



HAL
open science

Remarques sur la mécanique ondulatoire

L. Brillouin

► **To cite this version:**

L. Brillouin. Remarques sur la mécanique ondulatoire. Journal de Physique et le Radium, 1926, 7 (12), pp.353-368. <10.1051/jphysrad:01926007012035300>. <jpa-00205271>

HAL Id: jpa-00205271

<https://hal.science/jpa-00205271v1>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

REMARQUES SUR LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE

par M. L. BRILLOUIN.

Sommaire. — L'équation fondamentale de la mécanique ondulatoire peut être résolue par une méthode d'approximations successives ; au lieu de chercher directement la fonction ψ de Schrodinger, on pose

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h} S}$$

et l'on obtient pour S une équation de la forme

$$H\left(S, \frac{\partial S}{\partial q}\right) - E = -\frac{h}{2\pi i} f\left(\frac{\partial S}{\partial q^k}, \frac{\partial^2 S}{\partial q^k \partial q^l}, \dots\right)$$

où le premier membre est identique à celui de l'équation de Hamilton, tandis qu'au second membre figure une expression linéaire par rapport aux dérivées partielles du premier et second ordre de S . Cette équation peut être résolue par approximations en posant

$$S = S_0 - \frac{h}{2\pi i} S_1 + \dots \left(-\frac{h}{2\pi i}\right)^n S_n + \dots,$$

et l'on a pour S_0 l'équation ordinaire de Hamilton ; la série des équations qui permettent de déterminer $S_1, S_2, \dots, S_n, \dots$ est ensuite linéaire. La fonction S , en un point donné, est multiforme, tout comme la fonction classique S_0 ; sa valeur est déterminée à $\Sigma m_k I_k$ près, les I_k étant les périodes de S ; pour que la fonction ψ n'ait qu'une seule détermination, il faut que la périodicité de l'exponentielle compense l'indétermination de S , ce qui donne les conditions

$$I_k = n_k h \quad (n_k \text{ entier}).$$

Si l'on s'en tient à la première approximation (S_0), on retrouve ainsi la mécanique quantifiée de Sommerfeld, Schwarzschild, etc. Les approximations ultérieures apportent diverses corrections à ce premier calcul (quanta fractionnaires, sélection, etc.).

L'auteur développe et précise cette méthode, qu'il avait déjà exposée dans une note aux compte rendus [C. R., t. 183 (5 juillet 1926), p. 24] et qui fut indiquée indépendamment par Wentzel [Zts. f. Phys., t. 38 (1926), p. 348] sous une forme d'ailleurs moins générale.

Il était aussi intéressant de rechercher le type le plus général de problèmes résolubles ; c'est ce que tente l'auteur, en généralisant autant que possible les résultats obtenus précédemment.

Incidentement, on constate que les équations générales ne permettent plus l'inversion du signe du temps, à moins que l'on ne change simultanément le signe de h ; ceci aura pour conséquence physique de remplacer les absorptions d'énergie par des émissions, et réciproquement.

D'autre part, les renseignements donnés, d'une manière très générale, sur la méthode de résolution des équations, permettent de préciser la forme des matrices et de montrer par quel mécanisme s'introduisent les règles de sélection.

L'auteur indique enfin une suggestion sur le rôle du temps dans la mécanique nouvelle ; il propose une définition qui permet de retrouver sans ambiguïté les fréquences optiques, mais enlève toute existence physique aux fréquences des états stables.

1. Introduction. — Dans un tout récent article, M. L. de Broglie a exposé les remarquables progrès de la mécanique ondulatoire (1) ; il a rappelé comment cette théorie

(1) *Journal de Physique*, t. 7 (1926), p. 321 ; indiqué par la suite *loc. cit.*

interprète l'existence des niveaux d'énergie stables dans l'atome ; pour étudier une classe de mouvements, tels que les trajectoires électroniques, on est amené à résoudre une équation de propagation, relative à l'onde associée. Dans le cas où l'on néglige les corrections relativistes, c'est-à-dire aux faibles vitesses, l'onde associée a pour surface d'onde des surfaces très peu différentes de celles que donne l'équation de Hamilton-Jacobi ⁽¹⁾ ; la nouveauté essentielle consiste à avoir attribué à l'onde une fréquence ν donnée par la relation $h\nu = E$. Par suite de sa loi de propagation ⁽²⁾, l'onde est douée d'une grande vitesse loin du noyau atomique et d'une vitesse très faible près de celui-ci ; il en résulte une très forte réfraction, de telle sorte que l'onde contourne le noyau et revient interférer avec sa position initiale. Il ne peut y avoir stabilité que si les circonstances sont telles que l'onde réfractée se retrouve en phase avec l'onde primitive, et qu'il s'établisse un régime d'oscillations stationnaires. Cette condition détermine une série de valeurs particulières de la constante d'énergie E ; à chacune de ces valeurs E_k correspond un type d'ondes stationnaires, c'est-à-dire une solution $\psi = \psi_k$ de l'équation de propagation.

Schrödinger a donné ensuite une interprétation très ingénieuse des calculs de la mécanique des matrices, ce qui jette une clarté nouvelle sur cette très abstraite théorie, et en permet la traduction physique dans la mécanique ondulatoire. La méthode suivie se rattache directement à la tentative de Born et Wiener, que j'avais rappelée dans un exposé récent ; ces auteurs avaient déjà voulu remplacer les grandeurs quantiques non commutables par des opérateurs fonctionnels.

En pratique, le progrès réalisé par Schrödinger est très net. La recherche d'une solution des équations entre matrices était très pénible, puisqu'il fallait déterminer à la fois toutes les amplitudes et les fréquences. La méthode nouvelle permet de sérier les problèmes : la recherche des niveaux d'énergie est un problème de mécanique ondulatoire ; on détermine ensuite, par des intégrations, les amplitudes des termes intéressants.

Le nombre des travaux publiés sur la mécanique ondulatoire s'est beaucoup accru depuis quelques mois ⁽³⁾, accusant ainsi l'intérêt très vif qu'éveillent ces théories ; l'origine première de ces conceptions remonte à quelques remarques faites par mon père en 1849 ⁽⁴⁾ ; il indiquait que les conditions de quanta peuvent s'interpréter comme dues à la résonance d'une onde spéciale émise par l'électron, puis notait que les ordres de grandeurs obligeaient à admettre que ces ondes aient une vitesse beaucoup plus faible auprès du noyau qu'à grande distance. Il ajoutait avoir reconnu possible de définir un milieu

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, équations (26') et (27).

⁽²⁾ *Loc. cit.*, l'équation (24') donne :

$$V = E [2m_0 (E - F)]^{-1/2},$$

étant l'énergie potentielle.

⁽³⁾ LOUIS DE BROGLIE, *Thèse* (1924) ; *Ann. de Phys.*, t. 3 (1925), p. 22 ; *J. Phys.*, t. 7 (1926), p. 1, p. 32 ; *C. R.*, t. 179 (1924), p. 39 ; p. 676 ; p. 1039 ; t. 180 (1925), p. 498 ; t. 183 (1926), p. 272 ;

A. EINSTEIN, *Berlin. Ber.*, (1925), p. 9 ;

E. SCHRÖDINGER, *Ann. der Phys.*, t. 79 (1926), p. 361 ; p. 489 ; p. 734 ; t. 80 (1926), p. 437 ; t. 81 (1926), p. 409 ; *Naturwiss.*, t. 14 (1926), p. 661 ;

E. FUES, *Ann. der Phys.*, t. 80 (1926), p. 367 ;

J. WALLER, *Zts. f. Phys.*, t. 38 (1926), p. 635 ;

M. BORN, *Zts. f. Phys.*, t. 37 (1926), p. 863 ; t. 38 (1926), p. 803 ;

A. SOMMERFELD et A. UNSOLD, *Zts. f. Phys.*, t. 38 (1926), p. 237 ;

P. JORDAN, *Zts. f. Phys.*, t. 37 (1926), p. 376 ;

L. BRILLOUIN, *C. R.*, t. 183 (1926), p. 24 ; p. 270 ;

G. WENTZEL, *Zts. f. Phys.*, t. 38 (1926), p. 518 ;

TH. DE DONDER, *C. R.*, t. 182 (1926), p. 1380 ; t. 183 (1926), p. 594 ; *J. Math. Phys. Mass.*, t. 5 (1926), p. 251

TH. DE DONDER et FR. H. VAN DEN DUNGEN, *C. R.*, t. 183 (1926), p. 22 ;

O. KLEIN, *Zts. f. Phys.*, t. 37 (1926), p. 895 ;

EPSTEIN, *Nature*, t. 118 (1926), p. 444.

F. LONDON, *Zts. f. Phys.*, t. 39 (1926), p. 322.

N. V. RASCHEVSKY, *Zts. f. Phys.*, t. 39 (1926), p. 133.

⁽⁴⁾ *C. R.* t. 168 (1919), p. 1318 ; t. 169 (1919), p. 48 ; t. 171 (1920), p. 1000 ;

J. Phys., t. 3 (1922), p. 65 ;

Congrès international de Mathématiques à Strasbourg (septembre 1920).

continu, analytiquement illimité, mais asymptotiquement homogène au loin et qui possède néanmoins des périodes propres caractéristiques bien distinctes les unes des autres. La mécanique ondulatoire est venue confirmer ces vues, et préciser le sens de ces ondes hypothétiques.

2. **L'équation fondamentale.** — La propagation des ondes de phase se présente sous sa forme la plus simple, lorsque le problème mécanique se réduit au mouvement d'un point matériel; suivant qu'on emploie la mécanique relativiste ou celle de Newton, on aboutit aux équations (*loc. cit.*, éq. 24)

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2}{h^2c^2} [(W - F)^2 - m_0^2c^4]\psi = 0 \quad (1)$$

$$\Delta + \frac{8\pi^2}{h^2} m_0(E - F)\psi = 0 \quad (1 \text{ bis})$$

où $F(x, y, z)$ représente l'énergie potentielle, tandis que W ou E sont l'énergie totale. Si l'on tient compte des conditions auxiliaires

$$(2) \quad h\nu_{\text{rel}} = W \quad \text{ou} \quad h\nu_{\text{cl}} = E, \quad (2 \text{ bis})$$

on obtient, pour les vitesses de propagation, les valeurs

$$(3) \quad V_{\text{rel}} = \frac{cW}{\sqrt{(W - F)^2 - m_0^2c^4}} \quad \text{ou} \quad V_{\text{cl}} = \frac{E}{\sqrt{2m_0(E - F)}}. \quad (3 \text{ bis})$$

La première valeur V_{rel} est extrêmement grande ($V > c$) et d'un tout autre ordre de grandeur que V_{cl} ; et pourtant, les problèmes d'oscillations définis par (1) et (1 bis) sont très voisins. Cet apparent paradoxe s'éclaire aisément. En mécanique classique, l'énergie est définie à une constante près; nous pouvons donc poser

$$E' = E + C; \quad F' = F + C,$$

nous obtenons une vitesse

$$V' = V \left(1 + \frac{C}{E} \right),$$

mais la fréquence est devenue

$$\nu' = \frac{E'}{h} = \nu \left(1 + \frac{C}{E} \right);$$

la longueur d'onde s'est conservée ($\lambda' = \lambda$), de sorte que le problème d'interférences est resté le même; la forme relativiste se ramène exactement, à la limite, à la forme ordinaire, si l'on prend

$$C = m_0c^2.$$

Schrodinger a généralisé les formules relatives à un point matériel, afin de pouvoir les appliquer à des problèmes plus complexes. L'évolution d'un système à r degrés de liberté peut se représenter par le mouvement d'un point, dans un espace à r dimensions: soit alors

$$2T = \sum_{k,l} m_{kl} \dot{q}^k \dot{q}^l, \quad (4)$$

l'expression de l'énergie cinétique T en fonction des vitesses $\dot{q}^1 \dot{q}^2 \dots \dot{q}^k \dots \dot{q}^r$; nous pouvons considérer que, dans cet hyperspace à r dimensions, l'élément linéaire s'écrit

$$ds^2 = \sum_{k,l} m_{kl} dq^k dq^l, \quad (5)$$

les m_{kl} représentant le tenseur fondamental. Par une conversion bien connue, on peut passer des composantes covariantes aux composantes contravariantes m^{kl} de ce même

tenseur; ces m^{kl} sont, comme les m_{kl} , des fonctions des diverses coordonnées; c'est au moyen de ces nouvelles quantités que l'on peut écrire l'énergie cinétique en fonction des moments p_k

$$2T = \sum_{kl} m^{kl} p_k p_l. \quad (6)$$

Dans l'hyperespace des q^k , on obtient, pour l'onde, une équation de propagation tout à fait semblable à (4 bis), et qui s'écrit

$$\text{div. grad. } \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - F)\psi = 0. \quad (7)$$

En explicitant le sens des opérations vectorielles, divergence et gradient, dans l'espace courbe, on obtient

$$m^{1/2} \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial q^k} \left\{ m^{-1/2} m^{kl} \frac{\partial \psi}{\partial q^l} \right\} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - F)\psi = 0, \quad (8)$$

où m représente le déterminant des m^{kl} .

C'est sur cette équation que reposent tous les développements de Schrödinger.

Il ne s'agit d'ailleurs pas là d'une équation définitive, puisque la grandeur E qui y figure est reliée à la fréquence ν de la fonction ψ , supposée sinusoïdale dans le temps. Si l'on tient compte de la relation

$$\dot{\psi} = 2\pi i \nu \psi = \frac{2\pi i}{h} E\psi,$$

on peut éliminer E et obtenir l'équation (1)

$$m^{1/2} \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial q^k} \left\{ m^{-1/2} m^{kl} \frac{\partial \psi}{\partial q^l} \right\} - \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2}{h^2} F\psi = 0, \quad (9)$$

mais l'intervention des imaginaires dans cette formule n'est pas très satisfaisante

3. La résolution par approximations successives. — Schrödinger a traité directement un grand nombre de problèmes, en recherchant les valeurs propres de l'énergie E , c'est-à-dire les valeurs E_k pour lesquelles on peut trouver des solutions de l'équation (8) sous la forme

$$\psi = u_k(q^1 \dots q^n) e^{\pm \frac{2\pi i E_k t}{h}}. \quad (10)$$

Les exemples traités ont ceci de particulier, qu'ils sont résolubles par séparation des variables, la fonction u se présentant comme un produit de fonctions $u_i(q^i)$ portant chacune sur une seule variable; j'indiquerai plus loin (§ 6) à quel type général se rattachent ces divers cas. Je veux ici montrer, d'une manière très générale, comment on peut chercher une résolution par approximations successives, qui permette de trouver une solution chaque fois que le problème est résoluble en mécanique ordinaire. Cette méthode présente tout d'abord l'intérêt de préciser quelles corrections la mécanique ondulatoire apporte aux équations classiques; elle permet, en outre, la résolution d'un grand nombre de problèmes, car les cas de séparation des variables sont bien plus nombreux en mécanique classique que dans la théorie ondulatoire. J'ai indiqué cette méthode sous une forme très générale, dans une note aux Comptes rendus, et elle a été trouvée indépendamment par Wentzel, sur quelques cas particuliers (2).

Posons

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h}(S \pm Et)} \quad (11)$$

(1) Schrödinger introduit dans cette équation un double signe devant $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ qui ne semble pas utile

[Ann. der Phys., t. 81 (1926), p. 109].

(2) I. BRILLOUIN, C. R., t. 183 (1926), p. 24.

G. WENTZEL, Zts. f. Phys., t. 38 (1926), p. 518.

L. DE BROGLIE, loc. cit., éq., 25 à 27.

où S est une fonction des coordonnées q , qu'il s'agit de déterminer. Des calculs simples permettent alors de passer des équations (8 ou 9) en ψ à la suivante, relative à S

$$\sum_{k,l} m^{kl} \frac{\partial S}{\partial q^k} \frac{\partial S}{\partial q^l} + 2(F - E) = -\frac{\hbar}{2\pi i} m^{1/2} \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial q^k} \left\{ m^{-1/2} m^{kl} \frac{\partial S}{\partial q^l} \right\}. \quad (12)$$

Dans cette équation, l'ensemble des termes écrits au premier membre reproduit ceux de l'équation classique de Hamilton-Jacobi. On sait, en effet, que celle-ci s'obtient en partant de l'expression (6) de l'énergie cinétique en fonction des moments, où l'on remplace chaque moment p_k par la dérivée partielle $\partial S_0 / \partial q_k$ d'une fonction inconnue S_0 des coordonnées. On écrit ensuite la condition que la somme des énergies cinétique et potentielle soit égale à E , ce qui donne

$$\sum_{k,l} m^{kl} \frac{\partial S_0}{\partial q^k} \frac{\partial S_0}{\partial q^l} + 2F(q^1 \dots q^r) - 2E = 0. \quad (13)$$

Nous retrouvons bien, au premier membre, le même groupe de termes que dans l'équation (11); mais la mécanique ondulatoire écrit un second membre qui constitue la nouveauté de la théorie. Ce second membre est très petit, puisque \hbar est lui-même très petit, de sorte qu'en faisant tendre \hbar vers zéro on retrouvera comme limite la mécanique classique. On retombe aussi sur l'équation classique, comme le remarque L. de Broglie, lorsque les courbures des surfaces d'ondes sont peu importantes, de sorte que l'on puisse négliger les dérivées secondes de S .

Pour résoudre l'équation générale (12), nous chercherons à développer S par rapport aux puissances de $\left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)$

$$S = S_0 - \frac{\hbar}{2\pi i} S_{(1)} \dots + \left(\frac{-\hbar}{2\pi i}\right)^n S_{(n)} + \dots \quad (14)$$

Nous regrouperons alors, dans l'équation (12), les termes de même puissance en \hbar ; la première approximation, où figurent les termes indépendants de \hbar , est alors donnée par l'équation classique (13); la seconde approximation (termes en \hbar) s'écrit

$$2 \sum_{k,l} m^{kl} \frac{\partial S_0}{\partial q^k} \frac{\partial S_{(1)}}{\partial q^l} = m^{1/2} \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial q^k} \left\{ m^{-1/2} m^{kl} \frac{\partial S_{(1)}}{\partial q^l} \right\}. \quad (15)$$

Pour la troisième étape, il vient

$$2 \sum_{k,l} m^{kl} \frac{\partial S_0}{\partial q^k} \frac{\partial S_{(2)}}{\partial q^l} + \sum_{k,l} m^{kl} \frac{\partial S_{(1)}}{\partial q^k} \frac{\partial S_{(1)}}{\partial q^l} = m^{1/2} \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial q^k} \left\{ m^{-1/2} m^{kl} \frac{\partial S_{(1)}}{\partial q^l} \right\}. \quad (17)$$

Le terme général (en \hbar^n) prend une forme un peu différente suivant la parité de n :

$$n = 2p; \quad 2 \sum_{k,l} m^{kl} \frac{\partial S_0}{\partial q^k} \frac{\partial S_{(2p)}}{\partial q^l} + 2 \sum_{k,l} m^{kl} \frac{\partial S_{(1)}}{\partial q^k} \frac{\partial S_{(2p-1)}}{\partial q^l} + \dots + 2 \sum_{k,l} m^{kl} \frac{\partial S_{(p-1)}}{\partial q^k} \frac{\partial S_{(p+1)}}{\partial q^l} \\ + \sum_{k,l} m^{kl} \frac{\partial S_{(p)}}{\partial q^k} \frac{\partial S_{(p)}}{\partial q^l} = m^{1/2} \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial q^k} \left\{ m^{-1/2} m^{kl} \frac{\partial S_{(2p-1)}}{\partial q^l} \right\} \quad (18)$$

$$n = 2p + 1; \quad 2 \sum_{k,l} m^{kl} \frac{\partial S_0}{\partial q^k} \frac{\partial S_{(2p+1)}}{\partial q^l} + 2 \sum_{k,l} m^{kl} \frac{\partial S_{(1)}}{\partial q^k} \frac{\partial S_{(2p)}}{\partial q^l} + \dots + 2 \sum_{k,l} m^{kl} \frac{\partial S_{(p)}}{\partial q^k} \frac{\partial S_{(p+1)}}{\partial q^l} \\ = m^{1/2} \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial q^k} \left\{ m^{-1/2} m^{kl} \frac{\partial S_{(2p)}}{\partial q^l} \right\} \quad (18 \text{ bis})$$

Ces équations sont toujours linéaires par rapport aux dérivées partielles de la dernière fonction inconnue à déterminer.

4. Les valeurs propres de l'énergie; conditions de quanta. — Il ne suffit pas de former, suivant la méthode ci-dessus, une fonction S pour trouver une solution acceptable. Les valeurs propres de l'énergie sont caractérisées par ce fait qu'elles permettent d'obtenir, pour la fonction ψ , une détermination continue, univoque, satisfaisant aux conditions aux limites imposées, c'est-à-dire s'annulant à l'infini.

Voyons donc sous quelle forme se présente notre solution. La première approximation S_0 est la fonction d'action classique. Dans tous les cas où l'on sait la former, c'est une fonction à multiples déterminations. En chaque point ($q^1 \dots q^r$) de l'extension en phase, elle s'écrit

$$S_0(q^1 \dots q^r) + \sum m_l I_{0l}$$

les m_l étant des nombres entiers quelconques, et les I_{0l} , une série de r grandeurs, que l'on appelle les périodes de la fonction S_0 . Si l'on part d'un point q donné et que l'on décrit un circuit fermé quelconque, on revient avec une nouvelle détermination correspondant à des valeurs différentes des entiers m_l .

Par suite du jeu des approximations successives, la fonction S que nous formons jouira de propriétés analogues, avec des périodes I_l un peu différentes des I_{0l} ; nous cherchons dans quels cas cette fonction multiforme S nous donnera pour ψ une expression univoque. Reportons-nous à l'équation (11), et nous voyons qu'il faut, pour satisfaire à cette condition, que les périodes I_l soient telles que l'on ait

$$I_l = n_l h, \quad (19)$$

les n_l étant des entiers.

L'indétermination de S est alors compensée par la périodicité de la fonction exponentielle, puisque l'on a

$$\frac{2\pi i}{h} \sum m_l I_l = 2\pi i \sum m_l n_l.$$

Les conditions (19) sont les équations de quanta qui fixent les valeurs des niveaux d'énergie ⁽¹⁾. Elles se présentent sous une forme tout à fait semblable à celles de l'ancienne mécanique quantifiée de Sommerfeld, Schwarzschild, etc. Mais, au lieu de porter sur les périodes I_{0l} de la fonction de Hamilton, elles s'appliquent aux périodes de la fonction définie par l'équation (12). L'ancienne mécanique quantifiée apparaît ici comme première approximation.

5. La réversibilité du temps. — Nous ferons ici une remarque qui peut avoir une certaine importance. En mécanique classique, lorsque l'équation de Hamilton admet une solution $+S_0$, elle est aussi satisfaite par $-S_0$ ⁽²⁾. Ceci correspond directement à la réversibilité du temps; les moments étant donnés par les dérivées partielles de S_0 , changer le signe de cette fonction revient à changer le signe des vitesses et à inverser le sens de parcours de la trajectoire.

Ce résultat tient essentiellement à ce fait que l'équation de Hamilton (13) ne contient que des doubles produits des dérivées partielles de S_0 . Mais cette circonstance ne se retrouve pas sur notre équation corrigée (12), puisque le second membre est linéaire.

La réversibilité du temps disparaît donc, en apparence. On peut pourtant la rétablir par l'artifice suivant :

Si S est une solution de l'équation (12), — S est une solution de l'équation obtenue en changeant le signe de h . C'est ce que l'on peut voir aussi directement pour la fonction ψ sur

⁽¹⁾ Pour aboutir aux conditions (19), Wentzel procède autrement, et s'appuie sur les propriétés que possède la fonction ψ , lorsqu'il existe une solution propre. Il m'a paru plus démonstratif de partir de la fonction S qui, pour toute valeur de E , peut toujours être obtenue à partir de l'équation 12, et de chercher dans quel cas cette fonction S donne à ψ un aspect convenable. Il faut toutefois signaler que le développement en série (14) semble n'être convergent que lorsque les conditions (19) sont satisfaites.

⁽²⁾ Je me place maintenant dans le cas général où S_0 n'est pas séparable en une somme de fonctions d'une coordonnée chacune; dans le cas de séparation, il y a autant de doubles signes que de termes dans S_0 , et le sens de ces multiples déterminations est plus compliqué.

l'équation (9). Ceci a pour conséquence physique de remplacer les absorptions d'énergie $h\nu$ par des émissions $-h\nu$ et inversement. Ce sera là la seule modification, puisque les conditions de quanta (19) ne sont pas troublées par cette inversion de signe (1).

Le double changement de signe, sur S et h , nous fera passer du développement

$$S = S_0 - \frac{h}{2\pi i} S_{(1)} \dots + \left(\frac{-h}{2\pi i}\right)^n S_{(n)} \dots$$

à

$$S' = -S_0 - \frac{h}{2\pi i} S_{(1)} \dots - \left(\frac{+h}{2\pi i}\right)^n S_{(n)} \dots$$

ce qui peut se vérifier directement sur les équations (15) à (18).

Faisons séparément la somme des termes pairs et impairs

$$P = S_0 + \dots \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^{2p} S_{(2p)} \dots \quad \text{et} \quad J = S_{(1)} \dots + \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^{2p} S_{(2p+1)} \dots; \quad (20)$$

les expressions P et J sont réelles.

Les deux valeurs obtenues pour ψ sont alors

$$\psi = e^{-J + \frac{2\pi i}{h}(P + ET)} \quad \text{et} \quad \psi' = e^{-J + \frac{2\pi i}{h}(P - ET)} \quad (21)$$

et ne diffèrent que par le changement de signe du temps.

Il semble donc que nous retrouvions sans difficulté la réversibilité du temps, au moins dans les équations purement mécaniques, car il n'est pas certain que l'on puisse, sans autre correction, inverser le signe de h dans les équations qui exprimeront la liaison entre l'atome et le rayonnement.

6. Les cas de séparation des variables en mécanique ondulatoire. — J'ai cru utile de rechercher les divers types de problèmes qui permettent une résolution par séparation des variables. Cette étude est indispensable, si l'on veut ensuite pouvoir établir quelques raisonnements et résultats généraux, applicables à tous les exemples particuliers.

Le cas le plus simple est évidemment celui de la séparation complète, F et T se présentant comme des sommes de termes relatifs chacun à une variable :

$$F = \sum_k f_k(q^k) \quad \text{et} \quad 2T = \sum_k m^{kk}(q^k) p_k^2 \quad (22)$$

$$m^{kl} = 0 \text{ si } k \neq l$$

On voit aussitôt que l'on peut trouver pour ψ une solution de la forme

$$\psi = \psi_1(q^1) \psi_2(q^2) \dots \psi_k(q^k) \dots \psi_r(q^r), \quad (23)$$

pourvu que les conditions aux limites soient indépendantes pour chaque coordonnée. Divisant alors par ψ tous les termes de l'équation fondamentale (8), on obtient (2)

$$\sum_k \psi_k^{-1} m^{kk} \frac{\partial}{\partial q^k} m^{-1/2} m^{kk} \frac{\partial \psi_k}{\partial q^k} - \frac{8\pi^2}{h^2} F + \frac{8\pi^2}{h^2} E = 0; \quad (24)$$

mais d'autre part

$$m = m^{11} m^{22} \dots m^{kk} \dots m^{rr}.$$

On est ainsi conduit, pour chaque variable, à une équation

$$\sum_k \psi_k^{-1} (m^{kk})^{1/2} \frac{\partial}{\partial q^k} (m^{kk})^{1/2} \frac{\partial \psi_k}{\partial q^k} - \frac{8\pi^2}{h^2} f_k + \frac{8\pi^2}{h^2} \alpha_k = 0; \quad (25)$$

(1) C'est à la suite de ces remarques que j'ai tenu à supprimer le double signe que Schrodinger introduit dans l'équation (9), devant le terme en h , et qui me semble vraiment injustifié.

(2) Les m^{ll} sont nuls, ce qui supprime tous les termes $k \neq l$; dans ceux qui restent, les fonctions ψ pour lesquelles l est différent de k se compensent dans ψ^{-1} et $\frac{\partial \psi}{\partial q^k}$.

c'est exactement la forme de l'équation générale (8), pour un degré de liberté isolé. Le système total est simplement formé de la juxtaposition des systèmes isolés; l'énergie totale est la somme des énergies partielles α_k quantifiées; car

$$E = \sum \alpha_k \quad (26)$$

donne la solution de l'équation générale (24).

Les choses ne sont pas, en général, aussi simples, et il s'établit une dépendance entre les divers degrés de liberté. Les cas traités par Schrödinger, Fues, Waller et d'autres se rattachent tous au type suivant (1).

Dans l'énergie cinétique, les termes m^{kl} sont nuls lorsque k est différent de l ; les termes diagonaux m^{kk} sont de la forme

$$\left. \begin{aligned} m^{11} &= \mu_1(q^1) \\ m^{22} &= \mu_1(q^1) \mu_2(q^2) \\ m^{kk} &= \mu_1(q^1) \mu_2(q^2) \dots \mu_k(q^k) \\ m^{rr} &= \mu_1(q^1) \mu_2(q^2) \dots \mu_k(q^k) \dots \mu_{r-1}(q^{r-1}) \mu_r(q^r). \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Les variables sont donc rangées dans un certain ordre qui permet le classement ci-dessus.

Pour l'énergie potentielle, nous la supposons constituée par une somme de termes ayant une structure analogue.

$$V = \sum_k \mu_1(q^1) \mu_2(q^2) \dots \mu_{k-1}(q^{k-1}) \chi_k(q^k). \quad (28)$$

Au point de vue classique, ce problème rentre dans les cas de séparation de Stäckel; le déterminant m des m^{kl} a la valeur

$$m = m^{11} m^{22} \dots m^{rr} = \mu_1^r \mu_2^{r-1} \dots \mu_k^{r-k+1} \dots \mu_{r-1}^2 \mu_r.$$

Nous pouvons chercher pour ψ une solution de la forme (23), si les conditions aux limites imposées se présentent indépendamment pour chaque variable; nous aurons alors une équation fondamentale (24). Tenons compte des expressions (27) et (28), et nous obtenons

$$\sum_k \mu_1 \mu_2 \dots \mu_{k-1} \left[\psi_k^{-1} \mu_k^{\frac{r-k+1}{2}} \frac{\partial}{\partial q^k} \mu_k^{-\frac{r-k+1}{2}+1} \frac{\partial \psi_k}{\partial q^k} - \frac{8\pi^2}{h^2} \chi_k \right] + \frac{8\pi^2}{h^2} E = 0. \quad (29)$$

La résolution se fait en cascade, en commençant par la dernière variable q^r . Pour celle-là, nous chercherons les solutions de l'équation

$$\psi_r^{-1} \mu_r^{1,2} \frac{\partial}{\partial q^r} \mu_r^{1/2} \frac{\partial \psi_r}{\partial q^r} - \frac{8\pi^2}{h^2} \chi_r + \frac{8\pi^2}{h^2} \alpha_r = 0. \quad (30)$$

Seules nous intéressent les intégrales continues, uniformes, satisfaisant aux conditions aux limites pour q^r . Ceci détermine une suite de valeurs propres de la constante α_r ; ayant rangé ces valeurs dans un certain ordre, nous les écrivons $\alpha_r(n_r)$, comme des fonctions dépendant d'un nombre entier n_r .

Voyons maintenant comment se pose le problème relatif à la $(r-1)$ ième coordonnée. Pour chaque valeur de α_r , nous obtenons une équation différentielle, qui s'écrit

$$\psi_{r-1}^{-1} \mu_{r-1} \frac{\partial}{\partial q^{r-1}} \frac{\partial \psi_{r-1}}{\partial q^{r-1}} - \frac{8\pi^2}{h^2} (\chi_{r-1} + \alpha_r \mu_{r-1}) + \frac{8\pi^2}{h^2} \alpha_{r-1} = 0. \quad (31)$$

(1) L. BRILLOUIN, *C. R.*, t. 183 (1926), p. 270.

Quant à l'énergie potentielle, elle sera

$$F = \sum_{k=1}^{l-1} \mu_1 \mu_2 \dots \mu_{k-1} \chi_k + \sum_{j=1}^{j=p} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=s_j} \mu_1 \mu_2 \dots \mu_l \mu_{l+1} \dots \mu_{j, l+\alpha-1} \chi_{j, l+\alpha} \quad (35)$$

dans ces formules, comme au paragraphe précédent, chacune des fonctions μ ou χ ne dépend que d'une seule variable, celle de même indice.

Nous aurons aussi besoin d'explicitier la valeur du déterminant m

$$m = \mu_1^r \mu_2^{r-1} \dots \mu_l^{r-l+1} \mu_{0, l+1}^{s_0} \mu_{0, l+2}^{s_0-1} \dots \mu_{0, l+s_0}^{s_1} \mu_{1, l+1}^{s_1-1} \dots \mu_{l, l+1}^{s_l} \dots \mu_{l+s_l}^{s_l}$$

Nous chercherons, pour la fonction ψ , une décomposition en produit de facteurs ψ_k et $\psi_{j, l+\alpha}$ dépendant chacun d'une coordonnée.

Partant alors de l'équation (24), nous obtenons l'équation générale

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{l-1} \mu_1 \mu_2 \dots \mu_{k-1} \left[\psi_k^{-1} \mu_k^{\frac{r-k+1}{2}} \frac{\partial}{\partial q^k} \mu_k^{-\frac{r-k-1}{2}} \frac{\partial \psi_k}{\partial q^k} - \frac{8\pi^2}{h^2} \chi_k \right] \\ & + \sum_{j=1}^{j=p} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=s_j} \mu_1 \mu_2 \dots \mu_l \mu_{j, l+\alpha} \left[\psi_{j, l+\alpha}^{-1} \mu_{j, l+\alpha}^{\frac{s_j-\alpha+1}{2}} \frac{\partial}{\partial q_j^{l+\alpha}} \mu_{j, l+\alpha}^{-\frac{s_j-\alpha-1}{2}} \frac{\partial \psi_{j, l+\alpha}}{\partial q_j^{l+\alpha}} - \frac{8\pi^2}{h^2} \chi_{j, l+\alpha} \right] \\ & + \frac{8\pi^2}{h^2} E = 0. \quad (36) \end{aligned}$$

La résolution sera calquée sur la méthode du paragraphe précédent; dans chaque branche j , on résoudra en cascade, en commençant par la dernière variable $q_{j, l+\alpha}$; en arrivant à l'entrée de la série j , on aura déterminé la suite des valeurs propres

$$\alpha_{j, l+\alpha} = (\mu_{j, s_j}, \mu_{j, s_j-1} \dots \mu_{j, 1})$$

dépendant de s_j nombres entiers. La première équation de la rangée principale portera sur la variable q_l et s'écrira

$$\psi_l^{-1} \mu_l^{\frac{r-l+1}{2}} \frac{\partial}{\partial q^l} \mu_l^{-\frac{r-l-1}{2}} \frac{\partial \psi_l}{\partial q^l} - \frac{8\pi^2}{h^2} \left[\chi_l + \mu_l \sum_{j=1}^{j=p} \alpha_{j, l+1} \right] + \frac{8\pi^2}{h^2} \alpha_l = 0 \quad (37)$$

la série des valeurs propres α_l dépendra alors des $s_1 + s_2 + \dots + s_p$ nombres entiers introduits précédemment, plus un nouveau. La suite des calculs aboutira à la détermination des valeurs propres de $E = \alpha_1$, qui dépendra de $l + s_1 + s_2 \dots + s_p = r$ nombres entiers.

Quant au cas d'*embranchement convergent*, on en connaît un exemple, dans les coordonnées paraboliques; ce jeu de variables permet, on le sait, de décomposer les équations de l'effet Stark; après avoir résolu la condition relative à une coordonnée (angle φ), on obtient deux équations séparées et semblables pour les deux autres coordonnées. Je n'ai pu en trouver de généralisation.

8. Examen du système des approximations successives. — L'étude des procédés de séparation des variables nous a permis de trouver la forme générale de l'équation relative à un degré de liberté; c'est l'équation (32), que je transcris ainsi

$$\psi^{-1} \mu^p \frac{\partial}{\partial q} \mu^{-p+1} \frac{\partial \psi}{\partial q} - \frac{8\pi^2}{h^2} (\varphi - \alpha) = 0, \quad (38)$$

avec les nouvelles notations

$$p = \frac{r - k + 1}{2} \quad \text{et} \quad \varphi = \chi_k + \alpha_{k+1} \mu_k.$$

J'ai supprimé l'indice k devenu inutile. Nous chercherons maintenant, par la méthode générale indiquée au paragraphe 3, à comparer cette équation avec celle de la théorie quantique ancienne. Une première différence proviendra du coefficient α_{k+1} déterminé par les calculs antérieurs, et qui différera de celui que donneraient les anciennes règles de quanta ⁽¹⁾; en particulier, dans le cas des coordonnées sphériques, la résolution des équations relatives aux deux coordonnées angulaires aboutit, pour l'équation en r , à un terme en $\frac{l(l+1)}{r^2}$ au lieu de $\frac{l^2}{r^2}$, l étant un entier.

Laissons de côté cette première modification, et appliquons la transformation (11). Nous obtenons, en S , l'équation

$$\mu \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)^2 + 2(\varphi - \alpha) = - \frac{h}{2\pi i} \mu^p \frac{\partial}{\partial q} \mu^{-p+1} \frac{\partial S}{\partial q}; \quad (39)$$

μ et φ sont des fonctions connues de q , et α est la constante dont il faut déterminer les valeurs propres

Nous chercherons une intégrale qui se développe en série (14) par rapport aux puissances de $-\frac{h}{2\pi i}$, et nous obtiendrons les équations successives

$$\mu \left(\frac{\partial S_0}{\partial q} \right)^2 + 2(\varphi - \alpha) = 0 \quad (40 a)$$

$$2\mu \frac{\partial S_0}{\partial q} \frac{\partial S_1}{\partial q} = \mu^p \frac{\partial}{\partial q} \mu^{-p+1} \frac{\partial S_0}{\partial q} \quad (40 b)$$

$$2\mu \frac{\partial S_0}{\partial q} \frac{\partial S_2}{\partial q} + \mu \left(\frac{\partial S_1}{\partial q} \right)^2 = \mu^p \frac{\partial}{\partial q} \mu^{-p+1} \frac{\partial S_1}{\partial q} \quad (40 c)$$

et ainsi de suite.

La première équation nous donne

$$S_0 = \int \pm \sqrt{\frac{2(\varphi - \alpha)}{\mu}} dq; \quad (41)$$

on sait ce que signifie cette formule bien connue. L'intégrale n'est réelle que si la quantité sous le radical reste positive. La variable q reste donc comprise entre deux racines consécutives q_1 et q_2 du radical. La période I_0 de S_0 est obtenue par l'intégration de q_1 en q_2 et retour en q_1 car chaque fois que l'on passe à l'une de ces racines, il convient de changer le signe devant le radical.

La fonction S_0 est donc multiforme; sa dérivée est uniforme sur une surface de Riemann présentant une coupure de q_1 à q_2 ; sur les deux lèvres de cette coupure, que nous supposons faite suivant l'axe réel, la dérivée $\frac{\partial S_0}{\partial q}$ prend deux déterminations égales et de signes opposés.

Si l'on examine l'équation (40, b) on voit que cette double détermination ne se produit pas sur la deuxième approximation; le changement de signe de $\frac{\partial S_0}{\partial q}$ laisse indifférente la

⁽¹⁾ Dans ses exemples d'application, Wentzel ne distingue pas nettement ce premier changement; aussi ses calculs ne se présentent-ils pas exactement sous la forme que je développe ici, et qui est pourtant la forme générale.

dérivée $\frac{\partial S_1}{\partial q}$; il n'y aura donc pas, de ce fait, de particularités à la fonction S_1 (1); celle-ci peut cependant avoir un ou plusieurs pôles; dans le calcul de l'intégrale

$$I = \int \frac{\partial S}{\partial q} dq, \quad (42)$$

ceux-ci interviendront pour donner un résidu $2\pi i A$; nous aurons donc

$$I = \int \frac{\partial S_0}{\partial q} dq + A 2\pi i \left(-\frac{h}{2\pi i} \right) = I_0 - Ah + \dots \quad (42 \text{ bis})$$

D'après la mécanique ancienne, nous aurions posé

$$I_0 = nh \quad \text{avec} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots; \quad (43)$$

si nous nous en tenons à la seconde approximation représentée par S_1 , nous aurons à écrire

$$I = I_0 - Ah = nh, \quad (44)$$

ce qui se ramène à la formule précédente (43), avec la différence, toutefois, que la suite des nombres entiers admissibles est maintenant

$$n^* = n - A = -A, \quad -A + 1, \quad -A + 2, \dots$$

A pouvant être positif ou négatif, cette modification a pour résultat de donner au nombre n^* des valeurs différentes d'un entier; et si A est entier, sa présence ajoutera certains nombres à la liste précédente, ou, au contraire, en retranchera. C'est par ce mécanisme très simple que la nouvelle mécanique ondulatoire explique l'*exclusion* de certains états quantifiés, et justifie les règles empiriques que l'on avait établies dans l'ancienne mécanique atomique pour l'introduction de nombres non entiers.

Je n'insiste pas sur le rôle des approximations suivantes, car elles sont ordinairement sans intérêt. En développant la suite des formules (40), on verrait sans peine que les dérivées $\frac{\partial S_n}{\partial q}$ ont une double détermination sur la coupure q_1, q_2 , lorsque n est pair, et n'y ont qu'une valeur unique lorsque n est impair. Mais, en général, ces dérivées à double signe deviendront infinies en q_1 et q_2 , puisque $\frac{\partial S_0}{\partial q}$ y est nul. Il en résulte que, dans l'intégration, l'échange des deux déterminations ne pourra se faire. Il n'y aura donc pas, de ce fait, de contributions imprévues à l'intégrale I ; seuls les pôles pourront survenir, ce qui modifiera la valeur de la correction A ; le résultat pratique sera donc celui que nous annonçons plus haut.

La constante α se trouve déterminée, lorsqu'on impose la condition (44), puisqu'elle figure dans I_0 ; on détermine bien, par cette méthode, les valeurs propres de α .

Nous pouvons, comme à la fin du paragraphe 5, grouper sous les symboles P et J l'ensemble des termes d'approximation pairs et impairs; nous obtenons alors (éq. 21)

$$\psi = e^{-J + \frac{2\pi i}{h}(P + Et)}$$

Entre les racines q_1 et q_2 dont nous avons parlé plus haut, le plus important des termes pairs, S_0 , est réel l'expression $e^{\frac{2\pi i P}{h}}$ sera donc oscillante, et ψ présentera un certain

(1) La résolution de 40 b donne

$$S_1 = \frac{1}{2} \log \mu^{1-p} \sqrt{\frac{2(\varphi - \alpha)}{\mu}}$$

les pôles seront les points où μ devient infini, plus les points q_1 et q_2 qui se compensent.

nombre n de zéros tous compris dans l'intervalle $q_1 q_2$ qui, en mécanique classique, limite le mouvement. En dehors de cet intervalle, S_0 devient imaginaire, et ψ suit une variation monotone; or, on dispose à priori du signe de S_0 , on pourra donc prendre celui qui laissera ψ fini, et satisfaire ainsi aux conditions aux limites de Schrödinger.

9. La jonction avec la mécanique des matrices; le problème des fréquences optiques. — L. de Broglie a rappelé comment Schrödinger avait établi le raccord entre la mécanique ondulatoire et la théorie de Heisenberg. Appelons $u_n(q)$ la partie de ψ qui ne dépend que des coordonnées d'espace

$$u_n(q) = e^{\frac{2\pi i}{h} S_n(q)}, \quad \psi_n(q, t) = u_n e^{\frac{2\pi i}{h} E_n t}. \quad (45)$$

Nous avons écrit q pour l'ensemble des coordonnées $q^1 \dots q^r$; entre les u_n , on a les relations (1)

$$\int \rho u_n u_m dq = \begin{cases} 0 & \text{si } n \neq m \\ 1 & \text{si } n = m \end{cases}$$

L'intégrale est étendue à toute l'extension en configuration

Ces conditions d'orthogonalité nous permettent de développer une fonction quelconque par rapport aux fonctions u . Schrödinger retrouve les matrices q^k et p^k en développant les expressions

$$q^k u_n = \sum_m q_{nm}^k u_m \quad \text{et} \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial u_n}{\partial q^k} = \frac{\partial S_n}{\partial q^k} u_n = \sum_m p_{nm}^k u_m. \quad (46)$$

Les q_{nm}^k et p_{nm}^k sont alors les composantes des matrices q^k et p^k ; nous devons admettre que les expressions (46) représentent l'équivalent de la coordonnée q_n^k (ou du moment p_n^k) de l'électron, lorsque l'atome se trouve dans l'état d'énergie E_n . C'est dire que la coordonnée q_n^k est alors donnée par la somme des termes de la rangée n dans la matrice q^k ; nous retrouvons bien la convention faite dans mon article antérieur.

On peut expliciter ainsi les valeurs de ces composantes q_{nm}^k ou p_{nm}^k

$$q_{nm}^k = \int \rho q^k u_n u_m dq; \quad p_{nm}^k = \int \rho \frac{\partial S_n}{\partial q^k} u_n u_m dq. \quad (47)$$

On vérifie que les coefficients ainsi calculés satisfont à toutes les relations de la théorie des matrices, et doivent représenter les amplitudes des termes de fréquences

$$\nu_{nm} = \frac{1}{h} (E_n - E_m). \quad (48)$$

Mais on aimerait, en toute logique, voir apparaître directement ces fréquences ν_{nm} ; or le procédé de calcul de Schrödinger, qui porte uniquement sur les variables d'espace, ne donne pas d'indication à ce sujet. Si l'on ne sépare pas les termes qui dépendent du temps, on est conduit à remplacer, dans les formules (47), les u_n par les ψ_n et l'on obtient comme résultat de l'intégration

$$q_{nm}^k e^{\frac{2\pi i}{h} (E_n + E_m) t}$$

ce qui ne correspond pas au résultat désiré; Schrödinger tourne alors la difficulté et rem-

place, en (47), u_n par ψ_n , et u_m par l'imaginaire conjugué de ψ_m , c'est-à-dire $u_m e^{-\frac{2\pi i}{h} E_m t}$ mais cet artifice de calcul n'explique rien.

(1) L. DE BROGLIE, *loc. cit.*, éq. 39 et 42. Schrödinger laisse toujours apparaître la fonction ρ qui n'est utile que pour le cas de coordonnées q non cartésiennes; sa valeur est $\rho = m^{-1/2}$. Dans tout ce paragraphe, l'indice n se rapporte aux fonctions correspondant à un état quantifié d'énergie E_n ; on prendra garde de ne pas confondre avec certains paragraphes précédents, où l'indice représentait l'ordre d'approximation.

On peut chercher un peu plus loin : parmi les diverses équations que nous avons écrites seule l'équation (9) est linéaire et homogène par rapport à la fonction inconnue ψ et ses dérivées : elle permet donc la superposition des diverses solutions partielles. Si nous avons une fonction quelconque f satisfaisant à l'équation (9), nous pourrions la décomposer en une somme de fonctions propres

$$f(q, t) = \sum f_m \psi_m(q, t) \quad \text{avec} \quad f_m = \frac{\int f \varphi f \psi_m dq dt}{\int f \varphi \psi_m^2 dq dt}, \quad (49)$$

les f_m seront ici des coefficients constants ; mais les expressions que nous voulons développer $\left(q^k \psi_n \text{ ou } \frac{\partial \psi_n}{\partial q^k} \right)$ ne sont pas des solutions de (9). Si nous leur appliquons les formules (47), nous obtenons, par exemple,

$$q^k \psi_n(q, t) = \sum_m q_{nm}^k e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m)t} \psi_m(q, t). \quad (50)$$

Les coefficients du développement sont des fonctions du temps, avec la fréquence ν_{nm} désirée ; mais ceci ne nous avance guère, car le produit du coefficient par ψ_m redonne simplement une fonction de fréquence E_n/h . La difficulté n'est donc toujours pas résolue.

J'ai peine à admettre, d'autre part, la réalité des fréquences E_n/h ou E_m/h qui apparaissent dans les fonctions ψ_n ou ψ_m ; on m'explique que ces fréquences sont si élevées qu'elles nous échappent, je croirais plus volontiers que ce ne sont pas des fréquences, et que les fonctions ψ ne dépendent pas du temps, mais d'une autre variable auxiliaire, que j'appellerai ξ : lors de la décomposition en fonctions propres (47), l'intégration en ξ se ferait jusqu'à une limite qui dépendrait de t , et ainsi le temps n'apparaîtrait que dans les coefficients de décomposition.

Cette hypothèse peut se préciser de la façon suivante ; dans l'équation (9), nous remplacerons it par ξ : nous ferons ainsi disparaître l'imaginaire et nous aurons

$$m^{1/2} \sum_{kl} \frac{\partial}{\partial q^k} \left\{ m^{-1/2} m^{kl} \frac{\partial \psi}{\partial q^l} \right\} + \frac{4\pi}{h} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} - \frac{8\pi^2}{h^2} F \psi = 0. \quad (9 \text{ bis})$$

Ceci ne change rien à toute la résolution, et nous conduit à une série de fonctions

$$\psi_n(\xi) = u_n e^{\frac{2\pi}{h} E_n \xi}.$$

Les conditions d'orthogonalité donnent alors

$$\int_{\xi_0}^{\xi_1} \int_q \varphi \psi_n \psi_m dq d\xi = \begin{cases} 0 & \text{si } n \neq m \\ \frac{h}{4\pi E_n} \left(e^{\frac{4\pi}{h} E_n \xi_1} - e^{\frac{4\pi}{h} E_n \xi_0} \right) & \text{si } n = m. \end{cases} \quad (51)$$

J'admetts alors que les limites d'intégration (limites du domaine ξ) sont

$$\xi_0 = -\infty \quad \text{et} \quad \xi_1 = iT,$$

de sorte que l'intégrale (49) prenne, pour $n = m$, la valeur

$$\frac{h}{4\pi E_n} e^{\frac{4\pi i}{h} E_n T}.$$

Soit alors à décomposer une fonction $\varphi(q^k) \psi_n(q, \xi)$; pour retrouver les deux cas (46), il me suffira d'écrire $\varphi = q^k$ ou $\varphi = \frac{\partial S_n}{\partial q^k}$. J'aurai

$$\varphi \psi_n = \sum_m \Phi_{nm}(T) \psi_m(q, \xi)$$

avec la formule

$$\Phi_{nm} = \frac{\int \int \varphi \psi_n \psi_m \, dq \, d\xi}{\int \int \varphi \psi_m^2 \, dq \, d\xi}.$$

Les intégrales d'espace se séparent, posons donc

$$\varphi_{nm} = \frac{\int \varphi u_n u_m \, dq}{\int \varphi u_m^2 \, dq},$$

ce qui correspond aux formules (47).

Effectuons alors les intégrales en ξ de $-\infty$ à iT , et nous obtenons

$$\Phi_{nm}(T) = \varphi_{nm} \frac{2E_n}{E_n + E_m} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m)T}, \quad (52)$$

ce qui nous donne une fonction sinusoïdale du temps, avec la fréquence correcte ν_{nm} . J'obtiens donc le résultat désiré, de supprimer la réalité du temps dans les fonctions propres ψ , et de le faire apparaître seulement dans les coefficients de décomposition et avec les fréquences convenables : quant à la correction en $\frac{2E_n}{E_n + E_m}$ sur l'amplitude, elle ne jouera pas un rôle important.

Klein a indiqué récemment une méthode de calcul basée sur l'emploi d'une cinquième dimension, venant en surplus des quatre coordonnées d'espace et temps ; peut-être les remarques ci-dessus trouveraient-elles leur place dans cette tentative ; mais, sous la forme où Klein les écrit, ses relations ne sont qu'une traduction mathématique textuelle de celles de Schrödinger, et n'apportent pas de notion nouvelle ; la cinquième coordonnée n'a aucun sens physique et ne sert que comme intermédiaire de calcul.

10. Le calcul des coefficients de matrice ; apparition de la vitesse de groupe comme vitesse du mobile. — Revenons au calcul des coefficients d'amplitude, q_{nm}^k par exemple ; supposons que le problème soit à variables séparées, suivant le type général indiqué au § 6, et qui correspond à un certain ordre $q^1 q^2 \dots q^k \dots q^r$ des variables. Les valeurs propres sont alors déterminées par un jeu de nombres entiers n_1, n_2, \dots, n_r , et l'on a, pour le terme d'espace de la fonction propre ψ , la forme suivante :

$$u(q; n) = u_1(q^1; n_1, n_2, \dots, n_r) u_2(q^2; n_2, \dots, n_r) \dots u_k(q^k; n_k, n_{k+1}, \dots, n_r) \dots u_r(q^r; n_r) \quad (53)$$

Le facteur $u_k(q^k)$ dépend, d'une part, de tous les entiers $n_{k+1} \dots n_r$ présents dans les termes qui le suivent ; d'autre part, il introduit un entier nouveau n_k , qui doit se retrouver avec la même valeur dans tous les u antérieurs.

Soit alors à décomposer l'expression

$$\varphi(q^k) u(q; n) = \sum \varphi_{nm}^k u(q; m), \quad (54)$$

formule abrégée où q représente l'ensemble des coordonnées, et n ou m , un système de r nombres entiers ; nous voyons tout de suite, en examinant l'expression φu , que tous les termes $u_{k+1} \dots u_r$ y sont déjà rangés dans une suite normale, et ne devront pas être modifiés ; nous aurons donc nécessairement

$$m_{k+1} = n_{k+1}; \quad m_{k+2} = n_{k+2} \dots m_r = n_r.$$

C'est par ce procédé que la mécanique ondulatoire interprète tous les principes de sélection qui ont été proposés.

Pour les termes k , nous devons chercher un développement

$$\varphi(q^k) u_k(q^k; n_k, n_{k+1} \dots n_r) = \sum_{m_k} a_k(n_k; m_k) u_k(q^k; m_k, n_{k+1} \dots n_r). \quad (55)$$

Mais l'apparition d'un entier m_k différent de n_k nous oblige à corriger tous les u des rangs précédents; nous utiliserons des formules telles que

$$u_{k-1}(q^{k-1}; n_{k-1}, n_k \dots n_r) = \sum_{m_{k-1}} A_{k-1}(n_{k-1}, n_k; m_{k-1}, m_k) u_{k-1}(q^{k-1}, m_{k-1}, m_k, n_{k+1} \dots n_r)$$

et ainsi de suite; nous aurons donc finalement des coefficients

$$\begin{aligned} & \varphi^k(n_1 \dots n_r; m_1 \dots m_k, n_{k+1} \dots n_r) \\ &= A_k(n_1 \dots n_k; m_1 \dots m_k) A_2(n_2 \dots n_k; m_2 \dots m_k) \dots A_{k-1}(n_{k-1}, n_k; m_{k-1}, m_k) a_k(n_k, m_k). \end{aligned} \quad (56)$$

Si les n sont de très grands nombres, il est à prévoir que, dans ce développement, les seules valeurs importantes des m seront celles qui seront très voisines des n : on aura donc, pour $\varphi u(q, n)$ (éq. 54), un développement où ne figurera qu'un groupe de termes où m sera peu différent de n ; et l'on expliquera ainsi l'apparition de la vitesse de groupe dans le déplacement du mobile, ce qui justifiera les affirmations de Schrödinger dans son second mémoire.

Manuscrit reçu le 15 octobre 1926