyenne de tous les résultats. Avec la méthode de la densité ceci n'est plus nécessaire.

On peut toujours trouver une densité unique quel que soit le nombre des données initiales. Par exemple, si l'on ne possède aucune donnée, il faut poser  $\rho_{t=0} = 1$ . L'opération qui consiste à prendre la moyenne pour tous les états qui satisfont aux données, se fait au commencement du travail, et non à la fin. Le calcul est ainsi simplifié.

Le nombre de données indique dans chaque cas laquelle des deux méthodes est la meilleure : si ce nombre est grand, la méthode des fonctions d'onde sera la meilleure ; s'il est petit, la méthode de la densité sera préférable.

On peut employer aussi une méthode intermédiaire, utilisant un  $\psi$  qui soit en partie fonction d'onde et en partie matrice. Par exemple, on peut avoir  $\psi$  fonction d'onde pour les coordonnées  $q_1, q_2, \dots, q_r$  et matrice pour  $q_{r+1}, \dots, q_n$ .  $\psi$  est alors de la forme

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_r, \quad q'_{r+1}, q'_{r+2}, \dots, q'_n, q''_{r+1}, q''_{r+2}, \dots, q''_n).$$

Avec cette méthode intermédiaire  $\psi$  doit toujours satisfaire à l'équation de SCHRÖDINGER

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$$

P. A. M. DIRAC

et  $\psi^*$ , à l'équation

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \psi^* H.$$

On peut maintenant prendre  $\rho = \psi \psi^*$  (avec la règle de multiplication des matrices). On a

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = (H\psi)\psi^* - \psi\psi^*H = H\rho - \rho H.$$

Cette méthode intermédiaire serait utile si les données étaient, par exemple, les valeurs initiales de  $q_1, q_2, \dots, q_r$  et si nous ne savions rien sur  $q_{r+1}, \dots, q_n$ . Dans ce cas on prendrait simplement

$$\rho_{t=0} = \delta(q_1 - q_1') \delta(q_2 - q_2') \cdots \delta(q_r - q_r'),$$

où  $q_1', \dots, q_r'$  sont ces valeurs données.

J'ai trouvé cette méthode utile dans les exemples où intervient le spin de l'électron. En général rien n'est donné sur les variables de spin. On se sert alors d'un  $\psi$  qui est, en fonction des variables de spin, une matrice de la forme

$$\psi = \psi_0 + \sigma_1 \psi_1 + \sigma_2 \psi_2 + \sigma_3 \psi_3.$$

Si à l'instant  $t = 0$ , l'électron n'est pas orienté, on pose  $\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = 0$ , ce qui simplifie le calcul.

## II. — Mécanique quantique des systèmes à plusieurs électrons

1. *Introduction.* — La théorie générale de la mécanique quantique est aujourd'hui presque achevée ; les imperfections qui subsistent encore ont trait uniquement à l'adaptation exacte de la théorie aux idées de relativité.

Les difficultés apparaissent seulement lorsque les systèmes comportent des particules à grande vitesse ; elles sont donc sans importance dans les problèmes relatifs à la structure des atomes, des molécules et aux réactions chimiques habituelles, problèmes que l'on traite généralement avec une rigueur suffisante en négligeant la variation relativiste de la masse avec la vitesse et en admettant seulement des forces de COULOMB entre les divers électrons et les noyaux atomiques. On connaît donc entièrement les lois physiques qui forment la base

## QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

de la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de toute la chimie. La seule difficulté réside dans le fait que l'application exacte de ces lois conduit à des équations beaucoup trop compliquées. Il s'agit donc maintenant de développer en mécanique quantique des méthodes d'approximation pratiques qui permettent d'expliquer, sans trop de calculs, les principaux caractères des systèmes atomiques complexes.

Déjà, avant la découverte de la mécanique quantique, il existait une théorie de la structure atomique, fondée sur l'hypothèse des orbites quantifiées de BOHR, qui rendait bien compte des faits dans un domaine étendu. Pour obtenir l'accord avec l'expérience, il fut nécessaire d'introduire la rotation de l'électron, ce qui doubla le nombre des orbites d'un électron dans un atome. Avec l'aide de cette rotation et du principe d'exclusion de PAULI, on obtint une théorie satisfaisante des multiplets, à condition de faire l'hypothèse supplémentaire que, dans un atome, tous les électrons mettent leurs axes de rotation, leurs « spins », parallèles ou antiparallèles.

Si  $s$  représente la grandeur du moment d'impulsion total de pivotement,  $l$  la grandeur du moment d'impulsion total des orbites, il suffit de combiner vectoriellement  $s$  et  $l$ , pour obtenir un multiplet comprenant  $2s + 1$  termes. Cependant, le fait qu'il était nécessaire de faire cette hypothèse supplémentaire était un inconvénient sérieux, car on ne pouvait trouver aucune raison théorique pour la justifier. L'expérience montrait aussi que les niveaux d'énergie dépendent notablement de  $s$ , que l'énergie de couplage des spins paraissait être beaucoup plus grande que celle qui serait due aux interactions très faibles entre les moments magnétiques des électrons. Les deux difficultés n'en faisaient qu'une ; on se trouvait donc dans la situation suivante : l'expérience semblait démontrer l'existence de grandes forces couplant les spins des électrons, mais leur nature théorique était absolument inconnue.

L'ancienne théorie des orbites est remplacée maintenant par la méthode du champ self-consistant de HARTREE <sup>(1)</sup> fondée sur la mécanique quantique. On conserve l'hypothèse simplificatrice de l'ancienne théorie, que chaque électron a son orbite propre individuelle ; mais « l'orbite » est maintenant un état quantique de l'électron consi-

(1) D. R. HARTREE, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, vol. 24 (1928), p. 89.

déré, représenté par une fonction d'ondes à trois dimensions. On admet que l'action d'une orbite sur l'autre est uniquement celle d'une distribution statique d'électricité formant écran partiel du noyau. GAUNT <sup>(1)</sup> a donné une justification théorique de l'hypothèse de HARTREE en montrant que ses résultats sont en accord approché avec ceux de l'équation exacte de SCHRÖDINGER représentant le système tout entier. Cependant cette méthode est sujette aux mêmes restrictions que l'ancienne théorie des orbites : elle ne peut expliquer la structure des multiplets que grâce à l'hypothèse de forces considérables couplant les spins des électrons.

La solution de cette difficulté est donnée par l'interaction d'échange (*Austausch*) des électrons, qui provient du fait que les électrons sont identiques et indiscernables les uns des autres. Deux électrons peuvent permuter sans que nous nous en apercevions. Lorsqu'on admet la possibilité de sauts quantiques de cette espèce, ce qui est naturel dès que l'on traite le problème par la mécanique quantique, cette nouvelle forme d'interaction s'introduit tout naturellement. Les énergies qu'elle implique et que l'on appelle énergies d'échange, sont très grandes. En fait, ce sont ces énergies d'échange entre électrons appartenant à des atomes différents qui donnent naissance aux valences homéopolaire, comme l'ont montré HEITLER et LONDON <sup>(2)</sup>.

L'application de ces idées au problème de la structure des multiplets a été faite par WIGNER <sup>(3)</sup> et HUND <sup>(4)</sup>. La nouvelle théorie n'a pas besoin de supposer que tous les électrons mettent leurs spins parallèles ou antiparallèles. En réalité, elle ne permet généralement pas de donner un sens à cette hypothèse, car en mécanique quantique, la composante du moment de pivotement d'un électron sur un axe quelconque est une observable ayant deux valeurs caractéristiques  $\pm \frac{1}{2} h$ , de sorte qu'il est impossible en général de donner un sens à la direction du spin d'un électron dans un état stationnaire donné. Par contre, ce que la nouvelle théorie montre, c'est que : *pour tout état stationnaire de*

(1) J. A. GAUNT, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 24 (1928), 328. GAUNT insiste sur le fait qu'il ne semble y avoir aucune justification théorique de la méthode de HARTREE pour le calcul des énergies et que son accord excellent avec l'expérience est probablement accidentel. C'est la méthode un peu différente proposée par GAUNT qu'il faudrait utiliser en connexion avec le présent mémoire.

(2) W. HEITLER et F. LONDON, *Z. f. Physik*, 44 (1927), 455.

(3) E. WIGNER, *Z. f. Physik*, 43 (1927), 624.

(4) F. HUND, *id.*, 43 (1927), 788.

## QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

*l'atome, il existe une valeur numérique bien définie de  $s$ , la valeur absolue du moment de pivotement, ou spin, total.*

En général, la mesure d'une variable dynamique quelconque, pour un atome dans un état donné, conduit tantôt à l'un, tantôt à l'autre d'un certain nombre de résultats possibles suivant une loi de probabilités bien définie. Le théorème précédent montre qu'il n'en est pas ainsi pour la variable  $s$ . Il forme ainsi la base de la théorie des multiplets. Il suffit entièrement à remplacer l'idée ancienne des électrons qui mettent tous leurs axes parallèles ou antiparallèles. Il montre en effet que l'on peut considérer  $s$  comme un nombre quantique décrivant les états de l'atome et qu'on peut faire la composition vectorielle de  $s$  et  $l$  pour obtenir un multiplet de multiplicité  $2s + 1$ .

La théorie des échanges a été développée par HEITLER, LONDON et HEISENBERG qui l'ont appliquée aux molécules de divers composés homéopolaires et au ferromagnétisme. Les méthodes suivies par ces auteurs font un usage étendu de la théorie des groupes ; elles exigent du lecteur une connaissance approfondie de cette branche des mathématiques pures. Mais la théorie des groupes est justement une théorie relative à certaines quantités qui ne satisfont pas à la loi commutative de multiplication. Il semble donc possible de traduire les méthodes et les résultats de la théorie des groupes dans le langage de la mécanique quantique et de traiter ainsi des phénomènes d'échange sans supposer de la part du lecteur aucune connaissance de la théorie des groupes. C'est l'objet du présent mémoire. Exposer la théorie des groupes dans le cadre de la mécanique quantique présente l'avantage de donner souvent à un théorème abstrait une signification physique, qui permet de le retenir plus aisément et peut parfois en suggérer une démonstration simple. Un autre avantage est d'éviter tout développement de la théorie des groupes qui dépasse ce qui est strictement nécessaire pour les applications physiques. La méthode en est ainsi notablement abrégée.

Les paragraphes 2 et 3 exposent la théorie générale des systèmes contenant un certain nombre de particules identiques ; on y démontre l'existence de séries exclusives d'états (c'est-à-dire de séries telles que jamais il ne peut se produire une transition d'un état d'une série à un état d'une autre) ; on établit leurs propriétés générales.

Le paragraphe 4 est consacré au calcul approché des niveaux d'énergie ; il aboutit à la formule générale (24), qui donne l'énergie

de perturbation due aux échanges entre particules identiques. Dans les paragraphes 5 et 6, les résultats précédents sont précisés dans le cas où ces particules sont des électrons. On y trouvera d'abord une démonstration du théorème fondamental énoncé plus haut ; puis une application aux électrons des résultats obtenus pour les niveaux d'énergie, résultats qui peuvent s'exprimer en une formule simple unique (26).

Cette formule montre qu'en première approximation, l'interaction d'échange entre les électrons peut être remplacée par un couplage entre leurs spins, l'énergie de ce couplage étant le produit scalaire de leurs moments de pivotement, multiplié par un facteur numérique donné par l'énergie d'échange. Cette forme d'énergie de couplage est identique à celle qu'exige la théorie des orbites. Nous obtenons ainsi une justification des hypothèses de cette ancienne théorie, du moins dans la mesure où elles peuvent être formulées sans contredire la description quantique du pivotement. La formule (26) combinée avec la méthode de HARTREE permettant de déterminer des fonctions d'ondes approchées pour les différents électrons, semble fournir une puissante méthode d'étude des systèmes atomiques compliqués.

2. *Les permutations considérées comme variables dynamiques.* — Soit un système dynamique composé de  $n$  particules identiques ; l'état de la  $r^{\text{e}}$  particule est décrit par certaines coordonnées généralisées que nous dénoterons par le symbole unique  $q_r$ . Une fonction d'onde représentant un état du système sera de la forme

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \psi(q).$$

Nous considérerons des états absolument quelconques, stationnaires ou non stationnaires. La fonction d'onde  $\psi$  pourra donc être ou ne pas être une solution propre de l'équation de SCHRÖDINGER, correspondant à un niveau d'énergie déterminé.

Soit  $P$  une permutation quelconque de  $q_1, q_2, \dots, q_n$  :  $P$  est un opérateur qui, appliqué à toute fonction  $\psi(q)$ , la transforme en une autre fonction des  $q$

$$P\psi(q) = \psi(Pq)$$

où  $Pq$  représente la série des  $q$  obtenue en effectuant la permutation  $P$  sur les  $q_1, q_2, \dots, q_n$ . De plus  $P$  est un opérateur linéaire (1).

(1) On appelle opérateur linéaire un opérateur tel que  $P(\psi_1 + \psi_2) = P(\psi_1) + P(\psi_2)$ .

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

Or, en mécanique quantique toute variable dynamique est un opérateur linéaire qui peut être appliqué à une fonction d'ondes quelconque ; réciproquement tout opérateur linéaire applicable à une fonction d'ondes arbitraire peut être considéré comme une variable dynamique. *Donc toute permutation P peut être considérée comme une variable dynamique.*

Le présent mémoire est l'étude de ces permutations P considérées comme variables dynamiques. Il n'existe pas d'analogie classique de ces variables ; il en résulte qu'elles donnent naissance à des phénomènes qui n'ont pas d'analogie classique, comme l'existence des séries exclusives d'états et les phénomènes d'échange.

Le nombre de ces variables est  $n!$ . L'une d'elles,  $P_1$ , par exemple, étant la permutation identique, doit être égale à l'unité. On peut additionner ces variables, les multiplier et former avec elles des fonctions algébriques exactement comme avec les coordonnées ordinaires et les moments correspondants. Le produit de deux permutations quelconques est une troisième permutation ; il en résulte que toute fonction des permutations peut se réduire à une fonction linéaire.

A toute permutation P correspond son inverse  $P^{-1}$  définie par  $P.P^{-1} = P^{-1}.P = P_1 = 1$ .

Comme toute autre variable dynamique, une permutation P peut être représentée par une matrice. Si nous prenons la représentation où les  $q$  sont des matrices diagonales, la matrice représentant une variable dynamique quelconque  $\xi$  aura pour élément général

$$(q'_1, q'_2 \cdots q'_n | \xi | q''_1, q''_2 \cdots q''_n) = (q' | \xi | q'')$$

et si nous appliquons cette variable (opérateur) à une fonction  $\psi$  quelconque nous obtenons le produit

$$\int (q' | \xi | q'') dq'' \psi(q'') = \xi \psi(q')$$

De même, la matrice représentant P, dont l'élément général s'écrit

$$(q' | P | q'')$$

doit satisfaire à la relation

$$\int (q' | P | q'') dq'' \psi(q'') = P \psi(q') = \psi(Pq')$$



et par conséquent à

$$(1) \quad (q' | P | q'') = \delta(Pq' - q'').$$

Nous nous servons de la notation  $\delta(x)$ , (où  $x$  représente la série des variables  $x_1, x_2, x_3, \dots$ ) pour désigner

$$\delta(x) = \delta_1(x_1)\delta_2(x_2)\delta_3(x_3) \dots$$

qui est nul, sauf si tous les  $x$  s'annulent.

Avec cette notation, nous avons

$$\delta(Pq' - q'') = \delta(q' - P^{-1}q'')$$

car les deux membres de cette équation s'annulent sauf si les  $q'$  et  $q''$  satisfont à la condition suivante : les  $q''$  sont obtenus en appliquant la permutation  $P$  aux  $q'$ , ou, ce qui revient au même, les  $q'$  sont obtenus en appliquant  $P^{-1}$  aux  $q''$ . Nous obtenons ainsi une deuxième expression de la matrice représentant  $P$

$$(2) \quad (q' | P | q'') = \delta(q' - P^{-1}q'').$$

La grandeur complexe conjuguée d'une variable dynamique quelconque s'obtient en écrivant  $-i$  à la place de  $+i$  dans la matrice représentant la variable et est interchangeant lignes et colonnes. Nous trouvons ainsi avec l'aide de (2) et (1), pour la conjuguée d'une permutation  $P$

$$(q' | \bar{P} | q'') = \overline{(q'' | P | q')} = \delta(q'' - P^{-1}q') = (q' | P^{-1} | q'')$$

c'est-à-dire

$$\bar{P} = P^{-1}.$$

Une permutation n'est donc pas, en général, une variable réelle, la quantité complexe conjuguée étant égale à son inverse.

Toute permutation des nombres 1, 2, 3...  $n$  peut être exprimée par une notation cyclique : par exemple, pour  $n = 8$  on peut écrire

$$(3) \quad P_a = (143)(27)(58)(6).$$

Le sens de ce symbole est le suivant : dans chaque parenthèse chaque nombre doit être remplacé par celui qui le suit sauf s'il y est le dernier et dans ces cas, il doit être remplacé par le premier. Ainsi  $P_a$  change la suite de nombres 1 2 3 4 5 6 7 8 en 4 7 1 3 8 6 2 5.

Le type de chaque permutation est déterminé par la « partition »

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

du nombre  $n$ , c'est-à-dire par le nombre des objets placés dans chaque parenthèse. Ainsi le type de  $P_a$  est caractérisé par la partition  $8 = 3 + 2 + 2 + 1$ . Deux permutations du même type, c'est-à-dire correspondant à la même partition seront dites *semblables* (le langage usuel de la théorie des groupes les appelle conjuguées). Ainsi  $P_a$  dans (3) sera semblable à

$$(4) \quad P_b = (871)(35)(46)(2).$$

Toutes les  $n!$  permutations possibles peuvent être divisées en classes de permutations semblables. La permutation  $P_1 = 1 = (1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)$  forme, à elle seule, une *classe*. Toute permutation est semblable à sa réciproque.

Lorsque deux permutations  $P_a$  et  $P_b$  sont semblables, chacune d'elles  $P_b$  peut être obtenue en effectuant une certaine permutation  $P$  sur l'autre  $P_a$ . Ainsi dans notre exemple (3), (4), nous pouvons prendre pour  $P$  la permutation qui change 14327586 en 87135462, c'est-à-dire

$$P = (18623)(475).$$

Nous avons entre  $P_b$  et  $P_a$  la relation algébrique

$$(5) \quad P_b = PP_aP^{-1}.$$

En effet, le produit  $P_a\psi$  de  $P_a$  avec une fonction d'onde  $\psi$  est changé en  $P_b\psi$  si l'on applique la permutation  $P$  à  $P_a$  dans le produit, mais non à  $\psi$ . Or, si nous multiplions ce produit à gauche par  $P$ , nous appliquons cette permutation à la fois sur  $P_a$  et  $\psi$ ; il faut donc insérer un facteur  $P^{-1}$  entre  $P_a$  et  $\psi$ , c'est-à-dire écrire  $P_aPP^{-1}\psi$ , pour obtenir  $P_b\psi$  (1).

L'équation (5) est la formule générale à laquelle satisfont les permutations semblables. Bien entendu,  $P$  n'est pas déterminé de façon unique lorsque  $P_a$  et  $P_b$  sont donnés, mais l'existence d'un  $P$  quelconque satisfaisant à (5) est suffisante pour démontrer que  $P_a$  et  $P_b$  sont semblables.

3. *Les permutations considérées comme constantes du mouvement.* — Introduisons maintenant un hamiltonien  $H$  pour décrire le mouvement du système, de sorte que tout état stationnaire d'énergie  $H'$  soit représenté par une fonction d'onde satisfaisant à l'équation

$$H\psi = H'\psi,$$

(1) On peut remarquer que le produit  $PP_a = (17384)(256)$  n'est pas semblable à  $P_a$ .

dans laquelle H est considéré comme un opérateur. Cet hamiltonien peut être une fonction arbitraire des variables dynamiques à condition d'être symétrique entre toutes les particules. Cette condition de symétrie exige que tout élément  $(q' | H | q'')$  de la matrice représentant H, reste inaltéré lorsqu'on applique la même permutation, d'ailleurs quelconque, aux  $q'$  et aux  $q''$ , c'est-à-dire,

$$(6) \quad (q' | H | q'') = (Pq' | H | Pq'')$$

pour un P arbitraire.

Le fait que H est symétrique conduit immédiatement à la relation

$$(7) \quad PH = HP$$

qui peut être vérifiée par un raisonnement analogue à celui qui a servi pour l'équation (5) ou inversement par une application directe de la représentation par matrices.

On a en effet d'après (1)

$$(q' | PH | q'') = \int \delta(Pq' - q''') dq''' (q''' | H | q'') = (Pq' | H | q'')$$

et d'après (2)

$$(q' | HP | q'') = \int (q' | H | q''') dq''' \delta(q''' - P^{-1}q'') = (q' | H | P^{-1}q'')$$

équations dont les seconds membres sont égaux d'après (6).

*L'équation (7) montre que chaque variable de permutation est une constante du mouvement.*

Les P sont encore constants lorsque des perturbations arbitraires sont appliquées au système, à condition que la fonction perturbatrice qui s'ajoute à l'hamiltonien soit symétrique. Donc la constance des P est absolue.

Supposons qu'en étudiant un système quelconque en mécanique quantique, nous ayons trouvé une constante du mouvement  $\alpha$ . Nous savons alors que si, dans un certain état du système, cette constante possède initialement la valeur numérique  $\alpha'$ , elle conservera toujours cette valeur. Nous pouvons par conséquent assigner un nombre  $\alpha'$  déterminé à chacun des états du système, dont nous obtenons ainsi une classification. Ce procédé ne réussit cependant pas lorsqu'il existe plusieurs constantes du mouvement  $\alpha$  qui ne commutent pas.

## QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

(comme c'est le cas de nos permutations), car il est impossible alors, dans un état défini du système, d'assigner simultanément à tous les  $\alpha$  des valeurs numériques déterminées. L'existence de constantes  $\alpha$  du mouvement qui ne commutent pas signifie, comme nous allons le voir, que le système est dégénéré. Dans ce cas, il faut chercher une fonction  $\beta$  des  $\alpha$  qui possède une seule et même valeur numérique  $\beta'$  pour tous les états appartenant au même niveau d'énergie  $H'$ , de sorte que nous puissions nous servir des  $\beta$  pour classer les niveaux d'énergie du système. Nous pourrions donc exprimer la condition à laquelle est soumise  $\beta$  en disant qu'elle doit être une fonction univoque de  $H$ , au sens de la définition générale des fonctions d'une variable en mécanique quantique.

Quand le système considéré n'est pas dégénéré, il existe un seul état par niveau d'énergie et toutes les constantes du mouvement ont une valeur définie pour chaque niveau ; elles sont donc fonctions de  $H$  et commutent entre elles. Dans le cas général de dégénérescence il faut trouver les constantes du mouvement  $\beta$  qui soient des fonctions de  $H$ . Celles-ci doivent évidemment satisfaire à la condition de commuter avec toute variable commutant avec  $H$ , c'est-à-dire avec toute constante du mouvement. Si les  $\alpha$  sont les seules constantes du mouvement ou si elles forment un ensemble qui commute avec toutes les autres constantes du mouvement, notre problème se réduit à trouver une fonction  $\beta$  des  $\alpha$  qui commute avec tous les  $\alpha$ . Nous pourrions alors assigner une valeur numérique  $\beta'$  à la constante  $\beta$  relative à chaque niveau d'énergie du système. Si nous pouvons trouver plusieurs de ces fonctions  $\beta$ , il faut qu'elles commutent toutes entre elles, de façon que nous puissions leur attribuer simultanément des valeurs numériques et obtenir ainsi une classification complète des niveaux d'énergie.

Considérons par exemple le moment total d'impulsion d'un système isolé. Ce moment possède trois composantes  $m_x, m_y, m_z$ , dont chacune est une constante du mouvement et qui ne commutent pas entre elles. Nous cherchons une fonction de  $m_x, m_y, m_z$  qui commute avec les trois composantes. Cette fonction est la valeur absolue  $k$  du vecteur  $m_x, m_y, m_z$  qu'on peut définir par

$$(8) \quad k(k + \hbar) = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2.$$

Pour chaque niveau d'énergie du système, nous aurons maintenant

une valeur numérique déterminée  $k'$  de  $k$  <sup>(1)</sup>. Cette constante du mouvement  $k$  est la seule qui soit importante pour classer les états du système ; les autres décrivent simplement la dégénérescence.

Suivons la même méthode pour nos permutations  $P$ . Nous devons trouver une fonction  $\chi$  des  $P$ , telle que  $P\chi P^{-1} = \chi$  pour chaque  $P$ . Il est évident que  $\sum P_c$ , la somme des permutations d'une classe  $c$ , c'est-à-dire la somme d'une série de permutations semblables, est une telle fonction  $\chi$ . En effet  $\sum P P_c P^{-1}$  est formé par la même série de permutations sommées dans un ordre différent. Il y aura une fonction  $\chi$  de ce genre par classe. Il n'y en aura pas d'autre qui soit indépendante, car toute fonction arbitraire des  $P$  pourra être considérée comme une fonction linéaire avec des coefficients numériques et ne commutera pas avec un  $P$  quelconque, à moins que les coefficients des  $P$  semblables soient tous égaux. Nous obtiendrons ainsi tous les  $\chi$  pouvant servir à classer les états. Il est commode de définir chaque  $\chi$  comme moyenne au lieu de somme :

$$\chi_c = \frac{\sum P_c}{n_c}$$

où  $n_c$  est le nombre des  $P$  contenus dans la classe  $c$ . Nous pouvons encore écrire

$$(9) \quad \chi_c = \frac{\sum P_r P_c P_r^{-1}}{n!}$$

la sommation étant étendue aux  $n!$  permutations  $P_r$ . A chaque permutation  $P$  correspond un  $\chi$ ,  $\chi(P)$ , égal à la moyenne de toutes les permutations semblables à  $P$  ; l'un d'entre eux est toujours  $\chi(P_1) = 1$ .

Les variables dynamiques ainsi obtenues  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m$  sont, dans les cas général, des opérateurs (moyennes de permutations) s'appliquant à une fonction d'onde  $\psi$  arbitraire. Mais, comme nous venons de le voir, chacune d'elles prendra une valeur *numérique* bien déterminée pour chaque niveau d'énergie et, par suite, pour chaque état stationnaire du système. A un état stationnaire donné, c'est-à-dire à une fonction propre  $\psi(q)$  du système dynamique, correspondra une série unique de valeurs admissibles ou *valeurs propres*  $\chi_1^1, \chi_2^1, \dots, \chi_m^1$  des  $\chi$ . Inverse-

(1)  $k' = jh$ ,  $j$  entier.

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

ment, à toute série de valeurs propres  $\chi'_1 \cdots \chi'_m$  correspond une série d'états du système, une série de fonctions propres  $\psi(q)$ . Toutes les fonctions d'une même série présentent, du point de vue des permutations, les mêmes caractères généraux. Comme les  $\chi$  sont des constantes absolues du mouvement, ces séries seront exclusives, c'est-à-dire que jamais une perturbation quelconque ne pourra produire de transition entre deux états appartenant à des séries différentes.

Le cas élémentaire et bien connu de deux particules précisera ces considérations générales. Il comprend seulement deux classes de permutations, constituées, l'une par la permutation identique  $P_1$ , avec  $\chi_1 = 1$  et l'autre par  $P_{12} = (12)$ , pour laquelle  $\chi_2 = \chi(P_{12}) = P_{12}$  satisfait évidemment à la condition  $\chi_2^2 = 1$  (la permutation  $P_{12}$  effectuée deux fois successivement reproduit l'identité). Les deux seules valeurs admissibles de  $\chi_2$  sont donc  $\chi_2 = +1$  et  $\chi_2 = -1$ .

A ces deux valeurs correspondent deux séries exclusives d'états, deux séries de fonctions propres  $\psi(q)$ , les unes symétriques les autres antisymétriques par rapport aux deux particules.

Lorsque le système comprend plus de deux particules, il suffit de généraliser la méthode précédente. Tout d'abord, on aura toujours la solution évidente  $\chi_p = 1$  pour tous les  $\chi_p$ , ce qui donne la série d'états dont les fonctions d'onde sont symétriques. Une seconde solution évidente est  $\chi_p = \pm 1$ , les signes  $+$  ou  $-$  étant choisis suivant que la classe  $p$  est paire ou impaire, ce qui donne la série d'états à fonctions d'onde antisymétriques. Les autres solutions peuvent être trouvées dans tous les cas particuliers par les méthodes algébriques ordinaires. En effet, comme dans le cas de deux particules où nous avons  $\chi_2^2 = \chi_1 = 1$ , les séries admissibles de valeurs  $\chi'$  que l'on peut donner aux  $\chi$  sont limitées par le fait qu'il existe entre les  $\chi$  des relations algébriques.

Le produit de deux  $\chi$  arbitraires  $\chi_p \chi_q$  peut évidemment s'exprimer en fonction linéaire des  $P$  et, comme il commute avec les  $P$ , il doit être exprimable en fonction linéaire des  $\chi$ , c'est-à-dire

$$(10) \quad \chi_p \chi_q = a_1 \chi_1 + a_2 \chi_2 + \cdots + a_m \chi_m$$

où les  $a$  sont des nombres qui peuvent être obtenus directement en considérant les types de permutations auxquels se rapportent les  $\chi$  considérés.

Toute série de valeurs numériques  $\chi'$  que l'on donne aux  $\chi$  doit être

une série de valeurs propres et doit satisfaire aux mêmes équations algébriques. A chaque solution  $\chi'$  de ces équations correspond une série exclusive d'états.

Abstraction faite d'un certain facteur, toute solution est, ce qu'on appelle en théorie des groupes un *caractère* du groupe des permutations.

Les  $\chi$  sont toutes des variables réelles, car, chaque P et son complexe conjugué  $P^{-1}$  étant semblables, c'est leur somme qui intervient dans la définition des  $\chi$ .

Comme exemple, nous pouvons encore considérer le cas de 3 particules. Il comporte  $3! = 6$  permutations formant 3 classes :

$$P_1 = I \quad ; \quad P_{12}, P_{13}, P_{23} \quad ; \quad P_{123}P_{132}.$$

Nous avons

$$\chi_1 = I \quad ; \quad \chi_2 = \frac{1}{3} (P_{12} + P_{13} + P_{23}) \quad ; \quad \chi_3 = \frac{1}{2} (P_{123} + P_{132}).$$

Cherchons les valeurs numériques possibles, de ces  $\chi$ . Nous avons les 3 relations

$$(\alpha) \quad \chi_2^2 = \frac{1}{9} (3 + 6\chi_3) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \chi_3$$

$$(\beta) \quad \chi_2 \chi_3 = \frac{1}{6} (6\chi_2) = \chi_2$$

$$(\gamma) \quad \chi_3^2 = \frac{1}{4} (2 + 2\chi_3) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \chi_3.$$

En effet, on vérifiera aisément que

$$\begin{aligned} P_{12}^2 &= P_{23}^2 = P_{13}^2 = I \quad ; \quad P_{12}P_{13} = P_{13}P_{23} = P_{23}P_{12} = P_{132} \\ P_{13}P_{12} &= P_{23}P_{13} = P_{12}P_{23} = P_{123} \quad ; \\ P_{123}^2 &= P_{132} \quad P_{132}^2 = P_{123} \quad P_{123}P_{132} = I \quad ; \text{ etc.} \end{aligned}$$

Les 3 équations précédentes, considérées comme équations algébriques ordinaires, nous donnent les valeurs propres des  $\chi$ . Ainsi, de ( $\gamma$ ) nous tirons

$$\chi_3 = I \quad \text{ou} \quad -\frac{1}{2} ;$$

de ( $\alpha$ )

$$\begin{aligned} \chi_2^2 &= I \quad \text{ou} \quad 0 \\ \chi_2 &= I, -I \quad \text{ou} \quad 0 ; \end{aligned}$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

l'équation ( $\beta$ ) est satisfaite automatiquement par ces valeurs, qui sont compatibles dans chaque colonne verticale. Il y a donc 3 solutions : l'une,  $\chi_2 = 1, \chi_3 = 1$  correspond aux fonctions d'onde symétriques ; l'autre,  $\chi_2 = -1, \chi_3 = 1$  aux fonctions d'onde antisymétriques et la troisième  $\chi_3 = -\frac{1}{2}, \chi_2 = 0$ , aux autres fonctions d'onde qui s'introduisent dès qu'il y a plus de 2 particules.

Le nombre des solutions possibles des équations (10) peut aisément être déterminé, car il doit être égal au nombre des diverses valeurs propres d'une fonction arbitraire B des  $\chi$ . A l'aide des équations (10), nous pouvons exprimer B en fonction linéaire des  $\chi$  :

$$(11) \quad B = b_{\chi_1} + b_{\chi_2} + \dots + b_m \chi_m.$$

De même  $B^2, B^3 \dots B^m$  seront exprimables en fonctions linéaires des  $\chi$ . Entre les  $m$  équations ainsi obtenues et l'équation  $\chi(P_1) = 1$ , on peut éliminer les  $m$  inconnues  $\chi_1 \dots \chi_m$ . Il en résulte pour B une équation algébrique de degré  $m$

$$B^m + c_1 B^{m-1} + c_2 B^{m-2} + \dots + c_m = 0$$

dont les  $m$  solutions donnent  $m$  valeurs propres possibles de B. Chacune d'elles sera, d'après (11), une fonction linéaire de  $b_1 \dots b_m$ , dont les coefficients formeront une série admissible de valeurs  $\chi'_1 \dots \chi'_m$ . Ces  $m$  séries de valeurs  $\chi'$  ainsi obtenues doivent être toutes distinctes. En effet, s'il y avait moins de  $m$  séries distinctes admissibles de valeurs  $\chi'$  des  $\chi$  (1), il existerait une fonction linéaire des  $\chi$  dont toutes les valeurs propres seraient nulles, ce qui signifierait que la fonction elle-même est nulle et que les  $\chi$  ne sont pas indépendants. Donc le nombre de séries de valeurs numériques attribuables aux  $\chi$  est exactement égal à  $m$ , c'est-à-dire au nombre des classes de permutations ou encore au nombre de partitions de  $n$ . Ce nombre est donc celui des séries exclusives d'états.

Les propriétés des P qui ne sont pas propriétés des  $\chi$  ne font que décrire la dégénérescence des systèmes. Si nous obtenons une représentation matricielle de tous les P, dans laquelle chacun des  $\chi$  soit un nombre déterminé  $\chi'$ , c'est-à-dire une matrice diagonale dont tous les éléments soient égaux, le nombre  $N_{\chi'}$  des lignes et des colonnes de ces

(1) Si les  $m$  valeurs propres de B n'étaient pas indépendantes, le déterminant formé par les valeurs propres des  $\chi_i$  serait nul.



matrices sera égal au degré de dégénérescence des états faisant partie de la série exclusive  $\chi'$ , c'est-à-dire le nombre des états appartenant à chaque niveau. Ce nombre représente également le nombre des valeurs propres d'une fonction arbitraire des P, compatibles avec les conditions  $\chi = \chi'$ . Cette dégénérescence est *essentielle* : elle ne peut être détruite par aucune perturbation symétrique par rapport à toutes les particules identiques envisagées.

4. *Détermination des niveaux d'énergie.* — Il faut maintenant considérer l'application de la théorie des perturbations au calcul approché des niveaux d'énergie. Nous suivrons la méthode usuelle de la théorie des perturbations des états stationnaires d'un système dégénéré : si nous numérotions les états du système non perturbé par les indices  $\alpha', \alpha'', \dots$ , nous aurons une matrice de la forme  $(\alpha' | V | \alpha'')$  pour représenter l'énergie perturbatrice V et nous négligerons tous les éléments  $\alpha', \alpha''$  de cette matrice pour lesquels les états non perturbés  $\alpha'$  et  $\alpha''$  ont deux énergies différentes. Les éléments restants formeront un certain nombre de petites matrices dont chacune se rapporte à un niveau du système non perturbé et possède un nombre de lignes et de colonnes égal au nombre d'états indépendants appartenants à ce niveau. Les valeurs propres de ces matrices seront alors, en première approximation, les variations des niveaux d'énergie dues à la perturbation.

Nous supposerons que dans nos états non perturbés, chacune des particules identiques a son « orbite » propre représentée par une fonction d'onde  $(q_r | \alpha)$  dépendant seulement des coordonnées  $q_r$  de cette particule. Nous aurons  $n$  orbites en tout, une pour chaque particule ; nous les supposerons pour le moment toutes différentes et nous les numérotions  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ . La fonction d'onde représentant un état non perturbé du système total sera alors le produit

$$(12) \quad (q_1 | \alpha_1)(q_2 | \alpha_2) \cdots (q_n | \alpha_n) = (q | \alpha)$$

que nous désignons par  $(q | \alpha)$  en notation abrégée.

Si nous appliquons une permutation arbitraire  $P_a$  aux  $\alpha$ , nous obtenons une autre fonction d'onde

$$(13) \quad (q_1 | \alpha_r)(q_2 | \alpha_s) \cdots (q_n | \alpha_t) = (q | P_a \alpha)$$

représentant un autre état non perturbé avec la même énergie. Ainsi,

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

nous avons en tout  $n!$  états non perturbés possédant cette même énergie, si nous supposons qu'il n'y a pas d'autres causes de dégénérescence. Les éléments de la matrice  $V$ , qui se rapportent à deux états de même énergie, sont par conséquent du type  $(P_a\alpha|V|P_b\alpha)$ , où  $P_a$  et  $P_b$  sont deux permutations des  $\alpha$ , et forment une matrice avec  $n!$  lignes et colonnes. Ce sont les valeurs propres de cette matrice qu'il nous faut calculer.

Il est nécessaire, dans la présente discussion, de distinguer entre deux sortes de permutations : celle des  $q$  et celle des  $\alpha$ . La différence essentielle entre elles peut se voir le plus clairement de la manière suivante. Considérons de façon générale la permutation de deux indices, 2 et 3 par exemple. Elle peut être interprétée soit comme la transposition des objets numérotés 2 et 3, soit comme une transposition des objets situés aux places numérotées 2 et 3, ces deux opérations produisant en général des résultats tout à fait différents. La première de ces interprétations est celle dont nous nous sommes servis constamment aux paragraphes 2 et 3, les objets en questions étant les  $q$ . Une permutation, interprétée ainsi, peut être appliquée à une fonction arbitraire des  $q$ . Au contraire, une permutation interprétée de la deuxième manière a seulement un sens lorsqu'elle s'applique à une fonction des  $q$  pour laquelle chacune de ces variables  $q$  a une place bien déterminée et numérotée. Ce n'est pas le cas pour une fonction quelconque, mais c'est bien le cas pour toutes les  $n!$  fonctions du type (13), où la place de chaque  $q$  est spécifiée par l' $\alpha$  correspondant. Toute permutation appliquée aux  $q$  occupant des places données produit alors le même résultat que la permutation inverse appliquée aux  $\alpha$ .

Une permutation des  $q$  (au premier sens du mot) pouvant être appliquée à une fonction quelconque des  $q$ , peut être regardée comme une variable dynamique ordinaire. D'autre part, une permutation des places ou des  $\alpha$  ne peut être considérée comme une variable dynamique que dans un sens très restreint, car elle a seulement un sens lorsqu'elle multiplie une des  $n!$  fonctions d'onde (13), ou une combinaison linéaire de ces fonctions. Nous désignerons une telle permutation des  $\alpha$ , considérée comme une variable dynamique en ce sens restreint, par le symbole  $P^\alpha$ .

Nous pouvons former des fonctions algébriques des variables  $P^\alpha$  ; ces fonctions seront encore des variables au même sens restreint. En particulier, nous pouvons former  $\chi(P_a^\alpha)$ , moyenne de tous les  $P^\alpha$

semblables à  $P_a^z$ . Cette grandeur est égale à  $\chi(P_a)$ , moyenne des permutations semblables des  $q$ , car la série totale de toutes les permutations d'un type donné est évidemment la même, que ces permutations soient appliquées aux objets  $q$  ou aux places  $z$ .

Établissons arbitrairement une correspondance univoque entre les  $q$  et les  $z$ , telle qu'elle résulte automatiquement d'un numérotage simultané des  $q$  et des  $z$  à l'aide des nombres 1, 2, 3, ...,  $n$ , comme dans (12). Nous pouvons alors, si nous avons une permutation quelconque des  $q$ , donner un sens à la même permutation des  $z$ . Le sens sera tel que

$$(q | z) = (Pq | Pz).$$

Nous pouvons, dans cette équation, appliquer une permutation  $P_a$  aux deux membres, ce qui nous donne

$$(14) \quad (q | P_a z) = (Pq | P_a Pz),$$

équation qui nous montre la connexion entre les permutations des  $q$  et celle des  $z$ , lorsqu'on les applique à la fonction d'onde (13).

La matrice  $(P_a z | V | P_b z)$ , qu'il nous faut étudier maintenant, peut être obtenue à partir de la matrice  $(q' | V | q'')$  représentant la même variable dynamique  $V$ , à l'aide d'une transformation canonique dans laquelle les fonctions de transformation sont justement  $(q | P_a z)$ , c'est-à-dire la fonction d'onde (13), et sa complexe conjuguée  $(P_a z | q)$ , à condition que ces fonctions soient convenablement normalisées. Ainsi

$$(15) \quad (P_a z | V | P_b z) = \int \int (P_a z | q') dq'(q' | V | q'') dq''(q'' | P_b z).$$

Nous avons aussi

$$\begin{aligned} (P_a Pz | V | P_b Pz) &= \int \int (P_a Pz | q') dq'(q' | V | q'') dq''(q'' | P_b Pz) \\ &= \int \int (P_a Pz | Pq') dq'(Pq' | V | Pq'') dq''(Pq'' | P_b Pz) \end{aligned}$$

en appliquant la transformation  $P$  arbitraire aux variables d'intégration  $q'$  et  $q''$ . Cette expression se réduit avec l'aide de (14), à

$$(16) \quad (P_a Pz | V | P_b Pz) = \int \int (P_a z | q') dq'(Pq' | V | Pq'') dq''(q'' | P_b z).$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

D'autre part, comme  $V$  est symétrique par rapport à toutes les particules, nous aurons, comme dans (6),

$$(q' | V | q'') = (Pq' | V | Pq'')$$

et, par suite, en comparant (15) et (16), nous obtenons

$$(17) \quad (P_a x | V | P_b x) = (P_a P_x | V | P_b P_x).$$

Posons pour abrégier  $(P_x | V | x) = V_P$ , puis, faisons dans (17)  $P = P_b^{-1}$ ; il vient

$$(P_a x | V | P_b x) = (P_a P_b^{-1} x | V | x) = V_{P_a P_b^{-1}}.$$

Ainsi l'élément général de la matrice  $(P_a x | V | P_b x)$  dépend uniquement du produit  $P_a P_b^{-1}$  et, parmi les  $(n!)^2$  éléments qui la constituent, il n'y en aura donc que  $n!$  distincts. On peut donc l'écrire sous la forme d'une somme de matrices  $\sum_P V_P M_P$ , le coefficient de chacun des  $V_P$  étant une matrice dont les éléments sont égaux à 0 ou à 1, ce dernier cas se présentant lorsque

$$(P_a x | V | P_b x) = V_P, \quad \text{c'est-à-dire} \quad P_a P_b^{-1} = P.$$

L'élément général de  $M_P$  s'écrira donc

$$(P_a x | M_P | P_b x) = \delta_{P_a P_b^{-1}, P} = \delta_{P_a, P P_b}.$$

Multiplions cette matrice par une fonction d'onde quelconque  $(q | P_b x)$ . Nous obtenons

$$\sum_{P_a} \delta_{P P_b^{-1}, P_a} (q | P_a x) = (q | P P_b x).$$

$M_P$  est donc précisément la matrice qui représente la variable  $P^x$ , c'est-à-dire la permutation  $P$  appliquée aux  $x$ . Ainsi la matrice  $(P_a x | V | P_b x)$  est égale à la matrice représentant  $\sum V_P P^x$ , où la sommation est étendue aux  $n!$  permutations  $P$ , et nous pouvons écrire

$$(18) \quad V = \sum V_P P^x.$$

Cette équation montre que l'énergie de perturbation  $V$  est égale à une fonction linéaire des variables de permutation  $P^x$ , avec les coefficients numériques  $V_P$ , qui sont les énergies d'échange. Bien entendu, cette formule n'est qu'approchée, car elle est valable seulement si l'on néglige les éléments de la matrice  $V$  qui se rapportent à deux niveaux

différents d'énergie du système non perturbé. Elle peut servir néanmoins à calculer les niveaux en première approximation ; à ce point de vue, elle est très commode, car l'expression  $\sum V_P P^\alpha$  est facile à manier. Rappelons que cette expression n'est une variable dynamique qu'au sens restreint défini ci-dessus, mais ce sens est juste assez général pour que l'équation (18) soit valable si l'on néglige les éléments de la matrice  $V$  qui se rapportent à deux niveaux d'énergie différents du système non perturbé.

Le nombre des valeurs propres  $N_{\chi'}$ , que prend la fonction linéaire  $V$  des  $P^\alpha$ , lorsque les  $\chi$  ont chacun une valeur fixée  $\chi'$ , donne le nombre des niveaux d'énergie en lesquels se décompose, dans la série exclusive  $\chi'$  un niveau quelconque du système non perturbé sous l'influence des énergies d'échange. Mais comme les  $P^\alpha$ , considérés comme variables dynamiques ont exactement les mêmes propriétés générales que les permutations  $P$ ,  $N_{\chi'}$ , est encore égal au nombre des valeurs propres de la fonction  $\sum V_P P$ , ou, plus généralement d'une fonction arbitraire des  $P$ . Or, nous avons vu à la fin du paragraphe 3, que le degré de dégénérescence essentielle d'un état de la série  $\chi'$ , quelle que soit la fonction perturbatrice symétrique entre toutes les particules, est, lui aussi, égal à ce nombre. Nous voyons donc qu'un niveau du système non perturbé donne naissance, dans la série  $\chi'$ , à  $N_{\chi'}$  niveaux différents, constitués chacun par  $N_{\chi'}$  états de même énergie.

Comme exemple d'application de (18), nous déterminerons l'énergie moyenne de tous les états provenant d'un état donné du système non perturbé appartenant à une série exclusive. Ceci nous oblige à calculer la valeur propre moyenne de  $V$  lorsque les  $\chi$  ont des valeurs numériques déterminées  $\chi'$ . Or, la valeur propre moyenne de  $P^\alpha$  est égale à celle de  $P_a^\alpha P^\alpha (P_a^\alpha)^{-1}$  pour  $P_a^\alpha$  arbitraire (1) ; elle est donc égale à celle de  $(n!)^{-1} \sum_a P_a^\alpha P^\alpha (P_a^\alpha)^{-1}$ , qui est  $\chi'(P^\alpha)$  ou  $\chi'(P)$ . Donc la valeur propre moyenne de  $V$  est  $\sum V_P \chi'(P)$ . Une méthode semblable pourrait servir à calculer la valeur propre moyenne de toute fonction de  $V$  : il est seulement nécessaire de remplacer chaque  $P^\alpha$  par  $\chi(P)$  pour effectuer la moyenne.

Il est aisé de modifier la théorie pour qu'elle s'applique au cas où

(1) Les valeurs propres d'une variable dynamique quelconque  $F$  ne changent pas si l'on effectue sur  $F$  une transformation arbitraire de la forme  $SFS^{-1}$ .

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

les orbites  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ , du système non perturbé ne sont pas toutes différentes. Supposons par exemple que les orbites  $\alpha_1$ , et  $\alpha_2$  soient identiques. La permutation  $P_{12}^\alpha$ , qui transpose  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , doit être égale à l'unité. Seules des fonctions des  $P^\alpha$  qui commutent avec  $P_{12}^\alpha$  ont maintenant un sens. Mais ce sens suffit pour nous permettre de faire le même genre de raisonnement que tout à l'heure et d'obtenir un résultat de la même forme (18). Le terme de la somme (18) où intervient la permutation de  $P_{12}^\alpha$  n'apparaît plus, car il pourrait être additionné au terme qui provient de la permutation identique  $P_1$ . Pour les autres termes, deux quelconques d'entre eux  $P_a^\alpha$  et  $P_b^\alpha$  auront le même coefficient si les permutations  $P_a^\alpha$  et  $P_b^\alpha$  peuvent dériver l'une de l'autre par échange de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . Il en résulte que  $\Sigma V_P P^\alpha$  commute avec  $P_{12}^\alpha$  et a par conséquent un sens. La condition  $P_{12}^\alpha = 1$  imposera des restrictions au sujet des valeurs numériques  $\chi'$  possibles pour les  $\chi$  et réduira le nombre des caractères.

5. *Application aux électrons.* — Nous allons appliquer maintenant la théorie précédente au cas où les particules identiques qui constituent nos systèmes sont des électrons. Les faits nouveaux dont il nous faudra tenir compte sont le pivotement des électrons et le principe d'exclusion de PAULI.

Ce dernier s'exprime en disant que, parmi toutes les séries exclusives d'états possibles, ce sont toujours et uniquement celles qui correspondent à des fonctions d'onde antisymétriques, qui sont réalisées dans la nature.

La théorie que nous venons de faire des séries d'états correspondant à des fonctions d'onde non antisymétriques, semble donc pratiquement inutile. Mais nous allons voir qu'il n'en est rien, à cause du pivotement des électrons.

Nous désignerons les trois coordonnées cartésiennes  $xyz$  du  $r^{\text{ème}}$  électron par le symbole unique  $x_r$ . Le moment de pivotement et le moment magnétique de cet électron seront de la forme  $\frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}_r$  et  $\frac{1}{2} \frac{eh}{mc} \vec{\sigma}_r$  où  $\vec{\sigma}_r$  est un vecteur dont les composantes  $\sigma_{rx}, \sigma_{ry}, \sigma_{rz}$ , satisfont à

$$(19) \quad \sigma_{rx}^2 = 1 \quad \sigma_{rx}\sigma_{ry} = i\sigma_{rz} = -\sigma_{ry}\sigma_{rx}$$

et aux relations semblables obtenues par permutation circulaire des indices  $x, y, z$ . Nous prendrons  $x_r$  et  $\sigma_{rz}$  comme variables représentant le  $r^{\text{ème}}$  électron dans la fonction d'onde que nous écrirons

$$\psi(x_1\sigma_1x_2\sigma_2\cdots x_n\sigma_n) = \psi(x\sigma)$$

en sous-entendant les indices  $z$  attachés aux  $\sigma$ .

Le principe d'exclusion exige que  $\psi$  soit antisymétrique par rapport aux  $x$  et des  $\sigma$  pris ensemble, c'est-à-dire : si l'on applique une même permutation aux  $x$  et aux  $\sigma$  en même temps,  $\psi$  doit rester invariable, ou changer de signe, suivant que la permutation est paire ou impaire. Par conséquent, les permutations, appliquées simultanément aux  $x$  et aux  $\sigma$ , ne produisent qu'un effet banal et il est tout à fait inutile de les envisager comme variables dynamiques. Nous pouvons cependant considérer des permutations  $P$  appliquées aux  $x$  seuls et leur appliquer notre théorie. Chacune de ces permutations est une constante du mouvement, si nous négligeons les forces (magnétiques) dues aux pivotements, de manière à rendre notre hamiltonien indépendant des variables de pivotement  $\vec{\sigma}$ . Nous pouvons alors introduire les  $\chi$ , en fonction de ces  $P$  et affirmer qu'à toute série de valeurs numériques admissibles  $\chi'$  des  $\chi$  correspond une série exclusive d'états. Nous voyons ainsi que ces séries exclusives d'états existent pour les systèmes contenant plusieurs électrons, même si nous nous bornons à considérer seulement les états satisfaisant au principe d'exclusion. L'absence de transitions entre ces séries n'est évidemment qu'approchée dans le cas actuel car les  $\chi$  ne sont constants que si nous négligeons les forces dues au pivotement. En fait, les transitions d'un état vers un autre appartenant à une série différente, posséderont une faible probabilité.

Comme  $\psi$  est antisymétrique, le résultat d'une permutation quelconque  $P$  appliquée aux  $x$  doit être égal ou égal et de signe contraire au résultat de la permutation inverse appliquée aux  $\sigma$ . Donc, si nous désignons par  $P^\sigma$  une permutation appliquée aux  $\sigma$ , considérée comme variable dynamique, nous aurons

$$(20) \quad P_r = \pm (P_r^\sigma)^{-1}$$

pour chacune des  $n!$  permutations  $P_r$ . Donc, au lieu d'étudier les variables dynamiques  $P$ , nous pouvons obtenir les résultats que nous cherchons, c'est-à-dire les  $\chi'$ , en étudiant les variables  $P^\sigma$ . Celles-ci sont d'un maniement bien plus aisé, car les domaines des variables  $\sigma$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

de la fonction d'onde consistent seulement, pour chacune d'elles en deux points  $+1$  et  $-1$ , qui sont les deux valeurs propres correspondant à chaque  $\sigma_z$ . Il en résulte qu'il y a moins de caractères  $\chi'$  pour le groupe des permutations des variables que pour le groupe des permutations générales, car une fonction des variables  $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ , ne peut être antisymétrique par rapport à plus de deux de ces variables.

L'étude des variables dynamiques  $P^\sigma$  est rendue particulièrement facile par le fait que nous pouvons les exprimer en fonction algébrique des variables dynamiques  $\vec{\sigma}$  elles-mêmes. Considérons la quantité

$$O_{12} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) \right\}.$$

Avec l'aide de (19), nous trouvons immédiatement que

$$(21) \quad (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2)^2 = (\sigma_{1x}\sigma_{2x} + \sigma_{1y}\sigma_{2y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z})^2 = 3 - 2(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2),$$

d'où

$$(22) \quad O_{12}^2 = \frac{1}{4} \left\{ 1 + 2(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) + (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2)^2 \right\} = 1.$$

De même nous trouvons

$$O_{12}\sigma_{1x} = \frac{1}{2} \left\{ \sigma_{2x} - i\sigma_{1z}\sigma_{2y} + i\sigma_{1y}\sigma_{2z} + \sigma_{1x} \right\}$$

$$\sigma_{2x}O_{12} = \frac{1}{2} \left\{ \sigma_{1x} + i\sigma_{1y}\sigma_{2z} - i\sigma_{1z}\sigma_{2y} + \sigma_{2x} \right\}$$

d'où

$$O_{12}\sigma_{1x} = \sigma_{2x}O_{12},$$

$\sigma_{1y}$  et  $\sigma_{2z}$  obéissent à des relations semblables, de sorte que nous avons

$$O_{12}\vec{\sigma}_1 = \vec{\sigma}_2 O_{12}$$

ou

$$O_{12}\vec{\sigma}_1 O_{12}^{-1} = \vec{\sigma}_2,$$

d'où, en tenant compte de (22)

$$O_{12}\vec{\sigma}_2 O_{12}^{-1} = \vec{\sigma}_1.$$

$O_{12}$  satisfait donc précisément aux mêmes relations de commutabilité avec  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  que  $P_{12}^\alpha$ , la permutation consistant en un échange



des variables de spin des électrons 1 et 2. Nous pouvons donc écrire

$$O_{12} = c P_{12}^\sigma$$

où  $c$  est un nombre. L'équation (22) montre que  $c = \pm 1$ . Pour déterminer laquelle de ces deux valeurs de  $c$  est la vraie, nous observerons que les valeurs caractéristiques de  $P_{12}^\sigma$  sont 1, 1, 1, -1, ceci correspondant au fait qu'il existe trois fonctions symétriques indépendantes et une antisymétrique  $F(\sigma_{1z}, \sigma_{2z})$ , des deux variables  $\sigma_{2z}$  et  $\sigma_{3z}$ , dont les domaines contiennent seulement deux points chacun <sup>(1)</sup>. Il en résulte que la moyenne des valeurs caractéristiques de  $P_{12}^\sigma$  est  $\frac{1}{2}$ . D'autre part, la moyenne des valeurs caractéristiques de  $(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2)$  est évidemment zéro et par suite la moyenne des valeurs caractéristiques de  $O_{12}$  est  $\frac{1}{2}$ . Nous avons donc  $c = + 1$  et nous pouvons écrire

$$P_{12}^\sigma = \frac{1}{2} \left\{ 1 + (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) \right\}$$

On voit que toute permutation  $P^\sigma$  qui consiste en une simple transposition de deux électrons peut être exprimée en fonction algébrique des  $\vec{\sigma}$ . Toute autre permutation  $P^\sigma$  peut être exprimée en produit de transpositions et peut par conséquent être aussi exprimée en fonction des  $\vec{\sigma}$ . (20) nous permet alors d'exprimer les  $P$  en fonction algébrique des  $\vec{\sigma}$  et d'éliminer les  $P^\sigma$  de la discussion. Nous avons

$$(23) \quad P_{12} = -\frac{1}{2} \left\{ 1 + (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) \right\}$$

en prenant dans (20) le signe — lorsque les permutations sont des transpositions.

La formule (23) permet commodément d'évaluer les caractères  $\chi$  définissant les séries exclusives d'états stationnaires. Nous avons, par exemple, pour les permutations qui consistent en transpositions

$$\chi_{12} = \chi(P_{12}) = -\frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{2}{n(n-1)} \sum_{r < t} (\vec{\sigma}_r \cdot \vec{\sigma}_t) \right\}$$

(1) Ceci est un résultat classique de la théorie des systèmes à deux électrons, dont les fonctions propres de spin sont les fonctions symétriques

$$\psi(1)\psi(1), \psi(-1)\psi(-1), \psi(1)\psi(-1) + (\psi(-1)\psi(1))$$

et la fonction antisymétrique

$$\psi(1)\psi(-1) - \psi(-1)\psi(1).$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

Si nous introduisons la variable  $s$  pour décrire la grandeur du moment d'impulsion de pivotement total  $\frac{1}{2} \sum_r \vec{\sigma}_r$  en unités de  $\hbar$ , par la formule analogue à (8)

$$s(s + 1) = \left( \frac{1}{2} \sum_r \vec{\sigma}_r \cdot \frac{1}{2} \sum_t \vec{\sigma}_t \right).$$

nous avons

$$2 \sum_{r < t} (\vec{\sigma}_r \cdot \vec{\sigma}_t) = (\sum_r \vec{\sigma}_r \cdot \sum_t \vec{\sigma}_t) - \sum_r (\vec{\sigma}_r \cdot \vec{\sigma}_r) = 4s(s + 1) - 3n$$

d'où

$$(24) \quad \chi_{12} = -\frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{4s(s + 1) - 3n}{n(n - 1)} \right\} = -\frac{n(n - 4) + 4s(s + 1)}{2n(n - 1)}$$

$\chi_{12}$  est donc exprimable en fonction de la variable  $s$  et du nombre  $n$  des électrons. Tout autre  $\chi$  pourrait être évalué de même sous forme d'une fonction de  $s$  et  $n$  seulement, car il n'existe aucune autre fonction symétrique de toutes les variables  $\vec{\sigma}$  qui puisse intervenir. Nous obtenons donc, pour toute valeur propre  $s'$  de  $s$ , une série de valeurs numériques  $\chi'$  des  $\chi$  et, par conséquent, une série exclusive d'états. Les valeurs propres de  $s$  sont

$$\frac{1}{2} n, \quad \frac{1}{2} n - 1, \quad \frac{1}{2} n - 2, \dots$$

la série se terminant par  $\frac{1}{2}$  ou 0.

Nous obtenons ainsi une preuve du théorème fondamental de la structure des multiplets : à tout état stationnaire de l'atome correspond une valeur numérique définie  $s'$  de  $s$ . Nous voyons d'autre part que la probabilité des transitions où  $s$  change est petite, de l'ordre de grandeur de l'interaction entre spins.

Le degré de dégénérescence des états qui font partie d'une série exclusive quelconque  $s = s'$  doit être égal au nombre des fonctions propres indépendantes  $F(\sigma_1, \sigma_2, \dots)$  correspondant à la valeur caractéristique  $s'$  de la variable  $s$ . Ce nombre est justement  $2s' + 1$  ; on le voit sans calcul détaillé en remarquant que toute composante cartésienne du moment d'impulsion total,  $\frac{1}{2} \sum \sigma_{rz}$  par exemple, a les  $2s' + 1$  valeurs propres

$$s', \quad s' - 1, \quad s' - 2, \quad \dots$$

Si nous ne négligeons plus les interactions de pivotement, chaque niveau d'énergie dégénéré  $(2s' + 1)$  fois se séparera en général en  $2s' + 1$  niveaux non dégénérés différant légèrement les uns des autres. Ainsi la série exclusive d'états  $s = s'$  devient un système de multiplets de multiplicité  $2s' + 1$ .

6. *Les niveaux d'énergie dans le cas des électrons.* — Appliquons la formule (18) au cas des électrons. Si nous supposons qu'ils n'agissent l'un sur l'autre que par des forces de COULOMB, la fonction perturbatrice consistera en un certain nombre de termes, dont chacun fait intervenir les coordonnées d'un ou de deux électrons au maximum, de sorte que toutes les énergies d'échange  $V_p$  s'annuleront, sauf celles qui se rapportent à la permutation identique  $P_1$  et aux simples transpositions de deux orbitales  $P_{rs}^x$ . (18) se réduit alors à

$$V = V_1 + \sum_{r < s} V_{rs} P_{rs}^x$$

$V_{rs}$  étant l'énergie d'échange des orbitales  $r$  et  $s$ . Comme les  $P^x$  ont exactement les mêmes propriétés que les  $P$ , nous pouvons remplacer dans l'expression de  $V$  les  $P^x$  par les  $P$  sans changer ses valeurs propres, ce qui nous donne

$$(25) \quad V = V_1 + \sum_{r < s} V_{rs} P_{rs}$$

où le signe  $=$  doit être interprété maintenant comme indiquant l'égalité des valeurs propres des deux membres et non l'égalité complète des deux membres considérés comme variables dynamiques ou opérateurs.

Avec l'aide de (23), le résultat (25) peut être mis sous la forme plus suggestive

$$(26) \quad V = V_1 - \frac{1}{2} \sum_{r < s} V_{rs} \left\{ 1 + (\vec{\sigma}_r \cdot \vec{\sigma}_s) \right\}.$$

Cette équation montre que, pour calculer les énergies, les interactions d'échange dues à l'équivalence des électrons peuvent être remplacées par une énergie de perturbation constante  $-\frac{1}{2} \sum_{r < s} V_{rs}$  et un couplage entre les spins, représenté par l'énergie  $-\frac{1}{2} V_{rs} (\vec{\sigma}_r \cdot \vec{\sigma}_s)$  pour chaque paire d'électrons  $r, s$ . C'est ce couplage qui peut être considéré comme donnant naissance, par exemple, à la grande différence d'énergie entre les termes singulets et triplets de l'hélium. Le

## QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

nombre total des valeurs propres du second membre de (26) est  $2^n$ , le facteur 2 provenant des deux déterminations possibles du vecteur spin de chacun des  $n$  électrons. Ces  $2^n$  valeurs propres ne seront pas toutes différentes en général, car chacune apparaîtra un nombre de fois suffisant pour donner une représentation correcte de la multiplicité du terme correspondant.

Quand deux des orbites du système non perturbé, par exemple, les orbites 1 et 2 sont identiques, les seules valeurs propres des seconds membres de (25) et (26) qui seront en même temps valeurs propres de  $V$ , seront celles compatibles avec l'équation  $P_{12} = 1$  ou  $P_{12}^\sigma = -1$ . Nous avons dans ce cas  $V_{12} = 0$  et

$$V_{1r} = V_{2r} \quad (r = 3, 4, 5, \dots)$$

équation qui nous indique que le second membre de (26) est symétrique en  $\vec{\sigma}_1$  et  $\vec{\sigma}_2$ . Par conséquent, toute fonction propre  $F(\sigma_{1z}, \sigma_{2z}, \sigma_{3z}, \dots)$  de ce second membre, considéré comme un opérateur, doit être symétrique ou antisymétrique en  $\sigma_{1z}$  et  $\sigma_{2z}$ . La condition  $P_{12}^\sigma = -1$  montre maintenant que nous ne devons tenir compte que des fonctions antisymétriques représentant des états pour lesquels les spins  $\vec{\sigma}_1$  et  $\vec{\sigma}_2$  sont antiparallèles. Le nombre des valeurs propres utilisables de (26) est alors réduit par un facteur 4 car il n'existe qu'une fonction propre antisymétrique pour 3 symétriques. Le cas où plus de deux orbites sont identiques ne peut se produire avec des électrons.

### III. — Une théorie des électrons et des protons

I. *Théorie des niveaux de rayons X.* — Considérons un atome lourd ayant par conséquent beaucoup d'électrons. Près du noyau ces électrons formeront un gaz presque saturé, obéissant à la statistique de FERMI. THOMAS et FERMI ont calculé le champ électrique au voisinage du noyau, en faisant l'hypothèse que les électrons sont distribués exactement comme dans un gaz saturé. Si nous en enlevons un, nous obtiendrons un ion, dont l'énergie sera égale à celle d'un niveau de rayons X.

Pour construire une théorie de ces niveaux, il faut d'abord montrer que la place vide restant après le départ d'un électron peut être décrite

par une fonction d'onde ordinaire (dans un espace tridimensionnel) exactement comme pour un électron réel. Il faut ensuite trouver l'équation de SCHRÖDINGER à laquelle obéit cette fonction d'onde. Dans le traitement mathématique du problème il suffit de considérer comme seuls états possibles les états qui sont occupés dans l'atome non ionisé, c'est-à-dire de considérer les états hyperboliques comme inexistantes.

Désignons les états elliptiques par  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ . A chacun de ces états correspondra une fonction d'onde  $f_r(xyz\sigma_z)$ .

Si maintenant nous considérons un atome plusieurs fois ionisé, tel qu'il ne possède plus que les  $u$  électrons occupant les états  $r_1, r_2 \dots r_u$ , cet état peut être représenté par la fonction d'onde

$$f_{r_1}(1)f_{r_2}(2) \cdots f_{r_u}(u),$$

ou plutôt par la fonction antisymétrique

$$\sum \pm f_{r_1}(1)f_{r_2}(2) \cdots f_{r_u}(u),$$

la somme étant étendue à toutes les permutations des variables  $1, 2 \dots u$ .

Un état quelconque de l'atome possédant  $u$  électrons présents peut être représenté par une fonction d'onde développable en une série de la forme

$$\psi = \sum_{r_1 r_2 \dots r_u} a(r_1 r_2 \dots r_u) f_{r_1}(1) f_{r_2}(2) \cdots f_{r_u}(u)$$

où les coefficients  $(r_1, r_2 \dots r_u)$  sont des fonctions antisymétriques de  $r_1, r_2 \dots r_u$ . On peut même considérer ces coefficients comme représentant l'état de l'atome. Si maintenant on a  $u = n - 1$ , on peut poser

$$c(r_1 r_2 \dots r_u) = \pm b(r)$$

ou  $r$  est, parmi les indices  $1, 2 \dots n$ , celui qui n'apparaît pas dans le premier membre, avec le signe  $+$  ou  $-$  suivant que la permutation  $r_1, r_2 \dots r_u$  est paire ou impaire.

Ainsi la fonction antisymétrique  $a(r_1 r_2 \dots r_u)$  des  $n - 1$  variables  $r_1 \dots r_u$  est équivalente à une fonction  $b(r)$  d'une seule variable. Il en résulte que l'état de l'atome à  $n - 1$  électrons peut être représenté par une fonction d'onde des quatre variables  $x, y, z, \sigma$  seules,

$$\varphi = \sum b(r) f_r,$$

exactement comme s'il ne possédait qu'un électron.

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

Ce résultat peut être généralisé au cas de  $n - 2$ ,  $n - 3$  électrons. Dans ces divers cas, la fonction d'onde est équivalente à une fonction de 2, 3... groupes de 4 variables  $xyz\sigma$ . Quelle est maintenant l'équation d'onde à laquelle obéit la fonction  $\varphi$  ?

Pour la fonction  $a(r_1 \dots r_u)$  on a

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a(r_1 r_2 \dots r_u) = \sum_{r_1' \dots r_u'} (r_1 \dots r_u | H | r_1' r_2' \dots r_u') a(r_1' r_2' \dots r_u').$$

Dans le cas où il n'y a pas d'interaction entre les électrons, H est de la forme

$$H = \sum_s H(s)$$

où H (s) est l'énergie de l'électron s ; la somme est étendue à tous les électrons présents. Chaque H(s) peut être représenté par une matrice  $H_r'$ . Il en résulte que dans l'équation (1), tous les  $(r_1 r_2 \dots | H | r_1' r_2' \dots)$  du second membre sont nuls, sauf ceux dont un seul des  $r'$  au plus est différent de  $r$  et, que dans ce cas, on a

$$(r_1 r_2 \dots r_s \dots | H | r_1 r_2 \dots r_s' \dots) = H_{r_s r_s'}$$

Il faut aussi que  $r_s'$  soit différent de  $r_1, r_2 \dots r_{s-1}, r_{s+1} \dots r_u$ , sinon le terme s'évanouirait en raison de l'antisymétrie de  $a(r_1' r_2' \dots r_u')$ . Ainsi, quand  $u = n - 1$ , l'équation (1) se réduit à

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a(r_1 r_2 r_u) = (r_1 r_2 r_u | H | r_1 r_2 r_u) a(r_1 r_2 \dots) + \sum_s (r_1 r_2 \dots r_u | H | r_1 \dots r_{s-1} r' r_{s+1} \dots r_u) a(r_1 \dots r_{s-1} r' r_{s+1} \dots r_u),$$

où  $r$  est le numéro qui manque dans la série  $r_1, r_2 \dots r_u$ .

Ceci peut s'écrire

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} b(r) = (r_1 r_2 \dots r_u | H | r_1 \dots r_u) b(r) - \sum_s H_{r_s r'} b(r_s)$$

avec le signe — car l'ordre de la permutation  $(r_1 r_2 \dots r_{s-1} r' r_{s+1} \dots r_u r_s)$  est opposé à l'ordre de  $(r_1 r_2 \dots r_u r)$ . On a

$$(r_1 r_2 \dots r_u | H | r_1 r_2 \dots r_u) = \sum_s H_{r_s r_s} = \text{const.} - H_{rr}$$

Ainsi

$$(\alpha) \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} b(r) = \text{const.} b(r) - \sum_r' H_{r' r} b(r').$$

L'opérateur, dans l'équation d'onde à laquelle satisfait  $b$ , est ainsi égal à une constante moins la matrice H transposée pour un seul électron. S'il y a une énergie d'interaction V entre chaque paire d'électrons,

on trouve, par un calcul analogue, qu'il y a dans l'opérateur de l'équation (α) des termes supplémentaires de la forme

$$\sum_s (V'_{rs,rs} - V'_{rs,rs'})$$

la somme étant étendue à toutes les valeurs de  $s$  sauf  $r$  et  $r'$ .

Ainsi la place vide qui reste quand on a enlevé un électron peut toujours être représentée par une fonction qui satisfait à une équation d'onde, exactement comme s'il s'agissait d'un seul électron.

2. *Théorie relativiste de l'électron.* — Pour établir une théorie relativiste de l'électron, il faut commencer par utiliser l'hamiltonien relativiste de la théorie classique, qui est la valeur de  $W$  donné par l'équation

$$(1) \quad \left( \frac{W}{c} + \frac{e}{c} A_0 \right)^2 - \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - m^2 c^2 = 0$$

où  $A_0$  et  $\vec{A}$  sont les potentiels scalaire et vecteur.

En général, quand l'hamiltonien classique est donné par une équation

$$(2) \quad W - H = 0,$$

où  $H$  est une fonction des  $q$  et  $p$ , on obtient l'équation d'onde de la théorie quantique en posant

$$W = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$$

dans le premier membre de (2) et en appliquant l'opérateur ainsi obtenu à la fonction d'onde  $\psi$ , ce qui nous donne

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}\right) \psi.$$

Si nous employons cette méthode pour l'équation (1) au lieu de (2), nous obtenons

$$(2a) \quad \left\{ \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{e}{c} A_0 \right)^2 - \left( -i\hbar \text{grad} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - m^2 c^2 \right\} \psi = 0.$$

Cette équation d'onde est en contradiction avec les principes généraux de la mécanique quantique ainsi que nous le verrons. GORDON et KLEIN ont essayé de l'utiliser en faisant l'hypothèse que la densité électrique est donnée au facteur  $-e$  près par

$$(3) \quad \frac{1}{2mc^2} \left[ i\hbar \left( \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi - \frac{\partial \psi}{\partial t} \psi^* \right) + zeA_0 \psi \psi^* \right]$$

au lieu de l'expression usuelle

$$(4) \quad \psi \psi^*.$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

L'expression (3) ne peut pas être exacte, parce qu'elle n'est pas toujours positive, comme devrait l'être une probabilité. Une telle expression doit avoir la forme (4), ou peut être la forme un peu plus générale  $\psi_\alpha \psi_\alpha^* + \psi_\beta \psi_\beta^* + \dots$ , qui se présente quand la fonction d'onde a plusieurs composantes.

La densité doit ainsi être une fonction de  $\psi$  et ne doit pas contenir explicitement,  $\frac{\partial \psi}{\partial t}$  comme l'expression (3). On peut en déduire que l'équation d'onde doit être linéaire par rapport à l'opérateur  $\frac{\partial}{\partial t}$ . En effet si cette équation n'est pas linéaire en  $\frac{\partial}{\partial t}$ , comme (1), cela signifie, que, si l'on se donne la valeur de  $\psi$  à l'instant  $t = 0$ , la valeur de  $\frac{\partial \psi}{\partial t}$  à cet instant sera tout à fait arbitraire, et, par conséquent, la valeur de  $\psi$  à un instant ultérieur  $t = \varepsilon$ , le sera également. Or, la densité dépend de  $\psi$  seulement et non de  $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ ; si donc on se donne la densité pour  $t = 0$ , la densité pour  $t = \varepsilon$  sera arbitraire. Ce résultat n'est pas conforme à la loi de conservation de l'électricité. *Par conséquent il faut que l'équation d'onde soit linéaire en  $\frac{\partial}{\partial t}$ .*

Cherchons une équation d'onde qui soit linéaire en  $\frac{\partial}{\partial t}$  et approximativement équivalente à l'équation (2a).

Si nous prenons d'abord le cas où il n'y a pas de champ électromagnétique, nous devons trouver un opérateur linéaire en  $\frac{\partial}{\partial t}$ , ou  $W$ , qui soit approximativement équivalent à

$$(5) \quad \frac{W^2}{c^2} - p_1^2 - p_2^2 - p_3^2 - m^2 c^2.$$

La symétrie entre  $W$  et  $p$ , nécessaire à cause de la relativité, nous oblige à prendre un opérateur linéaire en  $p_1, p_2, p_3$ , donc ayant la forme

$$(6) \quad \frac{W}{c} + \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \beta.$$

où les  $\alpha$  et  $\beta$  sont indépendants de  $W$  et des  $p$ . De plus, quand il n'y a pas de champ, les  $\alpha$  et  $\beta$  doivent aussi être indépendants de  $x, y, z, t$  car tous les points de l'espace-temps sont équivalents.



P. A. M. DIRAC

Les  $\alpha$  et  $\beta$  doivent donc être des variables dynamiques d'une espèce entièrement nouvelle. En effet, multiplions (6) par

$$\left(-\frac{W}{c} + \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \beta\right).$$

Le produit est identique à (5) si nous prenons

$$(6a) \quad \alpha_r \alpha_s + \alpha_s \alpha_r = 2\delta_{rs} \quad \alpha_r \beta + \beta \alpha_r = 0 \quad r, s = 1, 2, 3 \quad \beta^2 = m^2 c^2.$$

Avec ces conditions l'opérateur (6), appliqué à une fonction d'onde  $\psi$  est équivalent à (5). Ces conditions peuvent s'écrire plus symétriquement

$$\alpha_\mu \alpha_\nu + \alpha_\nu \alpha_\mu = 2\delta_{\mu\nu} \quad \mu, \nu = 1, 2, 3, 4$$

si on pose  $\beta = mc\alpha_4$ .

Nous avons obtenu ainsi une équation d'onde dans le cas où il n'y a pas de champ extérieur. Pour généraliser au cas d'un champ arbitraire, il suffit de remplacer dans (6)

$$\begin{aligned} &W \text{ par } W + eA_0 \\ \text{et } \vec{p} &\text{ par } \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}. \end{aligned}$$

On obtient ainsi l'équation d'onde relativiste sous la forme

$$(7) \quad \left[ \left( \frac{W}{c} + \frac{e}{c} A_0 \right) + \alpha_1 \left( p_1 + \frac{e}{c} A_1 \right) + \alpha_2 \left( p_2 + \frac{e}{c} A_2 \right) + \alpha_3 \left( p_3 + \frac{e}{c} A_3 \right) + \alpha_4 mc \right] \psi = 0.$$

Cette équation n'est pas exactement équivalente à (2a) lorsque le champ n'est pas nul en tout point : les différences nous donnent le phénomène du spin, en accord avec les faits expérimentaux.

Si nous introduisons le symbole

$$H = -c \left[ \alpha_1 \left( p_1 + \frac{e}{c} A_1 \right) + \alpha_2 \left( p_2 + \frac{e}{c} A_2 \right) + \alpha_3 \left( p_3 + \frac{e}{c} A_3 \right) + \alpha_4 mc \times \frac{e}{c} A_0 \right]$$

de manière à ramener (7) à la forme

$$(W - H)\psi = 0,$$

H jouera le rôle d'hamiltonien dans les équations du mouvement. L'équation de mouvement est de la forme

$$i\hbar \dot{\xi} = \xi H - H \xi$$

pour n'importe quelle variable dynamique  $\xi$  et même lorsque  $\xi$  est un des  $\alpha$ . Nous trouvons un résultat intéressant si nous prenons pour  $\xi$  une des coordonnées  $x$  de l'électron. Nous avons

$$i\hbar \dot{x} = xH - Hx = -cx, i\hbar$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

c'est-à-dire

$$\dot{x} = -cx_1.$$

Or,  $x$  est une composante de la vitesse, donc la composante de la vitesse dans une direction donnée a toujours les valeurs propres  $\pm c$ , ce qui veut dire que, si l'on mesure cette composante, on trouvera toujours comme résultat  $+c$  ou  $-c$ . Comment ceci s'accorde-t-il avec les faits expérimentaux ? Ce que l'on mesure dans les expériences ordinaires, c'est toujours la quantité de mouvement, ou bien la vitesse moyenne pendant un temps très long. Pour mesurer effectivement la vitesse, il faut connaître avec précision la position de l'électron à un instant donné, puis mesurer sa position un peu plus tard. Comme au premier instant on connaît la position exacte, on ne peut rien savoir de précis sur la quantité de mouvement. Pour chaque composante de la quantité de mouvement, toutes les valeurs sont possibles, de  $-\infty$  jusqu'à  $+\infty$ , et elles ont la même probabilité. Il en résulte une probabilité égale à l'unité pour que la quantité de mouvement soit infiniment grande, ce qui veut dire que la vitesse est certainement égale à la vitesse de la lumière. Mathématiquement, si l'on a une solution de l'équation d'onde qui s'évanouit au temps  $t = 0$  en chaque point excepté au point P, à l'instant suivant  $t = \varepsilon$  ( $\varepsilon$  petit), la solution s'évanouira en chaque point excepté ceux qui sont à une distance  $c\varepsilon$  de P.

Pour préciser le sens de l'équation d'onde (7) il faut exprimer les  $\alpha$  par des matrices ; il est assez facile de construire des matrices satisfaisant aux conditions (6a). Nous partirons des matrices de PAULI

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

qui satisfont aux équations

$$\sigma_r \sigma_s + \sigma_s \sigma_r = 2\delta_{rs}.$$

Il faut introduire trois autres matrices semblables  $\rho_1, \rho_2, \rho_3$  qui aient les mêmes propriétés (1)

$$\rho_r \rho_s + \rho_s \rho_r = 2\delta_{rs},$$

mais qui soient indépendantes des  $\sigma$  et commutent avec ces dernières. Nous pouvons alors prendre

$$\alpha_1 = \rho_1 \sigma_1, \quad \alpha_2 = \rho_1 \sigma_2, \quad \alpha_3 = \rho_1 \sigma_3, \quad \alpha_4 = \rho_3.$$

(1) Cf. P. A. M. DIRAC, *Proc. Roy. Soc., A*, 117 (1928), p. 614.

Dans cette représentation  $\sigma_3$  et  $\rho_3$  sont diagonales, et ont les valeurs  $\pm 1$  comme éléments diagonaux. Les matrices auront donc quatre lignes et quatre colonnes correspondant respectivement aux valeurs

$$\rho_3 = 1, \sigma_3 = 1, \quad \rho_3 = 1, \sigma_3 = -1, \quad \rho_3 = -1, \sigma_3 = 1, \quad \rho_3 = -1, \sigma_3 = -1.$$

Il faut donc que la fonction d'onde ait quatre composantes, correspondant aux quatre lignes et colonnes des matrices.

Nous pouvons maintenant donner un sens au produit d'une fonction des  $\alpha$  par un  $\psi$ . Quand la matrice  $a_{\mu\nu}$  ( $\mu\nu = 1, 2, 3, 4$ ) est multipliée par  $\psi$ , le produit est formé des quatre composantes

$$\sum_{\nu} a_{\mu\nu} \psi_{\nu} \quad (\mu = 1, 2, 3, 4).$$

3. *Les états d'énergie négative et le proton.* — Le fait qu'il y a quatre composantes pour  $\psi$  est inattendu. L'électron a seulement deux états de spin indépendants, ce qui donnera lieu à deux composantes pour  $\psi$ , comme dans la première théorie de PAULI. Le fait qu'il y a 4 composantes nous donne deux fois plus de fonctions d'onde indépendantes c'est-à-dire deux fois plus d'états. La raison en est que l'hamiltonien relativiste d'où nous sommes partis, le  $W$  de l'équation (1), n'est pas défini de façon univoque. D'après cette équation  $W$ , ou plutôt  $W + eA_0$ , peut être positif, ou négatif. Cependant seules les valeurs positives ont un sens physique. La moitié de nos fonctions d'onde  $\psi$  correspondront donc à des états pour lesquels l'électron a une énergie négative. Il y a là une difficulté qui apparaît dans toutes les théories relativistes aussi bien dans la théorie classique, que dans la nôtre. Dans la théorie classique, elle n'est pas sérieuse, car toutes les variables dynamiques ne peuvent changer avec le temps que d'une manière continue. Donc, si  $W + eA_0$  est initialement  $\geq mc^2$ , il le restera toujours et, par conséquent, nous pouvons simplement ne pas tenir compte du cas où  $W + eA_0 \leq -mc^2$ .

En mécanique quantique, au contraire, on ne peut pas en général séparer nettement une solution  $\psi$  de l'équation des ondes en une partie qui corresponde à une énergie cinétique positive et une autre, correspondant à une énergie cinétique négative. Même dans les cas spéciaux où cela est possible, par exemple dans le cas où le champ est constant, une perturbation peut produire une transition d'un état d'énergie positive à un état d'énergie négative. Nous

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

rencontrons donc ici une vraie difficulté. Pour la résoudre il faut que nous considérons d'un peu plus près la signification des états d'énergie négative.

Comment ces états pourraient-ils se présenter dans nos expériences ?

Prenons d'abord la théorie classique. A chaque trajectoire provenant de l'hamiltonien

$$F \equiv \left( \frac{W}{c} + \frac{e}{c} A_0 \right)^2 - \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - m^2 c^2 = 0$$

correspond une trajectoire provenant de

$$F' \equiv \left( \frac{W'}{c} - \frac{e}{c} A_0 \right)^2 - \left( \vec{p}' - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - m^2 c^2 = 0.$$

En effet, si, dans les équations du mouvement

$$\frac{dp}{ds} = - \frac{\partial F}{\partial x}, \quad \frac{dx}{ds} = \frac{\partial F}{\partial p},$$

nous posons  $p = - p'$ ,  $W = - W'$ ,  $s = - s'$ , nous trouvons

$$\frac{dp'}{ds'} = - \frac{\partial F'}{\partial x'}, \quad \frac{dx'}{ds'} = \frac{\partial F'}{\partial p'}.$$

Si  $W + eA_0$  est négatif,  $W - eA_0$  sera positif. Ainsi chaque trajectoire de  $F$  avec énergie négative est une trajectoire de  $F'$  avec énergie positive ; c'est-à-dire : le mouvement de l'électron quand son énergie est négative est identique à celui d'un électron d'énergie positive qui porte une charge  $+ e$  au lieu de  $- e$ .

Le même résultat se retrouve en mécanique quantique.

L'électron d'énergie négative se comportera à peu près comme un proton, mais il ne peut pas être exactement un proton, parce qu'un proton n'a certainement pas une énergie négative. Si l'électron d'énergie négative a une grande vitesse, il faut qu'il absorbe de l'énergie pour arriver au repos, et nous sommes sûrs que les protons n'ont pas cette propriété.

La connexion entre les électrons d'énergie négative et les protons doit être établie sur une base différente. Nous ferons l'hypothèse suivante : presque tous les états d'énergie négative dans le monde sont occupés ; ce sont les places vides qui constituent les protons.

D'après la théorie générale des niveaux de rayons X que nous avons établie au début de cette conférence, une de ces places vides se compor-

tera à peu près comme une vraie particule, et pourra être décrite par une fonction d'onde. Elle aura une énergie positive, car, pour la faire disparaître, il faudra y porter un électron d'énergie négative. Nous obtenons ainsi un proton d'énergie positive. Si nous négligeons l'interaction entre les électrons, la trajectoire de la place vide, sera la même que celle d'un seul électron d'énergie négative, et ainsi elle correspondra à une charge  $+e$ .

Notre théorie nous conduit à admettre une densité d'électrons infiniment grande, mais tout à fait uniforme et régulière, donc inobservable. Les seuls choses accessibles à l'expérience sont les électrons d'énergie positive et les places vides dans la distribution d'électrons d'énergie négative.

Pour calculer le champ qui est produit par la distribution d'électrons il faut employer l'équation de MAXWELL,

$$\text{div } \mathbf{E} = -4\pi\rho$$

où  $\rho$  est la différence entre la densité électrique dans le monde réel et celle qui caractérise le monde dans son état normal (où toutes les places d'énergie négative sont occupées). Cette densité  $\rho$  s'obtiendra donc en attribuant une charge  $-e$  à chaque électron d'énergie positive, et une charge  $+e$  à chaque place vide d'énergie négative. Quand un électron d'énergie positive tombe dans une des places vides d'énergie négative, il y a disparition d'un électron et d'un proton avec émission d'énergie électro-magnétique.

La question de savoir pourquoi les électrons et les protons ont des masses différentes, n'a pas encore été résolue. L'interaction entre les électrons, traitée suivant la méthode générale du début de cette conférence peut bien donner une dissymétrie entre les électrons et les protons, mais je crois qu'il sera nécessaire de perfectionner notre théorie de l'interaction avant qu'il ne soit possible de calculer avec précision le rapport des masses.

(Conférences faites à l'Institut Henri Poincaré le 13, 14, 19 et 20 décembre 1929).