

ANNALES DE L'I. H. P.

M. BORN

Quelques problèmes de mécanique quantique

Annales de l'I. H. P., tome 1, n° 3 (1930), p. 205-263

http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1930__1_3_205_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

M. BORN

MESDAMES, MESSIEURS,

Je regarde comme un grand honneur l'invitation de prendre la parole à Paris, la ville classique de la recherche physique, et j'en remercie de tout cœur mes collègues de Paris. Je ne l'ai acceptée qu'avec hésitation, parce que je ne parle qu'imparfaitement la langue française, et je vous demande en cela toute votre indulgence.

Le choix du sujet m'a causé quelques difficultés. En effet, j'ai publié, avec mon ami et collègue Jordan, un livre « La Mécanique élémentaire des Quanta » dont la composition nous a pris plus de deux années. Je n'ai pas eu le temps d'aborder un nouveau travail car ce livre n'a été fini qu'au début de décembre dernier. Je me permettrai donc de parler de quelques chapitres de ce livre, de mes propres travaux, qui ne sont pas encore terminés et des recherches de mes élèves.

Aujourd'hui je voudrais dire quelques mots de la *conception statistique de la mécanique des quanta*.

Vous savez tous que la merveilleuse découverte de M. Louis de BROGLIE sur la nature ondulatoire de la matière a donné lieu à une révolution dans le monde de la mécanique. La mécanique ondulatoire de SCHROEDINGER se rattache d'une façon directe aux idées de M. de BROGLIE. Tout d'abord, les deux savants ont beaucoup espéré qu'il serait possible d'éliminer tout à fait la conception du mouvement des particules (atomes, électrons, protons ou quanta

de la lumière) et de lui substituer des phénomènes ondulatoires. Mais il est démontré que cela ne peut se passer ainsi. Chaque phénomène peut s'interpréter de deux façons, l'une d'elles s'expliquant par la mécanique des particules, l'autre par la mécanique des ondes.

Un exemple nous permettra de saisir la différence entre ces deux interprétations ; considérons la répartition des particules dans l'espace après choc contre un obstacle quelconque. Si par exemple un faisceau d'électrons traverse une fente ou rencontre des atomes, il se produit un phénomène de diffraction dans la théorie des ondes, et un changement d'orbite dans la théorie des particules ; tous deux correspondent à des faits observables : d'une part on a pu constater des phénomènes d'interférence, et d'autre part on a pu aussi montrer la nature atomique des particules par leur dénombrement (scintillations ou compteur de GEIGER). Alors on peut dire, toutefois avec précaution : les ondes déterminent la probabilité de présence des particules.

On aboutit ainsi à une conception statistique de la mécanique ondulatoire, conception dont le développement formel est principalement dû à DIRAC, JORDAN, NEUMANN. HEISENBERG s'est efforcé d'interpréter les faits aussi bien que possible en montrant que la mesurabilité d'une grandeur physique a une limite absolue, donnée par la relation dite d' « incertitude »

$$\Delta p \cdot \Delta q \geq \frac{h}{4\pi},$$

où q est une coordonnée, p le moment conjugué, et le signe Δ l'intervalle dans lequel cette grandeur peut être trouvée par la mesure. Une mesure exacte de q exclut donc une mesure exacte de p , et, en fait, l'unité d'incertitude est la constante h de PLANCK.

On comprend facilement le sens de cette inégalité dans le langage des ondes. Si q se trouve dans l'intervalle Δq , on doit construire un paquet d'ondes, qui soit considérablement différent de zéro à l'intérieur de l'intervalle Δq . Pour cela, on a besoin de nombreuses ondes harmoniques $\sin \frac{2\pi x}{\lambda}$, et, puisque d'après de BROGLIE la longueur d'onde λ est liée au moment conjugué p par la relation $p = \frac{h}{\lambda}$, un grand Δp correspond à un grand $\Delta \lambda$. BOHR a repris plus précisément les conséquences physiques de cette « dualité » entre ondes et particules.

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

La mécanique des ondes ne semble donc pas conduire à des contradictions d'après cette conception statistique.

Vous savez déjà qu'avant la mécanique ondulatoire on avait **proposé** une autre modification de la mécanique classique ; je veux parler de la mécanique des matrices, fondée par HEISENBERG. Il a été montré que celle-ci est tout à fait équivalente à la mécanique des ondes. Mais cette dernière s'est montrée si commode et si claire que les méthodes de la théorie des matrices se sont trouvées reléguées au second plan.

La raison principale en est que la mécanique des ondes opère avec des fonctions continues et des équations aux dérivées partielles, qui nous sont devenues familières par un long usage. Mais cette similitude formelle avec la théorie classique ne doit pas nous empêcher de constater que les conceptions fondamentales de la théorie des quanta en diffèrent tout à fait. Les idées de BOHR sur les états stationnaires, et les transitions quantiques, sont caractéristiques pour la nouvelle mécanique des quanta. Le passage de cette théorie des éléments discontinus à la théorie classique des éléments continus se fait au moyen du principe de correspondance de BOHR, d'après lequel les lois de la mécanique classique sont des cas limites des lois quantiques.

Ce fait s'exprime clairement si l'on n'emploie pas la méthode des ondes mais la méthode des matrices. On a observé que l'application des matrices n'est pas plus difficile que les opérations différentielles, surtout s'il s'agit de systèmes à spectres discontinus. En outre on peut de cette manière non seulement établir très clairement l'interprétation statistique mais encore en déduire des conséquences comme la relation d'incertitude de HEISENBERG.

Je veux dire quelques mots sur ce sujet.

Nous admettons, avec HEISENBERG, que tout système mécanique peut être caractérisé par une matrice

$$q = \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & \dots \\ q_{21} & q_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = (q_{nm}).$$

correspondant au développement en série de FOURIER d'une coordonnée q classique :

$$q(t) = \sum_k q_k e^{2\pi i \nu_k t}, \quad \nu_k = \nu_0 \cdot k.$$

A chaque indice n correspond un terme ou valeur de l'énergie W_n et à chaque couple des termes (ou transition) n, m une fréquence

$$\nu_{nm} = \frac{1}{h}(W_n - W_m).$$

En ajoutant aux éléments de la matrice des facteurs harmoniques par rapport au temps $q_{nm}e^{2\pi i\nu_{nm}t}$ on voit que les éléments de la diagonale q_{nn} sont les valeurs moyennes de la quantité q dans l'état n .

Cette simple constatation de HEISENBERG est notre point de départ pour l'établissement des lois statistiques. Avant de les traiter, nous devons dire quelques mots de la notation employée dans le calcul des matrices.

Le calcul des matrices

Nous prenons, comme définition de la somme et du produit de deux matrices :

$$(A + B)_{nm} = A_{nm} + B_{nm}$$

$$(AB)_{nm} = \sum_k A_{nk}B_{km}.$$

Nous notons par z^* le nombre conjugué d'un nombre complexe z (et non pas par \bar{z} , parce qu'en physique le tiret désigne la valeur moyenne).

La matrice adjointe d'une matrice $A = (A_{nm})$ est

$$A^+ = (A_{nm}^+) = (A_{mn}^*).$$

On a la règle

$$(AB)^+ = B^+A^+.$$

Une matrice s'appelle matrice adjointe à elle-même ou hermitique quand $A = A^+$.

La matrice réciproque d'une matrice A est la matrice représentée par A^{-1} qui satisfait à la relation

$$AA^{-1} = A^{-1}A = I,$$

où

$$I = (\delta_{nm}) = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 & \dots \\ 0 & I & 0 & \dots \\ 0 & 0 & I & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

est la matrice unité.

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

On a

$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}.$$

Une matrice U s'appelle « unitaire » (ou orthogonale hermitique) si $UU^+ = I$.

On peut aussi interpréter les matrices comme des opérations qui portent sur des vecteurs x ayant des composantes x_1, x_2, \dots (généralement complexes). Dans ce cas Ax est le vecteur de composantes

$$(Ax)_n = \sum_k A_{nk}x_k.$$

Le produit de deux vecteurs x, y est défini par

$$(x, y) = \sum_n x_n y_n^* = (y, x)^*.$$

La forme hermitique $\sum_{nm} A_{nm} x_n^* x_m$ appartenant à la matrice A peut être écrite de deux manières :

$$(Ax, x) = (x, A^+x);$$

car à cause de

$$A_{nm}^+ = A_{mn}^*$$

on a

$$\begin{aligned} (x, A^+x) &= \sum_n x_n \left(\sum_m A_{nm}^+ x_m \right)^* = \sum_m x_m \left(\sum_n A_{mn}^* x_n \right)^* \\ &= \sum_m x_m \left(\sum_n A_{nm}^+ x_n \right)^* = \sum_m x_m \sum_n A_{nm} x_n^* \\ &= \sum_n \left(\sum_m A_{nm} x_m \right) x_n^* = (Ax, x). \end{aligned}$$

Comme longueur d'un vecteur on définit la grandeur

$$|x| = \sqrt{(x, x)}.$$

On appelle l'ensemble de tous les vecteurs x qui ont une longueur finie (malgré le nombre infini des dimensions) un « espace d'HILBERT » ; dans cet espace on fixe une métrique en supposant l'invariabilité de la longueur. Alors toutes les transformations permises des coordonnées sont unitaires ; car si $x = Ux^1$ est une transformation unitaire on a

$$(x, x) = (Ux^1, Ux^1) = (x^1, U^+Ux^1) = (x^1, x^1),$$

M. BORN

et en vertu de la réversibilité de la transformation, on conclut

$$U^+U = UU^+ = I.$$

Une forme quadratique (Ax, x) se transforme par la substitution

$$x = Ux^1$$

en

$$((Ax, x) = (AUx^1, Ux^1) = (U^+AUx^1, x^1) = (U^{-1}AUx^1, x^1),$$

ou bien la matrice A se transforme en

$$A^1 = U^{-1}AU.$$

Soit $F(q_1, q_2, \dots)$ une fonction donnée, dont les variables indépendantes sont des matrices ; on a pour une transformation unitaire des variables $q_k^1 = U^{-1}q_kU$

$$F^1 = F(q_1^1, q_2^1, \dots) = U^{-1}F(q_1, q_2, \dots)U.$$

Les fonctions F les plus importantes sont surtout celles qui sont hermitiques lorsque les matrices variables le sont également ; elles s'appellent fonctions adjointes à elles-mêmes.

On peut réduire toute matrice hermitique A à un système d'axes fondamentaux ; il existe toujours une matrice unitaire U telle que

$$U^{-1}AU = a = (a_k \delta_{ki}).$$

Les a_k sont les valeurs propres ou caractéristiques de A . Si on écrit

$$AU = aU$$

on peut faire opérer les deux membres de cette équation sur un vecteur arbitraire x^0 , et si l'on pose

$$x = Ux^0,$$

on a

$$Ax = ax.$$

Les vecteurs qui satisfont à cette équation sont les vecteurs propres ou caractéristiques de A .

Dans la théorie d'HEISENBERG par exemple les W_n sont les valeurs propres de la matrice $H = (H_{nm})$, qui représente l'énergie du système dans un système de coordonnées q^0, p^0 .

Si nous représentons des grandeurs physiques par des matrices, il sera commode de regarder toutes les matrices transformables

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

l'une en l'autre par une transformation unitaire comme représentant une même grandeur. On peut appeler cet ensemble de matrices un tenseur de l'espace d'HILBERT ; les matrices sont les représentants du tenseur dans les différents systèmes de coordonnées.

On peut aussi caractériser les points de l'espace d'HILBERT par des fonctions continues. Si (x_1, x_2, \dots) est un vecteur et $\varphi_1(q), \varphi_2(q), \dots$ un système orthogonal complet de fonctions de la variable q , de sorte que

$$\int |\varphi_n(q)|^2 dq = 1, \quad \int \varphi_n(q)\varphi_m^*(q) dq = 0, \quad n \neq m$$

on peut construire la fonction

$$x(q) = x_1\varphi_1(q) + x_2\varphi_2(q) + \dots ;$$

elle représente le vecteur x dans un système de coordonnées ayant un ensemble continu d'axes. En effet, si l'on écrit la variable q comme indice on a

$$x^q = \sum_n \varphi_{qn} x_n$$

et cela signifie une transformation unitaire de matrice

$$U = (\varphi_{qn}),$$

dont les éléments ont un indice continu et un indice discontinu.

Cet indice q continu peut être considéré comme le numéro des valeurs caractéristiques d'une grandeur physique (comme dans la théorie d'HEISENBERG par exemple l'indice discontinu n est le numéro des valeurs propres de l'énergie). Il y a un nombre infini de grandeurs physiques qui ont des valeurs caractéristiques $a_q = \varphi(q)$, fonctions continues de q . Parmi cet ensemble de grandeurs la plus simple est celle qui a les valeurs caractéristiques $a_q = q$; cette grandeur est notée simplement par le symbole q , et la même notation est aussi employée pour le tenseur correspondant.

Quand on veut distinguer les valeurs propres du tenseur on écrit avec DIRAC pour les valeurs propres q' ou q'' . On peut donner une représentation du tenseur q au moyen d'une matrice symbolique, introduite par DIRAC. Pour cela on définit la fonction symbolique $\delta(q)$ de la variable réelle q , qui est nulle pour chaque valeur de q excepté $q = 0$, où elle devient infinie mais de manière que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(q) dq = 1.$$

M. BORN

Le sens exact de cette définition de DIRAC est le suivant : $\delta(q)$ est la limite d'un système de fonctions $\varphi_1(q), \varphi_2(q), \dots$ tel que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n(q) = 0, \text{ pour } q \neq 0, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(q) \varphi_n(q) dq = f(q)$$

pour toute fonction $f(q)$.

Maintenant nous pouvons voir qu'une représentation de la grandeur q est donnée par la matrice à indices continus

$$q_{q', q''} = (q' \delta(q' - q'')) ;$$

car on a

$$\int q' \delta(q' - q'') x(q'') dq'' = q' x(q')$$

ou, plus brièvement

$$qx = q'x.$$

Cela veut dire : l'opération sur le vecteur x indiquée par q est la multiplication de x par la valeur propre q' de q .

Quand q est une coordonnée d'un système mécanique on peut se demander quelle est la représentation du moment conjugué p dans le système d'axes fondamentaux des q .

p est défini par la relation de commutabilité

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i}.$$

Cette équation est satisfaite par l'opérateur

$$p = \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dq} ;$$

car on a pour un vecteur arbitraire $x(q')$

$$(pq - qp)x = \frac{h}{2\pi i} \left(\frac{d}{dq} q' x(q') - q' \frac{d}{dq} x(q') \right) = \frac{h}{2\pi i} x.$$

Pour représenter p sous forme d'une matrice il faut introduire la dérivée $\delta'(q)$ de la fonction δ ; alors on a

$$p_{q', q''} = \frac{h}{2\pi i} \delta'(q' - q'') ;$$

car on a par une intégration par parties :

$$\int \frac{h}{2\pi i} \delta'(q' - q'') x(q'') dq'' = \frac{h}{2\pi i} \frac{dx(q')}{dq'}.$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

Les valeurs propres p' de \hat{p} sont définies par l'équation

$$\hat{p}x = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{dx}{dq} = p'x;$$

c'est une équation différentielle, qui a pour solution générale

$$x = ae^{\frac{2\pi i}{\hbar} p' q}.$$

Pour définir univoquement les valeurs propres de \hat{p} il faut se donner l'intervalle dans lequel q peut être choisi ; cela dépend de la signification physique de q . Quand q' peut prendre une valeur réelle quelconque il n'y a aucune restriction pour p' ; mais quand q' et $q' + 2\pi\alpha$ déterminent la même position du système mécanique, la fonction x doit être périodique par rapport à q' avec la période $2\pi\alpha$; on en tire

$$p' = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{n}{\alpha}, \quad n = 0, \quad \pm 1, \quad \pm 2, \quad \dots$$

En tout cas les fonctions $e^{\frac{2\pi i}{\hbar} p' q'}$ sont les éléments de la matrice unitaire (à indices continus ou discontinus) $U_{q'p'}$ qui transforme le système d'axes de q en système d'axes de \hat{p} .

Il y a quelque difficulté formelle à écrire la relation $UU^+ = I$ sous forme d'intégrale ; car on a

$$\int U^{q'p^0} U^{p^0q''} dp^0 = \int e^{\frac{2\pi i}{\hbar} p^0 q'} e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} p^0 q''} dp^0 = \int e^{\frac{2\pi i}{\hbar} p^0 (q' - q'')} dp^0$$

intégrale qui est divergente pour l'intervalle d'intégration

$$-\infty < p^0 < \infty, \quad \text{pour } q' - q'' \neq 0.$$

Mais on peut substituer à cette intégrale la valeur moyenne

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{2a} \int_a^a e^{\frac{2\pi i}{\hbar} p^0 (q' - q'')} dp^0 = \begin{cases} 1 & \text{pour } q' = q'' \\ 0 & \text{pour } q' \neq q'' \end{cases};$$

c'est-à-dire qu'on considère le système infini à spectre continu comme cas limite d'un système fini à spectre discontinu.

On peut traiter le calcul des opérations différentielles comme

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}$$

de la même manière et avec les mêmes notations que le calcul

des matrices. Si A est un opérateur différentiel quelconque qui transforme une fonction $x(q)$ dans une autre $Ax(q)$, on peut définir le produit scalaire par une intégrale :

$$(Ax, x) = \int x^*(q) \cdot Ax(q) dq.$$

L'opérateur adjoint de A est défini par

$$(Ax, x) = (x, A^+x),$$

c'est-à-dire

$$\int x^* \cdot Ax dq = \int x \cdot (A^+x)^* dq.$$

Par exemple l'adjoint de

$$p = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} \quad \text{est} \quad p^+ = p,$$

parce que

$$(x, p^+x) = \int x \cdot (p^+x)^* dq = \int x \cdot \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{dx}{dq} \right)^* dq = - \int x \frac{2\pi i}{\hbar} \frac{dx^*}{dq} dq$$

et par intégration partielle

$$(x, p^+x) = \int x^* \cdot \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial x}{\partial q} dq = \int x^* \cdot px dq = (px, x)$$

pour toutes les fonctions $x(q)$ qui sont nulles à l'infini.

Cette supposition est généralement nécessaire pour le domaine des fonctions $x(q)$ qui peuvent être considérées comme représentant des vecteurs dans l'espace d'HILBERT. Car pour cette classe de fonctions, la multiplication des opérateurs différentiels correspond d'une façon univoque à la multiplication des matrices à indices discontinus.

On définit la matrice de l'opérateur

$$A(p, q) = A\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}, q\right)$$

à l'aide d'une série de fonctions orthogonales $\varphi_1(q), \varphi_2(q), \dots$

$$A\varphi_n(q) = \sum_k A_{kn} \varphi_k(q),$$

dont les coefficients ont la valeur

$$A_{mn} = \int \varphi_m^* \cdot A\varphi_n dq = (A\varphi_n, \varphi_m);$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

ce sont les éléments de la matrice $A = (A_{mn})$. Si B est un autre opérateur, et $B = (B_{mn})$ la matrice correspondante, le produit des deux matrices a pour élément

$$(AB)_{mn} = \sum_k A_{mk} B_{kn} = \sum_k A_{mk} (B\varphi_n, \varphi_k) = (B\varphi_n, \sum_k A_{mk}^* \varphi_k),$$

puisque

$$c(x, y) = (cx, y) = (x, c^*y).$$

Mais

$$A_{mk}^* = A_{km}^+,$$

alors

$$(AB)_{mn} = (B\varphi_n, \sum_k A_{km}^+ \varphi_k) = (B\varphi_n, A^+ \varphi_m);$$

et si les fonctions φ_n appartiennent à la classe dont nous venons de parler, on en tire

$$(AB)_{mn} = (AB\varphi_n, \varphi_m).$$

Cela veut dire que la matrice AB correspond au produit des opérateurs AB .

Si $F(p, q)$ est une fonction adjointe à elle-même des variables q, p d'un système mécanique, leurs fonctions propres $x(q)$ et leurs valeurs propres f sont données par l'équation différentielle

$$F(p, q)x(q) = fx(q).$$

On peut passer facilement à la représentation par matrices en posant

$$x(q) = \sum_n x_n \varphi_n(q),$$

où les $\varphi_n(q)$ sont un système orthogonal.

Introduisant cette série dans l'équation, on a

$$\sum_n x_n F(p, q) \varphi_n(q) = f \sum_n x_n \varphi_n(q);$$

si nous multiplions cette équation par $\varphi_m^*(q)$ et intégrons par rapport à q , nous en tirons

$$\sum_n F_{mn} x_n = f x_m,$$

où

$$F_{mn} = \int \varphi_m^* F(p, q) \varphi_n \cdot dq = (F\varphi_n, \varphi_m).$$

Cette équation est équivalente au problème de la réduction de la matrice F à des axes fondamentaux.

On voit que les deux formes de calcul : opérateurs différentiels et matrices, sont tout à fait équivalentes.

Quand $F(p, q)$ est la fonction d'HAMILTON $H(p, q)$ du système mécanique considéré, l'équation différentielle de SCHROEDINGER

$$H\left(q, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}\right)x(q) = Wx(q)$$

et l'équation de HEISENBERG

$$\sum_n H_{mn} x_n = Wx_n$$

sont identiques, c'est-à-dire sont des formes différentes de l'équation tensorielle

$$Hx = Wx.$$

Cela posé il suffit de se borner à la considération d'une des deux formes. Nous préférons ici le calcul des matrices parce que nous voulons démontrer que l'interprétation statistique de la mécanique quantique peut être développée d'après la théorie originale d'HEISENBERG d'une manière très simple et naturelle.

1. — L'interprétation statistique de la mécanique quantique.

Après cette digression mathématique retournons à notre problème. Nous considérons une fonction d'HAMILTON $H(p, q)$ des coordonnées q_k et des moments p_k , qui obéissent aux relations de commutabilité

$$\begin{aligned} p_k q_l - q_k p_l &= \frac{h}{2\pi i} \delta_{kl}, & p_k p_l - p_l p_k &= 0, \\ q_k q_l - q_l q_k &= 0. \end{aligned}$$

On sait que la solution des équations du mouvement

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$$

est équivalente au problème de trouver une matrice unitaire U qui

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

mette la matrice H sous forme diagonale, ou bien de trouver des coordonnées

$$P_k = U^{-1}p_k U, \quad Q_k = U^{-1}q_k U$$

telles que la matrice

$$H(P, Q) = U^{-1}H(p, q)U = \dot{W} = (W_n \delta_{mn})$$

soit une matrice diagonale.

Si $F(p, q)$ est une fonction (adjointe à elle-même) il existe toujours une matrice U telle que

$$U^{-1}FU = f = (f_k \delta_{kl}).$$

Imaginons que F soit l'énergie d'une partie du système donné, f_1, f_2, \dots étant les valeurs possibles (ou caractéristiques) de la grandeur F.

On a alors

$$F = UFU^{-1}, \quad F_{nm} = \sum_k U_{nk} f_k U_{km}^{-1}.$$

D'après la définition donnée au début, la valeur moyenne dans le temps, de F dans l'état n, est

$$F_{nn} = \sum_k U_{nk} f_k U_{kn}^{-1}.$$

La condition $UU^+ = I$ ou $U^{-1} = U^+$ veut dire

$$U_{kn}^{-1} = U_{kn}^+ = U_{nk}^*$$

et de là on tire :

$$\sum_k |U_{nk}|^2 = I,$$

$$\sum_k f_k |U_{nk}|^2 = F_{nn}.$$

Imaginons qu'une première mesure faite sur le système considéré, nous ait seulement appris qu'il est dans l'état quantique n, et que l'on doit déterminer par une autre mesure la valeur de F. La variation de F dans le temps se traduit par le fait que si l'on répète à plusieurs reprises la même mesure on obtient des valeurs différentes f_1, f_2, \dots

Nos formules font comprendre l'interprétation suivante : Le nombre

$$w_{nk} = |U_{kn}|^2$$

donne la probabilité pour que la mesure nous fournisse exactement la $k^{\text{ième}}$ valeur caractéristique de F (pendant que l'énergie du système total a sa $n^{\text{ième}}$ valeur caractéristique). La valeur moyenne dans le temps F_{nn} se présente alors comme valeur moyenne statistique ou « espérance mathématique ». A partir de là on peut aisément développer la théorie statistique. D'abord on peut étendre ce qui a été dit des grandeurs H et F à deux grandeurs quantiques quelconques A et B , qui sont fonctions adjointes à elles-mêmes des p_k, q_k ; p_k, q_k étant donnés comme matrices, $A(p, q)$ et $B(p, q)$ sont aussi des matrices.

Si l'on transforme les coordonnées, c'est-à-dire si l'on prend pour nouvelles coordonnées

$$p'_k = U^{-1} p_k U, \quad q'_k = U^{-1} q_k U,$$

A et B se transforment en

$$A' = U^{-1} A U, \quad B' = U^{-1} B U.$$

Il existe toujours un système de coordonnées $\Sigma^{(1)}$ dans lequel A a la forme diagonale

$$A^{(1)} = (a_n \delta_{nm})$$

et un autre système $\Sigma^{(2)}$ dans lequel B a la forme diagonale

$$B^{(2)} = (b_k \delta_{kl}).$$

Soit U la matrice unitaire qui sert de transition entre $\Sigma^{(1)}$ et $\Sigma^{(2)}$; alors on a

$$A^{(2)} = U^{-1} A^{(1)} U = \left(\sum_k U_{nk}^{-1} a_k U_{km} \right),$$

$$B^{(1)} = U B^{(2)} U^{-1} = \left(\sum_n U_{kn} b_n U_{ni}^{-1} \right).$$

Bien que les éléments de A, B ne correspondent plus en général à des fonctions simplement périodiques, nous pouvons définir $B_{nn}^{(1)}$ comme valeur moyenne de B quand la valeur a_n de A est connue.

Alors on a

$$A_{nn}^{(2)} = \sum_k a_k |U_{kn}|^2, \quad B_{kk}^{(1)} = \sum_n b_n |U_{kn}|^2.$$

Ensuite on appellera $w_{kn} = |U_{kn}|^2$ la probabilité de trouver la valeur b_n de B , quand A a la valeur a_k ; parallèlement $w_{kn} = |U_{kn}|^2$ est aussi la probabilité de trouver la valeur a_k de A , quand B a la valeur b_n .

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

Quand on fixe a_k on connaît donc la répartition des systèmes d'un ensemble statistique parmi les valeurs b_1, b_2, \dots de B ; cette répartition est donnée par

$$w_{k1} = |U_{k1}|^2, \quad w_{k2} = |U_{k2}|^2, \dots$$

Quand on connaît la $k^{\text{ième}}$ ligne de la matrice

$$U = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \dots & \dots \\ U_{21} & U_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_{k1} & U_{k2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

ou, ce qui est la même chose, la $k^{\text{ième}}$ colonne de la matrice

$$U^+ = U^{-1} = \begin{pmatrix} U_{11}^* & U_{21}^* & \dots & U_{k1}^* & \dots \\ U_{12}^* & U_{22}^* & \dots & U_{k2}^* & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix},$$

on connaît la répartition.

Nous allons en donner un exemple. Soit A une coordonnée continue q , B le moment conjugué correspondant p . Alors — comme nous l'avons déjà vu — on a

$$U_{q'p'} = e^{\frac{2\pi i}{h} q'p'}.$$

La probabilité d'une valeur propre p' de p , quand q a la valeur donnée est donc

$$w_{q'p'} = |U_{q'p'}|^2 = 1,$$

c'est-à-dire que chaque valeur p a la même probabilité.

Dans le cas des variables continues on ne peut pas normaliser la probabilité de façon que la somme des probabilités soit l'unité ; on ne peut parler que des valeurs « relatives » de la probabilité.

Cet exemple de variables conjuguées représente un cas extrême ; en général les probabilités ne seraient pas constantes mais fonctions de la valeur de la variable considérée.

Retournons aux systèmes à spectre discontinu.

Dans l'espace d'HILBERT le passage d'un système de coordonnées Σ à un autre système Σ' correspond à une transformation unitaire

$$x = Ux' \quad \text{ou} \quad x' = U^{-1}x$$

ou bien

$$x_n' = \sum_k U_{nk}^{-1} x_k = \sum_k U_{kn}^* x_k.$$

Quand on prend pour x le vecteur unité qui coïncide avec l'axe fondamental de A appartenant à a_k ,

$$x = 000 \dots 010 \dots$$

(où le 1 occupe la $k^{\text{ième}}$ place) les composantes de ce vecteur dans le système Σ' sont

$$x_n' = U_{kn}^*.$$

Choisissons en particulier pour Σ, Σ' les axes fondamentaux appartenant aux grandeurs A et B, et appelons c un vecteur fondamental de A (de longueur 1) ; on a pour ses composantes dans le système fondamental de B :

$$c_n = U_{kn}^*.$$

La probabilité de trouver une valeur b_k de B, quand la valeur caractéristique de A appartenant au vecteur c a été mesurée, est

$$W_n = |c_n|^2 ; \quad \sum_n |c_n|^2 = 1.$$

On a supposé ici que A n'est pas dégénéré, c'est-à-dire que A n'a pas de valeurs fondamentales coïncidentes. Si on a un ensemble statistique tel que pour chaque système une certaine grandeur A prenne une valeur déterminée nous l'appellerons (d'après NEUMANN) un « cas pur » (cela veut dire le cas le plus simple possible) ; il est caractérisé par le vecteur de c , et a la propriété que la statistique de toute grandeur B peut être construite en projetant c sur les axes fondamentaux de B et en élevant au carré les composantes de c .

La moyenne statistique d'une grandeur quelconque B peut donc s'écrire :

$$\bar{B} = \sum_k b_k w_k = \sum_k b_k |c_k|^2 = \sum_k b_k c_k \cdot c_k^* ;$$

$c_1, c_2 \dots$ étant les composantes de c dans le système fondamental de B, on a

$$\sum_n B_{ln} c_n = b_l c_l,$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

c'est-à-dire que les produits $b_k c_k$ sont les composantes du vecteur Bc dans ce système de coordonnées. De là on tire

$$\bar{B} = (Bc, c) = \sum_{kn} B_{kn} c_n c_k^*.$$

La valeur statistique d'une grandeur B dans le cas pur c est donc simplement la valeur de la forme hermitique appartenant à B pour les composantes de c dans le système fondamental de B .

Le cas pur représente dans la mécanique des quanta la délimitation la plus étroite qu'on puisse imposer à un ensemble statistique.

Tout autre ensemble est un mélange de cas purs. Voici ce que cela signifie : On peut caractériser le cas pur, au lieu du vecteur c , par un tenseur de l'espace d'HILBERT :

$$F_n = c^* c, \quad F_{nk} = c_n c_k^*,$$

qui n'a jamais de valeurs négatives. On a

$$\bar{B} = \sum_{kn} B_{kn} c_n c_k^* = \sum_{kn} B_{kn} F_{nk} = Sp(BF)$$

la « trace » $Sp(A)$ étant définie par

$$Sp(A) = \sum_n A_{nn}$$

représente la somme des éléments diagonaux d'une matrice ; il vient

$$Sp(F) = \sum_n F_{nn} = \sum_n c_n c_n^* = \sum_n |c_n|^2 = 1.$$

F s'appelle le *tenseur de probabilité*.

Pour chaque ensemble qui n'est pas un cas pur, on a pareillement un tenseur de probabilité (positif) Φ ayant les propriétés

$$\begin{aligned} Sp(\Phi) &= 1 \\ Sp(\Phi B) &= \bar{B}. \end{aligned}$$

Quand on a un certain nombre d'ensembles qui sont des cas purs, avec les tenseurs de probabilité $F^{(1)}, F^{(2)}, \dots$ on peut construire en les mélangeant dans les proportions $w^{(1)}, w^{(2)}, \dots$ un ensemble que nous appelons un mélange, ayant le tenseur de probabilité

$$\Phi = \sum_n w^{(n)} F^{(n)}.$$

On peut démontrer que tout ensemble peut être représenté de cette manière. Enfin on a le théorème : La condition nécessaire et suffisante pour qu'un ensemble soit un cas pur est qu'on ne puisse le construire autrement que par des ensembles qui soient également des cas purs.

Ces résultats sont équivalents à la restriction de la mesurabilité des grandeurs physiques qui dans la mécanique des ondes est illustrée par la construction de HEISENBERG. On ne peut d'aucune manière déterminer plus précisément un ensemble de systèmes que par la mesure d'une valeur caractéristique a_k d'une grandeur physique A non dégénérée. Toute grandeur B non commutable avec A (p. ex. coordonnée et moment conjugué) n'est jamais mesurable en même temps que A. Car cette impossibilité d'intervertir le produit veut dire que le vecteur c appartenant à a_k ne coïncide pas avec un axe fondamental de B; donc les composantes c_1, c_2, \dots de c dans le système fondamental de B ont des valeurs qui sont certainement différentes de 1000..., 01000..., ... La probabilité $w_k = |c_k|^2$ d'existence d'une valeur caractéristique b_k de B est donc déterminée et différente de 0 et de 1. Donc il est inconcevable qu'une valeur caractéristique déterminée b_k de B et aucune autre ait toujours été trouvée en même temps qu' a_k .

D'ailleurs on peut aussi très facilement déduire la loi de réciprocité d'HEISENBERG pour la restriction de la mesurabilité des grandeurs non commutables. De l'égalité dérivée ci-dessus $(Ax, x) = (x, A+x)$ on déduit pour la valeur moyenne statistique de AA^+ dans le cas pur c :

$$\overline{AA^+} = (AA^+c, c) = (A^+c, A^+c) \geq 0,$$

parce que le carré de la longueur d'un vecteur n'est jamais négatif.

Soient A, B des grandeurs hermitiques, $A = A^+, B = B^+$ et λ un nombre réel ; on a

$$\begin{aligned} \overline{(A + i\lambda B)(A + i\lambda B)^+} &= \overline{(A + i\lambda B)(A - i\lambda B)} \geq 0, \\ \overline{A^2 + \lambda^2 B^2 - i\lambda(AB - BA)} &\geq 0 \end{aligned}$$

pour toute valeur réelle de λ . Par conséquent on a

$$\overline{A^2} \cdot \overline{B^2} + \frac{1}{4} \overline{AB - BA}^2 \geq 0.$$

On remplace maintenant

$$\begin{aligned} A &\text{ par } \delta A = A - \overline{A}, \\ B &\text{ par } \delta B = B - \overline{B}; \end{aligned}$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

alors comme on peut le voir facilement, il vient

$$\partial A \cdot \partial B - \partial B \partial A = AB - BA$$

donc

$$\overline{\partial A^2} \cdot \overline{\partial B^2} \geq -\frac{1}{4} \overline{AB - BA^2}.$$

En particulier, quand p, q sont des variables conjuguées,

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i},$$

on a

$$\overline{\partial p^2} \cdot \overline{\partial q^2} \geq \frac{h^2}{16\pi^2}.$$

Si l'on définit maintenant

$$\Delta p = \sqrt{\overline{\partial p^2}}, \quad \Delta q = \sqrt{\overline{\partial q^2}},$$

on a en définitive

$$\Delta p \cdot \Delta q \geq \frac{h}{4\pi},$$

et on reconnaît tout de suite que c'est la limitation la plus exacte possible de la grandeur d'incertitude.

Cet exemple montre nettement que la méthode des matrices ou plus exactement des tenseurs de l'espace d'HILBERT permet d'exposer la mécanique quantique d'une manière simple et claire. Les opérations différentielles et intégrales de la mécanique des ondes ne sont importantes que lorsqu'il s'agit des phénomènes ondulatoires propres, c'est-à-dire de systèmes à spectres continus dans lesquels les particules viennent de l'infini ou disparaissent vers l'infini. J'en donnerai des exemples dans les conférences suivantes. Mais même dans ce cas il est souvent plus commode de rendre d'abord le spectre des valeurs propres discontinu par un changement des conditions et de le transformer à la fin en un spectre continu par un procédé de passage à la limite.

En toute rigueur, dans la mécanique quantique le temps est aussi un opérateur (tenseur de l'espace d'HILBERT) comme toute autre grandeur physique et en effet elle est conjuguée à l'énergie $H = E$ du système.

Il y a donc une restriction pour la mesure simultanée de l'énergie et du temps ;

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}.$$

La détermination d'un état stationnaire (avec une énergie exacte) demande donc nécessairement un temps long ; cela n'a donc aucun sens précis de parler des états d'un système à un moment déterminé. Mais comme approximation il est souvent avantageux de faire abstraction de ce couplage entre l'énergie et le temps. On a alors le droit d'employer le temps t comme paramètre. Au lieu de l'équation

$$U^{-1}H(p, q)U = W \quad (\text{matrice diagonale})$$

ou

$$HU - UW = 0$$

on a l'équation différentielle

$$HU + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{dU}{dt} = 0,$$

et ceci doit être interprété ainsi : On introduit dans $H(p, q)$ pour p_k, q_k les matrices $p_k(0), q_k(0)$, qui correspondent à la valeur $t = 0$; puis on cherche une solution $U(t)$ de l'équation qui tend pour $t = 0$ vers la matrice unité. Si l'on pose

$$q_k(t) = U^{-1}(t)q_k(0)U(t), \quad p_k(t) = U^{-1}(t)p_k(0)U(t),$$

on obtient les matrices des coordonnées et des moments conjugués pour le moment t . Toute grandeur $A(p, q)$ est maintenant aussi fonction de t et l'on a

$$A(t) = A(p(t), q(t)) = U^{-1}(t)A(p(0), q(0))U(t) = U^{-1}(t)A(0)U(t).$$

Dans la notation employée jusqu'ici $A(0)$ et $A(t)$ sont des grandeurs physiques différentes ; car elles correspondent à des tenseurs ayant des axes fondamentaux de directions généralement différentes. Mais il s'agit d'autre part de la même grandeur physique parce que les longueurs des axes fondamentaux de $A(0)$ et $A(t)$ sont égales, donc la réduction aux axes fondamentaux de $A(0)$ et de $A(t)$ donne la même matrice diagonale :

$$A^0(0) = A^i(t) = (a_n \delta_{nm}).$$

Dans le système appartenant à $A(0)$ on a donc

$$A^0(t) = U^{-1}(t)A^0(0)U(t) = U^{-1}(t)A^i(t)U(t),$$

et de là on déduit

$$A^i(t) = U(t)A^0(t)U^{-1}(t).$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

Ici on a relié unitairement deux représentations d'une même grandeur $A(t)$ (« même » dans le premier sens). Donc on peut employer les conceptions statistiques développées auparavant et on trouve le résultat :

$$\Psi_{nk} = |U_{nk}^{-1}(t)|^2 = |U_{kn}(t)|^2$$

est la probabilité de trouver exactement la valeur a_k pour la grandeur A au temps t si A avait eu la valeur a_n au temps $t = 0$.

On parle plus particulièrement de probabilité de transition dans le cas suivant. Soit un système mécanique d'énergie $H_0(p, q)$, influencé par une force perturbatrice extérieure, de manière que l'énergie totale soit donnée par

$$H(p, q, t) = H_0(p, q) + H'(p, q, t).$$

Pour la grandeur A on prend l'énergie H_0 du système non perturbé.

On introduit dans celle-ci les solutions p^0, q^0 du système non perturbé, c'est-à-dire les matrices pour lesquelles $H_0(p^0, q^0) = W^0$ est une matrice diagonale ; et on détermine la matrice U par l'équation

$$\frac{dU}{dt} + H(p^0, q^0, t)U = 0, \quad U(0) = I.$$

Alors

$$\Psi_{nk} = |U_{kn}(t)|^2$$

est la probabilité de transition $n \rightarrow k$ pendant le temps t . On peut aussi remplacer l'équation différentielle pour la matrice U par un système d'équations différentielles ordinaires en choisissant un vecteur constant arbitraire x^0 et en introduisant le vecteur $x = Ux^0$ comme indéterminée. On a pour ce dernier vecteur

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{dx}{dt} + H(p^0, q^0, t)x = 0$$

ou plus explicitement

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{dx_n}{dt} + \sum_m H_{nm} x_m = 0.$$

Nous rencontrerons cette dernière forme d'équation dans les applications.

2. — La théorie quantique de la désintégration radioactive des noyaux atomiques. Remarque sur la catalyse chimique par absorption.

Une des plus belles applications des méthodes de la mécanique quantique est la théorie de la désintégration radioactive des noyaux, donnée à la fois par M. GAMOW et par MM. CONDON et GURNEY.

La théorie classique rencontre une grande difficulté à combiner les faits mis en lumière par les expériences de RUTHERFORD sur la dispersion des particules α traversant des atomes lourds avec les résultats des mesures de la vitesse de particules α émises par les mêmes atomes.

De la répartition des particules α qui rencontrent un atome d'Uranium on peut déduire que la loi de COULOMB est valable jusqu'à une distance de $3,2 \cdot 10^{-12}$ cm. du noyau ; l'énergie électrique du système noyau-particule α à cette distance a la valeur :

$$U = \frac{eE}{r} = 13,1 \cdot 10^{-6} \text{ erg}$$

$$(e = 2 \cdot 4,77 \cdot 10^{-10}, \quad E = 92 \cdot 4,77 \cdot 10^{-10}).$$

Mais l'énergie de la particule α émise par l'Uranium lui-même n'est que $6,5 \cdot 10^{-6}$ erg.

En imaginant un modèle du noyau, nous pouvons construire une courbe pour le potentiel de la force entre le noyau et la particule α . Cette courbe a la forme d'une hyperbole jusqu'à la distance $3,2 \cdot 10^{-12}$ cm ; ce point dépassé elle s'incurve et, très près du noyau, elle tombe brusquement de telle manière que la particule α puisse osciller autour d'une position d'équilibre stable. L'énergie de cette vibration est la même que l'énergie du rayon α après l'émission, représentée dans notre figure par la ligne droite horizontale.

Comment la particule α peut-elle s'échapper de cette région intérieure du noyau et traverser la montagne de l'énergie potentielle ? La théorie classique ne donne pas d'explication de ce phénomène.

Mais la mécanique quantique peut surmonter cette difficulté et en même temps donner la déduction d'un autre fait frappant de la radioactivité, la loi de GEIGER et NUTTALL. Cette loi établit une connexion entre l'énergie E des particules α émises par un noyau radio-

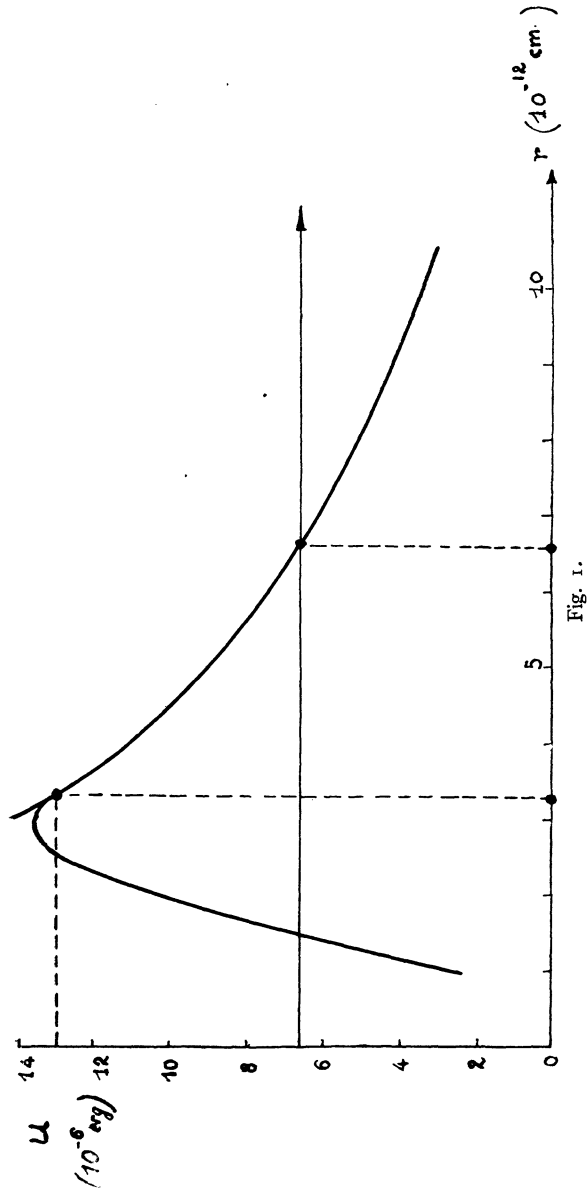


Fig. 1.

actif et la constante λ de désintégration (c'est-à-dire la probabilité d'émission par seconde) ; elle a la forme

$$\log \lambda = a + bE.$$

Les valeurs de l'énergie des particules α diffèrent les unes des autres pour les différentes substances d'une série de désintégration au moins dans la proportion de 1 à 2 tandis que les constantes de désintégration diffèrent dans la proportion de 1 à 10^{24} ; ce fait est rendu par la formule précédente.

La mécanique des quanta explique le fait de la désintégration radioactive et en même temps la loi de GEIGER-NUTTALL.

Il est essentiel de remarquer que cette explication est fondée sur le fait qu'une barrière d'énergie n'est pas un obstacle absolu au passage des ondes. Cette circonstance est bien connue en optique. Lorsqu'un rayon de lumière tombe sous l'incidence rasante sur la surface d'une lame à faces parallèles, il est réfléchi totalement, comme on le sait. Si l'on approche une autre lame de verre de la première à une distance qui est comparable à la longueur des ondes lumineuses, un peu de lumière entre dans cette deuxième lame. C'est que, même dans le cas d'une réflexion totale, il y a un mouvement d'onde dans le second milieu. C'est une onde qui se propage le long de la surface et dont l'amplitude diminue proportionnellement à une fonction exponentielle de la distance normale à la surface. Après quelques longueurs d'ondes elle est devenue imperceptible.

L'onde ne transporte pas d'énergie de la surface à l'intérieur du second milieu. Mais si la seconde lame de verre est rapprochée de la première à tel point que la vibration dans l'air la rencontre encore d'une manière perceptible, la réflexion cesse d'être totale, et un peu de lumière pénètre dans la seconde lame.

Les ondes de DE BROGLIE se comportent de la même manière dans des régions de haute énergie potentielle. Elles franchissent un tel obstacle et cela d'autant plus facilement que la fréquence ν est plus grande, c'est-à-dire que l'énergie $h\nu$ d'une particule est plus grande. Cette idée a déjà servi auparavant à expliquer divers faits comme par exemple l'extraction d'électrons des métaux par des champs électriques très intense à des températures relativement basses.

GAMOW, et, après lui, quelques autres savants ont calculé l'émission de rayons α en étudiant une onde diminuant avec le temps, onde qui

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

se trouve à l'intérieur du noyau, et qui, pénétrant dans la barrière d'énergie, se propage après sa sortie comme une onde sphérique à l'infini.

Cela nous amène à employer des opérateurs non hermitiques avec des valeurs caractéristiques complexes.

Les conceptions de la mécanique des quanta expliquées dans les premières conférences ne peuvent être appliquées sans avoir au préalable posé des hypothèses spéciales. C'est pourquoi il me semble désirable de développer cette théorie avec les conceptions éprouvées de la mécanique des quanta. C'est de cela que je vais brièvement vous parler.

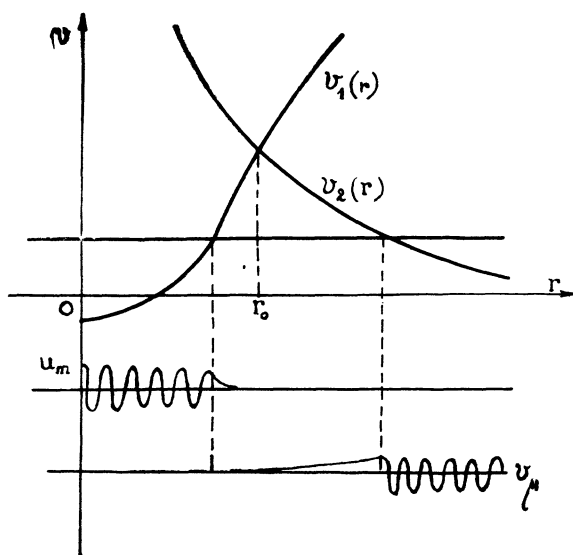


Fig. 2.

Nous considérons le spectre des valeurs propres d'une fonction potentielle à symétrie sphérique $V(r)$ de la forme d'un cratère, représentée dans notre figure. Pour éviter les difficultés des spectres continus, imaginons le noyau entouré d'une très grande sphère qui limite le champ Ψ extérieurement ; alors la fonction d'HAMILTON $H = T + V$ (T est l'énergie cinétique) n'a que des valeurs caractéristiques discontinues. Parmi celles-ci, celles qui sont plus petites que la hauteur du bord du cratère, c'est-à-dire que le maximum V_0 de V , se divisent visiblement en deux classes : d'une part celles qui sont sensiblement

écartées les unes des autres, et qui sont relatives aux fonctions propres oscillant dans l'intérieur du cratère et tendant rapidement vers zéro à l'extérieur : ce sont là les valeurs caractéristiques et les fonctions caractéristiques « intérieures ». Il y a d'autre part celles qui sont extraordinairement rapprochées et se rapportent aux fonctions propres qui oscillent hors du cratère et qui, à l'intérieur descendent rapidement à zéro : ce sont là les valeurs propres « extérieures », et les fonctions propres « extérieures ».

Admettons donc maintenant que $V(r)$ se compose avec une grande approximation d'un potentiel attractif et d'un potentiel répulsif. Soient $V_1(r)$ et $V_2(r)$ des fonctions analytiques définies pour toutes les valeurs de r , de telle sorte que

$$V_1(r_0) = V_2(r_0) = V_0, \quad \begin{array}{ll} V_1(r) < V_2(r) & \text{pour } r < r_0, \\ V_1(r) > V_2(r) & \text{» } r > r_0, \end{array} \quad \begin{array}{l} V_1'(r) \geq 0, \\ V_2'(r) < 0. \end{array}$$

Soit ensuite le véritable potentiel

$$V(r) = \begin{cases} V_1(r) & \text{pour } r < r_0, \\ V_2(r) & \text{» } r > r_0, \end{cases}$$

Nous allons maintenant considérer deux systèmes auxiliaires avec les fonctions d'énergie

$$H_1 = T + V_1, \quad H_2 = T + V_2.$$

Admettons que leurs valeurs et fonctions propres soient :

$$W_m, u_m \quad \text{pour } H_1, \quad W_\mu, v_\mu \quad \text{pour } H_2,$$

de sorte que nous avons l'identité :

$$(H_1 - W_m)u_m = 0, \quad (H_2 - W_\mu)v_\mu = 0.$$

Les valeurs propres de H_1 , ou H_2 concorderont approximativement avec les valeurs propres intérieures, ou extérieures de H . H_1 et H_2 ne sont pas commutables, ni par conséquent simultanément mesurables. Si une mesure de H_1 donne la valeur propre W_m , cela signifie que la véritable fonction d'énergie H a une valeur proche de W_m et une fonction propre qui partout concorde presque avec u_m ; c'est-à-dire que la particule α est à l'intérieur. Alors elle ne peut être en même temps à l'extérieur, c'est-à-dire que la solution correspondante de l'équation d'onde $(H_2 - W)v = 0$ est $v = 0$. De même la mesure d'une valeur

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

W_μ de H_2 , signifie que la particule α est dans l'espace extérieur, donc que $(H_1 - W)u = 0$ doit être satisfait par $u = 0$.

Si l'on a de cette manière établi au temps $t = 0$ que la particule α est à l'intérieur (W_m, u_m pour $H_1, v = 0$ pour H_2), il peut arriver qu'on trouve au temps t la particule dans l'espace extérieur (W_μ, v_μ pour $H_2, u = 0$ pour H_1) ; et à la vérité cela arrivera d'autant plus fréquemment que la sphère extérieure limitative sera grande, c'est-à-dire que le spectre de W_μ sera serré. Tant que la sphère est bornée, on obtient une probabilité périodique de transition $\Phi_{m\mu}(t)$, c'est-à-dire que la particule α oscille entre l'espace intérieur et l'espace extérieur (nous considérerons un tel cas plus tard en parlant de la catalyse de contact chimique). Avec un espace extérieur infiniment grand $\Phi_{m\mu}$ s'annule toujours, sauf quand $W_m = W_\mu$ et dans ce cas le rapport $w = \frac{\Phi_{m\mu}}{t}$ tend vers une limite déterminée quand t augmente indéfiniment, c'est-à-dire qu'il existe une probabilité de transition par unité de temps.

La mise en œuvre mathématique de cette méthode se fait comme suit. L'équation de SCHRÖDINGER pour le phénomène véritable est :

$$\left(H - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi(t) = 0.$$

Nous cherchons une approximation de la solution par une somme :

$$\Psi(t) = \sum_m a_m(t) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} W_m t} u_m + \sum_\mu b_\mu(t) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} W_\mu t} v_\mu,$$

dans laquelle ne doivent se trouver que des valeurs d'énergie W_m, W_μ qui sont petites en comparaison de la hauteur du cratère V_0 . Si l'on introduit cette expression dans l'équation différentielle, qu'on multiplie celle-ci par u_i^* ou par v_λ^* et que l'on intègre par rapport à l'espace, on obtient en vertu des relations d'orthogonalité et de normalisation de u_m, v_μ :

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \left(\dot{a}_i + \sum_\mu \dot{b}_\mu \varepsilon_{\mu i} e^{2\pi i \nu_\mu t} \right) + \sum_m a_m F_{mi}^{(a)} e^{2\pi i \nu_m t} + \sum_\mu b_\mu F_{\mu i}^{(i)} e^{2\pi i \nu_\mu t} = 0,$$

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \left(\dot{b}_\lambda + \sum_m \dot{a}_m \varepsilon_{m\lambda}^* e^{2\pi i \nu_m t} \right) + \sum_m a_m F_{m\lambda}^{(a)} e^{2\pi i \nu_m t} + \sum_\mu b_\mu F_{\mu\lambda}^{(i)} e^{2\pi i \nu_\mu t} = 0,$$

M. BORN

Ici sont utilisées les abréviations suivantes. D'abord on a introduit les fréquences

$$\nu_{ml} = \frac{1}{\hbar} (W_m - W_l), \dots$$

Puis on forme des fonctions

$$F^{(i)}(r) = \begin{cases} V_2(r) - V_1(r) & \text{pour } r < r_0, \\ 0 & \text{» } r > r_0; \end{cases}$$

$$F^{(a)}(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r < r_0, \\ V_1(r) - V_2(r) & \text{» } r > r_0; \end{cases}$$

d'où l'on tire les éléments de matrice ($dS = dx dy dz$) :

$$\int F^{(i)} v_{\mu} u_l^* dS = F_{\mu l}^{(i)}, \quad \int F^{(i)} v_{\mu} v_{\lambda}^* dS = F_{\mu \lambda}^{(i)},$$

$$\int F^{(a)} u_m u_l^* dS = F_{ml}^{(a)}, \quad \int F^{(a)} u_m v_{\lambda}^* dS = F_{m \lambda}^{(a)};$$

enfin nous posons :

$$\int v_{\mu} u_l^* dS = \varepsilon_{\mu l} = \varepsilon_{l \mu}^*.$$

Ces grandeurs sont sans exception petites, mais d'ordres différents. Les plus grandes sont encore relativement $F_{\mu l}^{(i)}$ et $F_{m \lambda}^{(a)}$; dans $F_{\mu l}^{(i)}$ par exemple, le produit $F^{(i)} u_l^*$, qui dans l'intérieur est sensiblement différent de zéro, est multiplié par la fonction v_{μ} qui à l'extérieur oscille et à l'intérieur est presque égale à zéro. Mais dans $F_{\mu \lambda}^{(i)}$ et $F_{ml}^{(a)}$ les différences des énergies potentielles sont, dans les régions où elles diffèrent de zéro, multipliées chaque fois par deux fonctions propres, qui dans cette région sont très petites (elles disparaissent comme des exponentielles); nous négligerons donc ces termes. De même nous pouvons omettre les termes contenant des ε , parce qu'ils ne donneraient que des corrections d'ordre supérieur. Alors on obtient des équations de l'espèce introduite d'une façon générale à la fin du § 2. Les coefficients a_m , b_{μ} forment les composantes d'un vecteur de probabilité, leurs carrés donnent les probabilités de transition.

Nous partons maintenant de l'état initial

$$a_m(0) = \delta_{mn}, \quad b_{\mu}(0) = 0,$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

qui signifie que, jusqu'au temps $t = 0$ la particule a été observée à l'intérieur avec l'énergie W_n . Ensuite nous introduisons ces valeurs initiales dans les termes dont nous venons de reconnaître la petitesse (termes du premier ordre) et tirons de la seconde équation :

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \dot{b}_\lambda = - F_{n\lambda}^{(a)} e^{2\pi i \nu_{n\lambda} t}.$$

L'intégrale qui s'annule pour $t = 0$ est :

$$b_{\lambda n} = - F_{n\lambda}^{(a)} \frac{e^{2\pi i \nu_{n\lambda} t} - 1}{h \nu_{n\lambda}}.$$

La probabilité de transition d'un état intérieur n à un état extérieur λ est donc :

$$\Psi_{n\lambda} = |b_{\lambda n}|^2 = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2 |F_{n\lambda}^{(a)}|^2 \frac{\sin^2 \pi \nu_{n\lambda} t}{(\pi \nu_{n\lambda})^2},$$

ce qui est en fait une fonction périodique du temps.

La probabilité que la particule saute de l'état intérieur à un état extérieur quelconque est la somme

$$\Psi_n = \sum_{\lambda} |b_{\lambda n}|^2.$$

Si nous passons, en augmentant indéfiniment le rayon de la sphère, au cas limite de valeurs propres extérieures W_λ réparties d'une façon continue, la somme se transforme en une intégrale :

$$\Psi_n = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2 t^2 \int_0^\infty d\lambda \cdot |F_{n\lambda}^{(a)}|^2 \cdot \left[\frac{\sin \frac{\pi}{\hbar} (W_n - W_\lambda) t}{\frac{\pi}{\hbar} (W_n - W_\lambda) t} \right]^2.$$

Soit maintenant $\lambda = \lambda(E)$, une fonction qui découle, à la limite, de l'échelle à degrés équidistants λ par interversion de l'équation $W_\lambda = E$; soit $\lambda'(E)$ sa dérivée. Nous posons :

$$f(E) = |F_{n,\lambda(E)}^{(a)}|^2 \cdot \lambda'(E)$$

et

$$x = \frac{\pi}{\hbar} (E - W_n) t;$$

alors on a :

$$\Psi_n = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2 \frac{ht}{\pi} \int_{-\frac{\pi t}{\hbar} W_n}^\infty dx \cdot f\left(W_n + \frac{hx}{\pi t}\right) \cdot \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2,$$

donc :

$$W_n = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Psi_n}{t} = \frac{4\pi^2}{h} f(W_n).$$

C'est là la probabilité de transition par unité de temps, c'est-à-dire la constante de la désintégration radioactive. Le calcul de cette constante se réduit à la détermination de l'élément de matrice :

$$F_{n\lambda}^{(a)} = \int \mathbf{F}^{(a)} u_n v_\lambda^* dS = \int_{r_0}^{\infty} \{ V_1(r) - V_2(r) \} u_n v_\lambda^* dS.$$

On peut encore simplifier cette expression en utilisant la symétrie sphérique de la fonction potentielle. Alors u_m, v_μ deviennent des produits de fonctions du rayon $r, R_m(r), P_\mu(r)$, par des fonctions sphériques. Si nous nous restreignons à l'état de moindre énergie de la particule liée au noyau $m = 0$, la fonction sphérique correspondant à R_0 sera constante et égale à 1 ; des relations orthogonales des fonctions sphériques il résulte que :

$$F_{0\mu}^{(a)} = \int_{r_0}^{\infty} (V_1 - V_2) R_0 P_\mu r^2 dr.$$

J'ai effectué le calcul explicite de cette intégrale pour deux hypothèses différentes sur la fonction potentielle. Dans la première le potentiel à l'intérieur est supposé constant avec une montée brusque vers la valeur du potentiel de COULOMB, pour $r = r_0$ (voir la figure) ; la fonction V_1 est alors ainsi définie :

$$V_1(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r < r_0, \\ V_0 & \text{pour } r > r_0, \end{cases}$$

tandis que $V_2(r)$ est égale au potentiel de COULOMB :

$$V_2(r) = \frac{2\varepsilon^2 Z}{r}.$$

La seconde hypothèse aboutit au modèle suivant : au centre se trouve une charge négative $-Z_i\varepsilon$; celle-ci est entourée vers l'extérieur par une charge superficielle positive, plus grande, $Z_a\varepsilon$ de sorte que l'effet d'ensemble vers l'extérieur répond à la charge positive : $Z\varepsilon = (Z_a - Z_i)\varepsilon$ (voir la figure 4).

Les fonctions propres intérieures peuvent être données exactement dans les deux cas.

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

Pour le calcul des fonctions propres extérieures j'ai utilisé un procédé qui a été indiqué indépendamment par BRILLOUIN et par WENTZEL : on introduit dans l'équation d'onde pour $u = r P(r)$

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{8\pi^2 M}{h^2} (E - V_2(r)) u = 0$$

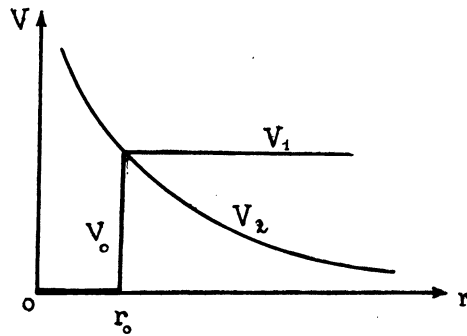


Fig. 3.

l'expression

$$u := e^{\frac{2\pi i}{h} \int y dr}$$

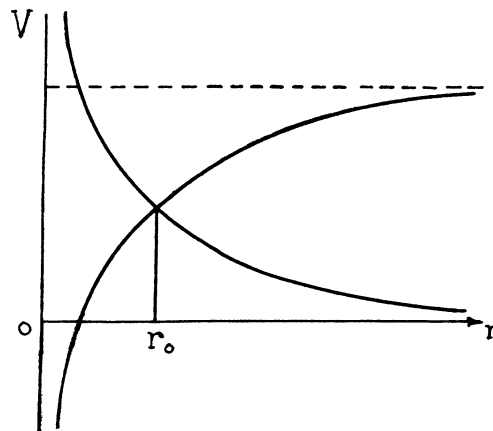


Fig. 4.

et on prend la fonction y comme inconnue ; alors on obtient ::

$$\frac{h}{2\pi i} y' = 2M(E - V_2) - y^2.$$

M. BORN

En négligeant le terme multiplié par h on obtient :

$$y = \pm \sqrt{2M(E - V_2)}$$

d'où l'on tire :

$$P(r) = \frac{u}{r} = \frac{1}{r} e^{-\frac{2\pi i}{h} \int_{r_2}^r \sqrt{2M(E - V_2)} dr}$$

Cette formule représente suffisamment le caractère de la solution, surtout la chute exponentielle vers l'intérieur. Pour la normalisation il faut y ajouter le facteur $\frac{1}{\sqrt{L}}$, dans lequel L est le rayon de la grande sphère ; celui-ci finit par disparaître du résultat, parce que les valeurs propres de l'extérieur se comportent asymptotiquement comme

$$E = \frac{h^2}{2ML^2} \lambda,$$

d'où l'on tire

$$\lambda'(E) = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{M}{2E}} L.$$

Les intégrales qui apparaissent dans le calcul ont la forme :

$$F_{o\lambda}^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_{r_0}^{\infty} f(r) e^{-g(r)} dr,$$

dans laquelle $f(r)$ est une fonction rationnelle, $g(r)$ la fonction transcendante qui figure dans l'exposant de $P(r)$. On la traite le plus simplement d'après la méthode suivante, souvent employée :

Une contribution essentielle à l'intégrale n'est fournie que par les alentours de la position \bar{r} , où $g(r)$ a un minimum ; on développe donc $g(r)$ d'après des puissances de $r - \bar{r}$ et on ne retient que les termes jusqu'au second ordre ; alors l'intégrale peut s'évaluer.

Le résultat dans le premier cas (potentiel constant à l'intérieur), peut se ramener à la forme suivante :

$$w = \varphi(E, r_0) e^{-\frac{4\pi}{h} \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2M\left(\frac{2Ze^2}{r} - E\right)} dr};$$

ici $\varphi(E, r_0)$ signifie une fonction lentement variable de l'énergie E de la particule α , et qui ne dépend, en dehors de constantes (charge élé-

mentaire ε , masse M de la particule α , numéro atomique Z du noyau que du rayon r_0 ; r_1 est la distance pour laquelle $\frac{2Z\varepsilon^2}{r} = E$.

Cette formule diffère à la vérité de celle de GEIGER-NUTTALL, mais fournit une relation de même allure que cette dernière entre w et E . Elle est aussi très semblable aux expressions données par GAMOW, CONDON, GURNEY et autres savants (1). Un de mes élèves, M. ANDRESS a examiné numériquement cette formule. L'intégrale de l'exposant se laisse facilement évaluer et conduit à la fonction :

$$\arccos \frac{1}{\sqrt{\alpha}} - \frac{\sqrt{\alpha - 1}}{\alpha}, \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{2Z\varepsilon^2}{r_0 E}.$$

ANDRESS a donc examiné quelles valeurs il faut admettre pour r_0 pour que dans une série de désintégrations (série *Ur-Ra*) les w et E observés résultent de la formule. Pour cela il faut encore avec ATKINSON et HOUTERMANS faire de petites corrections aux valeurs d'énergie observées, surtout à cause du choc en retour que le noyau émetteur subit. On trouve avec une erreur probable d'environ 1 0/0 :

	Ur I	Ur II	Io	Ra	RaC'	RaA
$r_0 10^{12}$ cm	1,17	1,11	1,05	1,0	1,10	0,98

Il en résulte donc que tous les rayons sont presque constants et égaux à 10^{-12} cm. Ainsi l'idée fondamentale de la théorie est justifiée.

On peut sans doute appliquer la méthode exposée ici à beaucoup d'autres problèmes encore. Je voudrais en citer un : *la catalyse chimique par adsorption* dans des corps solides. Au dernier congrès annuel de la société de BUNSEN, dans lequel la question de la catalyse forma avec d'autres le centre des discussions, HABER a émis l'hypothèse que des phénomènes de la mécanique quantique (par exemple échange d'énergie par résonance) y jouent un rôle essentiel. Mon ami FRANCK et moi avons essayé de nous faire une représentation définie du phénomène. Je veux dire ici quelques mots de ce travail.

La catalyse sur les corps solides se produit, autant que nous le sachions, à la condition que les deux partenaires de la réaction soient adsorbés. En outre elle ne s'effectue manifestement pas sur toute la sur-

(1) R. d'E. ATKINSON et F. HOUTERMANS, *Zs. f. Phys.*, 54, 656, 1929 ; J. KUDAR, *Zs. f. Phys.*, 53, 166, 1929.

face, mais seulement en certaines régions « actives » qui sont probablement caractérisées par des inégalités de structure ou par la présence d'atomes étrangers dans le réseau. Enfin elle semble s'effectuer d'autant mieux que la distance des atomes de la substance du catalyseur est plus petite. Il s'agit de comprendre pourquoi, précisément dans de telles conditions, une énorme accélération de la réaction se produit.

La lenteur de réaction des gaz repose sur l'existence reconnue par ARRHENIUS d'une « chaleur d'activation ». On peut aujourd'hui d'après LONDON et HEITLER la comprendre au point de vue de la mécanique quantique.

Quand par exemple deux molécules biatomiques s'entrechoquent, l'énergie du système (en négligeant l'énergie cinétique des noyaux) peut être considéré comme fonction de leur distance r ; cette fonction a alors d'après les calculs de LONDON l'allure suivante (voir la figure) :

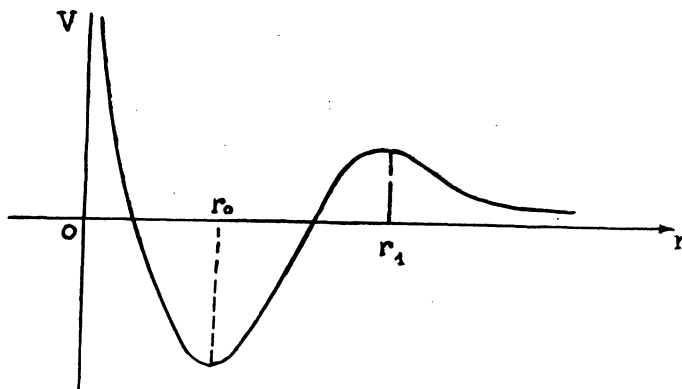


Fig. 5.

Il existe un minimum, qui correspond à la position d'équilibre r_0 du produit de réaction ; mais avant celui-ci se trouve un maximum r_1 , et qui empêche les molécules, quand l'énergie cinétique est faible, puissent se réunir. Seul le très petit nombre de molécules dont l'énergie relative est plus grande que le maximum près de r_1 , peuvent parvenir à la réaction. C'est pourquoi celle-ci s'effectue d'une manière très lente dans l'état gazeux.

Or, d'après les conceptions courantes, l'effet du catalyseur doit être

de diminuer la liaison des molécules qui doivent être amenées à la réaction, ou bien de les dissocier et d'adsorber les atomes isolés ; de cette manière le maximum (qui est précisément l'énergie d'activation), doit être abaissé ou supprimé. Reste à savoir si ces suppositions sont vraiment propres à expliquer le processus catalytique. En tous cas nous croyons qu'en outre un effet spécifiquement quantique s'y ajoute qui repose sur ce que précisément dans la mécanique quantique une barrière d'énergie n'est pas un empêchement absolu pour le mouvement de particules. A la vérité pour l'état gazeux il n'existe aucune probabilité pour qu'un passage ait lieu, parce que les temps des chocs sont beaucoup trop courts.

Cette probabilité est une fonction approximativement périodique (au moins immédiatement après le commencement de l'interaction) de la forme : $w = \sin^2 2\pi\nu t$. Quand le temps de l'interaction est court, relativement à la période $T = \frac{1}{\nu}$, on a : $w = (2\pi\nu t)^2$ quand il excède cette valeur $T = \frac{1}{\nu}$, on trouve w d'ordre 1. Nous voyons dès lors l'effet de l'adsorption précisément en ce qu'elle prolonge ces temps d'interaction. Les deux partenaires de la réaction séjournent pendant longtemps à la surface, manifestement, d'une manière particulièrement ferme aux centres actifs ou centres de désorganisation, et ils sont d'autant plus serrés que la constante du réseau de la base est plus petite. Alors ils ont le temps de passer dans une nouvelle position d'équilibre d'énergie plus faible, même quand une barrière d'énergie considérable est placée devant. A l'état gazeux cette probabilité reste petite même quand on augmente la pression, c'est-à-dire quand on augmente le nombre des chocs ; car pour chaque couple d'atomes la probabilité part de la valeur zéro et augmente d'après la loi : $w = (2\pi\nu t)^2$, et le résultat par addition des probabilités, pour un grand nombre de couples d'atomes, n'est pas aussi grand que celui qui résulte d'une augmentation du temps t . Pour évaluer le temps T , nous avons pris comme modèle le plus simple une courbe d'énergie avec deux minima, dont l'un avec $r = 0$ et $V = 0$ répond à l'état avant la réaction, et l'autre avec $r = a$ et $V = -U$ répond à l'état après la réaction (voir la figure 6).

Pour plus de simplicité nous composerons cette courbe de deux paraboles. Alors nous pourrons appliquer nos considérations avec de faibles modifications. Seulement nous ne considérons pas le processus

dans le temps, mais l'oscillation stationnaire qui satisfait à l'équation aux valeurs propres :

$$(\mathbf{H} - \mathbf{E})\Psi = 0.$$

Nous écrivons la solution comme auparavant sous la forme :

$$\Psi(r) = \sum_m a_m u_m(r) + \sum_\mu b_\mu v_\mu(r).$$

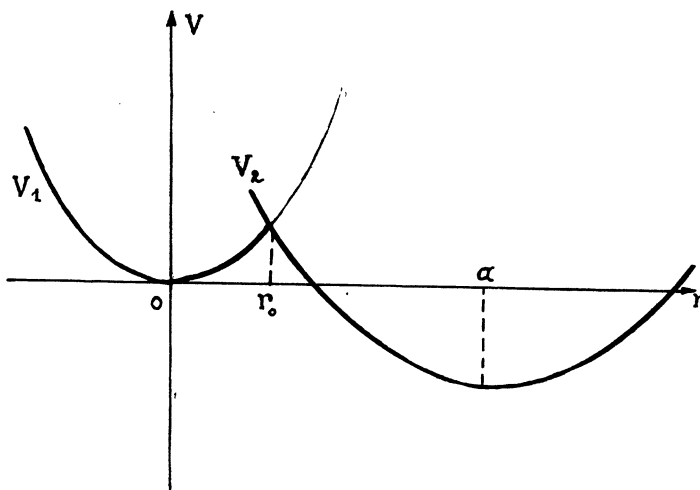


Fig. 6.

Alors on obtient pour les constantes a_m , b_μ les équations

$$a_i(W_i - E) + \sum_\mu b_\mu F_{\mu i}^{(1)} = 0,$$

$$b_\lambda(W_\lambda - E) + \sum_\mu a_\mu F_{\mu \lambda}^{(2)} = 0,$$

(dans lesquelles nous écrivons maintenant les indices 1 et 2 au lieu de i et a). Nous admettons maintenant qu'il existe deux niveaux d'énergie égaux de l'oscillation non couplée. Ce n'est naturellement jamais exactement le cas pour les molécules isolées ; mais justement à cause de l'adsorption sur la base, chaque état d'une molécule sera considérablement indéterminé de sorte que notre supposition est admissible. Soit donc

$$W_i = W_\lambda = W_0.$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

L'oscillation couplée aura dans la première approximation (« perturbation séculaire ») la forme :

$$\begin{aligned} a_l &= x; & a_k &= 0, & k &\neq l, \\ b_\lambda &= y; & b_k &= 0, & k &\neq \lambda, \end{aligned}$$

et une énergie :

$$E = W_0 + E',$$

où E' est petit. Puis on obtient :

$$\begin{aligned} xE' - F_{\lambda l}^{(1)} y &= 0, \\ yE' - F_{l\lambda}^{(2)} x &= 0, \end{aligned}$$

d'où l'on tire la séparation des termes d'énergie :

$$E_{+}' = - E_{-}' = \sqrt{F_{\lambda l}^{(1)} F_{l\lambda}^{(2)}}.$$

A celle-ci correspond une fréquence de battement :

$$\Delta\nu = \frac{1}{h} (E_{+}' - E_{-}');$$

donc le temps du battement τ par rapport au temps moyen d'oscillation des systèmes non couplés :

$$\frac{\tau}{T} = \frac{\nu}{\Delta\nu} = \frac{h\nu}{E_{+}' - E_{-}'} = \frac{h\nu}{2\sqrt{F_{\lambda l}^{(1)} F_{l\lambda}^{(2)}}}.$$

Or nous avons évalué les éléments de matrice pour les paraboles d'énergie :

$$V_1 = 2\pi^2\nu_1^2\mu r^2, \quad V_2 = 2\pi^2\nu_2^2\mu(r-a)^2 - U;$$

ici ν_1, ν_2 sont les fréquences des oscillations non perturbées. Nous introduisons des grandeurs sans dimension en posant

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_1 + \nu_2, & \alpha &= \frac{\nu_1}{\nu}, & \beta &= \frac{\nu_2}{\nu}, & (\alpha + \beta &= 1), \\ P &= 4\pi^2\mu a^2\nu^2, & u &= \frac{U}{P}, & \rho &= \frac{r}{a}, & \rho_0 &= \frac{r_0}{a}, \end{aligned}$$

où μ est la masse « effective » de la particule vibrante $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$, et nous supposons que

$$\frac{h\nu}{P} \ll 1, \quad u \ll 1.$$

Alors

$$V_1 = P \frac{\alpha^2 \rho^2}{2}, \quad V_2 = P \left[\frac{1}{2} \beta^2 (1 - \rho)^2 - u \right],$$

$$|V_1 - V_2| = PF(\rho) = P \left\{ \frac{\alpha^2 \rho^2}{2} - \frac{\beta^2}{2} (1 - \rho)^2 + u \right\}.$$

Les fonctions propres de l'oscillateur sont

$$u_n = \frac{1}{N} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \quad N_n = \sqrt{2^n n!} \sqrt{\frac{\pi}{A}}, \quad A = \frac{4\pi^2 \mu \nu}{h}$$

où $H_n(\xi)$ est un polynôme d'HERMITE ; pour les vibrations à gauche (potentiel V_1) et à droite respectivement (V_2) on a au lieu de ν et de ξ

$$\nu_1, \quad \xi_1 = \sqrt{\frac{P\alpha}{h\nu}} \rho, \quad \text{et} \quad \nu_2, \quad \xi_2 = \sqrt{\frac{P\beta}{h\nu}} (\rho - 1).$$

Alors on a

$$F_{nm}^{(1)} = \frac{P\alpha}{N_n N_m} \int_{-\infty}^{\rho_0} H_m \left(\sqrt{\frac{P\alpha}{h\nu}} \rho \right) H_n \left(\sqrt{\frac{P\beta}{h\nu}} (\rho - 1) \right) F(\rho) l^{-\frac{P}{h\nu} f(\rho)} d\rho,$$

ou

$$f(\rho) = \frac{1}{2} (\alpha \rho^2 + \beta (\rho - 1)^2);$$

et $F_{nm}^{(2)}$ est la même intégrale entre les limites ρ_0 et ∞ .

Si on écrit la fonction à intégrer sous la forme $e^{-\Phi(\rho)}$, ce ne sont que les valeurs de Φ près du minimum qui contribuent à la valeur de l'intégrale. On peut considérer comme constants les deux polynômes d'HERMITE dans cette région, parce que le point ρ_0 est hors de l'intervalle où les polynômes oscillent. Nous les approximerons d'une manière très grossière par les puissances les plus hautes, $H_n \simeq (2\xi)^n$.

Nous posons

$$C = 2^{n+m} \frac{P\alpha}{N_n N_m} \left(\frac{P}{h\nu} \right)^{\frac{n+m}{2}} \alpha^{\frac{m}{2}} \beta^{\frac{n}{2}} \bar{\rho}^m (\bar{\rho} - 1)^n,$$

où $\bar{\rho}$ est une valeur moyenne proprement choisie.

Alors on a

$$F_{nm}^{(1)} = C \int_{-\infty}^{\rho_0} F(\rho) e^{-\frac{h\nu}{P} f(\rho)} d\rho.$$

On ne peut pas remplacer $F(\rho)$ par une valeur moyenne parce que $F(\rho)$ s'annule pour $\rho = \rho_0$ (donc $F(\rho_0) = \infty$).

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

On définit maintenant la fonction

$$\varphi(\rho) = \frac{P}{h\nu} f(\rho) - \log F(\rho)$$

et on cherche les minima de $\varphi(\rho)$ près de ρ_0 ; il y en a deux, l'un ρ_1 à gauche, l'autre ρ_2 à droite de ρ_0 , et

$$\varphi'(\rho_1) = 0, \quad \varphi'(\rho_2) = 0.$$

Alors le développement de la fonction $\varphi(\rho)$ au voisinage de ρ_1 est

$$\varphi(\rho) = \varphi(\rho_1) + \frac{1}{2} \varphi''(\rho_1) \cdot (\rho - \rho_1)^2 + \dots$$

et on a approximativement

$$F_{nm}^{(1)} = C \int_{-\infty}^{\rho_0} e^{-\varphi(\rho)} d\rho = C e^{-\varphi(\rho_1)} \int_{-\infty}^{\rho_0} e^{-\frac{\varphi_1''}{2} (\rho - \rho_1)^2} d\rho = C e^{-\varphi(\rho_1)} \sqrt{\frac{2\pi}{\varphi_1''}}.$$

et de même

$$F_{mn}^{(2)} = C e^{-\varphi(\rho_2)} \sqrt{\frac{2\pi}{\varphi_2''}}.$$

Enfin on trouve

$$\Delta\nu = \frac{2C}{h} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{\varphi_1'' \varphi_2''}} e^{-\frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2)}.$$

Pour l'évaluer, le mieux est de choisir $\bar{\rho}$ comme racine de l'équation $f'(\bar{\rho}) = 0$, c'est-à-dire

$$\bar{\rho} = \beta, \quad 1 - \bar{\rho} = \alpha.$$

L'intersection des paraboles, $F(\rho_0) = 0$, est approximativement

$$\rho_0 = \bar{\rho} - \frac{u}{\alpha\beta};$$

les positions des minima sont

$$\rho_1 = \bar{\rho} - \frac{u}{2\alpha\beta} (\sqrt{1 + \gamma^2} + 1) = \rho_0 - \frac{u}{2\alpha\beta} (\sqrt{1 + \gamma^2} - 1),$$

$$\rho_2 = \bar{\rho} + \frac{u}{2\alpha\beta} (\sqrt{1 + \gamma^2} - 1) = \rho_0 + \frac{u}{2\alpha\beta} (\sqrt{1 + \gamma^2} + 1),$$

où

$$\gamma^2 = \frac{h\nu}{P u^2} \alpha^2 \beta^2.$$

De cela on tire avec la même approximation

$$\varphi_1 + \varphi_2 = \frac{P}{\hbar\nu} \alpha\beta - \log \frac{1}{4} \frac{\hbar\nu}{P} x^2 \beta^2,$$

$$\varphi_1'' \cdot \varphi_2'' = \left(\frac{P}{\hbar\nu}\right)^2 \left(25 + \frac{16}{\gamma^2}\right).$$

Nous trouvons le résultat :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \sqrt{\frac{2^{n+m+1}}{n! m!}} \frac{\alpha^{\frac{m}{2} + n + \frac{5}{4}} \beta^{\frac{n}{2} + m + \frac{5}{4}}}{\sqrt{4 \left(25 + \frac{16 P u^2}{\hbar\nu x^2 \beta^2}\right)}} \left(\frac{P}{\hbar\nu}\right)^{\frac{n+m+1}{2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{P}{\hbar\nu} \alpha\beta}.$$

Quand l'oscillation à gauche a *un* quantum d'énergie, $m = 1$, nous trouvons pour la proportion de la durée de battement $\tau = \frac{1}{\Delta\nu}$ à la durée d'une vibration propre $\bar{T} = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{\nu_1 + \nu_2}$:

$$\frac{\tau}{\bar{T}} = \frac{\nu}{\Delta\nu} = \sqrt{\frac{n!}{2^{n+2}}} \frac{\sqrt{4 \left(25 + \frac{16 U^2}{\hbar\nu P \alpha^2 \beta^2}\right)}}{\alpha^{\frac{n+7}{4}} \beta^{\frac{n+9}{4}}} \left(\frac{\hbar\nu}{P}\right)^{\frac{n+1}{2}} e^{\frac{1}{2} \frac{P}{\hbar\nu} \alpha\beta}.$$

Ici on peut introduire au lieu de P la hauteur de l'intersection des paraboles :

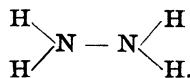
$$V_0 = P \frac{a^2 \rho_0^2}{2} \simeq P \frac{x^2 \bar{\rho}^2}{2} = \frac{1}{2} P x^2 \beta^2.$$

Si nous choisissons comme unité de longueur $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm.}$, comme unité de fréquence 10^{13} sec. , comme unité d'énergie 1 grande calorie par mol, nous avons

$$\hbar\nu = 0,94 \nu, \quad P = 66 \mu a^2 \nu^2,$$

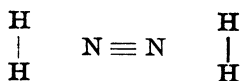
où $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ est le poids atomique « effectif », c'est-à-dire, dans le cas de deux atomes égaux la moitié du poids atomique.

Maintenant nous nous sommes fait une représentation du phénomène si important au point de vue technique de *la synthèse de l'ammoniaque* NH_3 en nous rattachant à l'opinion que le processus primaire consiste en la formation d'*hydrazine*



QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

L'état initial est formé par des molécules au repos les unes à côté des autres



Le processus est essentiellement la rupture de deux liaisons N — N au cours de laquelle les atomes N s'éloignent les uns des autres. Et ici c'est précisément la chaleur d'activation qui doit être surmontée, la-

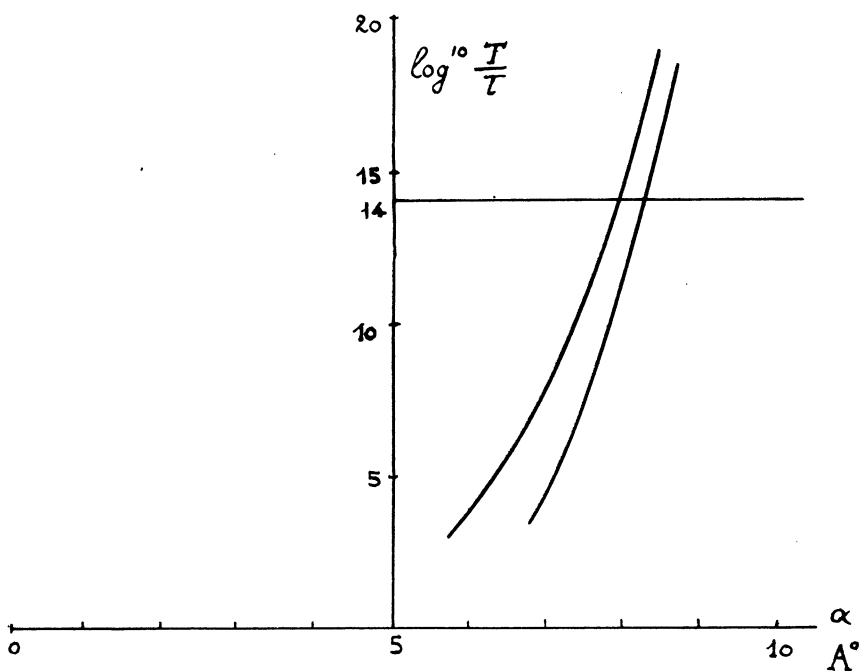


Fig. 7.

quelle dans notre représentation est figurée par le maximum d'énergie à l'intersection des paraboles.

Nous avons maintenant à l'aide de données optiques et thermiques évalué grossièrement les nombres d'oscillations et la différence d'énergie U et nous avons abouti à admettre que

$$\nu_1 = 6,9, \quad \nu_2 = 3,3, \quad \text{donc} \quad \nu = 10,2,$$

tandis que U sera situé entre 20 et 60 grandes calories ; à ce dernier nombre correspondent des valeurs de

$$n = \frac{U}{h\nu_2}$$

comprises entre 7 et 20. On obtient alors

$$\text{pour } U = 20, \quad n = 7 : \log^{10} \frac{\tau}{T} = 31,6 a^2 - 9 \log^{10} a - 8,5,$$

$$\text{» } U = 60, \quad n = 20 : \log^{10} \frac{\tau}{T} = 31,6 a^2 - 22 \log^{10} a - 8,0.$$

Si l'on dessine ces fonctions (fig. 7), on voit qu'elles décroissent en une pente très rapide et que peu à peu vers $a = 0,8 \text{ \AA}$ elles conduisent à l'ordre de grandeur 14 ; là nous avons donc $\tau = T \cdot 10^{14} \approx 1 \text{ sec}$. On obtient donc ce résultat que, avec des durées d'adsorption d'une seconde des déplacements des positions d'équilibre de $0,8 \text{ \AA}$ sont possibles. Mais c'est là ce qu'on peut attendre à peu près dans la formation de l'hydrazine comme grandeur du déplacement des atomes N. Nous croyons, que ce résultat parle pour la justesse de notre hypothèse que l'effet catalytique de surfaces repose principalement sur la fixation de molécules dans des positions voisines pendant des temps prolongés.

3. — Sur la largeur naturelle des raies spectrales

Dans la théorie classique de la lumière, on explique la largeur d'une raie d'émission par l'amortissement exercé sur l'oscillateur rayonnant par son propre rayonnement. D'après la théorie de HERTZ un oscillateur harmonique de fréquence ν_0 , perd en un temps Δt , grand par rapport à $\frac{1}{\nu_0}$, mais petit vis-à-vis de la seconde, l'énergie

$$(1) \quad \Delta E = - \frac{32\pi^4}{3e^3} \nu_0^4 \overline{P^2} \Delta t$$

où P représente le moment électrique du dipôle et où la barre indique la moyenne par oscillation. D'autre part, l'énergie de l'oscillateur lui-même (masse m , charge e) est

$$E = \frac{4\pi^2 m}{e^2} \nu_0^2 \overline{P^2};$$

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

par suite on a

$$\frac{d\mathbf{E}}{dt} = -2\gamma\mathbf{E}, \quad \gamma = \frac{4\pi^2 e^2 v_0^2}{3c^3 m}$$

avec la solution

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-2\gamma t};$$

le moment P sera par conséquent représenté par la fonction

$$P(t) = P_0 e^{-\gamma t} \cos 2\pi\nu_0 t = \frac{1}{2} P_0 e^{-\gamma t} (e^{2\pi i\nu_0 t} + e^{-2\pi i\nu_0 t}), \quad t \geq 0.$$

Si on développe ceci en une intégrale de FOURIER, on obtient

$$P(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\nu) e^{2\pi i\nu t} d\nu,$$

$$\phi(\nu) = \int_0^{\infty} P(t) e^{-2\pi i\nu t} dt = \frac{\frac{1}{2} P_0}{\gamma - 2\pi i(\nu_0 - \nu)} + \frac{\frac{1}{2} P_0}{\gamma + 2\pi i(\nu_0 + \nu)}.$$

Dans cette formule on peut négliger le second terme, parce que $\nu_0 + \nu$ n'est pas nul dans l'intervalle $0 \leq \nu < \infty$ et γ est très petit en comparaison de ν_0 .

Maintenant la moyenne dans le temps de P^2 pendant le temps Δt est, entre t et $t + \Delta t$:

$$\bar{P}^2 = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} P(t)^2 dt = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\nu) P(t) e^{2\pi i\nu t} d\nu dt.$$

L'énergie émise pendant le temps Δt est donnée par (1).

Nous obtenons alors l'énergie totale I émise en sommant ΔE pour tous les intervalles Δt de $t = 0$ à $t = \infty$:

$$I = \frac{16\pi^3 v_0^4}{3c^3} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\nu) P(t) e^{2\pi i\nu t} d\nu dt = \frac{16\pi^3 v_0^4}{3c^3} \int |\phi(\nu)|^2 d\nu = \frac{4\pi^4 v_0^4 \overline{P_0^2}}{3c^3 \gamma} = E_0.$$

L'énergie émise dans l'intervalle de fréquence $d\nu$ est donc :

$$I(\nu) d\nu = I \frac{\gamma}{\pi \gamma^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2} d\nu.$$

$I(\nu)$ a son maximum aux environs de $\nu = \nu_0$ et la valeur du maximum est $I(\nu_0) = \frac{I}{\pi\gamma}$. Les valeurs de ν pour lesquelles la valeur de $I(\nu)$ est la moitié du maximum sont

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{\gamma}{2\pi}.$$

On peut prendre pour mesure de la largeur naturelle la grandeur $\frac{\gamma}{\pi}$.

L'ancienne théorie quantique de BOHR devait, pour expliquer la largeur des raies, laisser de côté la condition de fréquence de BOHR, ou admettre, en vertu du principe de correspondance, que chaque niveau atomique était flou et que ses valeurs oscillaient autour d'une valeur moyenne. Les résultats qu'on obtient par la mécanique des quanta ne peuvent être obtenus qu'en vertu de la seconde hypothèse. D'après cette dernière, la largeur de la raie produite par le passage du niveau A au niveau B dépend donc de la largeur de A et de celle de B. Comme à la constante d'amortissement 2γ correspond dans la théorie des quanta la probabilité de passage, la largeur d'un niveau sera donc déterminée par sa vie moyenne ; d'une manière précise, la probabilité relative de la valeur ν_A du terme spectral devrait être donnée par :

$$(2) \quad W(\nu^A) d\nu^A = \frac{\gamma}{\pi} \frac{d\nu^A}{4\pi^2(\nu^A - \nu_0^A)^2 + \gamma^2}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} W(\nu^A) d\nu^A = 1$$

ν_0^A est la valeur moyenne du terme, 2γ est la somme des probabilités de passage de A à tous les autres termes possibles. La largeur du terme est donc inversement proportionnelle à sa vie moyenne.

Dans la nouvelle mécanique quantique, il fallait bien s'attendre à ce résultat qualitatif, ne fût-ce qu'en vertu de la relation d'indétermination de HEISENBERG entre le temps et l'énergie. L'énergie de l'état A de vie moyenne T n'est déterminée qu'avec une incertitude de $\frac{h}{T}$. La largeur moyenne du terme mesurée en fréquence, est donc, $\frac{1}{T} = \sum \gamma_i$, ce qui coïncide avec notre définition de W. La largeur d'une raie spectrale n'est donc pas donnée par sa propre probabilité de passage A \rightarrow B, ce qui correspondrait au résultat classique, mais bien par les probabilités de passage de tous les sauts

$$A \rightarrow C_1, \quad A \rightarrow C_2, \quad B \rightarrow D_1, \quad B \rightarrow D_2,$$

qui partent du niveau initial et du niveau final. Dans le cas de l'émission spontanée, on n'a à considérer que les sauts pour lesquels C_1, C_2, \dots sont plus bas que A et D_1, D_2, \dots plus bas que B. Ainsi il se peut qu'une raie dont la probabilité de passage est très petite possède cependant une grande largeur naturelle, du moment que ses niveaux initial ou final ont, par suite d'autres passages, une vie moyenne courte.

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

On obtient la répartition de l'intensité de la manière suivante : Si la raie est une raie de résonance, son niveau final — l'état fondamental — doit être considéré comme rigoureusement défini. L'indétermination de la fréquence ne peut être produite que par les fluctuations du niveau initial. L'intensité $I(\nu)d\nu$ dans l'intervalle de fréquence $d\nu$ est donc analogue à (2) et donnée par :

$$(3) \quad I(\nu)d\nu = I_0 \frac{\gamma}{\pi} \frac{d\nu}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2};$$

I_0 est l'intensité totale de la raie. Ce résultat est d'accord avec l'expression classique.

Soit une raie produite par le passage du niveau A au niveau B ayant les valeurs respectives ν^A et ν^B . L'intensité relative dans l'intervalle de fréquence $d\nu : \frac{I(\nu)d\nu}{I_0}$ de cette raie, est égale à la probabilité de trouver $\nu^A - \nu^B$ entre ν et $\nu + d\nu$.

Si les valeurs ν^A et ν^B oscillent autour de leurs valeurs moyennes ν_0^A et ν_0^B d'après la loi (2), la probabilité de trouver le niveau A entre ν^A et $\nu^A + d\nu^A$ et la différence $\nu^A - \nu^B$ entre ν et $\nu + d\nu$ est donnée par

$$\frac{\gamma_A}{\pi} \frac{d\nu^A}{4\pi^2(\nu^A - \nu_0^A)^2 + \gamma_A^2} \cdot \frac{\gamma_B}{\pi} \frac{d\nu^B}{4\pi^2(\nu^A - \nu - \nu_0^B)^2 + \gamma_B^2}.$$

La probabilité cherchée résulte alors de l'intégration par rapport à toutes les valeurs de ν^A et nous obtenons :

$$(4) \quad \left(\begin{aligned} I(\nu)d\nu &= I_0 d\nu \int_0^\infty \frac{\gamma_A \gamma_B}{\pi^2} \cdot \frac{d\nu^A}{[4\pi^2(\nu^A - \nu_0^A)^2 + \gamma_A^2][4\pi^2(\nu^A - \nu - \nu_0^B)^2 + \gamma_B^2]} \\ &= I_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\pi} \frac{d\nu}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma_A + \gamma_B)^2}. \end{aligned} \right.$$

On parvient à ce résultat par une intégration complexe autour du demi-plan supérieur de ν^A . $\nu_0 = \nu_0^A - \nu_0^B$ est la fréquence à laquelle on s'attend d'après la condition de fréquence de BOHR (1).

La raie A \rightarrow B a donc la même forme que la raie de résonance. Sa largeur est la somme des largeurs du niveau initial et du niveau final. Nous montrerons maintenant qu'on obtient les mêmes résultats par la mécanique des quanta.

(1) Il est permis, d'intégrer de $-\infty$ à $+\infty$, car les γ sont très petits en comparaison de ν_0^A et ν_0^B .

Le problème du calcul de la largeur des raies à l'aide de la nouvelle mécanique quantique a été attaqué de plusieurs côtés, mais toujours en vain. (A l'exception d'un travail de DIRAC ⁽¹⁾, dans lequel l'auteur fait usage de la fonction symbolique $\delta(q)$ d'une manière très audacieuse. Pour moi je ne serais pas capable de juger si elle est correcte.) Cependant M. WEISSKOPF, un de mes élèves, et M. WIGNER de Berlin, viennent de faire dans cette étude un progrès essentiel que je voudrais vous exposer. Leur point de départ est la méthode connue de DIRAC qui permet de représenter conformément à la mécanique quantique l'interaction des atomes et du rayonnement, et que celui-ci a utilisée pour calculer les probabilités d'émission et d'absorption du rayonnement. Il s'agit de coefficients de probabilité A et B d'EINSTEIN qui interviennent dans sa démonstration bien connue de la formule du rayonnement de PLANCK.

Nous devons d'abord considérer rapidement les hypothèses de DIRAC et sa méthode de résolution.

Déjà dans un des premiers travaux relatifs à la mécanique des matrices, HEISENBERG, JORDAN et moi, avons fait remarquer qu'il faut traiter le champ électro-magnétique du vide (*Hohlraum*) comme une grandeur quantique, en considérant les composantes des vecteurs de champ \vec{E} , \vec{H} non pas comme fonctions du temps, mais bien comme matrices. De cette façon on peut faire disparaître la contradiction que l'on rencontre dans le calcul des fluctuations de l'énergie dans le vide. EINSTEIN a montré qu'en partant de principes statistiques généraux appliqués à la loi du rayonnement de PLANCK, on obtient pour la fluctuation de l'énergie une expression qui se compose de deux parties : l'une s'interprète comme fluctuation de densité de quanta corpusculaires de lumière, l'autre comme fluctuation d'interférence d'ondes lumineuses. La théorie ondulatoire classique ne donne naturellement que le dernier terme. Au contraire, la théorie ondulatoire modifiée dans le sens de la mécanique quantique donne exactement les deux termes : le terme corpusculaire aussi bien que le terme ondulatoire.

C'est là une justification de l'hypothèse que DIRAC met à la base de sa théorie de l'interaction des champs atomique et électromagnétique.

(1) P. A. M. DIRAC, *Zeitschr. f. Physik* Bd. 44.

Les équations de MAXWELL pour le vide sont :

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} &= 0, & \operatorname{div} \vec{H} &= 0 \\ \operatorname{rot} \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= 0, & \operatorname{div} \vec{E} &= 0. \end{aligned}$$

On introduit un potentiel scalaire Φ et un potentiel vecteur \vec{A} ; il est clair qu'on peut toujours choisir \vec{A} , de façon que $\Phi = 0$. Alors on a

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \qquad \vec{H} = \operatorname{rot} \vec{A},$$

et on peut encore soumettre \vec{A} à la condition que

$$\operatorname{div} \vec{A} = 0 \qquad \text{pour } t = 0.$$

Les équations de MAXWELL signifient maintenant

$$\Delta \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0, \qquad \operatorname{div} \vec{A} = 0,$$

où

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

est l'opérateur de LAPLACE. L'énergie contenue dans le volume V , est

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{8\pi} \int_V (E^2 + H^2) dx dy dz \\ &= \frac{1}{8\pi} \int_V \left\{ \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right)^2 + (\operatorname{rot} \vec{A})^2 \right\} dx dy dz. \end{aligned}$$

Considérons maintenant les oscillations propres d'une enceinte vide de volume V .

Comme conditions aux limites, nous exprimons que les composantes tangentielles de \vec{E} et les composantes normales de \vec{H} sont nulles. Cela signifie que les composantes tangentielles de \vec{A} sont nulles.

Nous considérons d'abord les oscillations propres de l'enceinte, c'est-à-dire nous posons

$$\vec{A} = \vec{A}^s \cos(2\pi\nu_s t + \varphi_s)$$

alors \vec{A}^s doit être une solution de

$$\Delta \vec{A}^s + \frac{4\pi^2 \nu_s^2}{c^2} \vec{A}^s = 0 \quad \text{div } \vec{A}^s = 0$$

satisfaisant aux conditions aux limites. Pour chaque fréquence propre ν_s , il existe deux solutions linéairement indépendantes satisfaisant à ces conditions ; elles sont perpendiculaires entre elles.

En choisissant convenablement la norme, on a pour ces solutions :

$$\int A_x^s A_x^r dx dy dz = \frac{V}{3} \delta_{rs} \dots, \text{ etc. pour } y \text{ et } z$$

$$\int A_x^s A_y^r dx dy dz = 0 \dots, \text{ etc. pour } y, z \text{ et } z, x.$$

La solution la plus générale de notre problème peut être construite au moyen de ces solutions propres de la manière suivante :

$$\vec{A} = \sum_s q_s(t) \vec{A}^s.$$

Pour les q on obtient les équations différentielles

$$\frac{d^2 q_s}{dt^2} + 4\pi^2 \nu_s^2 q_s = 0;$$

elles représentent les mouvements d'oscillateurs linéaires. Pour l'énergie, on obtient facilement

$$\mathcal{H} = \frac{V}{8\pi c^2} \sum_s \left\{ \left(\frac{dq_s}{dt} \right)^2 + 4\pi^2 \nu_s^2 q_s^2 \right\}.$$

De cette façon, on a décomposé la vibration de l'enceinte en oscillations harmoniques propres.

Enfin si nous introduisons au lieu des vitesses $\frac{dq_s}{dt}$ les moments correspondants :

$$p_s = \mu \frac{dq_s}{dt} \quad \mu = \frac{V}{4\pi c^2}$$

nous obtenons la fonction hamiltonienne de l'enceinte considérée comme un système d'oscillateurs :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_s \left(\frac{p_s^2}{\mu} + \mu 4\pi^2 \nu_s^2 q_s^2 \right),$$

et les équations canoniques du mouvement :

$$\frac{d\dot{p}_s}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_s}, \quad \frac{dq_s}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \dot{p}_s}.$$

Rappelons en outre la formule asymptotique bien connue donnant le nombre des oscillations propres dans un intervalle de fréquences $d\nu$:

$$\frac{4V\nu^2 d\nu}{c^3}.$$

Nous allons maintenant transformer ces formules classiques en formules quantiques.

Nous conservons l'expression de la fonction hamiltonienne mais nous y remplaçons les \dot{p}_r, q_r par des *matrices* qui satisfont aux règles de commutabilité canoniques

$$\dot{p}_s q_r - q_r \dot{p}_s = \frac{\hbar}{2\pi i} \delta_{rs}, \quad \dot{p}_s \dot{p}_r - \dot{p}_r \dot{p}_s = 0, \quad q_r q_s - q_s q_r = 0.$$

De plus, nous conservons les équations qui relient les q_s et les \vec{A} ; dans celles-ci, les composantes de \vec{A}^s restent des fonctions ordinaires, les composantes de \vec{A} deviennent au contraire des matrices ; par suite les composantes de \vec{E} et de \vec{H} deviennent également des matrices ; la dérivation par rapport au temps qui intervient dans le calcul de \vec{E} est donnée de la manière bien connue par

$$\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \frac{2\pi i}{\hbar} (\mathcal{H}\vec{A} - \vec{A}\mathcal{H}).$$

Cette transposition a naturellement la signification d'une hypothèse physique, tout à fait analogue à celle que l'on fait quand on transpose par exemple l'expression classique de l'énergie d'un atome d'hydrogène dans la mécanique quantique.

Les valeurs fondamentales et les fonctions fondamentales d'un oscillateur sont connues. On peut en déduire d'une manière simple celle d'une enceinte vide. Pour le s -ième oscillateur, on a les valeurs fondamentales :

$$W_s = \hbar\nu_s \left(n_s + \frac{1}{2} \right), \quad n_s = 0, 1, 2, \dots$$

et les matrices des coordonnées (en utilisant l'expression de la masse μ) :

$$q_s(n_s, n_s + 1) = \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\pi\nu_s V}} (n_s + 1) e^{i\left(\varphi_{n_s} + \frac{\pi}{2}\right)}$$

$$q_s(n_s + 1, n_s) = \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\pi\nu_s V}} (n_s + 1) e^{-i\left(\varphi_{n_s} + \frac{\pi}{2}\right)}$$

$$q_s(n_s, n_s') = 0 \quad \text{lorsque} \quad n_s - n_s' \neq \pm 1;$$

l'énergie totale de l'enceinte devient donc :

$$\mathcal{H} = \sum_s W_s = W_0 + \sum_s \hbar\nu_s n_s$$

où $W_0 = \frac{1}{2} \sum_s \hbar\nu_s$ représente une énergie au zéro absolu. Celle-ci est infinie, ce qui est sans doute une difficulté de principe pour la théorie ; mais elle ne nous gênera pas dans les considérations suivantes qui ne concernent que les différences d'énergie à partir de l'énergie du zéro absolu.

Les matrices q_s du système d'oscillateurs équivalent au champ de rayonnement, s'obtiennent à partir des matrices des oscillateurs individuels par une opération que j'appelle la « fusion » :

$$q_s(n_1, n_2, \dots, n_s \dots ; n_1', n_2' \dots n_s' \dots)$$

$$= \delta_{n_1, n_1'} \cdot \delta_{n_2, n_2'} \dots \delta_{n_{s-1}, n_{s-1}'} q_s(n_s, n_s') \delta_{n_{s+1}, n_{s+1}'} \dots ;$$

leurs éléments sont donc toujours nuls, sauf lorsque tous les n_1, n_2, \dots restent inchangés à l'exception du seul n_s qui varie de ± 1 .

Supposons maintenant qu'un atome de fonction hamiltonienne \mathcal{H} se trouve dans le champ du rayonnement ; supposons le noyau de l'atome infiniment lourd et fixé au point x_0, y_0, z_0 . Admettons enfin que seules jouent un rôle les longueurs d'onde du rayonnement qui sont grandes par rapport aux distances moyennes des électrons et du noyau dans l'atome ; nous pouvons alors prendre pour calculer l'interaction de l'atome et du champ de rayonnement les valeurs des intensités des champs au point x_0, y_0, z_0 , où se trouve le noyau.

Si \mathcal{H}_s représente l'énergie du Hohlraum seul, \mathcal{H}_A celle de l'atome

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

isolé, nous obtenons pour le système total enceinte vide plus atome, y compris leur interaction, une fonction hamiltonienne

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_A + U$$

où

$$U = \frac{1}{c} (\vec{P} \cdot \vec{A}).$$

\vec{P} représente le moment électrique de l'atome.

Nous traiterons ce système par les méthodes du calcul des perturbations. Comme système non perturbé, nous prendrons la fusion des deux systèmes : atome et champ de rayonnement. La fonction perturbatrice U est une matrice dont les éléments dépendent des indices n des valeurs fondamentales de l'atome et des indices $n_1, n_2, \dots, n_s, \dots$ des valeurs fondamentales du champ ; on obtient

$$\begin{aligned} & U(n; n_1, n_2, \dots, n_s, \dots; n'; n'_1, n'_2, \dots, n'_s, \dots) \\ &= \frac{1}{c} (\vec{P} \vec{A}^s) q_s(n_1, n_2, \dots, n_s, \dots; n'_1, n'_2, \dots, n'_s, \dots). \end{aligned}$$

Dans cette formule, nous pouvons laisser de côté la sommation par rapport à s , puisque pour chaque système d'indices $n_1, n_2, \dots; n'_1, n'_2, \dots$ il y a au plus un seul des q_s qui soit différent de zéro.

A partir de maintenant, nous désignerons en abrégé par s le système d'indices $n_1, n_2, \dots, n_s, \dots$ et nous écrirons pour l'élément de la matrice perturbatrice :

$$U_{s'n'}^{ns}$$

Nous pouvons supposer que les éléments diagonaux \vec{P}_{nn} de la matrice \vec{P} sont nuls ; cela signifie que l'atome n'a pas de moment électrique moyen. D'après cela les propriétés essentielles de la matrice perturbatrice U sont les suivantes : $U_{n's'}^{ns}$ n'est différent de 0 que si $n \neq n'$ et si tous les $n_s = n'_s$ pour toutes les valeurs de s , sauf une seule pour laquelle $n_s = n'_s \pm 1$.

Les équations démontrées à la fin du § 2 et qui donnent les probabilités de passage, sont :

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{dx_{ns}}{dt} + \sum_{n's'} \mathcal{H}_{n's'}^{ns} x_{n's'} = 0.$$

Soit maintenant E_{ms} une valeur fondamentale du système non perturbé $\mathcal{H}_s + \mathcal{H}_A$; nous posons :

$$x_{ns}(t) = a_{ns}(t)e^{\frac{2\pi i}{h}E_{ns}t}$$

et obtenons après une transformation simple :

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{a}_{ns} + \sum_{n's'} U_{ns}^{n's'} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_{n's'} - E_{ns})t} a_{n's'} = 0.$$

Telles sont les équations sur lesquelles DIRAC a édifié sa théorie des probabilités d'émission et d'absorption. Ainsi l'émission correspond à la solution pour laquelle au temps $t = 0$, tous les a_{ns} sont nuls sauf un seul, $a_{no} = 1$, qui se rapporte à l'état n de l'atome, avec absence de rayonnement ($s = 0$, c'est-à-dire $n_1 = n_2 = \dots n_s = \dots = 0$). Pour trouver cette solution, DIRAC utilise un procédé d'approximation assez primitif : Il substitue dans la somme les valeurs initiales données des a_{ns} et peut alors effectuer facilement l'intégration. Mais cette approximation n'est valable que pour un intervalle de temps très court après l'excitation, d'une manière précise, pour un intervalle petit vis-à-vis de la vie moyenne de l'état excité de l'atome. Après un temps aussi court, l'énergie émise est, d'après la relation d'indétermination de HEISENBERG, tellement indéterminée que la variation d'intensité à l'intérieur de la raie spectrale ne peut pas être observée. Si on extrapole le résultat de DIRAC pour des temps très longs, on obtient toujours, même en tenant compte les approximations plus élevées, des raies spectrales infiniment fines. Cela n'a naturellement aucun sens physique, car dans ce cas, les approximations ont depuis longtemps cessé d'être valables. La largeur des lignes ne peut donc être obtenue que par une solution qui soit valable avec la même approximation pour toute la durée du rayonnement.

Une telle solution est encore intéressante à un autre point de vue : elle donne les probabilités des niveaux atomiques individuels en fonction du temps, tandis que les calculs de DIRAC ne déterminent ici aussi que le premier moment. C'est ici que commencent les calculs de MM. WEISSKOPF et WIGNER qui donnent une solution plus rigoureuse. Un résultat important de leur étude est, que les passages individuels sont à une bonne approximation indépendants les uns des autres, comme on l'admettait dans l'ancienne théorie quantique. Les proba-

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

bilités satisfont, lors de l'émission spontanée, à l'équation de désintégration radioactive

$$\frac{dw_k}{dt} = \sum_i w_i \gamma_{ik} - \sum_i w_k \gamma_{ki},$$

où les γ_{ik} représentent les probabilités de passage du i -ème au k -ème état.

Nous considérons le cas particulièrement simple d'une raie de résonance, c'est-à-dire une raie pour laquelle il n'existe qu'un seul passage spontané partant du niveau B, l'état final étant l'état fondamental A. Si l'on tient compte des propriétés des éléments de matrice $U_{ns}^{n's'}$, d'être toujours nuls sauf lorsque $n \neq n'$, et qu'une des différences $n_s - n'_s$ est justement égale à ± 1 , on peut ranger les a_{ns} d'après les passages possibles de la manière suivante :

En premier lieu, on a à considérer les grandeurs a_{B0} qui sont initialement égales à 1 (atome excité, pas de rayonnement) ; ensuite, les grandeurs a_{As} où dans s un seul des indices n_s est égal à 1, tous les autres étant nuls (atome dans l'état fondamental, un quantum de lumière dans le rayonnement). Ensuite viendraient les combinaisons d'indices qui se déduisent de cette dernière par le saut ± 1 d'un indice ; ces combinaisons ramènent, soit à a_{B0} , soit à des états dans lesquels le rayonnement est caractérisé par un système d'indices s composé de zéros et de deux unités (atome excité, deux quanta de lumière dans le rayonnement).

L'hypothèse principale de WEISSKOPF et WIGNER qui nous permet de résoudre les équations est que l'on peut négliger ces états et tous les processus qui s'y rapportent. Car ces états seraient produits par le processus suivant : l'atome passe de l'état inférieur a_{As} à un autre état excité, tandis qu'un quantum de lumière est encore émis (et non pas par exemple un quantum de lumière absorbé). Bien que la théorie en elle-même autorise de tels processus, on sera cependant en droit, pour des raisons physiques, de les considérer comme tellement improbables qu'on puisse les négliger dans les équations. Naturellement il faut alors montrer que la solution ainsi obtenue remplit les conditions avec une grande approximation.

Nous négligerons encore les états a_{As} , dans lesquels la fréquence du quantum émis diffère, strictement parlant, de celle qu'on attend par la

condition de BOHR. Cette omission est aussi légitime que l'autre. Elle n'est pas absolument nécessaire pour la résolution des équations mais elle est plus commode pour le calcul (1). Il nous reste donc maintenant les équations suivantes :

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{da_{\text{BO}}}{dt} + \sum_k U_{\Delta k}^{\text{BO}} e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(E_{\text{BO}} - E_{\Delta k})t} a_{\Delta k} = 0,$$

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{da_{\Delta k}}{dt} + U_{\Delta k}^{\text{BO}} e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(E_{\Delta k} - E_{\text{BO}})t} a_{\text{BO}} = 0.$$

L'indice k signifie la combinaison d'indices $\left\{ \begin{array}{l} n_s = 0, s \neq k \\ n_s = 1, s = k \end{array} \right.$ la somme ne doit être prise que pour les k qui correspondent à un petit intervalle de fréquence autour de ν_0 (la fréquence de résonance), de $\nu_0 - \varepsilon$ à $\nu_0 + \varepsilon$. ε doit être petit devant ν_0 , mais grand en comparaison de la largeur de la raie.

Nous écrivons pour simplifier :

$$a_{\text{BO}} = b, \quad a_{\Delta k} = a, \quad U_{\Delta k}^{\text{BO}} = \frac{\hbar}{2\pi} U_k$$

et introduisons, au lieu des énergies, les fréquences :

$$E_{\text{BO}} - E_{\Delta k} = \hbar(\nu_0 - \nu_k)$$

où ν_0 est la fréquence de résonance ; ν_k est alors la fréquence de la k^{me} oscillation propre. Nous obtenons alors :

$$i\dot{b} = + \sum_k U_k e^{2\pi i(\nu_k - \nu_0)t} a_k$$

$$i\dot{a}_k = + U_k^* e^{-2\pi i(\nu_k - \nu_0)t} b.$$

Nous posons la solution :

$$b = e^{-\gamma t}$$

(1) Si l'on ne fait pas cette dernière omission, non seulement on obtient la largeur des raies mais de plus le milieu de la raie est déplacé de la position prévue d'après Bohr (v. Dirac, l. c.). On ne peut calculer ce déplacement qu'en connaissant exactement la fonction perturbatrice U pour toutes les fréquences. Cependant il faut observer que notre U n'est valable que pour les longueurs d'ondes grandes par rapport aux dimensions atomiques. Approximativement le déplacement est grand en comparaison de la largeur de la raie, mais cependant petit en comparaison de la fréquence moyenne ν_0 .

et obtenons

$$i\dot{a}_k = U_k^* e^{-[\gamma + 2\pi i(\nu_k - \nu_0)]t},$$

en intégrant

$$a_k = -\frac{U_k^*}{i\gamma - 2\pi i(\nu_k - \nu_0)} [e^{-[\gamma + 2\pi i(\nu_k - \nu_0)]t} - \mathbf{1}].$$

en tenant compte de la condition initiale $a_k = 0$ pour $t = 0$.

En substituant dans la première équation différentielle, on obtient :

$$i\gamma e^{-\gamma t} = \sum_k \frac{|U_k|^2}{i\gamma - 2\pi(\nu_k - \nu_0)} [e^{-\gamma t} - e^{-2\pi(\nu_k - \nu_0)t}].$$

Si on fait tendre l'enceinte vers l'infini, la somme par rapport à k se transforme en une intégrale par rapport à la variable $\nu = \nu_k$. $|U_k|^2$ est une fonction continue de ν , de sorte que nous pouvons définir une fonction $f(\nu)$ par :

$$\sum_{k_0 < k < k_1} |U_k|^2 = f(\nu) d\nu, \quad d\nu = \nu_{k_1} - \nu_{k_0}$$

Il vient alors :

$$i\gamma e^{-\gamma t} = e^{-\gamma t} \int_{\nu_0 - \varepsilon}^{\nu_0 + \varepsilon} \frac{f(\nu)}{i\gamma - 2\pi(\nu - \nu_0)} (\mathbf{1} - e^{-i[i\gamma - 2\pi(\nu - \nu_0)]t}) d\nu.$$

Nous pouvons facilement calculer l'intégrale d'une manière approximative. Comme d'après l'expérience γ est très petit vis à vis de ν_0 , on peut sans grande erreur considérer, dans l'intégrale, $f(\nu)$ comme constant et égal à $f(\nu_0)$, car l'intégrale possède pour $\nu = \nu_0$ un maximum très aigu.

Il est permis d'intégrer de $-\infty$ à $+\infty$, car choisissant $\varepsilon \gg \gamma$ les parties de $-\infty$ à $-\varepsilon$ et de $+\varepsilon$ à $+\infty$ s'annulent.

Nous obtenons alors

$$\int_{\nu_0 - \varepsilon}^{\nu_0 + \varepsilon} \frac{f(\nu)}{i\gamma - 2\pi(\nu - \nu_0)} [\mathbf{1} - e^{-i[i\gamma - 2\pi(\nu - \nu_0)]t}] d\nu \approx f(\nu_0) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathbf{1} - e^{-ix}}{x} dx = i\pi f(\nu_0)$$

et par suite

$$\gamma = \pi f(\nu_0).$$

La valeur que nous avons posée pour b est donc bien une solution : l'état excité diminue progressivement suivant une loi exponentielle.

On peut calculer la valeur $f(\nu_0)$ de la fonction perturbatrice, que nous avons posée comme DIRAC :]

$$U_k = \frac{2\pi}{\hbar} U_{Ak}^{BO} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{c} (\vec{P}_0 \vec{A}^k) q^k = \frac{4\pi^2 i}{\hbar} \nu_0 (\vec{P} \vec{A}^k) q^k.$$

En y substituant l'expression de $q_k(n_k, n_k + 1)$ pour $n_k = 0$ et en tenant compte de la valeur donnée plus haut pour le nombre des oscillations propres dans l'intervalle $d\nu$, on obtient :

$$f(\nu) d\nu = \frac{16\pi^4 \nu_0^2}{\hbar^2 c^2} |\vec{P}_0 \vec{A}^k|^2 \frac{\hbar c^2}{2\pi \nu V} \cdot \frac{4 \cdot V \nu^2}{c^3} d\nu$$

$$f(\nu) d\nu = |\vec{P}_0 \vec{A}^k|^2 \frac{32\pi^3 \nu_0^2}{\hbar c^3} \nu d\nu.$$

En prenant la moyenne par rapport à toutes les positions de l'atome dans l'enceinte et en utilisant les propriétés d'orthogonalité et de normalisation des \vec{A}^k , on obtient :

$$f(\nu) = \frac{32\pi^3 \nu_0^2}{3\hbar c^3} \cdot |\vec{P}_0|^2 \cdot \nu.$$

La probabilité de passage par unité de temps est donc :

$$A = \left(\frac{d}{dt} |b|^2 \right)_{t=0} = 2\gamma = 2\pi f(\nu_0) = \frac{64\pi^4 \nu_0^3}{3\hbar c^3} |\vec{P}_0|^2,$$

ce qui coïncide exactement avec le coefficient de probabilité A d'EINSTEIN. Si l'on prend pour $|\vec{P}_0|^2$ la valeur qui correspond à l'énergie au zéro absolu d'un oscillateur harmonique, $|\vec{P}_0|^2 = \frac{e^2 \hbar}{8\pi^2 m \nu_0}$, on a $2\gamma = \frac{8\pi^2 \nu^2}{3mc^3}$ ce qui n'est pas autre chose que la valeur classique de γ rappelée au début.

Pour la probabilité de trouver un quantum de lumière de fréquence ν dans l'enceinte, nous obtenons :

$$|a_k|^2 = \frac{|U_k|^2}{4\pi^2(\nu_k - \nu_0)^2 + \gamma^2} [e^{-2\gamma t} - 2 \cos 2\pi(\nu_k - \nu_0)t \cdot e^{-\gamma t} + 1];$$

pour des temps très longs cette expression se réduit à :

$$|a_k|^2 = \frac{|U_k|^2}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}.$$

Pour obtenir la probabilité par intervalle de fréquence $d\nu$, sommions depuis k_0 jusqu'à k_1 sur un étroit intervalle de fréquence $d\nu$. Nous

QUELQUES PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

pouvons considérer cette somme comme la probabilité $W(\nu)d\nu$ pour que, longtemps après l'excitation, un quantum de lumière de fréquence ν se trouve dans l'enceinte ; d'après la définition de $f(\nu)$ elle vaut

$$W(\nu)d\nu = \frac{\gamma}{\pi} \frac{d\nu}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}.$$

Dans cette formule, on a remplacé $f(\nu)$ par sa valeur $f(\nu_0)$ au milieu de la raie, ce qui est permis, puisque nous considérons $f(\nu)$ comme constant dans le petit domaine de fréquence dans lequel l'intensité de la raie spectrale est notablement différente de zéro. Ce résultat est d'accord aussi bien avec l'expression classique qu'avec (3).

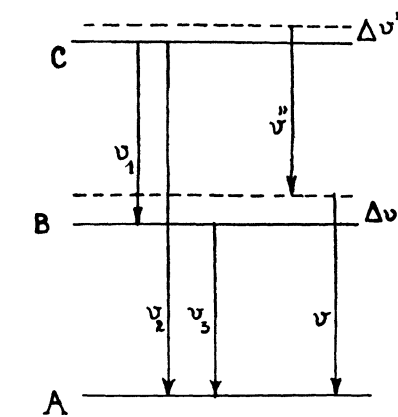


Fig. 8.

Le cas général où l'on a à considérer plusieurs niveaux d'énergie de l'atome n'offre maintenant aucune difficulté de principe. Il suffira d'étudier le cas de trois niveaux d'énergie. Supposons qu'au temps $t = 0$, l'atome soit excité au niveau C ; de là il peut passer en B et en A ; soit A l'état fondamental, que l'atome peut également atteindre directement par le saut $C \rightarrow A$.

Nous devons nous attendre à ce que la raie $B \rightarrow A$ ait une largeur qui ne dépende que de sa propre probabilité de passage ; au contraire la largeur $C \rightarrow A$ dépendra des probabilités de passage $C \rightarrow A$ et $B \rightarrow A$, la largeur $C \rightarrow B$ de toutes les trois.

Nous posons de nouveau pour abrégier :

$$\begin{aligned} a_{C0} &= c, & a_{\Delta k} &= a_k \\ a_{Bk} &= b, & a_{\Delta k, l} &= a_{z, l} \end{aligned}$$

où les indices k et l , ainsi que kl , signifient respectivement que dans la suite $s = n_1, n_2, \dots$ tous les n_s sont nuls à l'exception de $n_k = 1$ ou $n_l = 1$, ou n_k et $n_l = 1$. Alors nous poserons de nouveau $c = e^{-\gamma t}$ tandis que b se composera de deux termes; d'une part l'état B augmentera proportionnellement à $e^{-\gamma t}$ d'autre part il s'amortira lui-même proportionnellement à $e^{-\gamma_3 t}$. γ, γ_3 sont des constantes à déterminer.

En faisant les mêmes hypothèses que ci-dessus, on simplifie le système d'équations de manière à pouvoir le résoudre commodément; mais nous ne ferons pas les calculs, nous nous contenterons d'écrire les résultats. Posons :

$$\gamma_1 = \frac{32\pi^4 \nu_1^3}{3hc^3} |P_{CB}|^2, \quad \gamma_2 = \frac{32\pi^4 \nu_2^3}{3hc^3} |P_{CA}|^2, \quad \gamma_3 = \frac{32\pi^4 \nu_3^3}{3hc^3} |P_{AB}|^2;$$

alors γ_3 est l'une des constantes cherchées et

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$$

l'autre. $2\gamma_1, 2\gamma_2, 2\gamma_3$ sont les trois probabilités de passage en concordance avec la théorie de DIRAC.

De plus on trouve pour la probabilité de rencontrer *un* seul quantum de lumière de la fréquence ν après un temps assez long

$$W_2(\nu)d\nu = \frac{\gamma_3}{\pi} \frac{d\nu}{(\gamma_1 + \gamma_2)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_2)^2}$$

cette formule donne la répartition de l'intensité dans la raie $C \rightarrow A$.

A côté de cela, il y a une probabilité de rencontrer *deux* quanta de lumière de fréquences ν et ν' :

$$W(\nu, \nu')d\nu d\nu' = \frac{\gamma_1 \gamma_3}{\pi} \frac{d\nu d\nu'}{[(\gamma_1 + \gamma_2)^2 + 4\pi^2(\nu + \nu' - \nu_1 - \nu_2)^2][\gamma_3^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_3)^2]}$$

Pour obtenir la répartition de l'intensité dans la raie de résonance $B \rightarrow A$, il faut intégrer cette expression par rapport à ν' ; on obtient ainsi

$$W_3(\nu)d\nu = \frac{\gamma_1 \gamma_3}{\gamma_1 + \gamma_2 \gamma_3^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_3)^2} d\nu$$

Cette formule ne diffère pas de celle que nous avons obtenue auparavant en ne tenant compte que de deux niveaux.

On obtient la forme de la raie $C \rightarrow B$ par intégration par rapport à ν . On est amené à une intégrale de la même forme que (2) ce qui

donne alors :

$$W_1(\nu')d\nu' = \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} \cdot \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3}{\pi} \cdot \frac{d\nu'}{(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)^2 + 4\pi^2(\nu' - \nu_1)^2}$$

C'est justement la même répartition de l'intensité que (4), équation qui résultait de la combinaison des deux termes flous C et B.

La largeur de la raie B \rightarrow A est donc γ_3 ; celle de C \rightarrow B, $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ et celle de C \rightarrow A est la somme de ces deux : $\gamma + \gamma_3$.

La méthode de calcul qui vient d'être exposée peut s'étendre sans difficulté au cas le plus général où un état quelconque est excité au temps $t = 0$. Les cas déjà calculés laissent d'ailleurs prévoir la forme du résultat général.

Note ajoutée à la correction

Paragraphe 2. — Le calcul des probabilités de transition dans le cas de la catalyse par contact a été amélioré récemment en tenant compte du couplage entre la molécule et le cristal (M. BORN et V. WEISSKOPF, *Zeitschr. f. Phys. Chemie. Abt B.*, 1931).

Paragraphe 3. — La théorie de la largeur des raies spectrales que nous avons exposée a été publiée par V. WEISSKOPF et E. WIGNER dans le *Zeitschr. f. Phys.* **63**, p. 54, 1930. De plus, V. Weisskopf a traité par la même méthode le problème de la fluorescence de résonance (*Göttinger Dissertation, Ann. d. Phys.* 1931).